

Texte

**32**  
**07**

ISSN  
1862-4804

## **Einfluss von Probenahme und Probenvorbereitung auf die Ergebnisse bei der Bestimmung ausgewählter prioritärer Stoffe nach der Wasserrahmenrichtlinie**

**Umwelt  
Bundes  
Amt** 

Für Mensch und Umwelt

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES  
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,  
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungsbericht 204 22 213  
UBA-FB 000982



**Einfluss von Probenahme und  
Probenvorbereitung auf die  
Ergebnisse bei der  
Bestimmung ausgewählter  
prioritärer Stoffe nach der  
Wasserrahmenrichtlinie**

von

**Dr. Dieter Busch  
Dr. Klaus Furtmann  
Annette Schneiderwind  
Irina Zyuzina  
Rolf Reupert  
Dr. Klaus Sielex**

Landesumweltamt NRW Düsseldorf

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Diese Publikation ist ausschließlich als Download unter  
<http://www.umweltbundesamt.de>  
verfügbar.

Die in der Studie geäußerten Ansichten  
und Meinungen müssen nicht mit denen des  
Herausgebers übereinstimmen.

Herausgeber: Umweltbundesamt  
Postfach 14 06  
06813 Dessau  
Tel.: 0340/2103-0  
Telefax: 0340/2103 2285  
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>

Redaktion: Fachgebiet II 2.5  
Sabine Günther

Dessau, Juli 2007

## Inhaltsverzeichnis

Kapitel		Seite
	<b>Verzeichnisse</b>	
	Inhaltsverzeichnis	1
	Tabellenverzeichnis	4
	Abbildungsverzeichnis	7
	Abkürzungsverzeichnis	13
	Danksagung	14
1	<b>Einleitung</b>	15
2	<b>Messprogramm</b>	18
2.1	Untersuchte Stoffgruppen / Parameter und Matrizes	18
2.2	Messstellen	21
2.3	Charakterisierung der ausgewählten Gewässer	24
3	<b>Material und Methode</b>	28
3.1	Untersuchte Matrizes	28
3.2	Probenahme und Probentransport	30
3.2.1	Schwebstoff-Probenahme	30
3.2.2	Filtration der Wasserprobe (Originalprobe)	31
3.2.3	Probenkonservierung	32
3.2.4	Probentransport	33
3.3	Analysenverfahren, Qualitätssicherungsmaßnahmen und Bestimmungsgrenzen	35
3.3.1	Schwermetallanalytik: Methodik und QS-Maßnahmen	35
3.3.1.1	Methodik	35
3.3.1.2	Bestimmungsgrenzen und Messunsicherheit	36
3.3.1.3	Qualitätssicherung	36
3.3.1.4	Methodische Abweichungen von Normen	37
3.3.2	Polychlorierte Biphenyle (PCB) und Chlorpestizide: Methodik und QS-Maßnahmen	42
3.3.3	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) : Methodik und QS-Maßnahmen	46
3.4	Korrelationen zwischen Schadstoffkonzentrationen und den Begleitparametern	47

<b>Kapitel</b>		<b>Seite</b>
3.5	Bilanzierung der Schwermetallmengen in den verschiedenen Matrices	48
4	<b>Ergebnisse</b>	51
4.1	<b>Schwermetalle</b>	51
4.1.1	Versuche zur Filtration der Originalprobe	52
4.1.1.1	Minimierung von Filtrationsblindwerten	52
4.1.1.2	Vergleich verschiedener Filtrationstechniken	54
4.1.1.3	Konzentrationsveränderungen durch zeitlich verzögerten Filtrationsbeginn	59
4.1.2	Schwermetallkonzentrationen an den Messstellen	65
4.1.2.1	Schwermetallkonzentrationen in der Originalprobe	65
4.1.2.2	Schwermetallkonzentrationen in der filtrierten Wasserprobe	75
4.1.2.3	Schwermetallkonzentrationen in den Schwebstoffen	81
4.1.2.3.1	Menge und Zusammensetzung der Schwebstoffe	81
4.1.2.3.2	Effekte von Zentrifugation und Sedimentation auf die Schwebstoffzusammensetzung	84
4.1.2.3.3	Metallkonzentrationen in den Schwebstoffen	87
4.1.3	Gelöster und partikulär gebundener Anteil der Metalle	99
4.2	<b>Organische Parameter</b>	104
4.2.1	Polychlorierte Biphenyle (PCB)	104
4.2.1.1	PCB-Konzentrationen im Schwebstoff	104
4.2.1.2	PCB-Konzentrationen in Originalprobe und Filtrat	112
4.2.2	Chlororganische Pestizide (CKW- Pestizide)	114
4.2.3	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	116
4.2.3.1	PAK- Konzentrationen im Schwebstoff	117
4.2.3.2	PAK-Konzentrationen in Originalprobe und Filtrat	125
4.2.3.3	Sonderuntersuchungen PAK (Emscher vor Mündungskläranlage)	128
4.2.4	Polare Herbizide (Isoproturon und Diuron)	131

<b>Kapitel</b>		<b>Seite</b>
5	<b>Monitoring der Gewässerqualität nach der EU-WRRL Konsequenzen der Wahl der Untersuchungsmatrix für die Bewertungsmöglichkeiten der Gewässerbelastung mit prioritären Stoffen</b>	134
		134
5.1	Schwermetalle	
5.1.1	Einflüsse bei der Probenahme	136
5.1.1.1	Adsorptionseffekte	136
5.1.1.2	Korngrößeneffekte	137
5.1.3	Einflussfaktoren auf die Verteilung der Metalle zwischen gelöster und partikulär gebundener Phase	137
5.1.3.1	Angebot an abfiltrierbaren Stoffen (AFS):	138
5.1.3.2	Eigenschaften der abfiltrierbaren Stoffen (AFS)	141
5.1.3.3	Salzgehalt/konkurrierende Ionen	141
5.1.3.4	Gewässerabfluss	143
5.1.4	Konsequenzen aus den durch die EU WRRL veränderten Monitoringanforderungen	144
5.1.5	Verwendung der Analysenergebnisse von Originalproben zur Beurteilung der Einhaltung der EU-Qualitätsnormen für die filtrierte Probe	147
5.1.6	Schlussfolgerungen für das Schwermetallmonitoring	150
5.2	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	152
5.3	Chlororganische Pestizide	155
5.4	Wasserlösliche Herbizide	157
5.5	PCB	158
6	<b>Literaturverzeichnis</b>	159
7	<b>Anhang</b>	164

## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle-Nr.</b>	<b>Titel</b>	<b>Seite</b>
2.2-1	Messstellen	21
3.1-1	Übersicht über die Anzahl der untersuchten Proben je Parameter und Matrix	30
3.3-1	Übersicht über Parameter, Verfahren und Bestimmungsgrenzen	34
3.3-2	Bestimmungsgrenzen und Messunsicherheiten bei der Schwermetallanalytik	36
3.3-3	Effekte des Ansäuerns "Vor-Ort" / Labor, Resultate des t-Testes	38
4.1.1-1	Vergleich "Vor-Ort"/Laborfiltration, Ergebnisse des t-Tests	60
4.1.2-1	Kenngößen der Schwermetallkonzentrationen in der Originalprobe	67
4.1.2-2	Korrelationen Metallkonzentrationen / Begleitparameter in der Originalprobe	70
4.1.2-3	Kenngößen der Schwermetallkonzentrationen in der filtrierten Probe	76
4.1.2-4	Signifikante Korrelationen zwischen Schwermetallkonzentrationen in der filtrierten Probe und den Begleitparametern	79
4.1.2-5	Kenngößen der Schwebstoffkonzentrationen	82
4.1.2-6	Korrelationen zwischen den relativen Anteilen der Korngrößenfraktionen der abzentrifugierten Schwebstoffe und dem Abfluss	83
4.1.2-7	Signifikante Unterschiede der Anteile der Korngrößenfraktionen in zentrifugierten und sedimentierten Gewässerschwebstoffen, t-Test	85
4.1.2-8	Kenngößen der Schwermetallkonzentrationen im Schwebstoff	88
4.1.2-9	Signifikante Korrelationen zwischen Schwermetallkonzentrationen in den Schwebstoffen und anderen Begleitparametern	91
4.1.2-10	Signifikante Unterschiede der Metallkonzentrationen in zentrifugierten und sedimentierten Gewässerschwebstoffen, t-Test	96
4.2.1-1	Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten und Wasserlöslichkeiten der untersuchten PCB-Kongenere	104

<b>Tabelle-Nr.</b>	<b>Titel</b>	<b>Seite</b>
4.2.1-2	Spannweite (Min/Max) der PCB-Belastung der untersuchten Schwebstoffe	105
4.2.1-3	Signifikante Korrelationen zwischen den PCB-Konzentrationen im Schwebstoff und den Begleitparametern	108
4.2.1-4	PCB-Konzentrationen in zentrifugierten und sedimentierten Schwebstoffen, t-Test	113
4.2.2-1	Untersuchte chlororganische Pestizide	115
4.2.2-2	n-Oktanol / Wasser-Verteilungskoeffizienten und Wasserlöslichkeit der prioritären Chlorpestizide	115
4.2.3-1	n-Oktanol – Wasser-Verteilungskoeffizienten und Wasserlöslichkeit von ausgewählten prioritären PAK	116
4.2.3-2	Konzentrationsspannen der regionalen Belastungen der Schwebstoffe mit prioritären PAK	117
4.2.3-3	Signifikante Korrelationen zwischen den Konzentrationen prioritärer PAK im Schwebstoff und den Begleitparametern	118
4.2.3-4	Mittelwerte der PAK-Konzentrationen im Schwebstoff. Vergleich der Konzentrationen in Schwebstoffen aus Sedimentation und Zentrifugation	123
4.2.3-5	PAK-Konzentrationen in zentrifugierten und sedimentierten Schwebstoffen, t-Test	124
4.2.3-6	Regionale Belastungen von ausgewählten PAK im Originalwasser an drei untersuchten Messstellen	125
4.2.3-7	Verteilung der im Wasser nachweisbaren PAK auf Wasser und Schwebstoffphase-	127
4.2.4-1	n-Oktanol - Wasser-Verteilungskoeffizienten und Wasserlöslichkeit von Isoproturon und Diuron	131
4.2.4-2	Konzentrationen von Isoproturon in Wasser und Schwebstoff	132
4.2.4-3	Konzentrationen von Diuron in Wasser und Schwebstoff	134
5.1-1	Signifikante Korrelationen zwischen den partikulär gebundenen Anteilen der Metallbelastungen und den Begleitparametern	138
5.1-2	Korrelationen der gelösten Anteile von Cadmium und Nickel mit den Konzentrationen von Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium	142
5.1-3	EU-weiter Vorschlag für Qualitätsnormen für prioritäre Metalle (gelöst)	144

<b>Tabelle-Nr.</b>	<b>Titel</b>	<b>Seite</b>
5.1-4	Vergleich der Mittelwerte der Metallkonzentrationen in der filtrierten Probe mit den neuen Qualitätsnormen der EU-WRRL	145
5.1-5	Auswertung des in NRW zwischen 2003-2006 durchgeführten Monitorings prioritärer Schwermetalle in der Originalprobe in Hinblick auf die QN der WRRL für filtrierte Proben.	149
5.1-6	Monitoring der Metalle nach EU-WRRL, Konsequenzen aus der Matrixwahl	151
5.2-1	EU-Vorschlag für Qualitätsnormen für prioritäre PAK in der Originalprobe	152
5.2-2	Monitoring der PAK nach EU-WRRL, Konsequenzen aus der Matrixwahl	154
5.3.1	EU-Vorschlag für Qualitätsnormen für prioritäre chlororganische Pestizide in der Originalprobe	155
Anhang-1	Übersicht über die Probenahmen	163

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb.-Nr.	Titel	Seite
2.1-1	Übersicht über die in verschiedenen Matrices untersuchten Stoffgruppen und Parameter	20
2-2:	Karte der im Rahmen des Vorhabens beprobten Messstellen	23
3.3-1	Einfluss des zeitlich versetzten Ansäuerns (Vor-Ort / Laboreingang) auf die Bleigehalte in der Originalprobe	39
3.3-2	Einfluss des zeitlich versetzten Ansäuerns (Vor-Ort / Laboreingang) auf die Cadmiumgehalte in der Originalprobe	39
3.3-3	Einfluss des zeitlich versetzten Ansäuerns (Vor-Ort / Laboreingang) auf die Nickelgehalte in der Originalprobe	40
3.3-4	Zeitliche Entwicklung der Quecksilberkonzentrationen in Wasserproben im Vergleich mit einer Standardlösung bei mehrwöchiger Lagerung in PE-Flaschen. Mittelwerte und Standardabweichungen der Konzentrationen von acht unabhängigen, ähnlich belasteten Wasserproben	41
4.1.1-1	Blindwerte ungespülter Filter für Nickel (BG=0,1 µg/l) unter routinemäßigen Probenahmebedingungen. Drei Filtrationsversuche mit dem Witt'schen Topf unter Verwendung von jeweils vier bzw. fünf Membranfiltern aus der gleichen Charge.	53
4.1.1-2	Nickel-Blindwerte nach dem ersten und zweiten Spülvorgang von Witt-Apparatur und Membranfilter. Ergebnisse einzelner Filter.	54
4.1.1-3	Vergleich von Druck- und Vakuumfiltration am Beispiel von Nickel und Blei.	56
4.1.1-4	Vergleich von Druck- und Vakuumfiltration am Beispiel von Cadmium.	56
4.1.1-5	Vergleichsuntersuchung mit unterschiedlichen Filtrationsapparaturen: Blei, Mittelwert von drei Parallelproben mit Standardabweichung. Vor-Ort Filtration an der Wupper.	57
4.1.1-6	Vergleichsuntersuchung mit unterschiedlichen Filtrationsapparaturen: Cadmiumkonzentrationen, Mittelwert von drei Parallelproben mit Standardabweichung.	58
4.1.1-7	Vergleichsuntersuchung mit unterschiedlichen Filtrationsapparaturen: Nickelkonzentrationen, Mittelwert von drei Parallelproben mit Standardabweichung.	58

<b>Abb.-Nr.</b>	<b>Titel</b>	<b>Seite</b>
4.1.1-8	Entwicklung der Bleikonzentrationen nach sofortiger Filtration „Vor-Ort“ und nach zwei Stunden.	62
4.1.1-9	Konzentrationsentwicklung für gelöstes Blei in Proben aus einem deutlich belasteten Gewässer (Niers u.h. Viersen, Probe Niers 1) nach sofortiger und zeitlich versetzter Filtration	62
4.1.1-10	Entwicklung der Cadmiumkonzentrationen nach sofortiger Filtration „Vor-Ort“ und nach zwei Stunden.	63
4.1.1-11	Konzentrationsentwicklung für gelöstes Cadmium in Proben aus einem deutlich belasteten Gewässer (Niers u.h. Viersen, Probe Niers 2) nach sofortiger und zeitlich versetzter Filtration	63
4.1.1-12	Entwicklung der Nickelkonzentrationen nach sofortiger Filtration „Vor-Ort“ und nach zwei Stunden.	64
4.1.1-13	Konzentrationsentwicklung für gelöstes Nickel in Proben aus einem deutlich belasteten Gewässer (Niers u.h. Viersen, Probe Niers 2) nach sofortiger und zeitlich versetzter Filtration	64
4.1.2-1	Blei in der Originalprobe. Mittelwerte der Konzentrationen mit Standardabweichung für alle Messstellen	66
4.1.2-2	Cadmium in der Originalprobe. Mittelwerte der Konzentrationen mit Standardabweichung für alle Messstellen	68
4.1.2-3	Nickel in der Originalprobe. Mittelwerte der Konzentrationen mit Standardabweichung für alle Messstellen	68
4.1.2-4	Quecksilber in der Originalprobe. Mittelwerte der Konzentrationen mit Standardabweichung für alle Messstellen	69
4.1.2-5	Konzentrationen von Blei und abfiltrierbaren Stoffen in der Originalprobe in Abhängigkeit vom Probenahmezeitpunkt an der Station Bad Honnef (Rhein)	71
4.1.2-6	Konzentrationen von Cadmium und abfiltrierbaren Stoffen in der Originalprobe in Abhängigkeit vom Probenahmezeitpunkt an der Station Bad Honnef (Rhein)	72
4.1.2-7	Konzentrationen von Nickel und abfiltrierbaren Stoffen in der Originalprobe in Abhängigkeit vom Probenahmezeitpunkt an der Station Bad Honnef (Rhein)	72
4.1.2-8	Konzentrationen von Blei in der Originalprobe und Abflussmenge in Abhängigkeit vom Probenahmezeitpunkt an der Station Bad Honnef (Rhein)	73
4.1.2-9	Konzentrationen von Cadmium in der Originalprobe und Abflussmenge in Abhängigkeit vom Probenahmezeitpunkt an der Station Bad Honnef (Rhein)	74
4.1.2-10	Konzentrationen von Nickel in der Originalprobe und Abflussmenge in Abhängigkeit vom Probenahmezeitpunkt an der Station Bad Honnef (Rhein)	74

<b>Abb.-Nr.</b>	<b>Titel</b>	<b>Seite</b>
4.1.2-11	Blei in der filtrierten Probe. Mittelwerte und Standardabweichung der Konzentrationen an allen Messstellen	77
4.1.2-12	Cadmium in der filtrierten Probe. Mittelwerte und Standardabweichung der Konzentrationen an allen Messstellen	77
4.1.2-13	Nickel in der filtrierten Probe. Mittelwerte und Standardabweichung der Konzentrationen an allen Messstellen	78
4.1.2-14	Partikelgebundener und gelöster Cd-Anteil im Vergleich zum Gehalt an abfiltrierbaren Stoffen (AFS) an der Station Bad Honnef (Rhein)	80
4.1.2-15:	Nickelkonzentration ( $\mu\text{g/l}$ ) in der filtrierten Probe im Vergleich zu Kalium- und Magnesiumkonzentrationen ( $\text{mg/l}$ ) an der Station Bimmen (Rhein)	82
4.1.2-16	Mittelwerte der prozentualen Anteile der Korngrößenfraktionen der untersuchten Messstellen	83
4.1.2-17	Prozentuelle Anteile der Kornfraktionen des Schwebstoffes in Abhängigkeit vom Abfluss an der Messstation Bad Honnef / Rhein	84
4.1.2-18	Vergleich der Korngrößenverteilung bei Durchlaufzentrifuge und Absetzbecken über zehn Probenahmen. Prozentuale Anteile der Fraktion 40-63 $\mu\text{m}$	86
4.1-2-19	Vergleich der Korngrößenverteilung bei Durchlaufzentrifuge und Absetzbecken über zehn Probenahmen. Prozentuale Anteile der Fraktion 40-63 $\mu\text{m}$	86
4.1.2-20	Mittelwerte und Standardabweichungen der Bleikonzentrationen in zentrifugiertem Schwebstoff in $\text{mg/kg}$ bez. auf Trockenmasse	87
4.1.2-21	Mittelwerte und Standardabweichungen der Cadmiumkonzentrationen in zentrifugiertem Schwebstoff in $\text{mg/kg}$ bez. auf Trockenmasse	89
4.1.2-22	Mittelwerte und Standardabweichungen der Nickelkonzentrationen in zentrifugiertem Schwebstoff in $\text{mg/kg}$ bez. auf Trockenmasse	89
4.1.2-23	Mittelwerte und Standardabweichungen der Quecksilberkonzentrationen in zentrifugiertem Schwebstoff in $\text{mg/kg}$ bez. auf Trockenmasse	90

<b>Abb.-Nr.</b>	<b>Titel</b>	<b>Seite</b>
4.1.2-24	Cadmiumkonzentration im Schwebstoff in Abhängigkeit vom Gehalt der abfiltrierbaren Stoffe (AFS) an der Station Bad Honnef (Rhein)	92
4.1.2-25	Schwermetallkonzentrationen im Schwebstoff und Menge der abfiltrierbaren Stoffe (AFS) an der Station Bimmen (Rhein)	93
4.1.2-26	Bleikonzentrationen im Schwebstoff im Vergleich zu den Anteilen der verschiedenen Schwebstofffraktionen an der Station Bimmen (Rhein)	95
4.1.2-27	Bleikonzentrationen im Schwebstoff bei Anwendung verschiedener Probenahmetechniken (Sedimentation/ Zentrifugation)	97
4.1.2-28	Cadmiumkonzentrationen im Schwebstoff bei Anwendung verschiedener Probenahmetechniken (Sedimentation/ Zentrifugation)	97
4.1.2-29	Nickelkonzentrationen im Schwebstoff bei Anwendung verschiedener Probenahmetechniken (Sedimentation/ Zentrifugation)	98
4.1.2-30	Quecksilberkonzentrationen im Schwebstoff bei Anwendung verschiedener Probenahmetechniken (Sedimentation / Zentrifugation)	98
4.1.3-1	Verteilung der Bleibelastung auf wässrige und partikuläre Phase. Mittelwerte und Standardabweichungen der Verteilung.	100
4.1.3-2	Zeitreihe der Verteilung der Bleigehalte auf wässrige und partikuläre Phase im Vergleich zu den Konzentrationen in der Originalprobe in Bad Honnef (Rhein).	100
4.1.3-3	Verteilung der Cadmiumbelastung auf wässrige und partikuläre Phase. Mittelwerte und Standardabweichungen der Verteilung.	101
4.1.3-4	Zeitreihe der Verteilung der Cadmiumgehalte auf wässrige und partikuläre Phase im Vergleich zu den Konzentrationen in der Originalprobe in Bad Honnef (Rhein).	102
4.1.3-5	Verteilung der Nickelbelastung auf wässrige und partikuläre Phase. Mittelwerte und Standardabweichungen der Verteilung	103
4.2.1-1	PCB-Muster der an den sechs Messstellen genommenen Schwebstoffe im Vergleich mit zwei bergbaubeeinflussten Messstellen an der Fossa Eugeniana	106
4.2.1-2	PCB-Konzentrationsverlauf im Schwebstoff in Abhängigkeit vom Gehalt der abfiltrierbaren Stoffe an der Messstelle Bimmen (Rhein)	107
4.2.1-3	PCB-Konzentrationsverlauf im Schwebstoff in Abhängigkeit von der Korngrößenverteilung an der Messstelle Bad Honnef (Rhein)	108

<b>Abb.-Nr.</b>	<b>Titel</b>	<b>Seite</b>
4.2.1-4	Konzentrationsverlauf von verschiedenen PCB-Kongeneren im Vergleich zum TOC-Anteil (%) im Schwebstoff am Beispiel der Station Bad Honnef (Rhein)	109
4.2.1-5	PCB-Konzentrationsverlauf im Schwebstoff in Abhängigkeit vom Abfluss an der Messstelle Bad Honnef (Rhein)	110
4.2.3-1	Konzentrationsverlauf von PAK im Schwebstoff im Vergleich zum Abfluss an der Messstelle Bimmen (Rhein)	119
4.2.3-2	PAK im Schwebstoff und Gehalt an abfiltrierbaren Stoffen (AFS) im Wasser an der Messstelle Bad Honnef (Rhein)	120
4.2.3-3	PAK -Gehalte im Schwebstoff und Korngrößenverteilung an der Messstelle Bad Honnef (Rhein)	121
4.2.3-4	Konzentrationen der PAK und prozentuale TOC-Anteile am Schwebstoff an der Station Bad Honnef (Rhein).	122
4.2.3-5	Vergleich der Summe der 16 PAK nach US-EPA im Schwebstoff bei Anwendung verschiedener Probenahmetechniken	124
4.2.3-6	Gelöste PAK-Konzentrationen von PAK-Vertretern mit niedrigem $\log K_{ow}$ in Originalprobe, Zentrifugenablauf und Filtrat von der Messstelle Dinslaken / Emscher	126
4.2.3-7	Partikulär gebundene Anteile der im Wasser nachweisbaren PAK und $\log K_{ow}$ an der Messstelle Dinslaken / Emscher	127
4.2.3-8	Verteilung von PAK zwischen der gelösten und partikulär geb. Phase	130
4.2.4-1	Korrelation der Konzentrationen von Isoproturon in Wasser und Schwebstoff	133
5.1-1	Partikelgebundener und gelöster Nickelanteil im Vergleich zum Gehalt der abfiltrierbaren Stoffe an der Station Bimmen (Rhein)	139
5.1-2	Partikelgebundene Anteile der Bleigehalte in Abhängigkeit zum Angebot an abfiltrierbaren Stoffen (AFS) (Gesamtes Datenkollektiv)	130
5.1-3	Partikelgebundene Anteile der Cadmiumgehalte in Abhängigkeit zum Angebot an abfiltrierbaren Stoffen (AFS) (Gesamtes Datenkollektiv)	140
5.1-4	Partikelgebundene Anteile der Nickelgehalte in Abhängigkeit zum Angebot an abfiltrierbaren Stoffen (AFS) (Gesamtes Datenkollektiv)	140
5.1-5	Partikelgebundener Cadmiumanteil im Vergleich zu Natrium- und Calciumkonzentrationen in der Originalprobe der Lippe	143

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Abb.	Abbildung
ABL	Ablauf
AFS	Abfiltrierbare Stoffe
AQS	Analytische Qualitätssicherung
BG	Bestimmungsgrenze
D	Deutschland
DIN	Deutsches Institut für Normung
DV	Datenverarbeitung
EN	Europäische Norm
EPA	Environmental Protection Agency
EU	Europäische Union
EWG	Einwohnergleichwerte
FR	Filterrückstand
GA	Größenachse
IMBL	Internationale Messstation Bimmen / Lobith
KGV	Korngrößenverteilung
$K_{ow}$ -Wert	Verteilungskoeffizient n-Oktanol / Wasser
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
$\log K_{ow}$	Verteilungskoeffizient n-Oktanol / Wasser
LUA	Landesumweltamt
MAX	Maximum
MIN	Minimum
MP	Mischprobe
MW	Mittelwert
NL	Niederlande
NRW	Nordrhein-Westfalen
OP	Originalprobe
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PE	Polyethylen
PN	Probenahme
PSM	Pflanzenschutzmittel
PTFE	Polytetrafluorethylen

QN	Qualitätsnorm
RLP	Rheinland Pfalz
SM	Schwermetalle
SP	Stichprobe
SS	Schwebstoff
Stabw	Standardabweichung
StUA	Staatliches Umweltamt
TOC	Total Organic Carbon
TS	Trockensubstanz
UBA	Umweltbundesamt
WDF	Wiederfindungsrate
WKST	Wasserkontrollstationen
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie

## Danksagung

Mit diesem Bericht wird das Projekt „Einfluss von Probenahme und Probenvorbereitung auf die Ergebnisse bei der Bestimmung ausgewählter prioritärer Stoffe nach der Wasserrahmenrichtlinie“ abgeschlossen.

Unser Dank gilt allen, die engagiert zum Gelingen des Projektes beigetragen haben und den Autoren mit Rat und Tat zur Seite standen. Hierzu zählen

- die Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter der Fachbereiche 13, 22, 23, 51 und 54 des LUA, die im Labor oder bei der Probenahme an der Ermittlung der Messergebnisse und der Erstellung von Grafiken beteiligt waren.
- das Institut für Statistik der Universität in Bremen, das durch seine Beratung eine umfangreiche statistische Auswertung der Daten ermöglichte.
- das StUA Düsseldorf, das uns bei der Optimierung der Filtrationsmethode behilflich war und die Vergleichsuntersuchung zur Probenahme mitorganisierte.
- das StUA Hagen, das uns verschiedene Probenahmegeräte leihweise zur Verfügung stellte und die Vergleichsuntersuchung zur Probenahme durch seine Teilnahme unterstützte.
- das StUA Herten, das uns half Personalengpässe bei der Durchführung der Probenahme zu überbrücken und das ebenfalls die Vergleichsuntersuchung zur Probenahme durch seine Teilnahme unterstützte.

## 1 Einleitung

Die EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) stellt neue Anforderungen an die Gewässerüberwachung. Unter anderem wurden 33 Stoffe bzw. Stoffgruppen mit einem hohen ökotoxikologischen Risikopotential als sogenannte prioritäre Stoffe in den Anhang X dieser Richtlinie aufgenommen. Umwelteinträge dieser Stoffe sollen vermieden und ihre Konzentrationen in der Umwelt soweit wie möglich abgesenkt werden.

Für die EU- WRRL wurden für diese prioritären Stoffe EU-weite Qualitätsnormen für den zu erreichenden „guten Zustand“ der Gewässer definiert, die regelmäßig überwacht werden müssen. Bei Einhaltung der Qualitätsziele (Konzentrationen) soll eine Gefährdung der aquatischen Biozönose durch die Verschmutzung mit den prioritären Stoffen ausgeschlossen sein.

Bei Nichteinhaltung dieser Ziele werden Monitoringprogramme zur Beschreibung des Belastungszustandes der betroffenen Wasserkörper und Maßnahmen zur schrittweisen Reduzierung der Einträge notwendig (BÖHM et al 2002). Die derzeitigen Rahmenbedingungen für die zukünftig EU-weit zu leistende chemisch-analytische Gewässerüberwachung sind im Vorschlag für eine Richtlinie über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (KOM 2006) zusammengestellt.

Mit den neuen Qualitätszielen wurde versucht, ökotoxikologische Aspekte in die Bewertung der vorliegenden Schadstoffbelastungen einzubringen. Die für Gewässerbiozönosen ökotoxikologisch relevanten Schadstoffbelastungen aus organischen Verbindungen (z.B. Pestizide) und anorganischen Stoffen (z.B. Schwermetallionen) liegen im Wasser gelöst oder an feinputikuläres Seston gebunden vor und werden schon bei sehr geringen, teilweise analytisch nicht nachweisbaren Konzentrationen von aquatischen Organismen aufgenommen (BUSCH et al 1995).

Im aquatischen Milieu unterliegen die eingetragenen Schadstoffe chemisch-physikalischen Veränderungen. Verschiedene Faktoren wie z.B. Konzentration und Zusammensetzung der Schwebstoffe im Wasser, biologische Aktivitäten und die chemisch-physikalischen Bedingungen im Gewässer haben einen Einfluss auf die Verteilung der Metalle zwischen der Wasserphase und der Feststoffphase. Durch diese Faktoren wird auch die Bioverfügbarkeit von Metallen für Wasserorganismen beeinflusst (FÖRSTNER et al. 1985).

Die biologische Verfügbarkeit ist nicht notwendigerweise mit den absoluten Konzentrationen in abiotischen Kompartimenten (Wasser, Seston, Sediment) des Ökosystems korreliert (BUSCH et al. 1995). Gleichzeitig kann es zu synergistischen Toxizitätssteigerungen als Wechselwirkung mit anderen Wasserinhaltsstoffen kommen. So steigen z.B. Toxizität und Bioverfügbarkeit von Schwermetallen mit sinkendem Härtegrad und abnehmendem pH-Wert des Wassers deutlich an (WACHS 1994). Zwischen der Bioverfügbarkeit von Schwermetallen und der Salinität des Flusswassers gibt es ebenfalls deutliche Korrelationen (BUSCH et al 1996).

Organismen resorbieren Schwermetalle vorwiegend in gelöster Form. Aus diesem Grund wurde von der EU für die prioritären Schwermetalle die Untersuchung der gelösten Schwermetallanteile - **in der filtrierten Wasserprobe** - festgelegt. Für die prioritären organischen Schadstoffe ist eine Untersuchung der Originalprobe vorgesehen.

Aus analytischer Sicht sollte die Überwachung von Umweltschadstoffen jedoch in der Matrix erfolgen, in der die größten Konzentrationen vorliegen und der sicherste Nachweis möglich ist. Die bisherige Überwachung der Schwermetallbelastung erfolgte daher entweder in den Gewässerschwebstoffen oder in der Originalprobe. Das bisherige Monitoring der lipophilen organischen Schadstoffe (z.B. PAK, Chlorpestizide), erfolgte bisher überwiegend in den Gewässerschwebstoffen.

Die von der EG vorgeschlagene Änderung der zu analysierenden Matrix kann zu analytische Problemen führen, da die meisten Normverfahren nicht für schwebstoffhaltige Wässer validiert wurden. Außerdem führt der Matrixwechsel dazu, dass existierende Monitoringdaten nicht mehr ohne weiteres mit den neu zu erhebenden Daten zu vergleichen sind.

Ziel dieses Vorhabens war, den Einfluss von Probenahme, Probenvorbereitung und ihre Auswirkung auf die Monitoringergebnisse für die neuen, EU-weit zu untersuchenden Matrices unter den Praxisbedingungen der routinemäßigen Gewässerüberwachung zu erproben.

Im Rahmen des Vorhabens wurde deshalb der Einfluss von Probenahme und Probenvorbereitung auf die Ergebnisse der Bestimmung prioritärer Stoffe in Wasser und Schwebstoff systematisch untersucht. Dazu wurden die Schadstoffkonzentrationen in der unfiltrierten Wasserprobe, in der filtrierten Wasserprobe und in abzentrifugierten Schwebstoffen parallel untersucht und vergleichend ausgewertet. Hierfür standen ein qualifizierter, langjähriger Erfahrungsstand und eine sehr gute Infrastruktur zur Verfügung.

Das Landesumweltamt NRW führt seit 1976 die regelmäßigen Untersuchungen zur Überwachung der Wasserqualität des Rheines und seiner Nebengewässer in festen Messstationen bzw. mit dem Laborschiff „Max Prüss“ durch. Auf Grund der Belastung der Gewässer in dieser dichtbesiedelten und hochindustrialisierten Region, der Bedeutung des Rheinstromes und die Einbindung in internationale Messprogramme (IKSR) sind die Anforderungen an das Gewässermonitoring sehr hoch. Daher findet hier eine im bundesweiten Vergleich umfangreiche Umweltanalytik mit hohem Qualitätsstandard statt (LUA NRW 2000).

Die Ergebnisse des an verschiedenen Gewässertypen durchgeführten Projektes können als repräsentativ für deutlich anthropogen belastete Gewässer mit dicht besiedelten und industrialisierten Einzugsgebieten in Mitteleuropa angesehen werden.

## 2 Messprogramm

Voraussetzung zur Durchführung des Vorhabens ist eine messbare Gewässerbelastung mit den zu untersuchenden Stoffen. Unter den 33 prioritären Stoffen wurden daher diejenigen Vertreter ausgewählt, die aktuell zur Umweltbelastung in der industrialisierten Niederrheinregion beitragen und die sich in mindestens einer der zu untersuchenden Matrices (Originalprobe, filtrierte Probe, Schwebstoff) gut nachweisen lassen. Allerdings sind einige der bereits seit langem reglementierten Stoffgruppen (z.B. die chlorierten Pflanzenschutzmittel) nur noch gelegentlich nachweisbar. Daher bleiben die in diesem Vorhaben erhobenen Datenkollektive für diese Stoffe lückenhaft. Zusätzlich wurden weitere Stoffe, die sich analytisch zusammen mit den zu untersuchenden Substanzen nachweisen lassen, mituntersucht.

### 2.1 Untersuchte Stoffgruppen / Parameter und Matrices

#### Prioritäre Stoffe und PCB

- **Metalle:** Cadmium, Quecksilber, Nickel und Blei
- **PAK:** Anthracen, Fluoranthen, Naphthalin, Benzo[a]pyren, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[g,h,i]perylen, Indeno[1,2,3-cd]pyren
- **Organochlorpestizide:** HCH, DDT, Aldrin, Dieldrin, Endrin, Isodrin
- **Wasserlösliche Herbizide:** Diuron, Isoproturon
- **PCB-Kongenere:** PCB-28, -52, -101, -118, -138, -153, -180

**Weitere Schadstoffe und Parameter zur Charakterisierung der individuellen Randbedingungen der Gewässer :**

- **Metalle:** Aluminium, Arsen, Calcium, Cobalt, Chrom, Kupfer, Eisen, Kalium, Magnesium, Mangan, Natrium, Zink
- **PAK:** Methylnaphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Pyren, Benz[a]anthracen, Chrysen, Dibenz[a,h]anthracen
- **Organochlorpestizide:** Telodrin, 2,4-DDD, 4,4-DDD, 2,4-DDE, 4,4-DDE
- **Begleitparameter (Vor Ort):** pH-Wert, Temperatur, Leitfähigkeit, abfiltrierbare Stoffe (AFS), Abfluss
- **Sonstige Begleitparameter :** Gesamtphosphat, Chlorid, Sulfat, Nitrit, Nitrat, TOC

Eine Übersicht über alle untersuchten Stoffgruppen / Parameter und Matrices ist in Abb. 2.1-1 zusammengestellt.

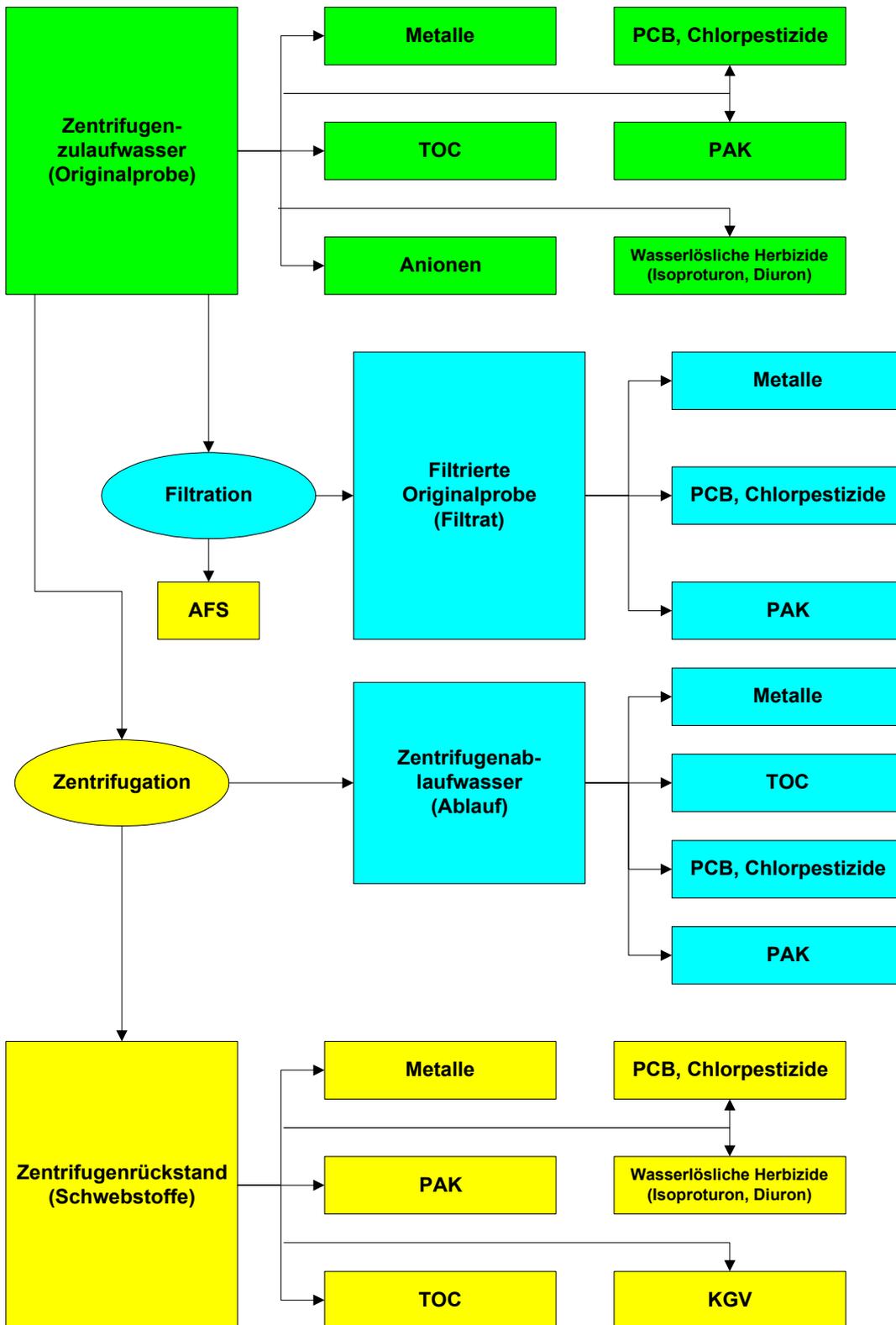


Abb. 2.1-1: Übersicht über die in verschiedenen Matrices untersuchten Stoffgruppen und Parameter

## 2.2 Messstellen

Aus den Messstellen der routinemäßigen behördlichen Gewässerüberwachung wurden zwei repräsentative Messstellen am Rhein und vier Messstellen an großen, sehr unterschiedlich belasteten Nebengewässern kurz vor ihrer Einmündung in den Rhein ausgewählt (Abb. 2-1). Von Mai 2005 bis einschließlich März 2006 erfolgte eine monatliche Beprobung dieser Messstellen.

Tab. 2.2-1: Messstellen

GEWÄSSER	STATIONSNAME	PROBENAHME-BEDINGUNGEN	ANMERKUNG
Rhein, km 640	Bad Honnef	Wasserkontrolllabor, Durchlaufzentrifuge	Grenze RLP / NRW Vorbelastung
Rhein, km 865	Bimmen/Lobith	Wasserkontrolllabor, Durchlaufzentrifuge	Grenze D / NL nach industrieller und kommunaler Belastung durch NRW
Emscher	Dinslaken (vor Mdg. in den Rhein)	mobile Durchlaufzentrifuge	industriell und kommunal belasteter Abwasserlauf nach Mündungskläranlage; Bergbaueinfluss (Steinkohle)
Lippe	Wesel (vor Mdg. in den Rhein)	mobile Durchlaufzentrifuge oder Durchlaufzentrifuge auf dem Laborschiff „Max Prüss“	landwirtschaftlich und industriell belastetes Gewässer der Mittelgebirgsregion; Bergbaueinfluss (Steinkohle)
Wupper	Opladen (vor Mdg. in den Rhein)	mobile Durchlaufzentrifuge	industriell und kommunal belastetes Gewässer
Erft	Eppinghoven (vor Mdg. in den Rhein)	Durchlaufzentrifuge auf dem Laborschiff Max Prüss	landwirtschaftlich und kommunal belastetes Gewässer der Mittelgebirgsregion. SM-Belastungen durch die Mechernicher Erzlager und durch Braunkohletagebau

Einige Stoffgruppen, z. B. die chlororganischen Pestizide, liegen mittlerweile nur noch in so niedrigen Konzentrationen in den Gewässern vor, dass die Bestimmungsgrenze der angewandten Verfahren in der Originalprobe und in den Schwebstoffen nicht überschritten wird. Für diese Stoffgruppen konnte keine vollständige matrixspezifische Untersuchung erfolgen. Auch die Bestimmung der PCB- und PAK-Konzentrationen in der filtrierten und unfiltrierten Wasser-

probe erwies sich wegen der häufig unterhalb der Bestimmungsgrenze liegenden Konzentrationen als problematisch.

Um die Verteilung von PCB- und PAK-Belastungen zwischen gelöster und partikulär gebundener Phase in Fließgewässern trotzdem beurteilen zu können, wurden zusätzlich zwei stoffspezifisch hoch belastete Sondermessstellen beprobt (siehe Abb. 2.2-1):

### **Emscher vor der Mündungskläranlage in Dinslaken**

Erhöhte PAK-Belastungen durch industrielle Einleiter (BUSCH et al 2001).

### **Fossa Eugeniana**

Erhöhte PCB-Belastungen durch Sumpfungswässer (Steinkohlebergbau).

Die Auswahl der Gewässer hat einen eurotypischen Charakter für Gewässerbelastungen in dicht besiedelten, industrialisierten und landwirtschaftlich genutzten Regionen. Die Ergebnisse sollten auf andere, ähnlich strukturierte Gewässer übertragbar sein.

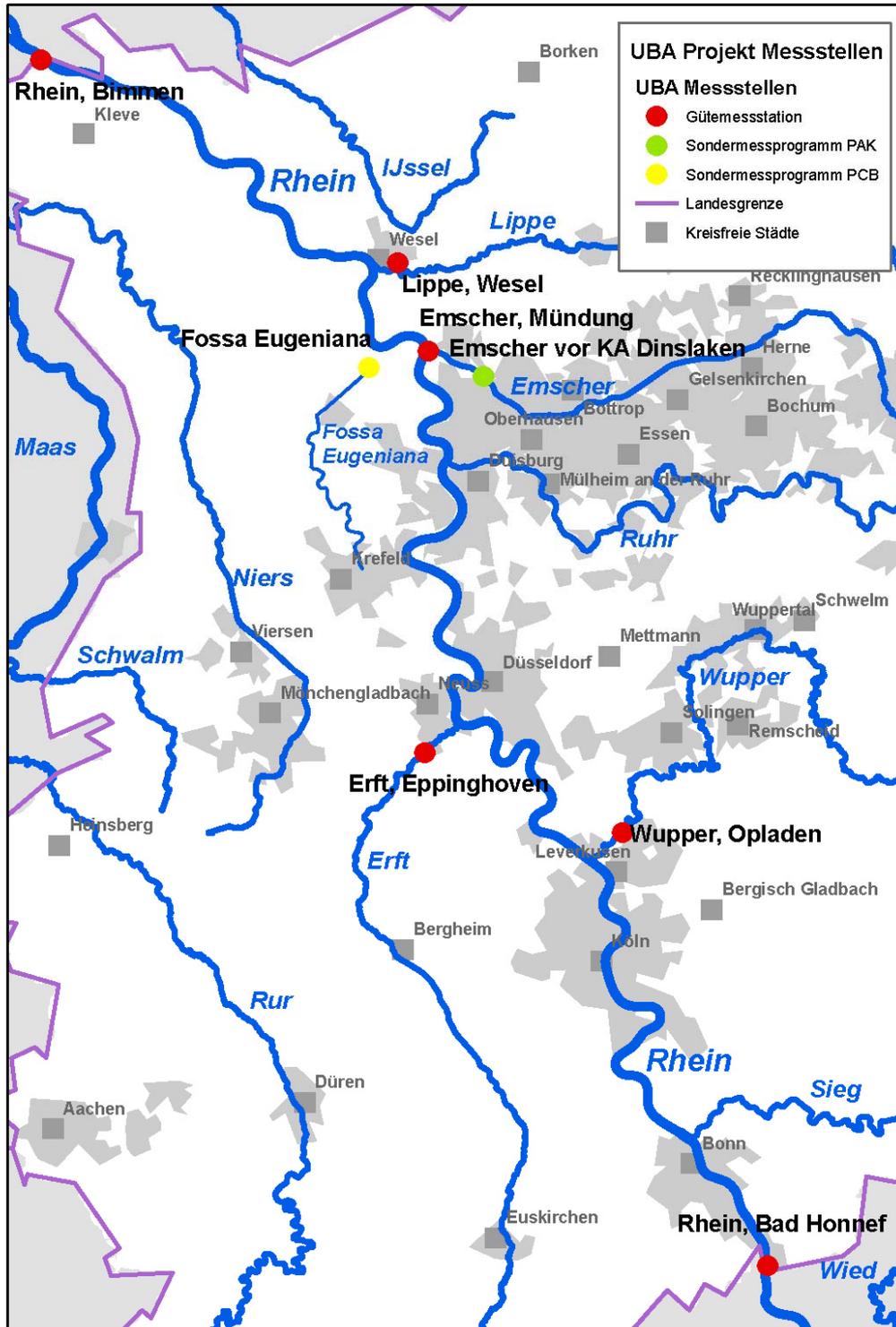


Abb. 2-2: Karte der im Rahmen des Vorhabens beprobten Messstellen

## 2.3 Charakterisierung der ausgewählten Gewässer

### Rhein

Der Rhein ist ein überwiegend sandgeprägter Tieflandstrom.

In dem ca. 185 000 km<sup>2</sup> großen Einzugsgebiet des Rheins leben ca. 50 Millionen Menschen. Der Rhein dient zur Trinkwassergewinnung für ca. 5,5 Millionen Einwohner, gleichzeitig wird behandeltes Abwasser in einer Menge von ca. 80 Mio. EW über den Rhein entsorgt. Die Lauflänge des Rheins in NRW beträgt 225 km. Die mittlere Wasserführung liegt bei ca. 2200 m<sup>3</sup>/s.

#### Belastungsfaktoren:

- Einleitungen aus kommunalen Abwasserreinigungsanlagen
- Einleitungen aus industriell-gewerblichen Abwasserreinigungsanlagen
- Kühlwassereinleitungen
- Nutzung des Rheins als Bundeswasserstraße
- Hoher Versiegelungsgrad des EZG, Abspülungen von Flächen
- Belastungen aus den Zuflüssen der Nebengewässer

Der Chloridgehalt des Rheins liegt im Mittel bei ca. 80 mg/l. Die mittleren Calciumkonzentrationen (2000-2006) lagen in Bad Honnef (Rhein-km 640, rechts) bei  $65 \pm 7$  mg/l (n=97) und in Bimmen (km 865, links) bei  $77 \pm 10$  mg/l (n=161). Für die Bewertung der Cadmiumbelastung gemäß EU entsprechen diese Calciumwerte der Cadmiumbewertungsklasse 3 (KOM 2006).

