

TEXTE

110/2020

# Anwendung von Passivsammlern in Überwachungsprogrammen gemäß WRRL und MSRL – Identifizierung von Kontaminationsschwer- punkten, Referenz- standorten und neuen Schadstoffen (AnPassa)

Abschlussbericht



TEXTE 110/2020

Umweltforschungsplan des  
Bundesministeriums für Umwelt,  
Naturschutz und nukleare Sicherheit

Forschungskennzahl 3713 22 230  
FB000187

**Anwendung von Passivsammelern in  
Überwachungsprogrammen gemäß WRRL und  
MSRL – Identifizierung von  
Kontaminationsschwerpunkten,  
Referenzstandorten und neuen Schadstoffen  
(AnPassa)**

von

Benjamin Becker, Evelyn Claus, Christel Möhlenkamp, Julia Bachtin  
Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz

Albrecht Paschke, Sabine Schäfer  
UFZ-Helmholtz Zentrum für Umweltforschung, Leipzig

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

# Impressum

**Herausgeber:**

Umweltbundesamt  
Wörlitzer Platz 1  
06844 Dessau-Roßlau  
Tel: +49 340-2103-0  
Fax: +49 340-2103-2285  
buergerservice@uba.de  
Internet: www.umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt

**Durchführung der Studie:**

Bundesanstalt für Gewässerkunde  
Am Mainzer Tor 1  
56068 Koblenz

**Abschlussdatum:**

November 2018

**Redaktion:**

Fachgebiet II 2.5 Labor für Wasseranalytik  
Dr. Anja Duffek

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Juni 2020

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

## Kurzbeschreibung

Passivsammler haben eine Sammelphase, die Chemikalien anreichert, wenn sie in der Umwelt exponiert oder mit einer Umweltprobe in Kontakt gebracht wird. In diesem Projekt wurden silikonbasierte Passivsammler für das Monitoring von hydrophoben organischen Chemikalien (HOC) in großen Fließgewässern in Deutschland angewandt. Über den Expositionszeitraum der Sammler gemittelte (zeitgemittelte) Konzentrationen ( $C_{TWA}$ ) polychlorierter Biphenyle, polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) sowie von Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) und seinen Metaboliten wurden in der Wasserphase bestimmt. Referenzverbindungen wurden für die *in situ* Kalibrierung der Sammelraten genutzt, wobei gezeigt wurde, dass diese genauer waren, wenn die Passivsammler fünf statt neun Wochen in den Fließgewässern exponiert worden waren. In allen Probennahmekampagnen lagen  $C_{TWA}$  der untersuchten HOC im pg/L-Bereich und für einige PAK im unteren ng/L-Bereich. In einem Zufluss der Saar, konnte eine Kontaminationsquelle für PAK identifiziert werden, die zu erhöhten PAK-Werten flussabwärts führte. Ein Vergleich der passiven mit der konventionellen Probenahme im Gewässer war schwierig, da die HOC in den Wasserproben mit den konventionellen Techniken häufig gar nicht quantifiziert werden konnten. Aber PAK-Konzentrationen, die mit den Passivsammlern bestimmt wurden, korrelierten sehr gut mit den Konzentrationen dieser Stoffe in Muscheln. Insgesamt zeigt diese Studie, dass Passivsammler als ein sehr nützliches und präzises Werkzeug der chemischen Gewässerüberwachung dienen können. Sie sind der konventionellen Probenahme von Wasserproben häufig überlegen, da mit ihnen auch sehr niedrige Konzentrationen bestimmt werden können und durch die zeitliche Integration ein repräsentativeres Bild der Gewässerbelastung erhalten wird als durch die Untersuchung von Stichproben. Essentiell für die erfolgreiche Anwendung von Passivsammlern und die Qualität der Ergebnisse ist, wie bei anderen Methoden der Umweltanalytik, die fachliche Expertise und die Qualitätssicherung und -kontrolle.

## Abstract

Passive sampling devices have a sampling phase that accumulates chemicals when exposed in the environment or with an environmental sample. In this project silicone-based passive sampling devices were applied for the monitoring of hydrophobic organic chemicals (HOCs) in large rivers in Germany. Over the exposure time of the samplers averaged - time-weighted averaged - concentrations ( $C_{TWA}$ ) of polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and its metabolites were measured in the water phase. Performance reference compounds were applied for *in situ* calibration of sampling rates ( $R_s$ ) that were shown to be more precise when passive samplers were exposed for five weeks in the rivers compared to nine weeks. In all sampling campaigns  $C_{TWA}$  of the investigated HOCs were in the pg/L-range and for some PAHs in the lower ng/L-range. In a tributary of the river Saar, a contamination with PAHs was detected by passive sampling that resulted in elevated PAH levels downstream in the river Saar. Comparing passive sampling data with the conventional sampling of water was difficult since HOCs could often not be quantified with conventional techniques. However, PAH concentrations that were determined by passive sampling showed a high correlation with chemical concentrations in mussels. Overall, this study demonstrates that passive samplers are a very versatile and precise tool for chemical monitoring of aquatic environments. They are superior to many conventional techniques since they can be used to quantify very low contaminant concentrations and due to the time-integrative nature a more representative picture of environmental contamination is gained compared to the analysis of spot samples. As for any other technique in environmental monitoring, expertise as well as quality assurance and quality control are essential for the successful application of passive sampling devices and the quality of passive sampling data.

## Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis .....	9
Tabellenverzeichnis.....	11
Abkürzungsverzeichnis.....	12
Zusammenfassung .....	14
Summary .....	19
1 Hintergrund und Zielsetzung.....	24
2 Passivsammler .....	24
2.1 Theoretische Grundlagen .....	24
2.1.1 Mechanismen der Substanzbindung .....	24
2.1.2 Integrierte Probennahme versus Gleichgewichtsprobennahme.....	25
2.1.3 Sammler-Wasser-Verteilungskoeffizient ( $K_{sw}$ ) .....	26
2.1.4 Kalibrierung .....	27
2.2 Unterschied zwischen Stichproben und passiver Probennahme .....	28
3 Material und Methoden .....	28
3.1 Auswahl der Passivsammler und Zielanalyten.....	28
3.2 Ablauf der passiven Probenahme.....	29
3.3 Vorbereitung der Passivsammler für die Probennahme.....	29
3.3.1 Präparation und Reinigung.....	29
3.3.2 Dotieren mit Referenzverbindungen .....	30
3.4 Probennahme im Gewässer .....	32
3.4.1 Auswahl von Probennahmestellen .....	32
3.4.2 Ausbringvorrichtungen .....	32
3.4.3 Ausbringen und Exposition der Passivsammler .....	34
3.4.4 Einholen der Passivsammler.....	34
3.5 Analyse der Passivsammler .....	34
3.5.1 Extraktion und Aufreinigung der Extrakte.....	34
3.5.2 Analyse mittels GC-MS/MS.....	35
3.6 Datenauswertung .....	35
3.6.1 Bestimmung von <i>in situ</i> Sammelraten .....	35
3.6.2 Berechnung zeitgemittelter Konzentrationen ( $C_{TWA}$ ) .....	36
3.7 Begleitparameter.....	37
4 Erfahrungen mit der passiven Probennahme .....	37
4.1 Arbeitsaufwand .....	37
4.2 Aufreinigung der Silikonstreifen .....	38

4.3	Expositionsdauer .....	39
4.4	Ausbringung der Passivsammler.....	40
4.5	Einholen der Passivsammler.....	40
4.6	Extraktion der Passivsammler.....	40
4.7	Lagerung der Sammler .....	41
5	Fallbeispiel 1: Anwendung in verschiedenen Fließgewässern .....	41
5.1	Das Untersuchungsprogramm .....	41
5.1.1	Probennahmestandorte .....	41
5.1.2	Probennahmekampagnen .....	42
5.2	Ergebnisse und Diskussion .....	43
5.2.1	Begleitparameter.....	43
5.2.2	<i>In situ</i> Kalibrierung .....	46
5.2.3	Zeitgemittelte Konzentrationen ( $C_{TWA}$ ) von HOC.....	46
5.2.4	Vergleich der ( $C_{TWA}$ ) in verschiedenen Fließgewässern.....	47
5.2.5	Vergleich verschiedener Messkampagnen an einem Standort.....	50
6	Fallbeispiel 2: Anwendung entlang der Saar.....	51
6.1	Durchführung.....	51
6.1.1	Probennahmen.....	51
6.1.2	Verwendung der Passivsammlerproben.....	52
6.2	Ergebnisse und Diskussion .....	53
6.2.1	<i>In situ</i> Kalibrierung von Sammelraten.....	53
6.2.2	Zeitgemittelte Schadstoffkonzentrationen ( $C_{TWA}$ ) .....	54
6.2.2.1	PCB	54
6.2.2.2	PAK	56
6.2.2.3	DDT und seine Metabolite	59
6.2.2.4	PBDE	60
7	Qualitätssicherung und Validierung .....	62
7.1	Qualitätssicherung beim Einsatz von Passivsammlern.....	62
7.1.1	Validierung passiver Probennahmeverfahren.....	63
7.1.2	Vergleichbarkeit von konventioneller und passiver Probenahme.....	63
7.2	Qualitätssicherung im Projekt .....	64
7.2.1	Bestimmungsgrenzen .....	64
7.2.2	Relative Standardabweichungen.....	64
7.2.3	Wiederfindung der internen Standards.....	66
7.2.4	Kontrolle von Blindwerten in Feld und Labor .....	67

7.2.5	Wiederholpräzision in Realproben .....	67
7.2.6	Teilnahme an Ringversuchen .....	68
7.2.7	Weitere qualitätssichernde Maßnahmen .....	68
8	Vergleich der passiven mit der konventionellen Probennahme .....	69
9	Vergleich mit Umweltqualitätsnormen (UQN).....	72
10	Vergleich mit der Schadstoffakkumulation in Muscheln .....	72
11	Fließgeschwindigkeiten und deren Einfluss auf die <i>in situ</i> Kalibrierung .....	73
11.1	Hintergrund und methodisches Vorgehen.....	73
11.2	Fließgeschwindigkeiten in den untersuchten Gewässern .....	74
11.3	Effekt auf die <i>in situ</i> Kalibrierung der Passivsammler .....	76
12	Screening von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen in Passivsammlern .....	77
13	Workshop zur Anwendung von Passivsammlern im Gewässermonitoring.....	82
14	Fazit und Anwendungsempfehlungen .....	82
14.1	Räumliches und zeitliches Monitoring.....	82
14.2	Anwendung im regulatorischen Monitoring .....	83
14.3	Praktische Anwendung .....	84
15	Weiterer Forschungsbedarf .....	85
16	Danksagung .....	87
17	Quellenverzeichnis.....	88
18	Anlagen.....	93

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Prinzipien der Substanzbindung in Passivsammlern .....	25
Abbildung 2:	Typische Änderung der Konzentration eines Schadstoffes im Passivsammler mit der Expositionszeit .....	25
Abbildung 3:	Die Konzentration ( $C_s$ ) von Zielanalyt und PRC im Sammler .....	27
Abbildung 4:	Hypothetischer Konzentrationsverlauf einer Chemikalie im Gewässer im Vergleich zur zeitgemittelten Konzentration ( $C_{TWA}$ ) .....	28
Abbildung 5:	Schematische Darstellung zur Anwendung der Silikonstreifen als Passivsammler.....	29
Abbildung 6:	Präparation der Silikonstreifen .....	30
Abbildung 7:	Sammlerkorb für die Ausbringung der Silikonstreifen im Gewässer .....	33
Abbildung 8:	Alternative Ausbringvorrichtungen für die Passivsammler .....	33
Abbildung 9:	Bewuchs und Partikel auf Silikonstreifen .....	34
Abbildung 10:	Verbliebener Anteil an PRC vs. $\log(K_{SW} M^{0,47})$ .....	36
Abbildung 11:	Bestimmung der Sammelrate .....	39
Abbildung 12:	Lage der Probennahmestandorte an Donau, Elbe, Saale, Saar und Rhein .....	42
Abbildung 13:	Vergleich von <i>in situ</i> Kalibrierungen und Sammelraten $R_s(300)$ .....	46
Abbildung 14:	$C_{TWA}$ ausgewählter Analyten an den verschiedenen Standorten im Mai/Juni 2014.....	47
Abbildung 15:	Hauptkomponentenanalyse von $C_{TWA}$ der HOC.....	48
Abbildung 16:	Hauptkomponentenanalyse von $C_{TWA}$ der PAK .....	48
Abbildung 17:	$C_{TWA}$ der 7 Indikator-PCB.....	49
Abbildung 18:	$C_{TWA}$ ausgewählter PAK.....	50
Abbildung 19:	$C_{TWA}$ ausgewählter Analyten in der Saar/Rehlingen.....	51
Abbildung 20:	Probennahmestandorte an der Saar in 2015 .....	52
Abbildung 21:	Verbliebener Anteil an PRC ( $f(\text{PRC})$ ) auf den Silikonstreifen als Funktion von $\log(K_{SW} M^{0,47})$ in Konz und Saarbrücken.....	54
Abbildung 22:	PCB-Konzentrationen entlang der Saar .....	55
Abbildung 23:	PCB-Konzentrationen in Rehlingen an der Saar.....	56
Abbildung 24:	Konzentrationen von PAK entlang der Saar.....	57
Abbildung 25:	Konzentration von PAK entlang der Saar .....	58
Abbildung 26:	Hauptkomponentenanalyse der PAK-Konzentrationen.....	59
Abbildung 27:	Konzentration von Mitotan entlang der Saar.....	60
Abbildung 28:	Konzentrationen von PBDE in verschiedenen Fließgewässern .....	62
Abbildung 29:	Automatischer Probenehmer in der Messstation Rhein/Koblenz .....	71

Abbildung 30:	Vergleich von PAK-Konzentrationen im Wasser und in Muscheln.....	73
Abbildung 31:	Gipskartuschen vor und nach der Exposition im Gewässer .....	74
Abbildung 32:	Fließgeschwindigkeiten an den Probennahmestandorten.....	75
Abbildung 33:	Fließgeschwindigkeiten in $\text{km h}^{-1}$ in der Saar, der Blies und in der Mosel bei Trier .....	76
Abbildung 34:	Die Sammelrate in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit im Gewässer .....	77

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Verwendete PRC.....	31
Tabelle 2:	Wasseradditionsverfahren für die Beladung von Silikonstreifen .....	32
Tabelle 3:	Dauer und geschätzter Arbeitsaufwand für die Anwendung von Silikonstreifen als Passivsammler .....	38
Tabelle 4:	Probennahmekampagnen für die Passivsammler in 2014.....	42
Tabelle 5:	Begleitparameter nahegelegener Messstationen und Pegel .....	44
Tabelle 6:	Sammelraten berechnet für eine Modellsubstanz mit einer molaren Masse von $300 \text{ g mol}^{-1}$ ( $R_s(300)$ ) in $\text{L Tag}^{-1}$ an den verschiedenen Standorten .....	53
Tabelle 7:	Relative Standardabweichungen (RSD) der Zielanalyten in den Passivsammlern.....	66
Tabelle 8:	Mittlere Wiederfindungsrate für Passivsammlerproben in % für deuterierte PAK, relative Standardabweichung, sowie minimale und maximale Wiederfindung im Laufe des Projektes.....	67
Tabelle 9:	Vergleich von PAK-Konzentrationen, die mit Passivsammlern bestimmt wurden ( $C_{TWA}$ ), mit konventionell erhobenen Konzentrationen in der Wasserphase ( $C_{H_2O}$ ) .....	70
Tabelle 10:	Pflanzenschutzmittelwirkstoffe in der n-Heptan-Fraktion von Passivsammlerextrakten.....	79
Tabelle 11:	Pflanzenschutzmittelwirkstoffe in der Ethylacetat-Fraktion von Passivsammlerextrakten.....	80

## Abkürzungsverzeichnis

<b>ASE</b>	Accelerated solvent extraction
<b>BfG</b>	Bundesanstalt für Gewässerkunde
<b>BG</b>	Bestimmungsgrenze
<b>C<sub>frei</sub></b>	Frei gelöste Konzentration
<b>C<sub>Muschel</sub></b>	Konzentration in der Muschel
<b>C<sub>TWA</sub></b>	Zeitgemittelte Konzentration
<b>C<sub>unfiltriert</sub></b>	Konzentration in unfiltrierter Wasserprobe
<b>C<sub>s</sub></b>	Konzentration im Sammler
<b>C<sub>S(GG)</sub></b>	Gleichgewichtskonzentration im Polymer des Sammlers
<b>C<sub>w</sub></b>	Konzentration im Wasser
<b>C<sub>w(GG)</sub></b>	Gleichgewichtskonzentration im Wasser
<b>DDT</b>	Dichlordiphenyltrichlorethan
<b>U.S. EPA</b>	Environmental Protection Agency
<b>EU-MSRL</b>	Europäische Meeresstrategierahmenrichtlinie
<b>EU-WRRL</b>	Europäische Wasserrahmenrichtlinie
<b>f(PRC)</b>	Verbliebener Anteil der PRC im Silikon
<b>HOC</b>	Hydrophobe organische Chemikalie
<b>IKSR</b>	Internationale Kommission zum Schutz des Rheins
<b>JD-UQN</b>	Umweltqualitätsnorm bezogen auf den Jahresdurchschnitt
<b>k.A.</b>	Keine Angabe
<b>k<sub>e</sub></b>	Gesamt-Austauschrate 1. Ordnung für die Schadstoffaufnahme
<b>K<sub>ow</sub></b>	n-Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
<b>K<sub>sw</sub></b>	Sammler-Wasser-Verteilungskoeffizient
<b>LDPE</b>	Low-density polyethylene
<b>M</b>	Molare Masse
<b>MeOH</b>	Methanol
<b>MRM</b>	Multiple reaction monitoring
<b>m<sub>s</sub></b>	Masse des Passivsammlers
<b>MW</b>	Mittelwert
<b>n.a.</b>	Nicht analysiert
<b>NAP</b>	Nationaler Aktionsplan zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln
<b>N<sub>s</sub></b>	Schadstoffmenge im Passivsammler
<b>OSPAR</b>	Oslo-Paris Konvention zum Schutz der Meeresumwelt des Nord-Ost-

<b>ASE</b>	Accelerated solvent extraction
	Atlantiks
<b>PAK</b>	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
<b>PBDE</b>	Polybromierte Diphenylether
<b>PCA</b>	Principle component analysis
<b>PCB</b>	Polychlorierte Biphenyle
<b>PDMS</b>	Polydimethylsiloxan
<b>PRC</b>	Performance reference compound
<b>R<sup>2</sup></b>	Regressionskoeffizient
<b>R<sub>s</sub></b>	Sammelrate
<b>SPE</b>	Solid phase extraction
<b>SPMD</b>	Semipermeable membran device
<b>SPME</b>	Solid phase microextraction
<b>t</b>	Expositionszeit
<b>t<sub>0</sub></b>	Zeitpunkt 0 (vor Teststart)
<b>UBA</b>	Umweltbundesamt
<b>UPB</b>	Umweltprobenbank
<b>UQN</b>	Umweltqualitätsnorm
<b>v</b>	Fließgeschwindigkeit
<b>V<sub>e</sub></b>	Volumen des Extraktes
<b>V<sub>s</sub></b>	Volumen des Passivsammlers

## Zusammenfassung

### Einführung

Hydrophobe organische Chemikalien (HOC) liegen aufgrund ihrer geringen Löslichkeit meist in so geringen Konzentrationen im Wasser vor, dass sie mit Hilfe konventioneller Techniken häufig nicht ohne weitere Anreicherung im Labor quantifiziert werden können. Passivsammler haben eine Sammelphase, z.B. ein Polymer, das Chemikalien anreichert, wenn sie in der Umwelt exponiert oder mit einer Umweltprobe in Kontakt gebracht wird. Durch die Anreicherung der Zielanalyten im Polymer des Sammlers sind die Bestimmungsgrenzen meist niedriger als mit konventionellen Techniken. Darüber hinaus werden frei gelöste Konzentrationen ( $C_{free}$ ) bestimmt, die ein Maß für die Bioverfügbarkeit von Chemikalien sind und daher wichtige Informationen über deren ökotoxikologische Relevanz liefern.

In der Wasserphase werden in der Regel Passivsammler im kinetischen Aufnahmemodus betrieben, bei der die Anreicherung der Analyten im Polymer mit der Zeit zunimmt. Bei einigen Typen an Passivsammlern können Aufnahmezeiten der Zielanalyten durch *in situ* Kalibrierung mit Referenzverbindungen (engl.: performance reference compounds, PRC) bestimmt werden. Diese PRC werden vor der Exposition der Passivsammler im Gewässer auf das Polymer des Sammlers dotiert und anschließend deren Abgabe ins Wasser gemessen, um die Sammelraten ( $R_s$ ) der Zielsubstanzen zu berechnen. Ein Vorteil dieser Passivsammler gegenüber der konventionellen Probenahme von Stichproben ist, dass anhand der Aufnahmezeiten sowie analyt- und polymer-spezifischer Sammler-Wasser Verteilungskoeffizienten ( $K_{SW}$ ) zeitgemittelte Konzentrationen ( $C_{TWA}$ ) der Zielsubstanzen, also die mittlere Konzentration im Expositionszeitraum, bestimmt werden können.

### Material und Methoden

In diesem Projekt wurden polychlorierte Biphenyle (PCB), polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sowie Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) und seine Metabolite untersucht. In 2015 wurden auch polybromierte Diphenylether (PBDE) in Passivsammlerextrakten analysiert. Als Passivsammler wurden Silikonstreifen (AlteSil™) des Herstellers Altec Product Limited (Bude, UK) ausgewählt, da diese bereits erfolgreich in vielen Studien eingesetzt wurden und Sammler-Wasser Verteilungskoeffizienten ( $K_{SW}$ ), die für die Berechnung von  $C_{TWA}$  benötigt werden, für viele Zielanalyten vorliegen.

Vor der Exposition der Passivsammler im Gewässer wurden die Silikonstreifen zunächst auf eine definierte Größe zugeschnitten. Darüber hinaus wurden die Silikonstreifen mittels Lösemittelextraktion aufgereinigt, um Kontaminationen und nicht-vernetzte Silikonrückstände zu entfernen, die zur Verunreinigung der Proben bzw. zu Schäden an den Analysengeräten führen können. Für die *in situ* Kalibrierung wurden dann vor allem deuterierte PAK und PCB-Kongenere, die nicht in der Umwelt vorkommen, als PRC auf die Silikonstreifen dotiert. Es wurden stets mindestens sechs PRC mit log Kow-Werten zwischen 3,5 bis 5,5 eingesetzt.

Die Passivsammler wurden mit verschiedenen Ausbringvorrichtungen in Fließgewässern exponiert, wobei meist ein Sammlerkorb verwendet wurde, an dem bis zu 18 Silikonstreifen befestigt wurden und der mit einem Edelstahlseil an geeigneten Vorrichtungen wie Schiffsanlegern oder Staustufen am Gewässer befestigt wurde. Die Passivsammler wurden in der Regel fünf Wochen lang in der Wasserphase meist größerer Fließgewässern exponiert. Anschließend wurden die Passivsammler vor Ort von Biofilm und Partikelablagerungen gereinigt und gekühlt zurück ins Labor transportiert.

Im Labor wurden jeweils drei Silikonstreifen zu einer Probe gepoolt, mit n-Heptan in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert und die Lösemittelextrakte mit neutralem Aluminiumoxid aufgereinigt. Die gereinigten und eingeeengten Extrakte wurden dann mittels GC-MS/MS auf die Zielanalyten analysiert. Ausgewählte Proben wurden zudem auf das Vorkommen von Pflanzenschutzmitteln untersucht.

Anhand der Konzentrationen an PRC in den exponierten Sammlern und in Fabrikationskontrollen, die nicht im Gewässer exponiert wurden, wurde in jeder Probe der verbliebene Anteil an PRC ( $f(\text{PRC})$ ) ermittelt. Anhand des  $f(\text{PRC})$  wurden analyt- und probenspezifische  $R_s$  modelliert. Anschließend wurde aus den Konzentrationen im Polymer des Sammlers, den  $R_s$  sowie den  $K_{SW}$  die  $C_{TWA}$  ermittelt.

### **Generelle Erfahrungen bei der Anwendung der Passivsammler**

Die Anwendung der Silikonstreifen als Passivsammler erwies sich vor allem aufgrund der Aufreinigung vor der Probennahme und der Datenauswertung als sehr zeitaufwendig. Der Zeitaufwand kann jedoch durch den routinierten Einsatz reduziert werden. Wie bei jeder anderen umweltanalytischen Methode auch, ist Erfahrung bei der Anwendung essentiell, um valide Daten zu erzielen. Durch die sehr niedrigen Bestimmungsgrenzen, die teils sogar im fg/L-Bereich lagen, können jedoch sehr wertvolle Daten generiert werden. Solch niedrigen Bestimmungsgrenzen werden bei der konventionellen Probennahme von Wasserschöpfproben meistens nicht erreicht.

Für die Aufreinigung der Silikonstreifen vor der Exposition wurde ein Verfahren aus Kalt- und Mikrowellenextraktion entwickelt. Darüber hinaus wurden im Rahmen dieses Projektes verschiedene Expositionszeiten zwischen zwei und neun Wochen an größeren Fließgewässern in Deutschland getestet. Eine Expositionsdauer der Silikonstreifen von fünf Wochen erwies sich für die *in situ* Kalibrierung als am besten geeignet, da von einer größeren Anzahl an PRC 20 bis 80% auf den Sammlern verblieb, welches eine präzise Berechnung von  $R_s$  der Zielanalyten ermöglichte.

### **Anwendung in verschiedenen Fließgewässern**

Im Jahr 2014 wurden Passivsammler an fünf Standorten in verschiedenen Fließgewässern in Deutschland (Elbe/Bad Schandau, Saale/Wettin, Saar/Rehlingen, Rhein/Koblenz und Donau/Bad Abbach) eingesetzt. Dazu wurden von Mai bis September drei Probennahmekampagnen durchgeführt, wobei die Passivsammler in der ersten Kampagne fünf und neun Wochen und in den darauffolgenden Kampagnen jeweils fünf Wochen lang in der Wasserphase exponiert wurden.

Mit Hilfe der *in situ* Kalibrierung konnten in allen Kampagnen und an allen Standorten analyt- und probenspezifische  $R_s$  und  $C_{TWA}$  der HOC bestimmt werden. Die  $C_{TWA}$  lagen meist im pg/L-Bereich und für einige PAK im ng/L-Bereich. Die Bestimmungsgrenzen reichten in Abhängigkeit von verschiedenen Randparametern insbesondere der analyt- und probenspezifischen  $R_s$  bis in den dreistelligen fg/L-Bereich und waren somit deutlich niedriger als Bestimmungsgrenzen, die für die konventionelle Probennahme und chemische Analytik von Oberflächenwasserproben üblich sind. Letztere liegen für die untersuchten Zielanalyten meist zwischen 1 und 20 ng L<sup>-1</sup>.

Die Elbe/Bad Schandau wies mit bis zu 0,55 ng L<sup>-1</sup> p,p'-DDD und 0,32 ng L<sup>-1</sup> PCB 28 die höchsten Konzentrationen an PCB sowie DDT und seinen Metaboliten auf. Die Konzentrationen der PAK waren hingegen in der Saar/Rehlingen mit bis zu 8 ng L<sup>-1</sup> für das Acenaphthen am höchsten. Die niedrigsten Werte für die untersuchten HOC wurden in der Regel in der Donau/Bad Abbach nachgewiesen. Die mit den Passivsammlern ermittelte unterschiedliche Belastung der Fließgewässer stimmt mit den in Ländermessprogrammen erhobenen Daten überein. So ist die Elbe für ihre hohen Belastungen mit chlororganischen Verbindungen bekannt, die hohen PAK-Konzentrationen in der Saar haben ihren Ursprung im Kohleabbau im saarländischen Verdichtungsraum, während der deutsche Abschnitt der Donau vergleichsweise gering mit HOC belastet ist.

Bei einem zeitlichen Vergleich der  $C_{TWA}$ , die in den drei fünfwöchigen Probennahmekampagnen ermittelt wurden, wurden teils deutliche Unterschiede nachgewiesen. So war beispielsweise das PCB 118 in der Saar/Rehlingen in der Kampagne 2 um den Faktor 8 höher als in der Kampagne 1. Da es keinen offensichtlichen Zusammenhang mit dem Abfluss gibt, bleiben die Ursachen für diese temporären Unterschiede unklar.

Insgesamt konnte in dieser Fallstudie gezeigt werden, dass Passivsammler ein sehr nützliches Werkzeug für das chemische Gewässermonitoring sind, da sehr niedrige  $C_{TWA}$  von HOC in der Wasserphase quantifiziert und räumliche und zeitliche Unterschiede verschiedener Standorte aufgezeigt werden können. Kontaminierte Standorte wie Elbe/Bad Schandau und Saar/Rehlingen können sehr gut von weniger kontaminierten wie Donau/Bad Abbach differenziert werden.

### Anwendung entlang der Saar

Im Fallbeispiel 1 (Kapitel 5) wurden bei der Anwendung von Silikonstreifen als Passivsammler hohe Belastungen mit HOC in Rehlingen an der Saar ermittelt. Um mögliche Schadstoffquellen in der Saar zu identifizieren, wurden im Mai/Juni 2015 an insgesamt zwölf Standorten in der Saar, zwei Zuflüssen der Saar, in einem Kläranlagenablauf und in der Mosel unterhalb der Saarmündung fünf Wochen lang Silikonstreifen exponiert.  $R_s$  wurden *in situ* anhand von  $f(\text{PRC})$  in den Silikonstreifen nach fünfwöchiger Exposition bestimmt. Für eine Substanz mit einer molaren Masse von  $300 \text{ g mol}^{-1}$  ( $R_s(300)$ ) variierten die Sammelraten zwischen  $1,7$  und  $9,3 \text{ L Tag}^{-1}$  und waren somit, möglicherweise durch die Stauregulierung der Saar, deutlich niedriger als an den anderen in 2014 untersuchten Gewässern. Allerdings zeigte  $R_s(300)$  in dieser Studie keinen linearen Zusammenhang mit der Fließgeschwindigkeit, die mit Hilfe von Gipskartuschen *in situ* an acht der zwölf Standorte bestimmt wurde.

Anhand der Analytkonzentrationen im Polymer der Passivsammler wurden  $C_{TWA}$  in der Wasserphase berechnet. Die  $C_{TWA}$  der Summe der 7 Indikator-PCB waren mit Werten zwischen  $0,1$  und  $0,6 \text{ ng L}^{-1}$  im gesamten Untersuchungsgebiet recht ähnlich. Von den U.S. EPA-PAK wurde ausschließlich das Naphthalin aufgrund höherer Standardabweichungen und Blindwerte nicht mit den Passivsammlern quantifiziert.  $C_{TWA}$  der Summe der übrigen 15 U.S. EPA-PAK betragen in der Regel etwa  $20$  bis  $30 \text{ ng L}^{-1}$ , wobei in der Prims bei Dillingen, einem Zufluss der Saar, mit fast  $200 \text{ ng L}^{-1}$  eine deutlich höhere Konzentration gefunden wurde. Auch unterhalb der Primsmündung in die Saar waren die Konzentrationen deutlich höher als im oberen Abschnitt der Saar. Die Zunahme der PAK-Gesamtkonzentrationen in Prims/Dillingen war auf die Zunahme an Acenaphthylen, Acenaphthen und Fluoren zurückzuführen. Ein Stahlproduzent, der seinen Sitz direkt oberhalb der Probennahmestelle in der Prims hat, könnte die Quelle für die PAK sein.

Neben den PAK wurde in dieser zweiten Fallstudie auch ein Hotspot für *o,p'*-DDD identifiziert: In einem Kläranlagenablauf war *o,p'*-DDD zwar mit  $0,25 \text{ ng L}^{-1}$  sehr niedrig aber um den Faktor fünf höher als an den anderen Standorten. Da *o,p'*-DDD unter dem Handelsnamen Mitotan als Wirkstoff in Human- und Veterinärarzneimitteln eingesetzt wird, ist ein Eintrag über kommunale Abwässer oder Krankenhausabwässer in die Kläranlage möglich.

In den Passivsammlerextrakten, die in der Saar exponiert worden waren, wurden auch PBDE quantifiziert. Allerdings waren deren Konzentrationen deutlich niedriger als die der anderen Zielanalyten. Auch gab es bei der Anwendung der Passivsammler für das Monitoring der PBDE Probleme mit den entsprechenden Referenzverbindungen, da diese unter anderem nicht so gut auf die Silikonstreifen dotiert werden konnten. Die PPDE-Konzentrationen im Sammlerpolymer wurden mit analytspezifischen  $R_s$  normiert, um Unterschiede entlang der Saar aufzeigen zu können. Die PBDE-Konzentrationen in der Saar waren etwa um den Faktor 10 höher als im Rhein/Koblenz und in der Saale/Wettin, wobei es keine Hinweise auf eine PBDE-Kontamination im deutschen Abschnitt der Saar unterhalb der Bliesmündung gibt. Eine vergleichsweise hohe Belastung der Saar stimmt auch mit Ergebnissen der Umweltprobenbank des Bundes zu PBDE in benthischen Fischen überein.

### Weitere Ergebnisse zur passiven Probennahme in der Wasserphase

Die mit Passivsammlern erhobenen  $C_{TWA}$  von HOC wurden mit Werten verglichen, die mittels konventioneller Probennahme von Wasserproben ermittelt wurden. Dazu wurden zum einen Werte genutzt, die im Rahmen regulär stattfindender Monitoringprogramme der Bundesländer an verschiedenen Standorten erhoben wurden. Zum anderen wurden parallel zur passiven Probennahme an drei

Standorten Wassermischproben entnommen und auf HOC analysiert. Ein direkter Vergleich der Daten war jedoch schwierig, da die Konzentrationen der HOC meistens so niedrig waren, dass sie mittels konventioneller Probennahme nur teils quantifiziert werden konnten. Darüber hinaus werden mit Passivsammlern ausschließlich  $C_{\text{frei}}$  bestimmt, wohingegen in Oberflächenwasserproben in der Regel auch an Partikel gebundene HOC quantifiziert werden, d.h. es werden Gesamtkonzentrationen ( $C_{\text{frei}} +$  partikelgebundene Konzentrationen) gemessen. Im Rahmen europäischer Richtlinien wie der Wasserrahmenrichtlinie (EU-WRRL) und der Oslo-Paris-Konvention zum Schutz der Meeresumwelt des Nord-Ost-Atlantiks (OSPAR) erfolgt die Überwachung von Grenzwerten auf der Grundlage von solchen Gesamtkonzentrationen. So sind beispielsweise auch für die beiden PAK Benzo[a]pyren und Fluoranthen in der EU-WRRL Umweltqualitätsnormen in der Wasserphase festgelegt. Folglich können mit Passivsammlern UQN, die auf Gesamtkonzentrationen basieren, bislang nicht überwacht werden.

Da die Schadstoffanreicherung in Biota von vielen abiotischen und biotischen Faktoren abhängig ist, die die Schadstoffkonzentrationen in Organismen beeinflussen können, werden Passivsammler häufig als Alternative für das Biotamonitoring diskutiert. Voraussetzung dafür wäre eine vergleichbare Schadstoffanreicherung in Passivsammlern und Biota. In dieser Studie korrelierten die mit dem Passivsammlern ermittelten  $C_{\text{TWA}}$  für PAK tatsächlich sehr gut mit den Konzentrationen dieser Stoffe in Muscheln, die von der Umweltprobenbank des Bundes bestimmt wurden, und bestätigten somit Untersuchungen anderer Forschergruppen. Mit Passivsammlern können die Expositionskonzentrationen vieler Schadstoffe, denen Organismen wie Muscheln in Gewässern exponiert sind, verlässlich bestimmt werden.

An den Ausbringvorrichtungen für die Passivsammler wurden jeweils Gipskartuschen befestigt und mit den Passivsammlern im Gewässer ausgebracht, um die Fließgeschwindigkeiten in den Gewässern *in situ* zu bestimmen. Anhand des Verlustes der Gipsmasse während der Exposition wurde anschließend die Fließgeschwindigkeit modelliert. Fließgeschwindigkeiten konnten recht präzise bestimmt werden und lagen im Mittel an allen Standorten zwischen 0,2 und 1,2 km h<sup>-1</sup>. Da mit den silikonbasierten Sammlern für die Wasserphase die  $R_s$  der Zielanalyten mit Hilfe der PRC *in situ* bestimmt werden, sind die Fließgeschwindigkeiten für die Ermittlung der  $C_{\text{TWA}}$  nicht notwendig. Sie können jedoch für die allgemeine Charakterisierung der Probennahmestandorte genutzt werden.

Ein Screening auf 140 Pflanzenschutzmittelwirkstoffe in ausgewählten Passivsammlerextrakten zeigte, dass eine Vielzahl dieser Stoffe mit einem breiten log  $K_{\text{ow}}$ -Bereich in Fließgewässern nachgewiesen werden können und generelle Aussagen zur Anwendung von Pflanzenschutzmitteln in verschiedenen Flusseinzugsgebieten getroffen werden können. Aufgrund ihrer Hydrophobizität eignen sich Silikonstreifen jedoch grundsätzlich besser für die Untersuchung von HOC. Für das Monitoring von Pflanzenschutzmitteln beispielsweise im Rahmen des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) können Passivsammler für polare Verbindungen wie beispielsweise der Chemcatcher® eingesetzt werden, die sich auch für ereignisbezogene Messungen in Kleingewässern im Einzugsgebiet landwirtschaftlich genutzter Flächen anbieten würden.

Obwohl die passive Probennahme von Schadstoffen in Gewässern bereits erfolgreich in vielen wissenschaftlichen Studien angewandt wurde, werden Passivsammler im regulatorischen Monitoring bislang kaum eingesetzt. Daher wurden während eines halbtägigen Workshops Passivsammler insbesondere Fachleuten der Institutionen, die für das Monitoring der Gewässerqualität und deren Vollzug verantwortlich sind, näher gebracht und Einsatzmöglichkeiten mit den Teilnehmern diskutiert.

## Fazit

Mit Passivsammlern können Kontaminationsschwerpunkte und Einleitungen in Oberflächengewässern identifiziert und temporäre Änderungen von Gewässerbelastungen überwacht werden. So konnte in diesem Projekt beispielsweise mit Silikonstreifen ein Kontaminationsschwerpunkt für PAK in einem Zufluss der Saar identifiziert werden. Mit Passivsammlern für hydrophile Stoffe konnten bereits

die Quellen bestimmter Pflanzenschutzmittel lokalisiert werden. Dabei sind Passivsammler durch die sehr niedrigen Nachweisgrenzen vielen konventionellen Methoden für die Quantifizierung von HOC in Gewässern überlegen. Aufgrund ihrer zeitintegrierenden Eigenschaften sind Passivsammler darüber hinaus grundsätzlich weniger sensitiv gegenüber kurzzeitigen Änderungen und liefern ein repräsentativeres Bild der Gewässerbelastung als Stichproben.

Im chemischen Gewässermonitoring wird in erster Linie die Einhaltung von Grenzwerten z.B. UQN nach EU-WRRL überprüft. Die Anwendung von Passivsammlern für das regulatorische Monitoring ist bislang schwierig, da Grenzwerte wie UQN in der Wasserphase auf Gesamtkonzentrationen basieren, wohingegen mit Passivsammlern ausschließlich  $C_{\text{frei}}$  bestimmt werden. Dennoch empfehlen Wissenschaftler für die Überprüfung der EU-WRRL künftig den Einsatz von Passivsammlern als einen wesentlichen Ansatz zur Verbesserung des Gewässermonitorings. Durch die Identifizierung von Schadstoffeinträgern und das Monitoring zeitlicher und räumlicher Trends von Schadstoffen können Passivsammler jedoch auch aktuell schon dem primären Ziel der EU-WRRL, der Überwachung der chemischen Gewässerqualität und daher auch dem Schutz europäischer Gewässer, dienen.

Es wird immer wieder diskutiert, ob Passivsammler als eine Alternative zu Schadstoffuntersuchungen in Biota genutzt werden können. Die enge Beziehung zwischen passivsammlerbasierten  $C_{\text{frei}}$  in der Wasserphase und Konzentrationen in Muscheln demonstriert, dass Passivsammler diesbezüglich enormes Potential aufweisen. Wenn allerdings neben organischen Schadstoffen auch anorganische Stoffe in aquatischen Organismen überwacht werden müssen, für die wiederum der Einsatz anderer Sammler erforderlich ist, wäre dies für ein regulatorisches Monitoring jedoch sehr zeit- und ressourcenintensiv.

Die praktische Anwendung von Passivsammlern für das chemische Gewässermonitoring erfordert eine Umstellung der routinemäßig durchgeführten Probenahmen einschließlich der analytischen Laborabläufe und Methoden. Wie bei jeder anderen Technik der Umweltüberwachung auch sind die Qualitätssicherung und -kontrolle für die Validität und Reproduzierbarkeit passivsammlerbasierter Daten essentiell. Obwohl die Anwendung von Passivsammlern und die Auswertung passivsammlerbasierter Daten personal- und ressourcenintensiv sind, ist die passive Probenahme vor allem in Ergänzung zum konventionellen Monitoring eine vielversprechende und lohnenswerte Technologie. Ob Untersuchungen mit Passivsammlern in einem bestimmten Projekt sinnvoll sind, ist in erster Linie von der Fragestellung aber auch von den Ressourcen und der Erfahrung der durchführenden Institution abhängig und sollte im Einzelfall nach Abwägung von Kosten und Nutzen entschieden werden.

## Summary

### Introduction

Due to their low solubility, hydrophobic organic chemicals (HOCs) are usually present in very low concentrations in water. Consequently, they often cannot be quantified without further enrichment in the laboratory when using conventional techniques. Passive samplers have a sorbent/receiving phase, e.g. a polymer that accumulates chemicals when exposed to the environment or brought into contact with an environmental sample. Due to the enrichment of the target analytes in the polymer of the sampler, the detection limits are usually lower than reached with conventional techniques. In addition, freely dissolved concentrations ( $c_{\text{free}}$ ) are determined, which are a measure of the bioavailability of chemicals and therefore provide important information on their ecotoxicological relevance. In the water phase, passive samplers are usually operated in kinetic uptake mode, in which the accumulation of analytes in the polymer increases over time. For some types of passive samplers, uptake rates of the target analytes can be determined by *in situ* calibration with performance reference compounds (PRCs). Passive samplers are spiked with these PRCs before exposure to the water and their release into the water is then measured to calculate the sampling rates ( $R_s$ ) of the target analytes. An advantage of these passive samplers compared to conventional spot sampling is that time-averaged concentrations ( $C_{\text{TWA}}$ ) of the target analytes, i.e. the mean concentration during the exposure period, can be determined on the basis of the uptake rates as well as analyte- and polymer-specific sampler-water partition coefficients ( $K_{\text{SW}}$ ).

### Material and Methods

In this project, polychlorinated biphenyls (PCBs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) as well as dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and its metabolites were investigated. In 2015, polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) were also analysed in passive sampler extracts. Silicone sheets (AlteSil™) of the manufacturer Altec Product Limited (Bude, UK) were selected as passive samplers because they have already been successfully used in many studies and sampler-water partition coefficients ( $K_{\text{SW}}$ ), which are required for the calculation of  $C_{\text{TWA}}$ , are available for many target analytes.

Before the passive samplers were exposed to water, the silicone sheets were first cut to a defined size. In addition, the silicone sheets were cleaned by solvent extraction to remove contaminations and not cross-linked silicone residues, which can lead to contamination of the samples or damage to the analytical instruments. For *in situ* calibration, passive samplers were spiked with deuterated PAHs and PCB congeners as PRCs, which do not occur in the environment. At least six PRCs with  $\log K_{\text{ow}}$  values between 3.5 and 5.5 were always used.

The passive samplers were exposed in rivers with various deployment devices, whereby a metal frame with sampler holder (sampler basket) was usually used. Up to 18 silicone sheets were attached to this device which was fixed with a stainless steel cable to e.g., ship piers or barrages. As a rule, the passive samplers were exposed for five weeks in the water phase of mostly larger rivers. The passive samplers were then cleaned to remove biofilm and particles and transported back to the laboratory in a cooling box.

In the laboratory, three silicone sheets were pooled to form a sample, extracted with n-heptane in a Soxhlet apparatus and the solvent extracts purified with neutral aluminum oxide. The purified and concentrated extracts were then analyzed by GC-MS/MS for the target analytes. Selected samples were also tested for the presence of active substances of plant protection products.

The remaining PRC fraction ( $f(\text{PRC})$ ) was determined in each sample based on the concentrations of PRC in the exposed samplers and in controls that were not exposed to water. The  $f(\text{PRC})$  was used to model analyte- and sample-specific  $R_s$ . The concentrations in the polymer of the sampler, the  $R_s$  and the  $K_{\text{SW}}$  were then used to determine the  $C_{\text{TWA}}$ .

## General experience in the application of passive samplers

The use of silicone sheets as passive samplers was very time-consuming, especially due to the purification prior to sampling and final data evaluation. However, the time required can be reduced through routine use. As with any other environmental analytical method, experience is essential to obtain valid data. However, very valuable data can be generated due to the very low quantification limits, some of which were even in the fg/L range. Such low limits are usually not achieved with conventional water sampling.

For the purification of the silicone sheets prior to exposure, a procedure involving cold and microwave extraction was developed. In addition, different exposure times between two and nine weeks were tested in larger rivers in Germany. An exposure time of five weeks for the silicone sheets proved to be the most suitable for *in situ* calibration, as 20 to 80% of a larger number of PRCs remained on the samplers, which allowed a precise calculation of  $R_s$  of the target analytes.

## Application in different rivers

In 2014, passive samplers were used at five locations in various rivers in Germany (Elbe/Bad Schandau, Saale/Wettin, Saar/Rehlingen, Rhine/Koblenz and Danube/Bad Abbach). Three sampling campaigns were carried out from May to September, whereby the passive samplers were exposed to the water phase for five and nine weeks in the first campaign and for five weeks in each of the subsequent campaigns.

With the help of *in situ* calibration, analyte- and sample-specific  $R_s$  and  $C_{TWA}$  of the HOCs could be determined in all campaigns and at all locations. The  $C_{TWA}$  were mostly in the pg/L range and for some PAHs in the ng/L range. Depending on various boundary parameters, in particular the analyte- and sample-specific  $R_s$ , the determination limits reached into the three-digit fg/L range and were thus significantly lower than usual quantification limits for conventional sampling and chemical analysis of surface water samples. The latter are usually between 1 and 20 ng L<sup>-1</sup> for the investigated target analytes.

With up to 0.55 ng L<sup>-1</sup> p,p'-DDD and 0.32 ng L<sup>-1</sup> PCB 28, Elbe/Bad Schandau showed the highest concentrations of PCBs as well as DDT and its metabolites. PAH concentrations were highest in Saar/Rehlingen with up to 8 ng L<sup>-1</sup> for acenaphthene. The lowest values for the examined HOCs were usually found in Danube/Bad Abbach. The different pollution levels of the investigated rivers determined with the passive samplers correspond to the data collected in measurement programmes of the German federal states. The river Elbe, for example, is known for its high contamination with organochlorine compounds; the high PAH concentrations in the river Saar have their origin in coal mining in the Saarland's densely populated region, while the German section of the Danube is comparatively low contaminated with HOCs.

A temporal comparison of the  $C_{TWA}$ , which was determined during the three five-week sampling campaigns, revealed some significant differences. For example, the PCB 118 in Saar/Rehlingen was 8 times higher in campaign 2 than in campaign 1. Since there is no obvious connection with the discharge, the causes for these temporary differences remain unclear.

Overall, this case study showed that passive samplers are a very useful tool for chemical water monitoring, as very low  $C_{TWA}$  of HOC can be quantified in the water phase and spatial and temporal differences between different sites can be shown. More contaminated sites such as Elbe/Bad Schandau and Saar/Rehlingen can be very well differentiated from less contaminated sites such as Danube/Bad Abbach.

## Application along the Saar

In case study 1 (chapter 5), high levels of HOCs were determined in Rehlingen at the river Saar when silicone sheets were used as passive samplers. In order to identify possible sources of pollutants in

the Saar, silicone sheets were exposed for five weeks in May/June 2015 at a total of twelve sites in the Saar, two tributaries of the Saar, in a sewage treatment plant effluent and in the river Moselle below the mouth of the Saar.  $R_s$  were determined *in situ* by f(PRC) in the silicone sheets after five weeks of exposure. For a substance with a molar mass of  $300 \text{ g mol}^{-1}$  ( $R_s(300)$ ), the sampling rates varied between  $1.7$  and  $9.3 \text{ L day}^{-1}$  and were thus, possibly due to the weir regulation of the Saar, significantly lower than in the other surface waters investigated in 2014. In this study,  $R_s(300)$ , however, showed no linear correlation with the flow velocity determined *in situ* by gypsum cartridges at eight of the twelve sites.

$C_{TWA}$  in the water phase were calculated on the basis of the analyte concentrations in the polymer of the passive samplers. The  $C_{TWA}$  of the sum of the 7 indicator PCBs were quite similar with values between  $0.1$  and  $0.6 \text{ ng L}^{-1}$  in the entire study area. From the U.S. EPA PAHs, only naphthalene was not quantified with the passive samplers due to higher standard deviations and blank values.  $C_{TWA}$  of the sum of the remaining 15 U.S. EPA PAHs were usually about  $20$  to  $30 \text{ ng L}^{-1}$ , with a significantly higher concentration of almost  $200 \text{ ng L}^{-1}$  being found in the river Prims at Dillingen, a tributary of the Saar. Furthermore, below the mouth of the Prims into the Saar the concentrations were significantly higher than in the upper part of the Saar. The increase in the total PAH concentrations in Prims/Dillingen was due to the increase in acenaphthylene, acenaphthene and fluorene. A steel producer located directly above the Prims sampling site could be the source of PAHs.