### Wupper

Die Wupper ist ein schottergeprägter industriell und kommunal belasteter Mittelgebirgsfluss. In dem ca. 800 km<sup>2</sup> großen Einzugsgebiet der Wupper leben ca. 890 000 Menschen. Die Lauflänge beträgt 115 km. Die mittlere Wasserführung liegt bei 14,8 m<sup>3</sup>/s.

**Belastungsfaktoren:**

- Einleitungen aus kommunalen Abwasserreinigungsanlagen
- Einleitungen aus industriell-gewerblichen Abwasserreinigungsanlagen
- Kühlwassereinleitungen
- Niederschlags- und Regenwassereinleitungen

Die Wupper führt weiches, schwach gepuffertes Wasser und mit einem geringen Säurebindungsvermögen (ca. 1 mmol/l). Der Chloridgehalt schwankt zwischen 30 – 50 mg/l (Sommer) und 160 mg/l (Winter). Die mittleren Calciumkonzentrationen (2000-2006) lagen an der Messstelle Opladen bei  $34 \pm 6$  mg/l. Für die Bewertung der Cadmiumbelastung gemäß EU entsprechen diese Calciumwerte der Cadmiumbewertungsklasse 1 (KOM 2006).

**Emscher**

Die Emscher ist im Oberlauf ein löß- und lehmgeprägter Tieflandbach und in ihrem Mittel- und Unterlauf ein sand- und lehmgeprägter Tieflandfluss. Es handelt sich um einen industriell und kommunal belasteten Abwasserlauf, der vor seiner Einmündung in den Rhein zentral durch eine Mündungskläranlage behandelt wird. Die ausgewählte Messstelle liegt unterhalb der Kläranlage. In dem ca. 860 km<sup>2</sup> großen Einzugsgebiet leben 2,3 Millionen Menschen. Die Lauflänge beträgt 85 km, die mittlere Wasserführung liegt bei 16,3 m<sup>3</sup>/s.

Bei dem begradigten, befestigten, eingetieften und eingedeichten Niederungsfluss sind Sohle und Böschung in weiten Abschnitten mit Betonplatten befestigt.

**Belastungsfaktoren:**

- industrielle und kommunale Abwässer aus den Ballungsräumen
- Regenwasser- und Niederschlagseinleitungen, hoher Versiegelungsgrad
- Grubenwassereinleitungen
- durch Altlasten belastetes Grundwasser

Die Emscher ist ganzjährig durch Sumpfungswässer stark mit Chlorid belastet. Im Mittel werden Konzentrationen von ca. 600 mg/l gemessen (BUSCH et al 2001). Die mittleren Calciumkonzentrationen (2000-2006) lagen an der Emschermündung bei  $157 \pm 31$  mg/l. Für die Bewertung der Cadmiumbelastung gemäß EU entsprechen diese Calciumwerte der Cadmiumbewertungsklasse 4 (KOM 2006).

### **Lippe**

Die Lippe ist ein überwiegend sandgeprägter, landwirtschaftlich und industriell belasteter, langsam fließender Tieflandfluss. Sie wird durch Sumpfungswässer des Steinkohlebergbaues deutlich beeinflusst. In dem ca. 4880 km<sup>2</sup> großen Einzugsgebiet der Lippe leben ca. 2 Millionen Menschen. Die Lauflänge beträgt 220 km. Die mittlere Wasserführung liegt bei 44,5 m<sup>3</sup>/s.

#### **Belastungsfaktoren:**

- kommunale und industrielle Abwässer
- Einmündung des Schmutzwasserlaufes Seseke bei Lünen
- Kühlwassereinleitungen

Einträge aus der Landwirtschaft

Die Lippe ist durch die Einleitung von Sumpfungswässern stark mit Chlorid belastet (200-1000 mg/l). Die mittleren Calciumkonzentrationen (2000-2006) lagen an der Messstelle Wesel bei  $133 \pm 16$  mg/l. Für die Bewertung der Cadmiumbelastung gemäß EU entsprechen diese Calciumwerte der Cadmiumbewertungsklasse 4 (KOM 2006).

## **Erft**

Die Erft ist ein durch Landwirtschaft, Erzlagerstätten und Braunkohletagebau belasteter kiesgeprägter Tieflandfluss mit einer Lauflänge von ca. 107 km. In dem 1800 km<sup>2</sup> großen Einzugsgebiet leben ca. 600 000 Menschen. Die mittlere Wasserführung liegt bei 17,3 m<sup>3</sup>/s.

### **Belastungsfaktoren:**

- Einträge durch Landwirtschaft
- erhöhte Schwermetallgehalte im Gewässer und in den Sedimenten im Bereich der Mechernicher Blei-Zink-Lagerstätte
- Sumpfungswassereinleitungen des Braunkohletagebaus
- Kühlwassereinleitungen

Die Chlorid-Belastung der Erft liegt i.d.R. unter 200 mg/l. Die mittleren Calciumkonzentrationen (2000-2006) lagen an der Messstelle Eppinghoven bei  $57 \pm 6$  mg/l. Für die Bewertung der Cadmiumbelastung gemäß EU entsprechen diese Calciumwerte der Cadmiumbewertungsklasse 3 (KOM 2006).

## **Fossa Eugeniana**

Die Fossa Eugeniana ist das Relikt eines im 17. Jahrhundert begonnenen Kanals zwischen Maas und Rhein. Das 65 km<sup>2</sup> große Einzugsgebiet ist geprägt vom Steinkohlebergbau. Ihre hohen, durch Sumpfungswässer des Steinkohlebergbaues verursachten Chloridgehalte liegen bei ca. 3500 mg/l.

### **Belastungsfaktoren:**

- bergbauliche Sumpfungswässer (salzhaltiges Grubenwasser)
- Einleitung von kommunalem und industriellem Abwasser
- Niederschlags- und Regenwassereinleitungen

### 3 Material und Methode

#### 3.1 Untersuchte Matrices

Im Rahmen des Vorhabens wurde die Schadstoffbelastung an ausgewählten Messstellen jeweils in verschiedenen Matrices untersucht. Die Häufigkeit der einzelnen Untersuchungen ist in Tab. 3.1-1 zusammengestellt. Die Entnahme der Wasserproben erfolgte nach DIN 38402-15 unter Berücksichtigung des LAWA-AQS-Merkblatt P-8/3 (1997). Folgende Proben wurden genommen:

- **Zentrifugenzulaufwasser (Originalprobe)** jeweils am Beginn und am Ende des Zentrifugationszeitraumes, Stichprobe.
- **Zentrifugenablaufwasser (Ablauf)** jeweils am Beginn und am Ende des Zentrifugationszeitraumes, Stichprobe. Zulauf- und Ablaufstichprobe wurden zunächst jeweils in eine mit Probe vorgespülte 2 l -PE-Flasche abgefüllt und in Teilproben aufgesplittet.
- **Zulaufmischprobe** über die gesamte Laufzeit der Zentrifuge. Die Sammlung und anschließende Homogenisierung zur Aufsplittung in Teilproben erfolgte in einer 5 l –Glasflasche.
- **Filtrierte Originalprobe** (Stichprobe, Filtrat), durch Filtration vor Ort.
- **Schwebstoff** (Zentrifugenrückstand)
- **Filterkuchen** wurden nur bei der Sonderuntersuchung an der Emscher analysiert.

Tab. 3.1-1: Übersicht über die Anzahl der untersuchten Proben je Parameter und Matrix

	Wasser								
	SM- OP	SM- Fil	SM- ABL	CL-PSM OP	PAK- OP	PCB OP	PCB- Fil	Herb- OP	Herb- Fil *
Honnef	12	12	12	12	---	12	2	11	---
Bimmen**	12	12	12	12	4	12	2	10	3
Wupper	12	12	12	12	---	12	1	11	---
Erft	9	9	9	9	---	9	1	9	3
Emscher***	11	11	11	11	4	9	2	11	---
Lippe	11	11	11	11	3	10	1	9	4
Fossa E.****	---	---	---	---	---	2	2	---	---

	Schwebstoffe					
	SM	CL-PSM	PAK	Herb *	PCB	KGV
Honnef	12	12	12	---	12	12
Bimmen**	12	12	12	3	12	12
Wupper	12	12	12	---	12	12
Erft	9	9	9	3	9	9
Emscher***	11	11	11	---	11	11
Lippe	11	11	11	4	11	11
Fossa E.****	---	---	---	---	2	---

OP = Originalprobe; Fil = filtrierte Probe, ABL = Ablaufwasser der Zentrifuge; SM = Schwermetalle; CL-PSM = Chlororganische Pestizide; PAK = Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe; Herb = prioritäre wasserlösliche Herbizide; KGV = Korngrößenverteilung.

Herb-Fil\* + Herb\* = Weitergehende Untersuchung von Diuron und Isoproturon nur, wenn in der Originalprobe Konzentrationen nachweisbar waren.

Bimmen \*\* = Paralleluntersuchungen an Schwebstoffen aus Sedimentationskasten

Emscher \*\*\* = Sondermessprogramm PAK an zusätzlicher Messstelle

Fossa E. \*\*\*\* = Sondermessprogramm PCB

## **3.2 Probenahme und Probentransport**

### **3.2.1 Schwebstoff-Probenahme**

Die Schwebstoffgewinnung erfolgte mittels Durchlaufzentrifuge. An der Messstation Bimmen (Rhein) wurde zusätzlich Schwebstoff in einem Sedimentationsbecken gesammelt.

#### **Zentrifugation**

Zur monatlichen Beprobung der Messstellen wurden Durchlaufzentrifugen vom Typ Padberg Z61 (Zentrifugationsleistung bis zu 1500 l/h) eingesetzt. Gleichzeitig wurden Wasserproben aus Zu- und Ablaufschlauch sowie eine Zulaufmischprobe mittels Probensammler entnommen.

In Bad Honnef und Bimmen (Rhein) und auf dem Laborschiff „Max Prüss“ sind Zentrifugen und Pumpen fest installiert. Die anderen Messstellen wurden mittels einer mobilen Durchlaufzentrifuge beprobt.

Die Entnahme der Schwebstoffproben erfolgte gemäß den Empfehlungen des nach ISO 5667-17 unter Anwendung des LAWA-AQS-Merkblattes P-8/4 (1997). Die Dauer der Zentrifugation wird vom Schwebstoffgehalt im Gewässer und der benötigten Schwebstoffmenge bestimmt. Zur Gewinnung von 300 – 500 g Schwebstoffmaterial (nass) waren Zentrifugenlaufzeiten von bis zu 24 h notwendig.

Die zentrifugierte Schwebstoffprobe wurde mit einem PTFE-Schaber von der Zentrifugenfolie in eine 1 l-Braunglas-Weithalsflasche überführt und wärme- und lichtgeschützt transportiert. Details der Schwebstoffprobenahme sind im Anhang, Tab. 1 zusammengestellt.

### **Sedimentationsbecken**

An der Messstation Bimmen wurde neben der Durchlaufzentrifuge parallel auch ein Sedimentationsbecken eingesetzt, so dass ein Vergleich der genannten Probenahmetechniken erfolgen konnte. Bei dem stationären Absetzverfahren wird ein Teilstrom des in die Messstation geförderten Wassers über ein Sedimentationsbecken aus Plexiglas geleitet. Die Strömungsgeschwindigkeit im Becken wird auf ca. 0,01 m/s reduziert. Ein Teil der im Wasser enthaltenen Schwebstoffe sedimentiert auf einer Schräge ab und rutscht in den unteren Bereich des Beckens.

Am Ende des vierwöchigen Sammelzeitraumes wurde das überstehende Wasser abgelassen, das verbleibende Wasser-Schwebstoff-Gemisch mittels eines Rührers homogenisiert und direkt über einen Ablasshahn in Probenahmeflaschen abgefüllt. Innerhalb von vier Wochen können so ca. 5 l Feuchtsubstanz gesammelt werden. Nachteile dieser Sedimentationsbecken sind der niedrige Abscheidegrad (um 30 – 40%) und die Alterung der Schwebstoffe im Laufe des langen Probenahmezeitraumes. Feinstschwebstoffe passieren das Becken und werden nicht mit erfasst.

### **3.2.2 Filtration der Wasserprobe (Originalprobe)**

Im Rahmen des Vorhabens wurde eine kontaminationsarme „Vor-Ort“-Filtrationsmethode unter Einsatz des „Witt’schen Topfes“ angewandt und weiterentwickelt, so dass eine direkte Filtration in die Probenahmeflasche bzw. in das zur ICP-Analytik verwandte Gefäß möglich wurde.

#### **Methode der „Vor-Ort“-Filtration**

Vor Beginn jeder Filtration wurde die Apparatur ohne Membranfilter mit 250 ml Reinstwasser gespült. Das eingesetzte Reinstwasser (Typ 1, Reagenzwasserqualität > 18 MΩ/cm) wurde unmittelbar vor der Probenahmefahrt frisch ent-

nommen. Die Transportbehälter wurden vor jedem Einsatz ebenfalls gespült und anhand von Blindwerten auf Kontaminationsfreiheit überprüft.

- Ein unbehandelter Membranfilter (Fa. Satorius; 0,45 µm, Ø 50 mm, Cellulosenitrat, Nr. 11 306,) wird mit einer Kunststoffpinzette aus der Originalverpackung entnommen und in die Apparatur eingelegt. Soll zusätzlich der Gehalt an abfiltrierbaren Stoffen bestimmt werden, muss der Filter vorab gewogen werden.
- Zunächst wurde jeder Filter zweimal mit je 250 ml Reinstwasser vorge-spült. Das Filtrat des ersten Spülvorgangs wurde verworfen, das Filtrat des zweiten Spülvorgangs als Filtrationsblindwert analysiert.
- Anschließend wurden 250 ml der Probe über den gleichen Membranfilter in die PE-Pobenflasche filtriert.

### **3.2.3 Probenkonservierung**

Normen und LAWA-AQS-Merkblätter sehen für die Schwermetallanalytik eine Ansäuerung der Proben mit konzentrierter HNO<sub>3</sub> unmittelbar nach der Probenahme vor. Bei Ansäuerung der Proben ist darauf zu achten, dass eingesetzte Säure und Pipettenspitzen kontaminationsfrei sind. Auf Grund der erhöhten Kontaminationsgefahr bei der Ansäuerung im Freiland wurde die Konservierungspraxis modifiziert. Auf eine sofortige Säurezugabe bei der Probenahme wurde verzichtet. Das Ansäuern der Proben erfolgte erst im Labor.

Umfangreiche Versuche am LUA NRW haben gezeigt, dass der Verzicht auf eine Stabilisierung der Schwermetallproben (sowohl Originalprobe als auch filtrierte Probe) im Feld keinen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse hat (vergl. Kap 3.3.1.4).

### **3.2.4 Probentransport**

Die Proben wurden nach der Probenahme sofort in eine Kühltasche überführt und noch am gleichen Tag ins Labor gebracht. Im Probeneingang wurden sie in der Labor-DV erfasst, im Kühlschrank aufbewahrt und anschließend an die Labore weitergeleitet. Bei zu erwartenden längeren Bearbeitungszeiten wurden die Schwebstoffproben eingefroren.

### 3.3 Analysenverfahren, Qualitätssicherungsmaßnahmen und Bestimmungsgrenzen

Das Labor arbeitet unter einem Qualitätsmanagement nach DIN EN ISO / IEC 17025. Zur analytischen Qualitätssicherung wurden – soweit verfügbar – LAWA AQS-Merkblätter herangezogen. Die einzelnen Verfahren werden in Standardarbeitsanweisungen beschrieben. Die einzelnen Methoden sind in Tab. 3.3-1 zusammengestellt.

Tab. 3.3-1: Übersicht über Parameter, Verfahren und Bestimmungsgrenzen

PARAMETER	ANALYSENMETHODE im Wasser	ANALYSENMETHODE im Schwebstoff	Untere Anwendungsgrenze	
			Wasser [µg/l]	Schwebstoff [mg/kg]
Cadmium	DIN EN ISO 17294-2 (ICP-MS)	DIN EN ISO 11885	0,01	0,12
Blei	DIN EN ISO 17294-2 (ICP-MS)	DIN EN ISO 11885	0,05	1,7
Nickel	DIN EN ISO 17294-2 (ICP-MS)	DIN EN ISO 11885	0,1	0,33
Quecksilber	DIN EN 13506 (AFS)	DIN EN 1483, Abschn. 5	0,005	0,022
PAK	DIN EN ISO 17993 (HPLC)	DIN 38414-S23, Verf. B	0,005	0,03
Chlorpestizide	DIN 38407-F2	LUA-Verfahren (GC)	0,005	0,001
Herbizide (Isoproturon Diuron)		LUA-Verfahren (HPLC-MS/MS)	0,02	0,001
PCB	DIN 38407-F3-1(GC)	DIN 38414-S20 (GC)	0,005	0,001
TOC	DIN EN 1484	DIN ISO 10694	500	500
Sulfat	DIN EN ISO 10304-1 (IC)		2	2
Chlorid	DIN EN ISO 10304-1 (IC)		1	1
Abf. Stoffe in der Original- probe	in Anlehnung an DIN 38409-H2-3			
Korngrößen- verteilungen im Schweb- stoff		LUA-Verfahren (Nasssiebung, Laserbeu- gungsspektrometrie)		

### **3.3.1 Schwermetallanalytik: Methodik und QS-Maßnahmen**

Im Rahmen des Vorhabens wurden die Metalle Blei, Quecksilber, Nickel und Cadmium in den Matrixtypen „Originalprobe“ (mit suspendierten Schwebstoffen), „filtrierte Probe“ und „Schwebstoffe“ bestimmt.

#### **3.3.1.1 Methodik**

Originalproben wurden in 250 ml PE Flaschen genommen. Filtrate wurden in 50 ml-PP-Zentrifugenröhrchen gelagert, filtrierte Proben für Quecksilberanalytik in Glasgefäßen. Die Schwebstoffe wurden nach der Probenahme zunächst in 1000 ml-Weithals-Braunglasgefäße überführt. Nach der Gefriertrocknung wurden die Schwebstoffe in 100 ml Braunglasgefäßen gelagert.

#### **Probenvorbereitung**

Die Originalproben wurden mit Salpetersäure im Mikrowellendruckaufschluss analog DIN EN ISO 15587-2 extrahiert. Filtrierte Proben wurden ohne Aufschluss direkt gemessen. Der Aufschluss der Schwebstoffe erfolgt nach DIN EN 13346 mit Königswasser unter Rückfluss.

#### **Analysenverfahren**

Die Bestimmung von Quecksilber in Wasser erfolgte nach DIN EN 13506 mittels Kaltdampf-Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS). Die Bestimmung von Quecksilber in den Extrakten der Schwebstoffproben wurde analog DIN EN 1483 mittels Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) durchgeführt. Die Bestimmung von Blei, Cadmium und Nickel erfolgte in der Originalprobe und im Filtrat nach DIN EN ISO 17294-2 mittels ICP-MS. In Schwebstoffen erfolgt die Bestimmung dieser Elemente nach DIN EN ISO 11885 mittels ICP-OES.

### 3.3.1.2 Bestimmungsgrenzen und Messunsicherheit

Bestimmungsgrenzen werden nach DIN 32645 (Leerwertmethode) ermittelt. Die Ermittlung der Messunsicherheit erfolgt nach DEV 0-4 (Erweiterte Messunsicherheit nach Kap. 7.2 und 8.2).

Tab. 3.3-2: Bestimmungsgrenzen und Messunsicherheiten bei der Schwermetallanalytik

Element	Matrix	Bestimmungsgrenze	Erweiterte Messunsicherheit U in [%]. Erweiterungsfaktor k=2
Blei	Originalprobe & Filtrat	0,05 µg/l	11
	Schwebstoff	1,7 mg/kg	10,6
Cadmium	Originalprobe & Filtrat	0,01 µg/l	15,4
	Schwebstoff	0,12 mg/kg	9,4
Nickel	Originalprobe & Filtrat	0,1 µg/l	11,2
	Schwebstoff	0,33 mg/kg	12,6
Quecksilber	Originalprobe & Filtrat	0,005 µg/l	18,6
	Schwebstoff	0,022 mg/kg	16,4

### 3.3.1.3 Qualitätssicherung

Die Analytik erfolgt im Rahmen eines Qualitätsmanagements nach DIN EN ISO 17025. Wasserproben wurden als unabhängige Doppelbestimmungen (2 Flaschen ab Probenahme) untersucht. Für Schwebstoffe erfolgte ein Aufschluss pro Probe; die Aufschlusslösung wurde mehrfach analysiert. Blindwerte wurden anhand von Zielwerten überwacht. Im Falle der Wasserproben wurde mittels zertifizierter Standardlösungen die Gültigkeit der Kalibrierung in jeder Serie überprüft.

Es erfolgte eine zielwertorientierte Kontrolle und Dokumentation von Spannweiten, Blindwerten und Werten aus zertifizierten Standardlösungen. Zur Qualitätssicherung der Schwebstoffanalysen wurden hausinterne Referenzmaterialien (z.B. Restmaterialien aus Ringversuchen) eingesetzt. Soweit möglich wurden regelmäßig interne Vergleiche zwischen den eingesetzten Analyseverfahren durchgeführt.

Bezüglich aller Matrixtypen erfolgt kontinuierlich die Teilnahme an öffentlichen Ringversuchen sowie an Validierungsstudien, so dass mindestens jährlich, häufig auch mehr als viermal jährlich Informationen aus regelmäßig erfolgreich bestandenen Ringversuchen in die Qualitätssicherung einfließen.

Die Analysenergebnisse für die Originalproben wurden zur Plausibilitätskontrolle für die Analysenergebnisse der Filtrate herangezogen. Wenn die Konzentration im Filtrat größer war als in der Originalprobe, wurde dieses Ergebnis verworfen.

#### **3.3.1.4 Methodische Abweichungen von Normen**

Im Bereich des Gewässermonitoring sind Normverfahren, anders als in der Abwasserüberwachung, nicht zwingend vorgeschrieben. Werden Hausmethoden angewendet, sollte die Vergleichbarkeit mit genormtem Verfahren sichergestellt werden. Bei der Schwermetallanalytik gab es folgende Abweichungen:

## 1. Originalproben wurden erst im Labor angesäuert.

Mit der Ansäuerung bei der Probenahme geht ein erhebliches Kontaminationsrisiko einher. Das Ansäuern im Labor kann unter sichereren und reproduzierbareren Randbedingungen erfolgen. Daher werden im LUA NRW seit 2000 die Proben erst beim Probeneingang, also ca. 1-6 Stunden nach der Probenahme, im Labor stabilisiert. Vergleichsuntersuchungen zu dieser Modifikation der Probenahme erbrachten keine signifikanten Unterschiede der Analyseergebnisse bei beiden Vorgehensweisen.

Auch zur Qualitätssicherung der Ergebnisse dieses Vorhabens wurde der Einfluss des Ansäuerungszeitpunktes untersucht. Zu diesem Zweck wurden aus drei Gewässern jeweils Originalproben und Filtrate gewonnen. Jeweils eine Teilprobe wurde vor Ort angesäuert, eine weitere erst beim Probeneingang (Rückkehr des Probenehmers ins Labor).

Sowohl bei den Filtraten als auch bei den Originalproben ergab die statistische Auswertung (t-Test) bei einer Aussagesicherheit von 95 % keine signifikanten Unterschiede (Tab. 3.3-3). Die Untersuchung erfolgte mit jeweils 4 Proben aus zwei verschiedenen Gewässern (Abb. 3.1-1 bis 3).

**Tab. 3.3-3: Effekte des Ansäuerns Vor-Ort / Labor, Resultate des t-Testes**

t-Test Parameter	Pb	Cd	Ni
n	6	6	6
$t_{krit}(0,95;5)$	2,571	2,571	2,571
t	0,652	0,674	0,436
Signifikanter Unterschied	nein	nein	nein

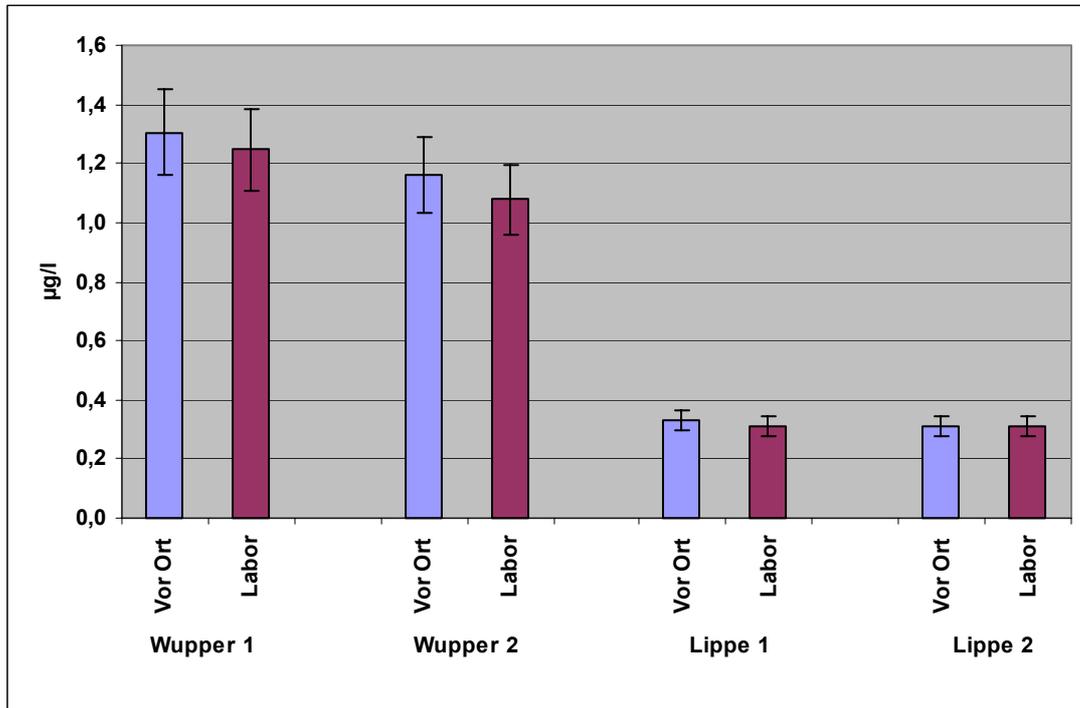


Abb. 3.3-1: Einfluss des zeitlich versetzten Ansäuerns (Vor-Ort / Laboreingang) auf die Bleigehalte in der Originalprobe. Mittelwerte von Doppelbestimmungen ( $\mu\text{g/l}$ ) und Bereich der erweiterten Messunsicherheit (U).

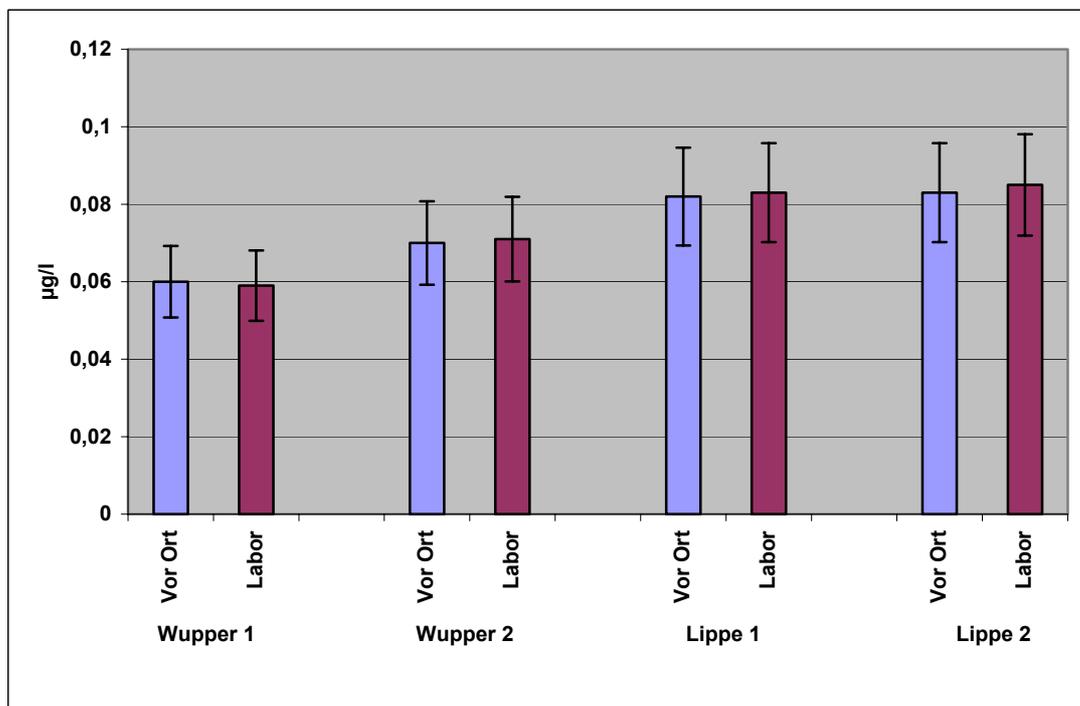
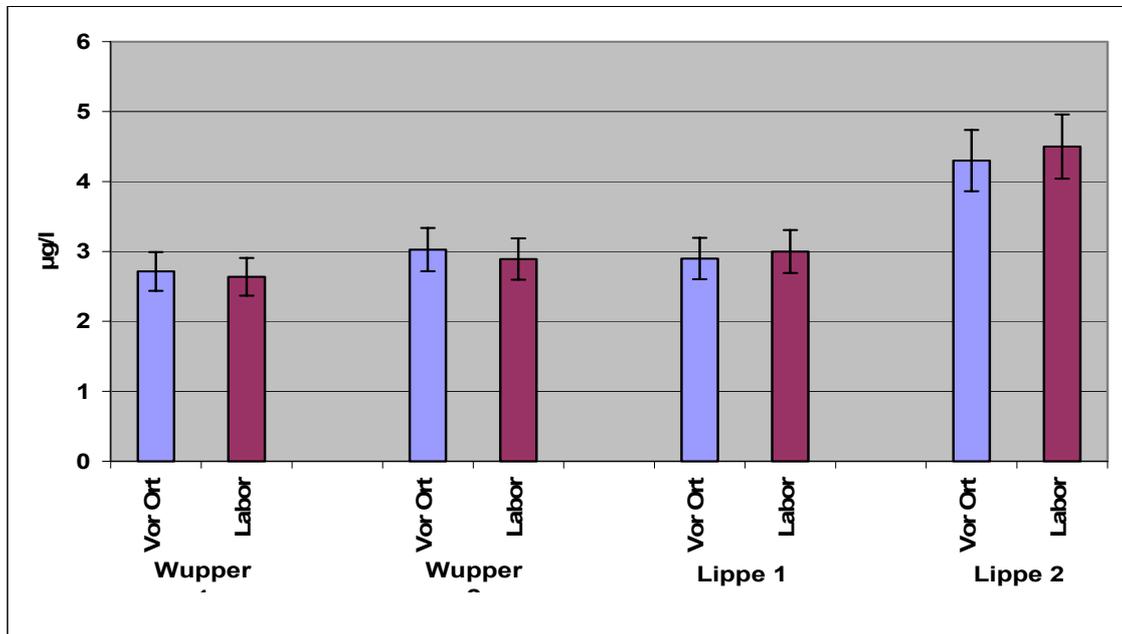


Abb. 3.3-2: Einfluss des zeitlich versetzten Ansäuerns (Vor-Ort / Laboreingang) auf die Cadmiumgehalte in der Originalprobe. Mittelwerte von Doppelbestimmungen ( $\mu\text{g/l}$ ) und Bereich der erweiterten Messunsicherheit (U).



**Abb. 3.3-3: Einfluss des zeitlich versetzten Ansäuerns (Vor-Ort / Laboreingang) auf die Nickelgehalte in der Originalprobe. Mittelwerte von Doppelbestimmungen ( $\mu\text{g/l}$ ) und Bereich der erweiterten Messunsicherheit (U).**

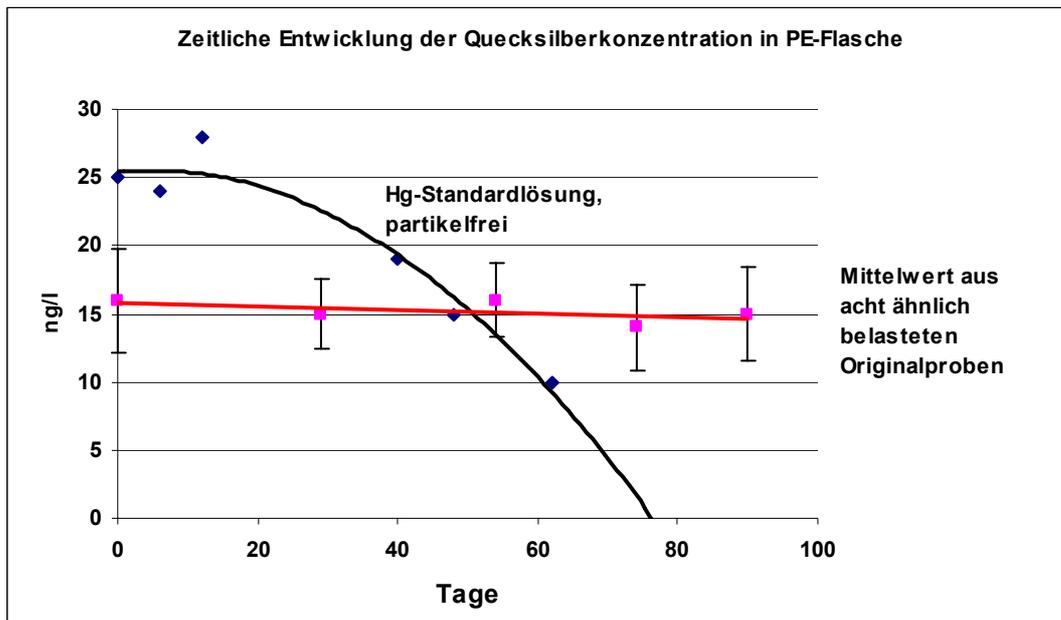
## 2. Untersuchung der Quecksilberkonzentrationen aus PE-Flaschen

Alle vier Elemente wurden in der Originalprobe aus einer PE-Flasche untersucht. Für die Probenahme zur Bestimmung von Quecksilber sieht die Norm die Verwendung von Glasflaschen vor. Da die zusätzliche Verwendung von Glasflaschen den Aufwand der Probenahme und Qualitätssicherung bei der routinemäßigen Gewässerüberwachung mehr als verdoppelt, wurden bereits im Jahr 2004, unabhängig von diesem Vorhaben, Versuche zur Eignung der favorisierten PE-Flaschen durchgeführt.

Dabei wurden sowohl acht unabhängige, ähnlich belastete Wasserproben als auch synthetische Proben in PE-Flaschen über einige Monate gelagert und in regelmäßigen Abständen wiederholt untersucht. Die Wasserproben wiesen zu Beginn des Versuches Quecksilbergehalte zwischen 12 und 22 ng/l auf.

In einem Zeitraum von drei Monaten ergab sich für die schwebstoffhaltigen Gewässerproben weder eine Zunahme des Gehalts durch Kontamination noch eine Abnahme durch Absorption oder Migration (Abb. 3.3-4). Nur die mit Hg-Standard angesetzten, schwebstofffreien synthetischen Proben zeigten die erwarteten Adsorptionsverluste.

Der Versuch erbrachte den Nachweis, dass durch die Verwendung von PE-Flaschen keine signifikanten Quecksilberverluste bei unfiltrierten schwebstoffhaltigen Gewässerproben verursacht werden. Aus diesem Grunde wurde schließlich auf den Einsatz von Glasflaschen bei der routinemäßigen Beprobung von Oberflächengewässern verzichtet. Der Versuch wurde von einem weiteren staatlichen Umwelt-Labor wiederholt und in seinem Ergebnis bestätigt.



**Abb. 3.3-4:** Zeitliche Entwicklung der Quecksilberkonzentrationen in Wasserproben im Vergleich mit einer Standardlösung bei mehrwöchiger Lagerung in PE-Flaschen. Mittelwerte und Standardabweichungen der Konzentrationen von acht unabhängigen, ähnlich belasteten Wasserproben.

### 3.3.2 Polychlorierte Biphenyle (PCB) und Chlorpestizide : Methodik und QS-Maßnahmen

#### Analytik PCB

Die polychlorierten Biphenyle wurden unter Anwendung der DIN 38407-F2 (02-1993) und 38407-F3 (07-1998) analysiert. Angewandt wurde ausschließlich die Gaschromatographie, gekoppelt mit dem massenselektiven Detektor.

Bei der Anwendung der unter DIN beschriebenen Methodik wurden die Wasserproben mit inneren  $^{13}\text{C}$ -Standards versetzt, mit Cyclohexan extrahiert und die organische Phase mittels eines Mikroseparators isoliert. Die Cyclohexanphase wird auf 1 ml eingengt. Gefärbte Extrakt wurden an mit Silbernitrat belegtem Kieselgel gereinigt. Die Identifizierung erfolgte über Retentionszeitvergleich mit einer Standardlösung sowie der Registrierung von 3 Massenspektren. Die relativen Ionenintensitäten der aufgezeichneten Massen in Probe und Standard dürfen nicht stärker als 30 % voneinander abweichen. Die Quantifizierung erfolgte über die internen Standards über das Gesamtverfahren.

#### GC-MS-Bedingungen :

Detektor:	MSD
Detektortemperatur:	300 °C
Transferlinientemperatur	300 °C
Ionisierungsenergie	70 eV
Injektortemperatur:	240 °C
Säule:	HP-5-MS; Länge: 60 m,
Filmdicke:	0,25 µm Ø = 0,25 mm
Temperaturprogramm:	10 min isotherm bei 40 °C / 8 °C min <sup>-1</sup> → 72 °C / 11,5°C min <sup>-1</sup> → 118°C / 4°C min <sup>-1</sup> → 270°C / 10 min isotherm / 15°C min <sup>-1</sup> → auf 295°C / 4 min isotherm
Probenaufgabe:	Autosampler
Injektion:	pulsed splittless
Flow:	1,2 ml/min
Trägergas :	Helium

Die Schwebstoffproben wurden nach der Gefriertrocknung mit Natriumsulfat versetzt und mit Hexan ca. 7 Stunden mittels Soxhlet extrahiert (100 Extraktionszyklen). Der Extrakt wurde eingengt und über eine mit Silbernitrat belegte Kieselgelsäule gereinigt. Die anschließende Identifizierung und Quantifizierung erfolgte analog der Bestimmung in den Wasserproben mittels GC-MS.

### **Analytik Chlorpestizide**

Die Chlorpestizide wurden unter Anwendung der DIN 38407-F2 (02-1993) bzw. DIN EN ISO 6468 (02-1997) analysiert. Angewandt wurde ausschließlich die Gaschromatographie, gekoppelt mit dem massenselektiven Detektor.

Bei der Anwendung der unter DIN beschriebenen Methodik wurden die Wasserproben mit inneren  $^{13}\text{C}$ -Standards versetzt, mit Cyclohexan extrahiert und die organische Phase mittels eines Mikroseparators isoliert. Die Cyclohexanphase wird auf 1 ml eingengt. Gefärbte Extrakte wurden durch Behandeln mit Tetrabutylammoniumhydrogensulfat-Lösung und Säulenchromatographie an Florisil gereinigt. Die Identifizierung erfolgt über Retentionszeitvergleich mit einer Standardlösung sowie der Registrierung von 3 Massenspektren. Die relativen Ionenintensitäten der aufgezeichneten Massen in Probe und Standard dürfen nicht stärker als 30 % voneinander abweichen. Die Quantifizierung erfolgt über die internen Standards über das Gesamtverfahren.

Die GC-MS-Bedingungen sind analog zu denen der PCB-Analytik.

Die Schwebstoffproben wurden unter den gleichen Bedingungen, wie bereits bei der PCB-Analytik beschrieben, extrahiert. Die Aufreinigung des Extraktes erfolgt analog zu der Analytik der Chlorpestizide in Wasserproben.

## Qualitätssicherungsmaßnahmen für PCB und Chlorpestizide

### Wasserproben:

Je Analysenserie wurde eine Probe doppelt analysiert. Eine Wasserprobe wurde mit nativen Standards aufgestockt, über das Gesamtverfahren analysiert und die Wiederfindungen der Einzelverbindungen in eine Kontrollkarte eingetragen. Die Wiederfindungen lagen bei den PCBs i.d.R. in einem Bereich von 90 bis 100 %, bei den ausgewählten Chlorpestiziden bei 80 bis 100 %. Je Serie wurde eine Blindprobe über das Gesamtverfahren mitanalysiert und die Ergebnisse in einer Kontrollkarte dokumentiert. Als interne Standards wurden  $^{13}\text{C}$ -markierte Verbindungen verwendet. Es handelt sich dabei um die 6 Ballschmitter-PCBs,  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH sowie p,p'-DDT.

Die untere Anwendungsgrenze (UAWG) des verwendeten Verfahrens lag in der Wasserphase bei 5 ng/l, für einzelne chlorierte Pflanzenbehandlungsmittel bei 10 ng/l. Diese UAWG stellt den Endpunkt der Kalibriergeraden dar und ist zu unterscheiden von der Bestimmungsgrenze (BG) und Nachweisgrenze (NG) ermittelt nach DIN 38402, Teil 51. Generell ist anzumerken, dass die Angabe der UAWG robuster ist und besser abgesichert ist.

In der Wasserphase konnten die ausgewählten PCBs und Chlorpestizide nicht nachgewiesen werden.

### Schwebstoffproben:

Die analytischen Qualitätssicherungsmaßnahmen in der Schwebstoffphase waren mit denen in der Wasserphase nahezu identisch. Je Serie wurde eine Doppelbestimmung, eine synthetische Probe (Standard, Wiederfindung) und ein Blindwert über das Gesamtverfahren durchgeführt. Die Werte der synthetischen Proben und Blindwerte wurden in Kontrollkarten dokumentiert. Die Wiederfindungen der Standards über das Gesamtverfahren lagen i.d.R. in einem Bereich von 80 bis 100 %. Es wurden die gleichen  $^{13}\text{C}$ -markierten Verbindungen als interne Standards wie bei den Wasserproben verwendet.

Die untere Anwendungsgrenze (UAWG) lag in der Schwebstoffphase je Einzelverbindung bei 1 µg/kg. Es wurde i.d.R. eine Einwaage von 10 g verwendet. Die BG nach der DIN 38402, Teil 51, ermittelt, liegt um den Faktor 3 (teilweise auch 10) unterhalb dieser UAWG. Es gilt das unter „Wasserproben“ gesagte. Es ist zu beachten, dass die ermittelten BG und NG streng für 10 g Probe gelten; diese schwanken je nach der eingesetzten Masse.

### **Messunsicherheit**

Die Ermittlung der Messunsicherheit für PCB und Chlorpestizide in Wasser und Feststoff erfolgte anhand von Expertenschätzung unter Berücksichtigung von Ringversuchsdaten ohne Differenzierung nach Stoff und Matrix. Hierbei ergaben sich für das Signifikanzniveau 68 % eine Messunsicherheit von 30 % und für das Signifikanzniveau 95 % eine Messunsicherheit von 60 %.

### **3.3.3 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) : Methodik und QS-Maßnahmen**

#### **Analytik PAK**

Die Bestimmung von PAK in Wasser erfolgte nach DIN EN ISO 17993 (siehe jeweils Literaturverzeichnis). Bei der Untersuchung von Schwebstoffen wurde das Verfahren B der DIN 38414-S23 angewandt. In Ergänzung zu den genormten HPLC-Verfahren erfolgte die Bestätigung einzelne PAK durch online-Fluoreszenzspektren, wobei ein Übereinstimmungsmaß zu den unter Standardbedingungen aufgenommenen Fluoreszenzspektren (Anregungsspektren) von 95 % gefordert wurde.

#### **QS- Maßnahmen**

Die QS-Maßnahmen bei der Untersuchung von Wasser und Schwebstoffe waren weitgehend identisch. In beiden Fällen wurde das Gesamtverfahren durch die Wiederfindung von 1-Fluornaphthalin und 6-Methylchrysen kontrolliert. Die Wiederfindungen wurde in Wiederfindungskarten mit Zielwerten von 80-120 % für jede Probe dokumentiert. Bei Wasserproben wurde in jeder Analysenserie eine Blindwertprobe und eine synthetische Probe zur Ermittlung der Wiederfindung analysiert.

#### **Messunsicherheit**

Die erweiterte Messunsicherheit ( $k=2$ ) für die Untersuchung von Wasserproben wurde aus Wiederfindungsexperimenten und Ringversuchsdaten ermittelt. Sie lag bei den leichtflüchtigen PAK (Naphthalin, Fluoren und Acenaphthen) im Mittel bei 62 % und bei den höher kondensierten PAK maximal bei 38 %.

Die für die Untersuchung von Schwebstoffen und Sedimenten an Referenzmaterialien ermittelte Messunsicherheit lag im Bereich von 23 - 52 %. Für Benzo(a)pyren betrug die erweiterte Messunsicherheit bei einem Massenanteil von 1 mg/kg rund 27 %.

### 3.4 Korrelationen zwischen Schadstoffkonzentrationen und den Begleitparametern

Das gesamte Datenkollektiv der Ergebnisse für die Originalprobe wurde auf allgemein gültige Zusammenhänge zwischen Schwermetallkonzentrationen und Begleitparametern mittels Pearson-Korrelation statistisch geprüft. Als Signifikanzniveau wurde 5% gewählt ( $s < 0,05$ ). Eine Korrelation wurde (bei vorliegender Signifikanz) ab einem Korrelationskoeffizienten  $r > 0,7$  als relevant eingestuft, da diese Korrelation dann als  $r^2 > 0,49$  mindestens einen zu 50 % erklärten Anteil der Variationen der Messwerte ausmachen würde.

Auf Grund der sehr unterschiedlichen Größe der untersuchten Gewässer und den daher stark differierenden Abflussmengen (Rhein = 2300 m<sup>3</sup>, Erft = 17 m<sup>3</sup> mittlerer Abfluss) konnten mögliche Korrelationen zwischen Abflussmenge und Schwermetallkonzentrationen nicht für die gesamten Datenbasis auf einer validen Basis untersucht werden. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde ein relativer Abfluss (RelAbfl) für die einzelnen Messstellen nach der Formel

$$\text{RelAbfl} = \text{tatsächlicher Abfluss (bei PN)} / \text{mittlerer Abfluss(Station)} * 100$$

berechnet. Erhöhte Abflüsse gingen somit mit Zahlenwerten über 100 % des mittleren Abflusses in die Korrelationen ein.

### 3.5 Bilanzierung der Schwermetallmengen in den verschiedenen Matrices

Die Bilanzierung dient der Überprüfung und Absicherung der Messergebnisse. Im Rahmen dieses Projektes spielt sie eine wichtige Rolle zur Plausibilitätsprüfung für die Schadstoffkonzentrationen in den einzelnen Matrices. Bei einer solchen Überprüfung gilt:

$$\text{Konz. in der OP (mg/l)} = \text{Konz. Fil (mg/l)} + \text{Konz SS (mg/kg)} \times \text{SS-Menge (kg/l)}$$

Derartige Bilanzierungen werden jedoch durch mehrere Fehlerquellen bei Probenahme und Analytik erschwert, durch die sowohl schwer quantifizierbare Metallkontaminationen als auch Konzentrationsverluste verursacht werden können.

<b>a) Originalprobe :</b>	<b>geringes Kontaminationsrisiko</b>
	<b>Momentaufnahme (Sekunden)</b>

<b>b) Filtrierte Probe :</b>	<b>Hohes Kontaminations- und Fehlerrisiko</b>
	<b>höchstes Risiko beim Filtrationsschritt</b>
	<b>Kontamination und/oder Adsorptionen am Filter</b>
	<b>Adsorption an der Wand des PN-Gefäßes, da vor Filtration keine Konservierung der Probe zulässig. Ggf. Konzentrationssenkende Effekte verzögerter Filtration</b>
	<b>Momentaufnahme (Sekunden)</b>

<b>c) Ablaufwasser der Zentrifuge :</b>	<b>Momentaufnahme (Sekunden)</b>
	<b>Kontamination durch Zentrifugenapparatur</b>

<b>d) Zentrifugierter Schwebstoff:</b>	<b>Kontamination durch Zentrifugenapparatur, vor allem Al, Fe, Ni, Cu</b>
	<b>integrierter Mittelwert (12-48 h)</b>

Ein Bilanzierungsansatz erfolgte über die gemessenen Metallkonzentrationen in der Originalprobe (MetKonz-OP) und in der filtrierten Probe (MetKonz-Fil). Da bei der Filtration der Wasserprobe über einen Membranfilter (begrenzte Filtrationsmenge) nicht genügend Schwebstoffmaterial im Filterkuchen (MetKonz-SS) verbleibt, um den partikulär gebundenen Anteil der Wasserprobe analytisch erfassen zu können, wird dieser rechnerisch aus der Differenz

MetKonz-OP – MetKonz-Fil = MetKonz-SS      berechnet.

Ein zweiter Bilanzierungsansatz erfolgte über die Metallkonzentrationen in den mittels Zentrifugation gewonnenen Schwebstoffmengen MetZent-SS und den Konzentrationen an AFS und Metallen im Zentrifugenablaufwasser (MetKonz-Ablauf) und in der Originalprobe.

MetKonz-Ablauf (mg/l) + MetZent-SS (mg/kg) x Menge AFS (kg/l)

Da es sich bei Originalprobe und Ablaufprobe um Stichproben handelt, während eine Zentrifugation die Schwebstoffbelastungen über bis zu 42 h integriert, kann es zusätzlich zu Bilanzdifferenzen durch zeitliche Schwankungen der Belastung

der Teilkompartimente kommen. Um die Größenordnung der möglichen Fehlerquellen zu ermitteln, wurden jeweils die Differenzen zur Originalprobe ermittelt.

Differenz = Konzentration der OP - rechnerische Summe aus Konzentration im Ablaufwasser + Konzentrationsanteil der abfiltrierten Schwebstoffmenge/l

Die Untersuchungen wurden als valide betrachtet, wenn die Differenz der verschiedenen Bilanzierungsansätze unter 20 % lag.

## **4 Ergebnisse**

Ein wichtiges Auswertungsziel war die Betrachtung von allgemeinen, gewässersystemübergreifenden Zusammenhängen zwischen den Anteilen der jeweils spezifischen Schadstoffbelastungen in den verschiedenen Matrizes der Wasserprobe. Hierbei wurde u.a. überprüft, ob aus den Schadstoffkonzentrationen in einer Untersuchungsmatrix die Konzentrationen in anderen Matrizes abgeschätzt werden können. Daher wurde grundsätzlich eine statistische Auswertung des gesamten erhobenen Datenkollektives durchgeführt.

Die Auswertung der Analysenergebnisse erfolgte in mehreren Schritten, getrennt nach Schadstoffgruppen und Matrizes. Die festgestellten, typischen Zusammenhänge wurden beschrieben und anhand von repräsentativen Ergebnissen für einzelne Messstellen grafisch dargestellt.

### **4.1 Schwermetalle**

Ausbreitung, Verbleib und Bioverfügbarkeit von Schwermetallen in Gewässern werden durch die Metalleigenschaften und damit auch über die Verteilung zwischen wässriger und partikulärer Phase entscheidend beeinflusst.

Zur Beurteilung der Metallverteilung auf Wasser- und Schwebstoffphase und der auf die Verteilung einwirkenden chemisch-physikalischen Gewässerverhältnisse kommt der Bestimmung der Metallkonzentrationen in der Originalprobe und im Filtrat eine erhebliche Bedeutung zu (ARGE ELBE 1998 & 2003; MERIAN 1991).

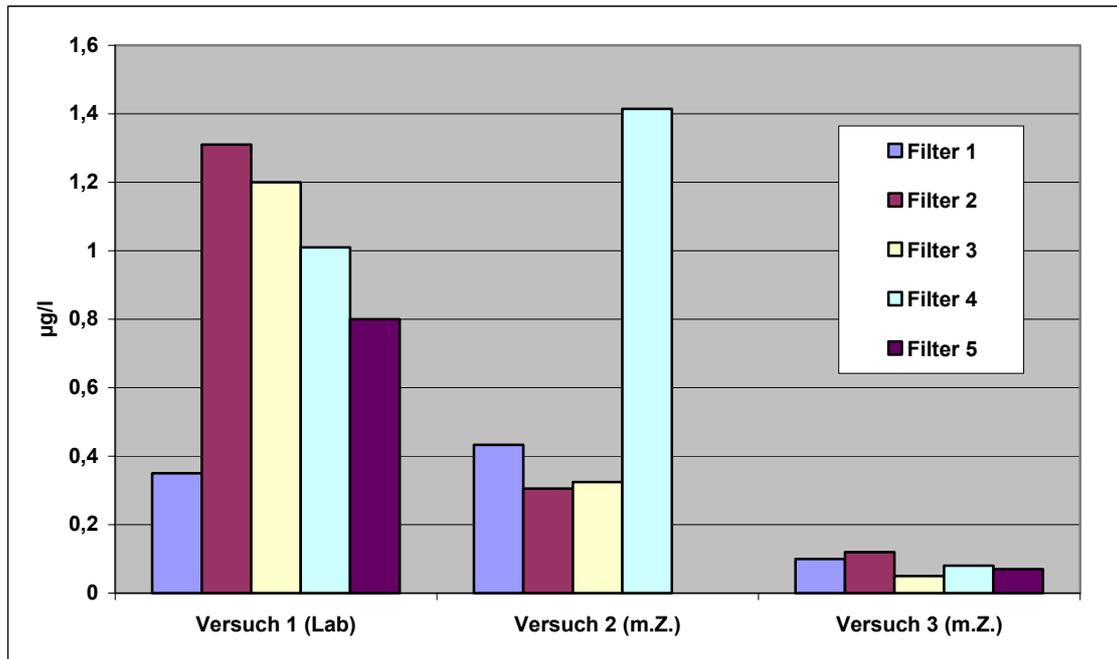
## **4.1.1 Versuche zur Filtration der Originalprobe**

### **4.1.1.1. Minimierung von Filtrationsblindwerten**

Aus Vorversuchen und den ersten Ergebnissen des Projektes ergaben sich deutliche Hinweise auf die Notwendigkeit einer möglichst zeitnahen Filtration zum Probenahmezeitpunkt. Diese erfordert eine besondere Sorgfalt bei der Probenahme, da hierbei unter routinemäßigen Probenahmebedingungen eine erhöhte Gefahr durch verschiedene Kontaminations- und Fehlerquellen vorliegt, die minimiert werden müssen.

Die Überprüfung der möglichen Kontaminationsquellen erfolgte schrittweise. Die verwendeten Laborgeräte, Flaschen, Reinstwasser und Säuren wurden auf mögliche Kontaminationen überprüft. Aus den Ergebnissen ergibt sich die Empfehlung, das zu Spülzwecken verwendete Reinstwasser vor jeder Probenahmetour frisch zu entnehmen und einen Blindwert zu bestimmen. Die im Rahmen des Projektes angewandte kontaminationsarme Methode für die Vor-Ort-Filtration ist in Kapitel 3.2.2 (S. 31) beschrieben.

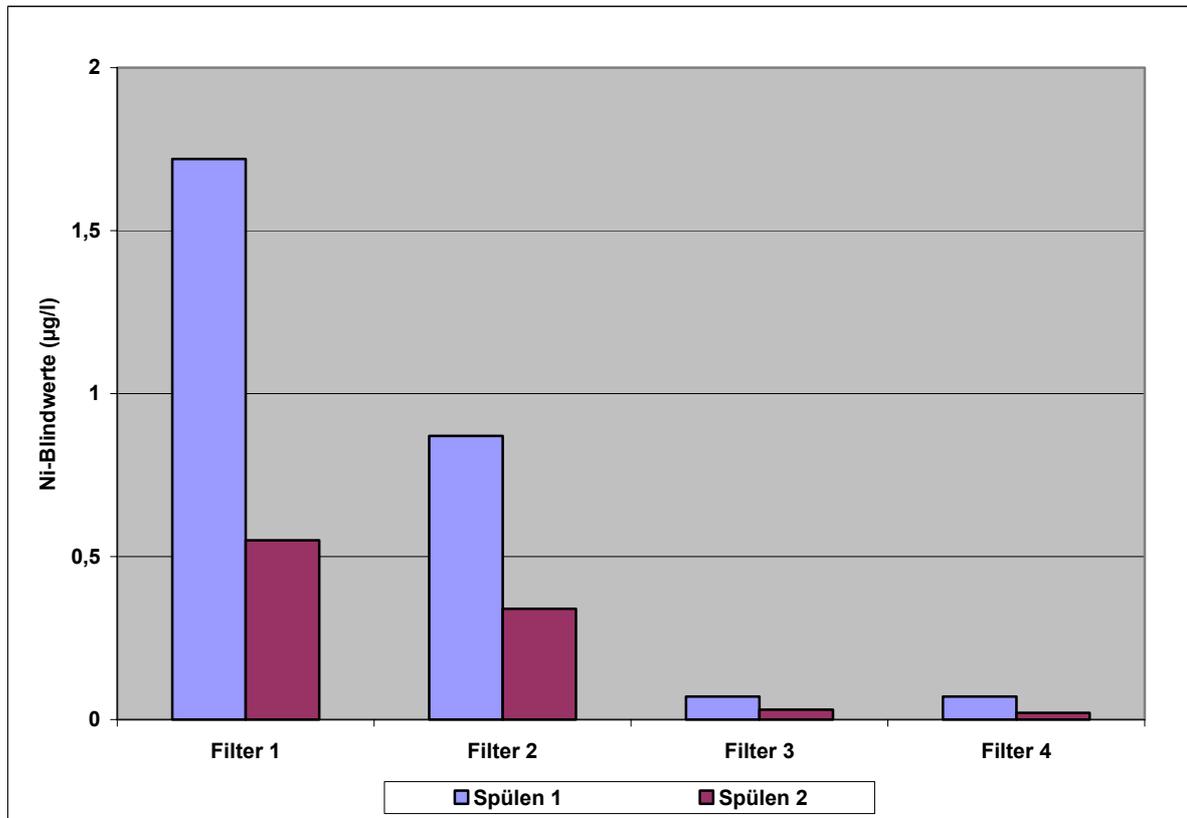
Die Überprüfung der verwendeten Membranfilter unter routinemäßigen Probenahmebedingungen (Cellulose-Nitrat; 0,45µm, Satorius, Nr 11308) zeigte, dass in verschiedenen Chargen unsystematische Kontaminationen der Filter mit einzelnen Elementen vorlagen. Neben hoch kontaminierten Filtern kommen in der gleichen Charge auch deutlich niedriger belastete Filter vor (Abb. 4.1.1-1). Die höchsten Blindwerte wurden für Zink festgestellt, deutliche Kontaminationen traten aber auch bei Nickel und Kupfer auf. Für Cadmium, Blei und Quecksilber lagen die Blindwerte in der Regel unterhalb der unteren Anwendungsgrenze.



**Abb. 4.1.1-1: Blindwerte ungespülter Filter für Nickel (BG=0,1 µg/l) unter routinemäßigen Probenahmebedingungen. Drei Filtrationsversuche mit dem Witt'schen Topf unter Verwendung von jeweils vier bzw. fünf Membranfiltern aus der gleichen Charge.**

Versuchsort : Lab : Labor Düsseldorf, m.Z.: mobile Zentrifuge

Im weiteren Vorgehen wurde überprüft, ob sich die Filtrationsblindwerte durch mehrere Vorspülungen von Filter und Filtrationsapparatur absenken lassen. Alle Versuche erfolgten aus einer Filtercharge mit dem gleichen Witt'schen Topf. Bei dem Versuch wurde Reinstwasser in zwei Spülgängen über den Filter filtriert und die gewonnenen Filtrate analysiert. Die Überprüfung des Spül- bzw. Auswascheffektes von Witt-Apparatur und Filter bestätigte die unsystematische Kontamination der Filter.



**Abb. 4.1.1-2: Nickel-Blindwerte nach dem ersten und zweiten Spülvorgang von Witt-Apparatur und Membranfilter. Ergebnisse einzelner Filter.**

Die Spülversuche zeigten, dass durch zweimaliges Spülen von Apparatur und Filter tolerierbare Blindwerte erzielt werden können (Abb. 4.1.1-2). Als Konsequenz aus der Blindwertproblematik wurden nach zweimaligem Spülen Filtrationsblindwerte von maximal 20 % des halben Qualitätsziels toleriert. Diese Konvention des Vorhabens, ist mittlerweile in die landesweite SAA „Vor-Ort-Filtration“ beim EU-Monitoring eingegangen.

#### 4.1.1.2 Vergleich verschiedener Filtrationstechniken

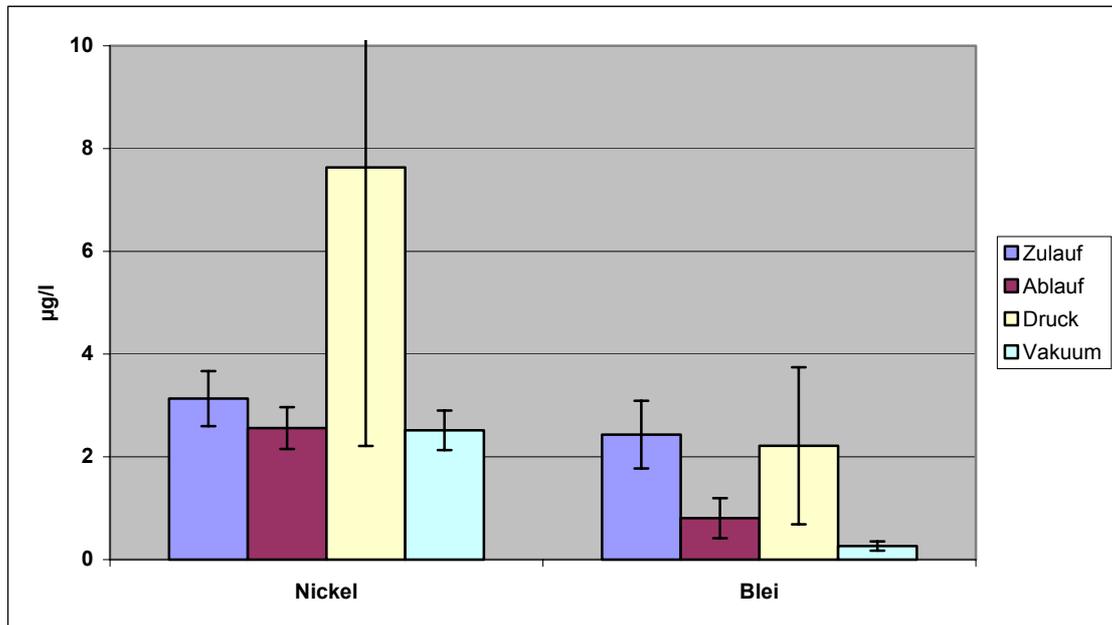
Für das Monitoring der gelösten Schwermetallanteile stellt sich die Frage nach der am besten geeigneten Filtrationstechnik. Bei der routinemäßigen Gewässer- bzw. Einleiterüberwachung kommen sowohl Druckfiltration als auch

Vakuumfiltration zum Einsatz. Im Vorfeld dieses Vorhabens wurden mögliche Effekte von Druck- und Vakuumfiltration auf die gelösten Konzentrationen von Blei, Cadmium und Nickel unter routinemäßigen Probenahmebedingungen getestet. Quecksilber war in der filtrierten Probe regelmäßig nicht nachweisbar und konnte daher nicht bewertet werden.

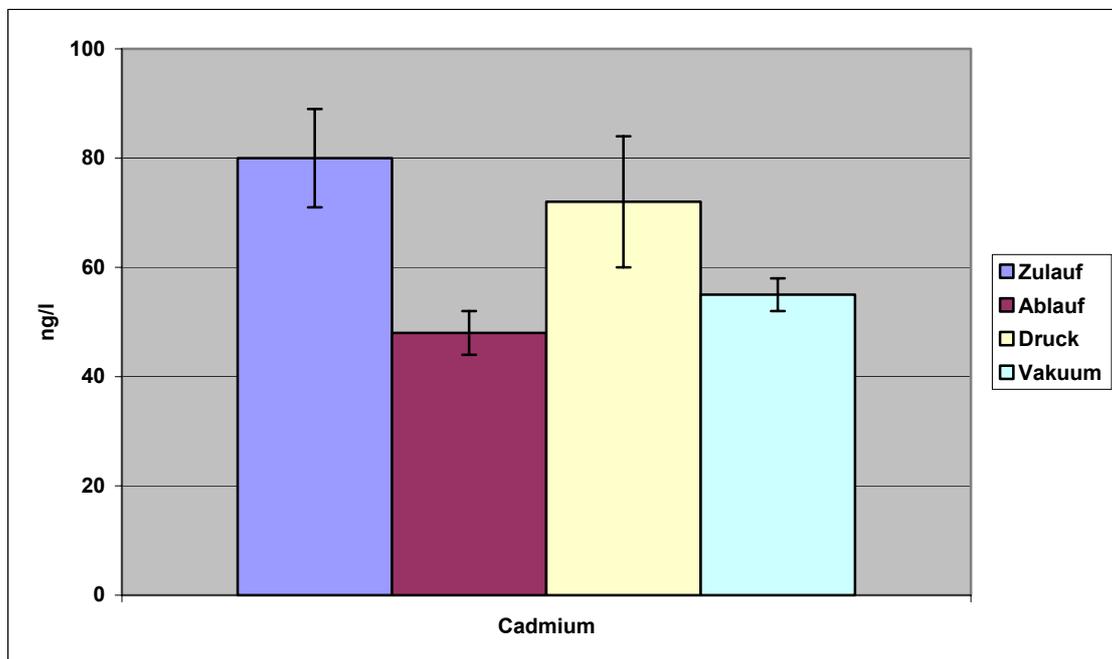
Für den Filtrationsversuch wurden als Vergleichsparameter auch die Schwermetallkonzentrationen in der Originalprobe („Gesamtmenge“) und im Ablaufwasser („gelöster Anteil“) der Zentrifuge analysiert. Die Ergebnisse der Filtrationen (höherer Abscheidegrad als bei der Zentrifugation) sollten idealerweise unter den Konzentrationen im Ablaufwasser der Zentrifuge liegen. Metallgehalte im Filtrat, die die Konzentrationen in der Originalprobe übersteigen, sind ein deutlicher Hinweis auf Kontaminationen.

Die Abb. 4.1.1-3-4 zeigen Ergebnisse einer parallelen Anwendung von Druck- und Vakuumfiltration „vor Ort“. Bei der Druckfiltration traten bei allen untersuchten Metallen die höchsten Mittelwerte und die höchsten Standardabweichungen auf. Ein Durchschlagen von Partikeln durch den Membranfilter kann somit bei der Druckfiltration nicht ausgeschlossen werden. Gleichzeitig ergab die Auswertung der Ergebnisse für Nickel deutliche Hinweise auf eine mögliche Kontamination bei der Druckfiltration, da die Nickelkonzentrationen in der druckfiltrierten Probe gegenüber der Originalprobe deutlich erhöht sind.

Für Blei und Cadmium ergaben sich, obwohl sich auch hier eine Tendenz zu erhöhten Konzentrationen besteht, keine signifikanten Konzentrationserhöhungen durch die Druckfiltration.



**Abb. 4.1.1-3: Vergleich von Druck- und Vakuumfiltration am Beispiel von Nickel und Blei.** Mittelwerte von drei nacheinander gezogenen Proben (jeweils Doppelbestimmung) und Standardabweichung. Referenzgrößen : Zu- und Ablauf der mobilen Zentrifuge als Kontrollwert für Originalprobe und Filtration.

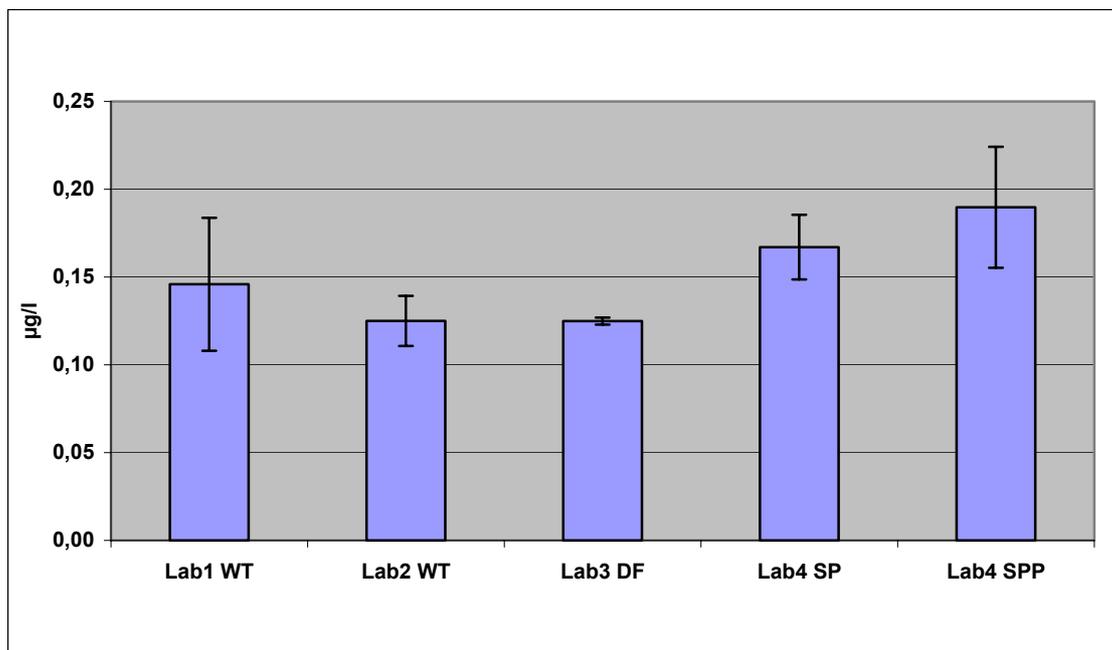


**Abb. 4.1.1-4: Vergleich von Druck- und Vakuumfiltration am Beispiel von Cadmium.** Mittelwerte von drei nacheinander gezogenen Proben (jeweils Doppelbestimmung) und Standardabweichung. Referenzgrößen : Zu- und Ablauf der mobilen Zentrifuge als Kontrollwert für Originalprobe und Filtration.

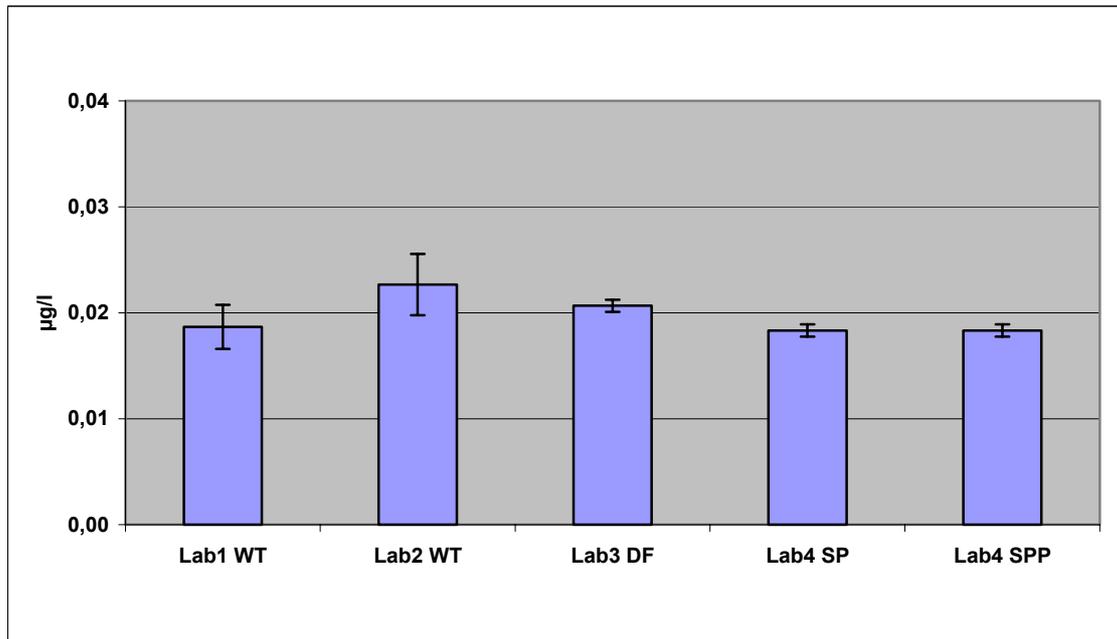
Nach der Auswertung der Ergebnisse wurde eine Vergleichsuntersuchung mit den Probenahmeteams von vier verschiedenen Laboren und unter Einsatz von vier verschiedenen Filtrationstechniken vor Ort an der Wupper durchgeführt.

Hierbei wurde eine Wasserprobe in einem 10-l Homogenisationsgefäß genommen und in Teilproben aufgeteilt. Von den Teilnehmern wurden neben Witt'schem Topf (Vakuumfiltration) und Druckfiltration auch Spritzenfilter (u.a. der Fa. Pall) eingesetzt.

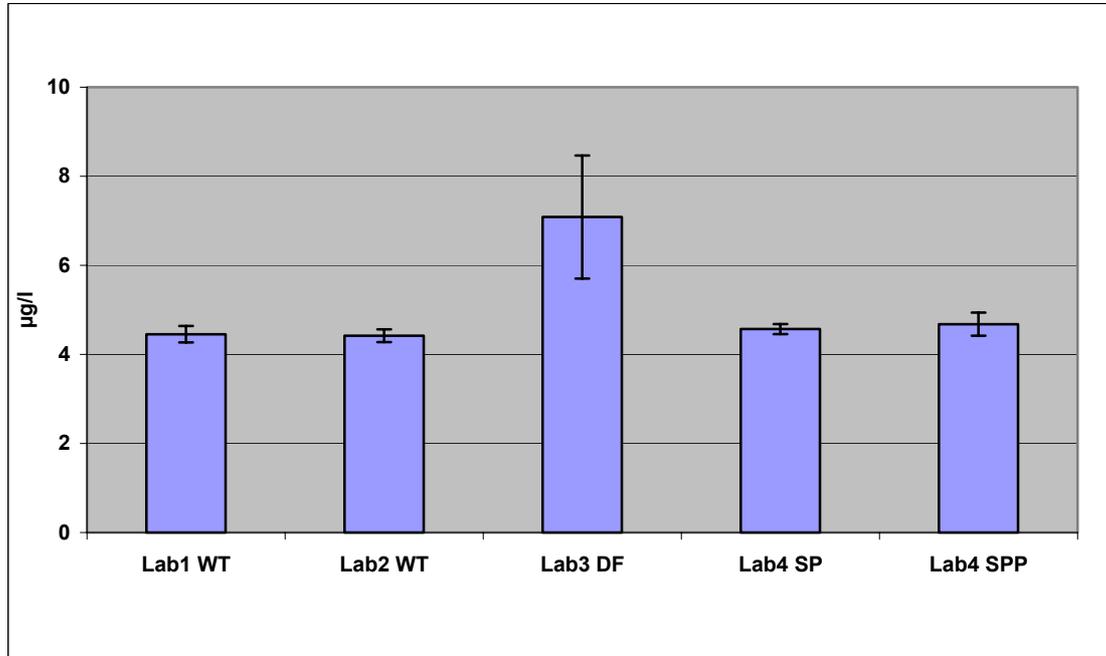
Die Ergebnisse bestätigen die Resultate des Vorversuches. Die Druckfiltration ergab für die Elemente Ni, Cr und Zn deutlich erhöhte Konzentrationen gegenüber den anderen Verfahren (Abb. 4.1.1-7), während bei der Spritzenfiltration eine Kupferkontamination vermutet werden muss. Für Cadmium und Blei ergaben sich keine signifikanten methodisch bedingten Konzentrationserhöhungen (Abb. 4.1.1-5 & -6).



**Abb. 4.1.1-5: Vergleichsuntersuchung mit unterschiedlichen Filtrationsapparaturen : Blei, Mittelwert von drei Parallelproben mit Standardabweichung. Vor-Ort-Filtration an der Wupper.** WT=Witt'scher Topf, DF = Druckfiltration, SP = Spritzenfilter, SPP (mit Pall)



**Abb. 4.1.1-6: Vergleichsuntersuchung mit unterschiedlichen Filtrationsapparaturen : Cadmium, Mittelwert von drei Parallelproben mit Standardabweichung. Vor-Ort-Filtration an der Wupper.** WT=Witt'scher Topf, DF = Druckfiltration, SP = Spritzenfilter, SPP (mit Pall)



**Abb. 4.1.1-7: Vergleichsuntersuchung mit unterschiedlichen Filtrationsapparaturen . Nickel, Mittelwert von drei Parallelproben mit Standardabweichung. Vor-Ort-Filtration an der Wupper.** WT=Witt'scher Topf, DF = Druckfiltration, SP = Spritzenfilter, SPP (mit Pall)

Durch den Einsatz des Witt'schen Topfs zur Durchführung der Vakuumfiltration werden Kontaminationen durch unnötiges Umfüllen des Probenmaterials vermieden, da eine direkte Filtration in das zur ICP-MS Analytik einzusetzende Gefäß (Zentrifugen-Röhrchen) möglich ist.

#### **4.1.1.3 Konzentrationsveränderungen durch zeitlich verzögerten Filtrationsbeginn**

Gelöste anorganische Schwermetallionen neigen (metallspezifisch) unterschiedlich stark zur Adsorption an Oberflächen. Während sich im beprobten Gewässer ein jeweils relativ stabiles Lösungsgleichgewicht eingestellt hat, besteht die Gefahr, dass unmittelbar nach der Probenahme ein Teil der gelösten Metalle an den Wandungen der Probenahmeflasche adsorbiert wird. Auf diese Weise wird die Konzentration der gelöst vorliegenden Metallanteile (und somit auch die Konzentration in der Originalprobe) verringert.

Um diese Verluste in der Originalprobe zu verhindern, werden die Proben in der Regel mit Säure stabilisiert. Diese Ansäuerung verhindert die Adsorption, bringt aber auch einen Teil der partikulär gebundenen Metallanteile in Lösung. Für die Originalprobe ist die Ansäuerung eine geeignete Stabilisierungsmethode.

Für die Analytik der gelösten Metallanteile ergeben sich jedoch Probleme. Beim Verzicht auf eine Probenkonservierung sind Konzentrationsminderungen der gelösten Phase durch die Adsorptionseffekte zu erwarten (POHL 2002). Eine Ansäuerung der Probe ist andererseits wegen der Rücklösungseffekte auf die partikulär gebundenen Metallionen nicht zielführend.

Für das Monitoring der gelösten Metallanteile spielt daher der Zeitraum der Probenfiltration eine wichtige Rolle. Auf Grund der Adsorptionskinetik können die Adsorptionseffekte vermutlich unmittelbar nach der Probenahme besonders intensiv auftreten (SCHMITT 2002). Daher wurde der Einfluss des Zeitabstan-

des zwischen Probenahme und Filtrationsvorgang auf die Schwermetallkonzentrationen in der gelösten Phase überprüft.

An sieben verschiedenen Messstationen wurde jeweils eine große Wasserprobe ohne Säurestabilisierung entnommen und in Teilproben aufgeteilt. Eine der Teilproben wurde sofort nach der Probenahme „Vor-Ort“ filtriert. Weitere Filtrationen der Probe erfolgten nach dem Transport ins Labor im Abstand von mehreren Stunden bis Tagen. Die Analytik der Proben erfolgte jeweils mit Doppelbestimmung. An Niers und Wupper wurde der Versuch zusätzlich an einem weiteren Termin wiederholt.

Bereits nach zwei Stunden waren im Filtrat deutliche, statistisch signifikante Konzentrationsverluste bei den Metallen Blei und Cadmium zu beobachten (Tab. 4.1.1-1; Abb. 4.1.1-8, 4.1.1-10). Bei Nickel traten diese Verlusteffekte in einem deutlich geringeren Umfang auf (Abb. 4.1.1-12). Die Effekte waren bei hohen Schwebstoffgehalten der Originalprobe (über 15 mg/l) besonders gut zu beobachten. Auch für Quecksilber sind Adsorptionsverluste zu erwarten. Diese Verluste konnten jedoch nicht quantifiziert werden, da die Konzentrationen in der filtrierten Wasserprobe regelmäßig unter der Bestimmungsgrenze lagen.

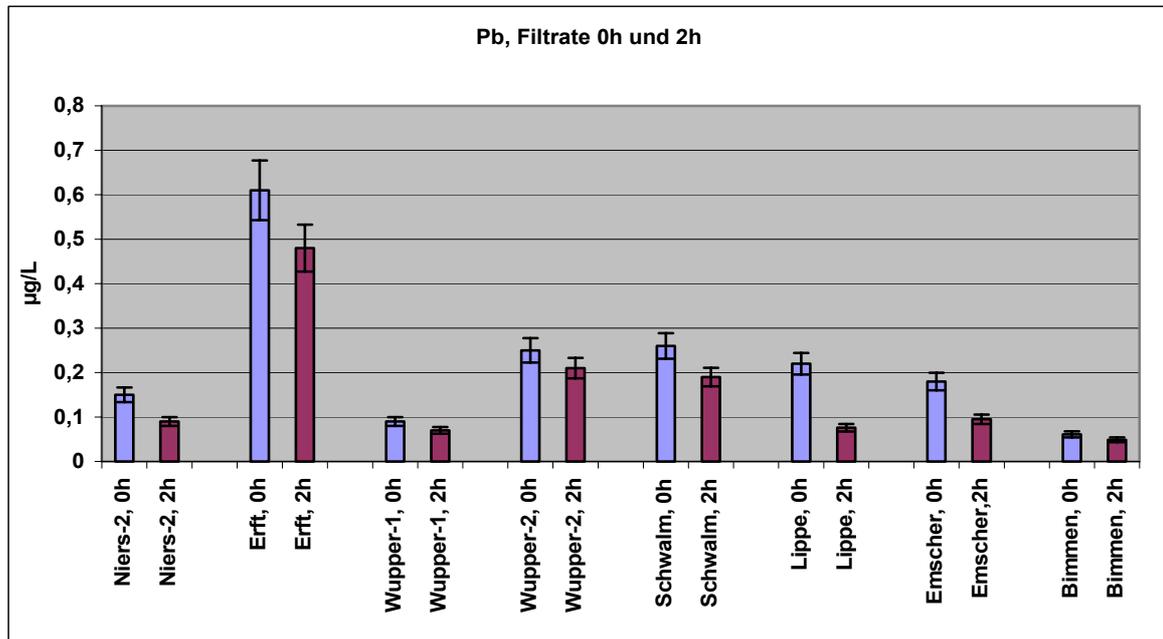
**Tab. 4.1.1-1 Vergleich „Vor-Ort“/Laborfiltration, Ergebnisse des t-Tests**

	<b>Pb</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>
n	8	9	9
$t_{\text{krit}}$	2,37	2,31	2,31
t	4,13	4,25	2,83
Signifikanz erfüllt ?	<b>ja</b>	<b>ja</b>	<b>ja</b>

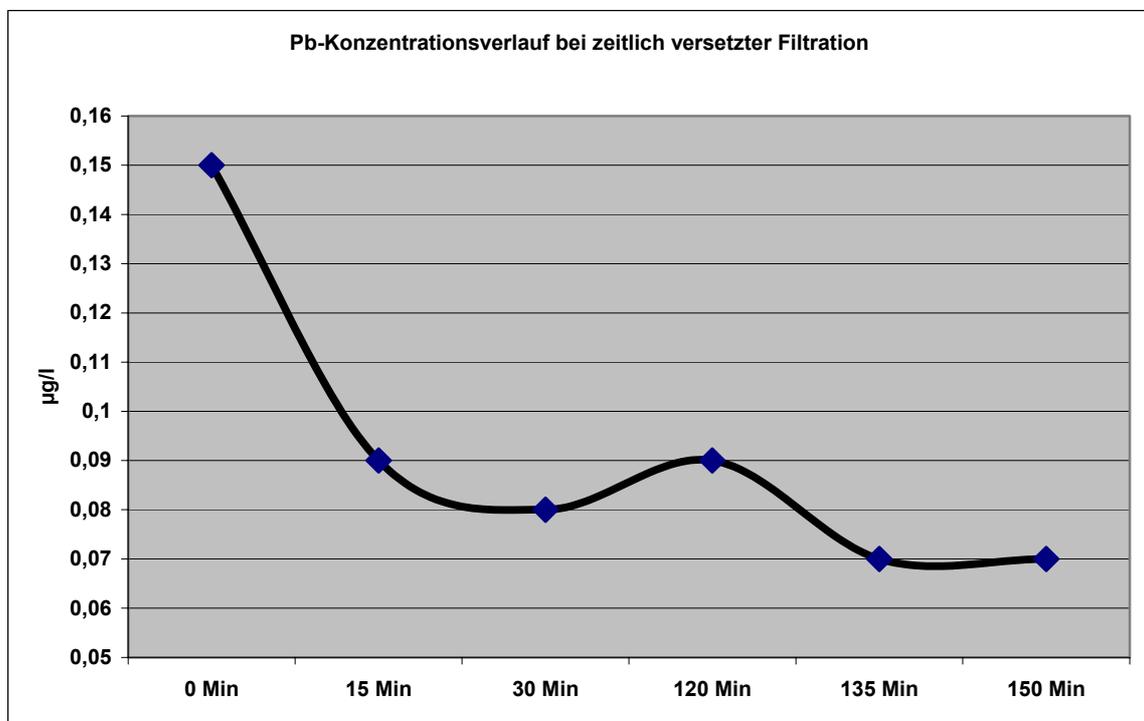
Die zeitliche Dynamik der Konzentrationsverluste für Blei und Cadmium zeigt sich am Beispiel von drei im Abstand von 15 Minuten „Vor-Ort“ filtrierten Teilproben aus der metallbelasteten und schwebstoffreichen Niers (Sonderuntersuchung von LUA und StUA Düsseldorf, Niers unterhalb von Viersen). Die höchsten gelösten Konzentrationen wurden jeweils in der unmittelbar nach der Probenahme filtrierten Probe nachgewiesen, bereits nach 15 Minuten traten Konzentrationsverluste von 40 – 50 % auf. (Abb. 4.1.1-9; 4.1.1-11). Der weitere

Konzentrationsrückgang verlief moderat. Bei Nickel traten geringere Konzentrationsverluste von etwa 10 % mit einem eher linearen Adsorptionsverlauf auf (Abb. 4.1.1-13).

Die dargestellten Ergebnisse zeigen, dass durch eine verzögerte Filtration, vor allem bei schwebstoffreichen Proben, erhebliche Konzentrationsverluste für die gelösten Anteile von Blei und Cadmium nicht ausgeschlossen werden können.



**Abb. 4.1.1-8: Entwicklung der Bleikonzentrationen nach sofortiger Filtration „Vor-Ort“ und nach zwei Stunden.** Konzentrationen in Teilproben (Doppelbestimmung) mit erweiterter Messunsicherheit (U). Proben Niers und Wupper 1, 2 jeweils an verschiedenen Tagen.



**Abb. 4.1.1-9: Konzentrationsentwicklung für gelöstes Blei in Proben aus einem deutlich belasteten Gewässer (Niers u.h. Viersen, Probe Niers 1) nach sofortiger und zeitlich versetzter Filtration (Einzelproben, Doppelbestimmung).**

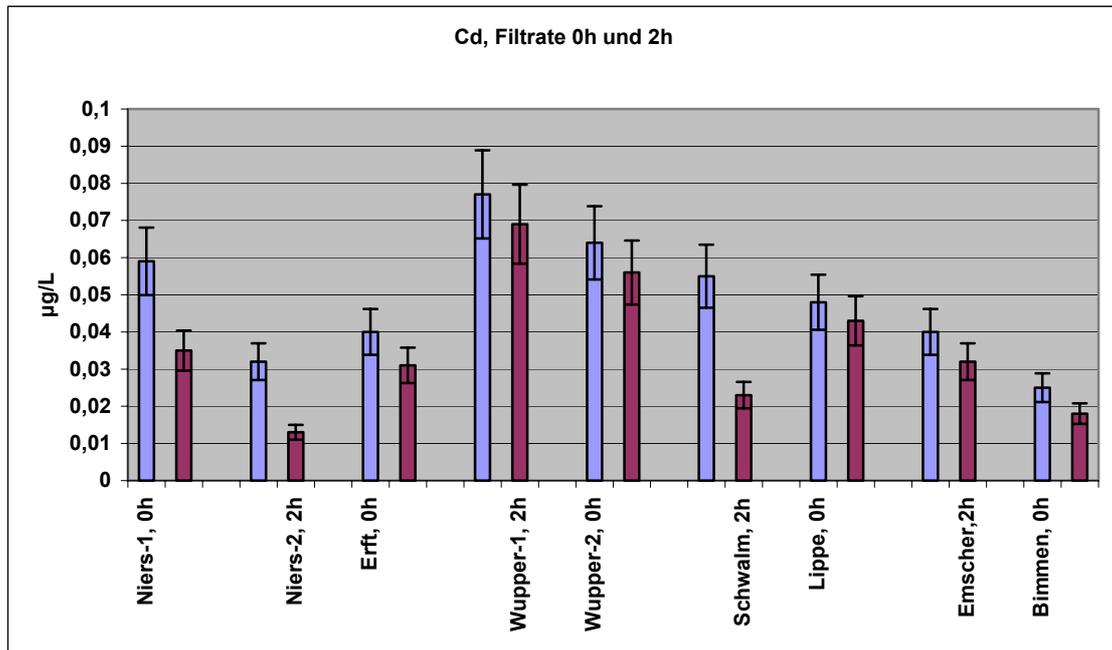


Abb. 4.1.1-10: Entwicklung der Cadmiumkonzentrationen nach sofortiger Filtration „Vor-Ort“ und nach zwei Stunden. Konzentrationen in Teilproben (Doppelbestimmung) mit erweiterter Messunsicherheit (U). Proben Niers und Wupper 1, 2 jeweils an verschiedenen Tagen.

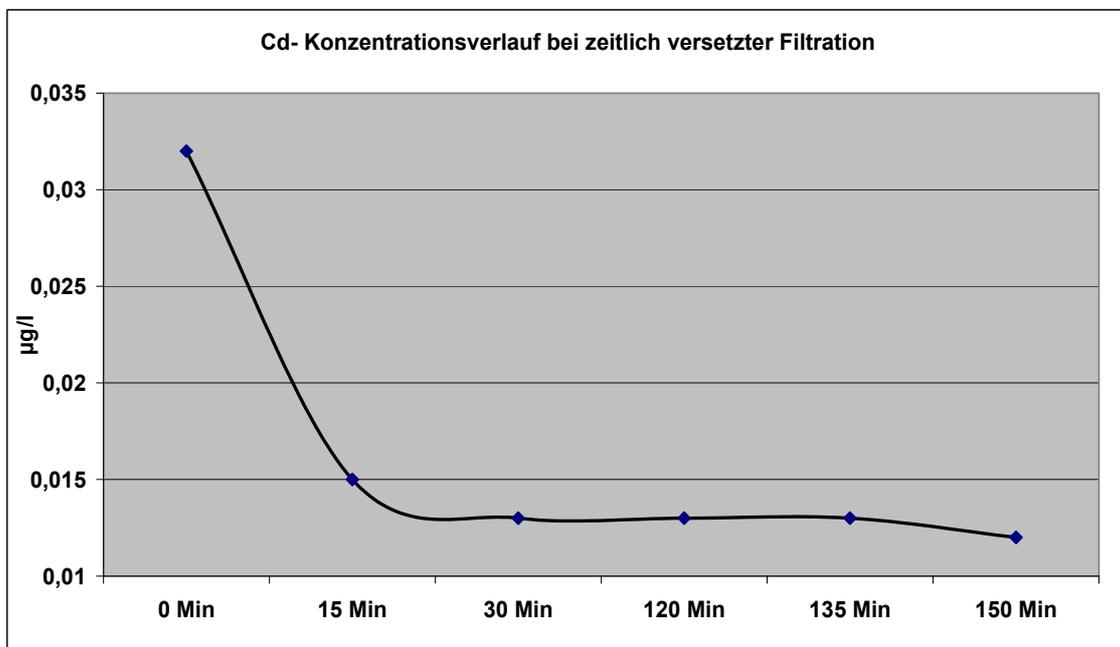
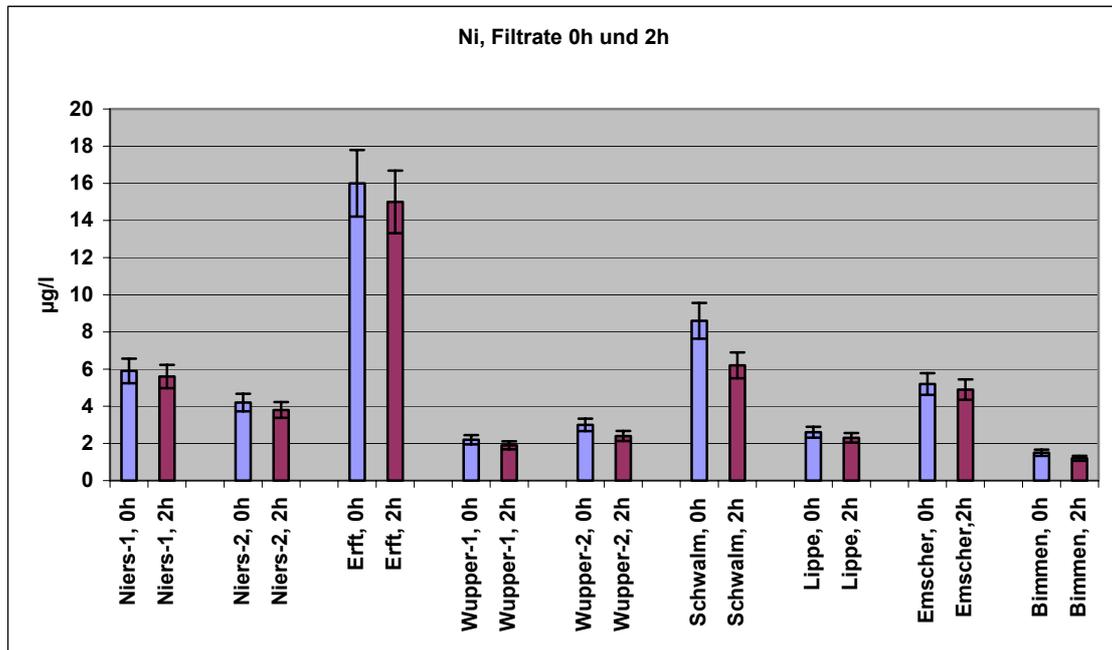
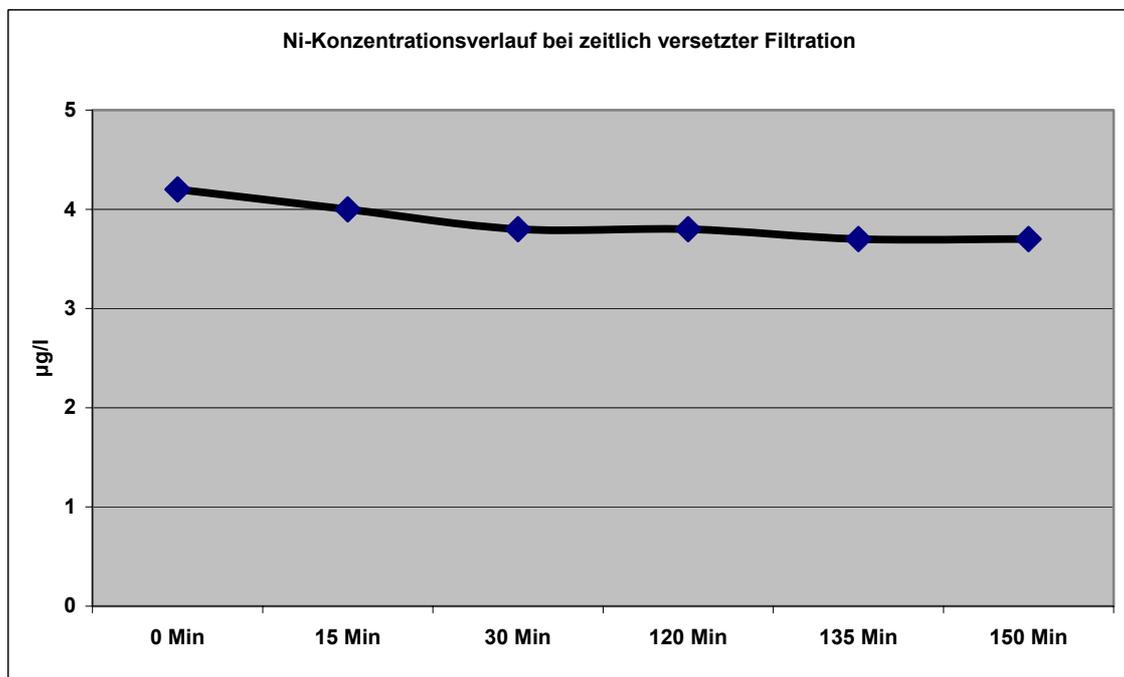


Abb. 4.1.1-11: Konzentrationsentwicklung für gelöstes Cadmium in Proben aus einem deutlich belasteten Gewässer (Niers u.h. Viersen, Probe Niers 2) nach sofortiger und zeitlich versetzter Filtration (Einzelproben, Doppelbestimmung).