In addition to PAHs, a hotspot for o,p'-DDD was also identified in this second case study: In a wastewater treatment plant effluent, o,p'-DDD was with  $0.25 \text{ ng L}^{-1}$  still very low, but five times higher than at the other sites. Since o,p'-DDD is used under the trade name Mitotan as an active ingredient in human and veterinary pharmaceuticals, it might be discharged via municipal wastewater or hospital wastewater into the wastewater treatment plant.

PBDEs were also quantified in the passive sampler extracts exposed in the Saar. However, their concentrations were significantly lower than those of the other target analytes. When using passive samplers for the monitoring of PBDEs, there were also difficulties with the corresponding reference compounds, as these, among other things, could not be so well spiked onto the silicone sheets. The PBDE concentrations in the sampler polymer were normalised with analyte-specific  $R_s$  to show differences along the Saar. The PBDE concentrations in the Saar were about 10 times higher than in Rhine/Koblenz and Saale/Wettin, although there is no evidence of PBDE contamination in the German section of the Saar below the mouth of the tributary Blies. A comparatively high contamination of the Saar also agrees with the results of the Environmental Specimen Bank of the Federal Government on PBDE in benthic fish.

### Further results for passive sampling in the water phase

$C_{TWA}$  of HOCs collected with passive samplers were compared with values obtained by conventional water sampling. On the one hand, values were used which were collected at different locations within the framework of regular monitoring programmes of the German federal states. On the other hand, water samples were taken parallel to the passive sampling at three sites and analysed for HOCs. However, a direct comparison of the data was difficult because the concentrations of HOCs were usually so low that they could only be partially quantified by conventional sampling. In addition, passive samplers are used exclusively to determine  $C_{free}$ , whereas surface water samples usually also quantify HOCs bound to particles, i.e. total concentrations ( $C_{free}$  + particle-bound concentrations) are measured. Within the framework of European directives such as the Water Framework Directive (EU WFD) and the Oslo-Paris Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic (OSPAR), limit values are monitored on the basis of such total concentrations. For example, for the two PAHs benzo[a]pyrene and fluoranthene, environmental quality standards (EQS) in the water phase are also laid down in the EU WFD. As a consequence, passive samplers are not yet able to monitor EQS based on total concentrations.

Since the accumulation of pollutants in biota is dependent on many abiotic and biotic factors that can influence pollutant concentrations in organisms, passive samplers are often discussed as an alternative to biota monitoring. A prerequisite for this would be a comparable accumulation of pollutants in passive samplers and biota. In this study, the  $C_{TWA}$  for PAHs determined with passive samplers correlated very well with the concentrations of these substances in mussels as determined by the Federal Environmental Specimen Bank, thus confirming investigations by other research groups. Passive samplers can be used to reliably determine the exposure concentrations of many pollutants to which organisms such as mussels are exposed in bodies of water.

Gypsum cartridges were attached to the deployment devices for the passive samplers and exposed with the passive samplers in the water body in order to determine the flow velocities *in situ*. The flow velocity was then modelled based on the loss of the gypsum mass during exposure. Flow velocities could be determined quite precisely and were on average between 0.2 and 1.2 km h<sup>-1</sup> at all sites. Since PRCs are used to determine the  $R_s$  of the target analytes *in situ*, the flow velocities are not necessary for the determination of the  $C_{TWA}$ . However, they can be used for the general characterization of the sampling sites.

A screening of 140 active substances of plant protection products in selected passive sampler extracts showed that a large number of these substances can be detected with a broad log  $K_{ow}$  range in flowing waters and general statements can be made on the application of plant protection products in different river catchment areas. Due to their hydrophobicity, silicone sheets are generally better suited for the investigation of HOCs. Passive samplers for polar compounds such as the Chemcatcher® can be used for monitoring plant protection products, for example within the framework of the German National Action Plan for the Sustainable Use of Plant Protection Products (NAP).

Although passive sampling of pollutants in water bodies has already been successfully applied in many scientific studies, passive samplers have so far hardly been used in regulatory monitoring. Therefore, during a half-day workshop, passive samplers were introduced to experts of the institutions responsible for the monitoring of water quality and its implementation and possible applications were discussed with the participants.

## Conclusion

Passive samplers can be used to identify contamination hot spots and discharges into surface waters and to monitor temporary changes in water pollution. In this project, for example, a contamination hotspot for PAHs in a tributary of the Saar could be identified with silicone sheets. Passive samplers for hydrophilic substances have already been used to localise the sources of certain active substances of plant protection products. Due to the very low detection limits, passive samplers are superior to many conventional methods for the quantification of HOCs in water bodies. Due to their time-integrating properties, passive samplers are also generally less sensitive to short-term changes and provide a more representative picture of water pollution than spot samples.

In chemical water monitoring, compliance with limit values, e.g. EQS according to the EU WFD, is primarily checked. The use of passive samplers for regulatory monitoring has so far been difficult, as limit values such as EQS in the water phase are based on total concentrations, whereas passive samplers are used to determine  $C_{free}$ . Nevertheless, scientists recommend the use of passive samplers as an essential approach to improve water monitoring for the review of the EU WFD. By identifying pollutant discharges and monitoring temporal and spatial trends of pollutants, passive samplers can already serve the primary objective of the EU WFD, the monitoring of chemical water quality and therefore the protection of European waters.

It is discussed again and again whether passive samplers can be used as an alternative to pollutant investigations in biota. The close relationship between passive sampler-based  $C_{free}$  in the water phase and concentrations in mussels demonstrates that passive samplers have enormous potential in this

respect. However, if not only organic pollutants but also inorganic substances in aquatic organisms have to be monitored, which in turn require the use of further passive samplers, this would be very time-consuming and resource-intensive for regulatory monitoring.

The practical application of passive samplers for chemical water monitoring requires a change in routine sampling, including analytical laboratory procedures and methods. As with any other environmental monitoring technique, quality assurance and control are essential for the validity and reproducibility of passive sampler-based data. Although the use of passive samplers and the evaluation of passive sampler-based data are personnel and resource intensive, passive sampling is a promising and worthwhile technology, especially in addition to conventional monitoring. Whether investigations with passive samplers make sense in a particular project depends primarily on the research question, but also on the resources and experience of the institution carrying out the project, and should be decided on a case-by-case basis after weighing up the costs and benefits.

## 1 Hintergrund und Zielsetzung

Im Projekt „Prüfung und Validierung der Einsatzmöglichkeiten neuartiger Passivsammler für die Überwachung prioritärer Schadstoffe unter der WRRL, der MSRL und im Rahmen von HELCOM und OSPAR“ (Kraus et al. 2015) wurde demonstriert, dass Passivsammler für die integrierende Beprobung von organischen Schadstoffen geeignet sind. Von verschiedenen getesteten Sammlertypen erwiesen sich Silikonstreifen als am besten für eine breite Palette an Zielanalyten geeignet. Obwohl Passivsammler in diesem und vielen anderen nationalen und internationalen Forschungsprojekten bereits erfolgreich eingesetzt wurden, werden sie in den Monitoringprogrammen der Bundesländer bislang kaum angewandt. In diesem FuE-Projekt sollten die Einsatzmöglichkeiten von Silikonstreifen zur Überwachung von HOC in Gewässern untersucht und bewertet werden.

## 2 Passivsammler

### 2.1 Theoretische Grundlagen

Bei der passiven Probenahme diffundiert ein Analyt aufgrund der Differenz chemischer Potentiale aus dem beprobten Medium in die Sammelphase des Passivsammlers. Der Stoffübergang folgt dem Diffusionsgradienten bis das thermodynamische Gleichgewicht zwischen beiden Phasen erreicht ist (Gleichgewichtssammler) oder der Passivsammler aus dem Medium entfernt wird (kinetischer oder integrativer Sammler) (Harman et al. 2012; siehe auch Kapitel 3.1.2).

Die Sammelphasen können aus einem Lösungsmittel, einem nicht-porösen oder einem porösen Polymer bestehen. Häufig eingesetzte Polymere sind beispielsweise Polyethylen niedriger Dichte (low-density polyethylene, LDPE), Polyoxymethylen (POM), Silikone (Rusina et al. 2007) und Polydimethylsiloxan (PDMS) (Gilbert et al. 2016).

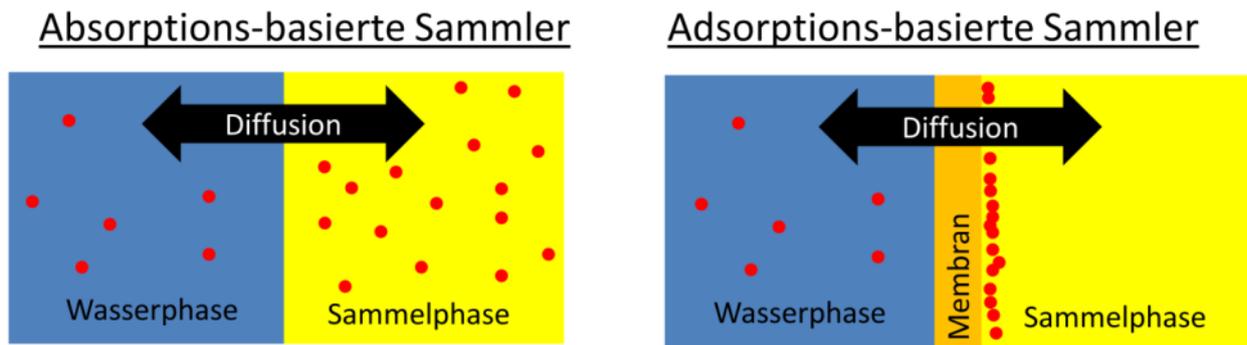
Passivsammler werden seit den frühen 1970er Jahren für das Monitoring der Luftqualität, beispielsweise für die Bestimmung maximal zulässiger Konzentrationen toxischer Substanzen am Arbeitsplatz, eingesetzt (Vrana et al. 2005). In den 1990er Jahren haben Huckins et al. (1990) erstmals mit Triolein gefüllte Polyethylenschläuche (Semipermeable Membran Devices, SPMD), für das Monitoring hydrophober organischer Chemikalien (HOC) in der aquatischen Umwelt angewandt. Mittlerweile gibt es eine Vielzahl an Passivsammlern für die Anreicherung unterschiedlicher Schadstoffe und Schadstoffgruppen aus Wasser und Sediment wie z.B. POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler), Chemcatcher®, LDPE-Streifen, Silikonstreifen, SPME-Fasern (solid phase microextraction) und MESCO (Membrane-Enclosed Sorptive Coating) (Parkerton und Maruya 2014, Vrana et al. 2005). Die Funktionsweise und die Anwendungsmöglichkeiten von Passivsammlern für die Untersuchung von HOC in Sedimenten wurden ausführlich in einem Sonderheft der Zeitschrift „Integrated Environmental Assessment and Management“ behandelt (Parkerton und Maruya 2014).

Nach der Exposition in der Umwelt oder mit einer Umweltprobe folgt die chemische Analyse der Sammelphase. Diese beinhaltet die Extraktion der Sammelphase mit einem geeigneten Lösemittel, die Aufreinigung des Extraktes und die Quantifizierung der Zielanalyten mittels chromatographischer Verfahren.

#### 2.1.1 Mechanismen der Substanzbindung

Die Anreicherung der Zielanalyten in der Sammelphase erfolgt entweder durch Absorption, der gleichmäßigen Verteilung der Zielanalyten in der Sammelphase, oder durch Adsorption, der Bindung der Zielanalyten an der Oberfläche der Sammelphase (Harman et al. 2012, Abbildung 1). Absorptionssammler sind meist einphasige Systeme und werden vorrangig für die Anreicherung von HOC eingesetzt. Beispiele dafür sind Silikonstreifen, Silikonstäbe oder mit PDMS beschichtete SPME-Fasern. In der vorliegenden Studie wurden Silikonstreifen für die Anreicherung von HOC aus der Wasserphase und silikonbeschichtete Glasgefäße für die Untersuchung von Sedimenten eingesetzt.

Abbildung 1: Prinzipien der Substanzbindung in Passivsammlern

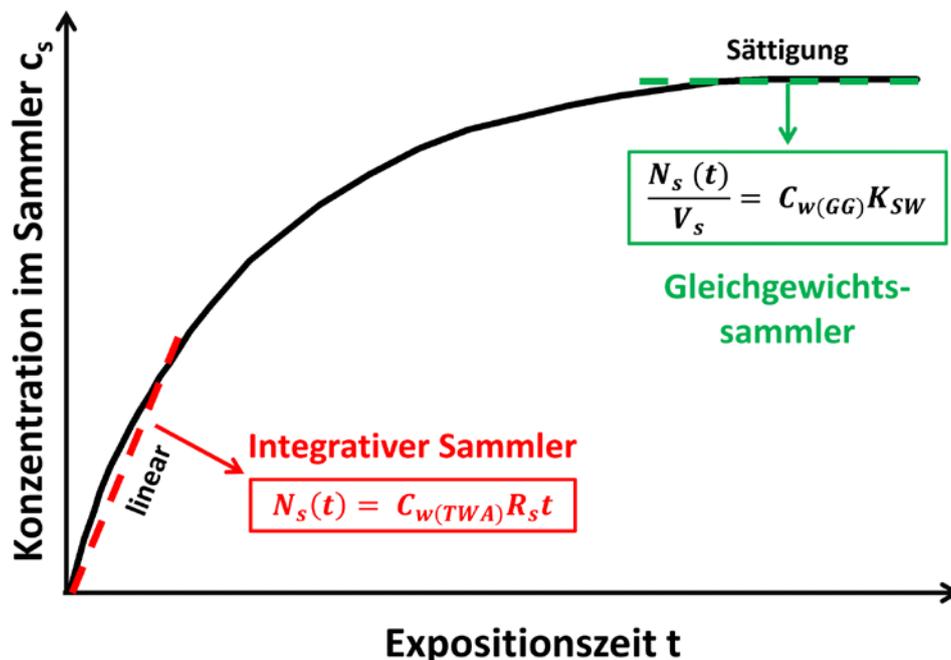


Die Aufnahme eines Zielanalyten (rote Punkte) in den Sammler erfolgt durch Diffusion. Bei Absorptionssammlern verteilen sich die Zielanalyten gleichmäßig in der Sammelfase, während sie bei Adsorptionssammlern an der Oberfläche der Sammelfase angereichert werden. Bei Adsorptionssammlern befindet sich häufig eine Membran zwischen Sammelfase und Medium. Quelle: eigene Darstellung, modifiziert nach Gorecki und Maniesnik (2002) und Gunold (2015)

### 2.1.2 Integrative Probennahme versus Gleichgewichtsprobennahme

Die Adsorption oder Absorption einer Chemikalie aus der Wasserphase in einen Passivsammler folgt in der Regel dem in Abbildung 2 dargestellten Verlauf (Vrana et al. 2005): Ist die Konzentration im Wasser ( $C_w$ ) konstant, nimmt die vom Sammler aufgenommene Schadstoffmenge ( $N_s$ ) zunächst linear zu und nähert sich nach einer Übergangsphase der Sättigungskonzentration, bei der sich die Konzentrationen des Schadstoffes im Sammler und im umgebenden Wasser im Gleichgewicht befinden.

Abbildung 2: Typische Änderung der Konzentration eines Schadstoffes im Passivsammler mit der Expositionszeit



Die Konzentration einer Chemikalie in einem Passivsammler nimmt zunächst linear zu und erreicht dann nach einer Übergangsphase eine Sättigung (Gleichgewichtsphase). Passivsammler können in zwei Modi betrieben werden: 1.) die integrative Probenahme (integrativer Sammler) und 2.) die Gleichgewichtsprobenahme (Gleichgewichtssammler). Quelle: eigene Darstellung, BfG; modifiziert nach Kraus et al. (2015)

Die Masse einer Chemikalie in der Sammelphase ( $N_s$ ) kann mit einem Zwei-Komponenten-Modell anhand folgender Formel beschrieben werden:

$$N_s = C_w K_{sw} m_s (1 - e^{-k_e t}) \quad (1)$$

$N_s$  = Masse des in der Sammelphase,  $s$ , des Passivsammlers nach einer Expositionszeit akkumulierten Analyten

$C_w$  = Konzentration des Analyten in der Wasserphase

$K_{sw}$  = Sammler-Wasser-Verteilungskoeffizient

$m_s$  = Masse der Sammelphase

$k_e$  = Gesamt-Austauschrate 1. Ordnung für die Schadstoffaufnahme

$t$  = Expositionszeit

Man unterscheidet die Gleichgewichtsprobennahme, bei der sich ein Gleichgewicht der Konzentrationen der Zielanalyten zwischen Sammler und beprobten Medium eingestellt hat, von der kinetischen oder integrativen Probennahme, bei der die Exposition des Sammlers beendet wird, bevor es zur Gleichgewichtseinstellung kommt.

Wird ein Gleichgewicht erreicht, so kann Formel (1) wie folgt vereinfacht werden:

$$\frac{N_s}{V_s} = C_{w(GG)} K_{sw} \quad (2)$$

$C_{w(GG)}$  = Gleichgewichtskonzentration des Analyten im Wasser

$V_s$  = Volumen der Sammelphase

Die Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung hängt von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Schadstoffe, den Expositionsbedingungen, den verwendeten Passivsammlern und der untersuchten Matrix (z.B. Wasser, Sediment) ab. Bei Verwendung unpolarer Sammler mit einer relativ dicken Polymerschicht kann die Gleichgewichtseinstellung für sehr hydrophobe Schadstoffe in der Wasserphase Monate bis Jahre dauern (Lohmann et al. 2012), so dass vorzugsweise die kinetische Probenahme eingesetzt wird. Die Gleichgewichtsprobennahme eignet sich allerdings sehr gut für die Bestimmung frei gelöster Konzentrationen von HOC im Sedimentporenwasser (Lydy et al. 2014).

Während der ersten Phase der Exposition des Sammlers im Gewässer steigt die absorbierte Menge der Zielanalyten im Sammler ( $N$ ) linear mit der Expositionszeit ( $t$ ). Gleichung (1) kann daher wie folgt vereinfacht werden:

$$N_s(t) = C_{w(TWA)} k_e K_{sw} m_s t = C_{w(TWA)} R_s t \quad (3)$$

Die Konstante  $k_e$  entspricht dem Quotienten  $R_s/(K_{sw}m_s)$ , wobei  $R_s$  die Sammelrate in Liter/Tag ( $L d^{-1}$ ) repräsentiert.  $R_s$  kann als das pro Zeiteinheit durch den Sammler (quantitativ) extrahierte Wasservolumen interpretiert werden. Sie ist für jede Sammelphase und jeden Analyten spezifisch und wird außerdem von den Expositionsbedingungen des Sammlers beeinflusst. In Kapitel 2.1.4 wird ausführlich erläutert, wie diese Sammelraten bestimmt werden. Bei der integrativen Probennahme erhält man zeitgemittelte durchschnittliche Schadstoffkonzentrationen ( $C_{TWA}$ ), während bei der Gleichgewichtsprobennahme die Konzentration des Schadstoffs nach Erreichen des Gleichgewichts ( $C_{w(GG)}$ ) bestimmt wird. Die Bestimmung zeitgemittelter Schadstoffkonzentrationen und deren Unterschied zu in Stichproben bestimmten Konzentrationen werden in den Kapiteln 2.2 und 8 genauer erläutert.

### 2.1.3 Sammler-Wasser-Verteilungskoeffizient ( $K_{sw}$ )

Für die Berechnung der Konzentration eines Schadstoffs werden analyt- und polymerspezifische Sammler-Wasser-Verteilungskoeffizienten ( $K_{sw}$ ) benötigt. Der  $K_{sw}$  beschreibt die Triebkraft für die

Aufnahme eines Analyten in den Passivsammler und nach Erreichen der Gleichgewichtverteilung das Verhältnis zwischen der Konzentration eines Analyten im Sammler ( $C_{s(GG)}$ ) und der Konzentration in der Wasserphase ( $C_w$ ):

$$K_{sw} = \frac{C_{s(GG)}}{C_w(GG)} \quad (4)$$

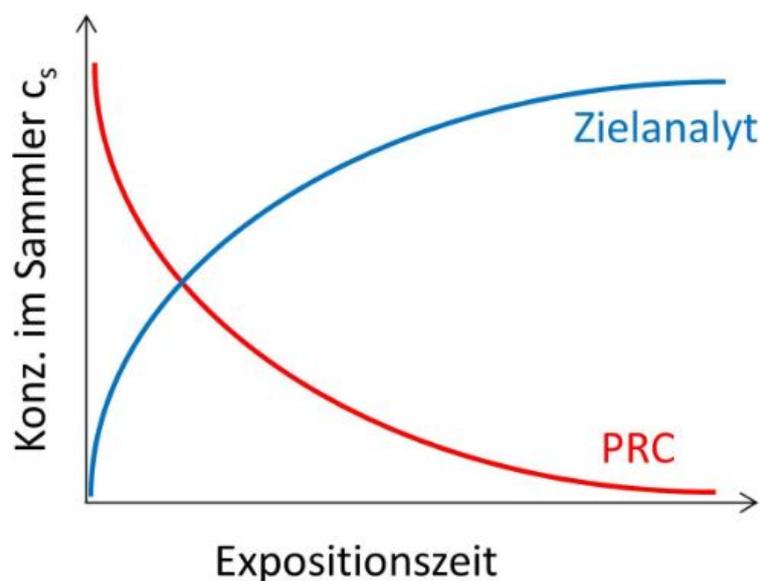
Für viele organische Schadstoffe wurden  $K_{sw}$  in Laborexperimenten ermittelt, die zur Berechnung der Schadstoffkonzentration herangezogen werden können (DiFilippo & Eganhouase 2010, Smedes et al. 2009).

### 2.1.4 Kalibrierung

Für die Berechnung der zeitgemittelten Schadstoffkonzentrationen ( $C_{TWA}$ ) müssen die Sammelraten ( $R_s$ ) der Zielanalyten für den verwendeten Sammler bekannt sein. Diese sind polymer- sowie analytischspezifisch und hängen von einer Vielzahl standortbezogener Faktoren wie Fließgeschwindigkeit, Temperatur und Bewuchs ab. Sie können *in situ* mit Hilfe von Referenzverbindungen (Performance Reference Compounds, PRC) ermittelt werden (DIN EN ISO 2011).

Die *in situ* Kalibrierung mit PRC wird ausschließlich für Absorptionssammler eingesetzt. Dazu werden vor der Exposition der Passivsammler im Gewässer die Referenzverbindungen in die Sammelfase dotiert. PRC sollten den Zielanalyten strukturell ähnlich sein, beispielsweise der gleichen chemischen Stoffklasse angehören und nicht im zu untersuchenden Gewässer vorkommen. Während der Exposition im Gewässer werden die PRC an das umgebende Wasser abgegeben und zeitgleich die Zielverbindungen in der Sammelfase angereichert. Da die Aufnahme der Zielverbindungen in und die Abgabe der PRC aus dem Sammler durch die gleichen Mechanismen kontrolliert werden (isotroper Austausch) (Abbildung 3), kann anhand der Konzentrationsabnahme der PRC die Sammelrate der Zielverbindungen ermittelt werden (Harman et al. 2012). Dabei wird die Sammelrate beispielsweise anhand der Hydrophobizität und des Molekulargewichtes modelliert, weil in der Regel nicht für jeden Zielanalyten ein markiertes Analogon eingesetzt werden kann. Daher ist es wichtig, dass die Hydrophobizität aller ausgewählten PRC, den gesamten log  $K_{ow}$ -Bereich der Zielanalyten umfasst (Harman et al. 2012).

Abbildung 3: Die Konzentration ( $C_s$ ) von Zielanalyt und PRC im Sammler



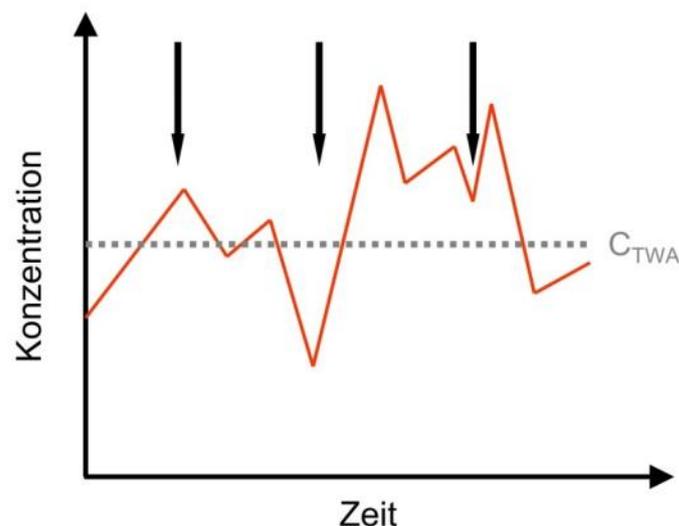
Während der Exposition verläuft die Anreicherung des Zielanalyten isotrop zur Abreicherung des PRC.  
Quelle: eigene Darstellung, BfG; modifiziert nach Harman et al. (2012)

## 2.2 Unterschied zwischen Stichproben und passiver Probennahme

Zur quantitativen Bestimmung von Spurenstoffen im Rahmen der Gewässerüberwachung werden in der Regel Stichproben von 1 bis 2 L Wasser genommen und die enthaltenen Schadstoffe nach Extraktion und Aufkonzentrierung analysiert. Es wird der in Wasser gelöste und der an Partikeln gebundene Anteil des untersuchten Schadstoffs summarisch erfasst. Die Bestimmungsgrenzen liegen meist im ng/L-Bereich. Das Ergebnis stellt eine Momentaufnahme der Schadstoffkonzentrationen zum Zeitpunkt der Probennahme dar.

Bei der passiven Probennahme wird der Sammler meist mehrere Wochen im Gewässer exponiert. Die Sammelraten für eine Modellsubstanz mit einer molaren Masse von  $300 \text{ g mol}^{-1}$  ( $R_s(300)$ ) in  $\text{L d}^{-1}$  betragen z.B. bei den Probenahmen im Einzugsgebiet der Saar 1,7 bis  $9,3 \text{ L d}^{-1}$ . Dadurch werden hohe Anreicherungsraten für die Zielverbindungen und sehr niedrige Bestimmungsgrenzen erreicht, die im unteren  $\text{pg L}^{-1}$ -Bereich liegen können (Lohmann et al. 2012). Es wird ausschließlich die frei gelöste Schadstoffkonzentration ( $C_{\text{frei}}$ ) ermittelt, während an Partikel gebundene Schadstoffanteile nicht erfasst werden. Das Ergebnis repräsentiert die über den Expositionszeitraum gemittelte Schadstoffkonzentration ( $C_{\text{TWA}}$ , siehe Abbildung 4).

Abbildung 4: Hypothetischer Konzentrationsverlauf einer Chemikalie im Gewässer im Vergleich zur zeitgemittelten Konzentration ( $C_{\text{TWA}}$ )



Die rote Linie repräsentiert die hypothetische Konzentration einer Chemikalie im Gewässer, die gestrichelte Linie die über den Expositionszeitraum des Passivsammlers gemittelte Konzentration der Chemikalie ( $C_{\text{TWA}}$ ). Bei der Entnahme von Stichproben (Pfeile) können Belastungsspitzen gegebenenfalls nicht erfasst werden.  
Quelle: eigene Darstellung, BfG

## 3 Material und Methoden

### 3.1 Auswahl der Passivsammler und Zielanalyten

In diesem FuE-Projekt wurden 7 polychlorierte Biphenyle (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180), 16 polyzyklische aromatischen Kohlenwasserstoffe nach U.S. EPA sowie Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) und seine Metabolite (o,p'-DDD, o,p'-DDE, o,p'-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDE, p,p'-DDT) untersucht. In 2015 wurden zusätzlich polybromierte Diphenylether (PBDE 28, 47, 99, 100, 153, 154) in Proben der Saar analysiert (siehe Kapitel 6). In Anlage 1 sind die untersuchten Zielanalyten aufgelistet.

tet. In einzelnen Proben wurde zudem ein Screening auf Pflanzenschutzmittel durchgeführt (siehe Kapitel 12).

Als Passivsammler wurden Silikonstreifen (AlteSil™, Altec Product Limited, Bude, UK) eingesetzt, deren Produktion 2016 nach Abschluss der experimentellen Arbeiten eingestellt wurde. Ein internationales Konsortium von Wissenschaftlern prüft derzeit die Eignung anderer Silikonmaterialien als Ersatz für dieses Produkt.<sup>1</sup>

### 3.2 Ablauf der passiven Probenahme

Der Ablauf der passiven Probenahme mit Silikonstreifen von der Präparation der Sammler bis zum Analysenergebnis ist in Abbildung 5 schematisch dargestellt und im Detail in Smedes und Booij (2012) beschrieben.

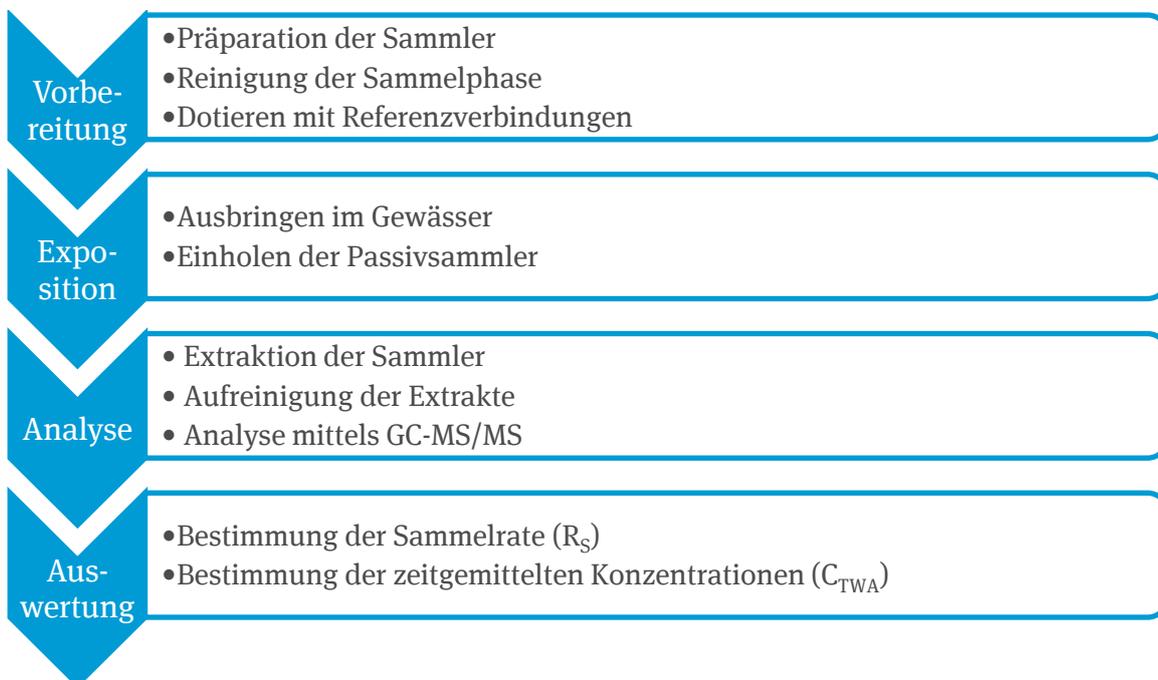
### 3.3 Vorbereitung der Passivsammler für die Probennahme

Die Silikonstreifen müssen vor der Exposition im Gewässer auf eine entsprechende Größe zugeschnitten, mit Lösemitteln gereinigt und mit PRC dotiert werden.

#### 3.3.1 Präparation und Reinigung

Die Silikonstreifen (AlteSil™, 300 x 300 mm, 0,5 mm Dicke, Altec Product Limited, Bude, UK) wurden auf eine Größe von 55 x 90 mm zugeschnitten. Mit einem Edelstahllocher wurden zwei Löcher ausgestanzt (Abbildung 6), mit denen sie auf der Ausbringvorrichtung befestigt wurden. Die Größe der Silikonstreifen ist so gewählt, dass die Silikonstreifen sich bei der Exposition im Gewässer (siehe Kapitel 3.4.2) nicht berühren.

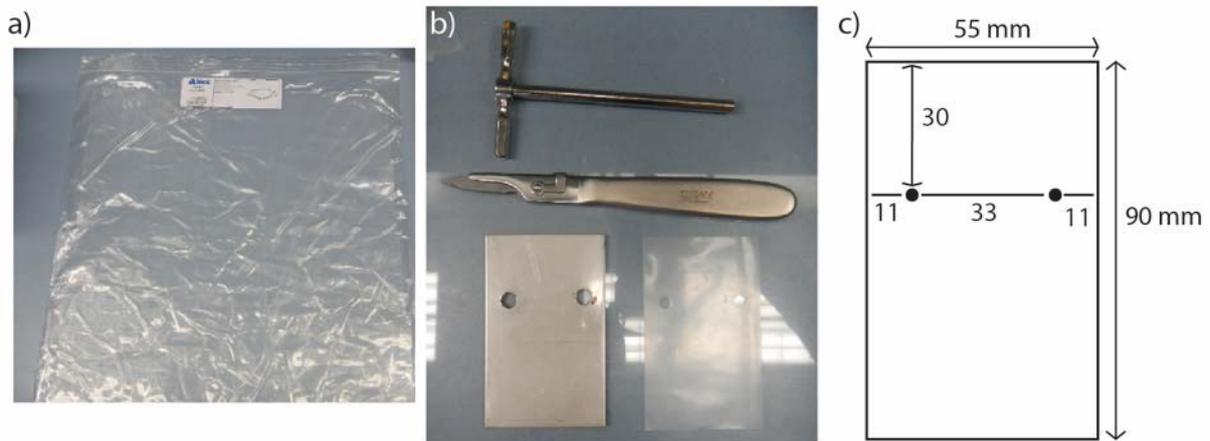
Abbildung 5: Schematische Darstellung zur Anwendung der Silikonstreifen als Passivsammler



Quelle: eigene Darstellung, BfG

<sup>1</sup> Kontakt: Kees Booij: keesbooij@pasoc.eu

Abbildung 6: Präparation der Silikonstreifen



a) Silikonstreifen in Originalverpackung; b) Skalpell, Schablone und Edelstahllocher, welche für den Zuschnitt der Silikonstreifen verwendet wurden sowie ein fertig zugeschnittener Silikonstreifen; c) Maße der Silikonstreifen nach Smedes und Booiij (2012). Angabe der Zahlen in mm. Quelle: eigene Fotos und Darstellung, BfG; c) modifiziert nach Smedes und Booiij (2012)

Die zugeschnittenen Silikonstreifen wurden mittels Lösemittelextraktion aufgereinigt, um Kontaminationen und Oligomerrückstände zu entfernen, welche die Analyse der Schadstoffe stören können. In diesem FuE-Projekt wurden verschiedene Methoden zur Reinigung der Silikonstreifen getestet. Eine Kombination aus Kalt- und Mikrowellenextraktion erwies sich als am besten geeignet (siehe Kapitel 4.2 und Anlage 5).

Die Silikonstreifen wurden eine Woche in einer 1-L Weithals-Schott-Flasche mit Ethylacetat vorextrahiert. Anschließend wurden jeweils fünf Silikonstreifen in ein Mikrowellengefäß (6 Gefäße insgesamt, 30 Silikonstreifen pro Charge) überführt und so viel Ethylacetat hinzugefügt (ca. 20 – 25 ml), bis die Silikonstreifen vollständig mit Lösemittel bedeckt waren. Die Silikonstreifen wurden in einer Mikrowelle (Marx X, CEM GmbH, Kamp-Lintfort, Deutschland) 90 Minuten bei 120 °C (Temperaturanstieg auf 120 °C innerhalb von 20 Min., 600 Watt, 70 % Leistung) extrahiert. Die Extraktion wurde zwölfmal wiederholt, wobei nach jeder Extraktion das Ethylacetat ausgetauscht wurde. Zur Entfernung des Ethylacetates wurden die Silikonstreifen anschließend zweimal je 24 Stunden in Methanol (MeOH) inkubiert. Anschließend wurden die Silikonstreifen in frisches MeOH überführt und bis zum Dotieren mit den Referenzverbindungen bei Raumtemperatur gelagert (in Anlehnung an Smedes und Booiij 2012). Die Extraktion mit Ethylacetat führt zum Aufquellen der Silikonstreifen (Brockmeyer et al. 2015, Smedes und Booiij 2012). Durch das Spülen mit MeOH nach der Aufreinigung erreichten die Silikonstreifen jedoch wieder ihr ursprüngliches Volumen.

### 3.3.2 Dotieren mit Referenzverbindungen

Nach der Reinigung wurden die Silikonstreifen mit zehn PRC mit log  $K_{ow}$ -Werten von 4 bis 7,6 (Tabelle 2) dotiert. Während der Exposition im Gewässer können sehr hydrophobe PRC (log  $K_{ow} > 6$ ) auf dem Sammler verbleiben und wenig hydrophobe PRC unter Umständen vollständig oder zu einem großen Teil an die Wasserphase abgegeben werden (Harman et al. 2012). Je größer der Anteil der PRC ist, dessen Abgabe im mittleren Bereich (20 bis 80%) liegt, desto präziser ist die Bestimmung der  $R_s$  (siehe Kapitel 4.6.1). Die drei fluorierten PBDE wurden nur 2015 für die Probennahmekampagne an der Saar eingesetzt (siehe Kapitel 7). Nach der Exposition im Gewässer wurden jeweils drei Silikonstreifen zu einer Mischprobe zusammengefasst. Die in Tabelle 2 genannte dotierte Menge an PRC bezieht sich auf eine Mischprobe bestehend aus drei Silikonstreifen.

Tabelle 1: Verwendete PRC

PRC	Abkürzung	CAS-Nr.	M (g mol <sup>-1</sup> )	dotierte Menge (ng Probe <sup>-1</sup> )	log K <sub>ow</sub> <sup>a</sup>	log K <sub>sw</sub> <sup>b</sup>
Fluoren-d <sub>10</sub>	FLU-D10	81103-79-9	176,28	120	4,02	3,67
Anthracen-d <sub>10</sub>	ANT-D10	1719-06-8	188,29	120	4,35	4,19
Pyren-d <sub>10</sub>	PYR-D10	1718-52-1	212,31	120	4,93	4,64
Benzo[a]pyren-d <sub>12</sub>	BaP-D12	63466-71-7	264,38	120	5,99	5,64
Indeno[1,2,3-cd]pyren-d <sub>12</sub>	InP-D12	203578-33-0	288,4	120	6,76	6,01
2,6-Dichlorobiphenyl	PCB 10	33146-45-1	223,1	18	5,05	4,58
2,4,6-Trichlorobiphenyl	PCB 30	35693-92-6	257,54	18	5,69	5,22
2,2',4,6,6'-Pentachlorbiphenyl	PCB 104	56558-16-8	326,43	18	6,98	6,15
2,2',3,4,6,6'-Hexachlorbiphenyl	PCB 145	74472-40-5	360,88	18	7,62	6,62
2,2-bis(chlorophenyl)-1,1-Dichloroethen-d <sub>8</sub>	p,p'-DDE-D8	93952-19-3	326,07	18	6,00	6,21
2'-Fluor-2,4,4'-tribromdiphenylether	F-PBDE 28	876310-22-4	424,89	9,5		
3-Fluor-2,2',4,4',6-pentabromdiphenylether	F-PBDE 100	887401-80-1	582,68	9,5		
4'-Fluor-2,3,3',4,5,6-hexabromdiphenylether	F-PBDE 160	863314-88-9	661,57	9,5		

Angegeben ist jeweils die verwendete Abkürzung, die CAS-Nr., die molare Masse (M) in g mol<sup>-1</sup>, die dotierte Menge in ng Probe<sup>-1</sup>, der log K<sub>OW</sub> und der logarithmierte Sammler-Wasser Verteilungskoeffizient (log K<sub>sw</sub>). Die PBDE wurden nur in 2015 für die Probennahmekampagne an der Saar verwendet. a Kowwin<sup>TM</sup> v. 1.68 estimate aus: EpiSuite, b aus Smedes et al. (2009)

Für die Dotierung wurde eine methanolische Lösung der PRC hergestellt. In einer 2 L Weithalsflasche wurden 4 ml dieser Beladungslösung im Verhältnis 1:150 mit Methanol verdünnt und 120 Silikonstreifen hinzugefügt. Um höhere PRC-Konzentrationen in den Silikonstreifen zu erzielen, wurden in Anlehnung an Smedes und Booi (2012) der mit Methanol verdünnten Beladungslösung zu bestimmten Zeitpunkten definierte Volumina an Wasser zugegeben (siehe Tabelle 2). Dadurch wird die Löslichkeit der PRC in der Beladungslösung reduziert, so dass sich ein größerer Anteil der PRC im Silikon löst.

Wird eine andere Anzahl an Silikonstreifen beladen, sollte die Absolutmenge an PRC proportional erhöht bzw. reduziert werden. Das Methanolvolumen sollte dabei so groß sein, dass alle Silikonstreifen vollständig von der Beladungslösung bedeckt werden. Das Wasservolumen, welches jeweils hinzugefügt wird, sollte so angepasst werden, dass es prozentual dem angegebenen Wassergehalt in Tabelle 2 entspricht (Smedes und Booi 2012).

Tabelle 2: Wasseradditionsverfahren für die Beladung von Silikonstreifen

Zeit (h)	Volumen MeOH (ml)	Zugefügtes Volumen an H <sub>2</sub> O (ml)	Gesamtes Volumen an H <sub>2</sub> O (ml)	Wassergehalt (% v/v)	Dauer des Arbeitsschrittes (h)
0	600	0	0	0	
24	600	74	74	11	24
48	600	76	150	20	24
72+	600	107	257	30	>24
120+	600	143	400	40	>48
168+	600	200	600	50	>48

Die Volumina sind für 120 Silikonstreifen angegeben. Das Verfahren wurde in Anlehnung an Smedes und Booiij (2012) durchgeführt.

Nach der Beladung wurden die Silikonstreifen zweimal mit bidestilliertem Wasser gespült und anschließend mit fusselfreien Tüchern getrocknet, in Aluminiumfolie verpackt und bis zur Ausbringung bei -28 °C gelagert.

### 3.4 Probennahme im Gewässer

Bei der Probennahme im Gewässer wurden der Leitfaden von Smedes und Booiij (2012) und die DIN-Norm zur Anwendung von Passivsammlern in Oberflächengewässern (DIN EN ISO 2011) berücksichtigt.

#### 3.4.1 Auswahl von Probennahmestellen

Primäres Auswahlkriterium für die Probennahmestellen war ihre Relevanz für die Bewertung der Gewässerqualität. Berücksichtigt wurden dabei unter anderem bedeutende Zuflüsse, bekannte Einleiter und die Lage von Industriestandorten. Wenn an dem jeweiligen Gewässer bereits Untersuchungen stattgefunden bzw. an Messstationen durchgeführt wurden, erfolgte eine Prüfung hinsichtlich ihrer Eignung für Passivsammler-Untersuchungen.

Am Gewässer wurden Stellen für die Ausbringung der Passivsammler ausgewählt, die Befestigungsmöglichkeiten für die Ausbringvorrichtung (siehe Kapitel 3.4.2) bieten und die nach Möglichkeit nicht öffentlich zugänglich sind, um Diebstahl und Vandalismus vorzubeugen. Bewährt haben sich Staustufen und Schiffsanleger. Weiterhin muss gewährleistet sein, dass sich die Passivsammler auch bei Schwankungen des Wasserspiegels während der gesamten Expositionszeit unterhalb der Wasseroberfläche befinden.

Die in diesem Projekt untersuchten Probenahmestellen werden in den Kapiteln 5 und 6 vorgestellt.

#### 3.4.2 Ausbringvorrichtungen

Die Passivsammler wurden in der Regel mit Sammlerkörben (Abbildung 7) ausgebracht, die in Anlehnung an Smedes und Booiij (2012) konstruiert wurden. Sie bestehen aus einem Edelstahlgestänge für die Befestigung von bis zu 18 Silikonstreifen, einem verzinkten Edelstahlkorb zum Schutz der Silikonstreifen sowie einem Edelstahlseil zur Befestigung.

Abbildung 7: Sammlerkorb für die Ausbringung der Silikonstreifen im Gewässer



Bild links: Edelstahlgestänge für die Befestigung von bis zu 18 Silikonstreifen. Abnehmbare Schweißdrähte dienen der Befestigung auf Edelstahlstäben während der Exposition im Gewässer, Bild Mitte: ein Edelstahlkorb schützt das Edelstahlgestänge mitsamt Passivsammlern, Bild rechts: ein Edelstahlkorb mit Edelstahlseil für die Befestigung am Gewässer. Quelle: eigene Fotos, BfG

Für die Exposition in Kläranlagenabläufen und kleineren Fließgewässern wurden alternative Ausbringvorrichtungen konstruiert (Abbildung 8).

Abbildung 8: Alternative Ausbringvorrichtungen für die Passivsammler



Die Fotos links und in der Mitte zeigen die Ausbringvorrichtung für die Passivsammler im Kläranlagenablauf. Die Silikonstreifen wurden mit Hilfe von Kabelbindern zwischen zwei Lagen Kupfernetz auf einem grobmaschigeren Edelstahlnetz befestigt (Foto, links). Das Edelstahlnetz war wiederum auf Metallstäben fixiert, mit denen die Apparatur in den Kläranlagenablauf gelassen und an einem Gitter befestigt werden konnte (Foto, Mitte). An dem Edelstahldraht wurden auch Gipskartuschen für die Bestimmung der Fließgeschwindigkeit befestigt (Foto, links, siehe auch Kapitel 11). Das rechte Foto zeigt einen Metallstab mit drei Silikonstreifen, der für die Ausbringung der Passivsammler in einem kleineren Fließgewässer benutzt wurde. Der Metallstab ist ca. 60 cm lang und wurde direkt im Sediment fixiert. Quelle: eigene Fotos, BfG

### 3.4.3 Ausbringen und Exposition der Passivsammler

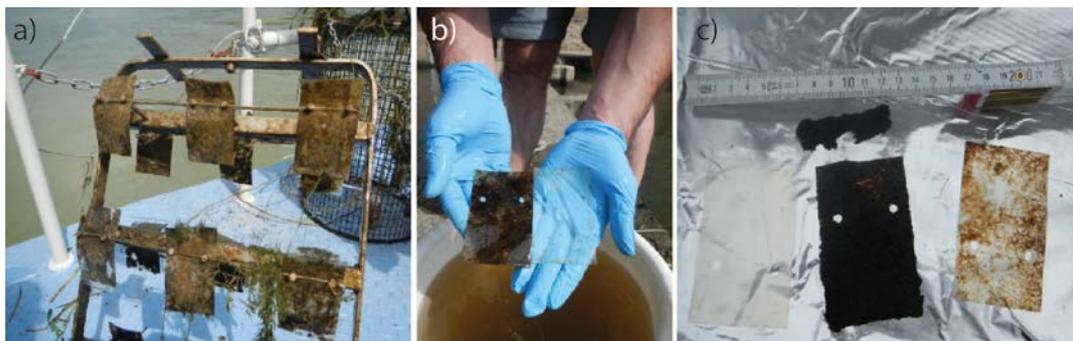
Die Sammler wurden in Kühlboxen bei  $\leq -4$  °C zum Gewässer transportiert und unmittelbar vor der Exposition an der Ausbringvorrichtung befestigt. Pro Standort wurden jeweils neun bis 18 Silikonstreifen exponiert. Da nach der Exposition jeweils drei Silikonstreifen zu einer Mischprobe vereinigt wurden, standen drei bzw. sechs Replikate pro Standort zur Verfügung. Während der Ausbringung wurden Feldkontrollen bestehend aus je drei dotierten Silikonstreifen an der Luft exponiert und während der Exposition der Sammler bei  $-28$ °C gelagert, um Kontaminationen beim Ausbringen ausschließen zu können.

Die Silikonstreifen wurden, wenn nicht anders angegeben, fünf Wochen in meist größeren Fließgewässern in Deutschland exponiert.

### 3.4.4 Einholen der Passivsammler

Während des Einholens wurden die Feldkontrollen erneut an der Luft exponiert. Die Ausbringvorrichtung wurde aus dem Gewässer entnommen, die Silikonstreifen entfernt und in einem Eimer mit Flusswasser von der Probennahmestelle von anhaftendem Bewuchs und Partikeln mechanisch gereinigt (Abbildung 9). Anschließend wurde der restliche Bewuchs und das verbliebene Wasser auf Alufolie mit fusselfreien Tüchern entfernt und die Silikonstreifen in Alufolie verpackt. Danach wurden die Feldkontrollen wieder eingepackt und zusammen mit den Proben gekühlt in das Labor transportiert.

Abbildung 9: Bewuchs und Partikel auf Silikonstreifen



a) Auf einer Ausbringvorrichtung befestigte Passivsammler mit ausgeprägtem Bewuchs und Partikelablagerung; b) Passivsammler nach der Exposition mit ausgeprägtem Bewuchs (links) und nach mechanischer Reinigung (rechts); c) Silikonstreifen mit ausgeprägtem Bewuchs (Mitte), nach Spülen im Flusswasser (rechts) und nach anschließender mechanischer Reinigung mit fusselfreien Tüchern (links). Quelle: eigene Fotos, BfG

## 3.5 Analyse der Passivsammler

Im Labor wurden jeweils drei Silikonstreifen zu einer Mischprobe vereinigt, mit Lösemittel extrahiert, die Extrakte aufgereinigt und anschließend mittels GC-MS/MS quantifiziert. Die PRC wurden in jeder Probennahme-Kampagne in fünf oder sechs Mischproben bestehend aus jeweils drei Silikonstreifen analysiert. Diese Analyse wurde mit nicht exponierten Silikonstreifen durchgeführt und stellt die Anfangskonzentration der PRCs dar. Dazu wurde die Silikonstreifen zunächst direkt im Anschluss an das Dotieren extrahiert und in späteren Kampagnen nach dem Dotieren bei  $-28$  °C gelagert und am Ende der Kampagne zeitgleich mit den Proben extrahiert.

### 3.5.1 Extraktion und Aufreinigung der Extrakte

Die Silikonstreifen wurden 24-30 Stunden mit n-Heptan in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Nach der Extraktion wurden die in n-Heptan gelösten internen Standards zu den Extrakten hinzugefügt

(Anlage 2). In den Anlage 3 bzw. 4 sind die internen Standards, die für die Quantifizierung der jeweiligen Zielanalyten bzw. PRC verwendet wurden, aufgelistet.

Die Aufreinigung der Passivsammler-Extrakte erfolgte mittels einer Aluminiumoxid-Säule: Neutrales Aluminiumoxid (Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) wurde mindestens 4 Stunden bei 210 °C ausgeheizt. Anschließend wurde der Wassergehalt durch Zugabe von jeweils 200 µl bi-distilliertem Wasser zu je 2 g Aluminiumoxid auf 10% eingestellt. 2 g des deaktivierten Aluminiumoxids wurden in 3 ml n-Heptan in eine mit zwei gereinigten Glasfaserfiltern versehene 6 ml Glassäule eingeschlämmt. Danach wurde die Säule mit weiteren 3 ml n-Heptan gewaschen und das Eluat verworfen. Der Probenextrakt wurde auf die Säule gegeben, die Säule mit 6 ml n-Heptan eluiert und das Eluat in einem 50 mL-Glasgefäß gesammelt.

### 3.5.2 Analyse mittels GC-MS/MS

Der gereinigte Extrakt wurde unter einem Stickstoffstrom auf ca. 100 µl eingengt und in ein 200 µl Inlet eines GC-Gefäßes überführt. Das Glasgefäß wurde dreimal mit n-Heptan gespült und der Extrakt unter einem sanften Stickstoffstrom auf 200 µl eingengt. Alle Extrakte wurden mittels GC-MS/MS (GC-MS/MS 7000, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) mit einem 7890 GC-System mit GC Probengeber 80 (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) analysiert. Die GC-Säule war eine HP 5 MS Säule (30 m \* 0,25 mm, 0,25 µm, Agilent, J&W GC columns, USA). Die Temperaturen der beiden Quadrupole, der Quelle, des Interfaces und des Inlets wurden auf 150, 300, 310 bzw. 250 °C eingestellt.

Die Ofentemperatur startete bei 60 °C für 2,5 Minuten und stieg zunächst um 20 °C pro Minute auf 130 °C und dann um 4 °C pro Minute auf 320 °C. Diese Temperatur wurde 1,5 Minuten gehalten. Der Druck betrug anfangs 0,70 bar. Da die GC-MS/MS mit einer konstanten Flussrate von 1,15 ml min<sup>-1</sup> programmiert war, stieg der Druck während des Laufes entsprechend an. Der Kollisionsfluss betrug 1,50 ml min<sup>-1</sup> Stickstoff. Das Injektionsvolumen war auf 1 µl und der Injektor im ungeteilten Modus eingestellt. Für die Kalibrierung wurden Standards mit Konzentrationen von 0,5, 1,25, 2,5, 5, 10, 25, 50, 100, 200 und 500 pg µl<sup>-1</sup> verwendet. Für die Analyse der PAK wurden zusätzlich Standards mit Konzentrationen von 1000 und 2000 pg µl<sup>-1</sup> verwendet.

Für die Analyse der Sequenzen wurden die Softwares MassHunter® Workstation Quantitative Analysis (Version B 04.00, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) und MassHunter® Workstation Qualitative Analysis (Version B 03.01, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) verwendet. Die Analyten wurden mittels Retentionszeit, Quantifier- und Qualifier-Peaks und deren Verhältnis identifiziert. Die Quantifizierung aller Analyten erfolgte im Multiple Reaction Monitoring (MRM) Modus nach Integration der Peakflächen unter Verwendung der internen Standards.

## 3.6 Datenauswertung

Die zeitgemittelte durchschnittliche Konzentration ( $C_{TWA}$ ) wurde aus der Analytkonzentration im Sammler, der jeweiligen *in situ* Sammelrate ( $R_S$ ) sowie dem analytspezifischen Sammler-Wasser-Verteilungskoeffizienten ( $K_{sw}$ ) berechnet.

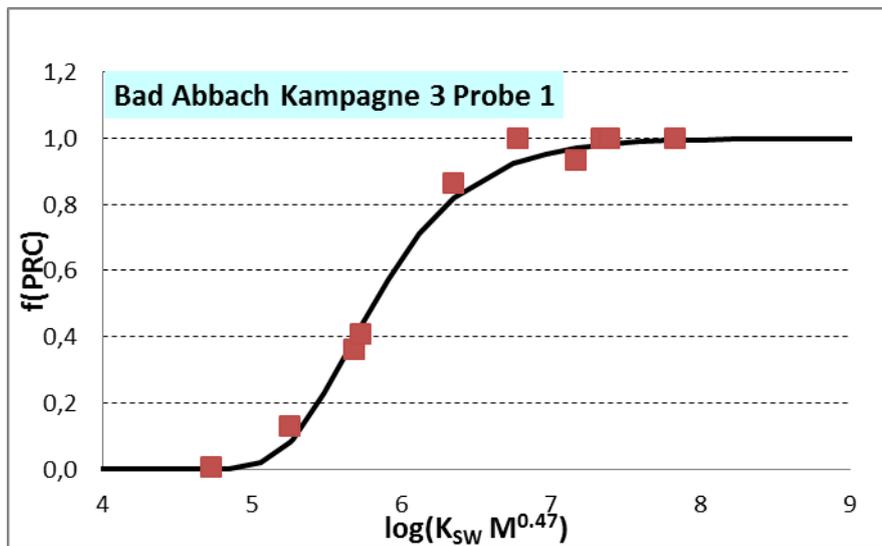
### 3.6.1 Bestimmung von *in situ* Sammelraten

Die Sammelrate  $R_S$  wurde über die gemessene Eliminierung der PRC während der Exposition der Sammler nach der Methode von Rusina et al. (2010) berechnet. Die Autoren haben gezeigt, dass die Aufnahme von PCB und PAK durch Diffusion durch die Wassergrenzschicht kontrolliert wird und die Sammelrate mit steigender molarer Masse des Analyten leicht abnimmt.

$$R_S = \frac{B}{M^{0,47}} \quad (6)$$

Die Konzentrationen der PRC in den Silikonstreifen wurden vor (sog.  $t_0$ -Proben bzw. Fabrikationskontrollen) und nach der Exposition gemessen. Von den auf die Silikonstreifen dotierten PRC wurde deren verbliebener Anteil in den Silikonstreifen ( $f(\text{PRC})$ ) nach der Exposition ermittelt. Unter Verwendung der Modellgleichung für  $f(\text{PRC})$  (Gl. 5 in Smedes und Booij (2012)) wurde mittels Solver-Funktion in Microsoft EXCEL eine ungewichtete Minimierung der Differenzen zwischen experimentell ermittelten und modellierten  $f(\text{PCR})$  vorgenommen und dadurch der Regressionsparameter B bestimmt, aus dem man dann die *in situ* Sammelraten erhält (siehe unten). Abbildung 10 zeigt die  $f(\text{PRC})$  einer Probe aus Bad Abbach mit der entsprechenden Kurvenanpassung (schwarze Linie). War der in den Sammlern verbliebene Anteil einer Referenzsubstanz  $> 1$ , so wurde dieser = 1 gesetzt, da eine PRC-Anreicherung in den Sammlern während der Exposition ausgeschlossen werden kann und daher ein  $f(\text{PRC}) > 1$  auf analytische Unsicherheiten zurückzuführen ist.

Abbildung 10: Verbliebener Anteil an PRC vs.  $\log(K_{\text{sw}} M^{0,47})$



Dargestellt sind beispielhaft die Daten einer Probe von Bad Abbach/Donau aus der dritten Kampagne in 2014 (siehe Kapitel 5). Die Quadrate sind die Messwerte für die zehn eingesetzten PRC. Die schwarze Linie wurde mit der angepassten Modellgleichung für  $f(\text{PCR})$  vs.  $\log(K_{\text{sw}} M^{0,47})$  erhalten. Quelle: eigene Darstellung, BfG

B ist ein Proportionalitätsfaktor, der von den hydrodynamischen Verhältnissen (z.B. Fließgeschwindigkeit) abhängt und der Sammlerfläche direkt proportional ist. M ist die molare Masse. B kann aus den im Sammler verbliebenen Anteilen der PCR,  $f(\text{PCR})$ , als Funktion von  $K_{\text{sw}} M^{0,47}$  durch ungewichtete nichtlineare Regression ermittelt werden (Abb.10).

Der Regressionsparameter B ist spezifisch für die jeweilige Probe und ein Maß für die Steilheit und Krümmung der Kurvenanpassung. Unter den gewählten Modellannahmen (Rusina et al. 2010) ist er von der Hydrodynamik (z.B. Fließgeschwindigkeit), der Sammlergeometrie und des diffusiven Stofftransportes zum Sammler abhängig. Der Regressionsparameter B ist ortsspezifisch und bei gleichem Sammlertyp und denselben betrachteten Analyten von den Expositionsbedingungen am Standort abhängig.

### 3.6.2 Berechnung zeitgemittelter Konzentrationen ( $C_{\text{TWA}}$ )

Die Berechnung der zeitgemittelten Durchschnittskonzentration ( $C_{\text{TWA}}$ ) erfolgte unter Verwendung der ermittelten Sammelraten ( $R_s$ ) (siehe Kapitel 4.6.1), der Masse des Zielanalyten im Sammler, der Expositionszeit des Sammlers, der Masse des Sammlers, sowie des entsprechenden Sammler-Wasser-Verteilungskoeffizienten ( $K_{\text{sw}}$ ) (Smedes und Booij 2012):

$$c_{TWA} = \frac{N_s}{K_{SW} m_s (1 - e^{\frac{-R_s t}{K_{SW} m_s}})} \quad (7)$$

$c_{TWA}$  = zeitgemittelte Konzentration (ng L<sup>-1</sup>)

$N_s$  = Masse des Zielanalyten im Passivsammlers (ng)

$K_{SW}$  = Sammler-Wasser-Verteilungskoeffizient (kg L<sup>-1</sup>)

$m_s$  = Silikonmasse des Sammlers (kg)

$R_s$  = Sammelrate (L Tag<sup>-1</sup>)

$t$  = Expositionszeit des Passivsammlers (Tag)

### 3.7 Begleitparameter

Physikalisch-chemische Parameter wie Temperatur, Leitfähigkeit und Fließgeschwindigkeit können die Sammelraten von Passivsammlern beeinflussen (Kraus et al. 2015). In diesem Projekt wurden Daten nahegelegener Gewässergütemessstellen, Messstationen und Pegel genutzt, um die Probenahmestandorte zu charakterisieren. Darüber hinaus wurden *in situ* Fließgeschwindigkeiten unmittelbar an den Ausbringvorrichtungen der Passivsammler gemessen. Die Bestimmung der Fließgeschwindigkeiten und ihr Einfluss auf die *in situ* Kalibrierung der Passivsammler wird in Kapitel 11 diskutiert.

## 4 Erfahrungen mit der passiven Probennahme

In diesem Kapitel berichten wir über unsere generellen Erfahrungen zur Anwendung von Silikonstreifen als Passivsammler. Auf diese Weise möchten wir dem Leser ermöglichen, Aufwand und Nutzen der passiven Probenahme für die Durchführung eigener Projekte abzuwägen, Tipps für die praktische Anwendung von Passivsammlern geben und Alternativen zu den in Kapitel 3 dargestellten Methoden aufzeigen.

### 4.1 Arbeitsaufwand

Der Einsatz von Silikonstreifen beinhaltet die in Abbildung 5 dargestellten Arbeitsschritte. Diese erfordern einen erheblichen Zeitaufwand, der für zehn Proben (1 Probe = 3 Silikonstreifen) exemplarisch in Tabelle 4 dargestellt wurde.

Eine vollständige Probenahmekampagne von der Vorbereitung der Silikonstreifen bis zum Vorliegen der Ergebnisse dauert bei einer Expositionszeit von 35 Tagen ca. 60 Tage, die reine Arbeitszeit beträgt 48 Stunden. Der Arbeitsaufwand ist dabei auch von der Anzahl der zu analysierenden Stoffe abhängig und wurde im Beispiel für 30 Zielverbindungen berechnet.

Tabelle 3: Dauer und geschätzter Arbeitsaufwand für die Anwendung von Silikonstreifen als Passivsammler

	Arbeitsschritt	Dauer (Tage)	geschätzter Arbeitsaufwand (Stunden)
Vorbereitung der Passivsammler	Zuschneiden der Sammler	0,5	4
	Reinigung der Sammelphase	3,5	4
	Umlagern in Methanol	2	1
	Dotieren der PRCs	9	3,5
Exposition im Gewässer	Ausbringen und Einholen der Sammler	35	2
Analyse	Extraktion der Passivsammler	4	7
	Aufreinigung der Extrakte	3	15
	Analyse mittels GC-MS/MS	1	1,5
Auswertung	Bestimmung von $R_s$ und Berechnung von $C_{TWA}$	1	10*
<b>Gesamt</b>		<b>59</b>	<b>48</b>

In der Tabelle sind für die verschiedenen Arbeitsschritte die jeweilige gesamte Dauer (Tage) bzw. der geschätzte tatsächliche Arbeitsaufwand (Stunden) für jeweils zehn Proben (1 Probe = drei Silikonstreifen) aufgelistet. \* Arbeitsaufwand je nach Anzahl der analysierten Stoffe variabel.

Die Datenauswertung erfordert eine gewisse Einarbeitungszeit. Im Projekt wurde eine EXCEL-Formatvorlage (Kraus et al. 2015) verwendet und weiterentwickelt, mit der die Daten ausgewertet wurden<sup>2</sup>. Eine Plausibilitätsprüfung der einzelnen Rechenschritte und Zwischenergebnisse ist zwingend.

## 4.2 Aufreinigung der Silikonstreifen

Im Vergleich zu anderen Passivsammlertypen wie LDPE-Streifen oder Chemcatchern<sup>®</sup> ist die Aufreinigung der Silikonstreifen mittels Lösemittelextraktion vor dem Ausbringen der Sammler sehr zeintensiv und es werden große Mengen an Lösemitteln benötigt (Brockmeyer et al. 2015, Kraus et al. 2015). Smedes und Booij (2012) empfehlen 100-170 Stunden Soxhlet-Extraktion mit Ethylacetat. Brockmeyer et al. (2015) extrahierten Silikonstreifen mit Ethylacetat in einer ASE-Apparatur (beschleunigte Lösemittelextraktion). In diesem Projekt wurde eine Kaltextraktion kombiniert mit der Extraktion in der Mikrowelle (Ethylacetat, 13 Extraktionen jeweils 45 Min. bei 120 °C) eingesetzt.

Um den hohen Verbrauch an Ethylacetat zu reduzieren, wurde dieses nach der Extraktion gesammelt, mit Hilfe eines Rotationsverdampfers zurückgewonnen und für die ersten zehn Extraktionszyklen wiederverwendet.

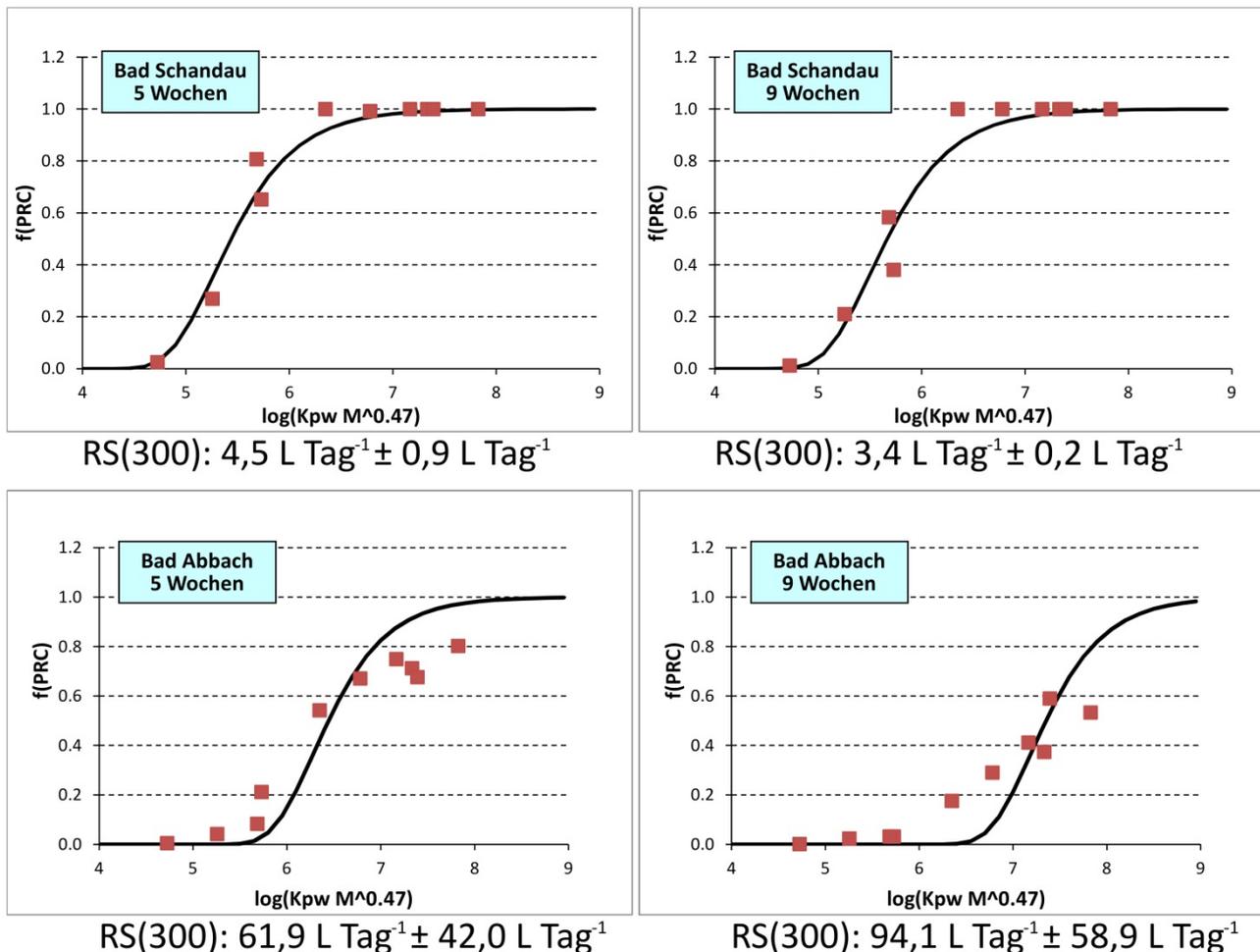
<sup>2</sup> Die EXCEL-Formatvorlage kann bei Herrn Benjamin Becker/ Bundesanstalt für Gewässerkunde ([benjamin.becker@bafg.de](mailto:benjamin.becker@bafg.de)) angefordert werden. Die Anwendung dieser Formatvorlage erfordert eine ausführliche Einarbeitung unter Unterstützung von Herrn Becker, bevor sie für die Auswertung eigener Daten genutzt werden kann.

### 4.3 Expositionsdauer

Die optimale Expositionszeit hängt von der Art des verwendeten Passivsammlers, den untersuchten Analyten, der Belastung des Gewässers, den verwendeten PRCs und den Strömungsbedingungen ab.

In Vorversuchen wurden Silikonstreifen zwei bzw. vier Wochen im Rhein und in der Mosel bei Koblenz exponiert. Es zeigte sich, dass die Abgabe der verwendeten neun PRCs (log  $K_{ow}$ -Bereich 4,35 – 7,62) zu gering war, um eine *in situ* Kalibrierung durchzuführen. Daraufhin wurden im Mai/Juni 2014 in fünf großen Fließgewässern Expositionszeiten von fünf und neun Wochen getestet (siehe Kapitel 5). Zusätzlich wurden deuteriertes Fluoren (log  $K_{ow}$ : 4,02) und deuteriertes Pyren (log  $K_{ow}$ : 4,93) als PRC verwendet. Das in den Vorversuchen verwendete AHMI (Phantolide®) wurde nicht weiter verwendet. An Standorten mit geringer Fließgeschwindigkeit, z.B. Bad Schandau, zeigten vier der zehn PRC eine signifikante Abnahme nach fünf- und neunwöchiger Exposition (Abbildung 11). An Standorten mit höheren Fließgeschwindigkeiten, wie z.B. Bad Abbach, wurden einige PRC fast vollständig ausgetragen. Dies führt dazu, dass die nicht-lineare Regression von  $f(\text{PRC})$  versus  $\log(K_{sw} M^{0.47})$  und somit die Bestimmung von  $R_s$  unpräzise wird.

Abbildung 11: Bestimmung der Sammelrate



Dargestellt ist die nicht-lineare Regression (schwarze Linie) des verbliebenen Anteils an PRC ( $f(\text{PRC})$ ) in den Silikonstreifen versus  $\log(K_{sw} M^{0.47})$  nach fünf- und neunwöchiger Exposition der Sammler im Gewässer. Abgebildet sind beispielhaft Proben von je einem Standorten mit geringer (oben, Bad Schandau) und höherer Fließgeschwindigkeit (unten, Bad Abbach). Für jeden Standort und jede Kampagne ist darüber hinaus die mittlere  $R_s(300) \pm$  Standardabweichung angegeben. Quelle: eigene Darstellung, BfG

Insgesamt zeigte diese Feldstudie, dass eine Expositionsdauer von fünf Wochen für die *in situ* Kalibrierung am besten geeignet ist. So verblieben nach fünfwöchiger Exposition von einer größeren Anzahl an PRC 20 bis 80 % auf den Sammlern. Dies ermöglicht eine präzise Berechnung von Sammelraten der Zielanalyten. Auf Grund dieser Ergebnisse wurden die Passivsammler in den folgenden Kampagnen jeweils fünf Wochen in den Gewässern exponiert.

#### 4.4 Ausbringung der Passivsammler

In größeren Fließgewässern konnten die Passivsammlerkörbe (siehe Kapitel 3.4.2) problemlos am Ufer befestigt werden. Sie boten auch während der mehrwöchigen Expositionen ausreichend Schutz vor Treibgut und Beschädigungen. Bei stärkerer Strömung sollte der Sammlerkorb mit einem Gewicht beschwert werden, um zu verhindern, dass die Passivsammler an der Wasseroberfläche treiben.

Das Kupfergitter, welches für die Ausbringvorrichtung in der Kläranlage verwendet wurde, hat sich bewährt und bot zusätzlich einen Schutz vor Bewuchs.

Metallstäbe sind für die Ausbringung von Silikonstreifen in kleinen Fließgewässern (z.B. Prims) mit einer Wassertiefe von > 30 cm geeignet. Sie wurden ca. 30 cm tief in das Sediment gerammt.

Je nach Art der Vorrichtung waren die Silikonstreifen während des Ausbringens ca. 10 – 20 Minuten an der Luft exponiert.

#### 4.5 Einholen der Passivsammler

Es traten keine Verluste durch Diebstahl und Vandalismus auf. Alle Silikonstreifen konnten am Ende des Expositionszeitraums unbeschädigt geborgen werden. Dazu hat vermutlich beigetragen, dass die Silikonstreifen vorwiegend auf gesichertem Gelände wie Schleusen und privat betriebenen Schiffsanlegern exponiert wurden.

Das Ausbringen und Einholen der Passivsammler sollte möglichst schnell erfolgen, um den Kontakt der Sammler mit der Luft zu minimieren. Dies wird beim Einholen der Sammler durch schnelle Entfernung der Silikonstreifen vom Gestell und Überführung in einen mit Flusswasser gefüllten Eimer sichergestellt (Kapitel 3.4.3). Vom Einholen des Korbes bis zum Verstauen der gereinigten und verpackten Silikonstreifen in die Kühlbox dauert es 30-40 Minuten.

#### 4.6 Extraktion der Passivsammler

Für die Extraktion der Silikonstreifen wurden drei Methoden getestet und miteinander verglichen:

- 1.) Extraktion mit n-Heptan : Aceton (1:1) in der ASE (4x4 Zyklen, 120 °C, 15 Min./Zyklus) (Becker 2014)
- 2.) Kaltextraktion mit n-Heptan (3 x 2-3 Tage) modifiziert nach Smedes und Booi (2012)
- 3.) Extraktion mit n-Heptan im Soxhlet (24-30 Stunden) modifiziert nach Smedes und Booi (2012)

Die Soxhlet-Extraktion der Silikonstreifen mit n-Heptan erwies sich dabei als die beste Methode bezüglich Zeitaufwand, Lösemittelverbrauch (80-100 ml), Vollständigkeit der Extraktion sowie Anzahl der parallel extrahierbaren Proben (10). Eine erneute Extraktion (5 h) zeigte, dass die erste Extraktion ausreicht, da im zweiten Extrakt verglichen mit dem ersten Extrakt lediglich 2% der Zielverbindungen gefunden wurden.

Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass kein Lösemittelwechsel von Methanol, Acetonitril oder einem Gemisch beider, die häufig für die Extraktion von Silikonstreifen verwendet werden (Smedes und Booi 2012), in ein für GC-Messungen geeignetes Lösemittel erforderlich ist.

## 4.7 Lagerung der Sammler

Laut DIN EN ISO (2011) sollen, wenn der Hersteller keine anderweitigen Empfehlungen gibt, Passivsammler nach der Exposition im Gewässer bei 4 °C gelagert werden. Smedes und Booij (2012) empfehlen eine Lagerung bei -20 °C und auch Kraus et al. (2015) haben Silikonstreifen bis zur Extraktion eingefroren. In diesem Projekt wurden Fabrikations- und Feldkontrollen sowie exponierte Sammler bei -28 °C gelagert. Um zu prüfen, ob die Lagerung der Silikonstreifen vor der Exposition im Gewässer einen Effekt auf die PRC-Konzentrationen hat, wurden Laborexperimente zum Einfluss der Lager-temperatur und -dauer durchgeführt. Dazu wurden Silikonstreifen mit PRC beladen und entweder direkt im Anschluss an die Beladung ( $t_0$ ) oder nach zwei Wochen Lagerung bei Temperaturen von -28 °C, -4 °C und 4 °C, oder fünf Wochen Lagerung bei -28 °C extrahiert. Jede Variante beinhaltete jeweils drei Proben ( $n = 3$ ; 9 Silikonstreifen). Die Ergebnisse sind in Anlage 6 dargestellt und zeigen über alle Varianten gemittelte Standardabweichungen für die einzelnen PRC von 9 bis 22 %. Diese Abweichungen liegen in der gleichen Größenordnung wie die analytische Varianz.

Allerdings fallen die systematisch niedrigeren PRC-Werte in den Proben ( $t_0$ ) auf. Die Unterschiede zwischen den Messergebnissen zum Zeitpunkt  $t_0$  und nach 5 Wochen Lagerung bei -28 °C sind für alle PRC signifikant (t-Test,  $p < 0,05$ ). Da eine Zunahme der PRC während der Lagerung ausgeschlossen werden kann, scheint es bei einer Extraktion unmittelbar nach der Beladung zu Minderbefunden zu kommen. Möglicherweise haften durch die Beladungsprozedur noch Reste von Wasser und Methanol an diesen Silikonstreifen, welche zu niedrigeren Konzentrationen in den Extrakten führen. Die gemessenen PRC-Mengen nach 5-wöchiger Lagerung bei -28 °C lagen mit Ausnahme von Anthracen- $d_{10}$  (76%) zwischen 89 und 100% der theoretisch zu erwartenden Konzentration (120 ng für die PAK außer 60 ng für Indeno(1,2,3-c,d)pyren- $d_{12}$ ; 18 ng für PCB Kongenere und p,p'-DDE- $d_8$ ). Zum Zeitpunkt  $t_0$  waren es nur 50-73%.

Die Lagerungsexperimente haben gezeigt, dass Temperatur und Lagerzeit keinen signifikanten Einfluss auf die Menge der PRC in den Silikonstreifen haben. Allerdings wurden zum Zeitpunkt  $t_0$  stets signifikant niedrigere Gehalte gefunden. Die Ursache dafür ist unklar. Daher wurden in folgenden Kampagnen die  $t_0$ -Proben bei -28 °C gelagert und gemeinsam mit den exponierten Proben extrahiert.

## 5 Fallbeispiel 1: Anwendung in verschiedenen Fließgewässern

### 5.1 Das Untersuchungsprogramm

#### 5.1.1 Probennahmestandorte

Es wurden insgesamt fünf Standorte an der Saale und den deutschen Abschnitten der Flüsse Donau, Elbe, Saar und Rhein ausgewählt (Abbildung 12). Für einen Vergleich der Passivsammler-Ergebnisse mit Schadstoffkonzentrationen in verschiedenen Umweltkompartimenten wurden Standorte ausgewählt, an denen die Umweltprobenbank des Bundes (UPB) Schwebstoffe oder Biota (vgl. Kapitel 10) beprobt (UBA 2017). Bei Bedarf wurden Daten aus den Überwachungsprogrammen der Bundesländer hinzugezogen, die regelmäßig Schadstoffe in Schwebstoff und Wasser untersuchen.

Abbildung 12: Lage der Probennahmestandorte an Donau, Elbe, Saale, Saar und Rhein



Fluss	Standort	Fluss-km
Donau	Bad Abbach	2402
Elbe	Bad Schandau	11
Rhein	Koblenz	590
Saale	Wettin	70
Saar	Rehlingen	54

Grüne Punkte markieren die Lage der Probennahmestationen mit Angabe der entsprechenden Ortsbezeichnung. Blaue Linien zeigen deutsche Bundeswasserstraßen. Die fett markierten blauen Linien sind die Fließgewässer, an denen die Untersuchungen durchgeführt werden. Die fett markierte graue Linie ist die Grenze Deutschlands. Quelle: © Wasser- und Schifffahrtsverwaltung des Bundes; © GeoBasis-DE/BKG 2012; © Vermessungsverwaltungen der Länder; eigene Darstellung, BfG

### 5.1.2 Probennahmekampagnen

Im Jahr 2014 wurden mit den Passivsammlern eine neunwöchige und drei fünfwöchige Probennahmekampagnen an den fünf Standorten durchgeführt (Tabelle 4).

Tabelle 4: Probennahmekampagnen für die Passivsammler in 2014

Kampagne	Ausbringen der Passivsammler	Einholen der Passivsammler	Expositionsdauer (Wochen)
1	05.-09.05.2014	10.-13.06.2014	5
1	05.-09.05.2014	07.-11.07.2014	9
2	07.-11.07.2014	11.-15.08.2014	5
3	08.-12.09.2014	13.-17.10.2014	5

## 5.2 Ergebnisse und Diskussion

Nachfolgend werden ausgewählte Ergebnisse dargestellt und diskutiert. Ermittelte  $c_{TWA}$  aller Kampagnen und Standorte mit Standardabweichungen sind in den Anlage 7 - Anlage 14 dargestellt.

### 5.2.1 Begleitparameter

Für die fünf Standorte wurden diverse Begleitparameter wie Wassertemperatur und pH-Wert für die Wasserphase in Tabelle 5 zusammengestellt. Die Daten stammen aus folgenden nahegelegenen Gütemessstellen (G), Messstationen (M) und Pegeln (P): Koblenz am Rhein (P: km-590,3; G: km-591,5), Regensburg an der Donau (G: km-2381,3), Schoden an der Saar (M: km-7,7), Halle an der Saale (P: km-89,1) und Schmilka an der Elbe (G: km-3,9).

Fließgeschwindigkeiten wurden *in situ* mit Hilfe von Gipskartuschen bestimmt. Die Durchführung der Messungen und die Ergebnisse werden im Detail in Kapitel 11 beschrieben. Die mittleren Fließgeschwindigkeiten unmittelbar an den Ausbringvorrichtungen lagen in allen Kampagnen zwischen 0,2 und 1,2 km h<sup>-1</sup> und nahmen stets in der Reihenfolge Rhein > Donau > Saale > Elbe > Saar ab.

Tabelle 5: Begleitparameter nahegelegener Messstationen und Pegel

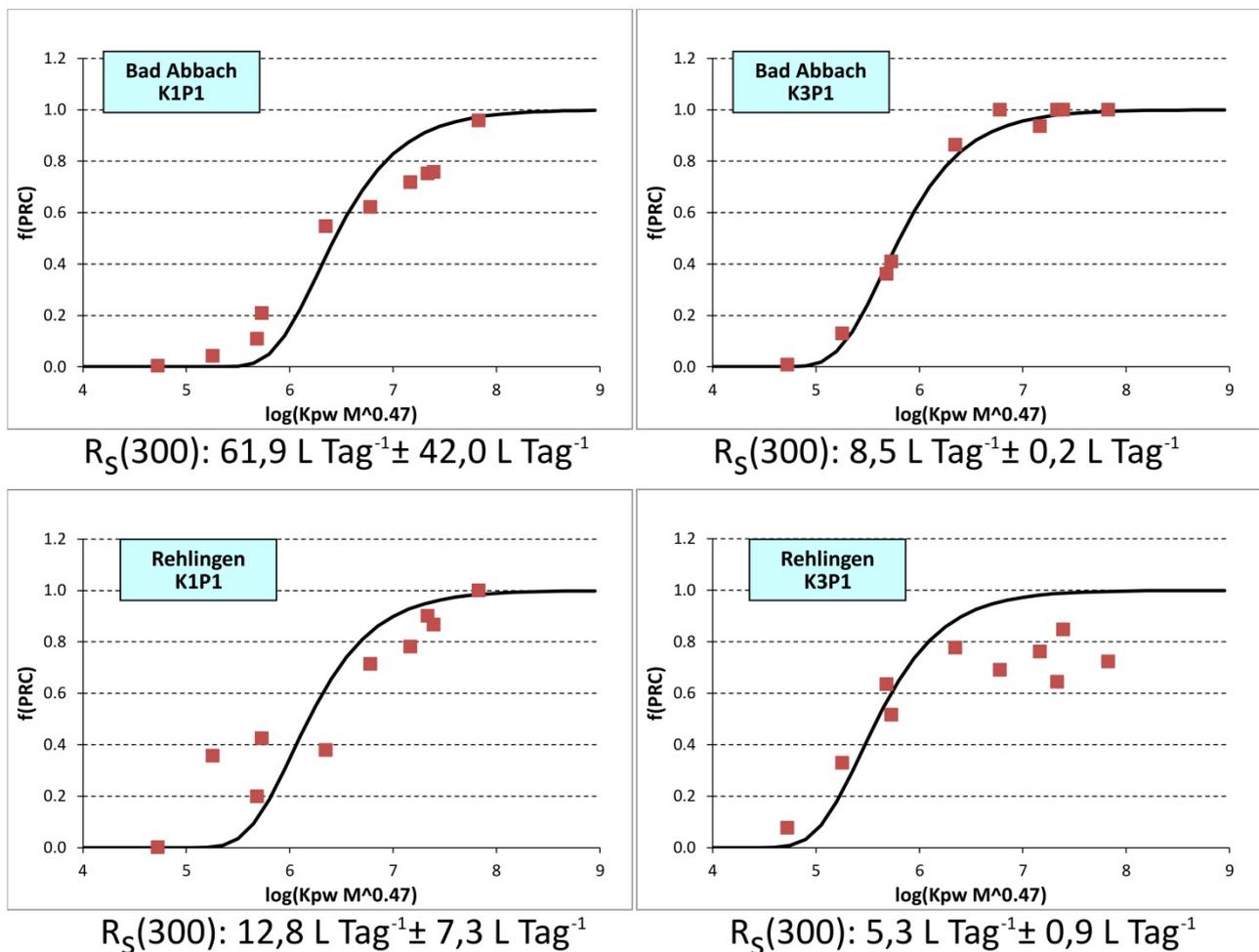
Fließgewässer	Kampagne (Expositionsdauer)	Zeitraum	Sauerstoff- gehalt (mg L <sup>-1</sup> )	Wassertem- peratur (°C)	pH- Wert	Leitfähigkeit (μS cm <sup>-1</sup> bei 25 °C)	Trübung ( <sup>1</sup> FNU, <sup>2</sup> TE F <sup>-1</sup> )
Elbe	1 (5 Wo)	05.05. - 11.06.	9,9	16,8	8,2	420,3	23,3 <sup>1</sup>
Elbe	1 (9 Wo)	05.05. - 07.07.	8,9	18,3	7,9	442,4	17,1 <sup>1</sup>
Elbe	2 (5 Wo)	07.07. - 11.08.	6,0	23,3	7,3	457,2	11,1 <sup>1</sup>
Elbe	3 (5 Wo)	10.09. - 14.10.	8,4	16,6	7,5	396,4	19,4 <sup>1</sup>
Saale	1 (5 Wo)	06.05. - 12.06.		17,5			
Saale	1 (9 Wo)	06.05. - 09.07.		18,7			
Saale	2 (5 Wo)	09.07. - 12.08.		22,3			
Saale	3 (5 Wo)	11.09. - 14.10.		14,5			
Saar	1 (5 Wo)	08.05. - 13.06.	11,4	17,5	8,3	700,2	11,5 <sup>2</sup>
Saar	1 (9 Wo)	08.05. - 10.07.	10,3	19,4	8,2	727,0	10,2 <sup>2</sup>
Saar	2 (5 Wo)	10.07. - 14.08.	4,9	22,1	7,3	599,2	13,6 <sup>2</sup>
Saar	3 (5 Wo)	09.09. - 16.10.	6,1	17,9	7,7	710,7	8,0 <sup>2</sup>
Rhein	1 (5 Wo)	08.05. - 13.06.	9,0	18,5	8,0	473,3	9,8 <sup>2</sup>
Rhein	1 (9 Wo)	08.05. - 10.07.	8,5	20,0	8,0	473,3	8,5 <sup>2</sup>
Rhein	2 (5 Wo)	10.07. - 14.08.	7,6	21,5	7,9	395,3	41,1 <sup>2</sup>
Rhein	3 (5 Wo)	12.09. - 16.10.		18,9			
Donau	1 (5 Wo)	07.05. - 10.06.	9,4	16,3	8,1	512,0	8,0 <sup>2</sup>
Donau	1 (9 Wo)	07.05. - 09.07.	9,1	18,3	8,1	510,0	6,9 <sup>2</sup>
Donau	2 (5 Wo)	09.07. - 13.08.	7,9	19,6	8,0	453,4	15,0 <sup>2</sup>
Donau	3 (5 Wo)	10.09. - 15.10.	9,1	15,7	8,1	544,4	4,0 <sup>2</sup>

Kampagne mit Angabe der Expositionsdauer der Passivsammler ( $W_o$  = Wochen). Wassertemperatur ( $^{\circ}\text{C}$ ), Sauerstoffgehalt ( $\text{mg L}^{-1}$ ), pH-Wert, Leitfähigkeit ( $\mu\text{S cm}^{-1}$  bei  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und Trübung (FNU oder  $\text{TEF}^{-1}$ ) der fünf Standorte für alle Probennahmekampagnen in 2014 von nahegelegenen Messstationen, Pegeln und Gütemessstellen.

### 5.2.2 *In situ* Kalibrierung

Die *in situ* Kalibrierungen an den fünf untersuchten Standorten zeigten Unterschiede zwischen den Standorten und Kampagnen. In Abbildung 13 sind beispielhaft die *in situ* Kalibrierungen einzelner Passivsammlerproben mit den ermittelten Sammelraten für eine Modellsubstanz mit einer molaren Masse von  $300 \text{ g mol}^{-1}$  ( $R_S(300)$ ) an den Standorten Donau/Bad Abbach und Saar/Rehlingen im Mai/Juni (Kampagne 1) und September/Oktober 2014 (Kampagne 3) dargestellt. Im September/Oktober waren die Sammelraten ( $R_S(300)$ ) an beiden Standorten um den Faktor sieben (Bad Abbach) bzw. zwei (Rehlingen) niedriger als im Mai/Juni. In Donau/Bad Abbach waren die Sammelraten ( $R_S(300)$ ) jeweils deutlich höher als in Saar/Rehlingen.

Abbildung 13: Vergleich von *in situ* Kalibrierungen und Sammelraten  $R_S(300)$



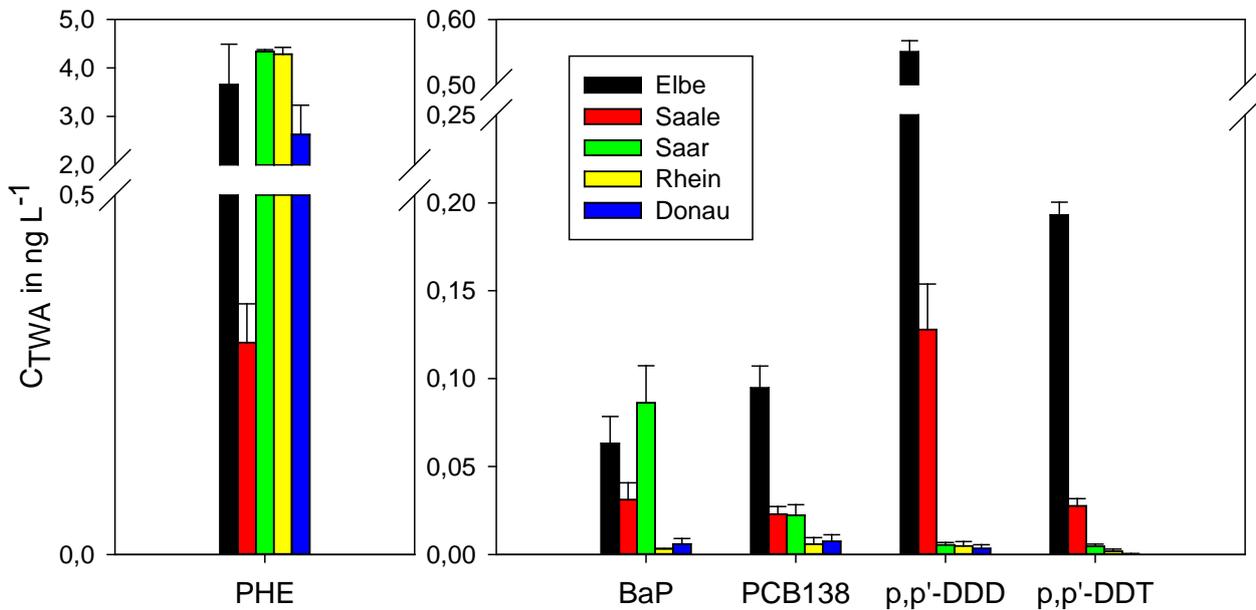
Dargestellt sind die Werte einzelner Proben bzw. Replikate (P1) an den Standorten Donau/Bad Abbach und Saar/Rehlingen in den Kampagnen 1 (K1, Mai/Juni 2014) und 3 (K3, September/Oktober 2014). Die Quadrate sind die Werte für die einzelnen PRC, während die Linie die Kurvenanpassung der nicht-linearen Regression darstellt. Unter jeder Abbildung sind die Mittelwerte der ermittelten Sammelraten ( $R_S(300)$ ) in  $\text{L Tag}^{-1}$  für eine Modellsubstanz mit einer molaren Masse von  $300 \text{ g mol}^{-1}$  und deren Standardabweichung aus den drei Replikaten der entsprechenden Kampagne am jeweiligen Standort angegeben. Quelle: eigene Darstellung, BfG

### 5.2.3 Zeitgemittelte Konzentrationen ( $C_{\text{TWA}}$ ) von HOC

Die Konzentrationen der Zielanalyten lagen meist im  $\text{pg/L}$ -Bereich, wobei einige PAK im einstelligen  $\text{ng/L}$ -Bereich lagen (z.B. bis zu  $4,3 \text{ ng L}^{-1}$  Phenanthren in der Saar in der ersten Kampagne). PCB sowie DDT und seine Metabolite zeigten durchgehend die höchsten Konzentrationen in Elbe/Bad Schandau (Anlage 7 - Anlage 14).

So wurden auch in der ersten Kampagne die höchsten PCB-Konzentrationen mit  $0,09 \text{ ng L}^{-1}$  PCB 138 in der Elbe gemessen. Von den DDT-Metaboliten wies p,p'-DDD an der Elbe mit  $0,55 \text{ ng L}^{-1}$  die höchste Konzentration auf. In Saale/Rehlingen war die Konzentration des p,p'-DDD ca. ein Fünftel der Konzentration in Elbe/Bad Schandau, während die Konzentrationen an den anderen Standorten sogar nur im einstelligen pg/L-Bereich lagen (Abbildung 14).

Abbildung 14:  $C_{TWA}$  ausgewählter Analyten an den verschiedenen Standorten im Mai/Juni 2014



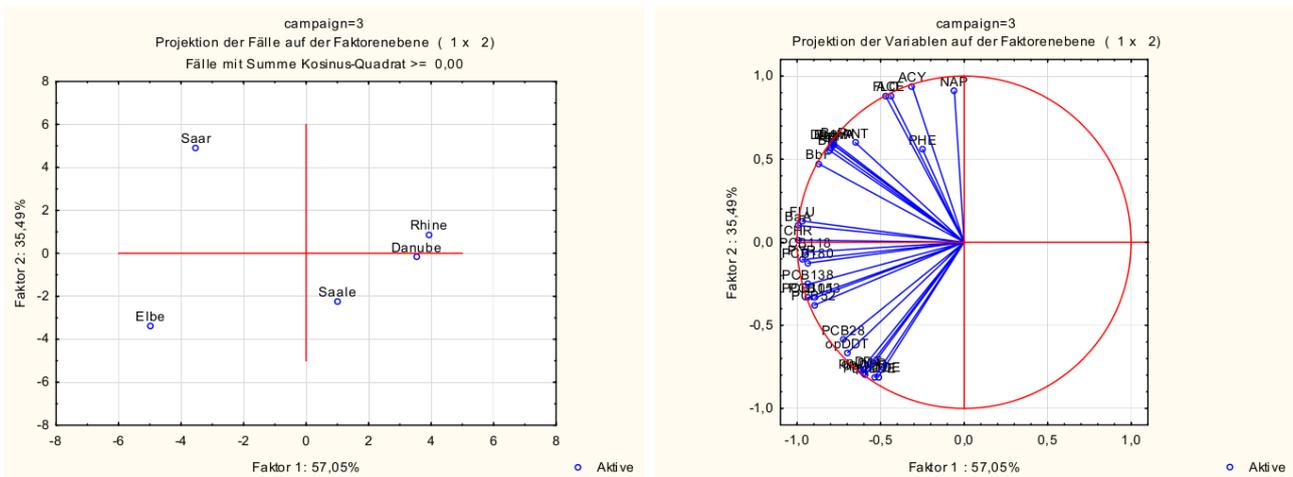
Dargestellt sind arithmetische Mittelwerte  $\pm$  Standardabweichungen ( $n = 3$ ) für Phenanthren (PHE), Benzo[a]pyren (BaP), PCB 138, p,p'-DDD und p,p'-DDT. Quelle: eigene Darstellung, BfG

Bestimmungsgrenzen lagen meistens im pg/L-Bereich. In Kapitel 7.2.1 wird beschrieben, welche Faktoren die Bestimmungsgrenzen beeinflussen und wie diese für einzelne Analyten ermittelt werden können.

#### 5.2.4 Vergleich der ( $C_{TWA}$ ) in verschiedenen Fließgewässern

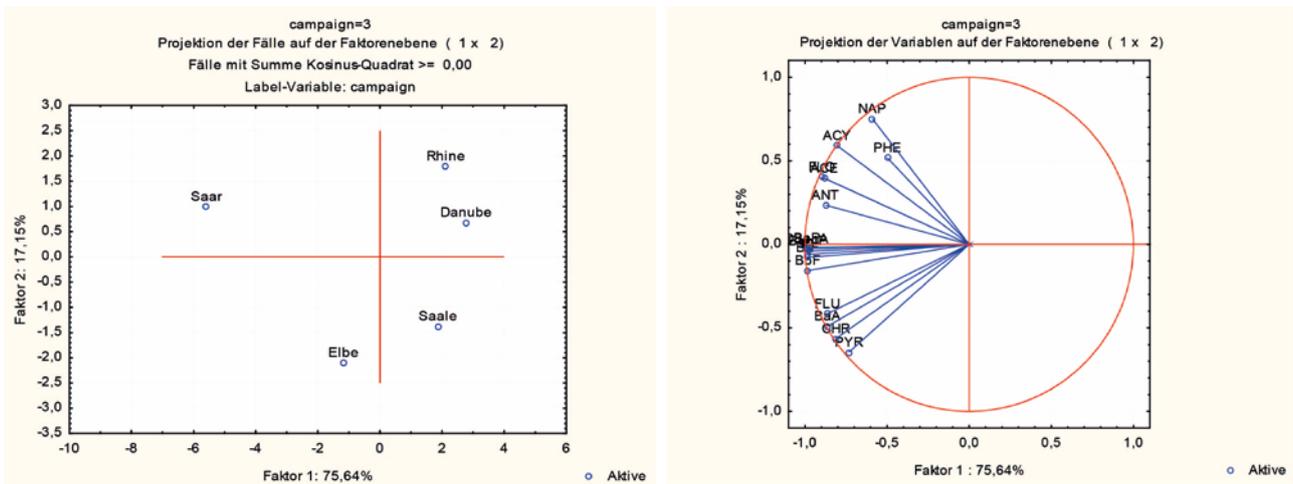
In Elbe/Bad Schandau und Saar/Rehlingen wurden die höchsten  $C_{TWA}$  der untersuchten Schadstoffe gefunden (Abbildung 15). In der Elbe waren die Konzentrationen der PCB sowie des DDT und seiner Metabolite deutlich höher als an den anderen Standorten. Die höchsten PAK-Konzentrationen wurden in der Saar gemessen. Die PAK-Konzentrationen in Saar und Elbe waren deutlich höher als an den anderen Flüssen, wobei sich die PAK-Profile an den beiden Standorten deutlich voneinander unterschieden (Abbildung 16). Die Hauptkomponentenanalysen für alle untersuchten HOC sowie für die PAK im Einzelfall verdeutlichen diesen Sachverhalt.