**Abb. 4.1.1-12: Entwicklung der Nickelkonzentrationen nach sofortiger Filtration „Vor-Ort“ und nach zwei Stunden.** Konzentrationen in Teilproben (Doppelbestimmung) mit erweiterter Messunsicherheit (U). Proben Niers und Wupper 1, 2 jeweils an verschiedenen Tagen.



**Abb. 4.1.1-13: Konzentrationsentwicklung für gelöstes Nickel in Proben aus einem deutlich belasteten Gewässer (Niers u.h. Viersen, Probe Niers 2) nach sofortiger und zeitlich versetzter Filtration (Einzelproben, Doppelbestimmung).**

## **4.1.2 Schwermetallkonzentrationen an den Messstellen**

### **4.1.2.1 Schwermetallkonzentrationen in der Originalprobe**

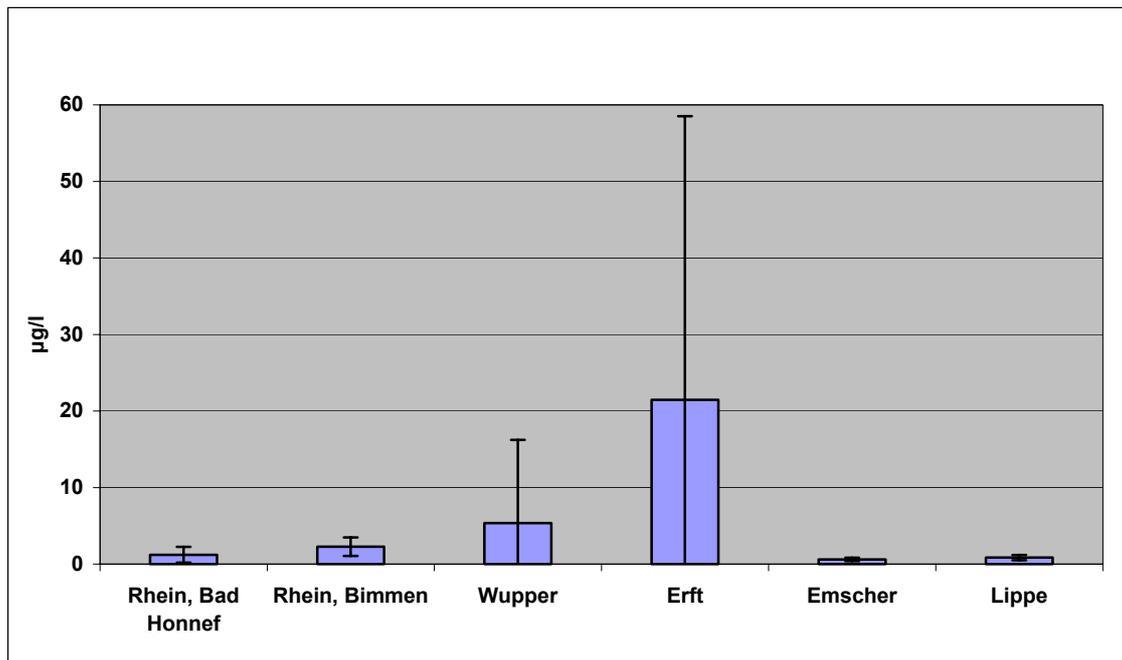
Die Untersuchung der Originalprobe (unfiltrierte Wasserprobe) ist methodisch einfach und weist zugleich die geringsten Kontaminationsgefahren auf. Die in den Gewässern des dicht besiedelten und industrialisierten Rheineinzugsgebietes vorliegenden Metallkonzentrationen sind mit den Bestimmungsgrenzen der ICP-(OES bzw. MS) Technik gut zu überwachen.

In Tab. 4.1.2-1 und den Abb. 4.1.2-1 bis -4 sind die zusammengefassten Untersuchungsergebnisse für die prioritären Schwermetalle in der Originalprobe der einzelnen Messstellen zusammengestellt. Auch die Ergebnisse der Probenahmen mit erhöhten Abflüssen (Ende August 2005 und März 2006) wurden in die Auswertung einbezogen.

Die Auswertung aller Datensätze erbrachte folgende Resultate :

1. Die Metalleinträge aus dem dichtbesiedelten und industrialisierten Rheineinzugsgebiet spiegeln sich im Vergleich zur Messstelle Bad Honnef an der internationalen Messstation (IMBL) in Bimmen in den dort i.d.R. höheren Metallkonzentrationen wider.
2. Der Rhein zeigt im Vergleich mit seinen Nebenflüssen geringere Schwankungsamplituden in seinen Metallkonzentrationen. Die Nebenflüsse des Rheines sind regelmäßig höher belastet als der Rhein.
3. Die Schadstoffbelastungen an den Messstellen unterliegen deutlichen zeitlichen Schwankungen. Diese sind zum Teil auf sehr unterschiedliche Abflussmengen, Schwankungen im Schwebstoffgehalt und auf diskontinuierliche Schadstoffeinträge (z.B. höhere Metalleinträge bei steigendem Abfluss) zurückzuführen.

- Die Nebengewässer Wupper und Erft weisen die größten Schwankungsbreiten der Metallkonzentrationen auf. Bei der Erft ist die besonders hohe und stark schwankende Belastung mit Blei und Cadmium auffällig.
- Für Quecksilber lagen die Konzentrationen häufig in der Nähe bzw. unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die mittleren Konzentrationen an den Messstationen weisen daher größere Standardabweichungen auf.
- Die Ergebnisse für die Emscher stehen für ein hoch belastetes Gewässersystem, dessen Abfluss überwiegend aus behandelten kommunalen und industriellen Abwässern besteht.



**Abb. 4.1.2-1: Blei in der Originalprobe. Mittelwerte der Konzentrationen mit Standardabweichung für alle Messstellen**

Tab. 4.1.2-1: Kenngrößen der Schwermetallkonzentrationen in der Originalprobe

	Blei [ $\mu\text{g/l}$ ]								
Ort	N	MW	STAB	CV %	Median	1.Quartil	3. Quartil	Min	Max
HON	12	1,22	1,04	85	0,77	0,70	1,30	0,41	4,20
BIM	12	2,27	1,22	53	1,90	1,65	2,51	0,96	5,30
WUP	11	2,05	0,98	48	1,55	1,33	2,33	1,20	3,85
ERF	9	23,7	37,9	160	9,90	3,10	17,05	2,15	118,0
EMS	11	0,65	0,24	37	0,59	0,49	0,80	0,31	1,03
LIP	10	1,16	1,03	89	0,91	0,64	1,09	0,32	3,95
	Cadmium [ $\text{ng/l}$ ]								
HON	12	31	12	39	30	24	31	19	66
BIM	12	56	21	38	54	44	63	30	113
WUP	11	73	11	16	72	68	78	49	90
ERF	9	343	563	164	125	51	218	40	1745
EMS	11	53	26	49	47	40	49	38	130
LIP	10	87	14	16	86	81	94	62	110
	Nickel [ $\mu\text{g/l}$ ]								
HON	12	2,13	1,07	50	1,75	1,55	2,35	1,30	5,10
BIM	12	2,69	0,83	31	2,53	2,29	2,75	1,70	4,45
WUP	11	2,89	0,44	15	2,85	2,78	3,08	2,00	3,80
ERF	9	32,34	50,37	156	13,50	5,90	24,80	3,80	160,00
EMS	11	7,64	2,53	33	6,70	6,23	7,83	6,05	14,50
LIP	10	3,40	0,80	24	3,05	2,91	3,64	2,70	5,30
	Quecksilber [ $\text{ng/l}$ ]								
HON	12	12	13	108	6	6	10	5	45
BIM	12	17	7	44	14	12	24	8	29
WUP	11	18	12	68	14	12	28	3	40
ERF	9	19	23	119	8	8	12	6	72
EMS	11	7	10	138	3	3	6	3	35
LIP	10	11	5	42	11	7	16	6	18

HON = Rhein, Bad Honnef; BIM = Rhein, Bimmen; WUP = Wupper; ERF = Erft; EMS = Emscher; LIP = Lippe

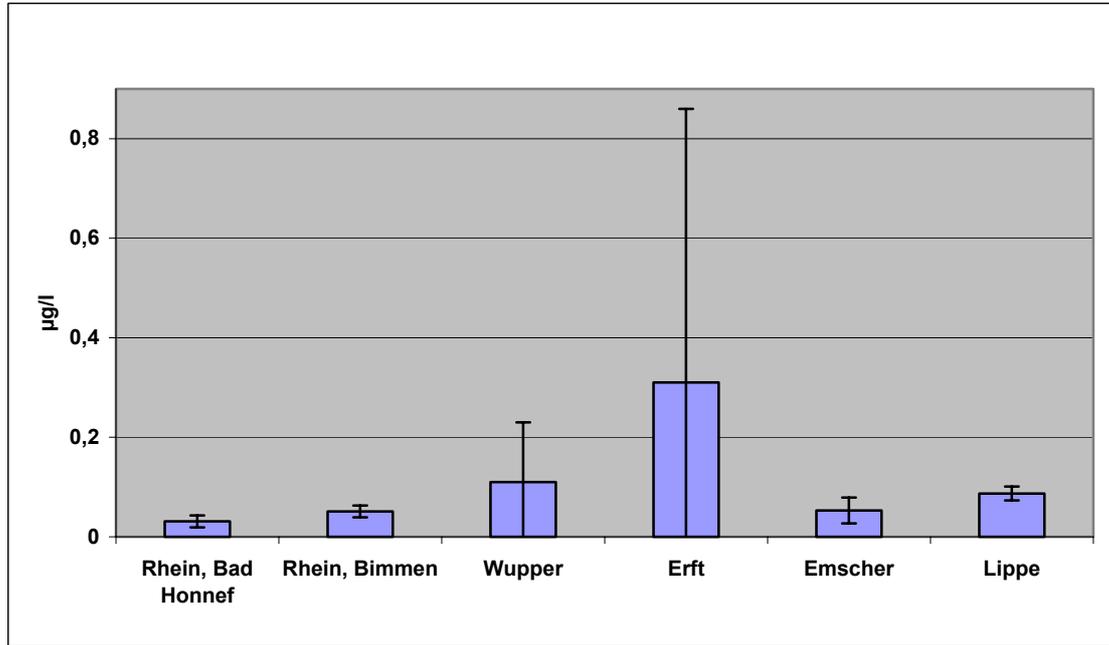


Abb. 4.1.2-2: Cadmium in der Originalprobe. Mittelwerte der Konzentrationen mit Standardabweichung für alle Messstellen

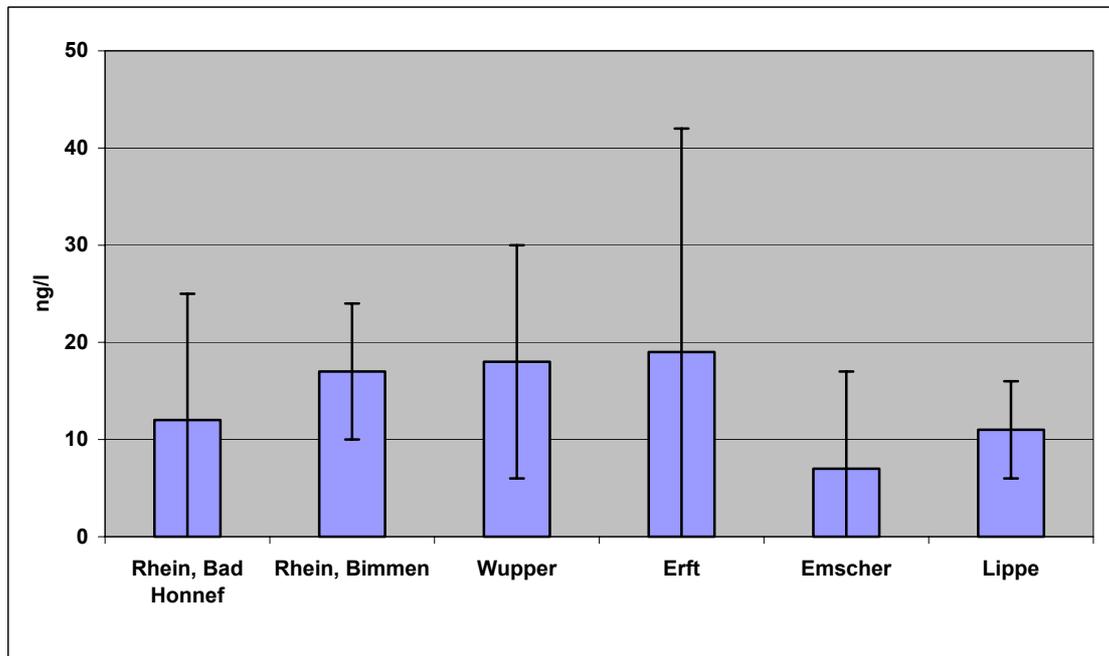
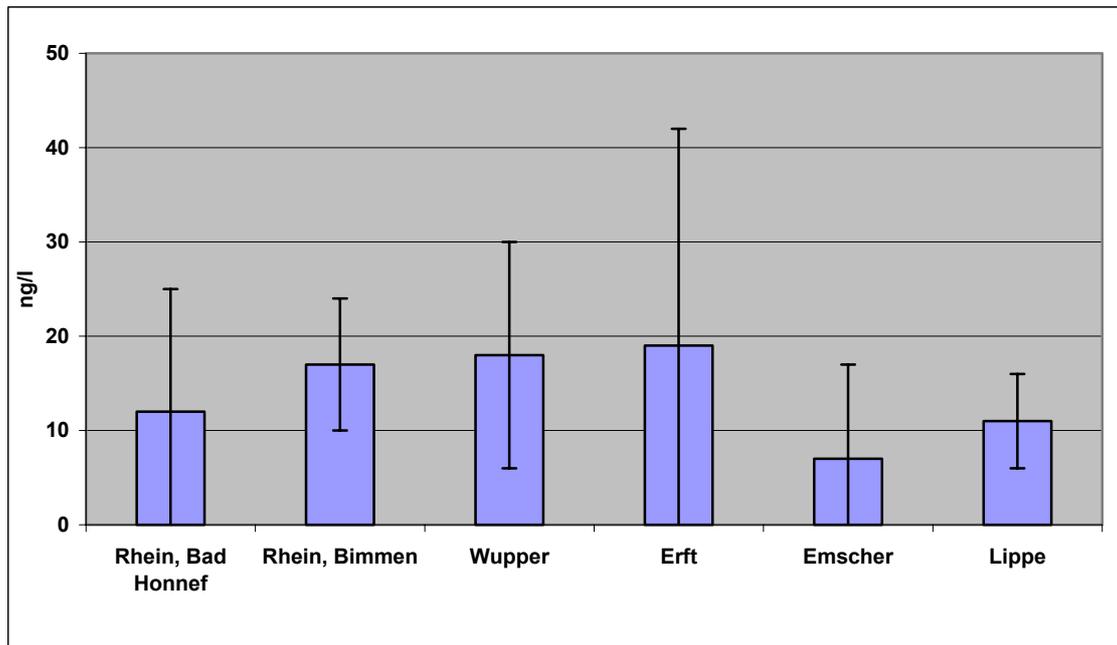


Abb. 4.1.2-3: Nickel in der Originalprobe. Mittelwerte der Konzentrationen mit Standardabweichung für alle Messstellen



**Abb. 4.1.2-4: Quecksilber in der Originalprobe. Mittelwerte der Konzentrationen mit Standardabweichung für alle Messstellen**

### **Wechselwirkungen zwischen Metallkonzentrationen in der Originalprobe und den Begleitparametern**

Die erhobenen Schwermetalldaten wurden mit den mitgemessenen Begleitparametern korreliert (AFS, KGV, Leitfähigkeit u.a.) (Tab. 4.1.2-2).

Tab. 4.1.2-2: Korrelationen Metallkonzentrationen / Begleitparameter in der Originalprobe

	OP-Pb	OP-Cd	OP-Ni	OP-Hg
<b>AFS</b>	<b>r = 0,902</b> <b>s &lt;0,0001</b>	<b>r = 0,896</b> <b>s &lt;0,0001</b>	<b>r = 0,895</b> <b>s &lt;0,0001</b>	<b>r = 0,696</b> <b>s &lt;0,0001</b>
<b>Leitfähigkeit</b>	--	--	--	r = -0,250 s = 0,0480
<b>Chlorid</b>	--	--	--	r = -0,297 s = 0,0162
<b>Kalium</b>	--	--	--	r = -0,253 s = 0,0370
<b>Natrium</b>	--	--	--	r = -0,306 s = 0,0131

n = je nach Parameter zwischen 54 – 65, **Grau und fett**: Korrelationen mit Relevanz

### Abfiltrierbare Stoffe (AFS)

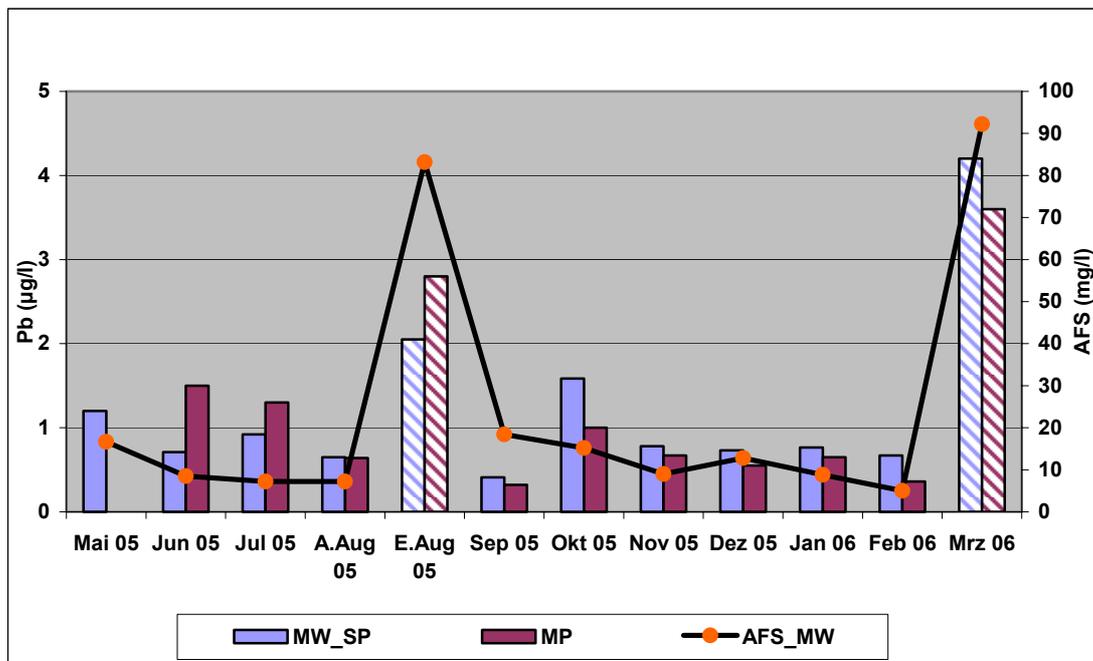
Für das gesamte Datenkollektiv wurden zwischen den Metallkonzentrationen in der Originalprobe und der Menge der abfiltrierbaren Stoffe (AFS) positive signifikante und relevante Korrelationen festgestellt. Diese sind auch an den einzelnen Messstellen nachweisbar.

Parallel zur Schwebstoff-Probenahme (Zentrifugationslauf) wurde unfiltriertes Wasser sowohl als Mischprobe (parallel zum Zentrifugenlauf) als auch anhand von zwei Stichproben (am Anfang und Ende des Zentrifugenlaufes) genommen. In den Abbildungen 4.1.2-5 – 7 sind die Konzentrationen in der Mischprobe und die Mittelwerte der Stichprobenkonzentrationen zusammen mit den abfiltrierbaren Stoffen dargestellt.

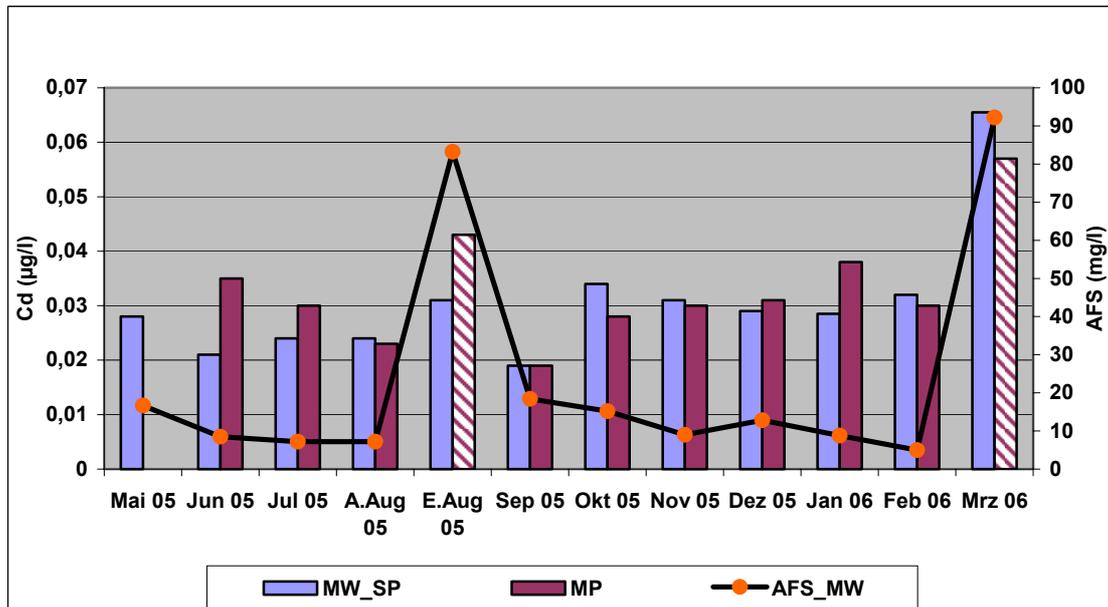
Die Konzentrationen in der Mischprobe und die Mittelwerte der beiden Stichproben weisen häufig kleine, unsystematisch schwankende Differenzen auf, deren Ursache u.a. in den zeitlichen Schwankungen der Metallkonzentrationen in den Gewässern begründet ist.

Bei zwei Probenahmen mit den parallel erhöhten Konzentrationen von Metallen und abfiltrierbaren Stoffen (Ende August 2005 und März 2006) wurden erhöhte Abflüsse an den Messstellen beobachtet.

Für Quecksilber ergaben die Daten der einzelnen Messstationen häufig nur schwache oder keine Korrelationen. Ursache hierfür waren die sehr niedrigen Quecksilberkonzentrationen, die im Bereich der Bestimmungsgrenze (BG) lagen und daher mit größeren Messunsicherheiten behaftet sind. Werte unter der BG wurden bei den Auswertungen durch die halbe BG ersetzt. Zwischen Stichproben und Mischproben traten bei Quecksilber teilweise größere Differenzen auf. Im Trend liegen die Quecksilberkonzentrationen in der Mischprobe niedriger als in den (sofort konservierten) Stichproben. Ursache hierfür sind vermutlich Adsorptionsprozesse an den Gefäßwänden des Mischprobensammlers.

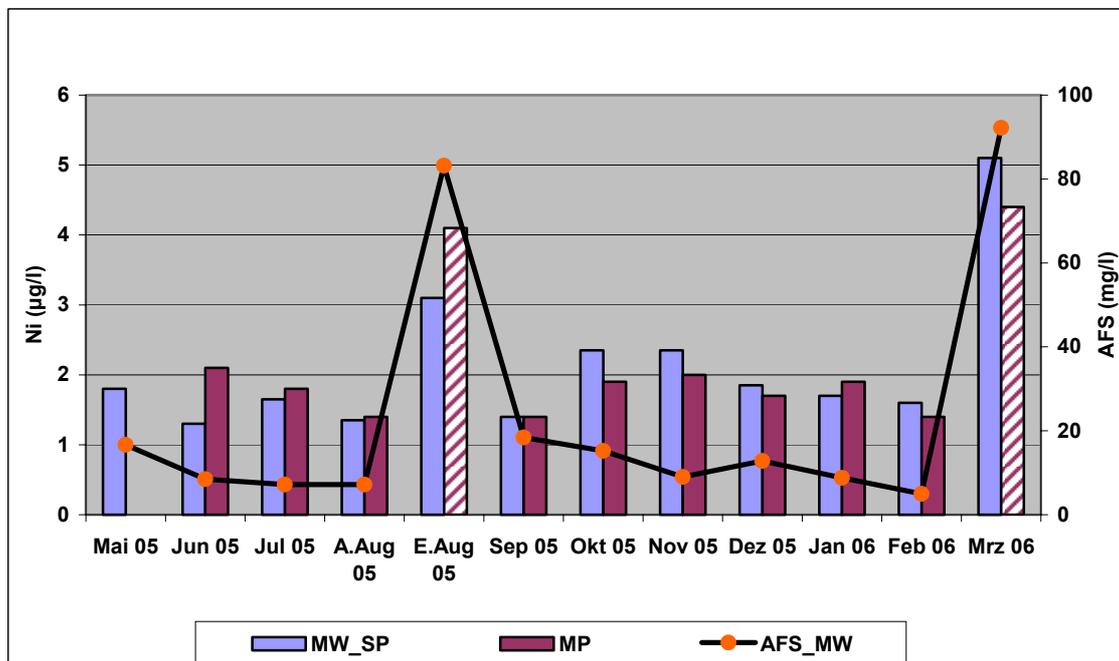


**Abb. 4.1.2-5: Konzentrationen von Blei und abfiltrierbaren Stoffen in der Originalprobe in Abhängigkeit vom Probenahmezeitpunkt an der Station Bad Honnef (Rhein)** MW\_SP = Mittelwert aus zwei Stichproben; MP = Mischprobe; AFS\_MW = Mittelwert der abfiltrierbaren Stoffe; A.Aug. = Anfang August; E. Aug. = Ende August; Probenahmen mit erhöhten Abflüssen wurden schraffiert. Stat. Kenngrößen :  $r = 0,9$ ;  $s < 0,0001$



**Abb. 4.1.2-6: Konzentrationen von Cadmium und abfiltrierbaren Stoffen in der Originalprobe in Abhängigkeit vom Probenahmezeitpunkt an der Station Bad Honnef (Rhein)**

MW\_SP = Mittelwert aus zwei Stichproben; MP = Mischprobe; AFS\_MW = Mittelwert der abfiltrierbaren Stoffe; A.Aug. = Anfang August; E. Aug. = Ende August. A.Aug. = Anfang August; E. Aug. = Ende August. Probenahmen mit erhöhten Abflüssen wurden schraffiert. Stat. Kenngrößen :  $r = 0,73$ ;  $s = 0,007$

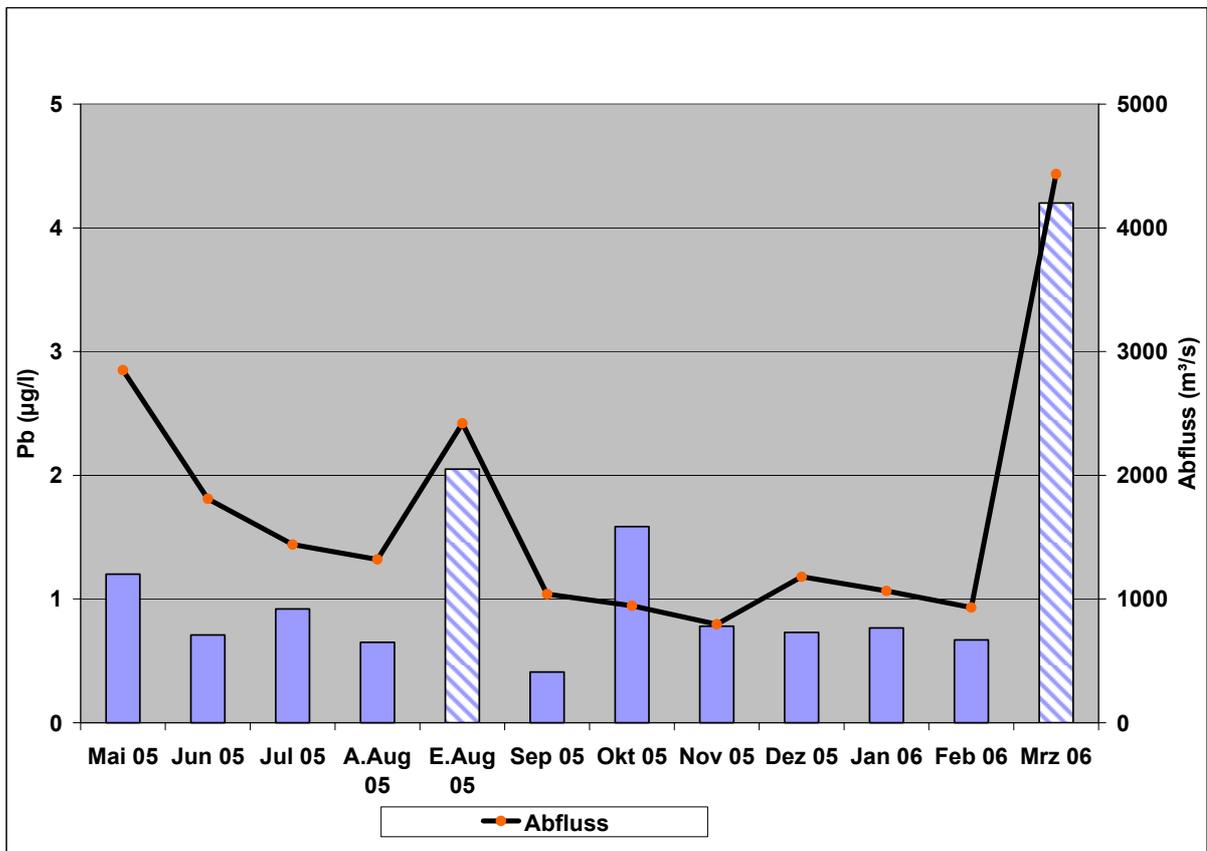


**Abb. 4.1.2-7: Konzentrationen von Nickel und abfiltrierbaren Stoffen in der Originalprobe in Abhängigkeit vom Probenahmezeitpunkt an der Station Bad Honnef (Rhein)**

MW\_SP = Mittelwert aus zwei Stichproben; MP = Mischprobe; AFS\_MW = Mittelwert der abfiltrierbaren Stoffe; A.Aug. = Anfang August; E. Aug. = Ende August. A.Aug. = Anfang August; E. Aug. = Ende August. Probenahmen mit erhöhten Abflüssen wurden schraffiert. Stat. Kenngrößen :  $r = 0,9$ ;  $s < 0,0001$

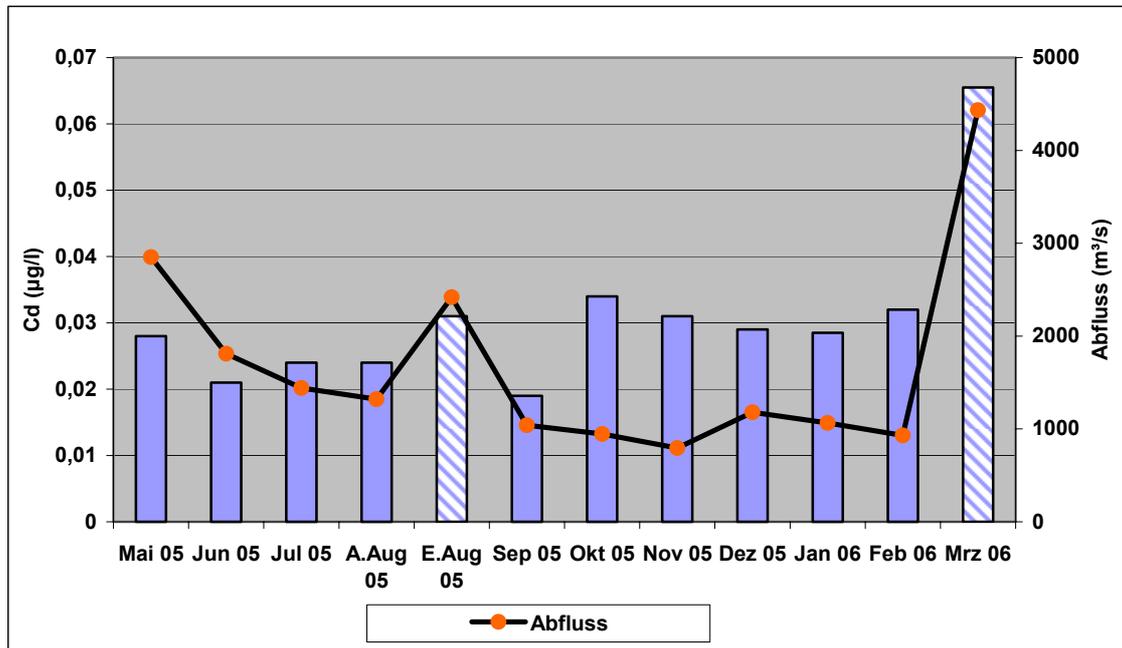
## Abfluss

Die Auswertung des gesamten Datenkollektives ergab für die prioritären Metalle keine signifikanten Korrelationen zum relativen Abfluss. Eine messstellenbezogene Auswertung zeigte jedoch für die meisten Messstellen positive, hochsignifikante und relevante Zusammenhänge zwischen Blei-, Cadmium- und Nickelkonzentrationen sowie dem jeweiligen Abfluss (Abb. 4.1.2-8 -10).



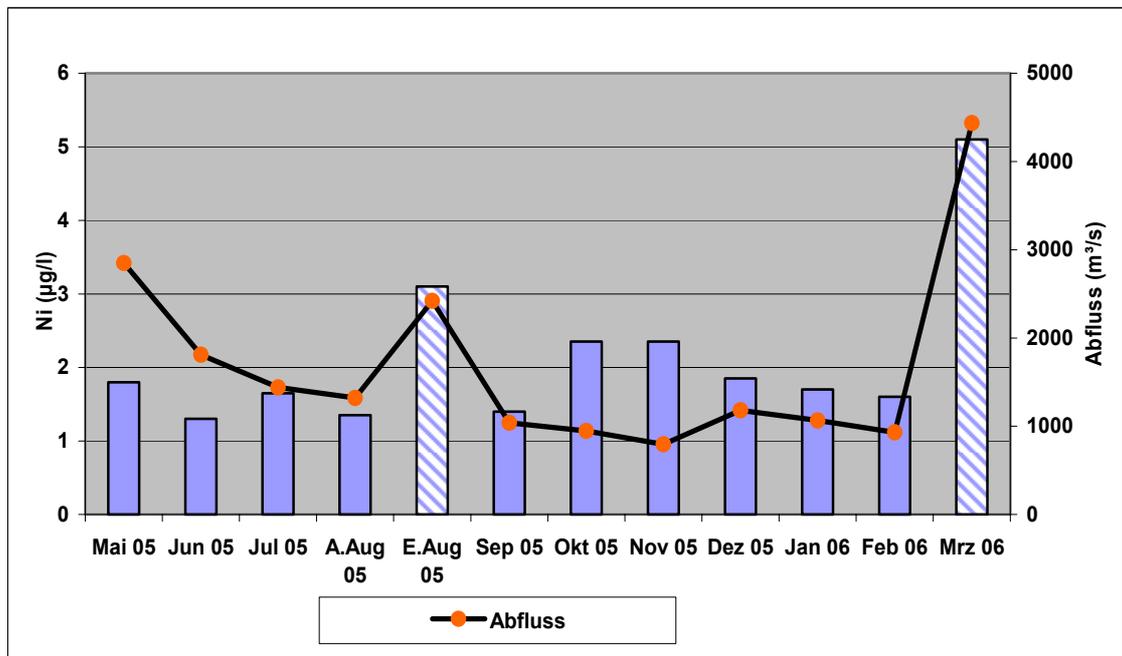
**Abb. 4.1.2-8: Konzentrationen von Blei in der Originalprobe und Abflussmenge in Abhängigkeit vom Probenahmezeitpunkt an der Station Bad Honnef (Rhein).**

A. Aug. = Anfang August; E. Aug. = Ende August: Probenahmen mit erhöhten Abflüsse wurden schraffiert. Stat. Kenngrößen :  $r = 0,88$ ;  $s = 0,0002$



**Abb. 4.1.2-9: Konzentrationen von Cadmium in der Originalprobe und Abflussmenge in Abhängigkeit vom Probenahmezeitpunkt an der Station Bad Honnef (Rhein).**

A. Aug. = Anfang August; E. Aug. = Ende August: Probenahmen mit erhöhten Abflüssen wurden schraffiert. Stat. Kenngrößen :  $r = 0,77$ ;  $s = 0,003$



**Abb. 4.1.2-10: Konzentrationen von Nickel in der Originalprobe und Abflussmenge in Abhängigkeit vom Probenahmezeitpunkt an der Station Bad Honnef (Rhein).**

A. Aug. = Anfang August; E. Aug. = Ende August: Probenahmen mit erhöhten Abflüssen wurden schraffiert. Stat. Kenngrößen :  $r = 0,8$ ;  $s = 0,002$

### Leitfähigkeit, salzspezifische Ionen

Für Quecksilber ergaben sich signifikante negative Korrelationen mit der Leitfähigkeit sowie den salzspezifischen Ionen (Chlorid, Kalium, Natrium), die aber auf Grund der niedrigen Korrelationskoeffizienten als nicht relevant eingestuft wurden.

#### 4.1.2.2 Schwermetallkonzentrationen in der filtrierte Wasserprobe

Parallel zur jeweiligen Originalprobe (Stichprobe) erfolgte die Untersuchung der Schwermetallkonzentrationen in der filtrierte Wasserprobe. Vorversuche des Projektes ergaben, dass durch Adsorptionsprozesse schon nach kurzer Transportzeit erhebliche Konzentrationsverluste für Blei und Cadmium auftreten können (vgl. Kap. 4.1.1.3). Daher sollte eine Filtration direkt „Vor-Ort“ unmittelbar nach der Probenahme erfolgen.

Die Kenndaten der in den filtrierte Proben gemessenen Metallkonzentrationen sind in Tab. 4.1.2-3 zusammengestellt. Eine graphische Darstellung erfolgt in den Abb. 4.1.2-11 bis -13. Ein Nachweis von Quecksilber in der filtrierte Wasserprobe gelingt in der Regel auch bei belasteten Gewässern nicht (BG: 5 ng/l).

Der Vergleich zwischen Minimum und Maximum der Metallkonzentrationen in Filtrat und Originalprobe zeigte geringere Schwankungen bei den Filtraten.

Beim überwiegend partikulär gebundenen Blei ist dieser Unterschied, vermutlich bedingt durch unterschiedliche AFS-Mengen in der Originalprobe, besonders ausgeprägt:

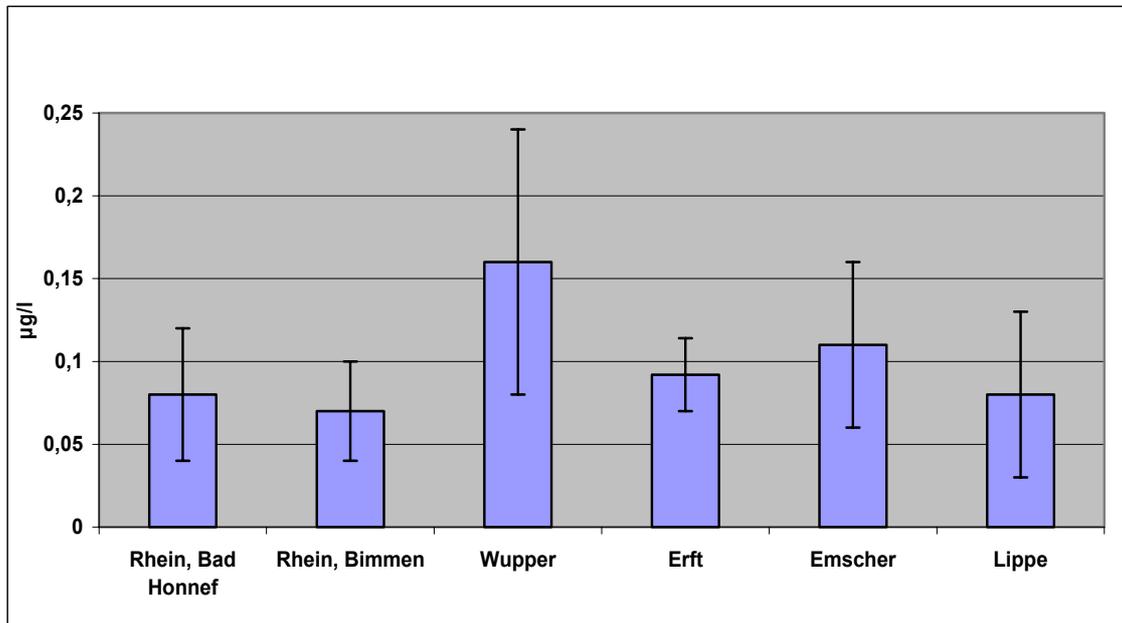
	Bleikonzentrationen	Minimum	Maximum	Faktor
Erft	Originalprobe	2,15 µg/l	118 µg/l	20
	Filtrat	0,06 µg/l	0,44 µg/l	6

Tab. 4.1.2-3: Kenngrößen der Schwermetallkonzentrationen in der filtrierten Probe

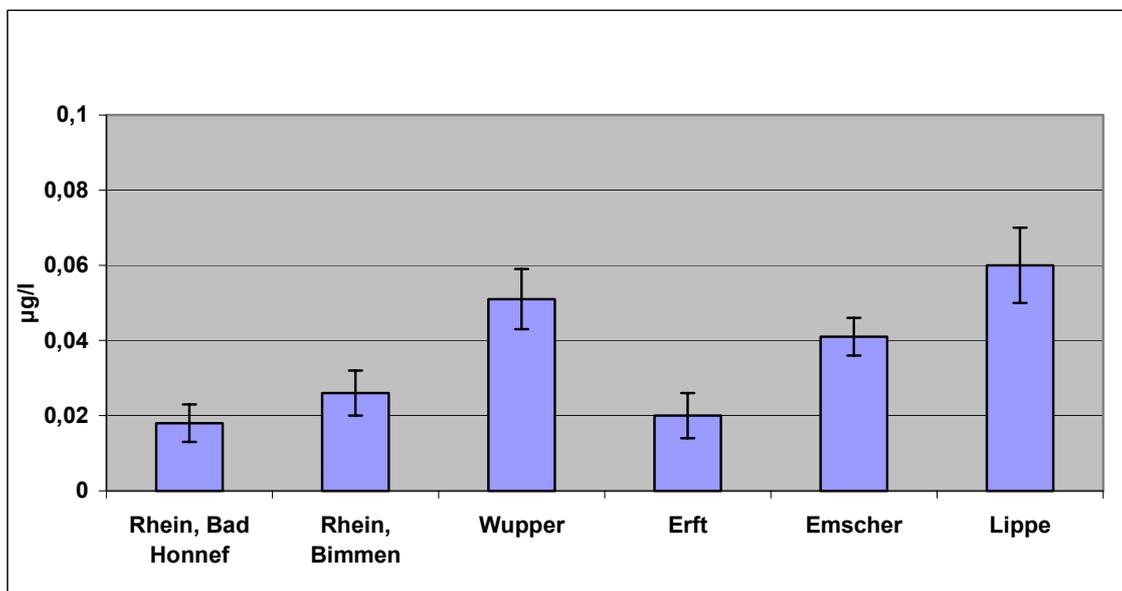
	Blei [ $\mu\text{g/l}$ ]								
Ort	n	MW	STAB	CV %	Median	1.Quartil	3.Quartil	Min	Max
HON	12	0,08	0,04	50	0,07	0,05	0,11	0,03	0,15
BIM	12	0,07	0,03	47	0,07	0,05	0,09	0,03	0,12
WUP	11	0,25	0,18	73	0,22	0,12	0,28	0,05	0,60
ERF	9	0,13	0,12	90	0,09	0,08	0,12	0,06	0,44
EMS	11	0,14	0,11	76	0,11	0,08	0,14	0,05	0,43
LIP	10	0,08	0,04	57	0,06	0,05	0,10	0,03	0,17
	Cadmium [ $\text{ng/l}$ ]								
HON	12	18	5	26	19	14	20	10	25
BIM	12	26	6	24	27	23	30	14	38
WUP	11	51	8	15	54	48	56	33	59
ERF	9	25	18	70	20	16	20	15	71
EMS	11	51	36	70	43	38	45	30	158
LIP	10	60	10	17	65	54	67	42	70
	Nickel [ $\mu\text{g/l}$ ]								
HON	12	1,11	0,36	32	1,18	1,09	1,30	0,10	1,45
BIM	12	1,50	0,23	16	1,50	1,35	1,70	1,10	1,90
WUP	11	2,44	0,46	19	2,30	2,10	2,73	1,90	3,45
ERF	9	6,71	3,83	57	7,30	3,30	7,95	2,40	14,50
EMS	11	6,78	1,27	19	6,60	5,83	7,35	5,25	9,65
LIP	10	2,57	0,25	10	2,55	2,36	2,78	2,25	2,95

HON = Rhein, Bad Honnef; BIM = Rhein, Bimmen; WUP = Wupper; ERF = Erft; EMS = Emscher; LIP = Lippe

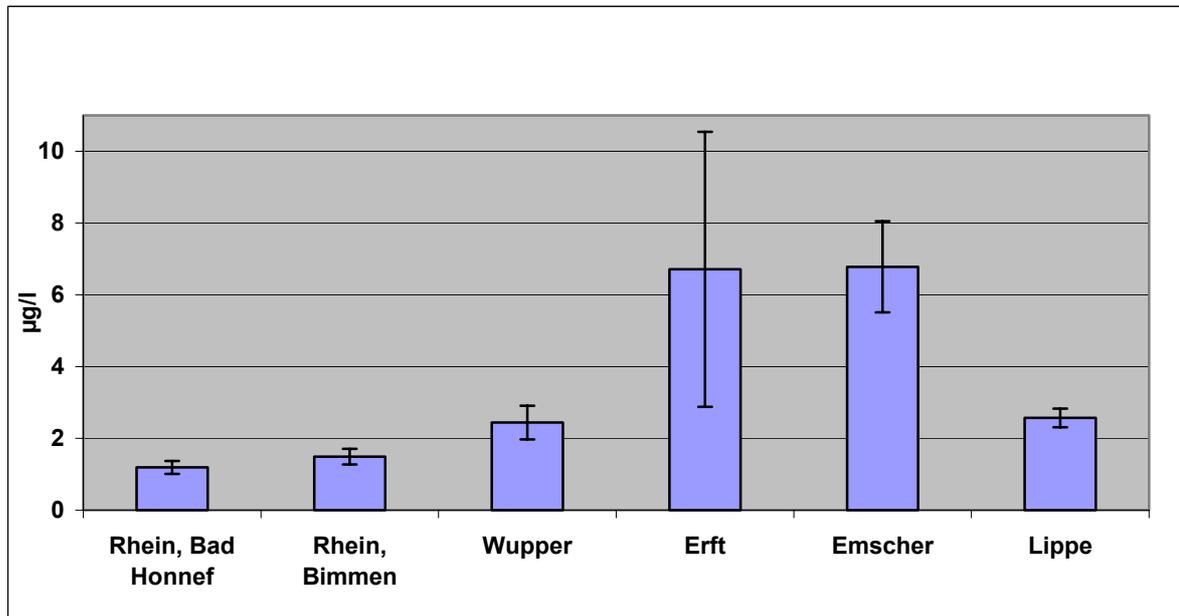
Das überwiegend partikulär gebundene Quecksilber kann in der filtrierten Probe nicht bewertet werden, da alle Messergebnisse aus den filtrierten Proben unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen.



**Abb. 4.1.2-11: Blei in der filtrierten Probe. Mittelwerte und Standardabweichung der Konzentrationen an allen Messstellen**



**Abb. 4.1.2-12: Cadmium in der filtrierten Probe. Mittelwerte und Standardabweichung der Konzentrationen an allen Messstellen**



**Abb. 4.1.2-13: Nickel in der filtrierten Probe. Mittelwerte und Standardabweichung der Konzentrationen an allen Messstellen**

## Wechselwirkungen zwischen Metallkonzentrationen in der filtrierten Probe und den Begleitparametern

Die erhobenen Schwermetalldaten wurden mit den mitgemessenen Begleitparametern korreliert (AFS, KGV, Leitfähigkeit u.a.) (Tab. 4.1.2-4).