Abbildung 15: Hauptkomponentenanalyse von  $C_{TWA}$  der HOC



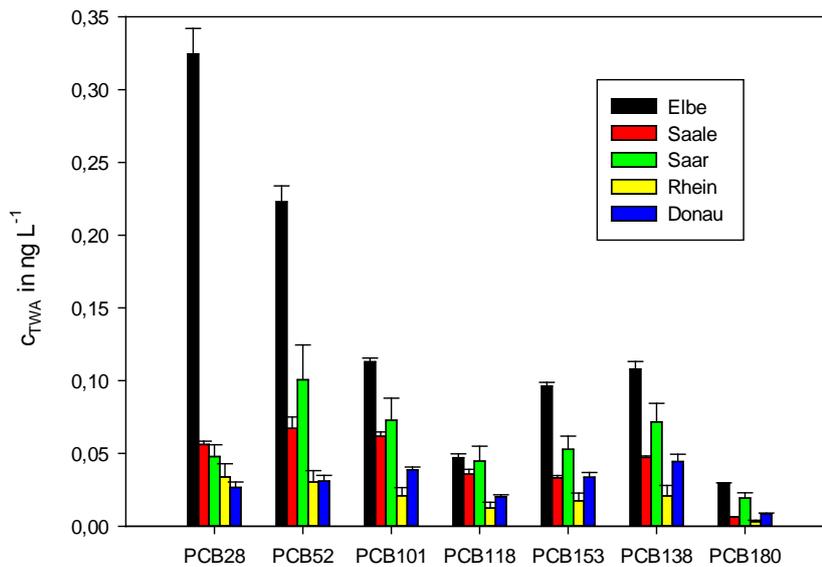
Dargestellt ist die Hauptkomponentenanalyse (principal component analysis, PCA) aller untersuchten HOC an den fünf Fließgewässern in der dritten Probennahmekampagne (September/Oktober 2014). Links ist die Projektion der Fälle (Fließgewässer) und rechts die Projektion der Variablen (Analyten) dargestellt. Faktoren 1 und 2 erklären 57 bzw. 35 % der Varianz und haben Eigenwerte von 7,1 bzw. 1,3. Für alle anderen Faktoren sind die Eigenwerte  $< 0,5$ . Quelle: eigene Darstellung, BfG

Abbildung 16: Hauptkomponentenanalyse von  $C_{TWA}$  der PAK



Dargestellt ist die Hauptkomponentenanalyse von  $C_{TWA}$  der PAK in der dritten Kampagne (September/Oktober 2014) für die fünf Standorte. Links ist die Projektion der Fälle (Fließgewässer) und rechts die Projektion der Variablen (PAK) dargestellt. Faktoren 1 und 2 erklären 76 bzw. 17 % der Varianz und haben Eigenwerte von 12,1 bzw. 2,7. Für alle anderen Faktoren sind die Eigenwerte  $< 0,9$ . Quelle: eigene Darstellung, BfG

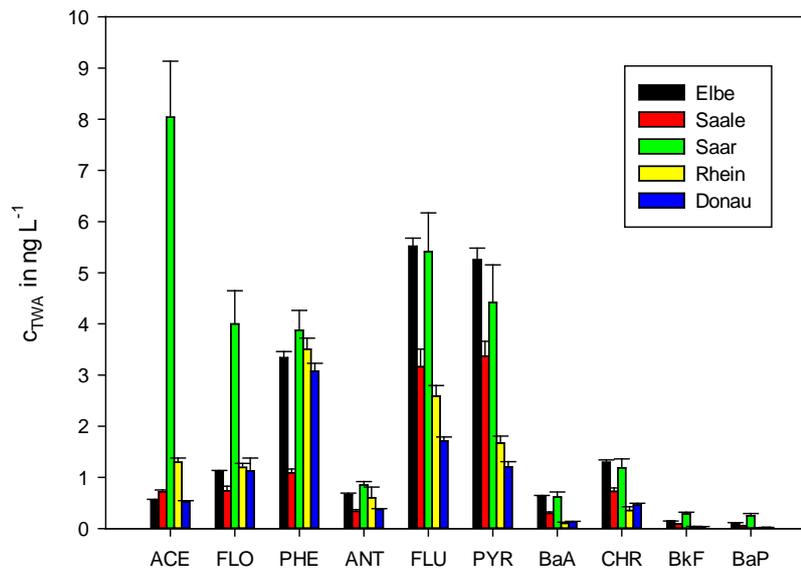
Die Abbildung 17 und Abbildung 18 zeigen beispielhaft für Kampagne 3 die  $C_{TWA}$  der PCB und PAK an den fünf Standorten. Die Passivsammlerergebnisse für die HOC decken sich mit den in den Ländermessprogrammen erhobenen Daten. So ist die Elbe bekannt für ihre hohe Belastung mit chlororganischen Verbindungen.

Abbildung 17:  $C_{TWA}$  der 7 Indikator-PCB

Dargestellt sind zeitgemittelte Konzentrationen ( $C_{TWA}$ ) in  $\text{ng L}^{-1}$ , die mit Passivsammlern in der dritten Kampagne (September/Oktober 2014) an den verschiedenen Standorten bestimmt wurden. Die Werte sind Mittelwerte  $\pm$  Standardabweichungen aus jeweils drei Replikaten ( $n = 3$ ). Quelle: eigene Darstellung, BfG

Auch die mithilfe der Passivsammler ermittelten PAK-Konzentrationen sind plausibel. So sind die Saar und die Elbe für ihre hohen PAK-Gehalte in Schwebstoffen bekannt, wobei sich die PAK-Profile in beiden Flüssen stark voneinander unterscheiden. In der Saar liegt deren Ursprung im Abbau von Kohle, während es in der Elbe eher diffuse Einträge aus der tschechischen Industrieregion sind (Weinfurtnner und Fliedner 2012). PAK und PCB sind in den Wasserproben, die von den Bundesländern im Rahmen der Überwachung genommen werden, meist nicht quantifizierbar, da ihre Gehalte unter den Bestimmungsgrenzen liegen und das, obwohl Gesamtkonzentrationen ermittelt werden (vgl. Kapitel 8).

Insgesamt demonstriert dieser räumliche Vergleich, dass Passivsammler ein sehr nützliches Werkzeug für die Gewässerüberwachung sind, da kontaminierte Standorte wie Bad Schandau/Elbe und Rehlingen/Saar sehr gut von weniger belasteten wie Donau/Bad Abbach differenziert werden können.

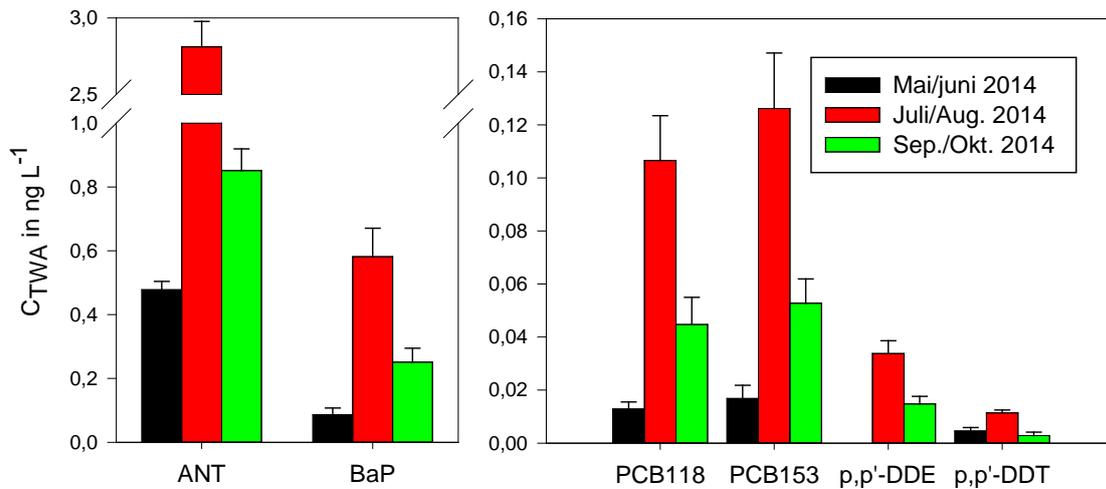
Abbildung 18:  $C_{TWA}$  ausgewählter PAK

Dargestellt sind zeitgemittelte Konzentrationen ( $C_{TWA}$ ) in  $\text{ng L}^{-1}$ , die mit Passivsammlern in der dritten Kampagne (September/Oktober 2014) an den verschiedenen Standorten bestimmt wurden. Die Werte sind Mittelwerte  $\pm$  Standardabweichungen aus jeweils drei Replikaten ( $n = 3$ ). Quelle: eigene Darstellung, BfG

### 5.2.5 Vergleich verschiedener Messkampagnen an einem Standort

Bei einem Vergleich der  $C_{TWA}$  ausgewählter Analyten zwischen den drei fünfwöchigen Kampagnen konnten an den verschiedenen Standorten teils deutliche Unterschiede gezeigt werden. Beispielsweise waren in Saar/Rehlingen die Konzentrationen an PCB 118 in der Kampagne 2 um den Faktor 8 höher als in der Kampagne 1. Die Saar hatte im Jahr 2014 einen nahezu konstanten Abfluss von durchschnittlich  $40 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . Lediglich im dreitägigen Zeitfenster vom 29.7. bis 31.7. wurde in der Saar am Pegel Schoden ein Anstieg der Abflüsse um das Dreifache gemessen (WSV 2016, siehe Anlage 15). Mit Hilfe der Gipskartuschen wurde in der zweiten Kampagne zwar die höchste Fließgeschwindigkeit in Saar/Rehlingen gemessen (siehe Kapitel 11.2), die Unterschiede zwischen den Kampagnen waren jedoch nicht signifikant (one-way ANOVA,  $p > 0,05$ ).

Die Trübung zeigte im Zeitraum Juli/August leicht erhöhte Werte gegenüber den Kampagnen im Frühjahr und im Herbst 2014 (Tabelle 5). Möglich wäre eine verstärkte Freisetzung von partikelgebundenen Schadstoffen während des Anstiegs des Durchflusses. Weitere Studien sind notwendig, um die Ursachen für die zeitliche Varianz der  $C_{TWA}$  zu klären. Abbildung 19 zeigt die Konzentrationen verschiedener HOC in Rehlingen an der Saar. Zur besseren Übersicht der Daten wurden aus jeder chemischen Gruppe nur zwei Analyten, nämlich Anthracen, Benzo[a]pyren für die PAK, PCB 118 und PCB 153 für die PCB sowie p,p'-DDE und p,p'-DDT für die DDT Metabolite für die graphische Darstellung ausgewählt.

Abbildung 19:  $C_{TWA}$  ausgewählter Analyten in der Saar/Rehlingen

Dargestellt sind zeitgemittelte Konzentrationen ( $C_{TWA}$ ) in  $\text{ng L}^{-1}$ , die mit Passivsammlern in drei verschiedenen Probenkampagnen in Saar/Rehlingen bestimmt wurden. Dargestellt sind arithmetische Mittelwerte  $\pm$  Standardabweichungen ( $n = 3$ ) für Anthracen (ANT), Benzo(a)pyren (BaP), PCB 118, PCB 153, p,p'-DDE und p,p'-DDT. In Mai/Juni konnte p,p'-DDE nicht in den Silikonstreifen quantifiziert werden. Die Passivsammler waren 2014 jeweils fünf Wochen lang in Kampagne 1 (Mai/Juni), Kampagne 2 (Juli/August) oder Kampagne 3 (September/Oktober) exponiert worden. Quelle: eigene Darstellung, BfG

## 6 Fallbeispiel 2: Anwendung entlang der Saar

Um zu prüfen, ob mit Passivsammlern mögliche Hotspots oder Quellen von Schadstoffen identifiziert werden können, wurde in 2015 der Längsverlauf eines Fließgewässers untersucht. Der deutsche Abschnitt der Saar wurde als Untersuchungsgebiet ausgewählt, da

- 2014 in Rehlingen an der Saar hohe Belastungen mit HOC ermittelt worden waren,
- die Saar aus logistischen Gründen gut für eine Längsbereisung geeignet ist,
- die Blies und Prims zusätzlich als wichtige Zuflüsse untersucht werden konnten und
- verschiedene industrielle Einleiter bekannt sind.

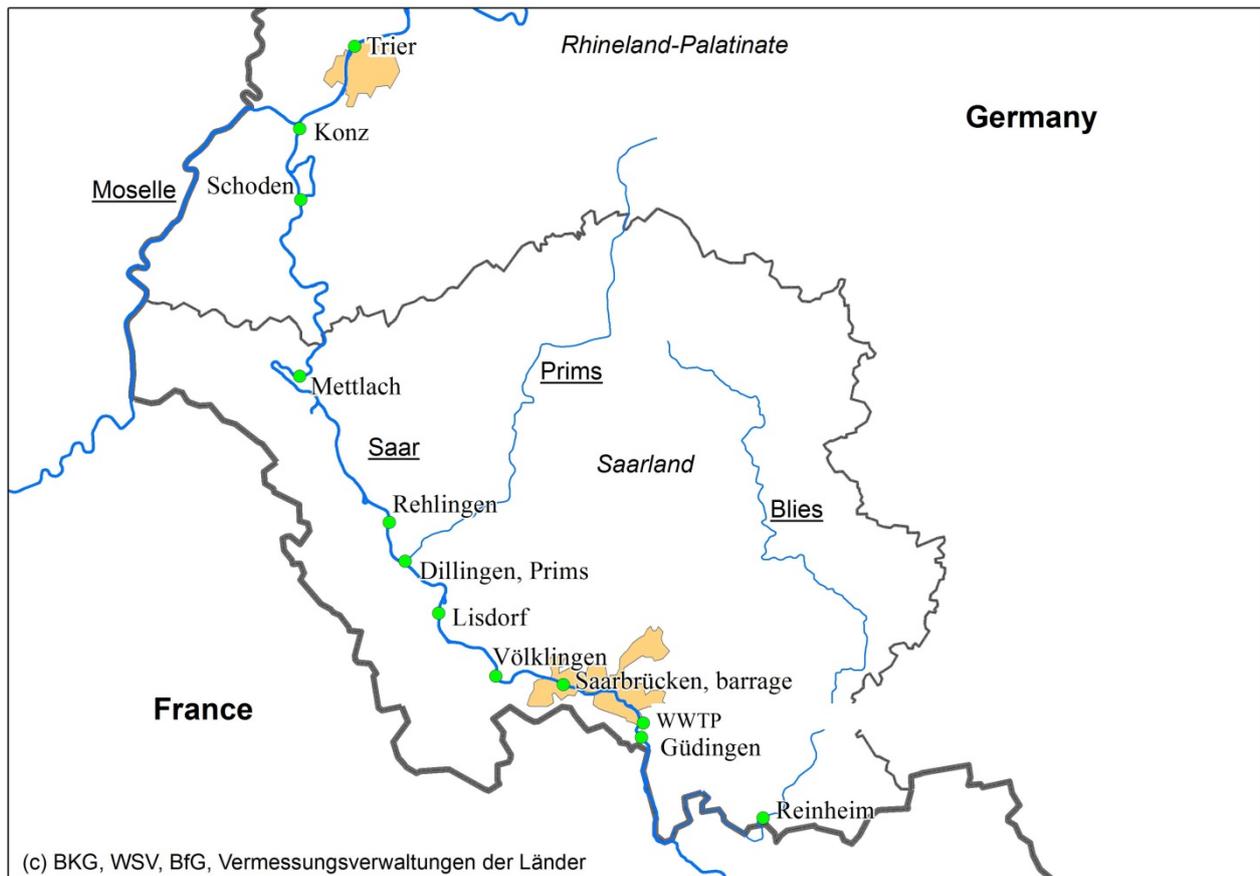
Da Fische aus der Saar hoch mit PBDE belastet sind (Fliedner et al. 2016), wurden diese als weitere Zielanalyten ausgewählt. Für die *in situ* Kalibrierung wurden zusätzlich drei fluorierte PBDE als PRC eingesetzt. FF-PBDE-47 wurde als interner Standard verwendet. Die Analyse der PBDE in den Passivsammlerextrakten wurde vom UBA durchgeführt.

### 6.1 Durchführung

#### 6.1.1 Probennahmen

Für die Untersuchungen an der Saar wurden insgesamt zwölf Messstellen ausgewählt, wobei sich acht davon im deutschen Abschnitt der Saar befinden, jeweils eine in den größten Zuflüssen der Saar, Blies und Prims, und jeweils eine in der Mosel und im Ablauf einer Kläranlage (Abb. 23). Die Passivsammler wurden an Staustufen, privaten Anlegern und an einem Kläranlagenablauf ausgebracht. Zusätzlich wurden, wie in Kapitel 5, erneut die Standorte Rhein/Koblenz und Saale/Wettin untersucht.

Abbildung 20: Probennahmestandorte an der Saar in 2015



Probennahmestandorte im deutschen Abschnitt der Saar mit den Zuflüssen Blies und Prims und der Mosel bei Trier. Die Probennahmestandorte in Reinheim, Dillingen und Trier liegen in der Blies, der Prims bzw. der Mosel. WWTP ist der Ablauf einer Kläranlage. Die Städte Saarbrücken und Trier sind beige markiert. Die deutsch-französische Grenze ist mit einer dicken grauen Linie und die Grenzen der Bundesländer Saarland und Rheinland-Pfalz mit einer dünnen grauen Linie dargestellt. Quelle: eigene Darstellung, BfG

In der Zeit vom 18.-21.05.2015 wurden an den ausgewählten Standorten jeweils 18 Silikonstreifen ausgebracht. Da eine *in situ* Kalibrierung mittels PRC in 2014 nach fünfwöchiger Exposition der Passivsammler gute Ergebnisse geliefert hatte, wurden die Silikonstreifen fünf Wochen exponiert.

Die Passivsammler wurden mit Sammlerkörben ausgebracht, lediglich im Kläranlagenablauf sowie in der Prims wurden alternative Ausbringvorrichtungen verwendet (siehe Kapitel 3.4.2). Für die Bestimmung der Fließgeschwindigkeit wurden an den Ausbringvorrichtungen auch jeweils drei Gipskartuschen ( $n = 3$ ) fixiert (siehe Kapitel 11).

### 6.1.2 Verwendung der Passivsammlerproben

Es wurden jeweils drei Silikonstreifen zu einer Mischprobe vereinigt, sodass sechs Replikate pro Standort zur Verfügung standen. Nach der Exposition wurden mindestens drei der sechs Replikate für die chemischen Analysen verwendet. Die erhaltenen Extrakte wurden für die Untersuchung von PAK, PCB sowie DDT und Metabolite durch die BfG und PBDE durch das UBA geteilt. Die verbleibenden drei Proben je Standort wurden für andere wissenschaftliche Studien und als Rückstellproben für die chemische Analytik genutzt.

## 6.2 Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse dieser Fallstudie präsentiert und diskutiert. Ermittelte  $CTWA$  aller Standorte mit Standardabweichung sind in Anlage 16 - Anlage 23 dargestellt.

### 6.2.1 *In situ* Kalibrierung von Sammelraten

In Tabelle 6 sind die Sammelraten, berechnet für eine Modellsubstanz mit einer molaren Masse von  $300 \text{ g mol}^{-1}$ , aufgelistet. Die Sammelraten ( $R_s(300)$ ) variierten an den Messstellen zwischen  $1,7$  und  $9,3 \text{ L Tag}^{-1}$ . Sie waren damit im Vergleich zu Sammelraten in anderen Fließgewässern relativ gering (vergleiche Abbildung 13).

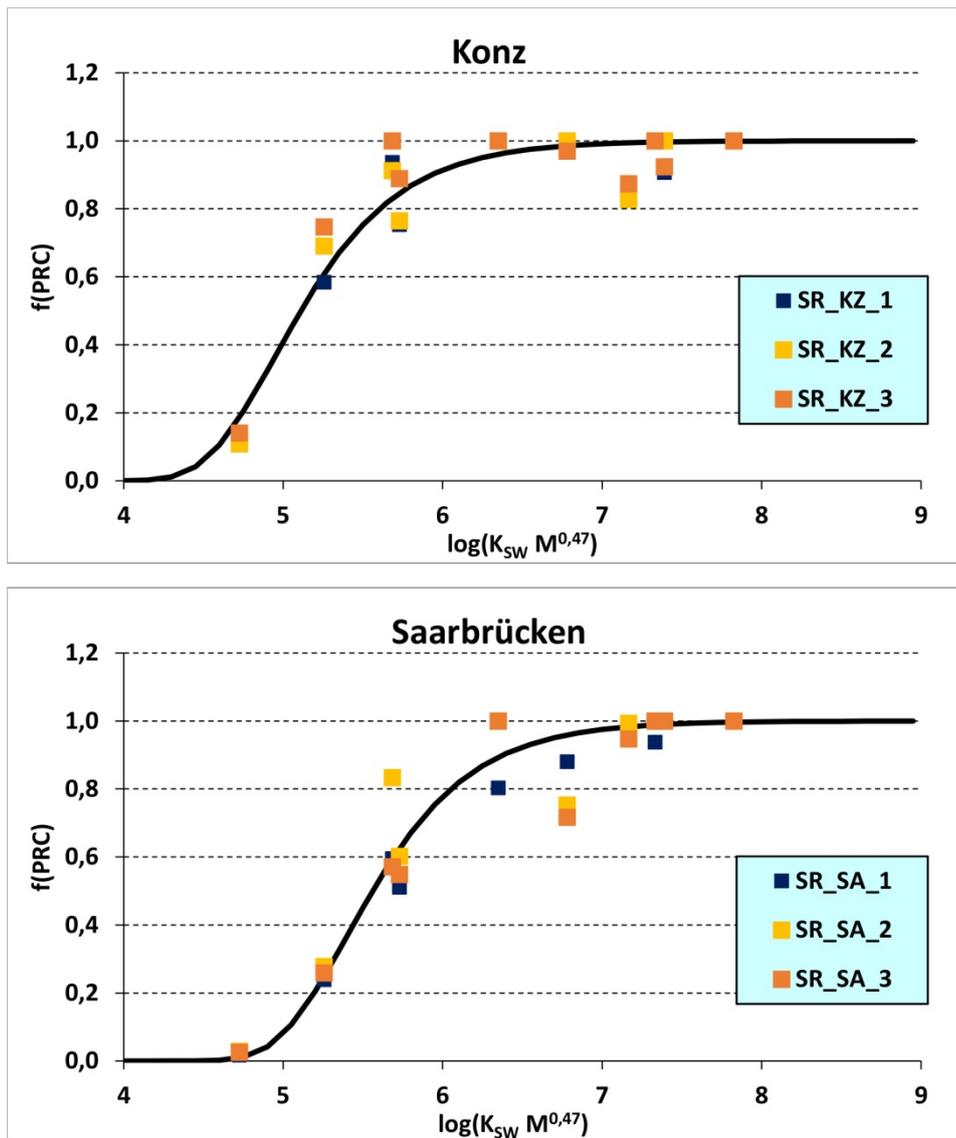
Tabelle 6: Sammelraten berechnet für eine Modellsubstanz mit einer molaren Masse von  $300 \text{ g mol}^{-1}$  ( $R_s(300)$ ) in  $\text{L Tag}^{-1}$  an den verschiedenen Standorten

Standort	$R_s(300)$ ( $\text{L Tag}^{-1}$ )	
	Mittelwert	Standardabweichung
Blies, Reinheim	9,32	1,69
Güdingen	4,54	0,18
Kläranlage	4,9	0,96
Saarbrücken	4,8	1,02
Völklingen	3,81	0,33
Lisdorf	7,08	0,03
Prims, Dillingen	6,48	2,18
Rehlingen	3,44	0,83
Mettlach	2,88	0,54
Schoden	5,51	1,43
Konz	1,72	0,21
Mosel, Trier	5,75	1,03

Aufgelistet sind Sammelraten ( $R_s(300)$ ) in  $\text{L Tag}^{-1}$  für die Standorte der Probennahmekampagnen in 2015 in der Saar, den Nebenflüssen der Saar und in der Mosel bei Trier. Die Sammelraten sind arithmetische Mittelwerte  $\pm$  Standardabweichungen aus sechs ( $n = 6$ ; Rehlingen), fünf ( $n = 5$ ; Prims/Dillingen) bzw. drei Replikaten ( $n = 3$ , alle anderen Standorte).

Die niedrigste Sammelrate mit  $1,7 \text{ L Tag}^{-1}$  für eine Modellsubstanz mit einer molaren Masse von  $300 \text{ g mol}^{-1}$  wurde in Konz unmittelbar vor der Mündung der Saar in die Mosel gemessen. Die niedrige relative Standardabweichung impliziert, dass die Bestimmung der Sammelrate an diesem Standort recht präzise ist. Betrachtet man jedoch die Originaldaten, also den verbliebenen Anteil an PRC in den Proben, so zeigt sich, dass nur zwei PRC Werte zwischen  $0,2$  und  $0,8$  aufwiesen, welches einer Konzentrationsabnahme in den Silikonstreifen während der Exposition zwischen  $20$  und  $80 \%$  entspricht (siehe Abbildung 21). Dieser Bereich ist jedoch maßgebend für die Ermittlung der  $R_s$ , so dass die anhand der *in situ* Kalibrierung berechneten Sammelraten für den Standort Konz unpräzise sind. Eine längere Expositionszeit der Passivsammler wäre an diesem Standort vermutlich angeraten gewesen. Im Gegensatz dazu zeigten vier PRC an der Staustufe Saarbrücken eine deutliche Abnahme in den Silikonstreifen. Da die Fließgeschwindigkeit mit  $0,2 \text{ km h}^{-1}$  an beiden Standorten vergleichbar war, ist unklar, wodurch die geringe Abnahme der PRC in den Silikonstreifen während der Exposition in Konz bedingt war.

Abbildung 21: Verbliebener Anteil an PRC ( $f(\text{PRC})$ ) auf den Silikonstreifen als Funktion von  $\log(K_{\text{sw}} M^{0,47})$



Dargestellt sind die drei Replikate der PRC an den Standorten Konz (oben) und Saarbrücken/Staufufe (unten). An beiden Standorten wurden jeweils drei Proben fünf Wochen exponiert. Die Quadrate stellen die Werte für die einzelnen PRC dar, wobei die verschiedenen Farben die Replikate symbolisieren. Die schwarze Linie ist jeweils das Ergebnis der nicht-linearen Regression. Quelle: eigene Darstellung, BfG

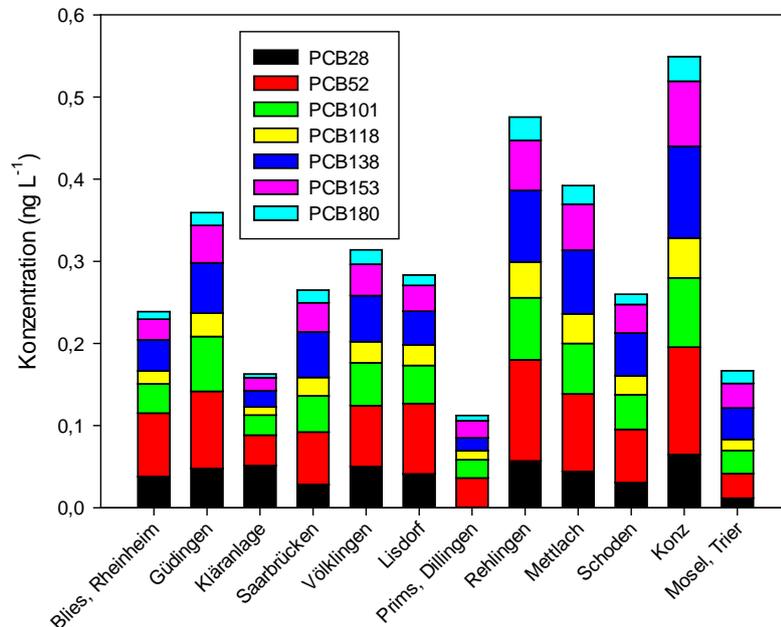
## 6.2.2 Zeitgemittelte Schadstoffkonzentrationen ( $C_{\text{TWA}}$ )

### 6.2.2.1 PCB

Die  $C_{\text{TWA}}$  der Summe der 7 Indikator-PCB sind in Abbildung 22 dargestellt. Die Werte waren mit 0,16 bis 0,55 ng L<sup>-1</sup> im gesamten Untersuchungsgebiet recht ähnlich. Der hohe Wert für die Summe der 7 Indikator-PCB in Konz von 0,55 ng L<sup>-1</sup> resultiert vermutlich aus der zu niedrigen Sammelrate an diesem Standort, wie bereits im Kapitel 6.2.1 diskutiert wurde. Die Abbildung 22 zeigt auch, dass sich das Profil der 7-Indikator-PCB an den untersuchten Standorten kaum voneinander unterschied. Ausschließlich im Kläranlagenablauf war der Anteil des PCB 28 an der Gesamtkonzentration der 7 Indikator-PCB relativ hoch. An allen Standorten lagen die Konzentrationen für die einzelnen PCB-Kongenere unter der jeweiligen Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm von 0,5 ng L<sup>-1</sup> zur Bewer-

tung des ökologischen Zustands bzw. des ökologischen Potentials von Oberflächengewässern (siehe Anlage 25), welche sich allerdings auf die Konzentration in der gesamten Wasserprobe bezieht.

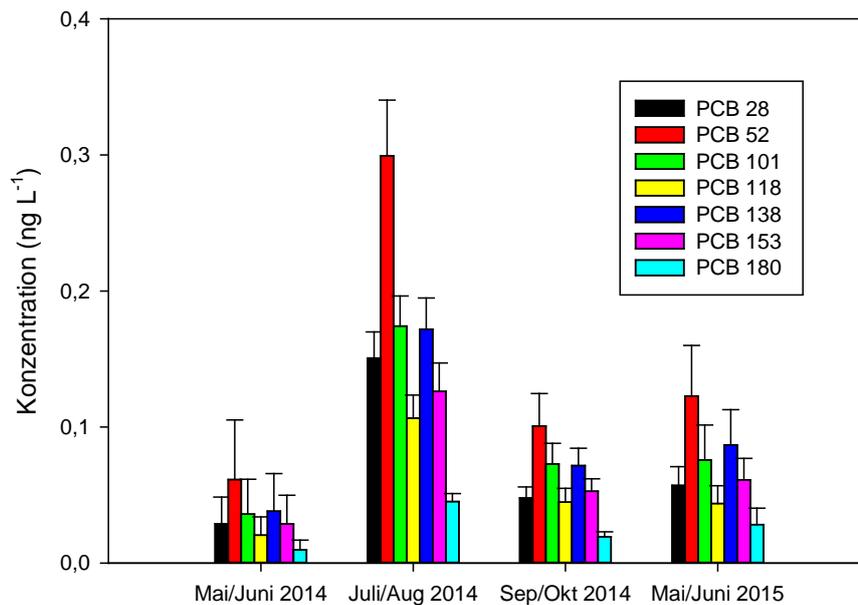
Abbildung 22: PCB-Konzentrationen entlang der Saar



Dargestellt sind die zeitgemittelten PCB-Konzentrationen ( $C_{TWA}$ ; Summe 7 Indikator-PCB) in  $\text{ng L}^{-1}$  entlang der Saar, die mittels Passivsammlern bestimmt wurden. Für jeden Standort wurde jeweils die arithmetisch gemittelte Konzentration eines Analyten aus fünf ( $n = 5$ , Prims/Dillingen), sechs ( $n = 6$ ; Rehlingen) bzw. drei Replikaten ( $n = 3$ ; alle anderen Standorte) berechnet und alle Analyten eines Standortes aufsummiert. Die Konzentrationen in Konz sind aufgrund von Unsicherheiten bei der Bestimmung der Sammelrate ungenau (siehe Kapitel 6.2.1). Quelle: eigene Darstellung, BfG

Die in Rehlingen gemessene Konzentration der Summe der 7 Indikator-PCB ( $0,48 \text{ ng L}^{-1}$ ) stimmte mit der im gleichen Zeitraum in 2014 ermittelten Konzentration und den Ergebnissen der Herbstmessungen in 2015 gut überein. Lediglich in der Kampagne Juli/August 2014 waren die PCB-Werte deutlich höher, wie bereits in Kapitel 5.2.5 diskutiert wurde (Abbildung 23).

Abbildung 23: PCB-Konzentrationen in Rehlingen an der Saar



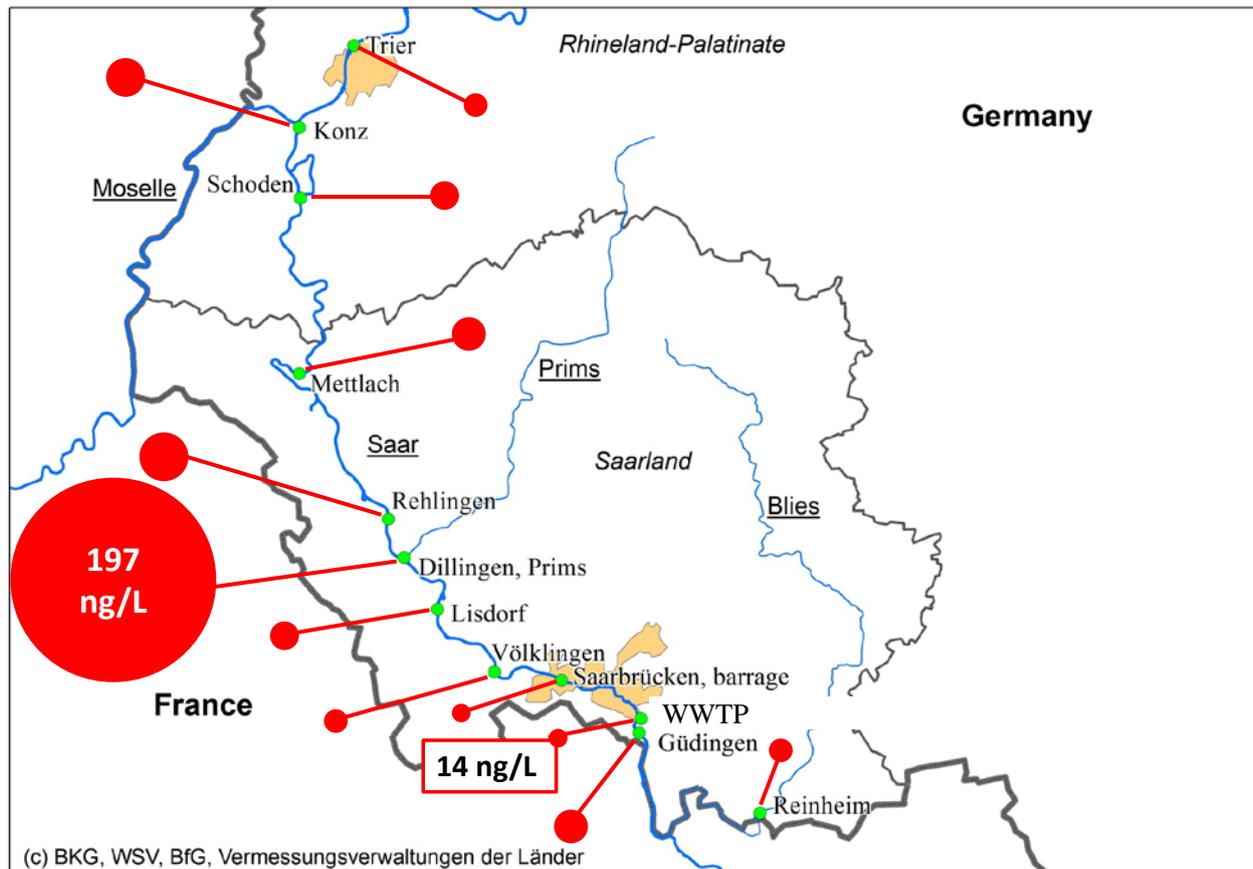
Mit Passivsammlern gemessene zeitgemittelte PCB-Konzentrationen in  $\text{ng L}^{-1}$  in den verschiedenen Probenahmeaktionen in 2014 und 2015. Dargestellt sind arithmetische Mittelwerte  $\pm$  Standardabweichungen von drei Replikaten ( $n = 3$ ) in 2014 bzw. sechs Replikaten ( $n = 6$ ) in 2015. Quelle: eigene Darstellung, BfG

#### 6.2.2.2 PAK

In Abbildung 25 sind die  $C_{TWA}$  der Summe von 15 EPA-PAK entlang der Saar dargestellt. Naphthalin war die einzige Substanz, die höhere Standardabweichungen und Blindwerte sowie geringe Wiederfindungsraten bei der Messung aufwies. So betrug die Naphthalin-Konzentration in den Feldkontrollen gemittelt über alle mitgeführten Feldkontrollen ca. 35 % der Konzentration in den exponierten Sammlern. Bei allen anderen PAK waren die in den Feldkontrollen gemessenen Konzentrationen  $< 5\%$  (Kapitel 7.2.4). Naphthalin wurde daher nicht ausgewertet und bei der Berechnung der Konzentration der Summe der U.S. EPA-PAK nicht berücksichtigt.

Insgesamt betrug die Konzentration der Summe der 15 EPA-PAK zwischen 14 im Kläranlagenablauf und 197  $\text{ng L}^{-1}$  in der Prims/Dillingen. Die PAK-Konzentrationen waren in der Prims/Dillingen um mehr als das Fünffache höher als an den anderen Standorten. Unterhalb der Primsmündung in der Saar, am Standort Rehlingen, waren die PAK-Konzentration mit 43  $\text{ng L}^{-1}$  auch noch deutlich höher als im oberen Abschnitt der Saar mit max. 31  $\text{ng L}^{-1}$  in Güdigen.

Abbildung 24: Konzentrationen von PAK entlang der Saar

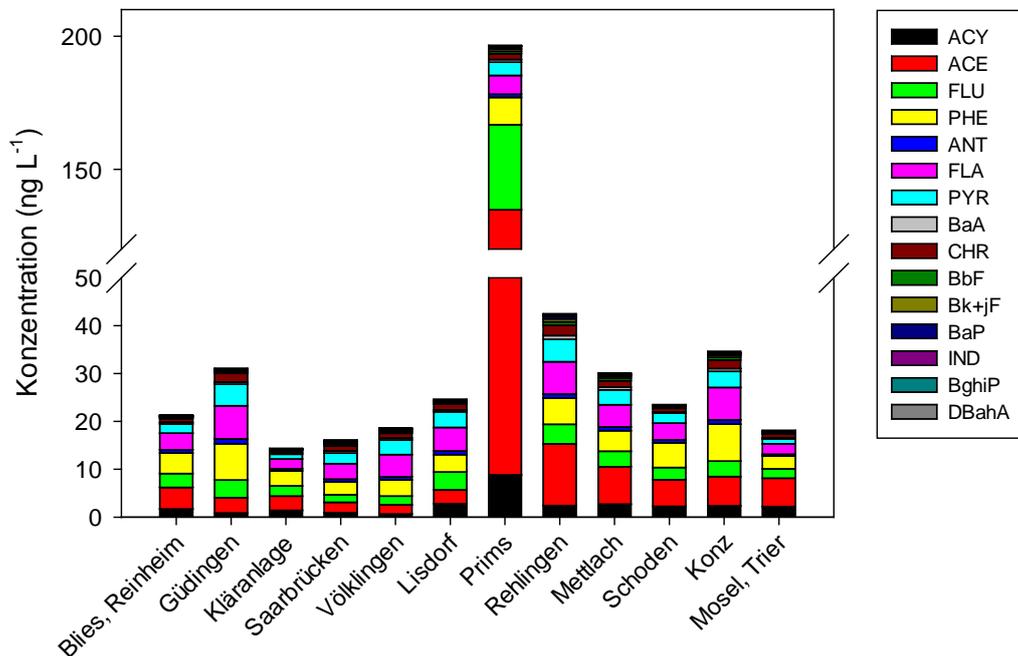


Dargestellt sind die zeitgemittelten Konzentrationen ( $C_{TWA}$ ) der Summe von 15 EPA-PAK (ohne Naphthalin) in  $\text{ng L}^{-1}$  in der Saar, deren Nebenflüssen, Blies und Prims, und in der Mosel bei Trier, die mit den Passivsammlern bestimmt wurden. Für jeden Standort wurde jeweils die arithmetisch gemittelte Konzentration eines Analyten aus fünf (Prims/Dillingen,  $n = 5$ ), sechs (Rehlingen,  $n = 6$ ) bzw. drei Replikaten (alle anderen Standorte,  $n = 3$ ) für alle Analyten eines Standortes aufsummiert. Die Größe der roten Punkte ist proportional zur PAK-Konzentration an diesem Standort. Die Konzentrationen in Konz sind aufgrund von Unsicherheiten bei der Bestimmung der Sammelrate ungenau (siehe Kapitel 6.2.1). Quelle: eigene Darstellung, BfG

In der Abbildung 25 ist erkennbar, dass die Zunahme der PAK-Gesamtkonzentrationen in Dillingen auf die Zunahme an Acenaphthylen, Acenaphthen und Fluoren zurückzuführen ist. So waren die mittleren Konzentrationen dieser drei PAK mit 125 (ACE), 32 (FLU) und 10 (PHE)  $\text{ng L}^{-1}$  um mindestens das 10-, 8- bzw. 2-fache höher als an allen anderen Standorten. Ein Stahlproduzent, der seinen Produktionsstandort direkt oberhalb der Probennahmestelle an der Prims hat, könnte die Quelle für die hohe PAK-Belastung sein.

Am Standort Prims/Dillingen wurde auf Grund der geringen Wassertiefe eine alternative Ausbringvorrichtung (Metallstäbe) verwendet. Dadurch kam es zu einem größeren räumlichen Abstand der einzelnen Silikonstreifen im Vergleich zu den sonst verwendeten Körben. Zusätzlich resultierte aus der geringen Wassertiefe, dass die unteren Silikonstreifen sich sehr nah am Sediment befanden und die oberen unter Umständen nicht durchgehend mit Wasser bedeckt waren. Somit kam es zu einer höheren Variation der Messdaten (6 Replikate). Eine als Ausreißer identifizierte Probe wurde bei der Berechnung der Mittelwerte nicht berücksichtigt.

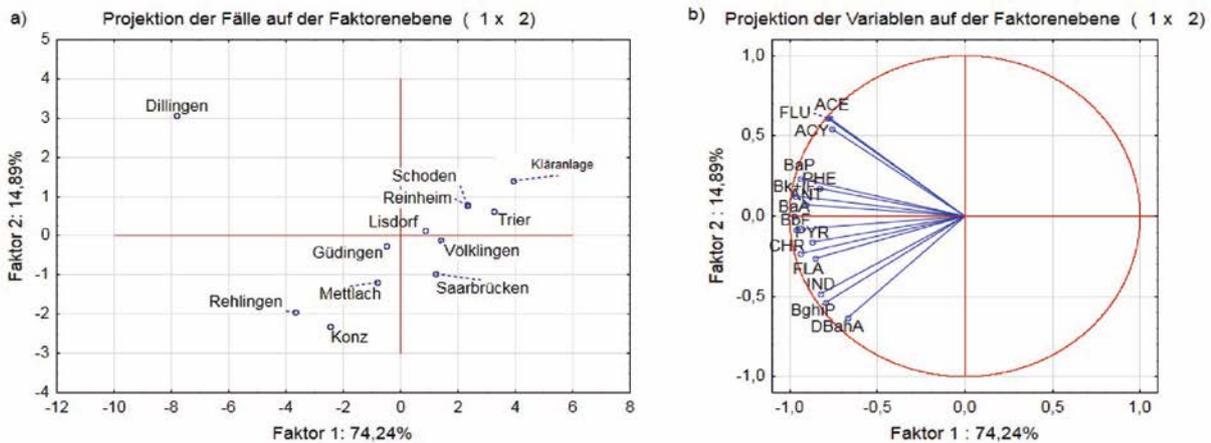
Abbildung 25: Konzentration von PAK entlang der Saar



Dargestellt sind die zeitgemittelten Konzentrationen ( $C_{TWA}$ ) von insgesamt 15 EPA PAK in  $\text{ng L}^{-1}$  entlang der Saar, in deren Nebenflüssen, Blies und Prims, und in der Mosel bei Trier, die mittels Passivsammlern bestimmt wurden. Für jeden Standort wurde jeweils die arithmetisch gemittelte Konzentration eines Analyten aus fünf (Prims/Dillingen,  $n = 5$ ) bzw. sechs (Rehlingen,  $n = 6$ ) bzw. drei Replikaten (alle anderen Standorte,  $n = 3$ ) berechnet und für alle Analyten eines Standortes aufsummiert. Die Konzentrationen in Konz sind aufgrund von Unsicherheiten bei der Bestimmung der Sammelrate ungenau (siehe Kapitel 6.2.1). Quelle: eigene Darstellung, BfG

Auch die Hauptkomponentenanalyse der PAK-Konzentrationen in der Saar und ihrer Nebenflüsse (Abbildung 26) veranschaulicht deutlich, dass sich der Standort Prims/Dillingen von allen anderen Probennahmestellen unterschied. In Abbildung 26 a befinden sich die Standorte Dillingen, Rehlingen und Konz mit den höchsten PAK-Konzentrationen am weitesten links, wobei die erhöhten Werte in Konz mit den Unsicherheiten bei der Bestimmung der Sammelrate verbunden sind, und die Standorte Kläranlagenablauf und Mosel/Trier mit den niedrigsten PAK-Konzentrationen am weitesten rechts der vertikalen Achse. Durch die hohen Konzentrationen an Acenaphthylen, Acenaphthen und Fluoren (oberhalb der horizontalen Achse in Abbildung 26 b) unterschied sich der Standort Prims/Dillingen auch von dem in Fließrichtung der Saar folgenden Standort Rehlingen. Das PAK-Profil der Prims/Dillingen bleibt aber auch in Rehlingen noch erkennbar.

Abbildung 26: Hauptkomponentenanalyse der PAK-Konzentrationen



Die Faktoren 1 und 2 erklären 74 bzw. 15 % der Gesamtvarianz des Datensatzes. In a) ist die Projektion der Fälle (Probennahmestandorte) und in b) die Projektion der Variablen (PAK) dargestellt. Quelle: eigene Darstellung, BfG

Die Bestimmungsgrenzen für die Analyse von PAK in Wasserproben liegen im einstelligen ng/L-Bereich (siehe Kapitel 8) und damit um etwa den Faktor 10 höher als die Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm (JD-UQN) für Benzo[a]pyren ( $0,17 \text{ ng L}^{-1}$ ). Die hohe Belastung in Prims/Dillingen hätte jedoch prinzipiell auch mittels konventioneller Analytik bestimmt werden können.

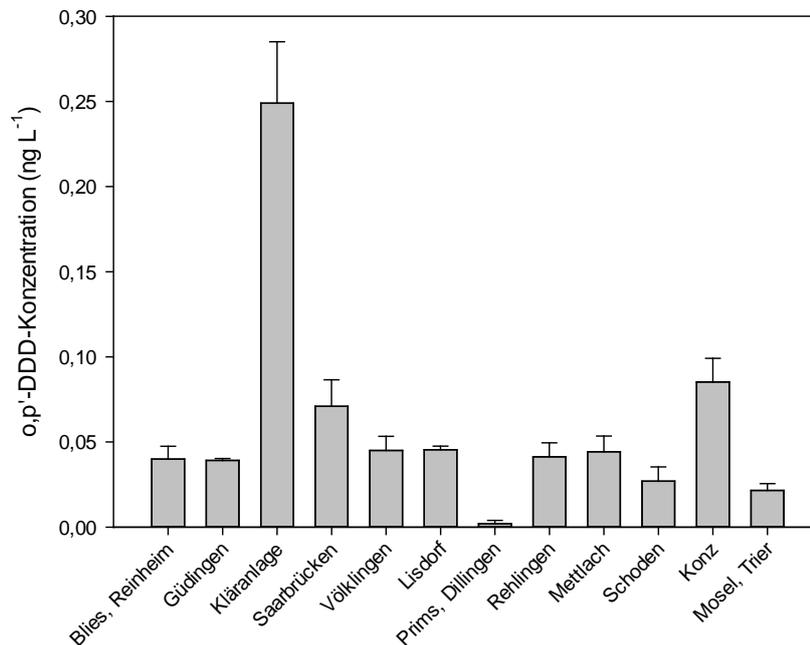
Die  $C_{TWA}$  von Fluoranthen und Benzo[a]pyren werden in Kapitel 9 mit JD-UQN dieser Stoffe in der Wasserphase verglichen.