Tab. 4.1.2-4: Signifikante Korrelationen zwischen Schwermetallkonzentrationen in der filtrierten Probe und den Begleitparametern

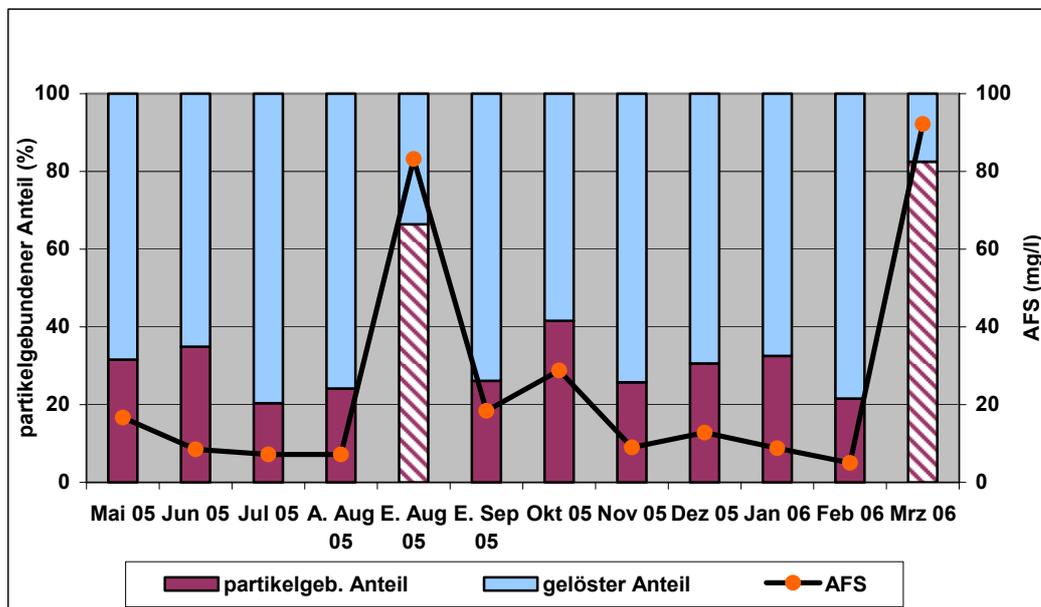
	FIL-Pb	FIL-Cd	FIL-Ni	FIL-Hg
AFS	--	--	r = 0,423 s = 0,0004	n.n.
Rel. Abfluss	--	--	r = - 0,271 s = 0,0477	n.n.
Calcium	--	r = 0,343 s = 0,0052	r = 0,343 s = 0,0052	n.n
Magnesium	--	--	r = 0,727 s <0,0001	n.n
Kalium	--	r = 0,351 s = 0,0041	r = 0,678 s <0,0001	n.n
Natrium	--	r = 0,409 s = 0,0007	r = 0,525 s <0,0001	n.n
Korngrößenfraktionen				
< 2 µm	--	r = - 0,371 s = 0,0025	r = - 0,504 s <0,0001	n.n
2-20 µm	--	r = - 0,363 s = 0,0032	r = - 0,566 s <0,0001	n.n
20-40 µm	--	--	--	n.n
40-63 µm	--	r = 0,344 s = 0,0053	r = 0,541 s <0,0001	n.n
63-125 µm	--	r = 0,323 s = 0,0099	r = 0,585 s <0,0001	n.n

n = je nach Parameter zwischen 60 – 65, grau und fett: Korrelationen mit Relevanz

### Abfiltrierbare Stoffe (AFS) und Korngrößenverteilung

Das gesamte Datenkollektiv weist nur für die Nickelkonzentrationen in der filterten Probe signifikante Korrelationen zum Schwebstoffgehalt (AFS) auf. Für einzelne Messstellen sind jedoch Abhängigkeiten zwischen dem Gehalt an AFS und den gelösten vorliegenden Gehalten der anderen Metalle nachweisbar (Abb. 4.1.2-14).

Signifikante, negative Korrelationen zu den kleinen Schwebstofffraktionen (< 20 µm) und positive Korrelationen zu den größeren Fraktionen (40-125 µm) wurden für die gelöst vorliegenden Cadmium- und Nickelkonzentrationen nachgewiesen. Die Mechanismen sind über die besonders hohe Affinität von Metallionen zu den besonders feinen Schwebstoffen erklärbar, die bei steigendem Angebot an feinen Schwebstoffen zunehmend partikulär gebunden werden. Die jeweiligen Korrelationskoeffizienten sind jedoch allesamt recht klein.



**Abb. 4.1.2-14: Partikelgebundener und gelöster Cd-Anteil im Vergleich zum Gehalt an abfiltrierbaren Stoffen (AFS) an der Station Bad Honnef (Rhein).** A.Aug. = Anfang August; E. Aug. = Ende August: Probenahmen mit erhöhten Abflüssen wurden schraffiert

## **Abfluss**

Die für die Originalprobe mit zunehmendem Abfluss nachgewiesenen Konzentrationserhöhungen treten beim Filtrat nicht auf. Die mit erhöhten Abflüssen steigenden Schwebstoffgehalte führen durch das erhöhte Partikelangebot eher zu einer Absenkung der gelöst vorliegenden Metallfraktionen.

## **Leitfähigkeit, salzspezifische Ionen**

Erdalkali und Alkali-Ionen konkurrieren mit den Metallen um freie Bindungsplätze am Schwebstoff. Bei hohen (Erd-)Alkali-Konzentrationen werden Schwermetalle von ihren Bindungsplätzen verdrängt und gehen in Lösung. Das erklärt die festgestellten signifikanten positiven Korrelationen zu den gelösten Cadmium- (Ca, K, Na) und Nickelkonzentrationen (Ca, K, Na, Mg). Die meisten dieser Korrelationen erreichen jedoch kein relevantes Niveau.

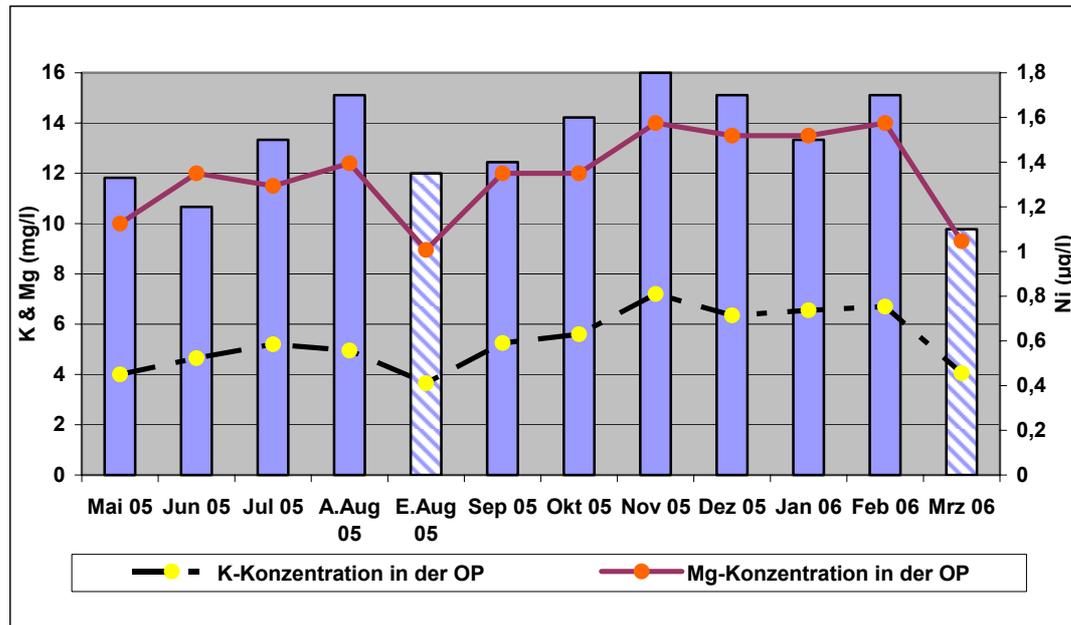
An einzelnen Messstationen liegen jedoch auch relevante Korrelationen vor.

Abb. 4.1.2.15 zeigt die Verläufe der Konzentrationen von gelöstem Nickel ( $\mu\text{g/l}$ ), Magnesium und Kalium ( $\text{mg/l}$ ) an der Station Bimmen (Rhein).

### **4.1.2.3 Schwermetallkonzentrationen in den Schwebstoffen**

#### **4.1.2.3.1 Menge und Zusammensetzung der Schwebstoffe**

Im Rahmen des Vorhabens wurden i.d.R. an der Emscher die niedrigsten und an der Erft die höchsten Schwebstoffgehalte gefunden (Tab. 4.1.2-5). Die verschiedenen Gewässer weisen zudem ausgeprägte regionale und zeitliche Unterschiede (Abb. 4.1.2-16) in der Korngrößenverteilung ihrer Schwebstoffe auf. Die Schwebstoffe des Rheines (Bad Honnef; Bimmen) hatten die höchsten feinkörnigen Anteile, während in Schwebstoffen aus der Emscher die grobkörnigen Fraktionen (vor allem 63 – 125  $\mu\text{m}$ ) dominieren.



**Abb. 4.1.2-15: Nickelkonzentration ( $\mu\text{g/l}$ ) in der filtrierten Probe im Vergleich zu Kalium- und Magnesiumkonzentrationen ( $\text{mg/l}$ ) an der Station Bimmen (Rhein).** A. Aug. = Anfang August; E. Aug. = Ende August. Probenahmen mit erhöhten Abflüssen wurden schraffiert. Stat. Kenngrößen: Kalium  $r = 0,61$ ;  $s = 0,036$ ; Magnesium  $r = 0,77$ ;  $s = 0,004$

Die Schwebstoffe aus der Emscher weisen verglichen mit den anderen Messstellen hohe TOC-Gehalte (29 %) auf. Es handelt sich vermutlich um einen Effekt der Kläranlage Dinslaken.

**Tab. 4.1.2-5 Kenngrößen der Schwebstoffkonzentrationen**

Ort	n	Abfiltrierbare Stoffe [ $\text{mg/l}$ ]							
		MW	STAB	CV %	Median	1. Quartil	3. Quartil	Min	Max
HON	12	24,8	30,2	122	10,9	8,2	21,0	5,0	92,2
BIM	12	32,2	22,4	70	24,6	20,5	29,1	11,0	88,0
WUP	11	17,8	29,8	168	10,4	6,6	11,8	3,4	107,0
ERF	9	73,2	148,0	202	22,4	15,4	30,2	9,6	466,0
EMS	11	11,8	13,7	117	7,6	6,0	9,7	4,5	52,4
LIP	10	14,2	6,3	44	11,7	9,3	19,6	6,8	24,8

HON = Rhein, Bad Honnef; BIM = Rhein, Bimmen; WUP = Wupper; ERF = Erft; EMS = Emscher; LIP = Lippe

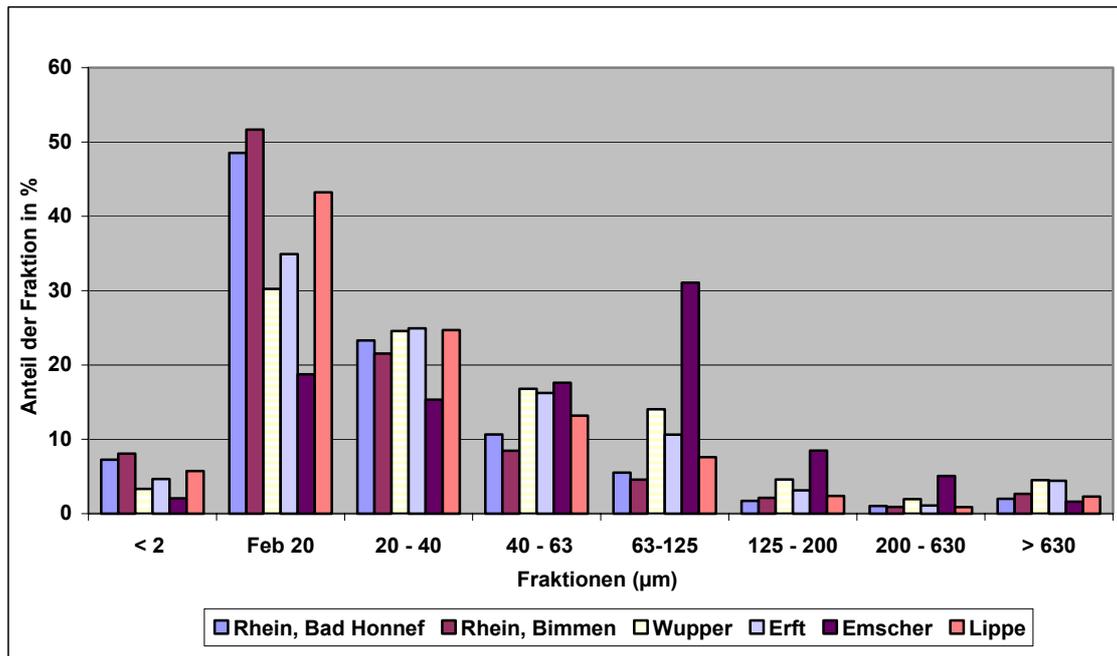


Abb. 4.1.2-16: Mittelwerte der prozentualen Anteile der Korngrößenfraktionen der untersuchten Messstellen

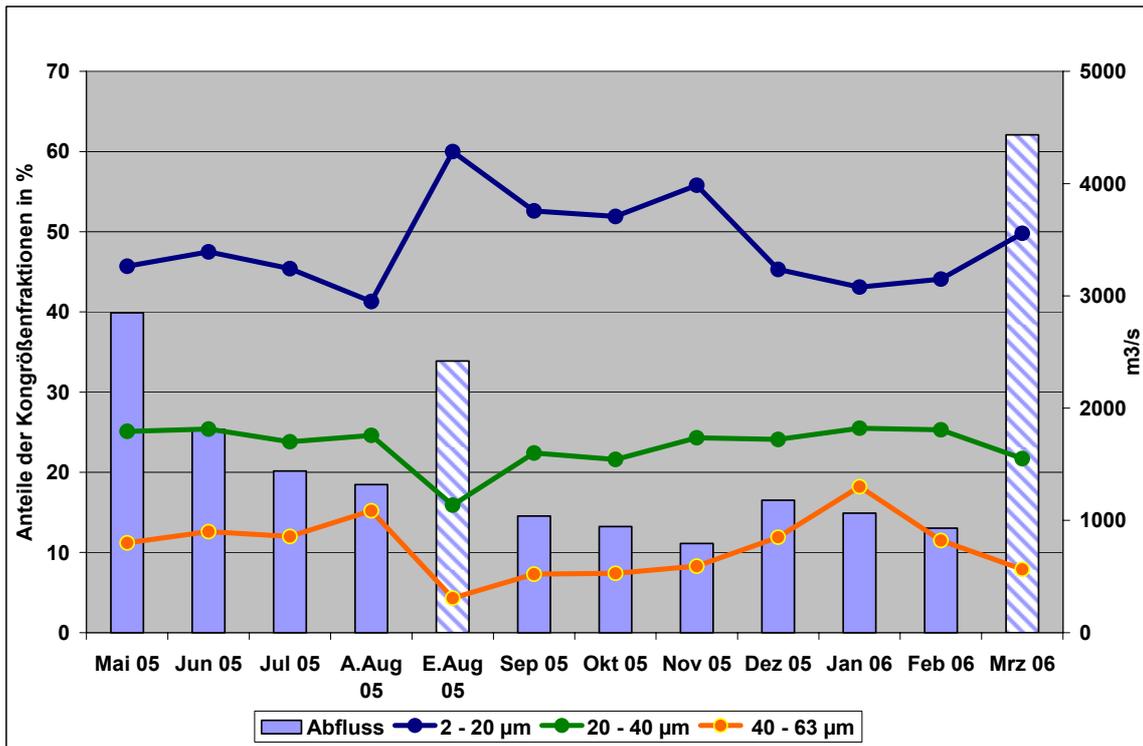
Die Ergebnisse belegen eine sich mit der Abflussdynamik verändernde Korngrößenverteilung (Tab. 4.1.2-6). Mit zunehmendem Abfluss kommt es zu einem Anstieg der Konzentrationen der AFS, zu einer Zunahme des prozentualen Anteiles der Korngrößenfraktionen bis 20  $\mu\text{m}$  und zur Abnahme der Fraktionen über 20  $\mu\text{m}$ . Diese Veränderungen sind bei stark erhöhten Abflüssen besonders deutlich ausgeprägt.

Tab. 4.1.2-6: Korrelationen zwischen den prozentualen Anteilen der Korngrößenfraktionen der abzentrifugierten Schwebstoffe und dem Abfluss

	Korngrößenfraktion				
	< 2 $\mu\text{m}$	2-20 $\mu\text{m}$	20-40 $\mu\text{m}$	40-63 $\mu\text{m}$	63-125 $\mu\text{m}$
Abfluss	r = 0,558 s = 0,0002	r = 0,663 s < 0,0001	r = - 0,410 s = 0,0085	r = -0,666 s < 0,0001	r = -0,589 s = 0,001

r = Korrelationsfaktor, s = Signifikanzniveau, s = 0,05 5% Irrtumswahrscheinlichkeit

Abb. 4.1.2-17 zeigt die abflussbedingten Veränderungen der Schwebstoffzusammensetzungen im Rhein an der Station Bad Honnef. Die Veränderungen beim prozentualen Anteil der Korngrößenfraktionen sind Ende August 2005 besonders gut erkennbar.



**Abb. 4.1.2-17: Prozentuale Anteile der Kornfraktionen des Schwebstoffes in Abhängigkeit vom Abfluss an der Station Bad Honnef (Rhein)** A.Aug. = Anfang August; E. Aug. = Ende August. Probenahmen mit erhöhten Abflüssen wurden schraffiert.

#### 4.1.2.3.2 Effekte von Zentrifugation und Sedimentation auf die Zusammensetzung der Schwebstoffe

Schwebstoffgehalte und Schadstoffbelastungen im Gewässer können erhebliche zeitliche Variationen aufweisen. Da eine Zentrifugationsperiode maximal ein bis zwei Tage umfasst, der Sedimentationszeitraum jedoch ca. vier Wochen dauert, sind natürliche Belastungsunterschiede der gewonnenen Schwebstoffe nicht auszuschließen.

Mögliche Probenahmeeffekte wurden in diesem Projekt durch den Vergleich der Ergebnisse von Schwebstoffen aus Zentrifugation und passiver Sedimentation (Absetzbecken) an der Station Bimmen (Rhein) untersucht.

### Korngrößenverteilung

Zwischen zentrifugierten und sedimentierten Schwebstoffen wurden signifikante Unterschiede in der Korngrößenzusammensetzung nachgewiesen (Tab. 4.1.2-7). Bei der Zentrifugation liegen die prozentualen Anteile der Feinkornfraktionen ( $< 20 \mu\text{m}$ ) deutlich höher (Abb. 4.1.2-18) und für die größeren Fraktionen deutlich niedriger (Abb. 4.1.2-19) als bei der Sedimentation.

Bei der Zentrifugation werden somit die Feinkornfraktionen in deutlich höherem Umfang abgeschieden. Daher entspricht die in den zentrifugierten Schwebstoffen gefundene Korngrößenverteilung eher den natürlichen Verhältnissen der Schwebstoffe im Gewässer.

**Tab. 4.1.2-7: Signifikante Unterschiede der Anteile der Korngrößenfraktionen in zentrifugierten und sedimentierten Gewässerschwebstoffen, t-Test**

	Korngrößenfraktion			
	$< 2 \mu\text{m}$	$2 - 20 \mu\text{m}$	$20 - 40 \mu\text{m}$	$40 - 63 \mu\text{m}$
n	10	10	10	10
$t_{\text{krit}}$	2,26	2,26	2,26	2,26
t	5,17	8,81	-6,02	-12,98
Signifikante Differenz ?	<b>ja</b>	<b>ja</b>	<b>ja</b>	<b>ja</b>

Nullhypothese:  $H_0: \mu = \mu_0 = 0$ ; Alternativhypothese :  $H_1: \mu \neq \mu_0$ ; Signif.-Niveau: 5%

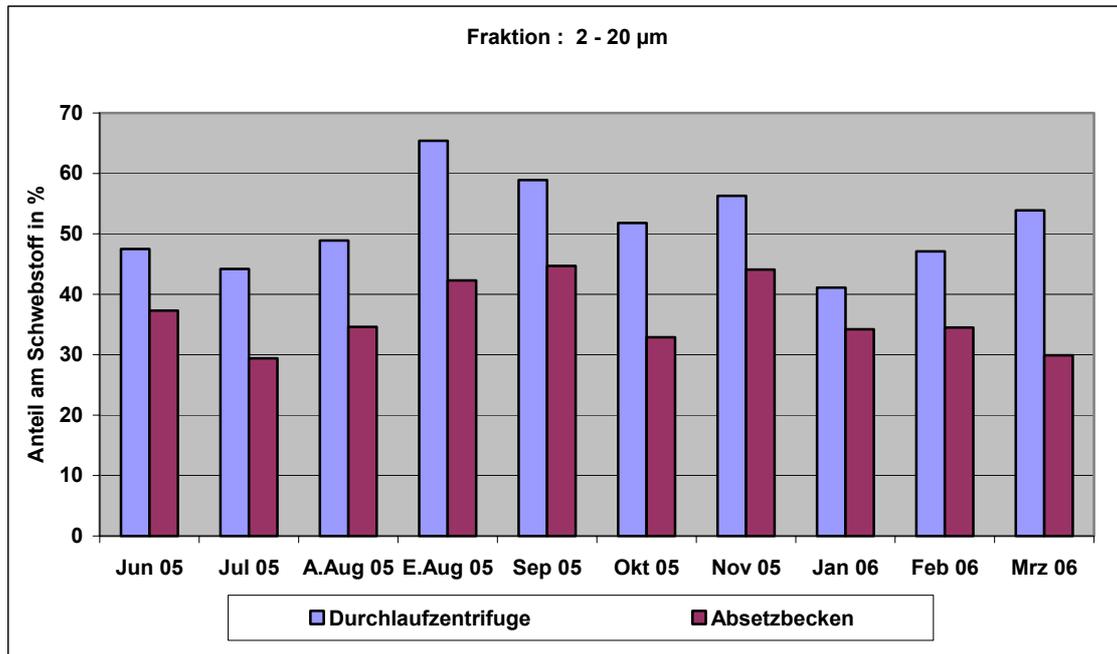


Abb. 4.1.2-18: Vergleich der Korngrößenverteilung bei Durchlaufzentrifuge und Absetzbecken über zehn Probenahmen. Prozentuale Anteile der Fraktion 2-20  $\mu\text{m}$ .

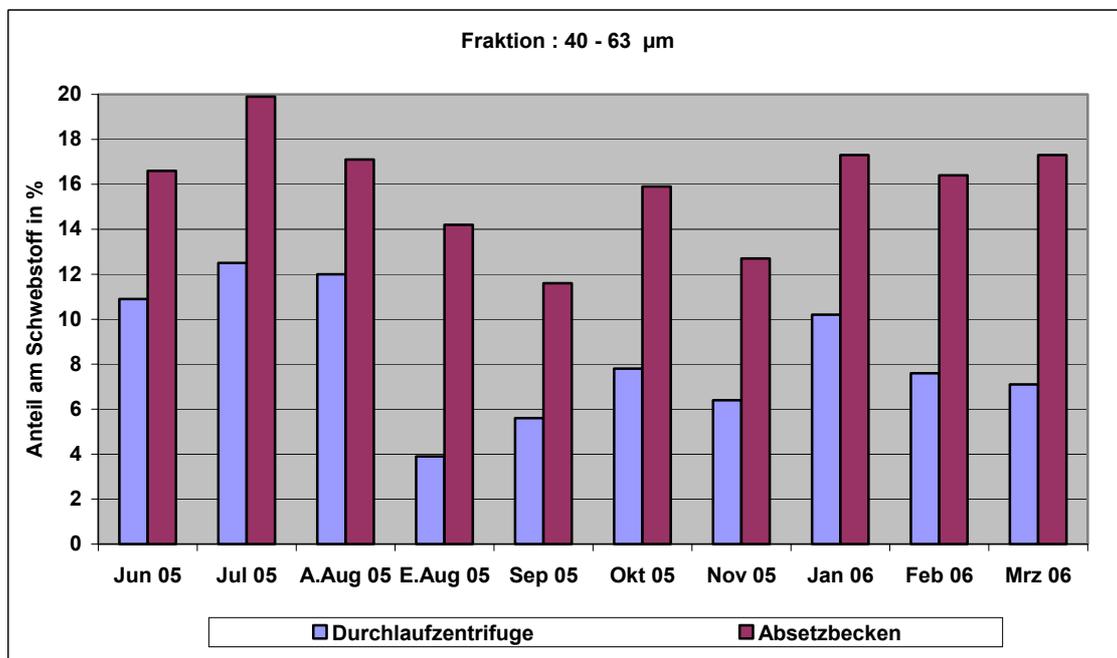


Abb. 4.1.2-19: Vergleich der Korngrößenverteilung bei Durchlaufzentrifuge und Absetzbecken über zehn Probenahmen. Prozentuale Anteile der Fraktion 40-63  $\mu\text{m}$ .

#### 4.1.2.3.3 Metallkonzentrationen in den Schwebstoffen

In Tab. 4.1.2-8 und in den Abb. 4.1.2-20 – 22 sind die Kenndaten der Schwermetalluntersuchungen in den Schwebstoffen zusammengefasst. Die Mittelwerte der Metallkonzentrationen im Schwebstoff wiesen im Vergleich zu denen der Originalprobe kleinere relative Standardabweichungen auf.

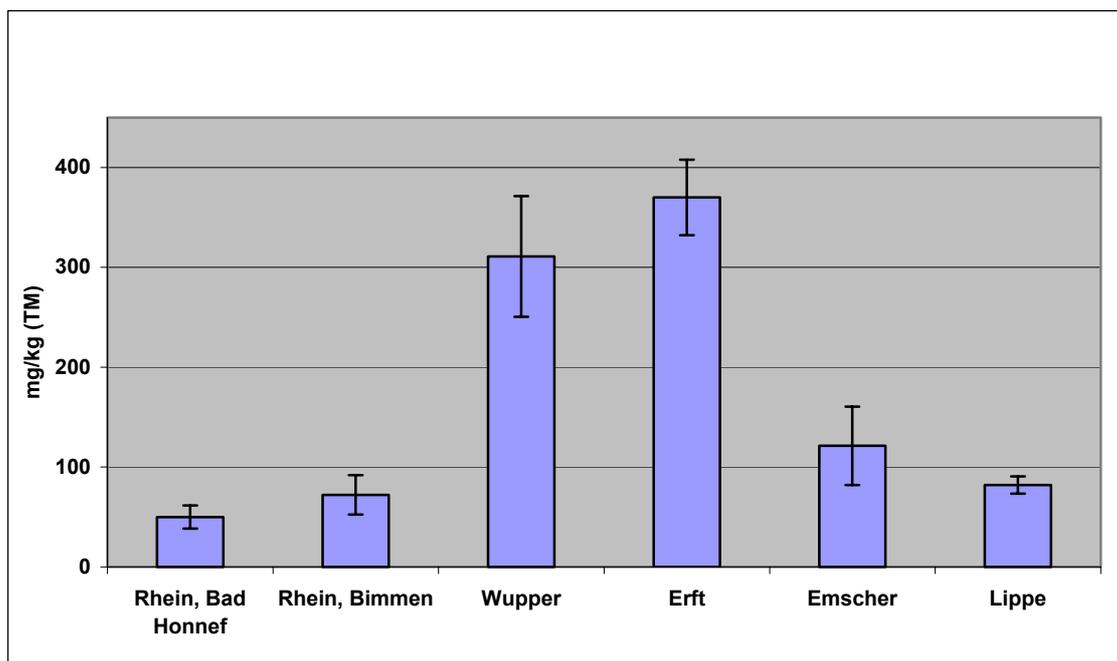


Abb. 4.1.2-20: Mittelwerte und Standardabweichungen der Bleikonzentrationen in zentrifugiertem Schwebstoff in mg/kg bez. auf Trockenmasse.

Tab. 4.1.2-8: Kenngrößen der Schwermetallkonzentrationen im Schwebstoff

Blei [mg/kg TM]									
Ort	n	MW	STAB	CV %	Median	1. Quartil	3. Quartil	Min	Max
HON	12	49,9	11,6	23	50,0	41,0	57,8	28,0	66,0
BIM	12	72,2	19,8	27	73,0	61,8	83,0	30,0	110,0
WUP	11	310,9	60,4	19	300,0	270,0	345,0	230,0	450,0
ERF	9	370,0	37,7	10	360,0	340,0	390,0	330,0	440,0
EMS	11	121,3	39,3	32	110,0	98,5	155,0	68,0	190,0
LIP	10	82,0	8,6	10	81,0	76,5	86,3	72,0	97,0
Cadmium [mg/kg TM]									
HON	12	0,57	0,16	27	0,56	0,47	0,66	0,29	0,81
BIM	12	1,13	0,51	45	1,01	0,82	1,50	0,34	2,20
WUP	11	3,58	0,65	18	3,50	3,20	3,85	2,70	5,00
ERF	9	4,07	0,77	19	3,80	3,60	4,10	3,40	5,90
EMS	11	2,05	0,49	24	1,80	1,75	2,25	1,50	3,10
LIP	10	2,31	0,26	11	2,25	2,10	2,48	2,00	2,80
Nickel [mg/kg TM]									
HON	12	42,1	3,1	7	41,5	39,8	43,3	38,0	48,0
BIM	12	41,1	3,5	9	39,5	39,0	42,5	38,0	49,0
WUP	11	81,6	9,7	12	82,0	75,0	86,0	68,0	100,0
ERF	9	315,6	55,0	17	300,0	290,0	320,0	270,0	450,0
EMS	11	45,4	10,5	23	43,0	37,5	53,5	33,0	63,0
LIP	10	58,7	46,3	79	45,0	43,3	47,8	38,0	190,0
Quecksilber [mg/kg TM]									
HON	12	0,41	0,12	30	0,42	0,33	0,46	0,21	0,67
BIM	12	0,63	0,31	49	0,59	0,49	0,77	0,21	1,40
WUP	11	3,04	0,54	18	3,00	2,85	3,30	2,00	3,89
ERF	9	0,25	0,05	19	0,26	0,24	0,27	0,16	0,34
EMS	11	0,87	0,14	16	0,88	0,77	0,91	0,67	1,10
LIP	10	1,13	0,54	48	1,05	0,85	1,10	0,65	2,60

HON = Rhein, Bad Honnef; BIM = Rhein, Bimmen; WUP = Wupper; ERF = Erft; EMS = Emscher; LIP = Lippe

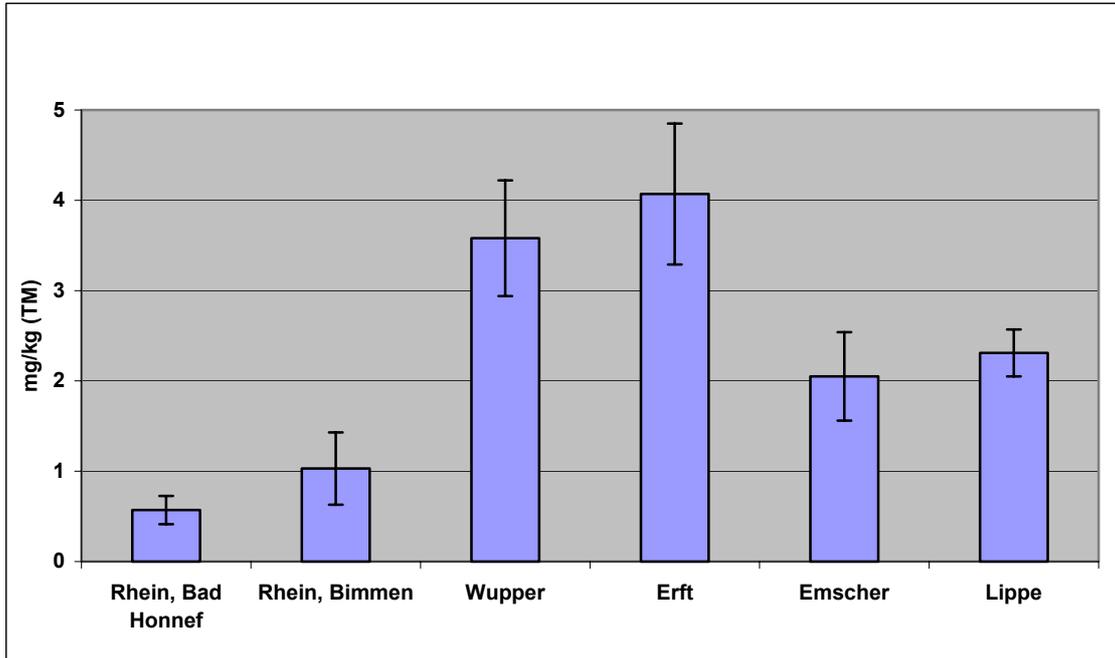


Abb. 4.1.2-21: Mittelwerte und Standardabweichungen der Cadmiumkonzentrationen in zentrifugiertem Schwebstoff in mg/kg bez. auf Trockenmasse

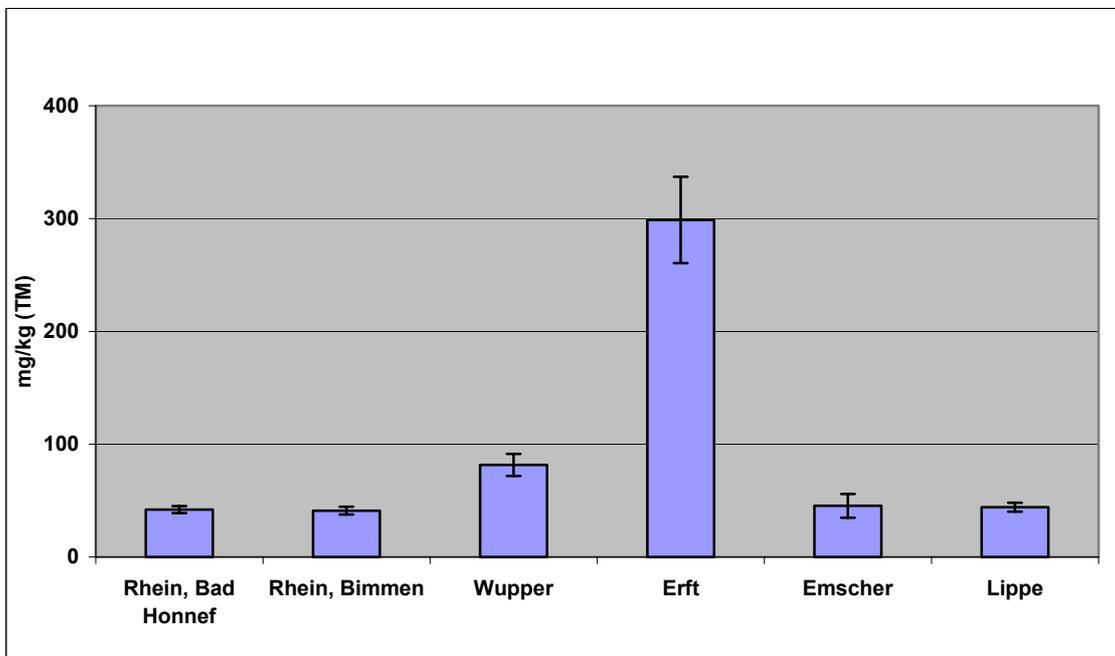
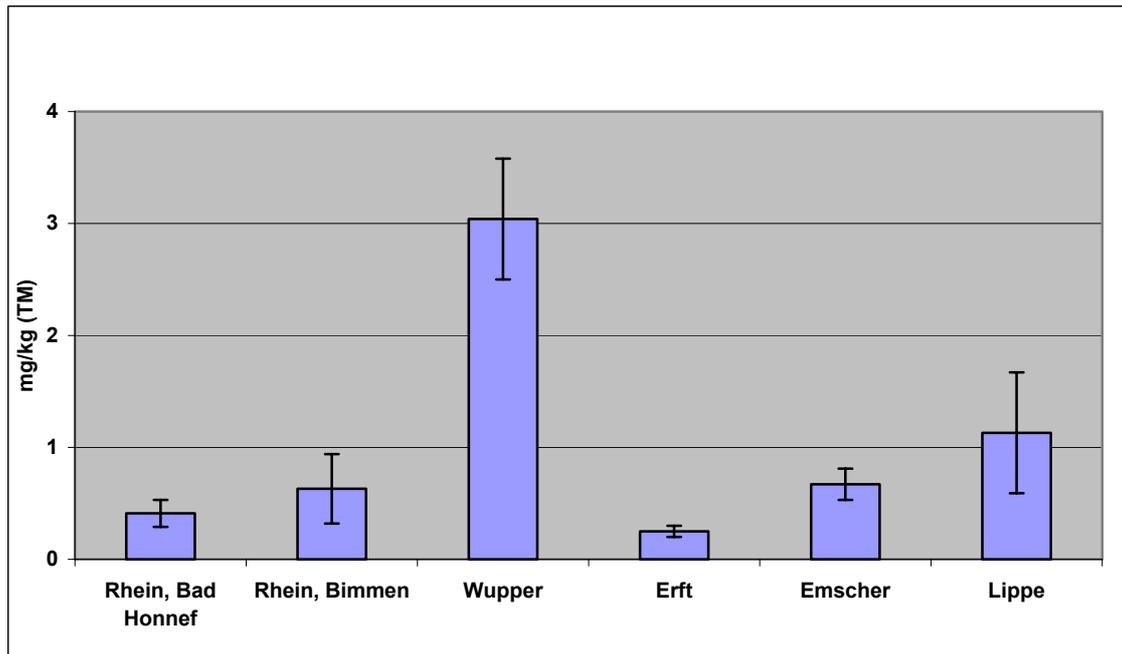


Abb. 4.1.2-22: Mittelwerte und Standardabweichungen der Nickelkonzentrationen in zentrifugiertem Schwebstoff in mg/kg bez. auf Trockenmasse.



**Abb. 4.1.2-23: Mittelwerte und Standardabweichungen der Quecksilberkonzentrationen in zentrifugiertem Schwebstoff in mg/kg bez. auf Trockenmasse**

## Wechselwirkungen zwischen Metallkonzentrationen im Schwebstoff und Begleitparametern

Die erhobenen Schwermetalldaten wurden mit den mitgemessenen Begleitparametern korreliert (Tab. 4.1.2-9).

Tab. 4.1.2-9: Korrelationen zwischen Metallkonzentrationen in Schwebstoffen und Begleitparametern

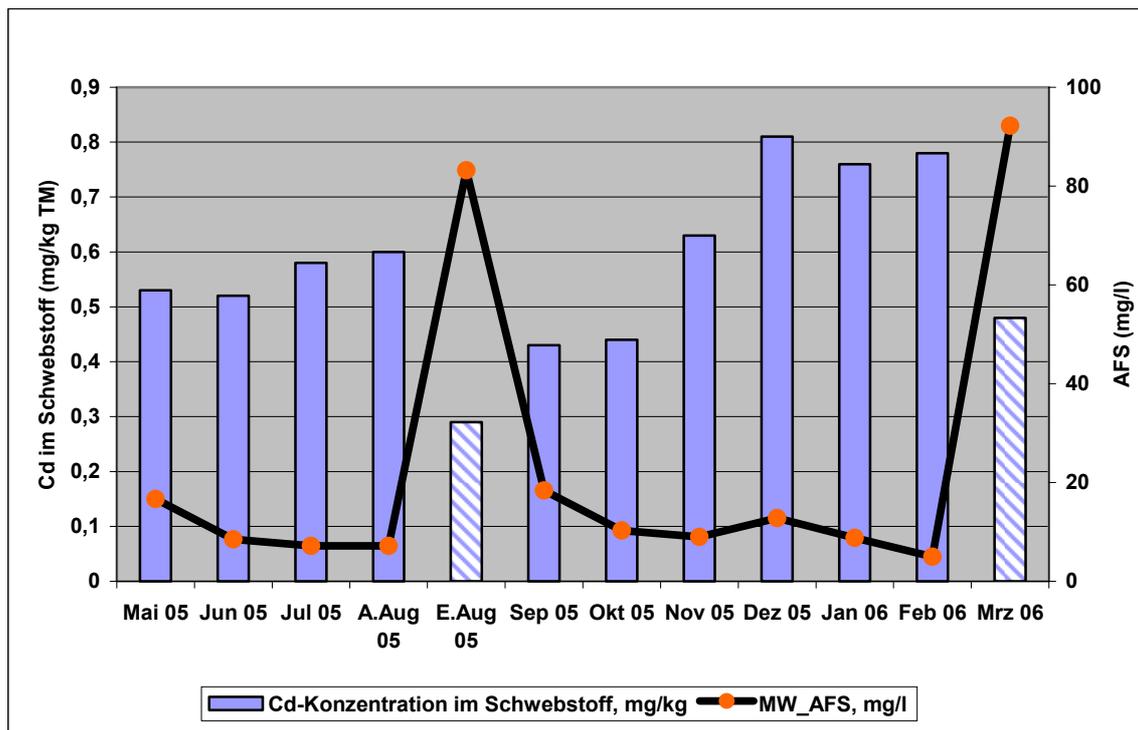
	SS-Pb	SS-Cd	SS-Ni	SS-Hg
<b>AFS</b>	r = 0,255 s = 0,0406	r = 0,285 s = 0,0216	r = 0,447 s = 0,0002	--
<b>Rel. Abfluss</b>	--	--	r = - 0,271 s = 0,0471	--
<b>Calcium</b>	r = -0,475 s <0,0001	--	r = -0,311 s = 0,0117	r = -0,302 s = 0,0146
<b>Magnesium</b>	--	--	--	r = -0,341 s = 0,0055
<b>Kalium, Natrium</b>	--	--	--	--
<b>Korngrößenfraktionen</b>				
<b>&lt; 2µm</b>	r = - 0,468 s <0,0001	r = - 0,545 s <0,0001	--	r = - 0,395 s = 0,0012
<b>2-20 µm</b>	r = - 0,451 s = 0,0002	r = - 0,521 s <0,0001	--	r = - 0,359 s = 0,0036
<b>20-40 µm</b>	r = 0,292 s = 0,0189	r = 0,247 s = 0,0490	r = 0,286 s = 0,0220	--
<b>40-63 µm</b>	r = 0,570 s <0,0001	r = 0,623 s <0,0001	r = 0,331 s = 0,0076	r = 0,359 s = 0,0035
<b>63-125 µm</b>	--	--	--	--

n = je nach Parameter zwischen 54 – 65; grau und fett: Korrelationen mit Relevanz

### Abfiltrierbare Stoffe (AFS)

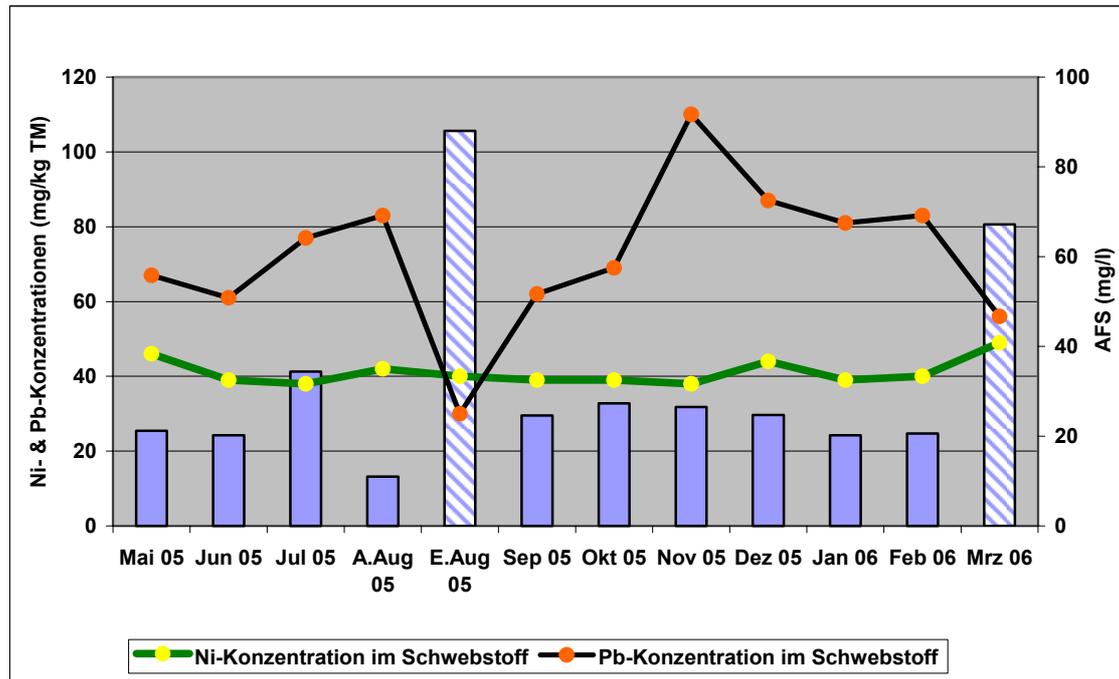
Signifikante negative Korrelation wurden zwischen dem Gehalt an abfiltrierbaren Stoffen und den Schwermetallgehalten im Schwebstoff festgestellt. Allerdings sind die Korrelationskoeffizienten relativ klein.

In Abb. 4.1.2-24 sind die zeitlichen Verläufe der Cadmiumkonzentrationen im Vergleich mit den AFS-Gehalten an der Station Bad Honnef (Rhein) dargestellt. Für die Korrelation Cd / AFS ergibt sich eine signifikante negative Korrelation, die von den beiden Situationen mit erhöhtem Abfluss (Ende August 2005; März 2006) geprägt ist.



**Abb. 4.1.2-24: Cadmiumkonzentration im Schwebstoff in Abhängigkeit vom Gehalt der abfiltrierbaren Stoffe an der Station Bad Honnef (Rhein).** A. Aug. = Anfang August; E. Aug. = Ende August. Probenahmen mit erhöhten Abflüssen wurden schraffiert. Stat. Kenngrößen:  $r = -0,56$ ;  $s = 0,05$

Der Verlauf von Metallkonzentrationen und dem Gehalt an abfiltrierbaren Stoffen ist in der Abb. 4.1.2-25 am Beispiel der Station Bimmen (Rhein) dargestellt. Die durch erhöhte Abflüsse (August 2005, März 2006) verursachten Absenkungseffekte bei Blei sind gut zu erkennen. Der im Vergleich dazu relativ konstante Konzentrationsverlauf für das überwiegend gelöst vorliegende Nickel zeigt keine Effekte.



**Abb. 4.1.2-25: Blei- und Nickelkonzentrationen im Schwebstoff in Abhängigkeit vom Gehalt der abfiltrierbaren Stoffe an der Station Bimmen (Rhein).** A. Aug. = Anfang August; E. Aug. = Ende August. Probenahmen mit erhöhten Abflüssen wurden schraffiert.

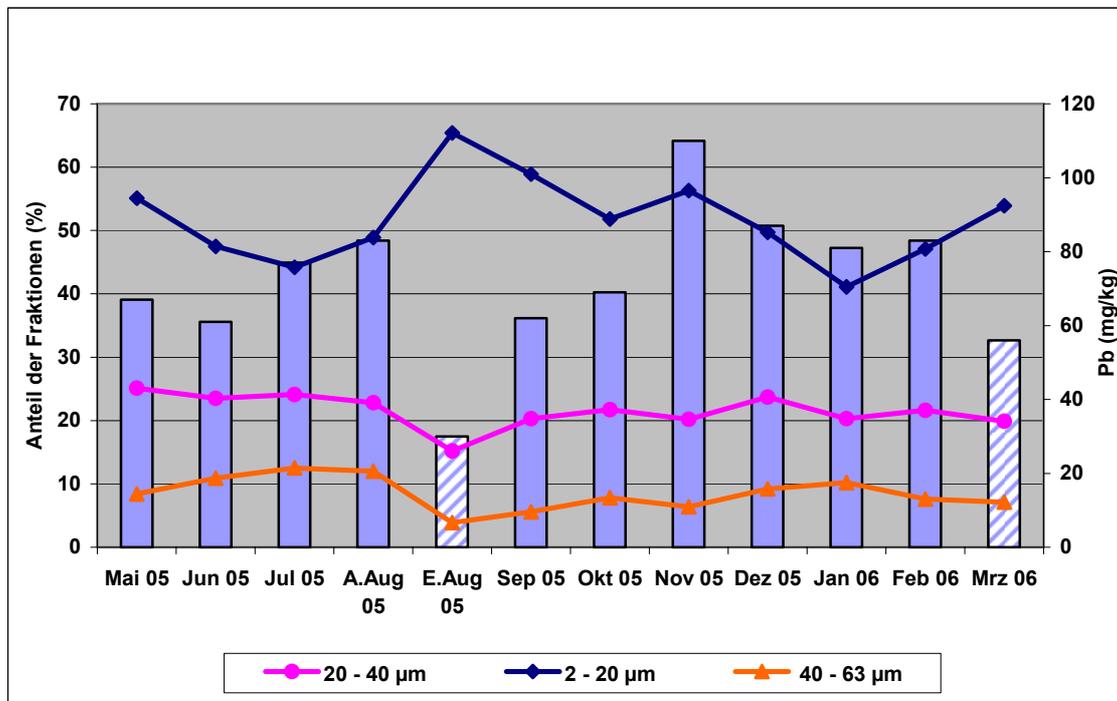
### Korngrößenverteilung im Schwebstoff

Zwischen den Anteilen der verschiedenen Korngrößenfraktionen und den Metallkonzentrationen im Schwebstoff bestehen negative Korrelationen mit den prozentualen Anteilen der Feinkornfraktionen (< 2 µm; 2-20 µm) und positive Korrelationen mit den Anteilen der Fraktion 40-63 µm (Tab 4.1.2-9).

Quecksilber weist die niedrigsten Korrelationskoeffizienten auf. Beim überwiegend gelöst vorliegenden Nickel zeigen sich nur zu den größeren Fraktionen 20-40 µm und 40-63 µm Korrelationen mit kleinem Koeffizienten.

Die Abb. 4.1.2-26 zeigt den Verlauf der Bleikonzentrationen im Vergleich zum prozentualen Anteil der Schwebstofffraktionen an der Station Bimmen. Zum Zeitpunkt des erhöhten Abflusses (Ende August) ist ein Verdünnungsprozess gut zu erkennen. Mit dem durch Einwaschungsprozesse zu erklärenden Anstei-

gen der (vermutlich geringer belasteten) Feinsedimente sinkt gleichzeitig der Bleigehalt der Schwebstoffe ab.



**Abb. 4.1.2-26: ...Bleikonzentrationen im Schwebstoff im Vergleich zu den Anteilen der verschiedenen Schwebstofffraktionen an der Station Bimmen (Rhein)** A. Aug. = Anfang August; E. Aug. = Ende August. Probenahmen mit erhöhten Abflüssen wurden schraffiert. Statistische Kenndaten der Korrelationen zu den Bleikonzentrationen: Fraktion 2-20 µm  $r = -0,8$   $s = 0,001$ ; Fraktion 20-40 µm  $r = 0,77$   $s = 0,004$ ; Fraktion 40-63 µm  $r = 0,88$   $s = 0,0002$ ; Fraktion 63-125 µm  $r = 0,69$   $s = 0,02$

Die für partikulär gebundenes Blei, Cadmium und Quecksilber gefundenen negativen Korrelationen zu den kleinen Korngrößenfraktionen erscheinen zunächst unplausibel, da sich Schwermetalle überwiegend an kleine Schwebstoffpartikel anlagern. Zudem ergeben sich für die filtrierten Wasserproben ebenfalls negative Korrelationen zu den kleinen Fraktionen (Anlagerung an erhöhtes Angebot von Feinpartikeln).

Bei erhöhten Abflüssen kommt es zu einem Ansteigen der Menge der abfiltrierbaren Stoffe und gleichzeitiger Reduzierung ihrer Metallbelastung. Parallel dazu steigen die prozentualen Anteile der kleinen Fraktionen mit der Abflussmenge an. Eine plausible Erklärung für die festgestellten Zusammenhänge ist ein großer Eintrag von gering belasteten feinen Schwebstoffen während der Hoch-

wasserwellen, die zum einen zu einer Verdünnung der Konzentrationen im Schwebstoff führen und gleichzeitig durch ihr erhöhtes Angebot die gelösten Anteile der Metallkonzentrationen partikulär binden.

### **Abfluss**

Es ergaben sich nur für die partikulär gebundenen Nickelkonzentrationen Korrelationen mit dem relativen Abfluss, die als nicht relevant eingestuft wurden.

### **Leitfähigkeit, salzspezifische Ionen**

Zu den Erdalkali-Ionen (Calcium, Magnesium) ergeben sich signifikante negative (Pb/Ca; Ni/Ca; Hg/Ca, Mg) Korrelationen mit niedrigen Korrelationskoeffizienten.

### **Effekte unterschiedlicher Schwebstoffgewinnungsmethoden auf die Schwermetallkonzentrationen**

Für den Vergleich der Probenahmetechniken standen die Ergebnisse vierwöchiger Sedimentation und jeweils einer Zentrifugation am Ende des Sedimentationszeitraumes zur Verfügung.

Durch die unterschiedlichen Anteile der besonders belasteten Feinkornfraktionen bei zentrifugierten und sedimentierten Schwebstoffen sind Konzentrationsunterschiede in der Gesamtprobe zu erwarten. Regelmäßig weisen die zentrifugierten Schwebstoffe statistisch signifikant höhere Pb- und Cd- und Ni-Gehalte auf als die sedimentierten Proben (Abb. 4.2.1-27 - 30, Tab. 4.1.2.10). Bei erhöhten Abflüssen (Ende August 05, März 06) kehren sich die Verhältnisse teilweise um.

**Tab. 4.1.2-10: Signifikante Unterschiede der Metallkonzentrationen in zentrifugierten und sedimentierten Gewässerschwebstoffen, t-Test**

	Pb	Cd	Ni	Hg
n	10	10	10	10
$t_{krit}$ :	2,201	2,201	2,201	2,201
T	-3,393	-3,085	-5,082	-1,532
Signifikante Differenz ?	<b>ja</b>	<b>ja</b>	<b>ja</b>	nein

Nullhypothese:  $H_0: \mu = \mu_0 = 0$ ; Alternativhypothese :  $H_1: \mu \neq \mu_0$ , Signif.-Niveau: 5 %

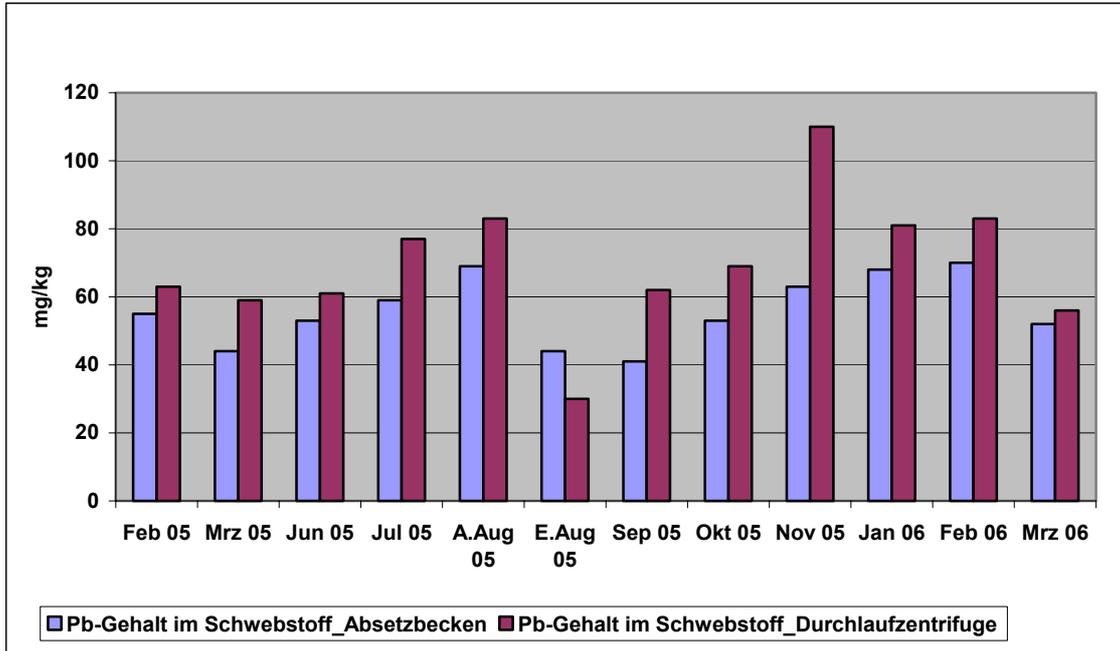


Abb. 4.1.2-27: Bleikonzentrationen im Schwebstoff bei Anwendung verschiedener Probenahmetechniken (Sedimentation/Zentrifugation)

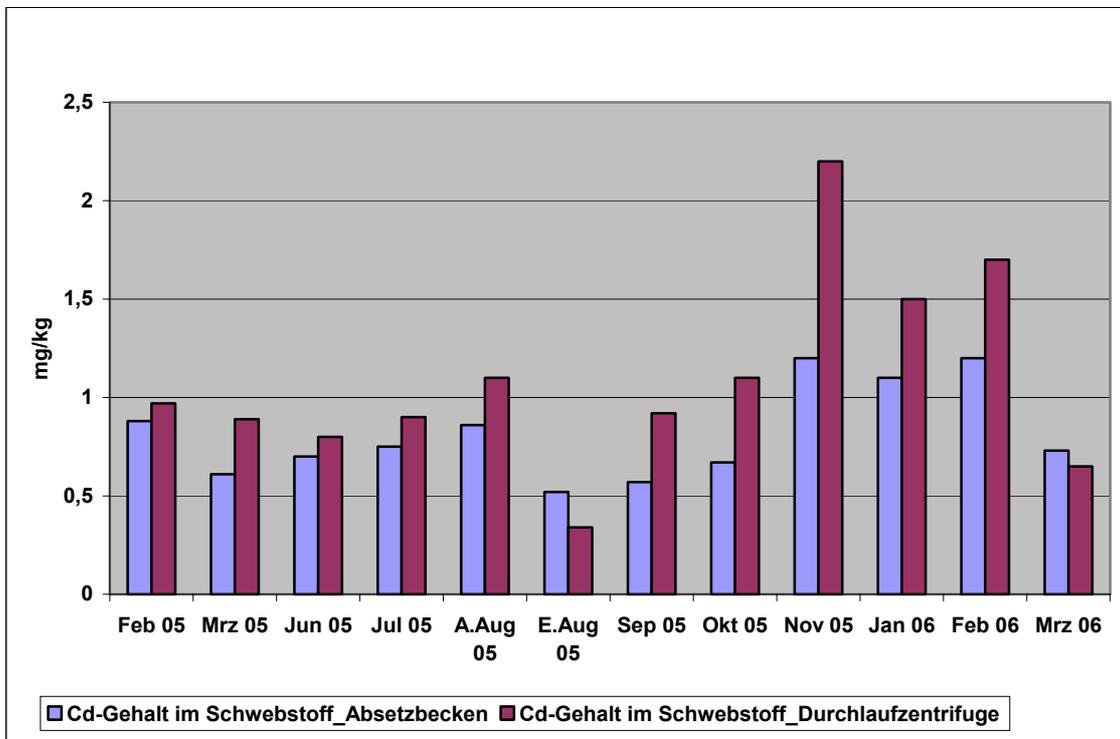


Abb. 4.1.2-28: Cadmiumkonzentrationen im Schwebstoff bei Anwendung verschiedener Probenahmetechniken (Sedimentation/Zentrifugation)

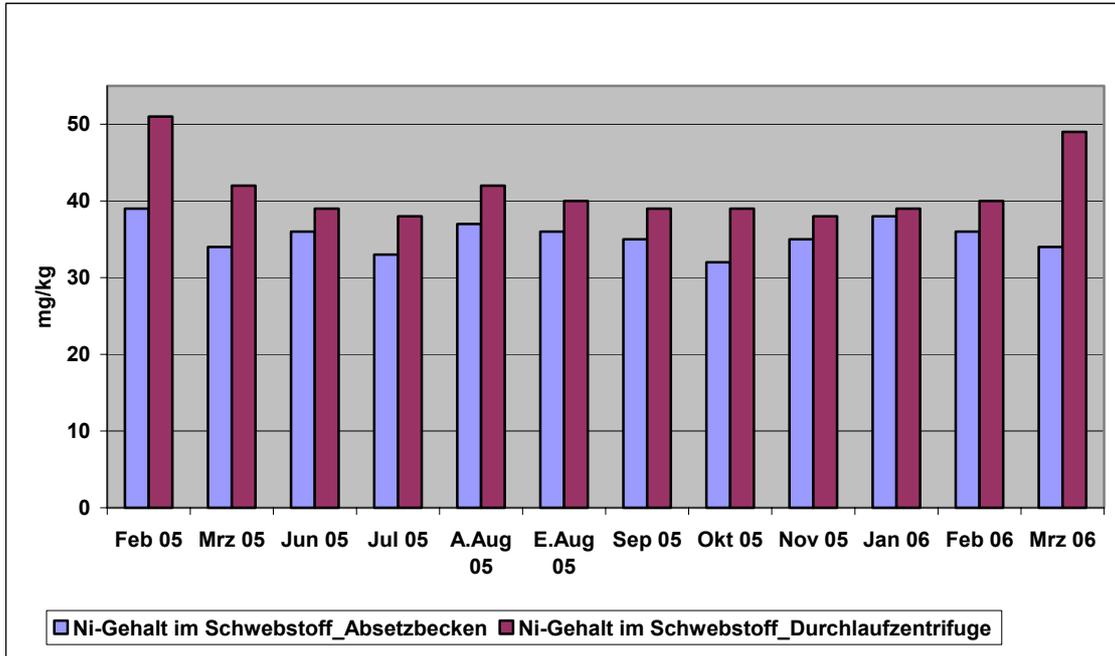


Abb. 4.1.2-29: Nickelkonzentrationen im Schwebstoff bei Anwendung verschiedener Probenahmetechniken (Sedimentation/Zentrifugation)

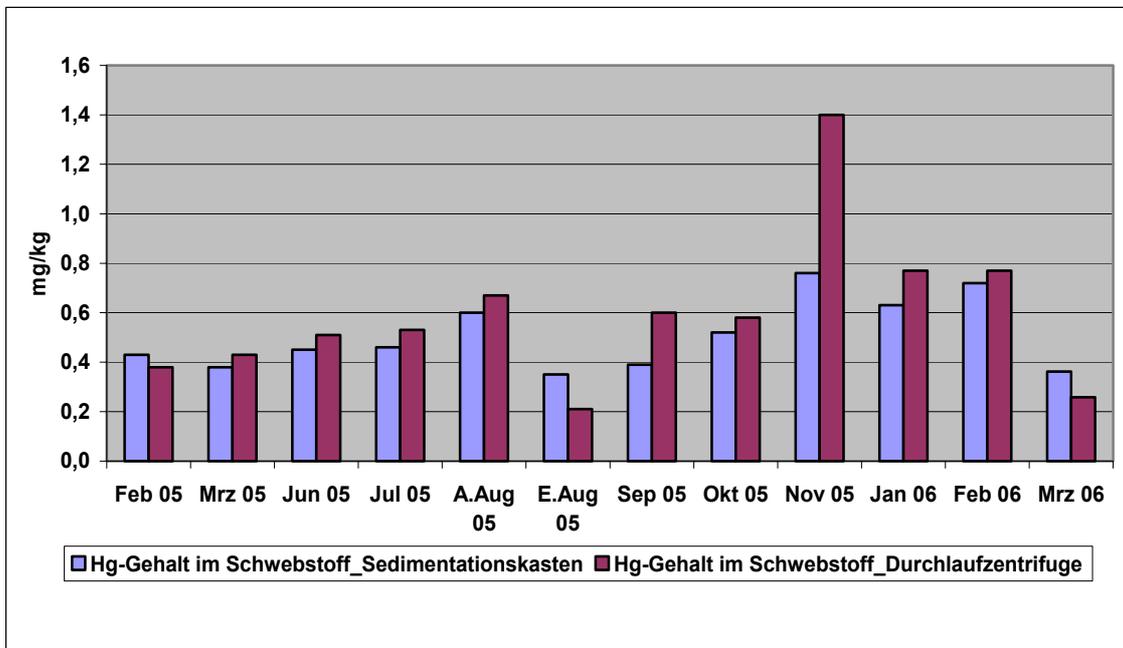


Abb. 4.1.2-30: Quecksilberkonzentrationen im Schwebstoff bei Anwendung verschiedener Probenahmetechniken (Sedimentation/Zentrifugation)

### 4.1.3 Gelöster und partikulär gebundener Anteil der Metalle

Die durch Filtration der Originalprobe erhaltenen Schwebstoffmengen waren sehr gering und konnten deshalb i.d.R. nicht analysiert werden. Daher wurden die jeweiligen prozentualen Anteile der partikulär gebundenen Schwermetalle rechnerisch ermittelt. Die Mittelwerte der gelösten und partikulär gebundenen Anteile von Blei, Cadmium und Nickel sind in den Abb. 4.1.3-1, -3 und -5 dargestellt.

Im Vergleich der Ergebnisse der Messstellen zeigte sich, dass die partikulär gebundenen Anteile der Schwermetalle in der Erft für alle Elemente am höchsten waren, während in der Emscher i.d.R. die höchsten Anteile an gelösten Schwermetallen nachgewiesen wurden.

#### **Blei**

Blei zeigte eine hohe Affinität zu den Gewässerschwebstoffen. Die partikulär gebundenen Anteile lagen i.d.R. um 90% der Gesamtbelastung. Die Standardabweichungen der Mittelwerte sind im Vergleich zu Cadmium und Nickel relativ klein. An der Emschermündung betrug der partikulär gebundene Anteil von Blei nur knapp 80%, die Streuung war deutlich erhöht.

Trotz der relativ geringen Variationsspanne traten auch beim Blei deutliche zeitliche Variationen in der Verteilung zwischen gelöster und partikulärer Phase auf. Die stärksten Verschiebungen zur partikulären Phase waren bei Probenahmen mit erhöhten Abflüssen gesteigerten Schwebstoffmengen zu beobachten. Ein zeitlicher Verlauf ist in Abb. 4.1.3-2 am Beispiel der Station Bad Honnef (Rhein) dargestellt.

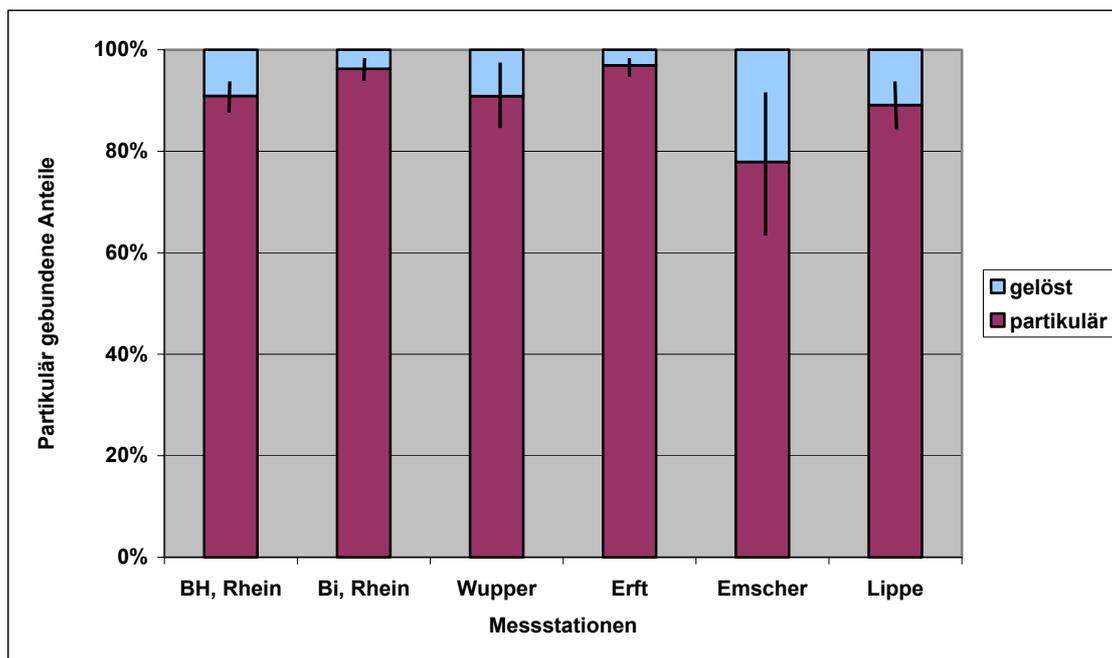


Abb. 4.1.3-1: Verteilung der Bleibelastung auf wässrige und partikuläre Phase. Mittelwerte und Standardabweichungen der Verteilung.

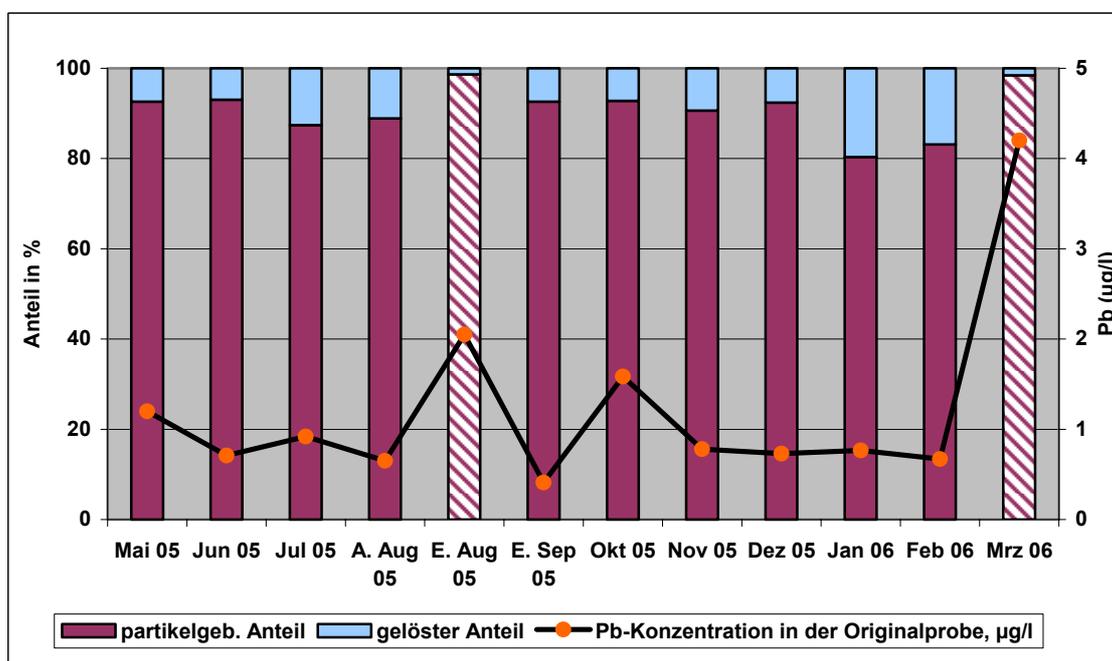


Abb. 4.1.3-2 : Zeitreihe der Verteilung der Bleigehalte auf wässrige und partikuläre Phase im Vergleich zu den Konzentrationen in der Originalprobe in Bad Honnef (Rhein).

A. Aug. = Anfang August; E. Aug. = Ende August . Probenahmen mit erhöhten Abflüssen wurden schraffiert

## Cadmium

Bei Cadmium treten beim Vergleich der Stationen deutliche regionale und auch zeitliche Variationen der partikulär gebundenen und gelösten Anteile auf. Im Rhein liegen die gelösten Anteile zwischen 50 und 65 %. Die niedrigsten Anteile an gelöstem Cadmium werden regelmäßig mit etwa 25 % in der Erft gefunden, die höchsten gelösten Anteile weist mit über 85 % die Emscher auf (Abb. 4.1.3-3). Die Schwankungen der Messwerte sind deutlich höher als beim Blei.

Cadmium zeigte auch größere zeitliche Variationen in der Verteilung zwischen gelöster und partikulärer Phase. Ein Beispiel ist in Abb. 4.1.3-4 für die Station Bad Honnef (Rhein) dargestellt.

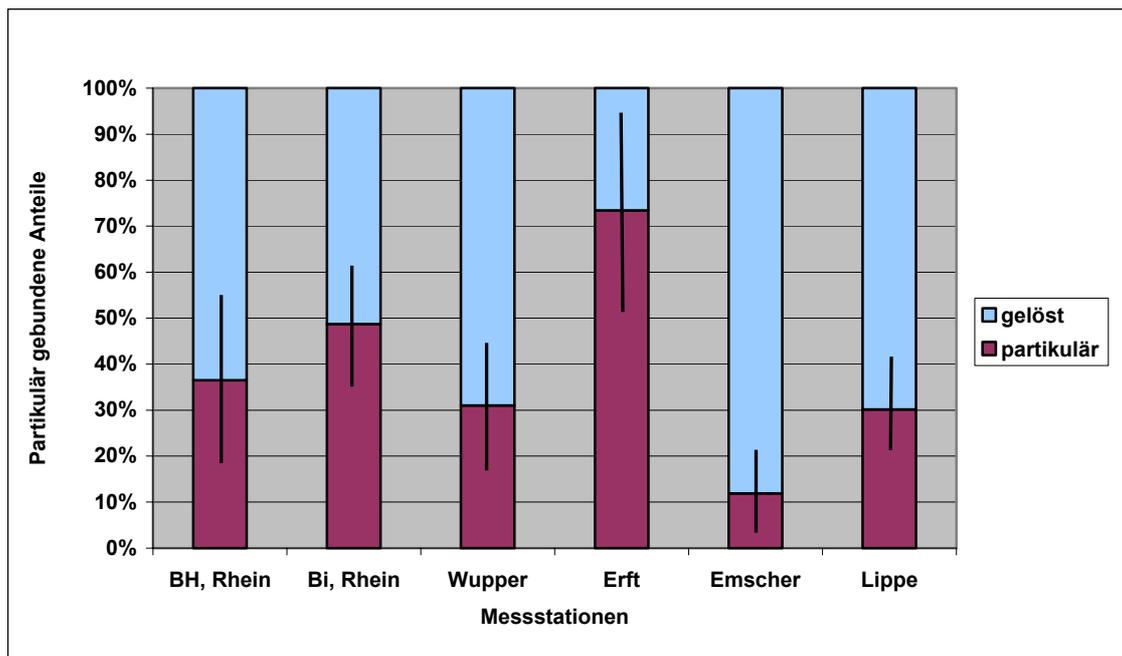
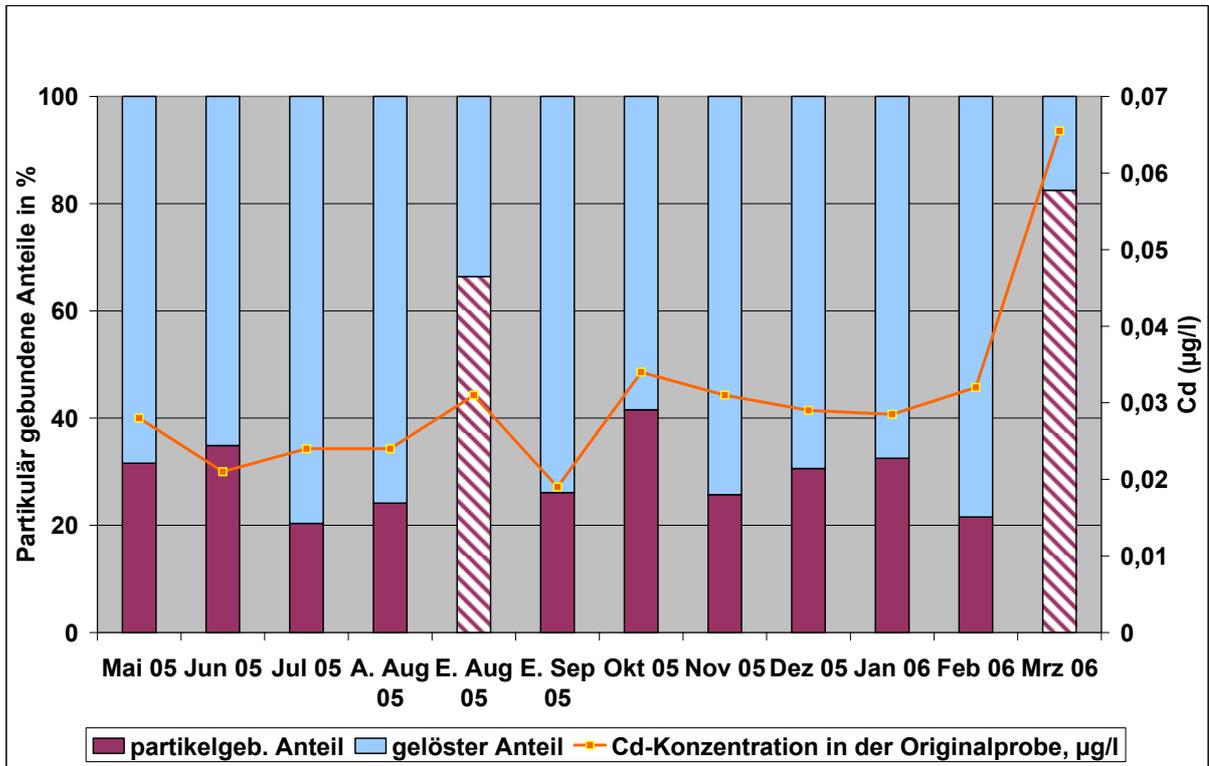


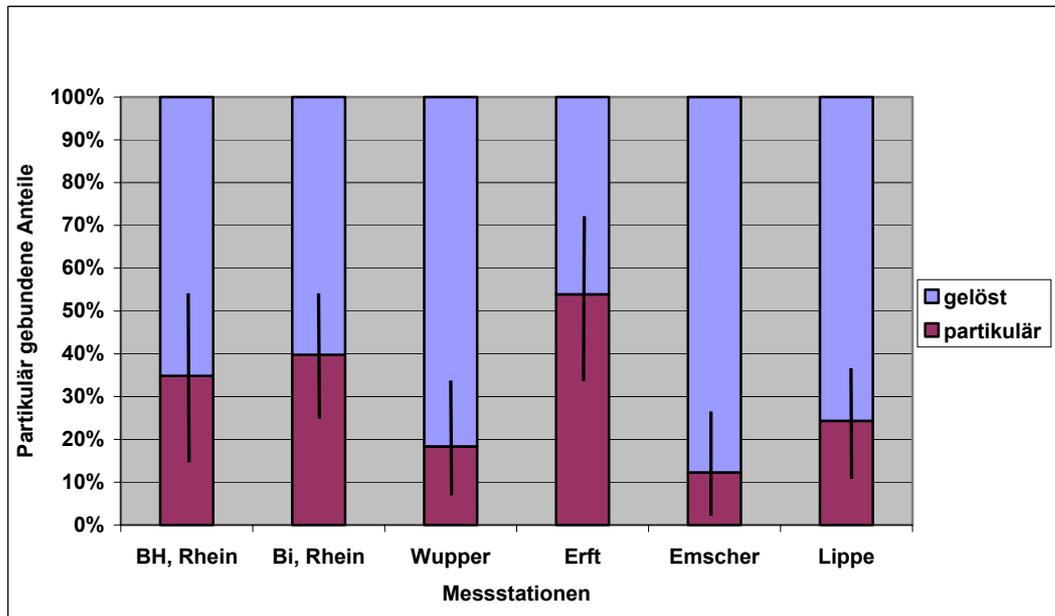
Abb. 4.1.3-3: Verteilung der Cadmiumbelastung auf wässrige und partikuläre Phase. Mittelwerte und Standardabweichungen der Verteilung.



**Abb. 4.1.3-4 : Zeitreihe der Verteilung der Cadmiumgehalte auf wässrige und partikuläre Phase im Vergleich zu den Konzentrationen in der Originalprobe in Bad Honnef (Rhein).**  
 A.Aug. = Anfang August; E. Aug. = Ende August . Probenahmen mit erhöhten Abflüssen wurden schraffiert.

## Nickel

Nickel lag an den untersuchten Messstellen überwiegend in gelöster Form vor und zeigte deutliche regionale und zeitliche Variationen. Im Rhein liegen die gelösten Anteile zwischen 60 und 65 %. Der kleinste gelöste Anteil wurde regelmäßig mit etwa 45 % in der Erft gefunden, die größten gelösten Anteile wies mit fast 90 % die Emscher auf (Abb. 4.1.3-5).



**Abb. 4.1.3-5: Verteilung der Nickelbelastung auf wässrige und partikuläre Phase. Mittelwerte und Standardabweichungen der Verteilung.**

## Quecksilber

Der gelöste Anteil der Quecksilberbelastungen lag regelmäßig unterhalb der Bestimmungsgrenze, somit konnte keine Auswertung der Metallverteilung erfolgen. Aus den Messwerten (Maximum Originalprobe: 0,06 µg/l) und der Bestimmungsgrenze (0,005 µg/l) kann jedoch abgeschätzt werden, dass in Proben mit höheren Quecksilberkonzentrationen der partikulär gebundene Anteil der Quecksilberbelastung über 90 % lag.

## 4.2 Organische Parameter

### 4.2.1 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

PCB reichern sich in aquatischen Ökosystemen in Gewässerschwebstoffen, Sedimenten und über Bioakkumulation auch in den Fettgeweben der Biota an. In Tab. 4.2.1-1 sind n-Oktanol / Wasser-Verteilungskoeffizienten und Wasserlöslichkeiten der untersuchten PCB-Kongenerere zusammengestellt.

Im Rahmen dieses Vorhabens wurden von den 209 möglichen Kongeneren sieben Kongenerere (Ballschmitter-Kongenerere + PCB-118) mit unterschiedlichem Chlorierungsgrad (Tab. 4.2.1-1) untersucht.

**Tab. 4.2.1-1: Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten und Wasserlöslichkeiten der untersuchten PCB-Kongenerere**

Kongener	PCB-28	PCB-52	PCB-101	PCB-118	PCB-138	PCB-153	PCB-180
log K <sub>ow</sub>	5,607	5,919	6,376	6,416	6,781	6,834	7,162
Wasserlöslichkeit (mg/l) bei 20 °C	0,13	0,055	0,012	0,0098	0,0036	0,0034	0,0012

#### 4.2.1.1 PCB-Konzentrationen im Schwebstoff

Aus langjährigen Ergebnissen der Gewässerüberwachung in den Schwebstoffen sind an allen ausgewählten Messstellen sowohl deutlich messbare Belastungen als auch regionale Belastungsunterschiede bekannt, die im Rahmen dieses Projektes bestätigt wurden. Die Spannweiten der Analyseenergebnisse an den Messstationen sind in Tab. 4.2.1-2 zusammengestellt.

Tab. 4.2.1-2: Spannweite (Min/Max) der PCB-Belastung der untersuchten Schwebstoffe

Kongener	Rhein, Bad Honnef (µg/kg TM)	Rhein, Bimmen (µg/kg TM)	Emscher, Dinslaken (µg/kg TM)	Erft, Neuss (µg/kg TM)	Lippe, Wesel (µg/kg TM)	Wupper, Opladen (µg/kg TM)
n	12	12	11	9	10	11
PCB-28	<1 – 6,0	1 – 7,3	<b>11 – 26</b>	0,4 – 0,8	<b>8,6 - 14</b>	<1 – 3,1
PCB-52	1,1 – 3,9	1,2 – 11	<b>16 – 28</b>	<1 – 1,5	<b>7,5 - 13</b>	3,5 – 8,6
PCB-101	1,3 – 5,4	1,9 – 16	<b>19 – 31</b>	2,5 – 3,4	<b>7,5 – 15</b>	8,4 - 19
PCB-118	<1 – 3,4	1,4 – 7,7	<b>11 – 17</b>	1,2 – 2,7	<b>5,4 – 11</b>	<b>4 – 8,8</b>
PCB-138	3,1 – 12	3,2 - 18	<b>27 – 48</b>	8,2 – 11	10 - 20	<b>18 - 43</b>
PCB-153	2,4 – 9,2	2,9 – 17	<b>25 – 47</b>	6,6 – 9,2	8 - 19	<b>18 - 37</b>
PCB-180	1,4 – 6,1	1,6 – 9,5	<b>14 – 22</b>	4,6 – 7,2	4,9 – 11	<b>12 - 29</b>

n = Anzahl der Probenahmen

An den Messstellen lagen unterschiedliche PCB-Muster vor (Abb. 4.2.1-1). Ein Teil der PCB-Belastung wird mit den Sumpfungswässern des Kohlebergbaus in die Gewässer eingetragen, die einen höheren Anteil von niedrig chlorierten PCB-Kongeneren enthalten. Dies ist am Beispiel der durch Bergbau besonders hoch belasteten Fossa Eugeniiana (Sonderuntersuchung) in Abb. 4.2.1-1 gut zu erkennen. In der Emscher liegen erhöhte Belastungen für alle Kongenere vor, während in der Wupper erhöhte Konzentrationen der höher chlorierten Kongenere charakteristisch sind. Die Lippe weist eine deutlich erhöhte Belastung mit den niedrig chlorierten PCB auf.

### Korrelationen zwischen PCB im Schwebstoff und Begleitparametern

Die erhobenen PCB-Daten wurden mit den ausgewählten Begleitparametern korreliert (Tab. 4.2.1-3).

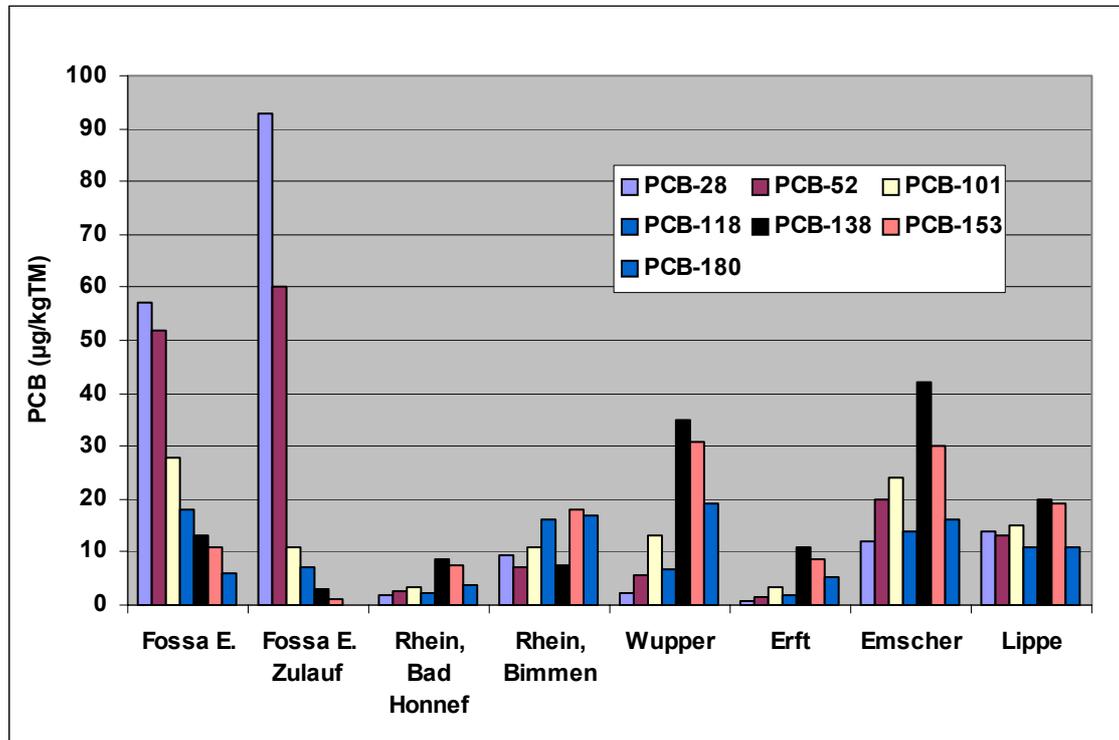


Abb. 4.2.1-1: PCB-Muster der an den sechs Messstellen genommenen Schwebstoffe im Vergleich mit zwei bergbaubeeinflussten Messstellen an der Fossa Eugenia

### Abfiltrierbare Stoffe (AFS)

Für das gesamte Datenkollektiv lassen sich keine Korrelationen zwischen den PCB-Konzentrationen im Schwebstoff und dem Gehalt der Probe an abfiltrierbaren Stoffen nachweisen. Korrelationen an einzelnen Stationen waren jedoch signifikant. Am Rhein ist der Einfluss des zunehmenden Gehaltes an AFS bei erhöhtem Abfluss auf die PCB-Belastung der Schwebstoffe (Abb. 4.2.1-2) deutlich zu erkennen.

Tab. 4.2.1-3: Signifikante Korrelationen zwischen den PCB-Konzentrationen im Schwebstoff und den Begleitparametern

	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 138	PCB 153	PCB 180
<b>SS_P_TOC</b>	r = 0,672 s <0,0001	r = 0,860 s <0,0001	r = 0,878 s <0,0001	r = 0,853 s <0,0001	r = 0,802 s <0,0001	r = 0,821 s <0,0001	r = 0,749 s <0,0001
<b>Leitfähigkeit</b>	r = 0,860 s <0,0001	r = 0,786 s <0,0001	r = 0,582 s <0,0001	r = 0,714 s <0,0001	--	r = 0,297 s = 0,0250	--
<b>Chlorid</b>	r = 0,911 s <0,0001	r = 0,896 s <0,0001	r = 0,768 s <0,0001	r = 0,844 s <0,0001	r = 0,501 s <0,0001	r = 0,552 s <0,0001	r = 0,423 s = 0,0005
<b>Schwebstofffraktionen</b>							
<b>&lt; 2µm</b>	r = -0,363 s = 0,0051	r = -0,506 s <0,0001	r = -0,592 s <0,0001	r = -0,569 s <0,0001	r = -0,675 s <0,0001	r = -0,672 s <0,0001	r = -0,669 s <0,0001
<b>2-20 µm</b>	r = -0,456 s = 0,0003	r = -0,610 s <0,0001	r = -0,689 s <0,0001	r = -0,665 s <0,0001	r = -0,716 s <0,0001	r = -0,725 s <0,0001	r = -0,713 s <0,0001
<b>20-40µm</b>	r = -0,554 s <0,0001	r = -0,635 s <0,0001	r = -0,570 s <0,0001	r = -0,567 s <0,0001	r = -0,334 s = 0,0104	r = -0,380 s = 0,0104	r = -0,283 s = 0,0316
<b>40-63 µm</b>	--	r = 0,358 s <0,0058	r = 0,467 s = 0,0070	r = -0,443 s = 0,0005	r = 0,589 s <0,0001	r = 0,576 s <0,0001	r = 0,611 s <0,0001
<b>63-125 µm</b>	r = 0,640 s <0,001	r = 0,785 s <0,0001	r = 0,807 s <0,0001	r = 0,793 s <0,0001	r = 0,729 s <0,0001	r = 0,750 s <0,0001	r = 0,693 s <0,0001

n = je nach Parameter zwischen 54 – 65, **Grau und fett: Korrelationen mit Relevanz**

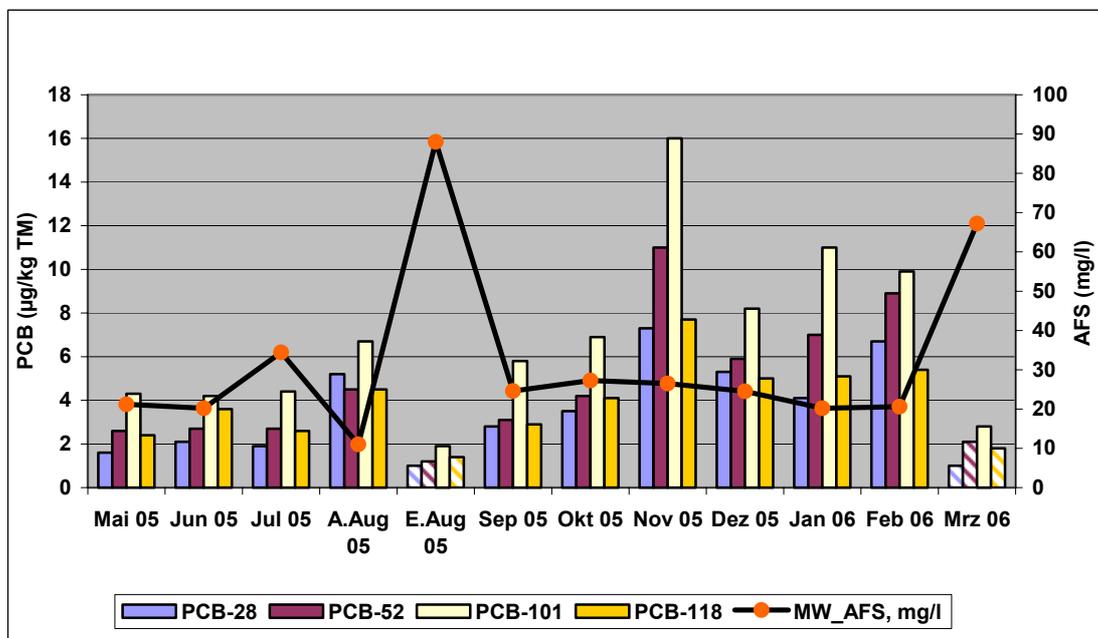
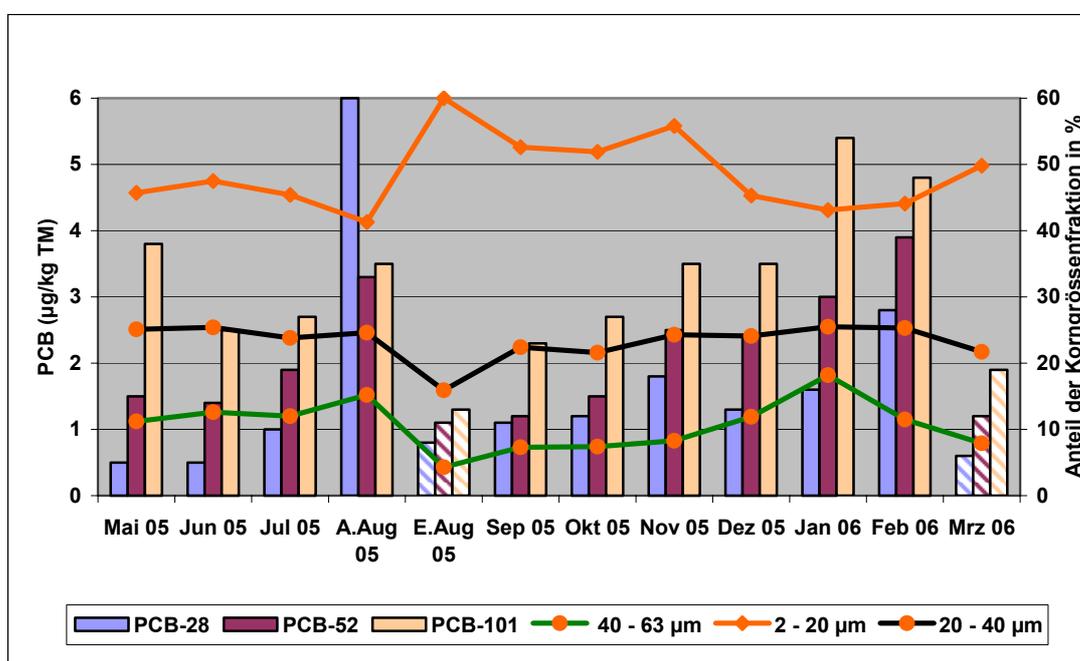


Abb. 4.2.1-2: PCB-Konzentrationsverlauf im Schwebstoff in Abhängigkeit vom Gehalt an abfiltrierbaren Stoffe an der Messstelle Bimmen (Rhein). A.Aug. = Anfang August; E. Aug. = Ende August. Probenahmen mit erhöhten Abflüssen schraffiert. Korrelationen überwiegend nicht signifikant

## Korngrößenverteilung im Schwebstoff

Zwischen der Korngrößenverteilung in den Schwebstoffen und den PCB-Konzentrationen ergeben sich ebenfalls signifikante Korrelationen. Wie bei den Schwermetallen bestehen negative Korrelationen mit den Anteilen der kleinen Korngrößenfraktionen und positive Korrelationen mit den Anteilen der größeren Fraktionen. Diese Korrelationen sind besonders stark bei der 40-63 µm Fraktion ausgeprägt.