### 6.2.2.3 DDT und seine Metabolite

Die Konzentrationen von DDT und seinen Metaboliten waren im Untersuchungsgebiet meist  $< 0,1 \text{ ng L}^{-1}$ . Allerdings war die Konzentration von o,p'-DDD mit  $0,25 \text{ ng L}^{-1}$  im Kläranlagenablauf um den Faktor fünf höher als an den anderen Standorten (Abbildung 27). Die niedrigste o,p'-DDD-Konzentration wurde mit  $0,001 \text{ ng L}^{-1}$  in Prims/Dillingen gemessen.

o,p'-DDD wird unter der Bezeichnung Mitotan als Wirkstoff in Arzneimitteln eingesetzt. In der Humanmedizin werden mit Mitotan nichtoperable Nebennierenrindenzinome behandelt, während es in der Veterinärmedizin zur Therapie des Cushing-Syndroms eingesetzt wird. Möglicherweise gelangte o,p'-DDD über kommunale bzw. im speziellen Fall über Krankenhausabwässer in die Kläranlage. Die Gesamtkonzentration von DDT und seinen Metaboliten war mit max.  $0,29 \text{ ng L}^{-1}$  stets deutlich unterhalb der JD-UQN von  $25 \text{ ng L}^{-1}$ , die für die Bewertung des chemischen Zustandes von Oberflächengewässern herangezogen wird.

Abbildung 27: Konzentration von Mitotan entlang der Saar



Dargestellt sind die zeitgemittelten Konzentrationen in der Saar, in deren Nebenflüssen, Blies und der Prims, und in der Mosel bei Trier. Die Werte sind jeweils arithmetische Mittelwerte  $\pm$  Standardabweichungen aus fünf ( $n = 5$ , Prims/Dillingen), sechs ( $n = 6$ , Rehlingen) und drei Replikaten ( $n = 3$ , alle anderen Standorte). Die o,p'-DDD-Konzentration in Konz ist aufgrund von Unsicherheiten bei der Bestimmung der Sammelrate ungenau (siehe Kapitel 6.2.1). Quelle: eigene Darstellung, BfG

#### 6.2.2.4 PBDE

Von den sechs untersuchten PBDE-Kongeneren wurden vier (BDE 28, 47, 99, 100) in allen Proben quantifiziert, während die beiden hexabromierten Kongenere BDE 154 und 153 in keiner der Proben detektiert werden konnten. In den Passivsammlern, die in Prims/Dillingen und Saale/Wettin ausgebracht worden waren, konnte das BDE 28 nicht bestimmt werden. Die Bestimmungsgrenzen lagen für die PBDE-Kongenere bei  $0,01 \text{ pg } \mu\text{L}^{-1}$ .

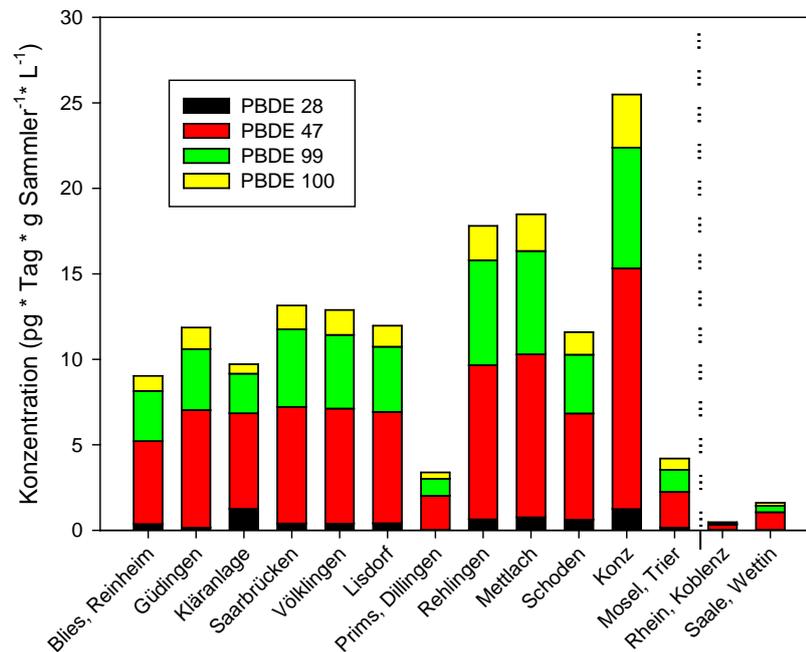
Da für die PBDE-Kongenere keine Sammler-Wasser-Verteilungskoeffizienten ( $K_{sw}$ ) vorliegen, konnten keine  $C_{TWA}$  in der Wasserphase bestimmt werden. Vergleicht man Analytkonzentrationen im Polymer des Sammlers, werden standortspezifische Unterschiede in der Sammelrate der Passivsammler nicht berücksichtigt. Daher wurden für jeden Standort die Konzentrationen des PBDE-Kongeners im Polymer des Sammlers mit standortspezifischen Sammelraten für das jeweilige PBDE-Kongener dividiert (Abbildung 28). Auf diese Weise können die Analytkonzentrationen an den verschiedenen Standorten verglichen werden. Beachtet werden muss jedoch, dass das PBDE-Profil in der Wasserphase nicht dem ermittelten Muster in den Silikonstreifen entspricht. So waren aufgrund der Hydrophobizität der Analyten die wässrigen Konzentrationen von PBDE 28 wahrscheinlich an allen Standorten höher und die des PBDE 100 niedriger als dargestellt.

Die Abbildung 28 zeigt, dass die PBDE-Konzentrationen in der Saar und der Mosel etwa um den Faktor 10 höher waren als im Rhein/Koblenz und in der Saale/Wettin. Fliedner et al. (2016) haben in Brassens aus deutschen Fließgewässern ebenfalls die höchsten PBDE-Konzentrationen in der Saar gefunden. Die Autoren vermuten eine industrielle Punktquelle mit Änderungen in der Produktion im Gebiet um Saarbrücken, Völklingen und Dillingen. In dieser Studie wurden in der Saar die höchsten

Werte in Konz bestimmt. Dies ist allerdings wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die mit den PRC ermittelten Sammelraten an diesem Standort fehlerhaft waren (siehe Kapitel 6.2.1). Im Flusseinzugsgebiet der Saar wurden die niedrigsten PBDE-Konzentrationen in Prims/Dillingen detektiert, sodass ein Eintrag von PBDE über die Prims in die Saar ausgeschlossen werden kann. Mit Ausnahme von Prims/Dillingen war die PBDE-Konzentration in der Saar relativ konstant, wobei die Werte im Abschnitt von Güdingen bis Lisdorf tendenziell etwas niedriger waren als flussabwärts zwischen Rehlingen bis Konz. Da die Werte in Schoden auf demselben Niveau lagen wie im Abschnitt der Saar von Güdingen bis Lisdorf, gibt es jedoch in dieser Studie keine Hinweise auf eine Punktquelle von PBDE in der Wasserphase im deutschen Abschnitt der Saar unterhalb von Güdingen. Auch gibt das PBDE-Profil keinen Aufschluss über mögliche PBDE-Einträge, da dieses an allen Standorten im Flusseinzugsgebiet der Saar recht ähnlich war. Da in Reinheim/Blies, vor Güdingen bzw. dem ersten Probenahmestandort im deutschen Abschnitt der Saar, die Summe aus vier PBDE-Kongeneren mit etwa  $8 \text{ pg Tag g Sammler}^{-1} \text{ L}^{-1}$  und das PBDE-Profil dem in der Saar sehr ähnlich waren, ist ein Eintrag von PBDE über die Blies in den deutschen Abschnitt der Saar nicht auszuschließen. Die Blies ist auf 16 km Länge Grenzfluss zwischen Frankreich und Deutschland und fließt in der Grenzstadt Saargemünd in die Saar.

Die Ursachen für diese unterschiedlichen Befunde in Brassens und Passivsammlern könnten darauf zurückzuführen sein, dass die Anreicherung von HOC in Brassens aufgrund deren benthischen Lebensweise eng mit der Schadstoffbelastung der Sedimente verknüpft ist (Schäfer et al. 2015a) und weniger mit frei gelösten Konzentrationen in der Wasserphase. Auffällig ist, dass BDE 47 sowohl in den Passivsammlern (diese Studie) wie auch im Muskelgewebe von Brassens (Fliedner et al. 2016) das dominierende PBDE-Kongener ist. Bei der Analyse von Sedimenten des Rheins, der Elbe und der Saar, konnten Stiehl et al. (2008) auch deutlich erhöhte PBDE-Konzentrationen in der Saar zeigen. Hierbei wurden die Standorte Güdingen und Rehlingen untersucht. Güdingen wies Konzentrationen um den Faktor 3 bis 15-fach höher im Vergleich zu Rhein und Elbe auf und Rehlingen um den Faktor 20 bis 100. Dominierende Kongenere waren dabei BDE 47 und 99, welche den technischen Pentamix widerspiegeln. Dies bestätigt die Ergebnisse dieser Studie mit erhöhten PBDE-Konzentrationen in der Saar im Vergleich zu anderen Fließgewässern und bekräftigt zusätzlich die Hypothese der Anreicherung der PBDE in Brassens über die Sedimente. Des Weiteren wird die Zunahme der PBDE-Konzentrationen in der Saar ab dem Standort Rehlingen bestätigt. Eine detailliertere Untersuchung von PBDE in Sedimenten der Saar und deren wichtigsten Nebenflüsse könnten weitere Aufschlüsse liefern.

Abbildung 28: Konzentrationen von PBDE in verschiedenen Fließgewässern



Dargestellt sind mit standortspezifischen Sammelraten normierte PBDE-Konzentrationen in den Passivsammlern in  $\text{pg Tag g Sammler}^{-1} \text{L}^{-1}$  in der Saar, den Nebenflüssen, Blies und Prims, und der Mosel bei Trier, wobei der Pfeil die Fließrichtung der Saar angibt. Rechts von der gestrichelten Linie sind zum Vergleich Werte vom Rhein/Koblenz und der Saale/Wettin dargestellt. Für jeden Standort wurde jeweils die arithmetisch gemittelte Konzentration eines Analyten aus mind. drei Replikaten ( $n = 3$ ) berechnet und für alle Analyten eines Standortes aufsummiert. In Prims/Dillingen und Saale/Wettin lag die Konzentration des PBDE 28 unter der Bestimmungsgrenze. Die Konzentrationen in Konz sind aufgrund von Unsicherheiten bei der Bestimmung der Sammelrate ungenau. Quelle: eigene Darstellung, BfG

Insgesamt waren die in den Passivsammlern gemessenen PBDE-Konzentrationen (in  $\mu\text{g/kg}$  Silikon) im Vergleich mit den anderen Zielanalyten sehr gering. So lagen die Konzentrationen des PBDE 47 in den Passivsammlern ( $\text{pg g}^{-1}$  Sammler) etwa um den Faktor 10 niedriger als die Konzentrationen einzelner PCB-Kongenerne.

Bei der Anwendung der Passivsammler für das Monitoring von PBDE gab es eine Reihe von Problemen, daher sind die hier dargestellten Ergebnisse unsicher. So war die Beladungseffizienz mit fluorierten PBDE sehr gering. Da diese ein sehr hohes  $\log K_{ow}$  haben, müssten diese eigentlich sehr gut im Silikon absorbieren. Denkbar ist ein Photoabbau der Substanzen während des Beladungsvorgangs, so dass nur ein geringer Anteil der Analyten tatsächlich in das Silikon diffundiert ist. Des Weiteren wiesen die Passivsammler der Standorte Blies/Reinheim und Kläranlagenablauf deutlich höhere Konzentration an fluorierten PBDE auf als die Fabrikationskontrollen.

## 7 Qualitätssicherung und Validierung

### 7.1 Qualitätssicherung beim Einsatz von Passivsammlern

Wie bei anderen Analyse- und Probenahmeverfahren müssen auch bei der Anwendung von Passivsammlern geeignete Maßnahmen zur Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle ergriffen werden. Dies schließt die Verwendung verschiedener Typen von Kontrollsammlern, die Bestimmung von Wiederfindungsraten sowie Bestimmungs- und Nachweisgrenzen, die Analyse zertifizierter Referenzsubstanzen ein.

renzmaterialien und die Teilnahme an Ringversuchen ein (Booij et al. 2016). Qualitätssichernde Maßnahmen sind gemäß DIN EN ISO (2011) für den gesamten in Abbildung 5 (siehe Kapitel 3) dargestellten Prozessablauf zur Anwendung von Passivsammlern einschließlich der Vorbereitung, Exposition und Analyse der Passivsammler sowie der Datenauswertung durchzuführen.

### 7.1.1 Validierung passiver Probennahmeverfahren

Die üblichen Verfahren der Validierung von chemisch-analytischen Verfahren sind auf Passivsammler nur bedingt anwendbar (Ermittlung von Verfahrenskenndaten wie Richtigkeit, Präzision, Nachweis-/Bestimmungsgrenze, Arbeitsbereich, Robustheit, Messunsicherheit).

Die Übereinstimmung von Passivsammlerdaten kann durch Vergleiche verschiedener Passivsammler bewertet werden, die alle vergleichbare Werte erzielen sollten (Booij et al. 2016). Solche Vergleichsuntersuchungen wurden in den vergangenen Jahren vermehrt durchgeführt und zeigen prinzipiell gute Übereinstimmungen. So haben Fernandez et al. (2012) beim Einsatz vom Polyethylenstreifen und SPME-Fasern an einem hochkontaminierten marinen Standort eine gute Übereinstimmung von DDT-Metabolit-Konzentrationen gefunden. In einer anderen Studie, in der drei verschiedene Passivsammler für HOC verglichen wurden, waren die mittels Polyethylensammlern gemessenen  $C_{\text{frei}}$  von PAK um den Faktor drei niedriger und die PCB um den Faktor drei höher als die mit Polyoxymethylensammlern bestimmten Konzentrationen (Perron et al. 2013). In einer Laborstudie mit fünf verschiedenen Passivsammlern für das Monitoring von PCB im Wasser haben Jacquet et al. (2014) mit Ausnahme des Chemcatchers® eine gute Übereinstimmung der  $C_{\text{TWA}}$  gefunden. Diese wichen maximal um einen Faktor von drei von den nominellen Konzentrationen ab.

Laborvergleiche zeigen, dass die Variabilität von Passivsammlerdaten durch die Standardisierung von Methoden zur Bestimmung der  $R_s$ , die Verbesserung analytischer Methoden und die Verwendung einvernehmlicher  $K_{\text{sw}}$  deutlich reduziert werden können (Booij et al. 2016). So lassen die Ergebnisse zweier Laborvergleiche zur passiven Probennahme von HOC den Schluss zu, dass die passive Probennahme vergleichbare und reproduzierbare Ergebnisse liefert. Hier lag die Variabilität bei Konzentrationen von ca. 100 ng g Silikon<sup>-1</sup> bei ca. 20 % und bei 0,01 ng g Silikon<sup>-1</sup> bei 100 %. Die PRC Analysen ergab Sammelraten mit Standardabweichungen von 18 bis 30 % zwischen den Laboren (Booij et al. 2017). Die chemische Analyse der Passivsammler und die Bestimmung von  $R_s$  sollte jedoch noch verbessert werden (Smedes 2012 und Smedes et al. 2007 in Booij et al. 2016). Die Autoren einer weiteren Studie mit 24 teilnehmenden Laboren plädieren ebenfalls für eine Harmonisierung der Anwendungspraxis von Passivsammlern (Miège et al. 2012).

### 7.1.2 Vergleichbarkeit von konventioneller und passiver Probenahme

Passivsammleruntersuchungen können nicht ohne weiteres mit konventionellen Methoden für die Analyse von HOC in Gewässern oder Wasserproben verglichen werden. Wie bereits in Kapitel 2.2 beschrieben, werden mit Passivsammlern in der Regel nur die frei gelösten Schadstoffkonzentrationen bestimmt, während bei der konventionellen Analyse von Wasserschöpfproben die frei gelöste und die gebundenen Schadstoffkonzentrationen (Gesamtkonzentration) gemessen werden. Darüber hinaus liefern Passivsammler, die im kinetischen Modus betrieben werden, zeit-integrierte Informationen über Gewässerbelastungen. Diese Zeitintegration bietet den Vorteil, dass die passive Probenahme weniger sensitiv gegenüber kurzzeitigen Konzentrationsänderungen ist als die Untersuchung von Stichproben. Ein weiteres Problem bei der Vergleichbarkeit von Passivsammlerdaten mit der konventionellen Analytik von Wasserproben ist, dass die Sorption von Schadstoffen an Oberflächen bei konventionellen Filtrations- und Extraktionsmethoden zu unpräzisen Messergebnissen führen kann (siehe Kapitel 8, Booij et al. 2016, Kraus et al. 2015).

Dennoch stimmen Daten passiver Probennahmetechniken häufig innerhalb eines Faktors von 3 mit Ergebnissen von Stichproben überein (Booij et al. 2016). Bei der Untersuchung von Dibenzodioxinen und -furanen mittels Gleichgewichtssammlern wichen die  $C_{\text{frei}}$  um weniger als eine Größenordnung

von Daten ab, die mit konventioneller „aktiver“ Probennahme der Wasserphase erhoben wurden (Cornelissen et al. 2010). Allerdings können mit der konventionellen Analytik die niedrigen Konzentrationen von HOC in Gewässern, wie in Vergleichsuntersuchungen im Rahmen dieses Projektes gezeigt (siehe Kapitel 8), häufig gar nicht quantifiziert werden.

## 7.2 Qualitätssicherung im Projekt

Im Rahmen dieses Projektes wurden regelmäßig qualitätssichernde Maßnahmen durchgeführt, die nachfolgend beschrieben werden.

### 7.2.1 Bestimmungsgrenzen

Die Bestimmungsgrenzen für die  $C_{TWA}$  sind von mehreren Faktoren abhängig: Zum einen werden sie durch die Randparameter wie Masse der Sammelphase und Expositionsdauer beeinflusst. Diese Parameter wurden aber weitestgehend konstant gehalten, so dass deren Einfluss minimal war. Zum anderen spielt die  $R_s$  eine sehr große Rolle für die Bestimmungsgrenze. In Abhängigkeit von Parametern wie Fließgeschwindigkeit, Temperatur und Biofouling können  $R_s$  variieren und dadurch die aktuelle Bestimmungsgrenze beeinflussen. Da  $R_s$  zusätzlich auch analyt- bzw. molmassenabhängig sind, wirken sich veränderte Bedingungen unterschiedlich stark auf die Bestimmungsgrenzen der jeweiligen Analyten aus. Jeder Analyt besitzt folglich eine andere Bestimmungsgrenze. Zusätzlich können die Bestimmungsgrenzen auch von der aktuellen Geräteperformance der GC-MS/MS beeinflusst werden. So können beispielsweise Bestimmungsgrenzen im dreistelligen fg/L-Bereich erreicht werden, während diese für andere Analyten bis zu ca.  $100 \text{ ng L}^{-1}$  betragen kann. In einigen Fällen konnten DDT und seine Metabolite nicht quantifiziert werden.

Für PCB 138 wurden beispielhaft Bestimmungsgrenzen berechnet: Bei einer Silikonmasse von 10 g, einer Expositionszeit von 35 Tagen und einer Bestimmungsgrenze von  $0,5 \text{ pg } \mu\text{l}^{-1}$  im Extrakt an der GC-MS/MS mit einer Sammelrate von  $3,1 \text{ L d}^{-1}$  liegt die Bestimmungsgrenze der Methode bei  $1 \text{ ng L}^{-1}$ .

Im Rahmen des Projektes lagen die Bestimmungsgrenzen bei den PAK zwischen ca.  $0,14 \text{ ng L}^{-1}$  für das Acenaphthylene und  $0,28 \text{ ng L}^{-1}$  für das Benzo[g,h,i]perylen, für alle PCB bei ca.  $0,03 \text{ ng L}^{-1}$  und für DDT und seine Metabolite bei ca.  $0,28 \text{ ng L}^{-1}$ . Dabei schwankten die Bestimmungsgrenzen von der minimalen ( $R_s(300) = 2,4 \text{ L d}^{-1}$ ) bis zur maximalen ( $R_s(300) = 164,3 \text{ L d}^{-1}$ ) Sammelrate im Projekt um weniger als 2 %.

### 7.2.2 Relative Standardabweichungen

Während des Projektes wurden an jeder Probennahmestelle pro Kampagne mindestens drei Replikate exponiert. Die anhand von Replikaten ermittelten relativen Standardabweichungen der  $C_{TWA}$  sind für alle Zielanalyten in

Tabelle 7 aufgeführt. Die relativen Standardabweichungen lagen bei den PAK meistens zwischen 10 und 25 %, bei den PCB zwischen 20 und 30 %, bei den DDT-Isomeren bis ca. 45 % und bei deren Metaboliten zwischen 20 und 30 %. Die hohen relativen Standardabweichungen des o,p'-DDT sind auf höhere Messunsicherheiten in niedrigen Konzentrationen nahe der Bestimmungsgrenze zurückzuführen, die an den untersuchten Standorten gemessen wurden.

Hohe relative Standardabweichungen wurden besonders in einer der ersten Probennahmekampagnen und an Standorten mit sehr geringer Schadstoffbelastung beobachtet. Im Laufe des Projektes nahmen infolge der Optimierung der Vorgehensweise und zunehmender Erfahrung bei der Anwendung der Passivsammler auch die Standardabweichungen ab. Durch modifizierte Datenauswertung mit standort- statt probenspezifischen Sammelraten ist mit einer weiteren Reduktion der Varianzen zu rechnen.

Tabelle 7: Relative Standardabweichungen (RSD) der Zielanalyten in den Passivsammlern

Analyt	Mittlere RSD [%]	Minimale RSD [%]	Maximale RSD [%]
Acenaphtylen	9,7	2,2	32,9
Acenaphthen	9,8	0,6	49,1
Fluoren	10,6	1,3	27,9
Phenanthren	9,4	3,0	24,1
Anthracen	11,8	1,9	30,6
Fluoranthren	15,5	2,8	48,1
Pyren	16,6	1,7	51,3
Benzo[a]anthracen	21,9	0,5	75,0
Chrysen	21,9	2,8	73,6
Benzo[b]fluoranthren	23,8	3,2	77,2
Benzo[k+j]fluoranthren	23,7	2,0	76,9
Benzo[a]pyren	24,6	2,3	76,8
Indeno[1,2,3-cd]pyren	24,7	2,2	83,4
Dibenzo[a,h]anthracen	24,3	0,9	88,3
Benzo[g,h,i]perylen	24,9	2,8	79,5
PCB28	23,1	2,0	68,2
PCB52	25,2	4,9	74,4
PCB101	26,3	2,3	84,3
PCB118	26,3	0,9	95,0
PCB153	25,1	2,7	79,4
PCB138	26,2	2,2	86,5
PCB180	26,1	0,8	93,2
o,p'-DDE	29,9	4,9	72,9
p,p'-DDE	22,5	1,7	79,0
o,p'-DDD	25,9	2,9	80,4
p,p'-DDD	27,2	3,1	84,2
o,p'-DDT	43,3	1,8	115,3
p,p'-DDT	30,4	2,9	128,8

Aufgeführt sind die relativen Standardabweichungen (RSD) der in den Passivsammlern bestimmten zeitgemittelten Konzentrationen ( $C_{TWA}$ ) des jeweiligen Zielanalyten sowie die minimale und maximale relative Standardabweichung der  $C_{TWA}$  des jeweiligen Zielanalyten, die in allen Kampagnen und an allen Standorten bestimmt wurde ( $n = 28$ ). Die RSD sind jeweils in % angegeben.

### 7.2.3 Wiederfindung der internen Standards

Nach der Soxhlet-Extraktion wurde zu jedem Extrakt ein Mix aus internen Standards hinzugefügt (siehe Anlage 2). In Anlage 3 und 4 ist die Zuordnung der internen Standards zu den jeweiligen Zielanalyten und PRC aufgelistet. Durch Injektion aus definierten Volumina konnte die Wiederfin-

derung der internen Standards ermittelt werden. Die mittleren Wiederfindungsraten schwankten zwischen ca. 30 % für das Naphthalin-d<sub>8</sub> und ca. 170 % für das Benzo[g,h,i]perylen-d<sub>12</sub>. Die minimale Wiederfindung betrug ca. 15 % für das Naphthalin-d<sub>8</sub> und die maximale Wiederfindung ca. 250 % für das Benzo[g,h,i]perylen-d<sub>12</sub> (Tabelle 8). Durch starke Matrixbelastung kann es in einzelnen Fällen zu solch hohen Wiederfindungen kommen.

Tabelle 8: Mittlere Wiederfindungsrate für Passivsammlerproben in % für deuterierte PAK, relative Standardabweichung, sowie minimale und maximale Wiederfindung im Laufe des Projektes

	Wiederfindung [%]	RSD	Minimale Wiederfindung [%]	Maximale Wiederfindung [%]
Naphthalene-d <sub>8</sub>	29,9	9,0	6,0	51,1
Acenaphthene-d <sub>10</sub>	48,2	11,7	21,9	74,7
Phenanthrene-d <sub>10</sub>	71,5	18,6	29,3	120,9
Fluoranthene-d <sub>10</sub>	103,9	26,5	48,3	161,2
Chrysene-d <sub>12</sub>	129,7	29,3	62,0	190,9
Perylene-d <sub>12</sub>	158,9	46,0	47,3	244,7
Benzo[g,h,i]perylene-d <sub>12</sub>	170,2	39,3	64,9	252,6

#### 7.2.4 Kontrolle von Blindwerten in Feld und Labor

In den Probenahmekampagnen, außer bei der Längsbeprobung entlang der Saar, wurde je Standort eine Feldkontrolle, die während des Ausbringens und Einholens der Passivsammler am Gewässer an der Luft exponiert wurde, mitgeführt. Da die Messstellen entlang der Saar relativ nah beieinander lagen, wurden lediglich zwei Feldkontrollen pro Probennahmetag mitgeführt.

Die Konzentration der Zielanalyten in den Feldkontrollen war, mit Ausnahme des Naphthalins, stets sehr niedrig. So betrug in 2015 die mittlere Konzentration einzelner Analyten in den Feldkontrollen im Vergleich zu den exponierten Sammlern < 2 % für die PCB. Für Acenaphthen, Indeno[1,2,3-c,d]pyren, Dibenzo[a,h]anthracen und Benzo[g,h,i]perylen wurden im Vergleich zu den exponierten Sammlern < 5 %, für das Naphthalin ca. 35 % und für alle weiteren PAK < 2 % gefunden. Das Naphthalin wurde aufgrund der hohen Blindwerte nicht ausgewertet (Kapitel 6.2.2.2). Bei allen anderen Analyten wurden die Blindwerte nicht berücksichtigt. Bei DDT und seinen Metaboliten lagen die mittleren Konzentrationen in den Feldkontrollen, mit Ausnahme einiger höherer Werte aufgrund der geringen Konzentrationen in den Sammlern, meist < 10 % im Vergleich zu den exponierten Sammlern.

#### 7.2.5 Wiederholpräzision in Realproben

Am Beispiel zweier Standorte (Rehlingen und Dillingen aus dem Jahr 2015) wurde für sechs parallel ausgebrachte Replikate bzw. Proben (1 Probe = 3 Silikonstreifen) anhand der berechneten Variationskoeffizienten (nach DIN EN ISO 2011) die Präzision der Passivsammlerergebnisse geprüft. Dabei ergibt sich für den Standort Rehlingen eine vergleichbare Präzision, wenn drei bzw. sechs Replikate (parallel ausgebrachte Proben) ausgewertet werden. Die Variationskoeffizienten reichten für die niedrigkondensierten PAK von 5 bis 15 % und für die höherkondensierten PAK, die PCB sowie DDT und seine Metabolite von 20 bis 50 %. Im diesem speziellen Fall brachte die Einbeziehung von 6 statt nur 3 Replikaten keine Verbesserung der Präzision. Für den Standort Prims/Dillingen war die Präzision von sechs Replikaten mit Variationskoeffizienten von 30 bis 130% schlecht. Mögliche Ursachen werden in Kapitel 6.2.2.2 diskutiert.

Grundsätzlich nimmt die Präzision mit abnehmenden Konzentrationen in den Sammlern ( $< 1 \text{ ng Sammler}^{-1}$ ) ab. Dies zeigen auch Ergebnisse von Ringversuchen mit Silikonstreifen als Passivsammler (Booij et al. 2017).

### 7.2.6 Teilnahme an Ringversuchen

Die BfG hat während der Projektlaufzeit an zwei internationalen Ringversuchen mit Passivsammlern (DE-13 Passive Sampling, Round 2014-1 und Round 2015-2) teilgenommen, die von QUASIMEME organisiert wurden. In den Studien wurden folgende Testmaterialien untersucht: 1.) mit PRC-dotierte Silikonstreifen („Kontrollsammler“, 3 exponierte Silikonstreifen, 1 Mischprobe), und 2.) mit PRC-dotierte Silikonstreifen (3 Silikonstreifen, 1 Mischprobe), die in einem mäßig kontaminierten Gewässer in den Niederlanden exponiert worden waren („exponierter Sammler“). Als Zielanalyten wurden PCB, HCB, HCBd, PAK und PBDE und als PRC Biphenyl- $d_{10}$  und verschiedene PCB-Kongenere untersucht. Da PBDE in den Laboratorien der BfG nicht routinemäßig analysiert werden, wurden für PBDE keine Ergebnisse eingereicht. Die Konzentration der Zielanalyten in den Silikonstreifen wurde in  $\text{ng g}^{-1}$  Sammler und die PRC als verbliebener Anteil in den exponierten Sammlern im Vergleich zu den Kontrollsammlern ( $f(\text{PRC})$ ) angegeben. Darüber hinaus sollten  $C_{\text{TWA}}$  von HOC anhand eines Beispieldatensatzes berechnet werden.

Im ersten Ringversuch haben 21 der 24 teilnehmenden Laboratorien ihre Daten eingereicht. Die BfG hat von 32 eingereichten Datensätzen in 91 % der Fälle einen Z-score  $< |2|$  und damit zufriedenstellende Ergebnisse erzielt. Von den 21 teilnehmenden Laboren erreichte die BfG, bezogen auf die Anzahl der eingereichten Datensätze, das drittbeste Ergebnis. Die Variabilität der Daten zwischen den teilnehmenden Laboratorien lag in Abhängigkeit von der Konzentration zwischen 20 und 100% und, mit Ausnahme der PCB, vergleichbar mit Ergebnissen der Analyse organischer Kontaminanten in Biota (Booij et al. 2017). Im Gegensatz dazu war die Variabilität für die Analyse von Acenaphthylen, Anthracen und Chrysen in den Silikonstreifen sehr hoch. Das Laboratorium der BfG hat für HCBd unzureichende und für die PCB-Kongenere 101 und 153 fragwürdige Ergebnisse erzielt.

Im zweiten Ringversuch haben 13 von 15 teilnehmenden Laboratorien Ergebnisse eingereicht. Die BfG hat von 32 eingereichten Datensätzen in 75 % der Fälle einen Z-score  $< |2|$  erzielt. Der Anteil an Analyten mit einem Z-score  $< |2|$  war damit deutlich niedriger als im ersten Ringversuch. Dies lag vor allem an Abweichungen bei den nativen PCB, die nach erneuter Prüfung der Daten auf einen falschen Verdünnungsfaktor und nicht auf Unsicherheiten bei der chemischen Analytik der Sammler zurückzuführen war. Die Ergebnisse der BfG zu allen untersuchten PAK, HCB und HCBd sowie die Berechnungen, die anhand eines Beispieldatensatzes durchgeführt werden sollten, waren zufriedenstellend. Dies zeigt, dass die anspruchsvolle Auswertung von Passivsammlerdaten beherrscht wird. Booij et al. (2017) haben kürzlich die Ergebnisse der beiden Ringversuche publiziert. Die Ergebnisse der Ringversuche sind vielversprechend. Sie bilden allerdings nicht die Unsicherheiten, die mit der Ermittlung der Sammelrate assoziiert sind und sich stark auf die berechneten  $C_{\text{TWA}}$  auswirken, ab.

### 7.2.7 Weitere qualitätssichernde Maßnahmen

Die Effizienz der Aufreinigung mittels Lösemittelextraktion in der Mikrowelle (siehe Kapitel 3.3.1) wurde geprüft, indem das Ethylacetat des letzten Extraktionszyklus auf 1 mL eingengt und mittels GC-MS auf Silikonoligomere analysiert wurde. Es wurden nur solche Silikonstreifen in den Messkampagnen eingesetzt, deren Gehalt an Silikonoligomeren die chemische Analyse der PRC und Zielverbindungen nicht beeinträchtigen würde (siehe Anlage 5).

Neben den Standards, die in jeder Sequenz an der GC-MS/MS mitgemessen wurden, erfolgte zur Kontrolle der Analytik in 2015 regelmäßig eine Messung der Probe des QUASIMEME-Ringversuches aus 2014 (siehe Kapitel 7.2.6). Die gemessenen Konzentrationen lagen stets im Bereich der Ringtestergebnisse.

## 8 Vergleich der passiven mit der konventionellen Probennahme

Die mit Passivsammlern im September/Oktober 2014 in der Elbe, der Saale, der Saar, dem Rhein und der Donau erhobenen  $C_{TWA}$  von PAK (siehe Kapitel 5) werden nachfolgend mit Konzentrationen verglichen, die in Stichproben ermittelt wurden. Den  $C_{TWA}$  wurden die in unfiltrierten Oberflächenwasserproben gemessenen Konzentrationen ( $C_{H20}$ ) gegenübergestellt, die im Rahmen der regulären Überwachung der Bundesländer an diesen oder nah gelegenen Probennahmestellen innerhalb desselben Zeitraumes erhoben und diesem Projekt zur Verfügung gestellt wurden.

Tabelle 9 zeigt, dass die Konzentrationen von PAK in Gesamtwasserproben häufig unter den jeweiligen Bestimmungsgrenzen lagen. Wenn diese quantifiziert werden konnten, waren sie um den Faktor zwei (Phenanthren in der Elbe) bis 130 (Indeno[1,2,3-cd]pyren in der Saale) höher als die  $C_{TWA}$ . Höher kondensierte PAK liegen überwiegend an Schwebstoff gebunden im Gewässer vor. Da mit Passivsammlern nur der frei gelöste Anteil angereichert wird (siehe Kapitel 2.2), sind die  $C_{TWA}$  deutlich niedriger als die  $C_{H20}$ .

Tabelle 9: Vergleich von PAK-Konzentrationen, die mit Passivsammlern bestimmt wurden ( $C_{TWA}$ ), mit konventionell erhobenen Konzentrationen in der Wasserphase ( $C_{H2O}$ )

Fließ-gewässer	Standort	Datum	Para-meter	Einheit	NAP	PHE	ANT	FLA	BbF	BaP	InP	BghiP
Elbe	Bad Schandau	Sept-Okt 2014	$C_{TWA}$	ng L <sup>-1</sup>	5,66	3,34	0,66	5,52	0,30	0,11	0,06	0,06
Elbe	Schmilka <sup>a</sup>	29.09.2014	$C_{H2O}$	ng L <sup>-1</sup>	n.a.	6	2	17	7	7	n.a.	4
Saale	Wettin	Sept-Okt 2014	$C_{TWA}$	ng L <sup>-1</sup>	5,54	1,09	0,34	3,16	0,15	0,06	0,03	0,03
Saale	Rosenburg <sup>b</sup>	29.09.2014	$C_{H2O}$	ng L <sup>-1</sup>	◀20	◀20	◀1	12	4	5	4	3
Saar	Rehlingen	Sept-Okt 2014	$C_{TWA}$	ng L <sup>-1</sup>	12,87	3,88	0,85	5,41	0,47	0,25	0,12	0,12
Saar	Fremersdorf <sup>c</sup>	15.09.2014	$C_{H2O}$	ng L <sup>-1</sup>	◀100	n.a.	◀20	10	◀5	◀10	2	4
Rhein	Koblenz	Sept-Okt 2014	$C_{TWA}$	ng L <sup>-1</sup>	10,92	3,50	0,60	2,59	0,07	0,01	0,01	0,01
Rhein	Koblenz <sup>d</sup>	08.09.2014	$C_{H2O}$	ng L <sup>-1</sup>	◀10	n.a.	◀5	◀5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Donau	Bad Abbach	Sept-Okt 2014	$C_{TWA}$	ng L <sup>-1</sup>	6,10	3,08	0,37	1,71	0,10	0,02	0,02	0,02
Donau	Bad Abbach <sup>e</sup>	24.09.2014	$C_{H2O}$	ng L <sup>-1</sup>	◀25	n.a.	3	◀1	◀1	◀1	◀1	◀1

Aufgelistet sind zeitgemittelte Konzentrationen ( $C_{TWA}$ ) ausgewählter PAK, die mit Hilfe von Passivsammlern im September/Oktober 2014 bestimmt wurden, im Vergleich zu Konzentrationen von konventionell entnommenen Wasserproben ( $C_{H2O}$ ).  $C_{TWA}$  wurden während des Messprogramms in 2014 (siehe Kapitel 5) erhoben, wohingegen die Werte für  $C_{H2O}$  von den unten genannten Institutionen zur Verfügung gestellt wurden. Werte unter der Bestimmungsgrenze sind fett markiert. <sup>a</sup> Flussgebietsgemeinschaft Elbe, <http://www.elbe-datenportal.de>; <sup>b</sup> Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft Sachsen-Anhalt; <sup>c</sup> Landesamt für Umwelt- und Arbeitsschutz Saarland; <sup>d</sup> Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR); <sup>e</sup> Bayerisches Landesamt für Umwelt, [www.lfu.bayern.de](http://www.lfu.bayern.de); n.a. – nicht analysiert

$C_{H2O}$  werden normalerweise in Stichproben bestimmt und sind daher nicht direkt mit den über den Expositionszeitraum der Passivsammler gemittelten Schadstoffkonzentrationen vergleichbar. Daher wurden im Rahmen der Messkampagne an der Saar (siehe Kapitel 6) im September/Okttober 2015 in den Messstationen Saar/Schoden sowie am Rhein/Koblenz und an der Saale/Wettin mit Hilfe automatisierter Probennehmer parallel 5-Wochen-Wassermischproben entnommen. Hierzu wurden die automatischen Probennehmer so programmiert, dass alle sechs Stunden 50 mL Wasserproben genommen wurden und somit nach den fünfwöchigen Beprobungen jeweils ca. sieben Liter Wassermischproben erhalten wurden. Abbildung 29 zeigt den automatischen Probennehmer in der Messstation Rhein/Koblenz.

Abbildung 29: Automatischer Probennehmer in der Messstation Rhein/Koblenz

---



Diese Wassermischproben wurden von der Firma Nowak filtriert und die filtrierten und unfiltrierten Proben nach ISO- bzw. DIN-Norm (DIN 2011, DIN EN ISO 1997) auf die 7-Indikator-PCB, DDT und seine Metabolite und 15 U.S. EPA PAK untersucht. Die gleichen Analyten wurden in den Passivsammlern, wie in Kapitel 3.5 beschrieben, von der BfG analysiert und  $C_{TWA}$  bestimmt. Quelle: eigenes Foto, BfG

Die Ergebnisse dieses Vergleichs sind in Anlage 26 dargestellt. Mit Hilfe der Passivsammler konnten von allen Analyten Konzentrationen im  $\mu\text{g/L}$ - bis einstelligen  $\text{ng/L}$ -Bereich quantifiziert werden. Die Konzentrationen der PCB sowie DDT und Metabolite lagen in allen Wassermischproben unter den Bestimmungsgrenzen von 2, 3 bzw. 4  $\text{ng L}^{-1}$  für die PCB, die DDT Metabolite bzw. die PAK. Von den PAK konnten nur Fluoranthen, Pyren, Chrysen, Benzo[b]fluoranthen und Indeno[1,2,3-cd]pyren in unfiltrierten Wassermischproben von Saar/Schoden bestimmt werden. Die Konzentrationen dieser PAK in den unfiltrierten Wassermischproben ( $C_{\text{unfiltriert}}$ ) waren, ähnlich wie bei dem Vergleich von Daten der regulären Messprogramme mit  $C_{TWA}$  (siehe Tabelle 9), um den Faktor 2 (Fluoranthen) bis 40 (Benzo[a]pyren) höher als  $C_{TWA}$ . Begleitparameter nahegelegener Messstationen werden in Anlage 27 beschrieben.

Insgesamt zeigen diese Untersuchungen, dass ein direkter zahlenmäßiger Vergleich der Daten aus der konventionellen Probennahme von Wasserproben mit denen von Passivsammlern schwierig ist. Im Kapitel 9 werden mit Passivsammlern bestimmte Konzentrationen von PAK in der Wasserphase mit UQN dieser Stoffe verglichen.

## 9 Vergleich mit Umweltqualitätsnormen (UQN)

In der Anlage 28 und der Anlage 29 haben wir die mittleren  $C_{TWA}$  von Benzo[a]pyren und Fluoranthen an fünf Messstellen mit den JD-UQN, die sich auf die Gesamtkonzentration beziehen, verglichen. In der Saar/Rehlingen überschritten die  $C_{TWA}$  beider PAK die UQN. An den anderen Standorten lagen die mittleren  $C_{TWA}$  unterhalb der UQN. Dennoch können auch an den übrigen untersuchten Gewässern Überschreitungen der UQN nicht ausgeschlossen werden, da ein großer Anteil der beiden PAK an Partikel sorbiert im Gewässer vorliegt. Wie bereits in Kapitel 5.2 diskutiert, ist die Belastung der Saar mit PAK relativ hoch. An acht der insgesamt zwölf untersuchten Probennahmestellen überschritten die  $C_{TWA}$  die JD-UQN für Benzo[a]pyren. Die JD-UQN für das Fluoranthen wurde an vier der untersuchten Probennahmestellen überschritten. Da die mit Passivsammlern erhaltenen Werte die frei gelöste Konzentration  $C_{frei}$  repräsentieren, können Überschreitungen der JD-UQN an anderen Standorten insbesondere für Benzo[a]pyren nicht ausgeschlossen werden.

## 10 Vergleich mit der Schadstoffakkumulation in Muscheln

Das Biotamonitoring wird vielfach genutzt, um räumliche und zeitliche Trends von Gewässerverschmutzungen mit hydrophoben Schadstoffen oder Metallen zu erfassen. Da die Schadstoffanreicherung in Biota von vielen biotischen (z.B. Alter, Geschlecht, physiologischer Zustand) und abiotischen Faktoren (z.B. Temperatur) abhängig ist, kann die Variabilität der Schadstoffkonzentration hoch sein. Wenn die Untersuchungen einen großen geographischen Bereich abdecken, kann es erforderlich sein, mehrere Spezies zu untersuchen, die sich jedoch in ihrem Bioakkumulationspotential unterscheiden können. Gegebenenfalls stehen an dem zu untersuchenden Standort keine geeigneten bzw. gar keine Organismen zur Verfügung. Da die passive Probennahme weniger von solchen Einflussfaktoren abhängig ist, werden Passivsammler als komplementäres Werkzeug für das Gewässermonitoring diskutiert (Booij et al. 2016, Schäfer et al. 2015b).

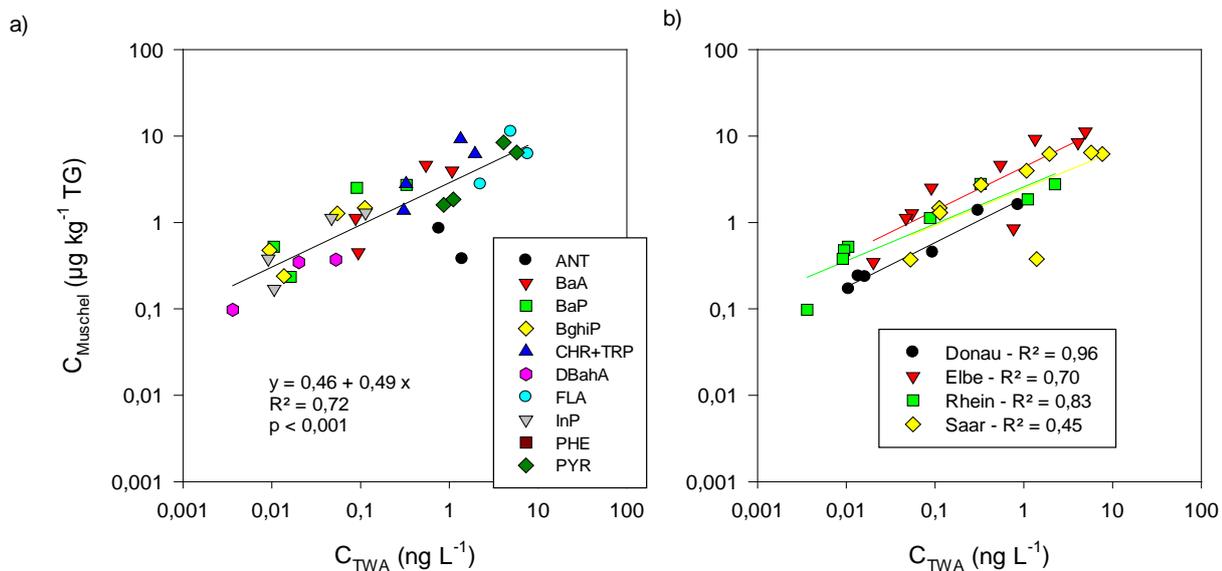
Ziel dieses Projektes war es, Konzentrationen von HOC in Biota mit Daten zu vergleichen, die mit Passivsammlern erhoben wurden. Dazu wurden Ergebnisse von Schadstoffmessungen der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) in Dreikantmuscheln (*Dreissena polymorpha*) genutzt (UBA 2008). In Miesmuscheln (*Mytilus edulis*), die wie Dreikantmuscheln Schweb- und Nährstoffe aus der Wassersäule filtrieren, korrelierten die Konzentrationen von hydrophoben Stoffen mit  $C_{frei}$  dieser Stoffe in der Wasserphase (Smedes 2007). Wir haben daher die in den Dreikantmuscheln gemessenen Konzentrationen von HOC mit den  $C_{TWA}$  verglichen.

Die UPB nutzt die Dreikantmuschel seit ca. 20 Jahren für das Monitoring von Gewässerverschmutzungen. Dazu werden jedes Frühjahr zu Beginn der Laichperiode der Muscheln Bewuchsplatten aus Polyethylen im Bodensee exponiert und im Herbst, wenn die Platten dicht mit Jungmuscheln besiedelt sind, zu den Probennahmestandorten transportiert. An den Probennahmestandorten werden die Dreikantmuscheln jeweils ein Jahr lang exponiert, bevor sie für die chemische Analytik beprobt und auf ein festgelegtes Spektrum an Umweltschadstoffen analysiert werden. Der Rest der Proben wird für das retrospektive Monitoring kryokonserviert (Rüdel et al. 2006, Wagner et al. 2003).

In der Nähe der in diesem Projekt in 2014 mit den Passivsammlern untersuchten Standorte Rhein/Koblenz, Donau/Bad Abbach, Elbe/Prossen und Saar/Rehlingen (siehe Kapitel 5.1.1) hat die UPB in demselben Jahr Dreikantmuscheln beprobt. Die Weichkörper der Muscheln wurden unter anderem auf elf PAK (Anthracen, Benz[a]anthracen, Benzo[a]pyren, Benzo[ghi]perylen, Chrysen+Triphenylen, Dibenz[a,h]anthracen, Fluoranthen, Indeno[1,2,3-c,d]pyren, Phenanthren, Pyren) analysiert. Zusätzlich wurden der Fett- und der Wassergehalt der Muscheln bestimmt. Die UPB hat freundlicherweise die PAK-Konzentrationen in den Muscheln in  $\mu\text{g kg}^{-1}$  Frischgewicht (FG) zur Verfügung gestellt. Für den Vergleich mit den Passivsammlerdaten wurden die Ergebnisse in der vorliegenden Studie auf das Trockengewicht der Dreikantmuscheln ( $\mu\text{g kg}^{-1}$  Trockengewicht) bezogen berechnet. Dabei wurde von einem mittleren Wassergehalt der Muscheln von 5% (Mittelwert an

den vier Standorten in 2014) ausgegangen. Einzelne Analyten konnten in den Muscheln nicht bestimmt werden, so dass diese Daten nicht für den Vergleich herangezogen werden konnten. Abbildung 30 zeigt, dass die PAK-Konzentrationen in den Muscheln in signifikanten linearen Zusammenhang mit den Konzentrationen dieser Stoffe in der Wasserphase stehen ( $R^2 = 0,72$ ,  $p < 0,001$ ). Auch für die einzelnen Standorte ergibt sich eine zufriedenstellende Korrelation zwischen den passivsammlerbasierten Daten und der Konzentration in den Muscheln ( $R^2 = 0,45$  bis  $0,96$ ,  $p < 0,05$ ).

Abbildung 30: Vergleich von PAK-Konzentrationen im Wasser und in Muscheln



Dargestellt sind zeitgemittelte Konzentrationen von PAK in der Wasserphase ( $C_{TWA}$  in  $\text{ng L}^{-1}$ ) und Konzentrationen in der Dreikantmuschel bezogen auf das Trockengewicht ( $C_{Muschel}$  in  $\mu\text{g kg}^{-1}$  TG). Die Abbildungen a) und b) zeigen jeweils denselben Datensatz, wobei in a) die verschiedenen Analyten symbolisch dargestellt werden, während in b) die verschiedenen Standorte markiert sind. Die Geraden sind die Ergebnisse der linearen Regression für den gesamten Datensatz in a) bzw. standort-spezifische Regressionsanalysen in b). Quelle: eigene Darstellung, BfG

## 11 Fließgeschwindigkeiten und deren Einfluss auf die *in situ* Kalibrierung

### 11.1 Hintergrund und methodisches Vorgehen

Für die Charakterisierung der Expositionsbedingungen an den Probennahmestellen wurden *in situ* Fließgeschwindigkeiten mit Hilfe von Gipskartuschen nach O'Brien et al. (2009) bestimmt. Dazu wurden Plastikzylinder mit einer Mischung aus bidestilliertem Wasser und Dentalgips (KFO Dental Gips, Stöber Dental, Gotha, Deutschland) gefüllt. Während der Ausbringung der Silikonstreifen wurden an den Ausbringvorrichtungen auch je vier Gipskartuschen befestigt und mit den Silikonstreifen im Gewässer exponiert. Aus der Abnahme der Gipsmasse während der Exposition wurde die Fließgeschwindigkeit nach folgender Formel berechnet:

$$v \text{ (cm s}^{-1}\text{)} = (k_{PFM} - 0.26)/0.15 \quad (9)$$

mit  $v$  = Fließgeschwindigkeit ( $\text{cm s}^{-1}$ ) und  $k_{PFM}$  = Verlust der Gipsmasse in  $\text{g Tag}^{-1}$

Gipskartuschen eignen sich die für die Bestimmung von mittleren Fließgeschwindigkeiten zwischen  $0,122$  und  $1,8 \text{ km h}^{-1}$ . Bei den vorherrschenden Abflussbedingungen war an den untersuchten Standorten und Fließgewässern eine Exposition der Gipskartuschen von bis zu fünf Wochen möglich.

Abbildung 31: Gipskartuschen vor und nach der Exposition im Gewässer

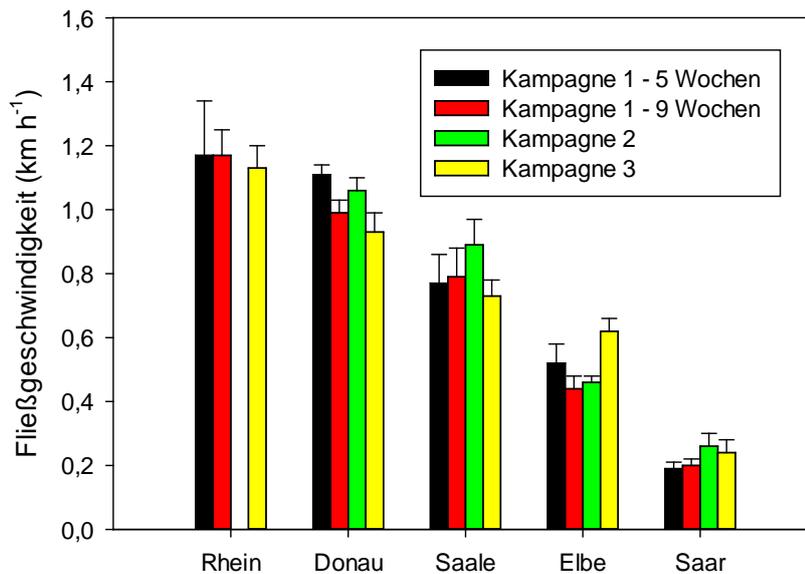


Die Abbildungen oben zeigen Gipskartuschen vor der Exposition (links) und nach der Exposition in einem Gewässer mit mittlerer Fließgeschwindigkeit (rechts). Die Fotos unten zeigen die Befestigung von Gipskartuschen an den Ausbringvorrichtungen für Passivsammler nach der Exposition im Rhein bei hoher Fließgeschwindigkeit. In dem Bild unten links ist zudem eine Gipskartusche abgebildet, aus der während der Exposition der Gips vollständig ausgespült wurde. Quelle: eigene Fotos, BfG

## 11.2 Fließgeschwindigkeiten in den untersuchten Gewässern

In 2014 lagen die mittleren Fließgeschwindigkeiten in allen Kampagnen zwischen  $0,2$  und  $1,2 \text{ km h}^{-1}$  für Rehlingen bzw. Koblenz und nahmen stets in der Reihenfolge Rhein > Donau > Saale > Elbe > Saar ab (siehe Abbildung 32, Anlage 31). Die standortspezifischen Schwankungen zwischen den Kampagnen waren relativ gering. Bei fünf- und neunwöchiger Exposition variierten die mittleren Fließgeschwindigkeiten maximal um  $0,12 \text{ km h}^{-1}$  (Bad Abbach). In jeder Kampagne wurden vier Gipskartuschen pro Standort ausgebracht. Die relative Standardabweichung war stets  $< 20 \%$ , in den meisten Fällen sogar  $< 10 \%$ .

Abbildung 32: Fließgeschwindigkeiten an den Probennahmestandorten

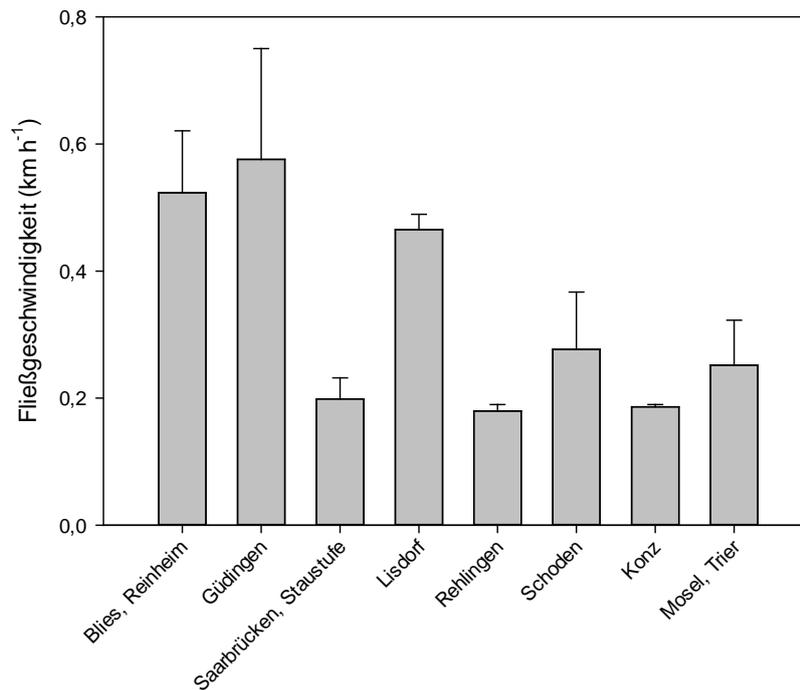


Die Werte sind arithmetische Mittelwerte  $\pm$  Standardabweichung ( $n = 3$  bis  $4$ ). Die Daten wurden in den verschiedenen Probennahmekampagnen in 2014 erhoben. Die Fließgeschwindigkeiten ( $\text{km h}^{-1}$ ) wurden mit Gipskartuschen bestimmt. Da bei einzelnen Replikaten der Gips teils vollständig aus den Kartuschen ausgespült worden war, sind die Daten Mittelwerte  $\pm$  Standardabweichung von drei bis vier Replikaten. Am Rhein konnten in der zweiten Kampagne keine Fließgeschwindigkeiten bestimmt werden. Quelle: eigene Darstellung, BfG

In der Probenahmekampagne im Flusseinzugsgebiet der Saar wurden in 2015 mit Hilfe der Gipskartuschen an acht der zwölf Standorte Fließgeschwindigkeiten *in situ* bestimmt (Abbildung 38, Anlage 32). Die in Rehlingen gemessene mittlere Fließgeschwindigkeit von  $0,18 \text{ km h}^{-1}$  stimmt gut mit der in 2014 über alle Kampagnen gemittelten Fließgeschwindigkeit von  $0,23 \text{ km h}^{-1}$  überein.

In der Prims/Dillingen konnten keine Gipskartuschen angewandt werden, da die Passivsammler dort mittels Metallstäben ausgebracht wurden, an denen keine zusätzliche Befestigung von Gipskartuschen möglich war. Im Kläranlagenablauf war die Fließgeschwindigkeit höher als in den Flüssen. Die Gipskartuschen wurden jedoch nur von oben angeströmt, so dass die Gipsmasse nicht von der Strömung erfasst wurde. Daher wurden die Ergebnisse zur Fließgeschwindigkeitsmessung im Kläranlagenauslauf nicht ausgewertet. In Völklingen und an der Staustufe Mettlach waren die Verluste an Gipsmasse, vermutlich aufgrund der sehr geringen Strömung, sehr gering ( $< 0,5 \text{ g Tag}^{-1}$  in Völklingen) bzw. nicht nachweisbar (Mettlach), so dass an diesen beiden Standorten keine Fließgeschwindigkeiten bestimmt werden konnten.

Mit den Gipskartuschen können sehr präzise Fließgeschwindigkeiten direkt an den Passivsammlerkörben bestimmt werden, die für die Charakterisierung der Probennahmestandorte genutzt werden können. Zusätzlich können die ermittelten Fließgeschwindigkeiten, auch wenn es in diesem Projekt kein statistisch signifikanter linearer Zusammenhang gab, unter Umständen zur Plausibilitätsprüfung von Sammelraten hilfreich sein. Am Beispiel der Probenahmekampagne an der Saar 2015 liegen zum Beispiel in Konz Fließgeschwindigkeiten im vergleichbaren Bereich zu den Standorten Saarbrücken, Rehlingen und Trier vor. Die Sammelrate in Konz ist jedoch wesentlich geringer (Kapitel 6.2.1), was zu nicht erkläraren erhöhten Konzentrationen der HOC in Konz führt. Die sehr geringe Sammelrate bei ähnlichen Fließgeschwindigkeiten bekräftigen die Vermutung der fehlerhaften PRC-Daten in Konz. Da mit den silikonbasierten Sammlern für die Wasserphase die Sammelraten der Zielanalyten mit Hilfe der PRC *in situ* bestimmt werden, sind die Fließgeschwindigkeiten für die Ermittlung der  $C_{TWA}$  jedoch nicht notwendig.

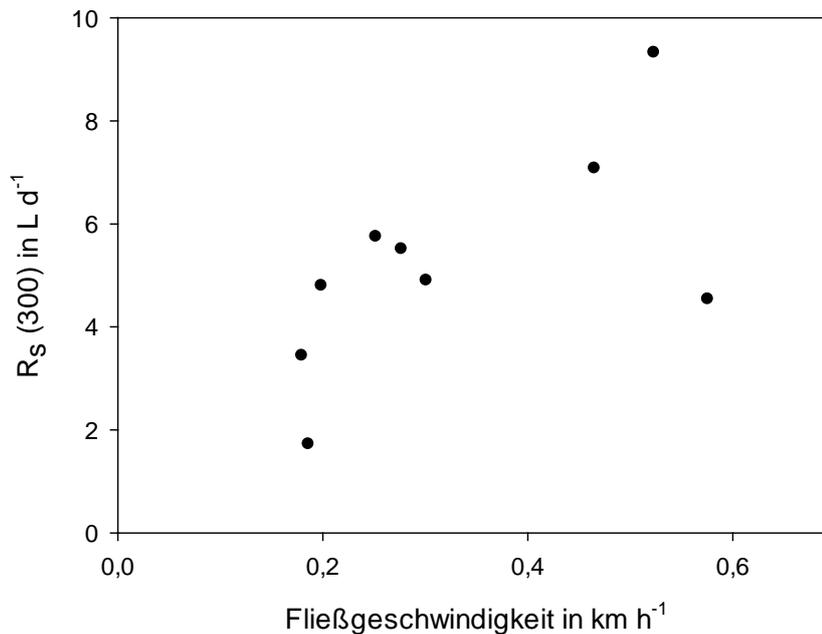
Abbildung 33: Fließgeschwindigkeiten in  $\text{km h}^{-1}$  in der Saar, der Blies und in der Mosel bei Trier

Die Fließgeschwindigkeiten ( $\text{km h}^{-1}$ ) wurden mit Gipskartuschen bestimmt. Dargestellt sind arithmetische Mittelwerte  $\pm$  Standardabweichungen von je drei Replikaten. In der Kläranlage sowie in Völklingen und Mettlach konnten keine Fließgeschwindigkeiten bestimmt werden. Quelle: eigene Darstellung, BfG

### 11.3 Effekt auf die *in situ* Kalibrierung der Passivsammler

In der Saar, den Nebenflüssen und in der Mosel bei Trier variierten die Sammelraten ( $R_s(300)$ ) der Passivsammler in 2015 zwischen 1,7 und 9,3  $\text{L Tag}^{-1}$ . Wie bereits in Kapitel 6.2.1 erwähnt, waren sie damit im Vergleich zu den anderen Fließgewässern, die 2014 untersucht worden waren, relativ niedrig. Dies könnte durch die geringen Fließgeschwindigkeiten in der stauregulierten Saar bedingt sein. Abbildung 34 zeigt, dass es keinen statistisch signifikanten linearen Zusammenhang zwischen der Sammelrate,  $R_s(300)$ , und der Fließgeschwindigkeit an den Standorten der Probennahmekampagne in 2015 gibt (lineare Regression:  $p = 0,068$ ). Auffällig ist dabei, dass bei gleicher Fließgeschwindigkeit von ca.  $0,2 \text{ km h}^{-1}$  an drei verschiedenen Standorten die Sammelraten um bis zu einen Faktor drei variierten. Estoppey et al. (2014) untersuchten in einem Fließrinnensystem den Einfluss der Fließgeschwindigkeit auf die Aufnahme von PCB in Silikonstreifen und LDPE-Passivsammlern bei vier Fließgeschwindigkeiten im Bereich von  $0,05$  bis  $1,36 \text{ km h}^{-1}$ . Die PCB-Anreicherung nahm in beiden Sammlertypen mit der Fließgeschwindigkeit zu, wobei der Effekt mit zunehmendem  $\log K_{ow}$  der PCB abnahm (Estoppey et al. 2014). Ähnlich wie in dieser Studie, war außer bei sehr großen Unterschieden in der Fließgeschwindigkeit der Einfluss der Fließgeschwindigkeit auf die Aufnahme von HOC relativ gering.

Abbildung 34: Die Sammelrate in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit im Gewässer



Die Sammelrate für einen Analyten mit einer molaren Masse von 300 g mol<sup>-1</sup> ( $R_s(300)$ ) in L d<sup>-1</sup> in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit in km h<sup>-1</sup> an verschiedenen Standorten in der Saar, in der Blies/Reinheim und in der Mosel/ Trier. Die lineare Regression von  $R_s(300)$  vs. Fließgeschwindigkeit ist nicht signifikant ( $p$ -Wert = 0,068). Quelle: eigene Darstellung, BfG

## 12 Screening von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen in Passivsammlern

Zusätzlich zu den ausgewählten Zielanalyten wurde in ausgewählten Extrakten mit Hilfe der GC-MS/MS ein Target-Screening auf 140 Pflanzenschutzmittelwirkstoffe durchgeführt (siehe Anlage 33). Es handelt sich um erste orientierende Untersuchungen mit Passivsammlern, die in 2015 im Flusseinzugsgebiet der Saar (siehe Kapitel 6) bzw. in Saale/Wettin (siehe Kapitel 8) exponiert worden waren. Die Passivsammler wurden, wie in Kapitel 3.5.1 beschrieben, mit n-Heptan extrahiert und anschließend mittels einer Aluminiumoxid-Säule aufgereinigt. Die Aluminiumoxid-Säule wurde zuerst mit n-Heptan und anschließend mit Ethylacetat eluiert. Durch die Analyse der beiden Fraktionen konnten Substanzen mit einem relativ breiten Polaritätsspektrum erfasst werden. Das Extraktvolumen wurde so eingestellt, dass 25 mg extrahiertes Silikon pro  $\mu$ l Extrakt erhalten wurden. Die Extrakte wurden an der GC-MS/MS im multiple reaction monitoring (MRM) Modus analysiert (siehe Kapitel 3.5.2). Parallel zu den Passivsammlerproben wurden 20 Standardlösungen mit den insgesamt 140 Substanzen analysiert. Zur Methodvalidierung wurden drei HCH-Isomere, DDT und seine Metabolite, sowie HCB und HCBd als Modellsubstanzen genutzt, da diese Substanzen regulär mit dieser GC-MS/MS analysiert werden.

In Tabelle 10 und Tabelle 11 sind die Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und deren Abbauprodukte aufgelistet, die in der n-Heptan- bzw. Ethylacetat-Fraktion detektiert wurden. Insgesamt wurden 32 Analyten mit einem  $\log K_{ow}$  zwischen 0,7 und 7,4 identifiziert.

Es wurden die n-Heptan-Fractionen von neun Proben sowie einer Fabrikationskontrolle untersucht. In den n-Heptan-Fractionen wurden fünf Insektizide (Dieldrin, Dimethoat,  $\alpha$ -Endosulfan, Lindan, Permethrin), ein Herbizid (Trifluralin) und ein Fungizid (Diphenylamin) detektiert. Darüber hinaus wurden die Abbauprodukte Heptachlorepoxid und Methyl-Chlorpyrifos gefunden.

$\alpha$ -Endosulfan, Heptachlorepoxyd und Lindan wurden in allen Proben nachgewiesen. Diphenylamin wurde nur in Saar/Lisdorf detektiert. Das Herbizid Trifluralin wurde in Proben aus der Blies/Reinheim, der Mosel/Trier und der Saale/Wettin, nicht jedoch in der Saar gefunden. Methyl-Chlorpyrifos wurde in Proben aus dem rheinland-pfälzischen Teil der Saar (Mettlach bis Konz) und in Mosel/Trier detektiert. Die Funde von Dimethoat erscheinen fragwürdig, da diese Substanz ( $\log K_{ow}$  0,72) nicht mit n-Heptan eluierbar sein sollte.

Tabelle 10: Pflanzenschutzmittelwirkstoffe in der n-Heptan-Fraktion von Passivsammlerextrakten

Analyt	Verwendung	CAS-Nr.	M (g mol <sup>-1</sup> )	log K <sub>ow</sub> <sup>a</sup>	Blies	Saar	Saar	Prims	Saar	Saar	Saar	Mosel	Saale	Fließge- wässer
					Reinheim Bl_1	Kläranlage WWTP_3	Lisdorf Li_2	Dillingen PR_1	Mettlach ME_1	Schoden SH_1	Konz Kz_3	Mosel, Trier TR_1	Wettin WE_3	Standort
Dieldrin	Insektizid	000060-57-1	380,91	5,45										
Dimethoat	Insektizid	000060-51-5	229,96	0,72										
Diphenylamin	Fungizid	000122-39-4	169,22	3,29										
Endosulfan (alpha Isomer)	Insektizid	000959-98-8	406,93	3,50										
Heptachlorepoxyd (cis Isomer)	<i>Abbauprodukt</i>	001024-57-3	389,32	4,56										
Methylchlorpyrifos	<i>Abbauprodukt</i>	005598-13-0	322,53	4,13										
Lindan	Insektizid	000058-89-9	290,83	4,26										
Permethrin	Insektizid	52645-53-1	391,29	7,43										
Trifluralin	Herbizid	001582-09-8	335,28	5,31										

Aufgeführt sind die identifizierten Analyten mit Angabe des jeweiligen Verwendungszweckes, der CAS-Nummer, der molaren Masse (M) sowie dem log K<sub>ow</sub>. Positivbefunde sind grün dargestellt. Für jede Probe sind das untersuchte Gewässer und der Standort sowie die Probennummer angegeben. <sup>a</sup> – Werte aus EpiSuite, modelliert mit Kowwin™ v1.68

In Tabelle 11 sind die Pflanzenschutzmittelwirkstoffe aufgelistet, die in der Ethylacetat-Fraktion von sechs Proben und einer Feldkontrolle identifiziert wurden. Insgesamt wurden in dieser Fraktion 18 Pflanzenschutzmittelwirkstoffe mit einem log K<sub>ow</sub> zwischen 1,4 und 4,9 identifiziert. Sieben dieser Analyten werden als Herbizide, vier als Insektizide und acht als Fungizide eingesetzt. Bei dem Fungizid Folpet könnte es sich jedoch auch um Phthalimid handeln, da zwischen beiden Analyten mit der verwendeten Methode nicht differenziert werden kann. Untersucht wurden jeweils drei Replikate von den Standorten Saar/Rehlingen und Prims/Dillingen sowie eine Feldkontrolle des Standortes Saar/Rehlingen.

Mit Ausnahme des Clomazons in Prims/Dillingen wurden die Analyten jeweils in allen Replikaten eines Standortes detektiert. Die Belastung von Prims und Saar mit Pflanzenschutzmitteln scheint sehr einheitlich zu sein, da die meisten Pflanzenschutzmittelwirkstoffe in beiden Fließgewässern detektiert wurden. Das Insektizid Carbaryl kam nur in Prims/Dillingen vor, die Insektizide Phosalon und Primicarb sowie das Fungizid Prochloraz nur in der Saar.

Diese Ergebnisse zeigen, dass mit Silikonstreifen eine Vielzahl von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen über einen breiten log K<sub>ow</sub>-Bereich in Fließgewässern nachgewiesen werden kann und Aussagen zur Anwendung der Pflanzenschutzmittel in den verschiedenen Flusseinzugsgebieten möglich sind. Es ist zu vermuten, dass durch den Einsatz von Passivsammlern, die speziell für polare Stoffe entwickelt wurden, eine noch größere Anzahl an Analyten detektierbar wäre.

Tabelle 11: Pflanzenschutzmittelwirkstoffe in der Ethylacetat-Fraktion von Passivsammlerextrakten

					Saar	Prims	Fließ- gewässer
					Rehlin- gen	Dillin- gen	Standort
Analyt	Verwen- dung	CAS-Nr.	M (g mol <sup>-1</sup> )	log K <sub>ow</sub> <sup>a</sup>	Proben 4-6	Proben 4-6	Probe
Carbaryl	Insektizid	000063- 25-2	201,23	2,35		2(3)	
Chlorpro- pham	Herbizid	000101- 21-3	213,67	3,30			
Clomazon	Herbizid	081777- 89-1	239,70	2,86			
Cyproconazol	Fungizid	094361- 06-5	291,78	3,25			
Diflufenican	Herbizid	083164- 33-4	394,30	3,53			
Flusilazol	Fungizid	085509- 19-9	315,40	4,89			
Folpet oder- Phthalimid <sup>b</sup>	Folpet: Fungizid	000133- 07-3 000085- 41-6	296,56 147,13	2,84 1,3			
Oxadiazon	Herbizid	019666- 30-9	345,23	4,81			

					Saar	Prims	Fließ- gewässer
					Rehlin- gen	Dillin- gen	Standort
Penconazol	Fungizid	066246-88-6	284,19	4,67			
Phosalon	Insektizid	002310-17-0	367,80	4,29			
Pirimicarb	Insektizid	023103-98-2	238,29	1,40			
Prochloraz	Fungizid	067747-09-5	376,67	4,13			
Procymidon	Fungizid	032809-16-8	284,14	2,59			
Propham	Herbizid	000122-42-9	179,22	2,66			
Propyzamid	Herbizid	023950-58-5	256,13	3,57			
Pyrimethanil	Fungizid	053112-28-0	199,26	3,19			
Tebuconazol	Fungizid	107534-96-3	307,83	3,89			
Terbufos	Insektizid	013071-79-9	288,42	4,49			
Terbutryn	Herbizid	000886-50-0	241,36	3,77			

Aufgeführt sind die identifizierten Analyten mit Angabe des jeweiligen Verwendungszweckes, der CAS-Nummer, der molaren Masse (M) sowie dem log K<sub>ow</sub>. Positivbefunde sind grün dargestellt. Von zwei Standorten, Saar/Rehlingen und Prims/Dillingen, wurden je drei Replikate (Proben 4-6) untersucht. Da die Befunde in den Replikaten jeweils mit Ausnahme von Clomazon identisch waren, wurden die Ergebnisse der Replikate zusammengefasst. In Proben von Prims/Dillingen wurde Clomazon nur in zwei von drei Replikaten (2(3)) detektiert. <sup>a</sup> – Werte aus EpiSuite, modelliert mit Kowwin™ v1.68, b – Das Fungizid Folpet kann mit der angewandten Methode nicht von Phthalimid differenziert werden.

In kleinen Gewässern in Nordrhein-Westfalen wurden Chemcatcher®, Passivsammler für polare Verbindungen mit einer Styroldivinylbenzol-Reversed Phase Sulfonat-Disk (SDB-RPS) als Sammelphase und einer Polythersulfon-Membran (PES), für das Monitoring von Pestiziden und Pestizidmetaboliten getestet. Dabei konnten 36 Substanzen in Feldversuchen angereichert und analysiert werden. Hierbei konnten unter anderem durch Messungen von Zeitreihen Peakbelastungen nachgewiesen werden, welche durch Stichproben nur schwer zu erfassen wären. Diese Ergebnisse zeigen das Potential von Chemcatchern® für den Einsatz in einem Monitoringprogramm (Scheithauer 2015).

## 13 Workshop zur Anwendung von Passivsammlern im Gewässermonitoring

Obwohl die passive Probennahme von Schadstoffen in Gewässern bereits erfolgreich in vielen wissenschaftlichen Studien durchgeführt wurde, werden Passivsammler im regulatorischen Monitoring bislang kaum eingesetzt. Im Rahmen dieses Projektes fand daher am 23.02.2016 im Umweltbundesamt in Berlin ein Workshop statt, auf dem Möglichkeiten und Grenzen von Passivsammlern aufgezeigt und deren Anwendungen diskutiert wurden. Die halbtägige Veranstaltung richtete sich in erster Linie an Fachleute der Institutionen, die für das Monitoring der Gewässerqualität und deren Vollzug verantwortlich sind.

Insgesamt nahmen knapp 60 Vertreter von Behörden, Universitäten und Forschungseinrichtungen an der Veranstaltung teil. In Vorträgen und praktischen Demonstrationen wurden Anwendungen in der Praxis vorgestellt und mit den Teilnehmern diskutiert.

Das Interesse am Einsatz von Passivsammlern für die Untersuchung spezifischer Fragestellungen im Schadstoffmonitoring war groß. Für das Gewässermonitoring wurden insbesondere folgende Anwendungsmöglichkeiten identifiziert: die räumliche und zeitlich differenzierte Erfassung von Schadstoffkonzentrationen, das investigative Monitoring für die Identifizierung von bisher nicht beachteten Schadstoffen und Kontaminationsquellen, die Erfassung der Belastung von Kleingewässern mit Pflanzenschutzmitteln und der Schadstoffeintrag von urbanen Flächen in Gewässer.

Es ergaben sich erste interessante Ansätze für weiterführende Untersuchungen. Zum Beispiel soll in einem Forschungsprojekt geprüft werden, ob Passivsammler für das Monitoring von Pflanzenschutzmitteln in Kleingewässern der Agrarlandschaft eingesetzt werden können, um den Nationalen Aktionsplan zur nachhaltigen Anwendung von Pestiziden (NAP) bei der Bewertung der Belastung von Kleingewässern zu unterstützen. Als weitere Anwendungsmöglichkeit wurde die Bewertung unbeabsichtigter Einträge hydrophober Stoffe in Fließgewässer durch Grubenwässer aus dem Steinkohlebergbau diskutiert, die mittlerweile erfolgreich durchgeführt wurde (Schäfer et al. 2017). Darüber hinaus könnten Biotauntersuchungen um vergleichende Untersuchungen mit Passivsammlern ergänzt werden.

## 14 Fazit und Anwendungsempfehlungen

Mit dem Einsatz von Passivsammlern existiert eine machbare, wenn auch zeitaufwendige Methode zur Probennahme von HOC in wässrigen Proben. Passivsammler erfassen den frei gelösten, bioverfügbaren Anteil von Stoffen in einer Wasserprobe. Anders als bei einer Stichprobe handelt es sich um zeitgemittelte Konzentrationen, in die auch Belastungsspitzen eingehen. Darüber hinaus können sehr niedrige Bestimmungsgrenzen für HOC erreicht werden. Die Ermittlung bioverfügbarer Konzentrationen, die zeitliche Integration der Schadstoffkonzentration über Tage bis mehrere Wochen sowie die sehr niedrigen Bestimmungsgrenzen sind die entscheidenden Vorteile der untersuchten Passivsammler.

In diesem Kapitel fassen wir wesentliche Erkenntnisse unseres FuE-Vorhabens zusammen und geben Empfehlungen für die Anwendung von Passivsammlern für das chemische Gewässermonitoring.

### 14.1 Räumliches und zeitliches Monitoring

Mit Passivsammlern können Kontaminationsschwerpunkte und Einleitungen in Oberflächengewässer identifiziert und temporäre Änderungen von Gewässerbelastungen überwacht werden. Durch die sehr niedrigen Bestimmungsgrenzen können Schadstoffkonzentrationen erfasst werden, die bei der Analyse einer 1-L-Stichprobe nicht zugänglich wären. So wurde in der Schweiz die Ursache hoher PCB-Belastung von Fischen in der Birs mittels Passivsammler aufgeklärt. Mit Hilfe von Silikonstreifen wurde die PCB-Quelle identifiziert, sodass entsprechende Sanierungsmaßnahmen getroffen werden

konnten. Für diesen Zweck wurden an 13 Standorten über einen Zeitraum von vier Wochen und auf einer Fließstrecke von ca. 60 km Passivsammler ausgebracht. Die Belastungsregion konnte zunächst eingegrenzt werden und in einem folgenden, örtlich engmaschigeren Monitoring eindeutig einem Industriebetrieb zugeordnet werden (Zennegg et al. 2016). In einer anderen Studie konnte mit Passivsammlern im Zürichsee nach einem Ölunfall die Einleitstelle identifiziert werden (Vermeirssen 2016). Im vorliegenden Projekt wurde mit Silikonstreifen ein Kontaminationsschwerpunkt für PAK in einem Zufluss der Saar identifiziert (siehe Kapitel 6.2.2.2). Eine aktuelle Studie demonstriert, dass mit Hilfe von Passivsammlern der Eintrag von PCB und PCB-Ersatzstoffen aus Grubenwässern in Oberflächengewässer nachgewiesen werden kann (Schäfer et al. 2017).

Auch andere Typen an Passivsammlern eignen sich für das räumliche und zeitliche Monitoring. So konnten mit POCIS, einem Passivsammler-Typ für hydrophile Substanzen, in Luxemburg die Quellen bestimmter Pflanzenschutzmittel in kleinen Fließgewässern identifiziert werden (Gallé 2013). Insbesondere bei Substanzen, deren Einträge in Gewässer wie bei Pflanzenschutzmitteln aufgrund der zeitlich begrenzten Applikation stark variieren, sind die zeitintegrativen Informationen, die mit Passivsammlern erhoben werden, hilfreich. So soll der Einsatz von Passivsammlern auch im Rahmen des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) erprobt werden.

In Kapitel 5.2.5 konnten wir zeigen, dass die mit den Passivsammlern ermittelten Konzentrationen an HOC in verschiedenen Probenahmekampagnen bis um den Faktor 8 variierten. Die Ursachen dafür konnten in der vorliegenden Studie nicht geklärt werden. Grundsätzlich sind Passivsammler aufgrund ihrer zeitintegrierenden Eigenschaften weniger sensitiv gegenüber kurzzeitigen Änderungen als Stichproben (Booij et al. 2016). Allerdings deutet die Studie von Schäfer et al. (2017) daraufhin, dass der Abfluss in Fließgewässern die frei gelöste Konzentration von HOC in Gewässern und damit die Passivsammlerergebnisse beeinflussen kann. Bei dem Einsatz von Passivsammlern für das zeitliche Trendmonitoring sollten daher auch Daten zu den Abflussbedingungen im Untersuchungsgebiet erfasst werden.

## 14.2 Anwendung im regulatorischen Monitoring

Das chemische Gewässermonitoring dient in erster Linie der Überwachung von Grenzwerten z.B. Umweltqualitätsnormen (UQN), die darauf abzielen, aquatische Organismen oder die menschliche Gesundheit vor den schädlichen Effekten von Chemikalien zu schützen. Weitere Ziele des regulatorischen Monitorings sind die Emissionskontrolle, die Identifizierung von Schadstoffquellen, die Überwachung des Verschlechterungsverbots und die Ermittlung zeitlicher Trends von Schadstoffen in Biota und Sediment. Die Anwendung von Passivsammlern für die Überwachung von UQN ist dadurch limitiert, dass die UQN Gesamtkonzentrationen repräsentieren, wohingegen mit Passivsammlern ausschließlich frei gelöste Konzentrationen bestimmt werden.

In einem aktuellen Review diskutieren Booij et al. (2016), inwieweit die Anforderungen des regulatorischen Monitorings von HOC mit Hilfe der passiven Probenahme erfüllt werden können. Obwohl noch einige Wissenslücken beispielsweise zu den Ursachen für die Variabilität von Passivsammlerergebnissen existieren, kommen die Autoren zu dem Schluss, dass die frei gelöste Konzentrationen, die mit Passivsammlern ermittelt werden können, eine bessere wissenschaftliche Grundlage für die Risikobewertung darstellen als Konzentrationen die mit konventionellen Probenahme- und Überwachungverfahren ermittelt werden.

Eine wesentliche Schwachstelle der passiven Probenahme ist bislang noch die ungenügende Qualitätskontrolle, wobei durch Laborvergleichsuntersuchungen diesbezüglich Fortschritte erwartet werden. Unsicherheiten bei der Bestimmung der  $K_{sw}$  der Zielverbindungen (Gleichgewichtsproubenahme) und der PRC (kintische Probenahme) sind die Hauptfehlerquellen, die die Grundlage für die Berechnung der Anbalysenergebnisse ( $C_{frei}$ ,  $C_{TWA}$ ) darstellen. (Booij et al. 2016).

In den technischen Leitfäden Nr. 19 und 25 zur Unterstützung der Implementierung der EU-WRRL für das Monitoring von Oberflächengewässern sowie von Sediment und Biota werden Passivsammler als ergänzende Methode beispielsweise für die Identifizierung von Schadstoffquellen und Referenzstandorten sowie für das zeitliche Trendmonitoring vorgeschlagen (EU 2009, 2010). In Europa wird die Implementierung von Passivsammlern in der Gewässerüberwachung u.a. auch dadurch erschwert, dass die EU-WRRL die Bestimmung von Gesamtkonzentrationen vorschreibt und sehr strikte Qualitätsanforderungen an die anzuwendenden Methoden stellt. Für die Überprüfung der EU-WRRL empfehlen Brack et al. (2017) den Einsatz von Passivsammlern als einen wesentlichen Ansatz zur Verbesserung der Überwachung geringer Konzentrationen hydrophober Stoffe und zeitlich auftretender polarer Stoffe.

Booij et al. (2016) stellen fest, dass die frei gelöste Schadstoffkonzentration, wie sie mit Passivsammlern ermittelt werden kann, eine bessere Grundlage für die Umweltrisikobewertung darstellt, als die Gesamtkonzentration. Sie fordern die Entscheidungsträger auf, diese Erkenntnis bei der Ausgestaltung der Überwachung von Schadstoffen in Gewässern zukünftig stärker zu berücksichtigen.

Es wird auch diskutiert, ob Passivsammler als eine Alternative zu Schadstoffuntersuchungen in Biota genutzt werden können. Die enge Beziehung zwischen frei gelösten Konzentrationen in der Wasserphase und Konzentrationen in Muscheln, die auch in dieser Studie (siehe Kapitel 10) demonstriert werden konnte, zeigt, dass Passivsammler nützlich sein können, um Schadstoffkonzentrationen in Organismen niedrigerer trophischer Ebenen in gewissen Grenzen abzuschätzen. Es ist jedoch unklar, ob die Konzentration von Schadstoffen in Organismen höherer trophischer Ebenen wie z.B. Fische anhand von mit Passivsammlern ermittelten Konzentrationen zuverlässig vorhergesagt werden kann (Booij et al. 2016). Bei benthischen Fischen konnten wir mit Hilfe von Passivsammlern für Sedimente einen engen Zusammenhang der PCB-Konzentrationen im Muskelgewebe und der Konzentration im Sedimentporenwasser nachweisen (Schäfer et al. 2015a).

Wenn das Schutzziel der Überwachung die menschliche Gesundheit ist, müssen dennoch weiterhin Schadstoffe in Fischen bzw. Krebs- und Weichtieren untersucht werden.

### **14.3 Praktische Anwendung**

Der Einsatz von Passivsammlern für das Gewässermonitoring würde eine Umstellung der routinemäßig durchgeführten Probennahmen einschließlich der analytischen Laborabläufe und Methoden erfordern. Ein erster Schritt zur Integration der passiven Probennahme in die Monitoringprogramme der Bundesländer könnte die Aufrüstung einzelner Messstellen (z.B. Messstationen) mit Passivsammlern für vergleichende Untersuchungen sein.

Es stehen verschiedene Passivsammlertypen mit unterschiedlichen Eigenschaften zur Verfügung. Ihre Eignung hängt von den zu untersuchenden Analyten, der Art der zu untersuchenden Matrix, der Möglichkeit ihrer Ausbringung im Gewässer und dem Ziel der Untersuchung ab. In diesem Projekt wurden ausschließlich Passivsammler auf Basis von Silikon eingesetzt, für deren praktische Anwendung zur Analyse von HOC in Gewässern folgende Empfehlungen ausgesprochen werden.

Die Anwendung von Passivsammlern ist relativ aufwendig. Sie erfordert ein hohes Maß an personellen Ressourcen und wissenschaftliche Expertise zur fachgerechten Anwendung und Datenauswertung. Durch die Kommerzialisierung von Passivsammlerprodukten wäre die Anwendung von Passivsammlern einfacher und weniger zeitintensiv. Ob Untersuchungen mit Passivsammlern in einem bestimmten Projekt sinnvoll sind, ist in erster Linie von der Fragestellung aber auch von den Ressourcen und der Erfahrung der durchführenden Institution abhängig und sollte im Einzelfall nach Abwägung von Kosten und Nutzen entschieden werden. Für die Etablierung passiver Probennahmeverfahren empfiehlt sich die Zusammenarbeit mit Forschungseinrichtungen und Institutionen, die bereits Erfahrung mit der Anwendung von Passivsammlern haben.

Die Passivsammler können entweder direkt im Gewässer oder in Messtationen ausgebracht werden. Die direkte Exposition im Gewässer hat den Vorteil, dass die gemessenen Daten realen Umweltbedingungen entsprechen, wohingegen bei der Exposition von Passivsammlern in Durchflusssystemen von Messtationen der Durchfluss reguliert werden muss.

Diebstahl oder Vandalismus trat im Projekt nicht auf, alle ausgebrachten Sammler konnten nach der Exposition auch wieder geborgen werden.

In größeren Fließgewässern haben sich Expositionszeiten von mindestens fünf Wochen für die *in situ* Kalibrierung der Silikonstreifen und die Untersuchungen von Zielanalyten mit einem  $\log K_{ow}$  von ca. 4,0 bis 7,0 bewährt (siehe Kapitel 4.3). Bei ähnlichen Gewässerbelastungen und Fließgeschwindigkeiten sind wahrscheinlich auch längere Expositionszeiten möglich, die ohne zusätzlichen Aufwand eine längere Überwachung der Gewässerqualität erlauben. Bei sehr geringen Fließgeschwindigkeiten und möglicherweise auch bei sehr geringen Temperaturen z.B. in den Wintermonaten müssten ebenfalls längere Expositionszeiten getestet werden. Kürzere Expositionszeiten sind hingegen bei temporären Änderungen von Schadstoffkonzentrationen empfehlenswert.

Bei der Berechnung von *in situ*  $R_s$  sollten künftig standortspezifische anstatt probenspezifische  $R_s$  ermittelt werden, da sich die Expositionsbedingungen zwischen den Passivsammlern eines Standortes nur minimal voneinander unterscheiden. Dazu wird ein gemeinsamer Regressionsparameter  $B$  für die PRC-Daten aller Replikate eines Standortes berechnet, wodurch die Unsicherheit in der Bestimmung des Regressionsparameters  $B$  abnimmt und die Präzision der Daten erhöht wird (siehe Kapitel 3.6.1). Da Studien einen Photoabbau deuterierter PAK in Passivsammlern demonstrieren (Huckins et al. 2005, siehe Anlage 29), sollten PAK in künftigen Studien nicht mehr als PRC für die *in situ* Kalibrierung von Silikonstreifen eingesetzt werden.

Mit Hilfe von Gipskartuschen können sehr präzise Fließgeschwindigkeiten direkt an den Passivsammlerkörben bestimmt werden, die für die allgemeine Charakterisierung der Probennahmestandorte und für wissenschaftliche Zwecke genutzt werden können (siehe Kapitel 11). Im Routinemonitoring mit Silikonsammlern ist die Ermittlung der Fließgeschwindigkeit unseres Erachtens nicht notwendig, da die Sammelraten der Zielanalyten bei der Anwendung dieses Passivsammler-Typs *in situ* bestimmt werden können.

Ein essentieller Aspekt bei der Anwendung von Passivsammlern ist die Qualitätssicherung und -kontrolle. Die Zuverlässigkeit/Validität von Passivsammlerdaten hat sich in den letzten Jahren, nicht zuletzt durch entsprechende Vergleichsuntersuchungen und die fortschreitende internationale Akzeptanz ihres Einsatzes, stark erhöht. So kann die Qualität von Passivsammlerdaten insbesondere durch strikte Anwendung von internen Qualitätskontrollmaßnahmen (DIN EN ISO 2011, Smedes und Booij 2012), die Teilnahme an Ringversuchen (Booij et al. 2017), die Anwendung valider Verteilungskoeffizienten ( $K_{sw}$ ), durch Plausibilitätsprüfung der Sammelraten und der gemessenen Konzentrationen sowie durch eine sorgfältige Datenauswertung verbessert werden. Es wäre wünschenswert, künftig standardisierte Sammler-Wasser-Verteilungskoeffizienten zu verwenden, um die Unsicherheit bei der Berechnung der Analyseergebnisse zu reduzieren (Booij et al. 2016).

Da die Herstellung und der Vertrieb von Silikonstreifen der benötigten Schichtdicke der Firma AlteSil™ in 2016 eingestellt wurde, geben wir keine spezifischen Anwendungsempfehlungen für dieses Produkt. Wie im nächsten Kapitel erläutert, testet derzeit ein internationales Konsortium aus Wissenschaftlern Silikonmaterialien, die als Ersatz für das AlteSil™ Silikon verwendet werden könnten.

## 15 Weiterer Forschungsbedarf

Wie im Kapitel 14 erwähnt, ist aufgrund eines Produktionsstopps die Prüfung von Silikonmaterialien als Ersatz für die Silikonstreifen der Firma AlteSil™ erforderlich. Derzeit testen verschiedene Wissenschaftler ein PDMS-Material, welches ähnliche Eigenschaften wie das AlteSil™-Polymer besitzt und

keine Zusatzstoffe enthält. Für die mögliche Anwendung dieses PDMS als Passivsammler müssen sämtliche Arbeitsschritte einschließlich der Vorbereitung, der Exposition und der Analyse untersucht werden. Die BfG plant, die Handhabung dieses neuen Materials parallel zur Probennahme mit den AlteSil™-Silikonstreifen im Flusseinzugsgebiet der Elbe zu testen. Darüber hinaus müssen für dieses Polymer  $K_{sw}$  für eine große Palette an Zielanalyten im Labor bestimmt werden.

In verschiedenen Studien wurden bereits zeitgleich verschiedene Passivsammler eingesetzt. Künftig sollten weitere Vergleichsstudien durchgeführt werden, um die passive Probennahme zu validieren und die Genauigkeit der Daten zu prüfen, die mit Passivsammlern erhoben werden (siehe Kapitel 7.1.1).

Wie bereits erwähnt, sollten für weitere Zielanalyten und Polymere  $K_{sw}$  bestimmt und die Validität der  $K_{sw}$  verbessert werden (siehe Kapitel 7.1.1 und 14). Für HOC können  $K_{sw}$  zuverlässig mit Hilfe der Co-solvent Methode (Jonker und Smedes 2000, Smedes et al. 2009) oder mittels Polymer-zu-Polymer-Verteilungskoeffizienten (Gilbert et al. 2016) ermittelt werden (siehe Kapitel 2.1.3).

Vergleichsuntersuchungen mit Passivsammlern in verschiedenen Matrices – beispielsweise Silikonstreifen in der Wasserphase und silikonbeschichtete Glasgefäße für die Untersuchung von Sedimenten (z.B. Reichenberg et al. 2008, Schäfer et al. 2015a) – geben Aufschluss über den Verbleib von Chemikalien in Gewässern (Witt et al. 2009).

Im Kapitel 9 konnten wir eine gute Korrelation zwischen frei gelösten Schadstoffkonzentrationen in der Wasserphase und den Schadstoffkonzentrationen in Muscheln (Daten der Umweltprobenbank) zeigen. Weitere Vergleichsuntersuchungen mit Passivsammlern und Biota könnten helfen, die Schadstoffanreicherung in aquatischen Organismen (Bioakkumulation) besser zu verstehen. Wie bereits mit Gleichgewichtssammlern für PCB in Sedimenten gezeigt werden konnte (Jahnke et al. 2014a), können Passivsammler-Daten auch genutzt werden, um die Bioakkumulation von HOC in aquatischen Organismen zu modellieren.

In den letzten Jahren werden Passivsammler häufig mit Biotesten gekoppelt, indem die Toxizität von Passivsammlerextrakten in Biotesten untersucht wird, um das toxikologische Potential von Gewässerproben zu ermitteln. Auf diese Weise können Standorte mit ähnlichen Expositionsbedingungen der Passivsammler, z.B. entlang eines Fließgewässers, qualitativ miteinander verglichen werden. Da die Sammelraten analytspezifisch sind, entspricht die quantitative Zusammensetzung der Stoffmischung im Passivsammlerextrakt eines integrativen Sammlers jedoch nicht derjenigen in der Umwelt (Jahnke et al. 2016).

Um die Ökotoxizität von Stoffmischungen in der aquatischen Umwelt zu untersuchen, kann die Gleichgewichtsprobennahme in Kombination mit dem passiven Dosieren genutzt werden (Claessens et al. 2015, Fischer et al. 2016). In diesem Untersuchungsansatz kann die freie gelöste Konzentration eines zu testenden Schadstoffs oder Schadstoffgemischs über den gesamten Zeitraum durch deren Abgabe aus einem Schadstoffreservoir (z.B. Silikon O-Ringe) konstant gehalten werden. Schadstoffverluste wie sie z.B. durch Verflüchtigung, Wandeffekte oder Photolyse auftreten können, werden durch Nachlieferung aus dem Reservoir ausgeglichen.

Die Anreicherung von Schadstoffen in Passivsammlern durch Adsorption ist noch unzureichend verstanden und bezüglich der Kalibrierung von Sammelraten besteht Forschungsbedarf.

Interessant, vor allem in Hinblick auf die Einträge von Pflanzenschutzmitteln in Kleingewässern, ist die Erfassung von Schadstoffpeaks mit Hilfe von Passivsammlern. In großen Fließrinnen- und Stillgewässersimulationssystemen könnte dies ebenso wie der Einfluss biotischer und abiotischer Parameter in einem größeren Maßstab unter kontrollierten und annähernd naturnahen Bedingungen untersucht werden.

## 16 Danksagung

Der Wasser- und Schifffahrtsverwaltung insbesondere den WSÄ Trier und Saarbrücken mit Ihren Mitarbeitern in verschiedenen Außenbezirken danken wir für die freundliche und tatkräftige Unterstützung bei unseren Probennahmen. Der Wasserschutzpolizei des Saarlandes und des Landes Sachsen, dem Energieversorger E.ON, den Helmut Soller Wasserkraftwerken, der Stadt Konz, der Personenschifffahrt Gebr. Kolb oHG und dem Saarländischen Landesamt für Umwelt- und Arbeitsschutz danken wir für die Erlaubnis Passivsammlerkörbe an deren Anlegern bzw. auf deren Grundstücken ausbringen zu dürfen. Dem Entsorgungsverband Saar (EVS) und deren Mitarbeitern danken wir für die Erlaubnis und die freundliche Unterstützung der Probennahmen in der Kläranlage.

Georg Reifferscheid danken wir sehr für die Initiation und die stete Unterstützung dieses Projektes. Unser Dank gilt auch Sebastian Buchinger für seine wissenschaftliche Expertise. Tim Fahrenkrog, Marina Ohlig, Ramona Pfänder und Corinna Theisen danken wir für die technische Unterstützung im Labor. Walter Rätz, Michael Cremer und Theo Gasber danken wir für die Unterstützung und viele Tipps zu Probennahmen an Gewässern. Unser Dank gilt auch Volker Schwaninger und Klaus Güls für den Bau und Tipps zum Bau von Vorrichtungen zum Ausbringen von Passivsammlern und Frau Grabosch und Frau Hammen für die administrative Abwicklung des Projektes an der BfG.

Peter Lepom, Anja Duffek, George Sawal, Jörg Wellnitz, Mathias Ricking, Gesine Witt, Nora Niehus, Harald Rahm, Kilian Smith, Oliver Weiß und Yoon Ah Jeong danken wir für die gute Zusammenarbeit.

Kees Booi danken wir für seine Unterstützung bei der Verbesserung der Berechnungen zeitgemittelter Konzentrationen sowie seiner wissenschaftlichen Expertise im Umgang mit Passivsammlerdaten.