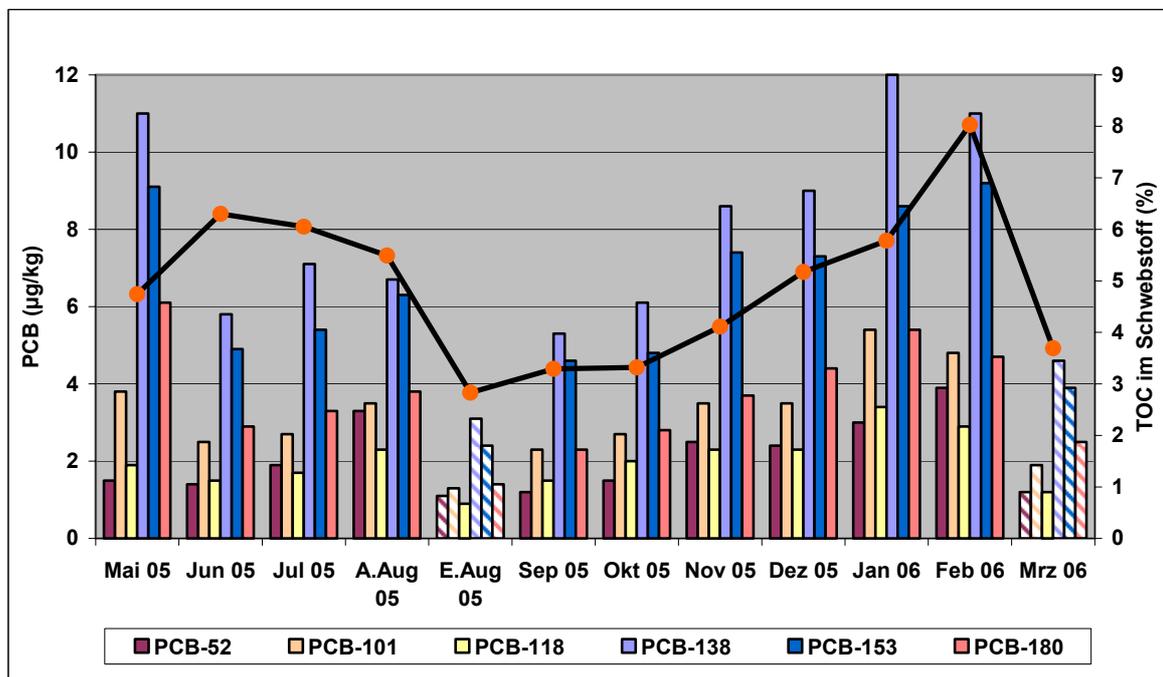
**Abb. 4.2.1-3: PCB-Konzentrationsverlauf im Schwebstoff in Abhängigkeit von der Korngrößenverteilung an der Messstelle Bad Honnef (Rhein).** A.Aug. = Anfang August; E. Aug. = Ende August. Probenahmen mit erhöhten Abflüssen wurden schraffiert. Alle Korrelationen zwischen PCB-Kongeneren und Korngrößenfraktionen sind signifikant. Statistische Kenngrößen:

Fraktion	PCB-28	PCB-52	PCB-101
2 – 20 µm	r= -0,45; s= 0,14	r= -0,60; s= 0,037	r= -0,67; s= 0,018
20 – 40 µm	r= 0,27; s= 0,40	r= 0,57; s= 0,055	r= 0,75; s= 0,005
40 – 63 µm	r= 0,43; s= 0,17	r= 0,64; s= 0,03	r= 0,76; s= 0,004
63 – 125 µm	r= 0,35; s= 0,30	r= 0,30; s= 0,36	r= 0,25; s= 0,46

Für Metalle (s. Kap. 4.1.2.3.3) wurden derartige Effekte auf den vermehrten Eintrag von gering belasteten, feinkörnigen Sedimenten bei Hochwassersituationen zurückgeführt. Für PCB können ähnliche Zusammenhänge vermutet werden, lassen sich aber nicht absichern, da die PCB-Konzentrationen in der Wasserphase nicht bestimmt werden konnten.

### TOC im Schwebstoff

Die PCB-Konzentrationen sind für alle Kongenere signifikant mit prozentualen TOC-Anteil am Gewässerschwebstoff korreliert (Abb. 4.2.1-4). Das Relevanzniveau von  $r > 0,7$  wurde schon bei der Auswertung des gesamten Datenkollektives (Ausnahme PCB-28) immer überschritten (Tab. 4.2.1-3).



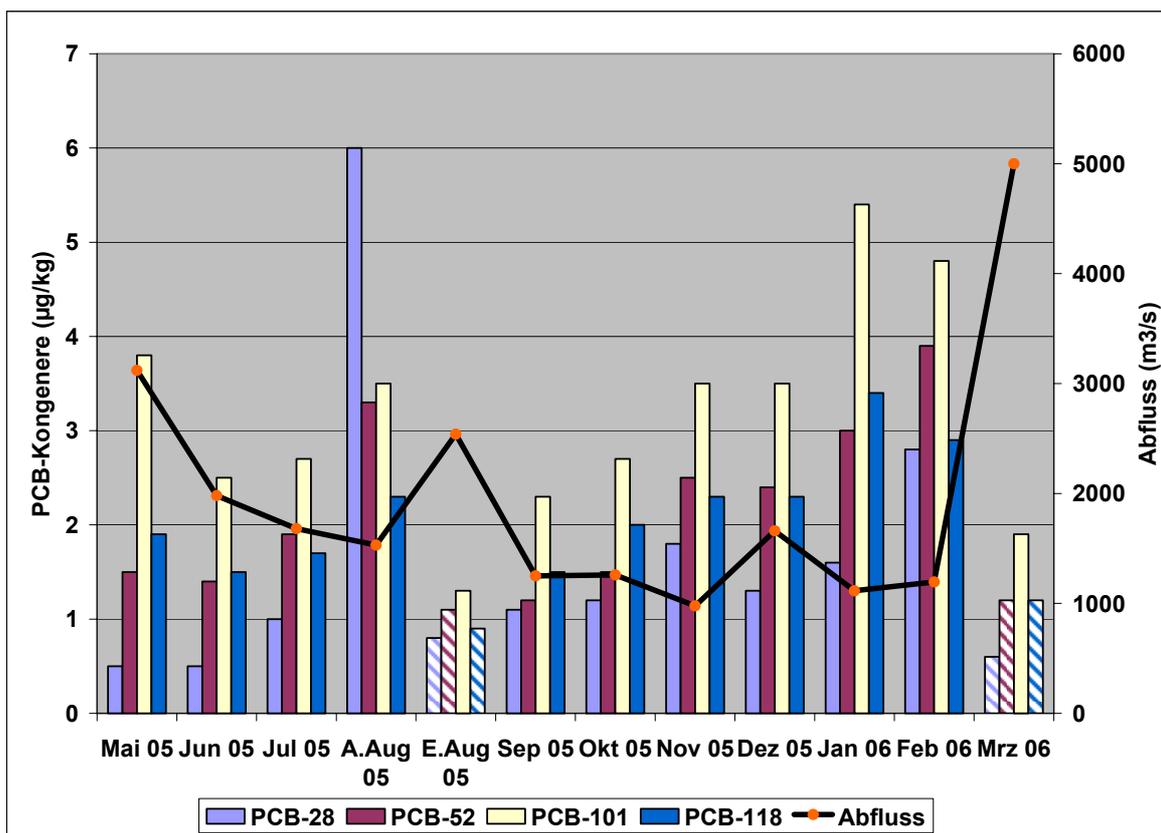
**Abb. 4.2.1-4: Konzentrationsverlauf von verschiedenen PCB-Kongenere im Vergleich zum TOC-Anteil (%) im Schwebstoff am Beispiel der Station Bad Honnef (Rhein).**

A.Aug. = Anfang August; E. Aug. = Ende August. Probenahmen mit erhöhten Abflüssen wurden schraffiert. Alle Korrelationen zwischen PCB-Kongenere und TOC signifikant. niedrigster Koeffizient: PCB-180:  $r = 0,56$   $s = 0,06$ , höchster Koeffizient: PCB-52:  $r = 0,72$   $s = 0,008$

## Abfluss

Für das gesamte Datenkollektiv wurden keine signifikante Korrelationen zwischen dem relativen Abfluss und den PCB-Konzentrationen im Gewässerschwebstoff nachgewiesen. Auch an den einzelnen Messstellen traten nur selten signifikante Korrelationen auf.

Die zunehmende AFS-Mengen induzierte, konzentrationsenkende Wirkung von Hochwasserereignissen wurde bei den Konzentrationsverläufen an einigen Messstationen (Abb. 4.2.1-4) deutlich, wobei nur für das Kongener PCB-118 eine signifikante Korrelationen zum Abfluss auftrat.



**Abb. 4.2.1-5: PCB-Konzentrationsverlauf im Schwebstoff in Abhängigkeit vom Abfluss an der Messstelle Bad Honnef (Rhein).** A. Aug. = Anfang August; E. Aug. = Ende August. Probenahmen mit erhöhten Abflüssen wurden schraffiert. Korrelationen nur für PCB 118 signifikant.  $r = -0,60$ ;  $s = 0,04$

**Leitfähigkeit, salzspezifische Ionen**

Die Konzentrationen der niedrig chlorierten PCB-Kongeneren (PCB 28 – 118) weisen signifikante und relevante Korrelationen zu Leitfähigkeit und Chloridgehalt auf. Auch die Salzbelastungen gelangen überwiegend mit den Sumpfungswässern des Steinkohlebergbaues in die beprobten Gewässer, vor allem in Lippe und Emscher. Die engen Korrelationen der PCB-Konzentrationen mit Leitfähigkeit und Chlorid belegen die Herkunft vor allem der niedrig chlorierten PCB-Kongeneren aus den Altlasten des Steinkohlebergbaues. Für höher chlorierte PCB sind die Korrelationskoeffizienten deutlich kleiner.

## **Einfluss unterschiedlicher Schwebstoffprobenahmetechniken auf die PCB-Konzentrationen im Schwebstoff**

Die statistische Auswertung der PCB-Konzentrationen ergab für alle Kongenere negative Korrelationen zu den kleinen und positive Korrelationen zu den größeren Schwebstofffraktionen. Ein Einfluss der Probenahmetechnik auf die PCB-Konzentrationen kann somit nicht ausgeschlossen werden, da bei Zentrifugation und Sedimentation die feinen Fraktionen in unterschiedlichem Maße erfasst werden.

Der Vergleich der PCB-Konzentrationen aus Sedimentation und Zentrifugation an der Station Bimmen zeigte jedoch eher zufällige Variationen der PCB-Muster. Ein statistisch signifikanter, methodenbedingter Trend zu höheren oder niedrigeren PCB-Konzentrationen ist nicht nachweisbar (Tab. 4.2.1-4).

**Tab. 4.2.1-4: PCB-Konzentrationen in zentrifugierten und sedimentierten Schwebstoffen, t-Test**

	PCB-28	PCB-52	PCB-101	PCB-118	PCB-138	PCB-153	PCB-180
n	10	10	10	10	10	10	10
t <sub>krit</sub> :	2,201	2,201	2,201	2,201	2,201	2,201	2,201
t	-1,993	-1,206	-0,734	-0,268	-0,368	-0,032	0,186
Signifikante Differenz ?	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein

Nullhypothese:  $H_0: \mu = \mu_0 = 0$ ; Alternativhypothese :  $H_1: \mu \neq \mu_0$ ; Signif.-Niveau: 5%

### **4.1.2.2 PCB-Konzentrationen in der Originalprobe und im Filtrat**

Die EU-WRRL sieht die Originalprobe als Untersuchungsmatrix für die prioritären organischen Schadstoffe vor. Im Rahmen dieses Vorhabens wurde daher regelmäßig die unfiltrierte Originalprobe parallel zur Schwebstoffprobe auf PCB-Gehalte analysiert.

Die PCB-Konzentrationen in der Originalprobe lagen auch an den Messstellen, die im Schwebstoff erhöhte PCB-Konzentrationen aufwiesen, unter der Bestimmungsgrenze von 5 ng/l. Auf die Untersuchung von Filtrat und Zentrifugenaflaufwasser wurde nach den ersten drei Probenahmen verzichtet, da erwartungsgemäß ebenfalls alle Messwerte im Filtrat unter der Bestimmungsgrenze lagen.

### **Sonderuntersuchung Fossa Eugeniana**

An der Fossa Eugeniana, einem kleinen Nebengewässer des linksseitig dem Rhein zufließenden Moersbaches im Raum Duisburg, wurde eine Sonderuntersuchung durchgeführt. Das Gewässer ist aktuell durch Bergbausümpfungswässer besonders hoch mit PCB kontaminiert. In der Fossa erreichen einzelne niedrig chlorierte Kongenere (PCB-28) Konzentrationen im Schwebstoff bis zu 90 µg/kg.

Die Untersuchung hatte das Ziel, die Verteilung von PCB zwischen gelöster und partikulär gebundener Phase zu ermitteln. Trotz hoher Belastung gelang kein PCB-Nachweis in der Originalprobe. Somit können auch aus den Ergebnissen der Sonderuntersuchungen keine Erkenntnisse über die prozentualen PCB-Verteilungen in der Originalprobe abgeleitet werden.

Bei einer Umstellung der Untersuchung der PCB auf die Originalwasserprobe, wie im Rahmen des Monitoring nach EG-WRRL für die prioritären organischen Stoffe vorgesehen, muss damit gerechnet werden, dass auch erhöhte PCB-Belastungen in Gewässern nicht mehr nachgewiesen werden können.

## 4.2.2 Chlororganische Pestizide

Chlororganische Pestizide wurden bis in die 70er Jahre in größerem Umfang eingesetzt. Die meisten Stoffe und ihre Metabolite sind toxisch, persistent und reichern sich im Fettgewebe von Tieren an. Zum Schutz von Menschen und Ökosystemen sind die meisten chlororganischen Pestizide mittlerweile verboten oder es wurde zumindest ihr Einsatz beschränkt (BÖHM et al 2002).

Im Rahmen dieses Vorhabens wurden folgende chlororganische Pestizide im Wasser sowie im Schwebstoff untersucht (Tab. 4.2.2-1):

**Tab. 4.2.2-1: Untersuchte chlororganische Pestizide**

$\alpha$ -HCH (Hexachlorcyclohexan)	2,4-DDT	Aldrin
$\beta$ -HCH	4,4-DDT	Dieldrin
$\gamma$ -HCH (Lindan)	2,4-DDD	Endrin
$\delta$ -HCH (Hexachlorcyclohexan)	4,4-DDD	Isodrin
	2,4-DDE	Telodrin
	4,4-DDE	

Die meisten chlororganischen Pestizide sind schwach polar und besitzen eine relativ geringe Wasser-, aber eine gute Fettlöslichkeit (Tab. 4.2.2-2). Die vorliegenden Untersuchungen zeigten, dass die Belastung der Gewässer mit Chlorpestiziden mittlerweile gering ist. Von den untersuchten Stoffen konnte nur 4,4-DDE in wenigen Fällen im Rhein zwischen 1 und 3  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Bereich der BG) im Schwebstoff nachgewiesen werden.

**Tab. 4.2.2-2: n-Oktanol / Wasser-Verteilungskoeffizienten und Wasserlöslichkeit der prioritären Chlorpestizide (MÜLLER et al 1997)**

<b>Name</b>	<b><math>\gamma</math>-HCH</b>	<b>DDT</b>	<b>Aldrin</b>	<b>Dieldrin</b>	<b>Endrin</b>	<b>Isodrin</b>
<b>log <math>K_{ow}</math></b>	4	6,19	5,59	5,9	4,56	6,5
<b>Wasserlöslichkeit (mg/l) bei 20 °C</b>	6,2	0,0034	0,022	0,18	0,25	0,15

In allen untersuchten Originalproben lagen die Konzentrationen der Chlorpestizide erwartungsgemäß unterhalb der Bestimmungsgrenze. Auf die Untersuchung der filtrierten Wasserprobe wurde daher bereits nach den ersten Probenahmen verzichtet.

### 4.2.3 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

PAK gelangen durch atmosphärische Deposition sowie über industrielle (z. B. Kokereien) und kommunalen Einleitungen in die Oberflächengewässer. Die niedrig kondensierten PAK wie Naphthalin oder Methylnaphthalin liegen im Wasser überwiegend gelöst vor, während die höher kondensierte Stoffe mit einem  $\log K_{ow} > 6$  (z. B. Benzo(a)pyren), fast ausschließlich partikulär gebunden sind. In Tab. 4.2.3-1 sind die Wasserlöslichkeiten der PAK zusammengestellt. Im Rahmen des Projekts wurden 16 PAK nach US-EPA untersucht.

Tab. 4.2.3-1: n-Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten und Wasserlöslichkeit von ausgewählten prioritären PAK (KOCH 1995; CHLUP 2004)

PAK	$\log K_{ow}$	Wasserlöslichkeit (mg/l) bei 20 °C
Naphthalin	3,36	22 - 33,5
Anthracen	4,56	0,045
Fluoranthen	5,13	0,21
Benzo-(a)pyren	6,13	0,0038
Benzo-(b)fluoranthen	6,57	0,0012
Benzo-(k)fluoranthen	6,3	0,00055
Benzo-(g,h,i)-perylen	6,63	0,00026
Indeno-(1,2,3-cd)-pyren	7,66	0,062

#### 4.2.3.1 PAK-Konzentrationen im Schwebstoff

Die Spannweiten der PAK-Konzentrationen in den Schwebstoffen sind in Tab. 4.2.3-2 zusammengestellt. Regionale Belastungsunterschiede sind deutlich zu erkennen. Bedingt durch industrielle und kommunale Abwasserbelastungen wurden die höchsten PAK-Konzentrationen in Emscher und Wupper gefunden.

**Tab. 4.2.3-2: Konzentrationsspannen der regionalen Belastungen der Schwebstoffe mit prioritären PAK**

	<b>Bad Honnef, Rhein</b>	<b>Bimmen, Rhein</b>	<b>Emscher</b>	<b>Erft</b>	<b>Lippe</b>	<b>Wupper</b>
<b>n</b>	<b>12</b>	<b>12</b>	<b>11</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>
<b>Naphthalin</b>	<0,03–0,04	0,10 – 0,62	<b>0,51 – 3,3</b>	<0,03	0,44 – 1,2	<b>0,06 – 0,12</b>
<b>Anthracen</b>	<0,03–0,05	<0,03–0,43	<b>0,06 – 0,65</b>	<0,03–0,05	0,1 – 0,17	<b>0,16 – 0,37</b>
<b>Fluoranthen</b>	0,19 – 0,76	0,19 – 1,5	<b>1,9 – 5,9</b>	0,42 – 0,99	0,91 – 1,3	<b>1,9 – 4,2</b>
<b>Benzo-(b)- fluoranthen</b>	0,13 – 0,52	0,14 – 0,91	<b>1,5 – 2,7</b>	0,33 – 0,57	0,62 – 0,98	<b>1,4 – 3,3</b>
<b>Benzo-(a)- pyren</b>	0,10 – 0,39	0,10 – 0,62	<b>0,96 – 1,7</b>	0,22 – 0,35	0,37 – 0,57	<b>1,1 – 2,2</b>
<b>Benzo-(ghi)- perylene</b>	0,1 – 0,38	0,11 – 0,58	<b>1 – 1,6</b>	0,24 – 0,33	0,37 – 0,62	<b>1,1 – 2,3</b>
<b>Indeno-(123- cd)-pyren</b>	0,08 – 0,36	0,08 – 0,52	<b>0,83 – 1,4</b>	0,2 – 0,3	0,38 – 0,6	<b>1,2 – 2,1</b>
<b>Sum PAK EPA*</b>	1,1 – 4,71	1,17 – 10,5	<b>13,5 – 38,1</b>	2,52 – 4,66	6,9 – 10,6	<b>13,1 – 26,8</b>

Sum PAK EPA – Summe der 16 PAK nach US EPA n = Anzahl der Probenahmen, BG = 0, 03 mg/kg

## Korrelationen zwischen PAK- Konzentrationen im Schwebstoff und Begleitparametern

Das gesamte Datenkollektiv der PAK-Konzentrationen in den Schwebstoffen wurde auf Korrelationen zu den Begleitparametern überprüft (Tab 4.2.3-3).

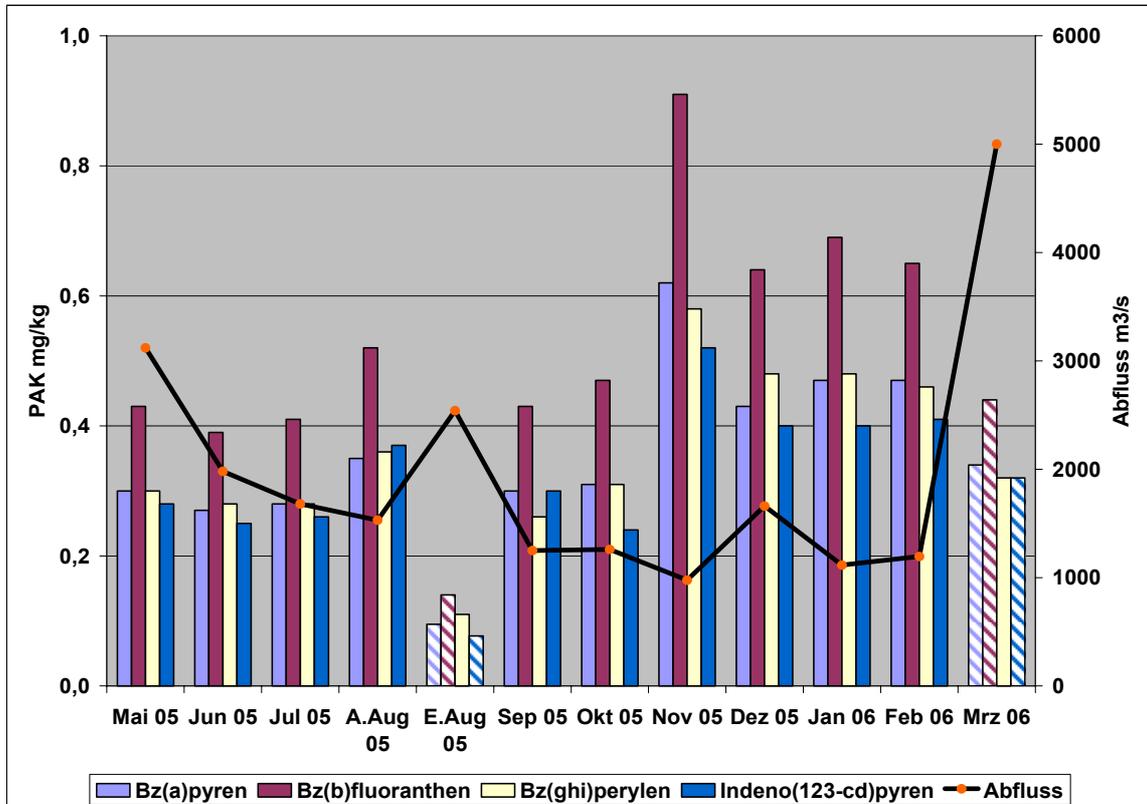
Tab. 4.2.3-3: Signifikante Korrelationen zwischen den Konzentrationen prioritärer PAK im Schwebstoff und den Begleitparametern

	Naphthalin	Anthracen	Fluoranthen	Benzo-a-pyren	Benzo-b-fluoranthen	Benzo-ghi-perylen	Indeno-123-p.
<b>AFS</b>	r = -0,420 s = 0,0069	--	--	--	--	--	--
<b>SS_P_TOC</b>	<b>r = 0,704</b> <b>s &lt; 0,0001</b>	r = 0,475 s < 0,0001	r = 0,541 s < 0,0001	<b>r = 0,713</b> <b>s &lt; 0,0001</b>	r = 0,687 s < 0,0001	<b>r = 0,732</b> <b>s &lt; 0,0001</b>	r = 0,628 s < 0,0001
<b>Korngrößenfraktionen</b>							
<b>&lt; 2 µm</b>	r = -0,500 s = 0,0012	r = -0,312 s = 0,0134	r = -0,579 s < 0,0001	r = -0,640 s < 0,0001	r = -0,679 s < 0,0001	r = -0,677 s < 0,0001	r = -0,651 s < 0,0001
<b>2-20 µm</b>	r = -0,555 s < 0,0002	r = -0,383 s < 0,0021	r = -0,626 s < 0,0001	<b>r = -0,693</b> <b>s &lt; 0,0001</b>	<b>r = -0,723</b> <b>s &lt; 0,0001</b>	<b>r = -0,733</b> <b>s &lt; 0,0001</b>	r = -0,672 s < 0,0001
<b>20 – 40 µm</b>	r = -0,570 s = 0,0002	r = -0,359 s = 0,0042	--	r = -0,320, s = 0,0112	r = -0,255 s = 0,0455	r = -0,305 s = 0,0170	--
<b>40-63 µm</b>	r = 0,432 s < 0,0061	--	r = 0,542 s < 0,0001	r = 0,544 s < 0,0001	r = 0,615 s < 0,0001	r = 0,620 s < 0,0001	r = 0,597 s < 0,0001
<b>63-125 µm</b>	r = 0,681 s < 0,0001	r = 0,409 s = 0,0011	r = 0,534 s < 0,0001	r = 0,656 s < 0,0001	r = 0,658 s < 0,0001	r = 0,675 s < 0,0001	r = 0,583 s < 0,0001

n = je nach Parameter zwischen 54 – 65, **Grau und fett**: Korrelationen mit Relevanz

### Abfluss

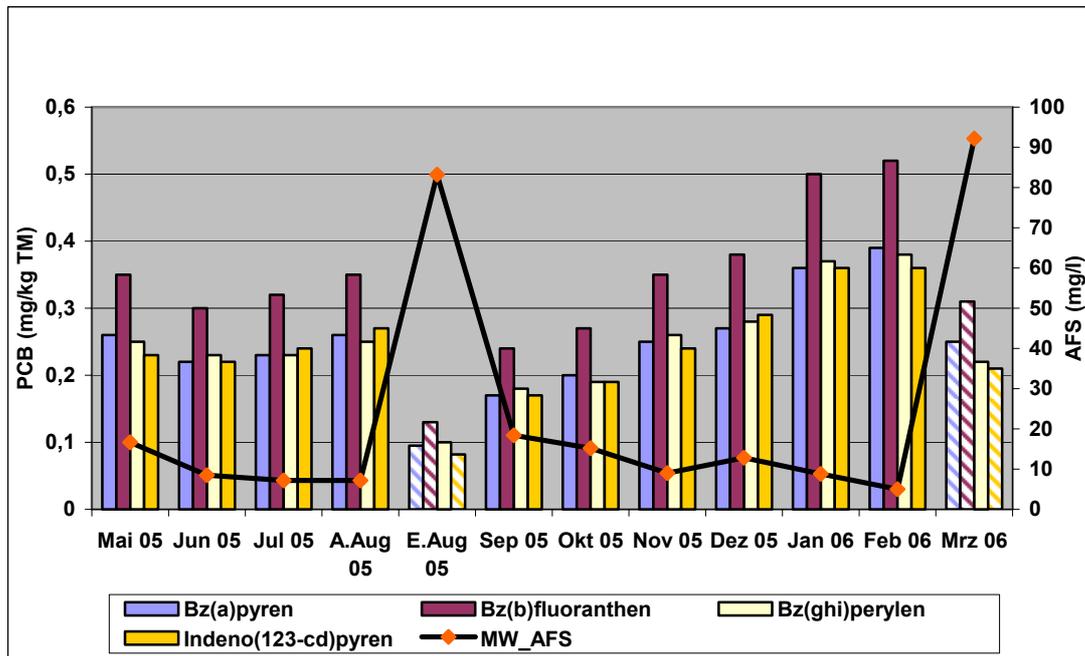
Für PAK-Gehalte und den relativen Gewässerabfluss ergaben sich keine signifikanten Korrelationen. Situationen mit erhöhtem Abfluss wirken jedoch absenkend auf die PAK-Gehalte des Schwebstoffes. Dieser absenkende Einfluss ist, trotz fehlender Signifikanz, am dargestellten Beispiel (Rhein/Bimmen) bei den erhöhten Abflüssen (Ende August 05) gut zu erkennen (Abb. 4.2.3-1)



**Abb. 4.2.3-1: Konzentrationsverlauf von PAK im Schwebstoff im Vergleich zum Abfluss an der Messstelle Bimmen (Rhein).** A. Aug. = Anfang August; E. Aug. = Ende August. Probenahmen mit erhöhten Abflüssen wurden schraffiert. Keine signifikanten Korrelationen zwischen PAK-Konzentrationen und Abfluss

### Abfiltrierbare Stoffe (AFS)

Es ergaben sich keine signifikanten Korrelationen zwischen PAK-Konzentrationen und AFS-Gehalt. An einzelnen Messstellen lassen sich Zusammenhänge zwischen steigenden AFS-Gehalten und sinkenden PAK-Konzentrationen feststellen (Abb. 4.2.3-2). Es dürfte sich um Verdünnungseffekte durch den Eintrag von niedrig belasteten Feinsedimenten bei erhöhten Abflüssen handeln.

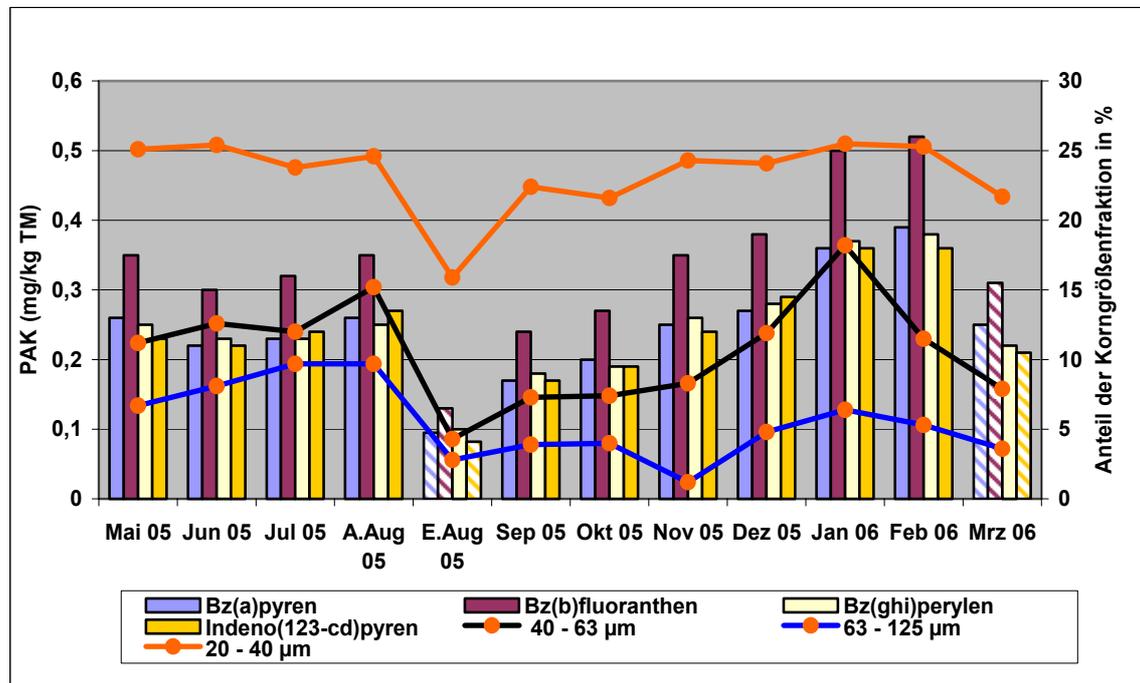


**Abb. 4.2.3-2: PAK im Schwebstoff und Gehalt an abfiltrierbaren Stoffen (AFS) im Wasser an der Messstelle Bad Honnef (Rhein).** A.Aug. = Anfang August; E. Aug. = Ende August. Probenahmen mit erhöhten Abflüssen wurden schraffiert. Stat. Kenngrößen: Bz(a)pyren:  $r = -0,50$ ;  $s = 0,1$ ; Bz(b)fluoranthen:  $r = -0,57$ ;  $s = 0,05$ ; Benzo(ghi)perylene:  $r = -0,59$ ;  $s = 0,04$ ; Indeno(123-cd)pyren:  $r = -0,62$ ;  $s = 0,03$

### Korngrößenverteilung

Auch für PAK im Schwebstoff und der Korngrößenverteilung sind signifikante Korrelationen nachweisbar (Tab. 4.2.3-3). Die Korrelationskoeffizienten sind i.d.R. deutlich kleiner als bei den PCB (vgl. Kap. 4.2.1). Nur die negativen Korrelationen der höher kondensierten PAK mit der Fraktion 2-20  $\mu\text{m}$  erreichen das Relevanzniveau.

An einzelnen Messstellen sind die positiven Korrelationen der PAK-Belastung mit den größeren Fraktionen deutlich enger und sind am Beispiel der Messstelle Bad Honnef/ Rhein in Abb. 4.2.3-3 dargestellt.



**Abb. 4.2.3-3: PAK -Gehalte im Schwebstoff und Korngrößenverteilung an der Messstelle Bad Honnef / Rhein** A.Aug. = Anfang August; E. Aug. = Ende August . Probenahmen mit erhöhten Abflüssen wurden schraffiert. Statistische Kenngrößen :

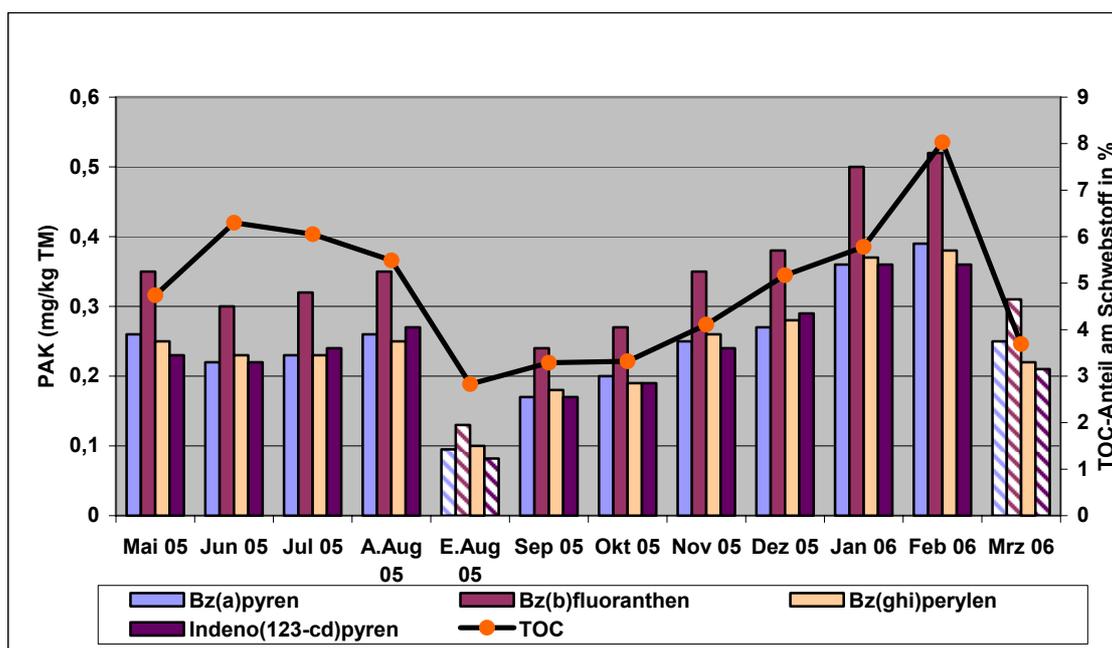
KGV	Bz(a)pyren	Bz(b)fluoranthen	Bz(ghi)perylene	Indeno(123-d)pyren
2 – 20 µm	r= -0,74 s= 0,006	r= -0,74 s= 0,006	r= -0,72 s= 0,008	r= -0,80 s= 0,002
20 – 40 µm	r= 0,77 s= 0,0035	r= 0,80 s= 0,002	r= 0,80 s= 0,002	r= 0,82 s= 0,001
40 – 63 µm	r= 0,72 s= 0,009	r= 0,75 s= 0,005	r= 0,75 s= 0,005	r= 0,81 s= 0,001
63 – 125 µm	r= 0,3 s= 0,38	r= 0,3 s= 0,36	r= 0,27 s= 0,41	r= 0,39 s= 0,24

Für prioritäre Metalle (vgl. Kap. 4.1.3) und PCB (vgl. Kap. 4.2.1) wurden Korrelationen mit den Korngrößenverteilungen und Absenkungseffekte auf die Konzentrationen bei erhöhten Abflüssen beobachtet. Für die Metalle wurden die Effekte auf den vermehrten Eintrag von gering belasteten feinkörnigen Sedimenten bei Hochwassersituationen zurückgeführt.

Für die höher kondensierte PAK können ähnliche Zusammenhänge vermutet werden, lassen sich aber nicht absichern, da nicht genügend Ergebnisse oberhalb der Bestimmungsgrenze in der Originalprobe und in der filtrierten Probe vorlagen.

## TOC

Für alle prioritären PAK ergaben sich signifikante positive Korrelationen mit den TOC-Gehalten des Schwebstoffes, die für Naphthalin, Benzo(a)pyren und Benzo(ghi)perylen das Relevanzniveau von  $r = 0,7$  erreichen. Diese engen Korrelationen sind in Abb. 4.2.3-4 am Beispiel der Messstation Bad Honnef (Rhein) dargestellt.



**Abb. 4.2.3-4: Konzentrationen der PAK und prozentuale TOC-Anteile am Schwebstoff an der Station Bad Honnef (Rhein).** A. Aug. = Anfang August; E. Aug. = Ende August. Probenahmen mit erhöhten Abflüssen wurden schraffiert. Stat. Kenngrößen: Bz(a)pyren:  $r = 0,77$   $s = 0,003$ ; Bz(b)fluoranthen:  $r = 0,78$   $s = 0,003$ ; Benzo(ghi)perylen:  $r = 0,79$   $s = 0,002$ ; Indenopyren:  $r = 0,80$   $s = 0,002$

## Einfluss unterschiedlicher Probenahmetechniken auf die PAK-Konzentrationen im Schwebstoff

Für die Untersuchung der Probenahmeeffekte auf die PAK-Konzentrationen dienten die Ergebnisse vierwöchiger Sedimentationen und jeweils einer Zentrifugation am Ende des Sedimentationszeitraumes.

Der Vergleich der PAK-Konzentrationen aus Sedimentation und Zentrifugation an der Station Bimmen zeigte eine Tendenz zu höheren PAK-Konzentrationen in den durch Zentrifugation gewonnenen Schwebstoffen (Abb. 4.2.3-5, Tab. 4.2.3-4).

**Tab. 4.2.3-4: Mittelwerte der PAK-Konzentrationen im Schwebstoff. Vergleich der Konzentrationen in Schwebstoffen aus Sedimentation und Zentrifugation**

	Fraktion 40-63 µm	Fraktion 63-125 µm	Naphthalin	Anthracen	Fluoranthen	Bz-a-pyren	Bz-b-fluoranthen	Benzo(ghi)perylen	Indeno-123-p.
Zentrifugation	8,5 %	4,6 %	0,32	0,12	0,73	0,35	0,51	0,35	0,32
Sedimentation	15,1%	11,3 %	0,27	0,13	0,85	0,42	0,59	0,39	0,36

Statistisch signifikant höhere Konzentrationen im durch Zentrifugation gewonnenen Schwebstoff wurden lediglich für Benzo(a)pyren und Benzo(B)fluoranthen nachgewiesen. (Tab. 4.2.3.-5)

**Tab. 4.2.3-5: PAK-Konzentrationen in zentrifugierten und sedimentierten Schwebstoffen, t-Test, n = 10**

	Naphthalin	Fluoranthen	Phenanthren	Anthracen	Benzo(a)pyren	Pyren
$t_{krit}$ :	2,447	2,262	2,262	2,262	<b>2,262</b>	2,262
$t$	-1,57	1,87	-0,38	0,13	<b>2,62</b>	1,40
Signifikante Differenz ?	nein	nein	nein	nein	<b>ja</b>	nein
	Benzo(b) fluoranthen	Chrysen	Benzo(ghi)perylen	Indeno(123-cd)pyren		SumPAK EPA
$t_{krit}$ :	<b>2,262</b>	2,262	2,262	2,262		2,262
$t$	<b>2,265</b>	2,11	2,11	1,66		1,28
Signifikante Differenz ?	<b>ja</b>	nein	nein	nein		nein

Nullhypothese:  $H_0: \mu = \mu_0 = 0$ ; Alternativhypothese :  $H_1: \mu \neq \mu_0$ , Signif.-Niveau: 5%

Aus dem Vergleich verschiedener Schwebstoffgewinnungsmethoden lässt sich ableiten, dass für ein Monitoring von PAK das Probenahmeverfahren einheitlich festzulegen ist, um methodisch bedingte Konzentrationsunterschiede zu vermeiden.

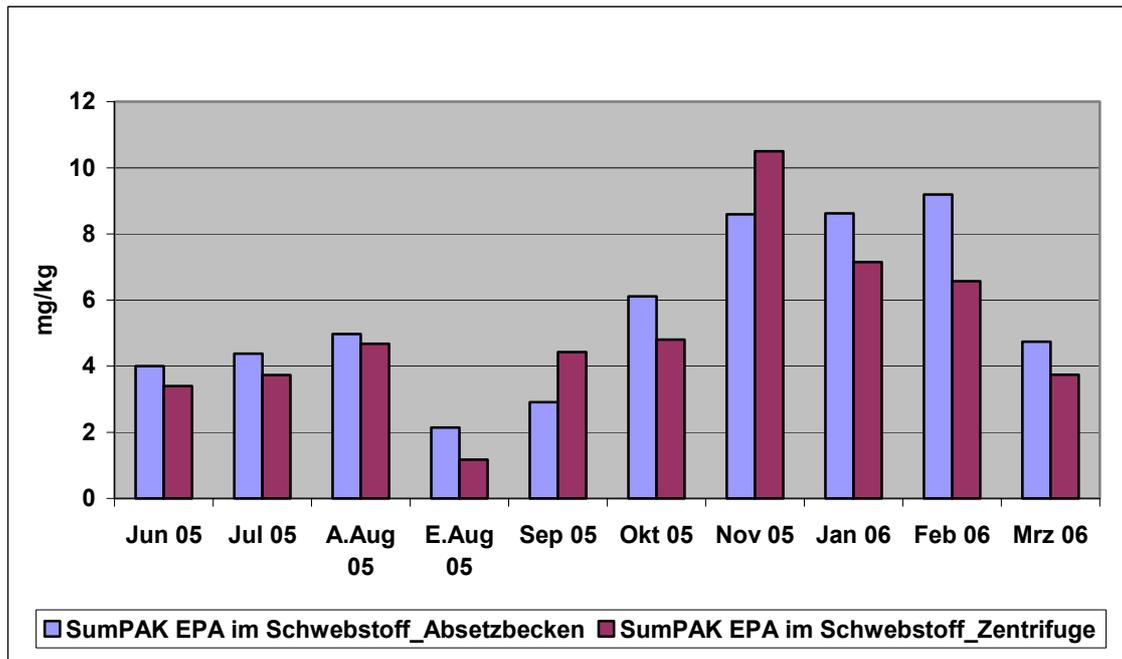


Abb. 4.2.3-5: Vergleich der Summe der 16 PAK nach US-EPA im Schwebstoff bei Anwendung verschiedener Probenahmetechniken

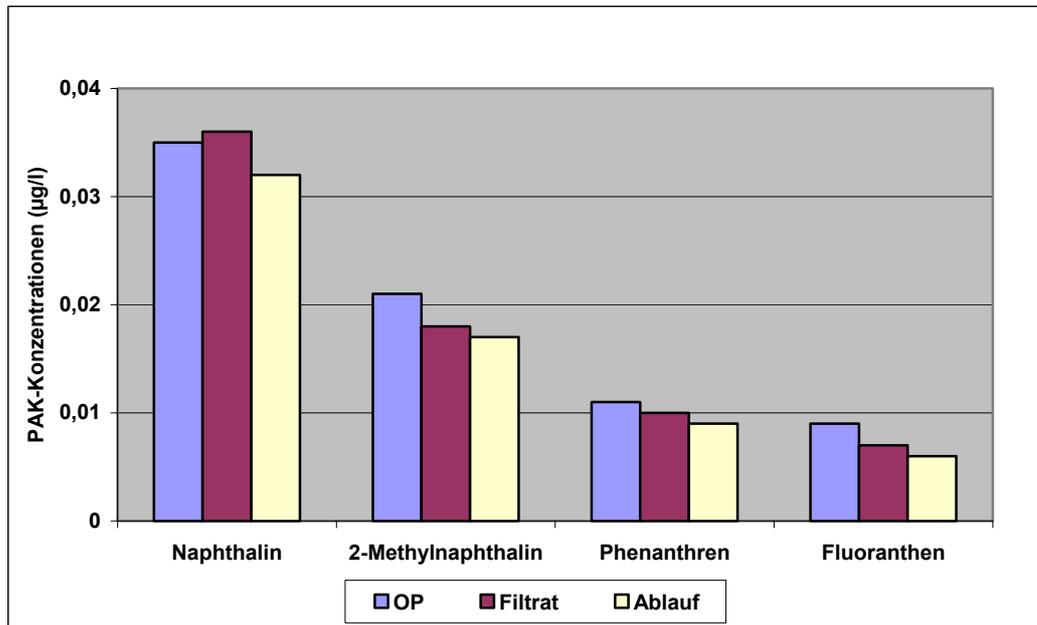
#### 4.2.3.2 PAK-Konzentrationen in Originalprobe und Filtrat

In Originalprobe und Filtrat wurden nur die niedrig kondensierten PAK (Naphthalin, 2-Methylnaphthalin, Phenantren und Fluoranthen) regelmäßig im Wasser nachgewiesen. Für höher kondensierte PAK gelang der Nachweis in der Wasserphase häufig nicht. Daher wurden nur die drei Messstellen Bimmen (Rhein), Wesel (Lippe) und Dinslaken (Emscher) regelmäßig untersucht. In Tab. 4.2.3-6 sind die Spannweiten der Messergebnisse zusammengestellt, wobei in den meisten Fällen die Konzentrationen unter oder nahe der Bestimmungsgrenze lagen.

**Tab. 4.2.3-6: Regionale Belastungen von ausgewählten PAK im Originalprobe an drei untersuchten Messstellen (BG = 5 ng/l)**

	<b>Bimmen, Rhein</b>	<b>Dinslaken, Emscher</b>	<b>Wesel, Lippe</b>
	(ng/l)		
<b>Naphthalin</b>	<5 – 15	14 – 35	10 – 29
<b>Anthracen</b>	<5 – 8	<5 – 6	<5
<b>Fluoranthen</b>	<5-27	9 – 54	8 – 34
<b>Phenanthren</b>	8 – 14	11 – 59	8 – 31
<b>Pyren</b>	<5-26	28 – 36	<5 – 25
<b>Benzo(b)fluoranthen</b>	<5 – 17	<5 – 14	<5 – 19
<b>Benzo(a)pyren</b>	<5 – 11	<5 – 8	<5 – 12
<b>Benzo(ghi)perylen</b>	<5 – 9	<5	<5 – 10
<b>Indeno(1,2,3cd)pyren</b>	<5 – 9	<5	<5 – 11

Bei vier Messreihen wurden zusätzlich die PAK-Konzentrationen im Filtrat und im Zentrifugenablauf untersucht. Ein regelmäßiger Nachweis gelang nur für Naphthalin, 2-Methylnaphthalin, Phenanthren und Fluoranthen. Die Messergebnisse im Filtrat und im Zentrifugenablauf lagen, wie bei der Originalprobe, häufig im Bereich der Bestimmungsgrenze (Abb. 4.2.3-6).



**Abb. 4.2.3-6: Gelöste PAK-Konzentrationen von PAK-Vertretern mit niedrigem  $\log K_{ow}$  in Originalprobe, Zentrifugenablauf und Filtrat von der Messstelle Dinslaken / Emscher**

### **Verteilung der PAK-Belastung auf Wasser- und Feststoffphase**

Mit den Daten der höchstbelasteten Messstelle (Emscher) wurde versucht, die Verteilung der PAK-Belastung auf Wasser- und Feststoffphase zu bestimmen. Allerdings wird die Zusammensetzung an der Emschermündung stark durch die Mündungskläranlage beeinflusst und stellt somit einen Sonderfall dar.

Die Emscherdaten bestätigen den Trend der PAK, sich mit steigender Kondensierung (gleichzeitig steigender  $\log K_{ow}$ ) stärker an die Schwebstoffe anzulagern (Abb. 4.2.3-7). Die Konzentrationen der vier im Wasser nachweisbaren niedrig kondensierten PAK und der rechnerisch ermittelte Anteil der partikelgebundenen PAK sind in Tab. 4.2.3-7 zusammengestellt. Für die höher kondensierten PAK war die Bestimmung der gelöst vorliegenden Anteile auch an einer im Schwebstoff deutlich belasteten Messstelle nicht möglich.