## 17 Quellenverzeichnis

- Alvarez DA, Maruya KA, Dodder NG, Lao WJ, Furlong ET, Smalling KL (2014): Occurrence of contaminants of emerging concern along the California coast (2009-10) using passive sampling devices. *Marine Pollution Bulletin* 81, 347-354
- Arthur CL und Pawliszyn J (1990): Solid Phase Microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Analytical Chemistry* 62, 2145-2148
- Becker B (2014): Passive sampling of hydrophobic organic compounds in rivers. Master Thesis, University of Applied Sciences Emden Leer, 109 pp
- Booij K, Hofmans HE, Fischer CV, Van Weerlee EM (2003): Temperature-dependent uptake rates of nonpolar organic compounds by semipermeable membrane devices and low-density polyethylene membranes. *Environmental Science & Technology* 37, 361-366
- Booij K, Smedes F, van Weerlee EM, Honkoop PJC (2006): Environmental monitoring of hydrophobic organic contaminants: The case of mussels versus semipermeable membrane devices. *Environmental Science & Technology* 40, 3893-3900
- Booij K, Vrana B, Huckins JN (2007): Theory, modelling and calibration of passive samplers used in water monitoring. In: Greenwood R, Mills G, Vrana B (Editors), *Passive sampling techniques in environmental monitoring*. Comprehensive Analytical Chemistry. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 141-169
- Booij K, Robinson CD, Burgess RM et al. (2016): Passive Sampling in Regulatory Chemical Monitoring of Nonpolar Organic Compounds in the Aquatic Environment. *Environmental Science & Technology* 50, 3-17
- Booij K, Smedes F, Crum S (2017): Laboratory Performance Study for Passive Sampling of Nonpolar Chemicals in Water. *Environmental Toxicology and Chemistry*. doi:10.1002/etc.3657
- Brack W, Dulio V, Aringgerstrand M et al. (2017): Towards the review of the European Union Water Framework Directive: Recommendations for more efficient assessment and management of chemical contamination in European surface water resources. *Science of the Total Environment* 576, 720-737, <Go to ISI>://WOS:000390964700069
- Brinke M, Szöcs E, Foit K, Bänsch-Baltruschat B, Liess M, Schäfer RB, Keller M (in Arbeit): Umsetzung des nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pestiziden – Bestandsaufnahme zur Erhebung von Daten zur Belastung von Kleingewässern der Agrarlandschaft. UBA Texte. Förderkennzeichen (Ressortforschungsplan) 3714 67 4040/1
- Brockmeyer B, Kraus UR, Theobald N (2015): Accelerated solvent extraction (ASE) for purification and extraction of silicone passive samplers used for the monitoring of organic pollutants. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 19887-19895
- Brown AM (2001): A step-by-step guide to non-linear regression analysis of experimental data using a Microsoft Excel spreadsheet. *Computer Methods and Programs in Biomedicine* 65, 191-200
- Claessens M, Monteyne E, Wille K, Vanhaecke L, Roose P, Janssen CR (2015): Passive sampling reversed: Coupling passive field sampling with passive lab dosing to assess the ecotoxicity of mixtures present in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin* 93, 9-19
- Cornelissen G, Broman D, Naes K (2010): Freely dissolved PCDD/F concentrations in the Frierfjord, Norway: comparing equilibrium passive sampling with "active" water sampling. *Journal of Soils and Sediments* 10, 162-171
- DiFilippo EL und Eganhouse RP (2010): Assessment of PDMS-Water Partition Coefficients: Implications for Passive Environmental Sampling of Hydrophobic Organic Compounds. *Environmental Science & Technology* 44, 6917-6925
- DIN (2011): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F), Teil 39: Bestimmung ausgewählter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) - Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) (F 39). DIN 38407-39:2011-09, pp. 36
- DIN EN ISO (1997): Wasserbeschaffenheit - Bestimmung ausgewählter Organochlorinsektizide, Polychlorbiphenyle und Chlorbenzole - Gaschromatographisches Verfahren nach Flüssig-Flüssig-Extraktion (F1). DIN EN ISO 6468:1996, pp. 35

- DIN EN ISO (2011): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Probenahme - Teil 23: Anleitung zur Anwendung von Passivsammlern in Oberflächengewässern. DIN EN ISO 5667-23:2011-06. Europäisches Komitee für Normung, Brüssel, pp. 30
- Escher BI und Hermens JLM (2004): Internal exposure: Linking bioavailability to effects. *Environmental Science & Technology* 38, 455a-462a
- Estoppey N, Schopfer A, Omlin J, Esseiva P, Vermeirssen ELM, Delemont O, De Alencastro LF (2014): Effect of water velocity on the uptake of polychlorinated biphenyls (PCBs) by silicone rubber (SR) and low-density polyethylene (LDPE) passive samplers: An assessment of the efficiency of performance reference compounds (PRCs) in river-like flow conditions. *Science of the Total Environment* 499, 319-326
- EU (2009): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC): Guidance Document No. 19. Guidance on Surface Water Chemical Monitoring under the Water Framework Directive. Technical Report, 26 pp.
- EU (2010): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC): Guidance Document No. 25. Guidance on Chemical Monitoring of Sediment and Biota under the Water Framework Directive. Technical Report, 82 pp
- Fernandez LA, Lao WJ, Maruya KA, White C, Burgess RM (2012): Passive Sampling to Measure Baseline Dissolved Persistent Organic Pollutant Concentrations in the Water Column of the Palos Verdes Shelf Superfund Site. *Environmental Science & Technology* 46, 11937-11947
- Fischer F, Böhm L, Höss S, Möhlenkamp C, Claus E, Düring RA, Schäfer S (2016): Passive dosing in chronic toxicity tests with the nematode *Caenorhabditis elegans* *Environmental Science and Technology* 50, 9708-9716
- Fliedner A, Lohmann N, Rüdell H, Teubner D, Wellnitz J, Koschorreck J (2016): Current levels and trends of selected EU Water Framework Directive priority substances in freshwater fish from the German environmental specimen bank. *Environmental Pollution* 2016, 866-876
- Gallé T (2013): Passive samplers in Chapter 2: Monitoring guideline. In: M<sup>3</sup>: Modelling, Monitoring, Management - Application of integrative modelling and monitoring approaches for river basin management evaluation - The book, 288 pp., <http://www.life-m3.eu/fileadmin/M3-life/downloads/Book.pdf>
- Gilbert D, Witt G, Smedes F, Mayer P (2016): Polymers as Reference Partitioning Phase: Polymer Calibration for an Analytically Operational Approach To Quantify Multimedia Phase Partitioning. *Analytical Chemistry* 88, 5818-5826
- Górecki T, Namiesnik J (2002) Passive sampling, *Trends in Analytical Chemistry*, 22 (4): 276-291
- Gschwend PM, MacFarlane JK, Reible DD, Lu X, Hawthorne SB, Nakles DV, Thompson T (2011): Comparison of Polymeric Samplers for Accurately Assessing PCBs in Pore Waters. *Environmental Toxicology and Chemistry* 30, 1288-1296
- Gunold, R (2015): Silikonstab-Passivsammler für hydrophobe Organika – Aufnahmekinetik, Verteilungskoeffizienten, Modellierung und Freiland-Kalibrierung, Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 115 S.
- Harman C, Boyum O, Thomas KV, Grung M (2009): Small but Different Effect of Fouling on the Uptake Rates of Semipermeable Membrane Devices and Polar Organic Chemical Integrative Samplers. *Environmental Toxicology and Chemistry* 28, 2324-2332
- Harman C, Allan I, Thomas KV (2012): Passive sampling of organic contaminants in water. In: Pawliszyn J (Editor), *Comprehensive Sampling and Sample Preparation. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. Academic Press, Amsterdam, The Netherlands, pp. 265-280
- Hu W, Xie J, Wai Chau H, Cheng Si B (2015): Evaluation of parameter uncertainties in nonlinear regression using Microsoft Excel Spreadsheet. *Environmental Systems Research* 4, 1-12
- Huckins JN, Booi K, Cranor WL, Alvarez DA, Gale RW, Bartkow ME, Robertson GL, Clark RC, Stewart RE (2005): Fundamentals of the Use of Performance Reference Compounds (PRCs) in Passive Samplers. SETAC 26<sup>th</sup> Annual Meeting in North America 13-17 November 2005, Baltimore, Maryland, USA
- Huckins JN, Tubergen MW, Manuweera GK (1990): Semipermeable membrane devices containing model lipid: A new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. *Chemosphere* 10, 533-552

- IKSE (2014): Sedimentmanagementkonzept der IKSE. Vorschläge für eine gute Sedimentmanagementpraxis im Elbegebiet zur Erreichung überregionaler Handlungsziele. 202 pp, [http://www.ikse-mkol.org/fileadmin/media/user\\_upload/D/06\\_Publikationen/01\\_Wasserrahmenrichtlinie/2014\\_IKSE-Abschlussbericht%20Sediment.pdf](http://www.ikse-mkol.org/fileadmin/media/user_upload/D/06_Publikationen/01_Wasserrahmenrichtlinie/2014_IKSE-Abschlussbericht%20Sediment.pdf)
- Jacquet R, Miège C, Smedes F, Tixier C, Tronczynski J, Togola A, Berho C, Valor I, Llorca J, Barillon B, Marchand P, Coquery M (2014): Comparison of five integrative samplers in laboratory for the monitoring of indicator and dioxin-like polychlorinated biphenyls in water. *Chemosphere* 98, 18-27
- Jahnke A, McLachlan MS, Mayer P (2008): Equilibrium sampling: Partitioning of organochlorine compounds from lipids into polydimethylsiloxane. *Chemosphere* 73, 1575-1581
- Jahnke A, Mayer P, McLachlan MS (2012): Sensitive Equilibrium Sampling To Study Polychlorinated Biphenyl Disposition in Baltic Sea Sediment. *Environmental Science & Technology* 46, 10114-10122
- Jahnke A, MacLeod M, Wickstrom H, Mayer P (2014a): Equilibrium Sampling to Determine the Thermodynamic Potential for Bioaccumulation of Persistent Organic Pollutants from Sediment. *Environmental Science & Technology* 48, 11352-11359
- Jahnke A, Mayer P, McLachlan MS, Wickstrom H, Gilbert D, MacLeod M (2014b): Silicone passive equilibrium samplers as 'chemometers' in eels and sediments of a Swedish lake. *Environmental Science: Processes & Impacts* 16, 464-472
- Jahnke A, Mayer P, Schäfer S, Witt G, Haase N, Escher BI (2016): Strategies for Transferring Mixtures of Organic Contaminants from Aquatic Environments into Bioassays. *Environmental Science & Technology* 50, 5424-5431
- Jonker MTO und Smedes F (2000): Preferential sorption of planar contaminants in sediments from Lake Ketelmeer, The Netherlands. *Environmental Science & Technology* 34, 1620-1626
- Kraus UR, Gunold R, Paschke A, Theobald N (2015): Prüfung und Validierung der Einsatzmöglichkeiten neuartiger Passivsammler für die Überwachung prioritärer Schadstoffe unter der WRRL, der MSRL und im Rahmen von HELCOM und OSPAR. UBA-Texte 25/2015 Förderkennzeichen (UFOPLAN) 3709 22 225, 129 pp, [http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/texte\\_25\\_2015\\_pruefung\\_und\\_validierung\\_neuartiger\\_passivsammler.pdf](http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/texte_25_2015_pruefung_und_validierung_neuartiger_passivsammler.pdf)
- Kreuzeder A, Santner J, Zhang H, Prohaska T, Wenzel WW (2015): Uncertainty Evaluation of the Diffusive Gradients in Thin Films Technique. *Environmental Science & Technology* 49, 1594-1602
- Lohmann R, Booij K, Smedes F, Vrana B (2012): Use of passive sampling devices for monitoring and compliance checking of POP concentrations in water. *Environmental Science and Pollution Research* 19, 1885-1895
- Lydy MJ, Landrum PF, Oen AMP, Allinson M, Smedes F, Harwood AD, Li H, Maruya KA, Liu J (2014): Passive sampling methods for contaminated sediments: State of the science for organic contaminants. *Integrated Environmental Assessment and Management* 10, 167-178
- Mäenpää K, Leppänen MT, Reichenberg F, Figueiredo K, Mayer P (2011): Equilibrium Sampling of Persistent and Bioaccumulative Compounds in Soil and Sediment: Comparison of Two Approaches To Determine Equilibrium Partitioning Concentrations in Lipids. *Environmental Science & Technology* 45, 1041-1047
- Mäenpää K, Leppänen MT, Figueiredo K, Mayer P, Gilbert D, Jahnke A, Gil-Allue C, Akkanen J, Nybom I, Herve S (2015): Fate of polychlorinated biphenyls in a contaminated lake ecosystem: Combining equilibrium passive sampling of sediment and water with total concentration measurements of biota. *Environmental Toxicology and Chemistry* 34, 2463-2474
- Mayer P, Vaes WHJ, Wijnker F, Legierse K, Kraaij RH, Tolls J, Hermens JLM (2000): Sensing dissolved sediment porewater concentrations of persistent and bioaccumulative pollutants using disposable solid-phase microextraction fibers. *Environmental Science & Technology* 34, 5177-5183
- Mayer P, Tolls J, Hermens JLM, Mackay D (2003): Equilibrium sampling devices. *Environmental Science & Technology* 37, 270A-270A
- Mayer P, Parkerton TF, Adams RG, Cargill JG, Gan J, Gouin T, Gschwend PM, Hawthorne SB, Helm P, Witt G, You J, Escher BI (2014): Passive sampling methods for contaminated sediments: Scientific rationale supporting use of freely dissolved concentrations. *Integrated Environmental Assessment and Management* 10, 197-209

- Miège C, Mazzella N, Schiavone S, Dabrin A, Berho C, Ghestem JP, Gonzalez C, Gonzalez JL, Lalere B, Lardy-Fontan S, Lepot B, Munaron D, Tixier C, Togola A, Coquery M (2012): An in situ intercomparison exercise on passive samplers for monitoring metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface waters. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 36, 128-143
- Mills GA, Greenwood R, Vrana B, Allan IJ, Ocelka T (2011): Measurement of environmental pollutants using passive sampling devices - a commentary on the current state of the art. *Journal of Environmental Monitoring* 13, 2979-2982
- Monteyne E, Roose P, Janssen CR (2013): Application of a silicone rubber passive sampling technique for monitoring PAHs and PCBs at three Belgian coastal harbours. *Chemosphere* 91, 390-398
- O'Brien DS, Chiswell B, Mueller JF (2009): A novel method for the in situ calibration of flow effects on a phosphate passive sampler. *Journal of Environmental Monitoring* 11, 212-219
- OGewVO (2016): Verordnung zum Schutz von Oberflächengewässern. In: Bundesrat (Hrsg.), Drucksache 627/15. Bundesanzeiger
- Ouyang G und Pawliszyn J (2007): Configurations and calibration methods for passive sampling techniques. *Journal of Chromatography A* 1168, 226-235
- Parkerton TF und Maruya KA (2014): Passive sampling in contaminated sediment assessment: Building consensus to improve decision making. *Integrated Environmental Assessment and Management* 10, 163-166
- Perron MM, Burgess RM, Suuberg EM, Cantwell MG, Pennell KG (2013): Performance of passive samplers for monitoring estuarine water column concentrations: 1. Contaminants of concern. *Environmental Toxicology and Chemistry* 32, 2182-2189
- Reichenberg F, Smedes F, Joensson J-A, Mayer P (2008): Determining the chemical activity of hydrophobic organic compounds in soil using polymer coated vials. *Chemistry Central Journal* 2, 1-10
- Richardson BJ, Lam PKS, Zheng GJ, McClellan KE, De Luca-Abbott SB (2002): Biofouling confounds the uptake of trace organic contaminants by semi-permeable membrane devices (SPMDs). *Marine Pollution Bulletin* 44, 1372-1379
- Ricking M und Schwarzbauer J (2012): DDT isomers and metabolites in the environment: an overview. *Environmental Chemistry Letters* 10, 317-323
- Rohweder U (2016): Institut für Hygiene und Umwelt, persönliche Mitteilung.
- Rüdel H, Böhmer W, Schröter-Kermani C (2006): Retrospective monitoring of synthetic musk compounds in aquatic biota from German rivers and coastal areas. *Journal of Environmental Monitoring* 8, 812-823
- Rusina TP, Smedes F, Klanova J, Booij K, Holoubek I (2007): Polymer selection for passive sampling: A comparison of critical properties. *Chemosphere* 68, 1344-1351
- Rusina TP, Smedes F, Koblizkova M, Klanova J (2010): Calibration of Silicone Rubber Passive Samplers: Experimental and Modeled Relations between Sampling Rate and Compound Properties. *Environmental Science & Technology* 44, 362-367
- Schäfer S, Antoni C, Möhlenkamp C, Claus E, Reifferscheid G, Heininger P, Mayer P (2015a): Equilibrium sampling of polychlorinated biphenyls in River Elbe sediments – Linking bioaccumulation in fish to sediment contamination. *Chemosphere* 138, 856-862
- Schäfer S, Buchmeier G, Claus E, Duester L, Heininger P, Körner A, Mayer P, Paschke A, Rauert C, Reifferscheid G, Rüdel H, Schlechtriem C, Schröter-Kermani C, Schudoma D, Smedes F, Steffen D, Vietoris F (2015b): Bioaccumulation in aquatic systems: methodological approaches, monitoring and assessment. *Environmental Sciences Europe* 27, 1-10
- Schäfer S, Spira D, Becker B, Möhlenkamp C, Claus E, Bachtin J, Reifferscheid G (2017): Untersuchung von PCB und Ungleich-Ölen in Grubenwässern mit Hilfe von Passivsammlern und in Sedimenten von Oberflächengewässern in der Nähe von Grubenwassereinleitungen. Bundesanstalt für Gewässerkunde. Im Auftrage des Landesamtes für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW (LANUV). Abschlussbericht März 2017, 64 pp
- Scheithauer M (2015): Erprobung von Passivsammlern für das Pflanzenschutzmittel-Monitoring kleiner Gewässer in Nordrhein-Westfalen. Master Thesis, Universität Duisburg-Essen, 94 pp

- Smedes F (2007): Monitoring of chlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons by passive sampling in concert with deployed mussels. In: Greenwood R, Mills G, Vrana B (Editors), Passive sampling techniques in environmental monitoring. Comprehensive analytical chemistry. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 407-448
- Smedes F, Geertsma RW, van der Zande T, Booij K (2009): Polymer-Water Partition Coefficients of Hydrophobic Compounds for Passive Sampling: Application of Cosolvent Models for Validation. *Environmental Science & Technology* 43, 7047-7054
- Smedes F (2012): NORMAN Interlaboratory study (ILS) on passive sampling of emerging pollutants. Study results: BDEs; Dissemination Workshop on Norman ILS on Passive Sampling. Ispra Italy, 29-30 October, [http://www.norman-network.com/sites/default/files/files/Events/2012/2012Oct29-30-Ispra-NormanInterLabStudyOnPassiveSampling/11\\_foppe\\_smedes\\_norman\\_ils\\_study\\_bde.pdf](http://www.norman-network.com/sites/default/files/files/Events/2012/2012Oct29-30-Ispra-NormanInterLabStudyOnPassiveSampling/11_foppe_smedes_norman_ils_study_bde.pdf). aufgerufen am 04.04.2017
- Smedes F und Booij K (2012): Guidelines for passive sampling of hydrophobic contaminants in water using silicone rubber samplers. *ICES Techniques in Marine Environmental Sciences*, No. 52, Copenhagen, Denmark, 20 pp
- UBA (2008): German Environmental Specimen Bank - Concept. December 2014. German Federal Environment Agency (Umweltbundesamt, UBA), Berlin, Germany. [http://www.umweltprobenbank.de/upb\\_static/fck/download/concept\\_oct\\_2008\\_en.pdf](http://www.umweltprobenbank.de/upb_static/fck/download/concept_oct_2008_en.pdf). aufgerufen am: 04.04.2017
- UBA (2017): Umweltprobenbank des Bundes. 2017, <https://umweltprobenbank.de/de>. aufgerufen am: 29.03.2017
- Vermeirssen E (2016): wissenschaftlicher Mitarbeiter, Eawag, Dübendorf, Schweiz, per Email am 04.04.2017.
- Vrana B, Mills GA, Allan IJ, Dominiak E, Svensson K, Knutsson J, Morrison G, Greenwood R (2005): Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 24, 845-868
- Wagner G, Bartel M, Klein R, Neitzke M, Nentwich K, Quack M (2003): Guideline for sampling and sample treatment zebra mussel (*Dreissena polymorpha*). Guidelines for sampling, transport, storage and chemical characterisation of environmental and human organ samples. German Federal Environment Agency (Umweltbundesamt, UBA). Berlin, 29 pp, [https://www.umweltprobenbank.de/upb\\_static/fck/download/Dreikantmuschel.pdf](https://www.umweltprobenbank.de/upb_static/fck/download/Dreikantmuschel.pdf). aufgerufen am 04.04.2017
- Weinfurter K und Fliedner A (2012): Umweltprobenbank des Bundes - Auswertung der Analysen von Schwebstoffproben aus den Jahren 2005 bis 2009. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie. Auftraggeber Umweltbundesamt, [https://www.umweltprobenbank.de/upb\\_static/fck/download/Schwebstoffbericht\\_Endfassung%2002\\_Oktober\\_2012.pdf](https://www.umweltprobenbank.de/upb_static/fck/download/Schwebstoffbericht_Endfassung%2002_Oktober_2012.pdf). aufgerufen am 04.04.2017
- Witt G, Liehr GA, Borck D, Mayer P (2009): Matrix solid-phase microextraction for measuring freely dissolved concentrations and chemical activities of PAHs in sediment cores from the western Baltic Sea. *Chemosphere* 74, 522-529
- Witt G, Lang SC, Ullmann D, Schaffrath G, Schulz-Bull D, Mayer P (2013): Passive Equilibrium Sampler for in Situ Measurements of Freely Dissolved Concentrations of Hydrophobic Organic Chemicals in Sediments. *Environmental Science & Technology* 47, 7830-7839
- WSV (2016): Pegeldatenbank der Wasser- und Schifffahrtsverwaltung des Bundes (WSV), bereitgestellt durch die Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG)
- Zennegg M, Vermeirssen E, Schmid P (2016): Messung von PCB und Dioxinen in Fließgewässern. Evaluation der Praxis-tauglichkeit von Sedimentanalysen und Messungen mittels Passivsammlern in der Wasserphase zur Lokalisation von Emissionsquellen. *Umwelt-Wissen* Nr. 1639. Bundesamt für Wasserbau. Bern. Schweiz. 54 pp

## 18 Anlagen

### Anlage 1: Zielanalyten

Zielanalyt	Abkürzung	CAS-Nr.	Molekül- masse (g mol <sup>-1</sup> )	log K <sub>ow</sub> <sup>a</sup>	Wasserlös- lichkeit (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	Log K <sub>sw</sub> <sup>c</sup>
<b>PCB</b>						
2,4,4'-Trichlorobiphenyl	PCB 28	7012-37-5	257,55	5,69	0,3400	5,53
2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl	PCB 52	35693-99-3	291,99	6,34	0,0860	5,80
2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl	PCB 101	37680-73-2	326,44	6,98	0,0130	6,28
2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl	PCB 118	31508-00-6	326,44	6,98	0,0070	6,42
2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl	PCB 138	35065-28-2	360,88	7,62	0,0020	6,72
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	PCB 153	35065-27-1	360,88	7,62	0,0035	6,77
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl	PCB 180	35065-29-3	395,33	8,27	0,0003	6,99
<b>DDT und Metabolite</b>						
2-(2-chlorophenyl)-2-(4-chlorophenyl)-1,1-dichlorethen	o,p'-DDE	3424-82-6	318,03	6,00	0,0730	6,16
2,2-bis(chlorophenyl)-1,1-dichloroethen	p,p'-DDE	72-55-9	318,03	6,00	0,0265	6,16
1-(2-chlorophenyl)-1-(4-chlorophenyl)-2,2-dichlorethan	o,p'-DDD	53-19-0	320,05	5,87	0,0900	6,19
2,2-bis(chlorophenyl)-1,1-dichloroethan	p,p'-DDD	72-54-8	320,05	5,87	0,0680	6,19
2-(2-chlorophenyl)-2-(4-chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethan	o,p'-DDT	789-02-6	354,49	6,79	0,0090	6,63
2,2,-bis(4-chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethan	p,p'-DDT	50-29-3	354,49	6,79	0,0070	6,63

### PAK

Zielanalyt	Abkürzung	CAS-Nr.	Molekül- masse (g mol <sup>-1</sup> )	log K <sub>ow</sub> <sup>a</sup>	Wasserlös- lichkeit (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	Log K <sub>sw</sub> <sup>c</sup>
Naphthalin	NAP	91-20-3	128,18	3,17	142,1000	3,03
Acenaphthylen	ACY	208-96-8	152,20	3,94	2,4870	3,26
Acenaphthen	ACE	83-32-9	154,21	4,15	2,5340	3,92
Fluoren	FLU	206-44-0	152,20	4,93	0,1297	3,79
Phenanthren	PHE	85-01-8	178,24	4,35	0,6770	4,11
Anthracen	ANT	120-12-7	178,24	4,35	0,6910	4,21
Fluoranthren	FLA	206-44-0	202,26	4,93	0,1300	4,62
Pyren	PYR	129-00-0	202,26	4,93	0,2250	4,68
Benz[a]anthracen	BaA	56-55-3	228,30	5,52	0,0290	5,32
Chrysen	CHR	218-01-9	228,30	5,52	0,0264	5,25
Triphenylen	TRP	217-59-4	228,30	5,52	0,0490	
Benzo[b]fluoranthren	BbF	205-99-2	252,30	6,11	0,0207	5,74
Benzo[k+j]fluoranthren	BkjF	207-08-9 + 205- 82-3	252,30	6,11	0,0108	5,64
Benzo[a]pyren	BaP	50-32-8	252,32	6,11	0,0100	5,69
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	InP	193-39-5	276,34	6,70	0,0020	6,06
Dibenzo[a,h]anthracen	DBahA	53-70-3	278,30	6,70	0,0033	6,24
Benzo[ghi]perylen	BghiP	191-24-2	276,30	6,70	0,0028	6,02
<b>PBDE</b>						
2,4,4'-Tribromodiphenyl ether	PBDE 28	41318-75-6	406,92	5,88	0,0264	
2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether	PBDE 47	5436-43-1	485,82	6,77	0,0015	
2,2',4,4',5-Pentabromodiphenyl ether	PBDE 99	60348-60-9	564,72	7,66	0,0004	

Zielanalyt	Abkürzung	CAS-Nr.	Molekül- masse (g mol <sup>-1</sup> )	log K <sub>ow</sub> <sup>a</sup>	Wasserlös- lichkeit (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	Log K <sub>sw</sub> <sup>c</sup>
2,2'4,4',6-Pentabromodiphenyl ether	PBDE 100	189084-64-8	564,72			
2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether	PBDE 153	68631-49-2	643,62			
2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl ether	PBDE 154	207122-15-4	643,62			

Angegeben sind die verwendete Abkürzung, die CAS-Nr., die Molekülmasse, der log K<sub>ow</sub>, die Wasserlöslichkeit und der logarithmierte Sammler-Wasser - Verteilungskoeffizient (log K<sub>sw</sub>) für den jeweiligen Zielanalyten. Darüber hinaus ist die jeweilige chemische Stoffgruppe angegeben. <sup>a</sup> KOWWIN™ v.1.68 estimate, aus Episuite, <sup>b</sup> Wasserlöslichkeit bei 25 °C, modelliert anhand des log K<sub>ow</sub> mit WSKOW v1.41, aus Episuite, <sup>c</sup> aus: Smedes et al. (2009); kursiv formatierte Werte sind modellierte Daten; Für die PBDE gibt es teilweise keine Daten zu log K<sub>ow</sub> und Wasserlöslichkeit in Episuite. Auch fehlen für die PBDE Log K<sub>sw</sub>.

Anlage 2: Interner Standardmix

Analyt	Konzentration in $\text{pg } \mu\text{l}^{-1}$
Mix 33 <sup>(1)</sup>	500
Fluoranthene-d <sub>10</sub>	500
<sup>13</sup> C-HCB	100
p,p'-DDT-d <sub>8</sub>	100
PCB 185	100
e-HCH	100
<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -HCBD	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> PCB-Mix <sup>(2)</sup>	100
Benzo[g,h,i]perylen-d <sub>12</sub>	500
DMDT-d <sub>14</sub>	100
Methyltriclosan-d <sub>3</sub>	100
FF-PBDE 47	100

<sup>(1)</sup> Mix 33 besteht aus: 1,4-Dichlorobenzene-d<sub>4</sub>, Acenaphthene-d<sub>10</sub>, Chrysen-d<sub>12</sub>, Naphthalene-d<sub>8</sub>, Perylene-d<sub>12</sub>, Phenanthrene-d<sub>10</sub>. Die Konzentration entspricht der Konzentration in der n-Heptan-Lösung. <sup>(2)</sup> <sup>13</sup>C<sub>12</sub> PCB 9, 28, 52, 101, 153

Anlage 3: Verwendete interne Standards für die Zielanalyten

Zielanalyt		interner Standard	
Name	Abkürzung	Name	CAS-Nr.
<b>PCB</b>			
2,4,4'-Trichlorobiphenyl	PCB 28	<sup>13</sup> C-PCB 28	208263-76-7
2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl	PCB 52	<sup>13</sup> C-PCB 52	208263-80-3
2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl	PCB 101	<sup>13</sup> C-PCB 101	104130-39-4
2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl	PCB 118	<sup>13</sup> C-PCB 101	104130-39-4

Zielanalyt		interner Standard	
Name	Abkürzung	Name	CAS-Nr.
2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl	PCB 138	<sup>13</sup> C-PCB 153	k.A.
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	PCB 153	<sup>13</sup> C-PCB 153	k.A.
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl	PCB 180	<sup>13</sup> C-PCB 153	k.A.
<b>DDT und Metabolite</b>			
2-(2-chlorophenyl)-2-(4-chlorophenyl)-1,1-dichlorethen	o,p'-DDE	p,p'-DDT-d <sub>8</sub>	93952-18-2
2,2-bis(chlorophenyl)-1,1-dichloroethen	p,p'-DDE	p,p'-DDT-d <sub>8</sub>	93952-18-2
1-(2-chlorophenyl)-1-(4-chlorophenyl)-2,2-dichlorethan	o,p'-DDD	p,p'-DDT-d <sub>8</sub>	93952-18-2
2,2-bis(chlorophenyl)-1,1-dichloroethan	p,p'-DDD	p,p'-DDT-d <sub>8</sub>	93952-18-2
2-(2-chlorophenyl)-2-(4-chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethan	o,p'-DDT	p,p'-DDT-d <sub>8</sub>	93952-18-2
2,2,-bis(4-chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethan	p,p'-DDT	p,p'-DDT-d <sub>8</sub>	93952-18-2
<b>PAK</b>			
Naphthalin	NAP	Naphtalin-d <sub>8</sub>	1146-65-2
Acenaphthylen	ACY	Acenaphthen-d <sub>10</sub>	15067-26-2
Acenaphthen	ACE	Acenaphthen-d <sub>10</sub>	15067-26-2
Fluoren	FLU	Phenanthren-d <sub>10</sub>	1517-22-2
Phenanthren	PHE	Phenanthren-d <sub>10</sub>	1517-22-2
Anthracen	ANT	Phenanthren-d <sub>10</sub>	1517-22-2
Fluoranthren	FLA	Fluoranthren-d <sub>10</sub>	93951-69-0
Pyren	PYR	Fluoranthren-d <sub>10</sub>	93951-69-0
Benz[a]anthracen	BaA	Chrysen-d <sub>12</sub>	1719-03-5
Chrysen und Triphenylen	CHR + TRP	Chrysen-d <sub>12</sub>	1719-03-5
Benzo[b]fluoranthren	BbF	Chrysen-	

Zielanalyt		interner Standard	
Name	Abkürzung	Name	CAS-Nr.
		d <sub>12</sub> /Perylen-d <sub>12</sub>	
Benzo[k,+j]fluoranthen	BkF	Chrysen-d <sub>12</sub> /Perylen-d <sub>12</sub>	
Benzo[a]pyren	BaP	Perylen-d <sub>12</sub>	1520-96-3
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	InP	Benzo[g,h,i]perylene-d <sub>12</sub>	93951-66-7
Dibenzo[a,h]anthracen	DBahA	Benzo[g,h,i]perylene-d <sub>12</sub>	93951-66-7
Benzo[ghi]perylene	BghiP	Benzo[g,h,i]perylene-d <sub>12</sub>	93951-66-7
<b>PBDE</b>			
2,4,4'-Tribromodiphenyl ether	PBDE 28		
2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether	PBDE 47	5,5'-Difluoro-2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether (FF-PBDE 47)	886748-32-9
2,2',4,4',5-Pentabromodiphenyl ether	PBDE 99		
2,2',4,4',6-Pentabromodiphenyl ether	PBDE 100		
2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether	PBDE 153		
2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl ether	PBDE 154		

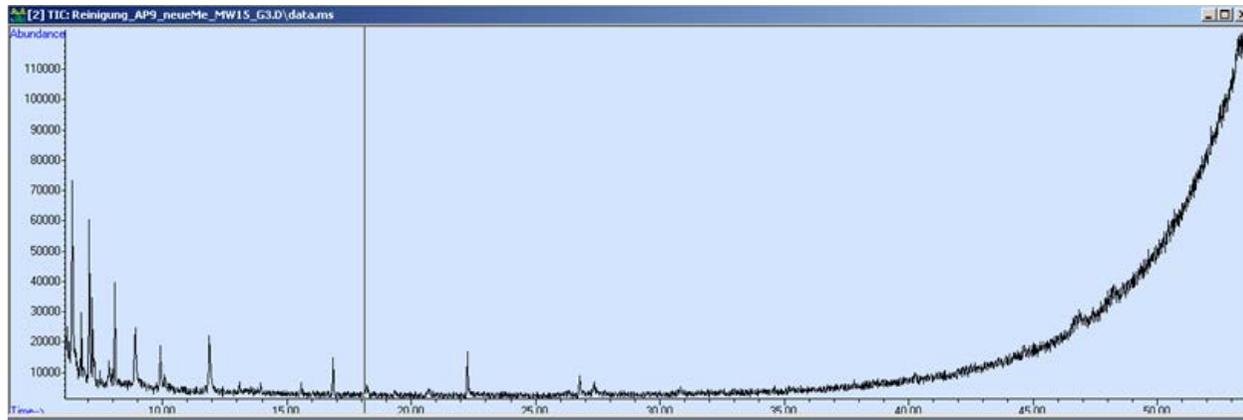
Für jeden Zielanalyten sind die jeweilige Abkürzung, der verwendete interne Standard und die CAS-Nr. des internen Standards aufgelistet. k.A. – keine Angabe.

## Anlage 4: Verwendete interne Standards für die PRC

PRC		interner Standard	
Name	Abkürzung	Name	CAS-Nr.
<b>PCB</b>			
2,6-Dichlorobiphenyl	PCB 10	<sup>13</sup> C-PCB 9	250694-89-4
2,4,6-Trichlorobiphenyl	PCB 30	<sup>13</sup> C-PCB 28	208263-76-7
2,2',4,6,6'-Pentachlorbiphenyl	PCB 104	<sup>13</sup> C-PCB 101	104130-39-4
2,2',3,4,6,6'-Hexachlorbiphenyl	PCB 145	<sup>13</sup> C-PCB 153	k.A.
<b>DDT Metabolite</b>			
2,2-bis(chlorophenyl)-1,1-dichloroethen-d <sub>8</sub>	p,p'-DDE-d <sub>8</sub>	p,p'-DDT-d <sub>8</sub>	93952-18-2
<b>PAK</b>			
Fluoren-d <sub>10</sub>	FLU-D10	Acenapthen-d <sub>10</sub>	15067-26-2
Anthracen-d <sub>10</sub>	ANT-D10	Phenanthren-d <sub>10</sub>	1517-22-2
Pyren-d <sub>10</sub>	PYR-D10	Fluoranthren-d <sub>10</sub>	93951-69-0
Benzo[a]pyren-d <sub>12</sub>	BaP-D12	Perylen-d <sub>12</sub>	1520-96-3
Indeno[1,2,3-cd]pyrene-d <sub>12</sub>	InP-D12	Benzo[g,h,i]perylen-d <sub>12</sub>	93951-66-7
<b>PBDE</b>			
2'-Fluor-2,4,4'-tribromdiphenylether	F-PBDE 28		
3-Fluor-2,2',4,4',6-pentabromdiphenylether	F-PBDE 100	FF-BDE 47	886748-32-9
4'-Fluor-2,3,3',4,5,6-hexabromdiphenylether	F-PBDE 160		

Für jeden PRC sind die jeweilige Abkürzung des PRC, der verwendete interne Standard und die CAS-Nr. des internen Standards aufgelistet. k.A. – keine Angabe.

Anlage 5: Gaschromatogramm eines Passivsammlerextraktes zur Kontrolle der Mikrowellenaufreinigung der Silikonstreifen



Um die Effizienz der Reinigung zu prüfen, wurde in diesem Projekt das Ethylacetat des letzten Extraktionszyklus auf 1 ml eingengt und anschließend mit Hilfe einer GC-MS (GC System 6890 mit 5973 Network Mass selective detector, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) mit einer HP 5 MS Säule (30 m \* 0,25 mm \* 0,25 µm, Agilent J&W GC columns, USA) im SCAN Modus qualitativ auf Silikonpeaks geprüft. Quelle: eigene Daten, BfG

## Anlage 6: Analytmassen in Silikonstreifen nach verschiedenen Lagerungsbedingungen

treatment	sample	FLU-d <sub>10</sub>	ANT-d <sub>10</sub>	PYR-d <sub>10</sub>	BaP-d <sub>12</sub>	InP-d <sub>12</sub>	PCB 10	PCB 30	PCB 104	PCB 145	p,p'-DDE-d <sub>8</sub>
t <sub>0</sub>	1	83	72	77	65	37	9	10	10	9	8
t <sub>0</sub>	2	98	81	83	64	39	11	11	11	11	9
t <sub>0</sub>	3	83	75	72	65	44	11	11	12	11	10
t <sub>0</sub>	MW	88	76	77	65	40	10	11	11	10	9
2 wks, -28°C	1	111	89	90	79	42	12	11	13	12	12
2 wks, -28°C	2	123	100	108	98	52	15	15	17	15	13
2 wks, -28°C	MW	117	94	99	88	47	13	13	15	13	12
5 wks, -28°C	1	113	89	110	101	60	17	18	19	18	14
5 wks, -28°C	2	113	92	105	97	55	13	15	17	16	17
5 wks, -28°C	3	125	91	114	99	58	16	16	19	16	16
5 wks, -28°C	MW	117	91	110	99	58	16	16	18	17	16
2 wks, -4°C	1	104	80	87	77	46	13	13	14	13	12
2 wks, +4°C	1	105	84	87	68	43	11	10	11	11	12,2
2 wks, +4°C	2	107	89	86	82	41	11	11	14	12	12,2
2 wks, +4°C	MW	106	86	87	75	42	11	11	12	12	12
all treatments	MW	106	86	93	81	47	13	13	14	13	12
all treatments	SD	14	8	14	15	8	3	3	3	3	3
all treatments	RSD (%)	13	9	15	18	17	20	21	22	20	21

Die Silikonstreifen wurden mit PRC dotiert, unterschiedlich gelagert und anschließend die PRC in den Silikonstreifen quantifiziert. Die Analytmassen sind in ng absolut pro Probe (3 Silikonstreifen) angegeben. Die Silikonstreifen wurden entweder direkt extrahiert (t<sub>0</sub>), zwei Wochen (2wks) bei -28, -4 oder +4 °C oder fünf Wochen (5wks) bei -28°C gelagert. Aufgrund von Probenverlusten ist die Datenmenge für eine statistische Analyse nicht ausreichend. Angegeben sind die Werte für die einzelnen Proben, berechnete Mittelwerte (MW), Standardabweichung (SD) und relative Standardabweichung (RSD, %) für die einzelnen Proben aller Behandlungen (all treatments).

## Anlage 7: Zeitgemittelte PAK-Konzentrationen an fünf Standorten in Mai/Juni 2014

	Bad Abbach		Bad Schandau		Koblenz		Rehlingen		Wettin	
	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD
ACY	2220	730,9	2201	674,0	860,0	46,3	2200		205,7	33,8
ACE	218,1	52,2	247,6	55,3	468,8	45,4	5761	1092	122,4	12,1
FLU	826,1	230,4	879,0	230,0	1679	166,9	3206		217,2	55,8
PHE	2628	603,0	3655	835,8	4284	142,0	4636	516,5	294,8	53,9
ANT	222,5	37,6	351,0	63,5	182,2	32,3	532,9	96,9	86,8	5,0
FLA	1033	162,9	3298	524,3	2138	278,5	4731	2275	948,1	200,6
PYR	634,7	115,2	2254	435,2	830,3	13,9	3349	1718	1891	363,6
BaA	25,3	9,5	218,3	40,5	28,2	4,9	284,9	213,8	97,2	28,8
CHR	138,8	39,7	1137	100,9	179,5	22,3	656,6	483,6	333,4	99,9
BbF	23,8	10,5	263,0	30,8	28,3	2,8	297,6	229,6	70,2	22,0
Bk+jF	7,7	2,8	84,4	9,8	13,1	2,1	199,6	153,5	47,4	18,1
BaP	6,0	3,1	63,2	15,3	3,2	0,2	153,9	118,2	31,1	9,6
IND	2,1	1,1	25,2	4,4	3,1	1,2	54,3	30,9	13,5	3,6
DBahA	1,0	0,5	12,2	1,7	1,4	0,6	27,7	15,9	7,1	2,2
BghiP	3,5	1,7	41,8	5,7	2,9	1,3	52,9	30,7	16,2	4,4

Zeitgemittelte frei gelöste Konzentrationen in der Wasserphase ( $c_{TWA}$ ) in  $\mu\text{g L}^{-1}$  in der ersten Probennahmekampagne über eine Expositionszeit von fünf Wochen (Mai/Juni 2014) an fünf Standorten. Angegeben sind für jeden PAK und Standort Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (SD) von drei Replikaten. Für ACY und FLU konnten in Rehlingen die Konzentrationen nur in einem Replikat bestimmt werden.

## Anlage 8: Zeitgemittelte Konzentrationen von PCB sowie DDT und seinen Metaboliten an fünf Standorten in Mai/Juni 2014

	Bad Abbach		Bad Schandau		Koblenz		Rehlingen		Wettin	
	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD
PCB28	5,2	2,2	52,0	7,5	15,0	7,6	28,8	19,6	14,5	2,5
PCB52	5,6	2,9	61,9	11,1	11,0	5,2	61,4	43,8	29,4	6,0
PCB101	5,4	2,7	66,4	8,1	6,7	4,6	35,9	25,7	23,1	6,1
PCB118	2,5	1,2	30,8	2,2	3,5	2,3	20,5	13,4	12,4	3,4
PCB153	5,6	2,9	71,1	8,9	4,3	2,6	28,8	21,0	15,9	4,0
PCB138	7,5	3,8	94,7	12,5	5,9	3,7	38,1	27,7	23,0	4,3
PCB180	1,5	0,7	19,3	1,2	1,0	0,7	9,8	7,1	3,0	0,6
o,p'-DDE	0,1	0,0	7,4	0,5	0,3	0,2			4,0	0,7
p,p'-DDE	3,0	1,3	178,6	7,9	4,4	2,7			102,6	21,5
o,p'-DDD	2,3	1,5	252,6	9,7	4,2	2,1	0,3	0,2	86,0	17,3
p,p'-DDD	3,4	2,2	550,3	17,3	4,8	2,6	10,2	8,3	128,0	25,8
o,p'-DDT	0,1	0,1	95,2	1,7	0,6	0,5	7,5	6,0	10,8	2,1
p,p'-DDT	0,2	0,3	193,1	7,3	1,8	1,2	8,4	6,7	27,6	4,1

Zeitgemittelte frei gelöste Konzentrationen in der Wasserphase ( $c_{fWA}$ ) in  $\mu\text{g L}^{-1}$  in der ersten Probennahmekampagne über eine Expositionszeit von fünf Wochen (Mai/Juni 2014) an fünf Standorten. Angegeben sind für die PCB sowie für DDT und seine Metabolite Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (SD) von drei Replikaten an jedem Standort. o,p'-DDE und p,p'-DDE konnten am Standort Rehlingen nicht bestimmt werden.

## Anlage 9: Zeitgemittelte PAK-Konzentrationen an fünf Standorten in Mai/Juli 2014

	Bad Abbach		Bad Schandau		Koblenz		Rehlingen		Wettin	
	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD
ACY	314,3	121,2	486,9	76,6	606,6	46,8	3428	321,9	334,1	39,5
ACE	107,6	46,2	472,0	59,0	329,6	20,3	7714	533,7	78,8	9,3
FLU	499,1	226,7	1201	124,5	922,4	81,1	3953	297,7	211,6	13,5
PHE	1207	432,9	3067	215,1	2216	200,2	6100	523,7	281,9	23,6
ANT	98,9	29,9	311,2	35,2	219,9	25,1	777,0	54,6	159,5	4,9
FLA	577,1	167,2	3088	188,6	1257	58,5	4224	427,3	474,1	25,8
PYR	230,8	61,7	2063	202,4	412,9	21,2	2174	164,0	839,8	27,5
BaA	19,6	3,5	308,3	38,6	42,1	7,0	177,2	23,2	70,6	11,7
CHR	108,7	15,0	982,4	129,5	215,2	18,5	365,9	34,6	211,5	30,4
BbF	13,7	4,5	294,7	73,3	33,7	6,0	117,5	19,0	48,7	11,8
Bk+jF	5,7	1,9	162,7	57,1	17,5	2,0	81,5	11,3	31,3	10,8
BaP	2,6	1,0	83,9	17,3	3,9	1,0	49,3	7,7	15,8	3,5
IND	1,0	0,5	33,9	6,1	3,2	0,7	15,3	2,9	6,2	1,6
DBahA	0,4	0,2	14,9	1,4	1,4	0,3	6,1	1,1	3,1	0,7
BghiP	1,7	0,7	47,5	7,9	3,2	0,7	15,9	2,7	7,7	1,6

Zeitgemittelte frei gelöste Konzentrationen in der Wasserphase ( $C_{TWA}$ ) in  $\mu\text{g L}^{-1}$  in der ersten Probennehmekampagne über eine Expositionszeit von neun Wochen (Mai/Juli 2014) an fünf Standorten. Angegeben sind für jeden PAK und Standort Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (SD) von drei Replikaten.

## Anlage 10: Zeitgemittelte Konzentrationen von PCB sowie DDT und seinen Metaboliten an fünf Standorten in Mai/Juli 2014

	Bad Abbach		Bad Schandau		Koblenz		Rehlingen		Wettin	
	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD
PCB28	3,8	1,8	219,6	39,8	21,8	4,5	15,5	3,7	7,9	1,9
PCB52	3,2	1,7	98,0	21,0	14,9	2,5	28,8	5,8	15,3	3,5
PCB101	2,8	1,5	43,6	8,3	8,9	2,4	15,6	2,1	12,8	3,4
PCB118	1,2	0,6	15,9	3,0	4,7	1,2	8,7	1,3	6,6	1,7
PCB153	2,9	1,6	64,0	13,1	5,9	1,4	11,0	1,6	8,1	2,0
PCB138	3,9	2,2	71,3	19,0	8,4	2,7	14,6	1,7	12,3	1,0
PCB180	0,7	0,4	20,0	5,2	1,1	0,3	2,9	0,3	1,4	0,1
o,p'-DDE	0,2	0,2	4,9	1,0	0,4	0,1	0,3	0,4	1,9	0,6
p,p'-DDE	1,3	0,7	112,0	40,5	4,3	0,9	2,6	0,4	42,0	12,5
o,p'-DDD	0,8	0,4	144,8	42,1	3,3	0,6	2,7		35,6	8,6
p,p'-DDD	1,0	0,6	284,8	45,9	4,8	0,7	4,2	0,7	60,5	17,9
o,p'-DDT	0,4	0,3	87,5	7,7	1,7	0,6	1,3		7,4	1,1
p,p'-DDT	1,5	1,2	268,8	47,0	7,6	2,0	5,3	1,3	42,4	10,7

Zeitgemittelte frei gelöste Konzentrationen in der Wasserphase ( $c_{\text{fWA}}$ ) in  $\mu\text{g L}^{-1}$  in der ersten Probennahmekampagne über eine Expositionszeit von neun Wochen (Mai/Juli 2014) an fünf Standorten. Angegeben sind für die PCB sowie für DDT und seine Metabolite Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (SD) von drei Replikaten an jedem Standort. o,p'-DDD und o,p'-DDT konnten am Standort Rehlingen nur in zwei Replikaten bestimmt werden.

## Anlage 11: Zeitgemittelte PAK-Konzentrationen an fünf Standorten in Juli/August 2014

	Bad Abbach		Bad Schandau		Koblenz		Rehlingen		Wettin	
	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD
ACY	620,2	35,2	783,6	25,7	818,0	65,1	3000	127,2	404,9	50,6
ACE	461,2	24,6	2027	53,5	705,7	53,3	12191	954,7	285,3	27,1
FLU	913,3	51,0	2242	253,9	1098	130,8	6148	128,3	319,6	22,7
PHE	2775	133,9	7968	570,7	2756	252,8	11886	1288	868,6	159,7
ANT	310,1	33,0	1285	24,3	296,3	36,4	2811	166,1	189,3	28,0
FLA	1430	140,8	6002	1390	2434	423,3	12864	2302	1485	96,5
PYR	750,7	100,4	4725	1247	1057	227,4	9466	1659	3102	115,8
BaA	124,3	10,5	791,0	204,6	117,4	53,3	2322	307,9	385,8	28,4
CHR	316,2	58,6	1579	394,2	387,5	169,4	3981	641,5	739,3	20,6
BbF	105,9	5,2	403,7	174,6	89,8	51,0	1721	344,1	269,2	30,5
Bk+jF	26,2	3,4	149,0	63,8	32,5	16,4	863,4	85,2	107,4	11,3
BaP	19,7	1,1	100,3	37,3	9,5	5,9	581,5	89,3	68,9	4,9
IND	11,8	0,6	56,0	19,0	9,7	6,9	163,0	26,6	29,0	0,9
DBahA	5,5	0,3	26,8	8,9	4,5	3,1	85,0	12,2	14,9	0,5
BghiP	15,9	1,0	63,8	18,9	8,7	6,1	159,9	24,3	32,0	1,2

Zeitgemittelte frei gelöste Konzentrationen in der Wasserphase ( $C_{TWA}$ ) in  $\mu\text{g L}^{-1}$  in der zweiten Probennahmekampagne über eine Expositionszeit von fünf Wochen (Juli/August 2014) an fünf Standorten. Angegeben sind für jeden PAK und Standort Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (SD) von drei Replikaten.

Anlage 12: Zeitgemittelte Konzentrationen von PCB sowie DDT und seinen Metaboliten an fünf Standorten im Juli/August 2014

	Bad Abbach		Bad Schandau		Koblenz		Rehlingen		Wettin	
	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD
PCB28	16,2	1,2	198,7	63,3	32,3	16,8	150,6	19,2	28,6	1,5
PCB52	22,2	2,1	114,9	33,3	31,9	18,6	299,3	41,0	56,9	4,1
PCB101	22,2	2,0	63,6	21,9	20,7	13,6	174,1	22,3	53,9	4,5
PCB118	10,7	1,1	26,5	11,5	12,1	9,1	106,6	16,9	32,0	1,8
PCB153	24,7	1,2	89,0	27,8	15,5	10,1	126,2	20,9	33,8	1,7
PCB138	31,2	0,8	103,4	30,9	19,7	13,9	171,8	23,1	50,3	4,0
PCB180	6,9	0,4	31,7	5,8	3,5	2,5	45,2	5,8	6,9	0,6
o,p'-DDE	0,6	0,1	10,5	3,0	1,3	0,8	2,9	1,3	9,2	0,5
p,p'-DDE	9,7	0,2	156,7	44,2	11,1	6,8	33,8	4,8	171,8	6,6
o,p'-DDD	7,0	0,7	209,8	54,9	7,0	5,0	52,2	5,5	151,8	4,8
p,p'-DDD	7,1	0,5	408,8	122,6	9,4	6,9	28,3	5,1	279,2	15,2
o,p'-DDT	3,8	1,7	80,4	21,4	4,1	3,2	26,6	24,8	33,7	5,0
p,p'-DDT	3,6	0,3	170,7	41,0	7,8	5,6	11,4	1,1	91,0	7,2

Zeitgemittelte frei gelöste Konzentrationen in der Wasserphase ( $c_{fwa}$ ) in  $\mu\text{g L}^{-1}$  in der zweiten Probennahmekampagne über eine Expositionszeit von fünf Wochen (Juli/August 2014) an fünf Standorten. Angegeben sind für die PCB sowie für DDT und seine Metabolite Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (SD) von drei Replikaten an jedem Standort.

Anlage 13: Zeitgemittelte PAK-Konzentrationen an fünf Standorten im September/Oktober 2014

	Bad Abbach		Bad Schandau		Koblenz		Rehlingen		Wettin	
	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD
ACY	1266	88,4	1230	51,5	1536	121,2	2216	162,4	1090	171,2
ACE	523,0	19,5	544,6	22,1	1295	30,5	8044	1121	720,0	37,4
FLU	1128	256,3	1114	18,7	1197	95,9	3999	651,9	738,9	93,7
PHE	3079	133,4	3338	101,4	3504	173,7	3879	396,1	1089	79,7
ANT	373,7	16,5	663,9	26,2	598,8	183,5	851,2	67,2	336,4	36,1
FLA	1712	72,8	5519	152,3	2587	156,8	5411	754,0	3163	343,5
PYR	1205	100,0	5255	219,6	1672	69,0	4419	726,8	3372	290,0
BaA	132,4	9,0	622,8	24,2	104,3	19,6	617,4	98,2	298,4	26,7
CHR	462,5	31,2	1294	46,5	354,9	64,0	1188	174,8	727,6	68,3
BbF	96,5	3,1	297,6	26,3	68,5	19,9	473,8	69,4	154,3	10,1
Bk+jF	37,9	2,2	144,3	2,8	34,2	8,7	286,1	35,1	90,3	6,0
BaP	23,1	1,4	108,6	8,5	14,6	4,7	251,1	43,6	56,6	3,1
IND	18,0	3,1	59,9	2,8	11,0	3,0	124,0	19,6	34,9	1,8
DBahA	5,8	0,7	21,6	0,7	4,1	1,4	45,9	6,9	10,7	0,4
BghiP	21,7	3,4	58,2	16,7	11,7	3,1	122,9	19,9	34,9	1,7

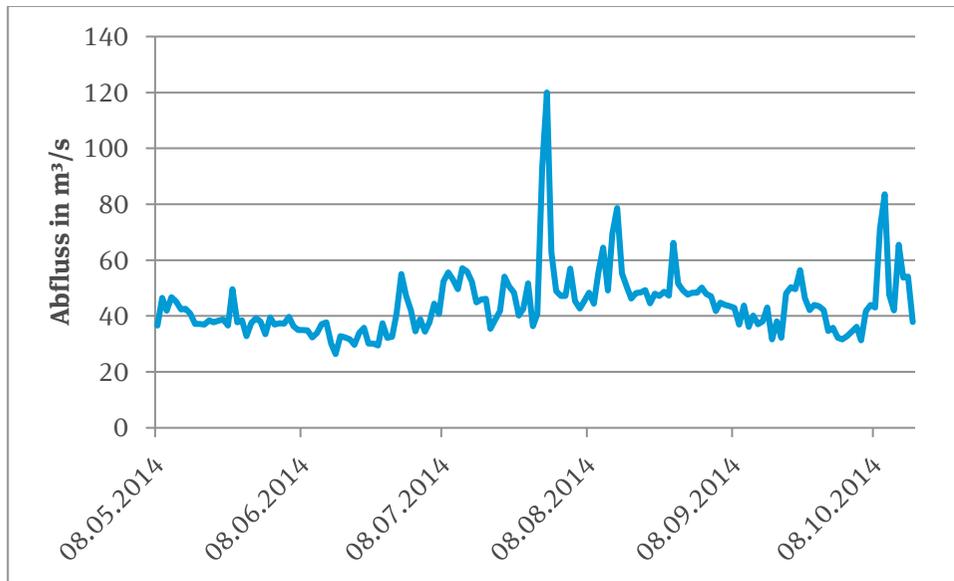
Zeitgemittelte frei gelöste Konzentrationen in der Wasserphase ( $c_{TWA}$ ) in  $\mu\text{g L}^{-1}$  in der dritten Probennahmekampagne über eine Expositionszeit von fünf Wochen (September/Oktober 2014) an fünf Standorten. Angegeben sind für jeden PAK und Standort Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (SD) von drei Replikaten.

Anlage 14: Zeitgemittelte Konzentrationen von PCB sowie DDT und seinen Metaboliten an fünf Standorten im September/Oktober 2014

	Bad Abbach		Bad Schandau		Koblenz		Rehlingen		Wettin	
	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD
PCB28	26,6	3,7	324,5	17,6	33,9	8,7	47,9	8,1	56,2	2,3
PCB52	31,0	4,0	223,0	10,9	30,4	7,6	100,6	23,9	67,2	7,8
PCB101	38,7	2,0	112,9	2,6	20,9	5,6	72,7	15,3	61,8	3,0
PCB118	20,2	1,4	47,1	2,7	12,5	3,9	44,7	10,2	35,8	3,3
PCB153	33,6	3,3	96,2	2,6	17,4	5,3	52,8	9,1	33,3	1,5
PCB138	44,4	5,0	107,9	5,2	20,8	7,2	71,7	12,8	47,3	1,0
PCB180	8,5	0,6	29,5	0,2	3,2	1,0	19,3	3,6	6,3	0,1
o,p'-DDE	0,7	0,2	11,0	0,9	0,9	0,3	0,6	0,1	7,9	0,6
p,p'-DDE	17,3	1,9	253,1	24,4	14,2	4,1	14,8	2,9	203,8	14,6
o,p'-DDD	21,0	5,7	262,2	14,1	10,1	2,9	22,4	4,1	164,9	15,0
p,p'-DDD	20,6	5,6	525,9	32,6	13,6	4,1	16,4	3,3	308,2	21,9
o,p'-DDT	2,3	1,4	112,0	11,0	1,5	0,5	5,1	5,8	23,1	5,7
p,p'-DDT	5,7	0,8	222,5	19,1	6,5	2,5	2,8	1,3	98,5	2,8

Zeitgemittelte frei gelöste Konzentrationen in der Wasserphase ( $c_{fWA}$ ) in  $\mu\text{g L}^{-1}$  in der dritten Probennahmekampagne über eine Expositionszeit von fünf Wochen (September/Oktober 2014) an fünf Standorten. Angegeben sind für die PCB sowie DDT und seine Metabolite Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (SD) von drei Replikaten an jedem Standort.

Anlage 15: Abfluss am Pegel Schoden (Saar) im Zeitraum vom 8.05.2014 bis 16.10.2014 (WSV 2016)



Quelle: Daten WSV (2016); eigene Darstellung, BfG

## Anlage 16: Zeitgemittelte PAK-Konzentrationen an zwei Standorten in Mai/Juni 2015

	Koblenz		Wettin	
	MW	SD	MW	SD
ACY	693,1	25,1	296,2	17,4
ACE	553,5	30,6	147,2	8,6
FLU	1112	160,3	266,3	7,2
PHE	3504	532,0	350,5	27,5
ANT	228,0	6,2	115,9	1,2
FLA	2349	49,7	568,1	106,2
PYR	1014	65,4	1182	152,9
BaA	48,4	3,8	118,2	10,8
CHR	319,7	4,3	350,7	33,2
BbF	37,6	10,3	101,7	22,4
Bk+jF	33,5	7,0	69,4	15,2
BaP	14,4	4,4	45,8	9,3
IND	7,1	2,1	33,5	6,8
DBahA	2,4	0,7	16,5	2,0
BghiP	8,6	2,8	40,9	9,0

Zeitgemittelte frei gelöste Konzentrationen in der Wasserphase ( $C_{TWA}$ ) in  $\mu\text{g L}^{-1}$  in 2015 über eine Expositionszeit von fünf Wochen (Mai/Juni 2015) in Koblenz/Rhein und Wettin/Saale. Angegeben sind für jeden PAK und Standort Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (SD) von drei Replikaten.

## Anlage 17: Zeitgemittelte Konzentrationen von PCB sowie DDT und seinen Metaboliten an zwei Standorten in Mai/Juni 2015

	Koblenz		Wettin	
	MW	SD	MW	SD
PCB28	22,4	3,5	15,8	2,5
PCB52	17,9	4,1	24,7	3,2
PCB101	12,1	3,6	23,0	4,3
PCB118	5,7	1,9	10,0	1,9
PCB153	9,4	3,0	21,1	3,4
PCB138	7,3	2,4	12,2	2,0
PCB180	2,0	0,6	2,9	0,9
o,p'-DDE	0,6	0,2	2,9	0,7
p,p'-DDE	5,4	1,5	108,9	23,5
o,p'-DDD	4,0	1,2	91,4	18,0
p,p'-DDD	4,6	1,4	148,3	33,5
o,p'-DDT	0,6	0,2	7,6	1,8
p,p'-DDT	3,5	1,2	26,2	4,8

Zeitgemittelte frei gelöste Konzentrationen in der Wasserphase ( $c_{TWA}$ ) in  $\text{pg L}^{-1}$  in 2015 über eine Expositionszeit von fünf Wochen (Mai/Juni 2015) in Koblenz/Rhein und Wettin/Saale. Angegeben sind für die PCB sowie für DDT und seine Metabolite Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (SD) von drei Replikaten an jedem Standort.

## Anlage 18: Zeitgemittelte PAK-Konzentrationen an vier Standorten in Mai/Juni 2015

	Blies		Güdingen		Kläranlage		Saarbrücken	
	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD
ACY	1689	79,1	844,6	152,6	1419	176,2	913,0	29,8
ACE	4529	150,6	3230	387,9	2953	365,6	2178	41,6
FLU	2889	46,3	3662	185,8	2127	119,1	1588	128,0
PHE	4253	179,7	7612	279,0	3157	177,2	2641	112,7
ANT	722,3	52,9	961,9	22,1	482,2	50,4	580,1	67,4
FLA	3435	402,9	6961	336,6	1983	242,3	3270	546,6
PYR	1959	254,2	4472	303,9	999,1	126,5	2197	522,1
BaA	355,9	93,9	488,1	35,5	280,4	45,9	480,3	127,4
CHR	745,1	182,6	1757	74,6	449,8	75,0	1020	273,3
BbF	207,6	47,4	319,9	32,9	136,2	15,7	397,7	104,6
Bk+jF	198,9	43,9	294,8	31,1	127,2	29,2	242,0	77,7
BaP	104,1	21,0	180,2	22,1	94,5	17,7	188,5	59,5
IND	75,6	14,2	115,2	2,9	50,8	14,8	153,6	36,9
DBahA	35,7	6,4	35,1	0,3	18,6	3,4	63,8	13,4
BghiP	79,5	15,1	119,8	3,3	53,5	12,8	173,5	36,7

Zeitgemittelte frei gelöste Konzentrationen in der Wasserphase ( $c_{TWA}$ ) in  $\mu\text{g L}^{-1}$  in 2015 über eine Expositionszeit von fünf Wochen (Mai/Juni 2015) in der Blies, Güdingen, Kläranlage und Saarbrücken. Angegeben sind für jeden PAK und Standort Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (SD) von drei Replikaten.

## Anlage 19: Zeitgemittelte Konzentrationen von PCB sowie DDT und seinen Metaboliten an vier Standorten in Mai/Juni 2015

	Blies		Güdingen		Kläranlage		Saarbrücken	
	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD
PCB28	37,9	7,4	47,6	3,3	51,2	5,4	28,3	7,1
PCB52	77,2	13,4	94,1	10,4	37,1	4,9	63,7	18,0
PCB101	35,6	7,6	66,6	8,9	24,5	5,0	44,1	12,1
PCB118	15,8	3,4	28,3	2,0	9,7	0,6	22,4	6,3
PCB153	25,1	5,4	45,4	3,0	15,4	2,3	35,6	9,3
PCB138	37,8	9,0	61,6	4,6	20,2	3,0	55,4	19,5
PCB180	9,3	3,7	15,7	2,2	4,7	1,0	15,2	3,7
o,p'-DDE	0,6	0,3	1,3	0,2	0,6	0,1	0,8	0,2
p,p'-DDE	17,9	2,1	21,1	2,1	9,5	1,0	21,9	4,5
o,p'-DDD	39,9	7,6	39,1	1,1	249,0	36,0	70,9	15,6
p,p'-DDD	29,9	6,6	26,3	2,1	8,0	0,9	23,6	2,7
o,p'-DDT	2,4	0,7	1,9	0,4	3,1	0,8	1,6	0,7
p,p'-DDT	8,3	2,2	11,9	0,7	8,0	1,7	5,4	0,5

Zeitgemittelte frei gelöste Konzentrationen in der Wasserphase ( $c_{TWA}$ ) in  $\mu\text{g L}^{-1}$  in 2015 über eine Expositionszeit von fünf Wochen (Mai/Juni 2015) in der Blies, Güdingen, Kläranlage und Saarbrücken. Angegeben sind für die PCB und für DDT und seine Metabolite Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (SD) von drei Replikaten an jedem Standort.

## Anlage 20: Zeitgemittelte PAK-Konzentrationen an vier Standorten in Mai/Juni 2015

	Völklingen		Lisdorf		Prims		Rehlingen	
	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD
ACY	639,5	83,8	2824	242,1	8818	1218	2447	89,3
ACE	1924	233,8	2852	183,3	125944	46295	12847	2640
FLU	1817	217,1	3733	363,1	31991	11796	4092	735,9
PHE	3396	533,6	3638	241,3	10257	1890	5428	1622
ANT	656,9	88,8	749,3	50,6	1227	233,6	883,6	142,3
FLA	4627	846,2	4932	143,1	7047	2168	6765	3239
PYR	3054	503,7	3277	214,9	4907	1362	4664	2136
BaA	421,7	54,2	397,6	1,8	1029	401,2	783,6	267,3
CHR	953,7	145,1	1152	125,3	2203	998,5	2137	1071
BbF	328,5	46,4	281,0	31,4	886,2	377,4	709,0	230,9
Bk+jF	281,9	37,3	273,5	23,2	912,8	477,6	651,1	278,6
BaP	215,3	24,2	188,4	4,4	798,0	360,4	480,4	208,2
IND	117,3	11,5	121,5	2,7	221,2	68,2	249,5	51,1
DBahA	30,1	2,8	42,4	2,0	60,5	21,6	85,7	19,0
BghiP	135,1	21,6	116,8	4,1	206,9	60,5	233,7	68,8

Zeitgemittelte frei gelöste Konzentrationen in der Wasserphase ( $C_{TWA}$ ) in  $\mu\text{g L}^{-1}$  in 2015 über eine Expositionszeit von fünf Wochen (Mai/Juni 2015) in Völklingen, Lisdorf, Prims und Rehlingen. Angegeben sind für jeden PAK und Standort Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (SD) von drei Replikaten in Völklingen und Lisdorf, fünf Replikaten in der Prims und sechs Replikaten in Rehlingen.

## Anlage 21: Zeitgemittelte Konzentrationen von PCB, DDT und Metaboliten an vier Standorten in Mai/Juni 2015

	Völklingen		Lisdorf		Prims		Rehlingen	
	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD
PCB28	50,1	5,6	41,0	0,8	7,1	3,5	57,1	13,7
PCB52	74,3	10,0	85,9	5,6	20,7	9,6	122,8	37,1
PCB101	52,1	4,8	46,3	3,2	29,2	12,7	75,7	25,7
PCB118	25,8	3,3	25,1	0,2	15,7	7,6	43,7	13,2
PCB153	38,3	4,5	31,6	0,9	20,6	9,2	61,1	15,9
PCB138	56,0	3,3	40,8	1,0	28,3	13,9	86,9	25,9
PCB180	17,5	0,9	12,8	0,5	8,0	2,7	28,3	12,1
o,p'-DDE	0,8	0,3	0,4	0,1	0,1	0,1	0,9	0,6
p,p'-DDE	14,4	2,6	14,0	0,4	5,6	1,7	19,8	4,4
o,p'-DDD	45,0	8,3	45,4	2,1	1,2	0,5	41,3	8,2
p,p'-DDD	14,7	3,5	16,3	1,3	2,7	0,8	18,1	3,2
o,p'-DDT	1,3	0,4	0,8	0,2	0,6	0,3	1,4	0,5
p,p'-DDT	6,3	0,8	4,0	0,3	1,9	1,3	5,0	2,0

Zeitgemittelte frei gelöste Konzentrationen in der Wasserphase ( $c_{TWA}$ ) in  $\mu\text{g L}^{-1}$  in 2015 über eine Expositionszeit von fünf Wochen (Mai/Juni 2015) in Völklingen, Lisdorf, Prims und Rehlingen. Angegeben sind für die PCB und DDT und seine Metabolite jeweils Standort Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (SD) von drei Replikaten in Völklingen und Lisdorf, fünf Replikaten in der Prims und sechs Replikaten in Rehlingen.

## Anlage 22: Zeitgemittelte PAK-Konzentrationen an vier Standorten in Mai/Juni 2015

	Mettlach		Schoden		Konz		Trier/Mosel	
	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD
ACY	2701	58,2	2250	507,4	2351	89,8	2222	59,4
ACE	7849	570,6	5581	344,8	6128	558,1	5901	509,9
FLU	3205	166,7	2534	105,0	3198	344,5	1957	25,2
PHE	4312	438,9	5152	364,7	7742	625,8	2687	133,3
ANT	772,7	125,4	621,4	82,0	870,2	140,1	357,0	24,0
FLA	4630	955,9	3482	666,6	6789	1084	2208	321,7
PYR	3121	717,6	2089	465,1	3350	600,8	1032	152,0
BaA	555,7	123,3	241,0	76,5	599,3	85,6	240,8	51,7
CHR	1317	274,4	758,5	204,4	1774	280,3	730,7	154,4
BbF	514,5	91,5	254,0	64,3	546,8	61,2	258,1	47,7
Bk+jF	360,7	96,7	187,8	48,3	391,8	48,6	162,7	30,5
BaP	251,4	34,8	110,6	34,5	233,7	30,8	85,9	13,5
IND	221,8	45,2	82,0	22,5	250,2	32,7	107,7	16,2
DBahA	73,6	15,4	34,5	10,4	92,6	9,8	35,7	6,6
BghiP	188,7	35,5	88,2	25,5	262,7	32,1	92,1	14,1

Zeitgemittelte frei gelöste Konzentrationen in der Wasserphase ( $c_{fwa}$ ) in  $\text{pg L}^{-1}$  in 2015 über eine Expositionszeit von fünf Wochen (Mai/Juni 2015) in Mettlach, Schoden, Konz und Trier/Mosel. Angegeben sind für jeden PAK und Standort Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (SD) von drei Replikaten.

## Anlage 23: Zeitgemittelte Konzentrationen von PCB, DDT und Metaboliten an vier Standorten in Mai/Juni 2015

	Mettlach		Schoden		Konz		Trier/Mosel	
	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD
PCB28	44,2	10,1	30,8	8,7	65,0	5,5	11,8	2,0
PCB52	94,3	21,0	64,6	14,8	130,3	13,4	29,7	6,4
PCB101	61,3	15,1	42,2	10,6	84,7	12,5	28,3	7,3
PCB118	36,2	9,2	22,8	5,6	48,4	3,5	13,4	2,8
PCB153	55,9	12,5	34,7	9,9	79,4	7,0	29,9	5,3
PCB138	77,5	18,7	52,2	16,5	111,5	19,7	38,2	6,0
PCB180	22,7	4,0	12,4	4,5	29,8	4,9	15,5	2,7
o,p'-DDE	0,7	0,1	0,7	0,3	2,3	1,2	0,5	0,1
p,p'-DDE	23,8	5,2	20,1	6,7	63,2	10,1	17,5	3,8
o,p'-DDD	44,3	9,2	27,0	8,4	85,2	13,9	21,6	4,0
p,p'-DDD	23,1	5,7	16,5	5,6	52,0	11,6	16,1	2,7
o,p'-DDT	1,3	0,0	1,6	0,8	4,8	0,8	1,4	0,2
p,p'-DDT	3,0	0,2	4,7	1,3	15,0	2,6	10,2	2,3

Zeitgemittelte frei gelöste Konzentrationen in der Wasserphase ( $c_{TWA}$ ) in  $\mu\text{g L}^{-1}$  in 2015 über eine Expositionszeit von fünf Wochen (Mai/Juni 2015) in Mettlach, Schoden, Konz und Trier/Mosel. Angegeben sind für die PCB und für DDT und seine Metabolite Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (SD) von drei Replikaten an jedem Standort.

## Anlage 24: Umweltqualitätsnormen (UQN) für die Bewertung des chemischen Zustandes der Gewässer

	JD-UQN (ng L <sup>-1</sup> )	JD-UQN (ng L <sup>-1</sup> )	ZHK-UQN (ng L <sup>-1</sup> )	ZHK-UQN (ng L <sup>-1</sup> )	Biota-UQN (µg kg <sup>-1</sup> Nassgewicht)
	oberirdische Gewässer ohne Übergangsgewässer	Übergangsgewässer und Küstengewässer	oberirdische Gewässer ohne Übergangsgewässer	Übergangsgewässer und Küstengewässer	Oberflächengewässer
DDT insgesamt <sup>1</sup>	25	25	nicht anwendbar	nicht anwendbar	
p,p'-DDT <sup>1</sup>	10	10	nicht anwendbar	nicht anwendbar	
FLA	6,3	6,3	120	120	30
NAP	2000	2000	130000	130000	

## Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe:

BaP <sup>1</sup>	0,17	0,17	270	270	5
BbF <sup>1</sup>	2	2	17	17	2
BkF <sup>1</sup>	2	2	17	17	2
BghiP <sup>1</sup>	2	2	8,2	8,2	2
InP <sup>1</sup>	2	2	nicht anwendbar	nicht anwendbar	2
Dioxine und dioxin-ähnliche Verbindungen			nicht anwendbar	nicht anwendbar	Summe PCDD + PCDF + PCDL 0,0065 µg/kg TEQ

Jahresdurchschnitts-UQN (JD-UQN) und zulässige Höchstkonzentrationen (ZHK-UQN) für oberirdische Gewässer bzw. für Übergangs- und Küstengewässer in der Wasserphase sowie Biota-UQN für die in dieser Studie untersuchten Analyten bzw. Analytgruppen. Die Konzentrationen im Wasser sind in ng L<sup>-1</sup> angegeben. <sup>1</sup> Der Gesamtgehalt kann auch aus Messungen des am Schwebstoff adsorbierten Anteils ermittelt werden. <sup>2</sup> Bei der Gruppe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe beziehen sich die Biota-UQN und die entsprechenden JD-UQN in Wasser auf die Konzentration von Benzo[a]pyren, auf dessen Toxizität diese beruhen. Benzo[a]pyren kann als Marker für die anderen PAK betrachtet werden, daher ist nur Benzo[a]pyren zum Vergleich der Biota-UQN und die entsprechende JD-UQN in Wasser zu überwachen (OGewVO 2016).

Anlage 25: Umweltqualitätsnormen (UQN) für flussgebietspezifische Schadstoffe zur Beurteilung des ökologischen Zustands und des ökologischen Potenzials

	JD-UQN Oberirdische Gewässer ohne Übergangsgewässer		JD-UQN Übergangsgewässer und Küstengewässer	
	Wasser (ng L <sup>-1</sup> )	Schwebstoff oder Sediment (µg kg <sup>-1</sup> )	Wasser (ng L <sup>-1</sup> )	Schwebstoff oder Sediment (µg kg <sup>-1</sup> )
PCB 28	0,5	20	0,5	20
PCB 52	0,5	20	0,5	20
PCB 101	0,5	20	0,5	20
PCB 118	0,5	20	0,5	20
PCB 138	0,5	20	0,5	20
PCB 153	0,5	20	0,5	20
PCB 180	0,5	20	0,5	20
Phenanthren	500		500	

Angegeben sind die Jahresdurchschnitts-UQN (JD-UQN) für Oberirdische Gewässer bzw. für Übergangsgewässer und Küstengewässer der in dieser Studie untersuchten Analyten. Grenzwerte in der Wasserphase sind in ng L<sup>-1</sup> und im Schwebstoff bzw. Sediment in µg kg<sup>-1</sup> Trockensubstanz angegeben (OGewVO 2016).

Anlage 26: Konzentrationen (ng L<sup>-1</sup>) hydrophober organischer Chemikalien im Wasser

Standort Analyt\Parameter	Wettin/Saale			Koblenz/Rhein			Schoden/Saar		
	CTWA	Cunfiltriert	Cfiltriert	CTWA	Cunfiltriert	Cfiltriert	CTWA	Cunfiltriert	Cfiltriert
PCB28	0,016	< 2	< 2	0,022	< 2	< 2	0,031	< 2	< 2
PCB52	0,025	< 2	< 2	0,018	< 2	< 2	0,065	< 2	< 2
PCB101	0,023	< 2	< 2	0,012	< 2	< 2	0,042	< 2	< 2
PCB118	0,010	< 2	< 2	0,006	< 2	< 2	0,023	< 2	< 2
PCB153	0,012	< 2	< 2	0,007	< 2	< 2	0,035	< 2	< 2
PCB138	0,021	< 2	< 2	0,009	< 2	< 2	0,052	< 2	< 2
PCB180	0,003	< 2	< 2	0,002	< 2	< 2	0,012	< 2	< 2
o,p'-DDE	0,003	< 3	< 3	0,001	< 3	< 3	0,001	< 3	< 3
p,p'-DDE	0,109	< 3	< 3	0,005	< 3	< 3	0,020	< 3	< 3
o,p'-DDD	0,091	< 3	< 3	0,004	< 3	< 3	0,027	< 3	< 3
p,p'-DDD	0,148	< 3	< 3	0,005	< 3	< 3	0,016	< 3	< 3
o,p'-DDT	0,008	< 3	< 3	0,001	< 3	< 3	0,002	< 3	< 3
p,p'-DDT	0,026	< 3	< 3	0,003	< 3	< 3	0,005	< 3	< 3
ACY	0,296	< 4	< 4	0,693	< 4	< 4	2,250	< 4	< 4
ACE	0,147	< 4	< 4	0,553	< 4	< 4	5,581	< 4	< 4
FLU	0,266	< 4	< 4	1,112	< 4	< 4	2,534	< 4	< 4
PHE	0,350	< 4	< 4	3,504	< 4	< 4	5,152	< 4	< 4
ANT	0,116	< 4	< 4	0,228	< 4	< 4	0,621	< 4	< 4
FLA	0,568	< 4	< 4	2,349	< 4	< 4	3,482	<b>6,3</b>	< 4
PYR	1,182	< 4	< 4	1,014	< 4	< 4	2,089	<b>5,7</b>	< 4
BaA	0,118	< 4	< 4	0,048	< 4	< 4	0,241	< 4	< 4

Standort	Wettin/Saale			Koblenz/Rhein			Schoden/Saar		
CHR	0,351	< 4	< 4	0,320	< 4	< 4	0,758	<b>4,2</b>	< 4
BbF	0,102	< 4	< 4	0,038	< 4	< 4	0,254	<b>6,0</b>	< 4
BaP	0,046	< 4	< 4	0,014	< 4	< 4	0,111	<b>4,0</b>	< 4
IND	0,033	< 4	< 4	0,007	< 4	< 4	0,082	< 4	< 4
DBahA	0,017	< 4	< 4	0,002	< 4	< 4	0,034	< 4	< 4
BghiP	0,041	< 4	< 4	0,009	< 4	< 4	0,088	< 4	< 4

Angegeben sind zeitgemittelte Konzentrationen in der Wasserphase ( $C_{TWA}$ ), die mit Hilfe von Passivsammlern gemessen wurden, und Konzentrationen in unfiltrierten ( $C_{filtriert}$ ) und filtrierten ( $C_{filtriert}$ ) 5-Wochen-Mischproben. Angegeben sind die Konzentrationen der 7 Indikator-PCB, von DDT und seinen Metaboliten und 15 EPA-PAK in  $ng L^{-1}$ . Die Probenahmen wurden im Mai/Juni 2014 in Wettin an der Saale, in Koblenz am Rhein und in Schoden an der Saar parallel zum Messprogramm an der Saar durchgeführt. Die Konzentrationen in filtrierten und unfiltrierten Mischproben waren bis auf einige PAK in unfiltrierten Mischproben in Schoden (fett markiert) jeweils unter der Bestimmungsgrenze. Die Bestimmungsgrenze in den Wasserproben lag bei 2, 3 und 4  $ng/L$  für PCB, DDT-Metabolite bzw. PAK.

Anlage 27: Begleitparameter nahegelegener Messstationen und Pegel

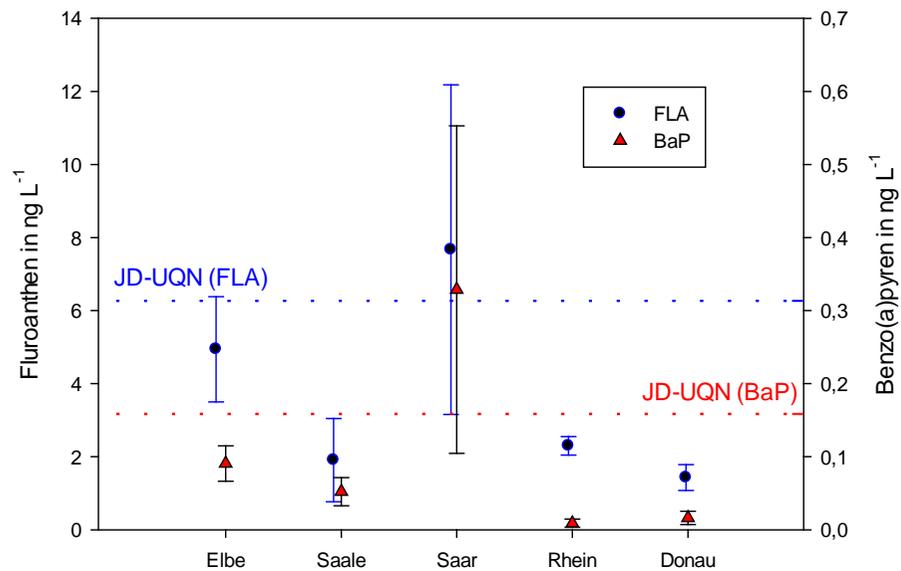
Messstation	WT (°C)	O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	pH	LF (µS cm <sup>-1</sup> bei 25 °C)	Trübung (TE F <sup>-1</sup> )
Schoden/Saar	19,1	7,4	7,8	728,6	30,0
Koblenz/Rhein	18,8	8,7	8,0	441,3	14,2
Calbe/Saale	17,4				

Wassertemperatur (WT, °C), Sauerstoffgehalt (mg L<sup>-1</sup>), pH-Wert, Leitfähigkeit (µS cm<sup>-1</sup> bei 25 °C) und Trübung (TE F<sup>-1</sup>) in der Wasserphase an den Standorten Schoden an der Saar, Koblenz am Rhein und die Wassertemperatur in Calbe an der Saale. Aufgelistet sind Mittelwerte für den Untersuchungszeitraum in 2015.

Für die Standorte an der Saar und der Elbe, an denen in 2015 vergleichende Untersuchungen mit Wassermischproben und Passivsammlern durchgeführt wurden, sind auch diverse abiotische Parameter der Wasserphase wie Wassertemperatur, Sauerstoffgehalt, Leitfähigkeit, Trübung und pH-Wert von nahe gelegenen Gütemessstellen gemessen worden (siehe Kapitel 5.2.1). Aufgeführt sind über den Probenahmezeitraum gemittelte Werte, die in den Messstellen in Koblenz am Rhein und in Schoden an der Saar gemessen wurden. Für die Saale liegen ausschließlich Temperaturdaten aus Calbe vor.

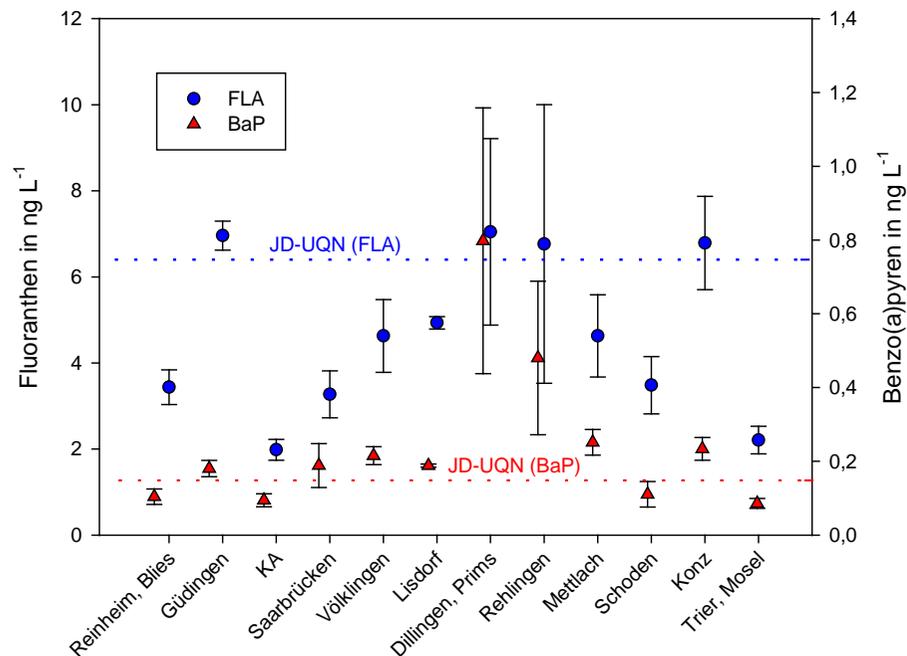
Die Wassertemperatur schwankte an der Saar zwischen 17,2 bis 22,1 °C. Der Sauerstoffgehalt zeigte ein Minimum von 4,8 mg L<sup>-1</sup> in Schoden und 7,7 mg L<sup>-1</sup> in Koblenz und ein Maximum von 10,1 mg L<sup>-1</sup> bzw. 9,3 mg L<sup>-1</sup>. pH-Werte schwankten insgesamt von 7,6 bis 8,2. Die Leitfähigkeit im Rhein bei Koblenz wies ein Minimum von 415 µS cm<sup>-1</sup> und ein Maximum von 480 µS cm<sup>-1</sup> auf während die Leitfähigkeit in der Saar bei Schoden von 653 bis 792 µS cm<sup>-1</sup> schwankte. Die Trübung in der Saar war mit durchschnittlich 30,0 TE F<sup>-1</sup> (6,4 bis 116,4) ca. doppelt so hoch wie im Rhein mit ca. 14,2 TE F<sup>-1</sup> (9,6 bis 20,9).

Anlage 28: Konzentrationen von Benzo[a]pyren und Fluoranthen im Vergleich zu ihren UQN an fünf Standorten



Dargestellt sind die mit den Passivsammlern gemessenen frei gelösten, zeitgemittelten Konzentrationen in der Elbe/Bad Schandau, Saale/Wettin, Saar/Rehlingen, Rhein/Koblenz und Donau/Bad Abbach. Von den drei fünfwöchigen Probenahmekampagnen in 2014 wurden mittlere  $C_{TWA} \pm$  Standardabweichungen ermittelt (siehe Kapitel 5). Die gestrichelten Linien sind die Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnormen (JD-UQN) von 0,17 bzw. 6,3 ng L<sup>-1</sup> für das Benzo[a]pyren (BaP) bzw. das Fluoranthen (FLA). Quelle: eigene Darstellung, BfG

## Anlage 29: Konzentrationen von Fluoranthen und Benzo[a]pyren im Vergleich zu ihren UQN im Flusseinzugsgebiet der Saar



Dargestellt sind die mit den Passivsammlern gemessenen frei gelösten, zeitgemittelten Konzentrationen in der Saar, den Zuflüssen Blies und Prims sowie in der Mosel. Die Werte sind jeweils arithmetische Mittelwerte  $\pm$  Standardabweichungen aus drei Replikaten ( $n = 3$ ) bzw. fünf Replikate ( $n = 5$ ) an dem Standort Prims/Dillingen und sechs Replikate ( $n = 6$ ) am Standort Rehlingen. Die gestrichelten Linien sind die Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnormen (JD-UQN) von 0,17 bzw. 6,3 ng L<sup>-1</sup> für das Benzo[a]pyren (BaP) bzw. das Fluoranthen (FLA). KA = Kläranlage. Quelle: eigene Darstellung, BfG

Auffällig sind die hohen Standardabweichungen für die Standorte Prims/Dillingen und Rehlingen. Beim Standort Prims/Dillingen variierten die Analytkonzentrationen im Polymer des Sammlers zwischen den Replikaten kaum. Die großen Abweichungen in den zeitgemittelten Konzentrationen an diesem Standort ergeben sich aus stark abweichenden Sammelraten der Replikate. Teilweise war der Anteil des deuterierten Benzo[a]pyrens auf den Silikonstreifen nach der Exposition deutlich niedriger als erwartet. Aktuelle Studien zeigen, dass deuterierte PAK, insbesondere das deuterierte Benzo[a]pyren, nur bedingt als PRC geeignet sind, da sie in Silikonstreifen photolytisch abgebaut werden können (Huckins et al. 2005). Da der Wasserstand in Prims/Dillingen deutlich niedriger war als in der Saar ist eine größere Sonneneinstrahlung wahrscheinlich und somit eine verstärkte Photodegradation möglich. Hinzu kommt, dass der Wasserstand in Prims/Dillingen stark schwankt und es daher nicht gewährleistet ist, dass sich alle Silikonstreifen während der gesamten Expositionszeit unter der Wasseroberfläche befanden.

Bei den Proben in Rehlingen beruhen die hohen Abweichungen der Analytkonzentrationen unter anderem auf den bei diesen Proben stärker schwankenden PRC-Konzentrationen und daraus resultierenden stärkeren Schwankungen beim Regressionsparameter B. Kees Booij empfiehlt den Regressionsparameter B standortspezifisch auszuwerten und nicht wie bisher probenspezifisch. In diesem Beispiel würde dies die Standardabweichung für die PCB um 5 bis 20 % reduzieren.

Anlage 30: PAK-Konzentrationen in der Wasserphase und in Muscheln

Ort	Analyt	Mittlere $C_{TWA}$ (ng L <sup>-1</sup> )	Mittlere $C_{Muschel}$ (µg kg <sup>-1</sup> TG)
Donau	Anthracen	0,302	< 0,15
Donau	Benz[a]anthracen	0,094	0,45
Donau	Benzo[a]pyren	0,016	0,24
Donau	Benzo[ghi]perylen	0,014	0,24
Donau	Chrysen + Triphenylen	0,306	1,38
Donau	Dibenz[a,h]anthracen	0,004	< 0,02
Donau	Fluoranthen	1,392	< 0,75
Donau	Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,011	0,17
Donau	Phenanthren	2,827	< 1,75
Donau	Pyren	0,864	1,60
Rhein	Anthracen	0,322	< 0,2
Rhein	Benz[a]anthracen	0,088	1,13
Rhein	Benzo[a]pyren	0,011	0,53
Rhein	Benzo[ghi]perylen	0,009	0,48
Rhein	Chrysen + Triphenylen	0,325	2,80
Rhein	Dibenz[a,h]anthracen	0,004	0,10
Rhein	Fluoranthen	2,241	2,78
Rhein	Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,009	0,38

Ort	Analyt	Mittlere $C_{TWA}$ (ng L <sup>-1</sup> )	Mittlere $C_{Muschel}$ (µg kg <sup>-1</sup> TG)
Rhein	Phenanthren	3,444	< 2,25
Rhein	Pyren	1,109	1,85
Elbe	Anthracen	0,767	0,85
Elbe	Benz[a]anthracen	0,544	4,63
Elbe	Benzo[a]pyren	0,091	2,53
Elbe	Benzo[ghi]perylen	0,055	1,28
Elbe	Chrysen + Triphenylen	1,337	9,25
Elbe	Dibenz[a,h]anthracen	0,020	0,35
Elbe	Fluoranthen	4,940	11,25
Elbe	Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,047	1,13
Elbe	Phenanthren	4,987	< 2,25
Elbe	Pyren	4,078	8,45
Saar	Anthracen	1,398	0,38
Saar	Benz[a]anthracen	1,075	3,98
Saar	Benzo[a]pyren	0,329	2,73
Saar	Benzo[ghi]perylen	0,112	1,48
Saar	Chrysen + Triphenylen	1,942	6,23
Saar	Dibenz[a,h]anthracen	0,053	0,37
Saar	Fluoranthen	7,669	6,20
Saar	Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,114	1,30
Saar	Phenanthren	6,800	< 2,63
Saar	Pyren	5,745	6,45

Mit Passivsammlern bestimmte zeitgemittelte Konzentrationen an PAK ( $C_{TWA}$  in ng L<sup>-1</sup>) und arithmetisch gemittelte und auf das Trockengewicht bezogene PAK-Konzentrationen in der Dreikantmuschel ( $C_{Muschel}$  in µg kg<sup>-1</sup> TG). Aufgelistet sind die mittleren  $C_{TWA}$ , die in den drei Probenahmekampagnen in 2014 an den Standorten

Rhein/Koblenz, Donau/Bad Abbach, Elbe/Prossen und Saar/Rehlingen erhoben wurden (siehe Kapitel 41). In einigen Muschelproben lagen die PAK-Konzentrationen unter der Bestimmungsgrenze. Die entsprechenden kursiv markierten Datenpaare wurden bei der Darstellung der Daten in Abbildung 30 nicht berücksichtigt.

Anlage 31: Fließgeschwindigkeiten an den fünf Probennahmestandorten in 2014

Fluss	Station	Fließgeschwindigkeit in km h <sup>-1</sup>			
		Kampagne 1 5 Wochen	Kampagne 1 9 Wochen	Kampagne 2	Kampagne 3
Elbe	Bad Schandau	0,52 ± 0,06	0,44 ± 0,04	0,46 ± 0,02	0,62 ± 0,04
Saale	Wettin	0,77 ± 0,09	0,79 ± 0,09	0,89 ± 0,08	0,73 ± 0,05
Saar	Rehlingen	0,19 ± 0,02	0,20 ± 0,02	0,26 ± 0,04	0,24 ± 0,04
Rhein	Koblenz	1,17 ± 0,17	1,17 ± 0,09		1,13 ± 0,07
Donau	Bad Abbach	1,11 ± 0,03	0,99 ± 0,04	1,06 ± 0,04	0,93 ± 0,06

Die Werte sind arithmetische Mittelwerte ± Standardabweichung (n = 3 bis 4). Die Daten wurden in den verschiedenen Probennahmekampagnen in 2014 erhoben. Da bei einzelnen Replikaten der Gips teils vollständig aus den Kartuschen ausgespült worden war, sind die Daten Mittelwerte ± Standardabweichung von drei bis vier Replikaten. Am Rhein konnten in der zweiten Kampagne keine Fließgeschwindigkeiten bestimmt werden.

Anlage 32: Fließgeschwindigkeiten an den Probennahmestandorten im Flusseinzugsgebiet der Saar in 2015

Fließgewässer	Standort	Fließgeschwindigkeit km h <sup>-1</sup>	
		MW	SD
Blies	Reinheim	0,523	0,097
Saar	Güdingen	0,576	0,174
Saar	Saarbrücken, Staustufe	0,199	0,033
Saar	Völklingen	0,025	0,026
Saar	Lisdorf	0,465	0,024
Saar	Rehlingen	0,180	0,010
Saar	Schoden	0,277	0,090
Saar	Konz	0,186	0,004
Mosel	Moselle, Trier	0,252	0,071

Angegebenen sind arithmetische Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (SD) von je 3 Replikaten (n = 3). In Völklingen, Mettlach, Prims/Dillingen und in der Kläranlage konnten keine Fließgeschwindigkeiten bestimmt werden.

Anlage 33: Im Screening analysierte Umweltschadstoffe

Nr.	Analyt	Nr.	Analyt	Nr.	Analyt
1	Acephate	48	Ethoprophos	95	p,p'-DDD
2	Acrinathrin	49	Etrimfos	96	p,p'-DDE
3	Aldrin	50	Fenamiphos	97	p,p'-DDT
4	Ametryn	51	Fenarimol	98	Paraoxon
5	Benalaxyl	52	Fenbuconazole	99	Penconazole
6	Bifenox	53	Fenhexamid	100	Pendimethalin
7	Bifenthrin	54	Fenitrothion	101	Permethrin I

Nr.	Analyt	Nr.	Analyt	Nr.	Analyt
8	Bitertanol	55	Fenoxycarb	102	Phorate
9	Bromophos Methyl	56	Fenpropathrin	103	Phosalone
10	Bromopropylate	57	Fenpropidin	104	Phosmet
11	Bromuconazole	58	Fenson	105	Phosphamidon
12	Bupirimate	59	Fensulfothion	106	Pirimicarb
13	Buprofezin	60	Fenthion	107	Pirimiphos Methyl
14	Captafol	61	Fenvalerate I	108	Prochloraz
15	Captan	62	Fipronil	109	Procymidone
16	Carbaryl	63	Fluazifop-p-butyl	110	Profenofos
17	Carbofuran	64	Flucythrinate I	111	Promecarb
18	Chlorfenvinphos, trans-	65	Fludioxonil	112	Propham
19	Chlorpyrifos Methyl	66	Folpet	113	Propiconazole
20	Chlozolate	67	Hexachlorobenzene	114	Propoxur
21	Clomazone	68	Hexaconazole	115	Propyzamide
22	Coumaphos	69	Imazalil	116	Prothiofos
23	Cyfluthrin I	70	Indoxacarb	117	Pyrazophos
24	Cyhalothrin Iambda	71	Iprodione	118	Pyrethrin I
25	Cymiazole	72	Isofenphos	119	Pyridaphenthion
26	Cypermethrin	73	Lindane	120	Pyrifenox
27	Cyproconazole	74	Malaoxon	121	Pyrimethanil
28	Deltamethrin	75	Malathion	122	Quinalphos
29	Demeton-S-Methyl	76	Mefenpyr-diethyl	123	Quinoxyfen

Nr.	Analyt	Nr.	Analyt	Nr.	Analyt
30	Demeton-S-methylsulfon	77	Mepronil	124	Quintozene - Pentachloro-nitrobenzene
31	Demeton-S-methyl-sulfoxide (Oxydemeton-methyl)	78	Metalaxyl	125	Quizalofop Ethyl
32	Diazinon	79	Metazachlor	126	Simazine
33	Dichlorobenzophenone, 4,4'-	80	Methamidophos	127	Sulfotep
34	Dichlorvos	81	Methiocarb	128	Tebuconazole
35	Dicloran	82	Methoxychlor	129	Tebufenpyrad
36	Dieldrin	83	Mevinphos	130	Tecnazene
37	Diethofencarb	84	Monocrotophos	131	Terbufos
38	Difenoconazol	85	Myclobutanil	132	Tetraconazole
39	Diflufenicam	86	Napropamide	133	Tetradifon
40	Dimethoate	87	Nitrofen	134	Tolclofos Methyl
41	Dioxathion	88	Nuarimol	135	Tolyfluanid
42	Diphenylamine	89	o,p'-DDD	136	Triadimefon
43	Disulfoton	90	o,p'-DDE	137	Triadimenol
44	Endosulfan (alpha isomer)	91	o,p'-DDT	138	Trifloxystrobin
45	Endosulfan (beta isomer)	92	Omethoate	139	Triflumizole
46	Endosulfan sulfate	93	Oxadiazon	140	Vinclozolin
47	Ethion	94	Oxadixyl	141	2,4-Dimethylaniline