Tab. 4.2.3-7: Verteilung der im Wasser nachweisbaren PAK auf Wasser- und Schwebstoffphase

	PAK-Gehalt im Schwebstoff(mg/kg)	Gemessene Gesamtbelastung der Wasserprobe (ng/l)	Berechnetes partikulär gebundenes PAK in der Wasserprobe (ng/l)	Partikulär gebundener PAK Anteil (%)	log K <sub>ow</sub>
Naphthalin	1,8	35	3,1	9%	3,36
2-Methylnaphthalin	3	21	5,2	25%	4,0
Phenanthren	1,6	11	2,8	25%	4,57
Fluoranthen	1,9	9	3,3	37%	5,02

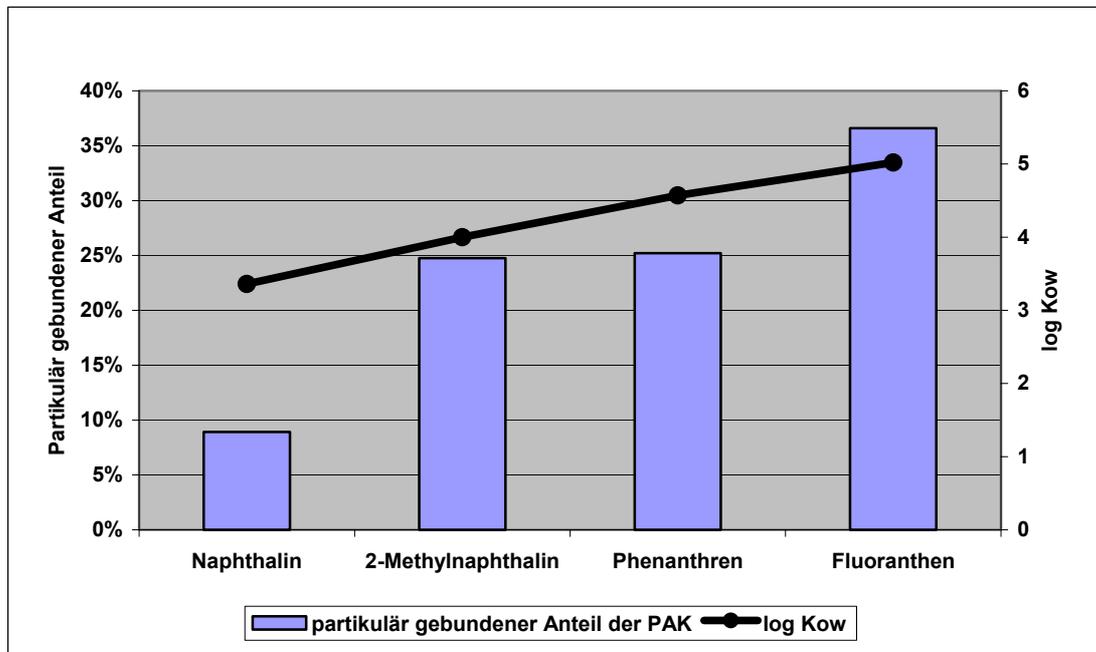


Abb. 4.2.3-7: Partikulär gebundene Anteile der im Wasser nachweisbaren PAK an der Messstelle Dinslaken / Emscher und der jeweils dazugehörige log K<sub>ow</sub>

#### 4.2.3.3 PAK-Sonderuntersuchung (Emscher vor Mündungskläranlage)

Zur Ermittlung der Phasenverteilung wurde eine Sonderuntersuchung in der hoch mit PAK kontaminierten Emscher vor der Mündungskläranlage, d.h. in einem Abwassergemisch, durchgeführt. Untersucht wurden Originalprobe, Filtrat und der Filterrückstand. Die entnommene Probe wurde homogenisiert und jeweils fünf Teilproben parallel analysiert.

Abb. 4.2.3-8 zeigt das Ergebnis der Untersuchungen für ausgewählte PAK. Erwartungsgemäß nimmt mit steigender Kondensierung der Anteil der PAK in der gelösten Phase ab. Für das gut wasserlösliche Naphthalin gibt es keine signifikanten Konzentrationsunterschiede zwischen Originalprobe und filtrierter Probe. Naphthalin lag nahezu vollständig gelöst vor.

Mit steigendem Kondensationsgrad der PAK sinken die Konzentrationen in der Originalprobe und fallen im Filtrat unter die Bestimmungsgrenze, gleichzeitig steigen die Konzentrationen im Filterrückstand an.

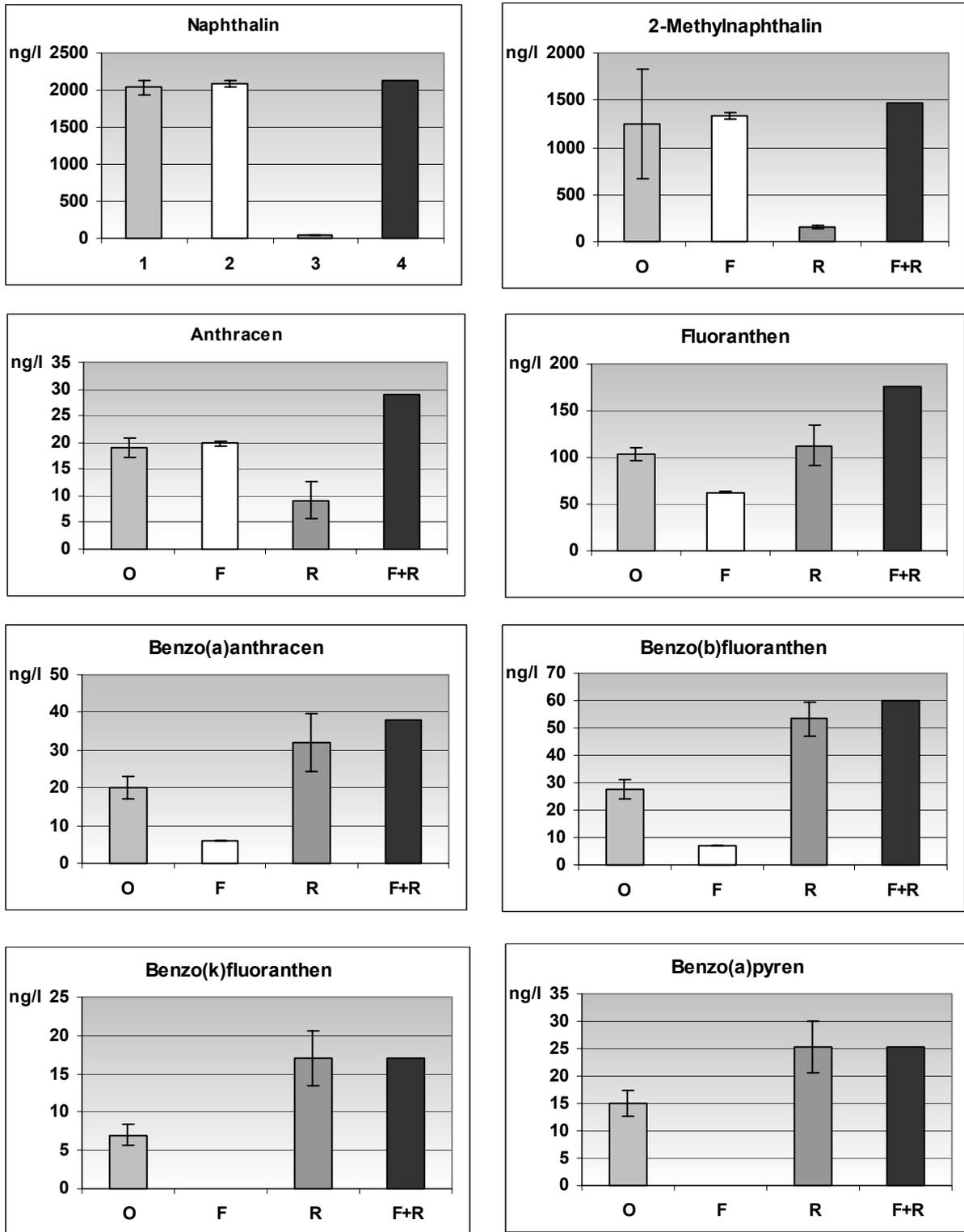
Die im Filterrückstand gefundenen PAK-Konzentrationen übersteigen bei den höher kondensierten PAK signifikant die in der Originalprobe ermittelten PAK-Werte, da die partikulär gebundenen PAK durch das Extraktionsverfahren nur unvollständig aus der Originalprobe extrahiert werden können. Frühere Untersuchungen des LUA zeigten, dass nur etwa 40 – 60 % des partikulär gebundenen Anteils bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion mit n-Hexan gemäß EN ISO 17993 erfasst werden. Die Massenbilanz (Filterrückstand + Filtrat = Originalprobe) geht somit (methodisch bedingt) nicht auf.

Die Ergebnisse der Sonderbeprobung zeigten die Problematik der Analytik der PAK. Für die niedrig kondensierten PAK repräsentieren die in der Originalprobe bzw. im Filtrat ermittelten Konzentrationen annähernd den realen Gesamtgehalt. Anhand der Analyse im Schwebstoff werden die Belastungen mit den niedrig kondensierten PAK deutlich unterschätzt.

Für höher kondensierte PAK wurden nur bei erheblichen Belastungen und größeren AFS-Gehalten Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze ge-

funden. Es besteht zudem das Problem der unvollständigen Extraktion der partikulär gebundenen Anteile aus der Originalprobe, so dass Minderbefunde nicht zu vermeiden sind (Abb. 4.2.3-8).

Es ist nicht auszuschließen, dass vorliegende Belastungen mit höher kondensierten PAK bei der Analyse der Originalprobe übersehen werden. Zur Vereinheitlichung und Vergleichbarkeit von PAK-Untersuchungen zur Gewässerbeurteilung nach WRRL ist es notwendig, verbindliche Konventionen über die zu verwendenden Extraktions- und Analytikmethoden zu vereinbaren.



**Abb. 4.2.3-8: Verteilung von PAK zwischen der gelösten und partikulär geb. Phase**

O = Originalprobe, F = Filtrierte Probe, R = Filtrerrückstand, Aufarbeitung nach DIN 38414-23, Teil B

F+R 0 Summe der Massenkonzentration filtrierte Probe und Filtrerrückstand

Mittelwerte mit Standardabweichung von fünf parallel untersuchten Teilproben

#### 4.2.4 Polare Herbizide (Isoproturon und Diuron)

Isoproturon und Diuron haben einen niedrigen Oktanol - Wasser-Verteilungskoeffizienten und sind daher gut wasserlöslich (Tab. 4.2.4-1). Isoproturon wird als selektives Vor- und Nachlaufherbizid mit Einsatzschwerpunkt im Getreideanbau angewandt. Diuron wird als Totalherbizid, z. B. auf Verkehrsflächen, eingesetzt. Beide Substanzen sind mittlerweile in der Anwendung beschränkt.

**Tab 4.2.4-1: n-Oktanol - Wasser-Verteilungskoeffizienten und Wasserlöslichkeit von Isoproturon und Diuron (RIPPEN 1987)**

	log K <sub>ow</sub>	Wasserlöslichkeit (mg/l)
<b>Isoproturon</b>	2,5	65
<b>Diuron</b>	2,82	42

Aus methodischen Gründen konnte keine Untersuchung der unbehandelten Originalprobe mittels der HPLC erfolgen, da die Proben vor der Analyse zentrifugiert werden müssen, um Verstopfungen in der HPLC-Anlage zu vermeiden. Neben der zentrifugierten Wasserprobe wurden im Rahmen dieses Vorhabens auch die Konzentrationen in der filtrierten Wasserprobe untersucht.

Isoproturon bzw. Diuron konnten nur bei wenigen Probenahmen in der Anwendungsperiode der Stoffe (Isoproturon : Getreideherbizid, Herbst, Frühjahr; Diuron : Totalherbizid, Vegetationsperiode) nachgewiesen werden.

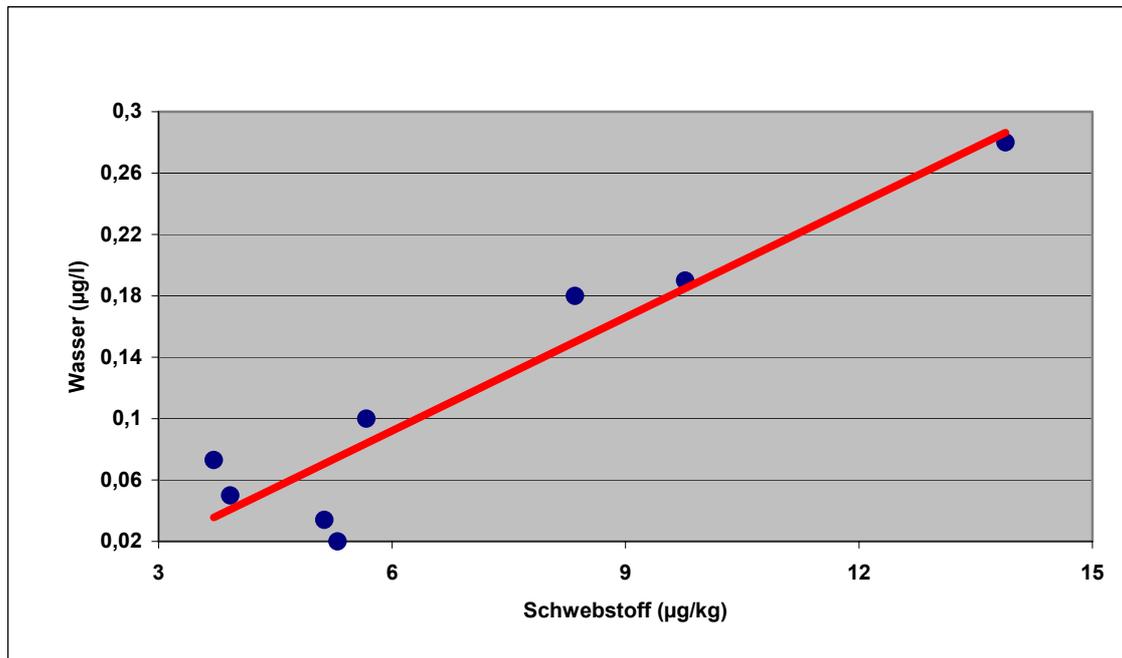
Bei den Probenahmen, bei denen Isoproturon bzw. Diuron im Wasser nachweisbar waren, wurde auch der abzentrifugierte Schwebstoff extrahiert und die hier gebundenen Konzentrationen analysiert. Die Qualitätssicherung der Ergebnisse erfolgte über die Ermittlung der Wiederfindungsrate (deuterierter Standard). Aus den Analyseergebnissen wurde der partikelgebundene Anteil der Herbizidbelastung der Wasserprobe errechnet. Die Analysen- und Berechnungsergebnisse für Isoproturon sind in Tab. 4.2.4-2 zusammengestellt.

Bei drei Proben mit positiven Befunden wurde zusätzlich auch das Filtrat untersucht. In allen Fällen stimmten erwartungsgemäß die Konzentrationen in der filtrierten und zentrifugierten Wasserprobe überein. Aus den Analyseergebnissen lässt sich für Isoproturon ein vernachlässigbarer partikelgebundener Anteil von unter 0,5 % berechnen.

**Tab. 4.2.4-2: Konzentrationen von Isoproturon in Wasser und Schwebstoff**

Messstelle	Konzentration Schwebstoff (µg/kg)	AFS mg/l	Konzentration Originalprobe (µg/l)	partikelgebundener Anteil (%)
Bimmen-Rhein	8,35	20,5	0,18	0,11
Bimmen-Rhein	3,92	21,2	0,05	0,09
Neuss-Erft	5,13	26	0,03	0,24
Neuss-Erft	5,30	17,6	0,02	0,40
Wesel-Lippe	3,71	18,7	0,07	0,07
Wesel-Lippe	5,67	9	0,10	0,04
Wesel-Lippe	13,88	12,6	0,28	0,05
Wesel-Lippe	9,77	20	0,19	0,06

Abb. 4.2.4-1 zeigt die Korrelation der Konzentrationen von Isoproturon in Wasser und Schwebstoff. Diese Korrelation der Ergebnisse wird im Bereich der Bestimmungsgrenze durch die analytischen Streuungen wesentlich schlechter.



**Abb. 4.2.4-1: Korrelation der Konzentrationen von Isoproturon in Wasser und Schwebstoff**

Eine Zusammenstellung der Analysenergebnisse der Konzentrationen von Diuron in Wasser und Schwebstoff, der Gehalte an abfiltrierbaren Stoffen sowie der rechnerisch ermittelte Anteil des partikelgebundenen Diuron findet sich in Tab. 4.2.4-3.

Aus den Analysenergebnissen lässt sich ein partikelgebundener Anteil der Diurongehalte von unter 1,0 % ableiten, der somit ebenfalls vernachlässigbar ist. Isoproturon und Diuron liegen fast zu 100% im Wasser gelöst vor. Für eine effektive Überwachung der Konzentrationen dieser Stoffe ist die Untersuchung der Konzentrationen in der (methodisch bedingt abzentrifugierten) Originalprobe die beste Methode.

Tab. 4.2.4-3: Konzentrationen von Diuron in Wasser und Schwebstoff

Messstelle	Konzentration Schwebstoff (µg/kg)	AFS mg/l	Konzentration Originalprobe (µg/l)	partikelgebundener Anteil (%)
Bimmen-Rhein	12,12	11	0,03	0,27%
Bimmen-Rhein	6,64	24,6	0,02	0,56%
Bimmen-Rhein	12,15	21,2	0,04	0,34%
Neuss Erft	15,18	26	0,06	0,41%
Neuss Erft	23,70	17,6	0,04	0,89%
Neuss-Erft	22,65	25	0,08	0,46%
Wesel-Lippe	19,02	18,7	0,06	0,42%
Wesel-Lippe	36,47	12,6	0,04	0,86%
Wesel-Lippe	37,40	20	0,16	0,27%

## **5 Monitoring der Gewässerqualität nach der EU-WRRL Konsequenzen der Wahl der Untersuchungsmatrix für die Bewertungsmöglichkeiten der Gewässerbelastung mit prioritären Stoffen**

Aus der derzeit EU-weit erfolgenden Festlegung von Qualitätsnormen für die prioritären Stoffe und der jeweils zu untersuchende Matrix ergeben sich Konsequenzen für die zukünftige Gewässerüberwachung. Mit der für viele Stoffe notwendig gewordenen Umstellung der Untersuchungsmatrix erlangt die Frage nach der Validität der derzeitigen Belastungseinschätzung und der Kompatibilität mit der zukünftigen Umweltüberwachung eine hohe Priorität.

Anhand der Ergebnisse des unter den routinemäßigen Bedingungen der Gewässerüberwachung durchgeführten Vorhabens können für die untersuchten Schadstoffgruppen auf einige dieser Fragen bereits Antworten gefunden werden.

### **5.1 Schwermetalle**

Bei der bisherigen Gewässerüberwachung wurden die Metallkonzentrationen im Schwebstoff oder in der unfiltrierten Wasserprobe erfasst. Die dafür erforderlichen Analyseverfahren sind etabliert. Zur Belastungsbewertung steht eine sehr umfangreiche Datenbasis zur Verfügung. Neben den vier prioritären Metallen Blei, Cadmium, Nickel und Quecksilber wurden routinemäßig Chrom, Zink, Kupfer und häufig auch weitere Metalle untersucht.

Nach der EU-WRRL sollen nunmehr die gelöst vorliegenden Anteile der prioritären Schwermetalle mit aus toxikologischen Daten abgeleiteten und EU-weit einheitlichen Qualitätsnormen verglichen werden.

Untersuchungen von CARPENTER & HUGGETT (1984) im Susquehanna River (Chesapeake Bay) zeigten für Kupfer, Nickel und Zink eine im Jahresverlauf stark schwankende Verteilung der Schwermetalle auf die gelöste und partikulär gebundene Phase. Es lagen, je nach Metall und Jahreszeit, 50 - 90 % der Me-

tallmengen in partikulär gebunden vor. Ähnliche Befunde wurden auch im Rahmen dieses Vorhabens für die untersuchten Metalle ermittelt.

Bei Vergleich von anthropogen belasteten und unbelasteten Flüssen ist für belastete Gewässer ein höherer Anteil an gelöst vorliegenden Schwermetallen zu erwarten (FÖRSTNER & SALOMONS 1984). Verschiedene Untersuchungen zeigen unterschiedliche Verteilungen der Schwermetalle in Abhängigkeit von physiko-chemischen Parametern: Nickel, Zink und Cadmium liegen bei natürlichen pH-Werten vorzugsweise in gelöster Form vor, während Blei und Kupfer eine starke Affinität zu den Schwebstoffen aufweisen (FÖRSTNER & PATCHINEELAM 1976).

Da viele Untersuchungen den Einfluss der chemisch-physikalischen Eigenschaften des Gewässers auf die Verteilung der Metalle zwischen gelöster und partikulärer Phase belegen, wurden derartige Zusammenhänge auch im Rahmen dieses Projektes untersucht und bewertet.

## **5.1.1 Einflüsse bei der Probenahme**

### **5.1.1.1 Adsorptionseffekte**

Für die Untersuchung der gelöst vorliegenden Metallanteile muss auf eine Probenkonservierung durch Ansäuerung verzichtet werden. Wie bereits im Ergebnisteil dargestellt, kann es, vor allem in Proben mit hohen AFS-Gehalten, schon in kurzer Zeit zu signifikanten Verlusten durch Adsorption an den Gefäßwänden kommen.

Bei einer erst im Labor erfolgenden Filtration der Probe, besteht die Gefahr von Minderbefunden, da durch eine zeitlich verzögerte Filtration Konzentrationsverluste nicht ausgeschlossen werden können. Um die Gefahr einer Fehlbeurteilung von Gewässerbelastungen zu verringern, empfiehlt sich für das Monitoring der gelösten prioritären Metalle die Filtration der Wasserproben unter standardisierten Bedingungen „Vor-Ort“ im unmittelbaren Anschluss an die Probenahme.

### **5.1.1.2 Korngrößeneffekte durch verschiedene Probenahmetechniken**

Bei Zentrifugation ist der prozentuale Anteil der Fraktionen  $< 20 \mu\text{m}$  signifikant höher als bei der Sedimentation. Die bevorzugte Anreicherung der Metallionen in den Feinkornfraktionen führt somit zu methodisch bedingten, statistisch signifikant höheren Konzentrationen der prioritären Metalle in den zentrifugierten Schwebstoffen.

Zur besseren Vergleich- und Bewertbarkeit der Ergebnisse von Schwebstoffuntersuchungen im Rahmen der EU-WRRL ergibt sich die Empfehlung, für die Schwebstoffgewinnung einheitliche Konventionen über die anzuwendende Probenahmetechnik vereinbaren.

### **5.1.3 Einflussfaktoren auf die Verteilung der Metalle zwischen gelöster und partikulär gebundener Phase**

Die Ergebnisse des Vorhabens zeigen, dass der nach WRRL zu bewertende Anteil der gelösten Fraktionen nicht nur durch die Höhe der Einträge sondern auch durch die jeweils vorliegenden chemisch-physikalischen Gewässerbedingungen geprägt wird.

Bei der Auswertung des Datenkollektives treten regelmäßig signifikante Korrelationen (nach Pearson) zwischen Beleitparametern und der rechnerisch ermittelten Metallverteilung auf die verschiedenen Matrizes auf (Tab. 5.1-1).

**Tab. 5.1-1: Signifikante Korrelationen zwischen den partikulär gebundenen Anteilen der Metallbelastungen und den Begleitparametern**

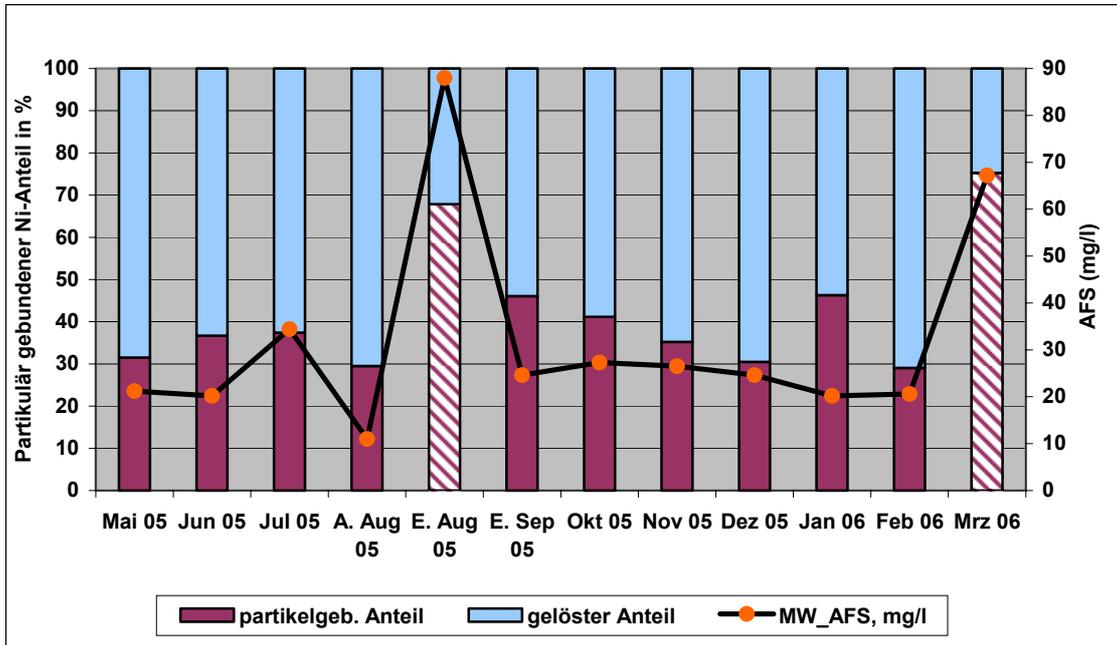
	PAR_Pb	PAR_Cd	PAR_Ni		PAR_Pb	PAR_Cd	PAR_Ni
<b>SS_P_TOC</b>	r = - 0,510 s <0,0001	r = - 0,540 s <0,0001	r = - 0,481 s <0,0001	<b>AFS</b>	--	r = 0,504 s <0,0001	r = 0,570 s <0,0001
<b>Leitfähigkeit</b>	r = - 0,484 s <0,0001	r = - 0,408 s = 0,0009	r = - 0,318 s = 0,0110	<b>Fraktion</b>			
<b>Chlorid</b>	r = - 0,540 s <0,0001	r = - 0,535 s <0,0001	r = - 0,440 s = 0,0002	<b>&lt; 2 µm</b>	r = 0,472 s <0,0001	r = 0,411 s = 0,0007	r = 0,494 s < 0,0001
<b>Ca</b>	r = - 0,452 s = 0,00021	r = - 0,450 s = 0,0002	r = - 0,341 s = 0,0055	<b>2-20 µm</b>	r = 0,455 s = 0,0002	r = 0,382 s = 0,0018	r = 0,409 s = 0,0008
<b>Mg</b>	r = - 0,471 s <0,0001	r = - 0,264 s = 0,0334	--	<b>20-40 µm</b>	r = 0,309 s = 0,0129	r = 0,356 s = 0,0039	--
<b>K</b>	r = - 0,532 s <0,0001	r = - 0,265 s = 0,0334	--	<b>40-63 µm</b>	r = -0,324 s = 0,0090	--	r = -0,320 s = 0,0100
<b>Na</b>	r = - 0,537 s <0,0001	r = - 0,531 s <0,0001	r = - 0,432 s = 0,0003	<b>63-125 µm</b>	r = -0,544 s <0,0001	r = -0,452 s <0,0002	r = -0,436 s = 0,0004

n = je nach Parameter zwischen 54 – 65, AFS = Abfiltrierbare Stoffe,  
SS\_P\_TOC = Kohlenstoffanteil (gesamt) im Schwebstoff in %

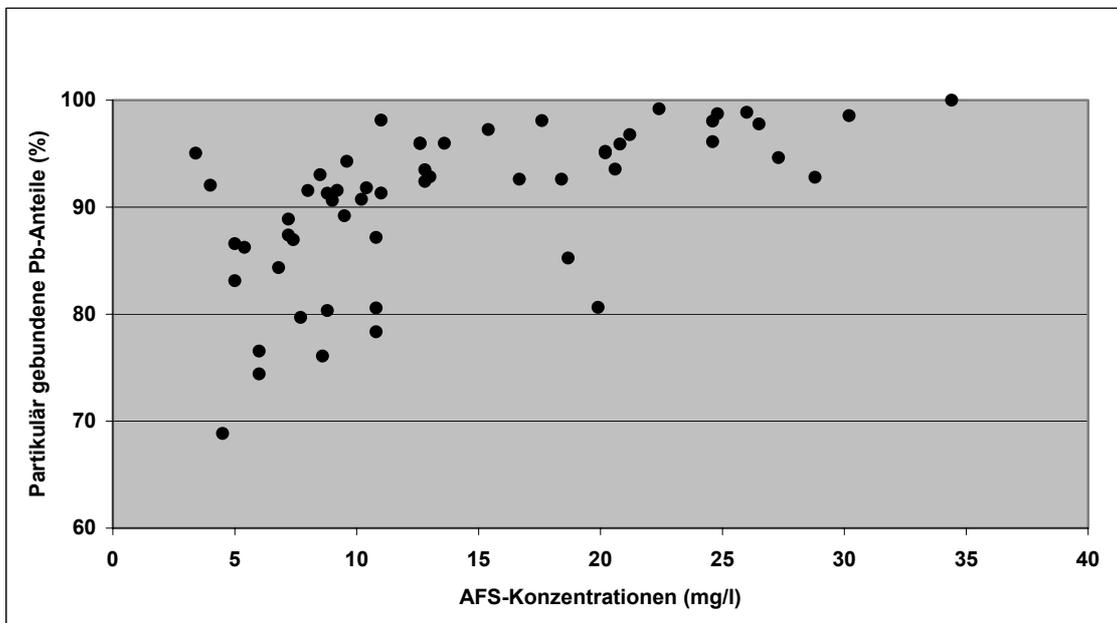
### 5.1.3.1 Angebot an abfiltrierbaren Stoffen (AFS)

Die Menge an AFS kann als Anhaltspunkt für das Angebot an Bindungsplätzen (Oberflächen) für gelöst vorliegende Ionen dienen. Normalerweise zu großen Anteilen gelöst vorliegende Metalle wie Nickel und Cadmium gehen mit zunehmendem Angebot an (feinkörnigem) Schwebstoff in erheblichem Umfang partikuläre Bindungen ein (Abb. 5.1-2). Die engen Beziehungen zwischen Schwebstoffangebot und den in der Schwebstoffphase gebundenen Metallanteilen lassen sich für das gesamte Datenkollektiv belegen (Abb. 5.1-3 bis -5).

Die absenkenden Effekte steigender AFS-Konzentrationen auf die gelöst vorliegenden Anteile der prioritären Schwermetalle sollten bei der zukünftigen Bewertung des Gewässerzustandes berücksichtigt werden. Daher sollte die Erfassung der vorliegenden AFS-Menge in die zukünftigen Programme zum Monitoring prioritärer Schwermetalle aufgenommen werden.



**Abb. 5.1-1: Partikelgebundener und gelöster Nickelanteil im Vergleich zum Gehalt der abfiltrierbaren Stoffe an der Station Bimmen (Rhein).** A.Aug. = Anfang August; E. Aug. = Ende August. Probenahmen mit erhöhten Abflüssen wurden schraffiert. Stat. Kenngrößen :  $r = 0,94$ ;  $s < 0,0001$



**Abb. 5.1-2: Partikelgebundene Anteile der Bleigehalte in Abhängigkeit zum Angebot an abfiltrierbaren Stoffen (AFS) (Gesamtes Datenkollektiv)**

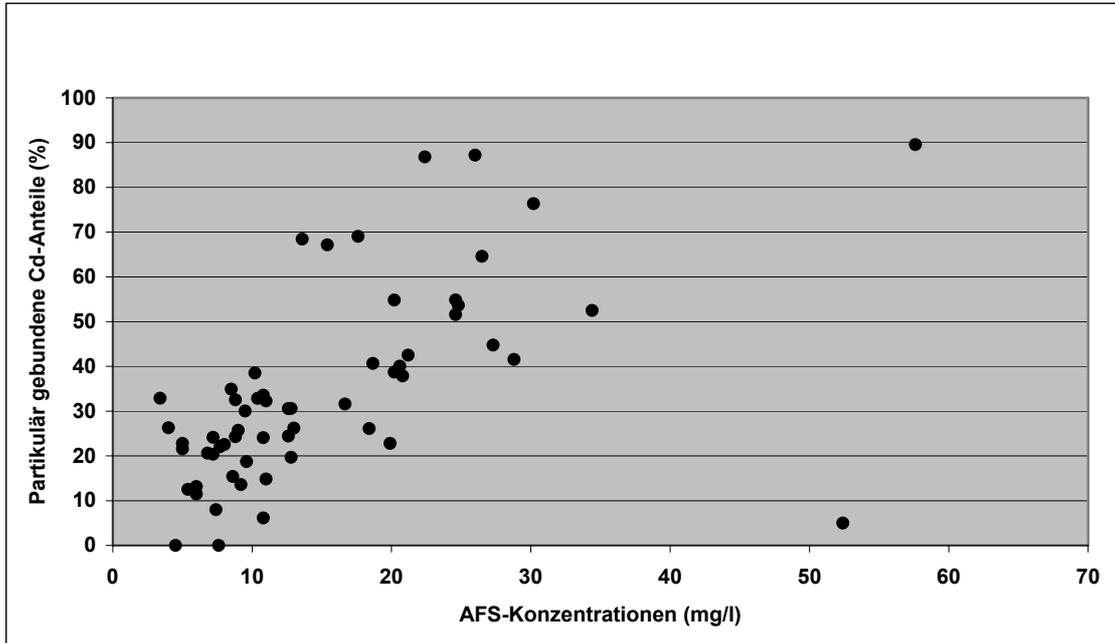


Abb. 5.1-3: Partikelgebundene Anteile der Cadmiumgehalte in Abhängigkeit zum Angebot an abfiltrierbaren Stoffen (AFS) (Gesamtes Datenkollektiv)

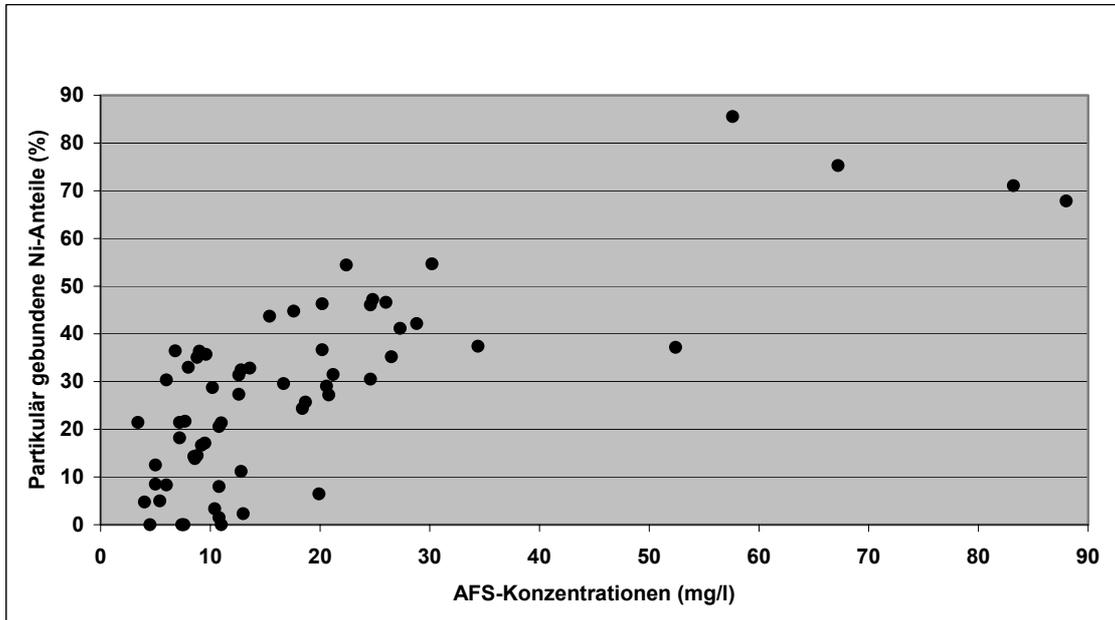


Abb. 5.1-4: Partikelgebundene Anteile der Nickelgehalte in Abhängigkeit zum Angebot an abfiltrierbaren Stoffen (AFS) (Gesamtes Datenkollektiv)

### **5.1.3.2 Eigenschaften der abfiltrierbaren Stoffe (AFS)**

#### **a) TOC-Gehalt**

Die statistische Auswertung zeigte für partikulär gebundenes Blei, Cadmium und Nickel signifikante positive Korrelationen mit dem TOC-Gehalt (%) der AFS. Diese Wechselwirkungen sind u.a. über Adsorptionsprozesse von gelösten Metallanteilen an aktive biologische Oberflächen (Zellwände) und durch intrazelluläre Aufnahme (Bioakkumulation) der Metalle durch Bakterien, Algen, usw. zu erklären.

#### **b) Korngröße**

Mit der Größe der Oberfläche der Partikel steigt auch deren Bindungskapazität für Metallionen. Das mit zunehmendem Schwebstoffgehalt einhergehende erhöhte Angebot an Bindungsstellen ist umso größer, je höher der Feinkornanteil des Schwebstoffs ist.

Diese Mechanismen werden durch die Ergebnisse der Pearson-Korrelationen bestätigt. Für die partikulär gebundenen Anteile von Blei, Cadmium und Nickel wurden signifikante positive Korrelationen zu den beiden kleinen Fraktionen (< 20 µm) und negative Korrelationen zu den großen Fraktionen (> 63 µm) nachgewiesen (s. Kap. 4.1.2.3.3).

### **5.1.3.3 Salzgehalt/konkurrierende Ionen**

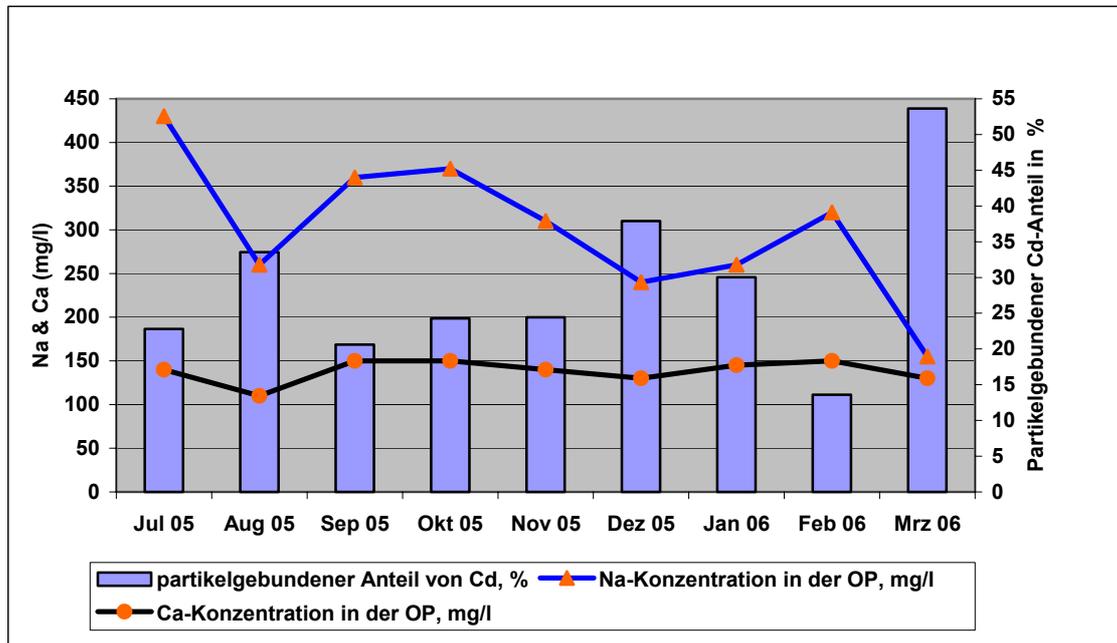
Für die partikulär gebundenen Metallanteile von Blei, Cadmium und Nickel wurden signifikante negative Korrelationen mit Leitfähigkeit, Chloridgehalt und den Konzentrationen von Calcium und Kalium nachgewiesen (s. Kap 4.1.2.2 ; 4.1.2.3.3). Enge Korrelationen finden sich zwischen den Alkali-bzw. Erdalkalitionen und den gelösten Konzentrationen von Cadmium und Nickel (Tab. 5.1-2).

**Tab. 5.1-2: Korrelationen der gelösten Anteile von Cadmium und Nickel mit den Konzentrationen von Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium**

<b>Alkali- metalle</b>	<b>FIL-Cd</b>	<b>FIL-Ni</b>	<b>Erdalkali- Metalle</b>	<b>FIL-Cd</b>	<b>FIL-Ni</b>
<b>K</b>	r = 0,351 s = 0,0041	r = 0,678 s <0,0001	<b>Ca</b>	r = 0,343 s = 0,0052	r = 0,343 s = 0,0052
<b>Na</b>	r = 0,409 s = 0,0007	r = 0,525 s <0,0001	<b>Mg</b>	--	r = 0,727 s <0,0001

Alkali- und Erdalkalimetalle konkurrieren mit den Metallionen um freie Bindungsplätze an den Schwebstoffpartikeln. Mit zunehmender Salinität kommt es daher insbesondere im Ästuarbereich zu steigenden Anteilen von gelösten Schwermetallen (GKSS 1997), da die Metallionen von den anderen Ionen von den Bindungsplätzen verdrängt werden.

Die Konkurrenzeffekte können in Situationen mit erhöhtem Abfluss durch Verdünnungseffekte verstärkt werden. Bei sinkenden Konzentrationen der konkurrierenden Ionen kommt es gleichzeitig zu einem steigenden Angebot an Bindungsplätzen. Die negativen Korrelationen zwischen den Natrium- und Calciumkonzentrationen und den partikulär gebundenen Cadmiumanteilen sind in Abb. 5.1-6 am Beispiel der Lippe dargestellt.



**Abb. 5.1-5: Partikelgebundener Cadmiumanteil im Vergleich zu Natrium- und Calciumkonzentrationen in der Originalprobe der Lippe.** Stat. Kenngrößen für Na :  $r = -0,82$ ;  $s = 0,003$ ; Ca:  $r = -0,65$ ,  $s = 0,04$

#### 5.1.3.4 Gewässerabfluss

Auch für den Gewässerabfluss lassen sich Korrelationen zu den Konzentrationen der prioritären Schwermetalle in verschiedenen Matrices nachweisen. Es handelt sich hier häufig um eine kombinierte Wirkung aus :

1. Verdünnungseffekten auf Metall- und Alkali- bzw. Erdalkalikonzentrationen
2. vermehrten stofflichen Einträgen, z.B. durch Abspülungen
3. erhöhtem Eintrag von (geringer belasteten) feinen Schwebstoffen
4. Ansteigen der Metallkonzentrationen in der Originalprobe durch steigende AFS-Gehalte

Veränderungen der Metallverteilung mit steigenden Abflüssen werden somit im Wesentlichen durch zeitgleich ablaufende quantitative und qualitative Veränderungen im Schwebstoffangebot und der Salinität verursacht (s. Kap 4.1.2.3).

#### 5.1.4 Konsequenzen aus den durch die EU WRRL veränderten Monitoringanforderungen

Die bisherige Überwachung der Schwermetalle in Gewässern basiert auf der Bewertung der Konzentrationen in der Originalprobe oder in den Gewässerschwebstoffen, um den Schutz der aquatischen Biozönosen über die Begrenzung der Gesamtbelastung zu gewährleisten.

Die EU fordert nunmehr die Überwachung der vier prioritären Metalle anhand der Messung der Konzentrationen in der filtrierten Wasserprobe. Folgende Qualitätsnormen (QN) wurden für die zulässigen Jahresmittelwerte der vier prioritären Metalle (KOM 2006) vorgeschlagen (Tab. 5.1-3).

**Tab. 5.1-3 : EU-weiter Vorschlag für Qualitätsnormen für prioritäre Metalle (gelöst)**

Metall	QN in µg/l
Cadmium	0,08 – 0,25 (je nach Härte)
Blei	7,2
Quecksilber	0,05
Nickel	20

In Deutschland gab es bisher nationale Qualitätsnormen (oder Vorschläge) für die Konzentrationen der Schwermetalle in der Originalprobe bzw. im Schwebstoff.

Die Ergebnisse des Vorhabens zeigten, dass an allen sechs, deutlich belasteten Messstellen die QN für die prioritären Metalle in der filtrierten Probe eingehalten werden (Tab. 5.1-4).

Bereits die in der Originalprobe gemessenen Schwermetallkonzentrationen liegen, mit Ausnahme zeitweilig hoher Konzentrationen an der Erft, regelmäßig unter den QN für die filtrierte Probe.

Tab. 5.1-4 : Vergleich der Mittelwerte der Metallkonzentrationen in der filtrierten Probe mit den neuen Qualitätsnormen der EU-WRRL.

Blei (µg/l)						
Ort	n	MW	Max	QN MW	QN MAX	
HON	12	0,08	0,15	7,2	nicht definiert	
BIM	12	0,07	0,12			
WUP	11	0,25	0,60			
ERF	9	0,13	0,44			
EMS	11	0,14	0,43			
LIP	10	0,08	0,17			
Nickel (µg/l)						
Ort	n	MW	Max	QN MW	QN MAX	
HON	12	1,11	1,45	20	nicht definiert	
BIM	12	1,50	1,90			
WUP	11	2,44	3,45			
ERF	9	6,71	14,50			
EMS	11	6,78	9,65			
LIP	10	2,57	2,95			
Quecksilber, Originalprobe (ng/l) (filtrierte Probe : n.n.)						
Ort	n	MW	Max	QN MW	QN MAX	
HON	12	12 (n.n.)	45 (n.n.)	50	70	
BIM	12	17 (n.n.)	29 (n.n.)			
WUP	11	18 (n.n.)	40 (n.n.)			
ERF	9	19 (n.n.)	72 (n.n.)			
EMS	11	7 (n.n.)	35 (n.n.)			
LIP	10	11 (n.n.)	18 (n.n.)			
Cadmium (ng/l)						
Ort	n	MW	Max	Ca-Klasse	QN MW	QN MAX
HON	12	18	25	2	80	450
BIM	12	26	38	3	90	600
WUP	11	51	59	1	< 80	< 450
ERF	9	25	71	3	90	600
EMS	11	51	158	4	150	900
LIP	10	60	70	4	150	900

Ca = Härteklasse: Klassifizierung für Cadmium, orientiert am Calciumgehalt der Probe  
HON =Bad Honnef, Rhein, BIM = Bimmen, Rhein; WUP = Wupper; ERF = Erft;  
EMS = Emscher; LIP = Lippe

Aus der Umstellung der Analytik auf die filtrierte Wasserprobe ergeben sich eine Reihe von Konsequenzen (vergl. Tab. 5.1-7):

1. Nur für die vier prioritären Metalle wurden von der EU verbindliche Qualitätsnormen für die gelöste Phase vorgeschlagen. Alle anderen Metalle werden anhand der derzeitigen nationalen Qualitätsnormen für die Originalprobe bewertet. Somit wird eine parallele Bestimmung der Metallkonzentrationen im Filtrat und in der Originalprobe oder eine Umstellung der nationalen QN notwendig
2. Die Überwachung der gelösten Anteile der Metalle ist mit den Daten der bisherigen Gewässerüberwachung nicht kompatibel. Die Ergebnisse des Vorhabens zeigen zudem, dass sich von den Metallkonzentrationen in einer Matrix (z.B. Originalprobe) keine befriedigenden Prognosen für die Konzentrationen in den anderen Matrices (filtrierte Probe, Schwebstoff) ableiten lassen.
3. Es ist offensichtlich, dass die anhand der EU-Vorgaben vorzunehmenden, zukünftigen Bewertungen des Gewässerzustandes von denen der ersten Bestandsaufnahme nach WRRL, die anhand von Schwebstoff- bzw. Originalprobenuntersuchungen erfolgte, abweichen werden.
4. Für Metalle, deren gelöste Konzentrationsanteile regelmäßig unter der Bestimmungsgrenze liegen (z.B. Quecksilber), können regionale Belastungsunterschiede und zeitliche Belastungstrends nicht erkannt und bewertet werden.
5. Die Verteilung der Metalle auf wässrige und Feststoffphase unterliegt physiko-chemischen Einflussfaktoren. Eine qualifizierte Bewertung des Gewässerzustandes (Belastungsunterschiede, Trendentwicklung, Wirksamkeit von Sanierungsmaßnahmen) anhand der Metallanteile in der gelösten Phase ist schwieriger als anhand der OP, da die Wirkung der Einflussfaktoren in der Regel nicht sicher quantifizierbar ist.

6. Für Frachtberechnungen sind die Konzentrationen der gelösten Metallanteile nicht geeignet, da nur ein variabler Anteil der Gesamtfracht erfasst wird. Unter marinen Bedingungen ist davon auszugehen, dass eine umfangreiche Mobilisierung von Schwermetallen aus der Feststoffphase erfolgen kann.

#### **5.1.5 Verwendung der Analysenergebnisse von Originalproben zur Beurteilung der Einhaltung der EU-Qualitätsnormen für die filtrierte Probe**

Die Metallkonzentrationen in der Originalprobe liegen regelmäßig höher als die Konzentrationen der filtrierten Probe, da maximal 100 % der Metallbelastung in gelöster Form vorliegen können. Die Auswertung der Daten zeigte, dass an den meisten der untersuchten Messstellen bereits die Originalproben die Qualitätsnormen für die filtrierte Probe erfüllen. In diesen Fällen kann somit die Einhaltung der QN für die filtrierte Probe schon anhand der Analytik in der Originalprobe dokumentiert werden.

Zur Überprüfung dieses pragmatischen Ansatzes wurden für die Fließgewässer in NRW alle vorliegenden Schwermetallmessungen in der Originalprobe aus dem Zeitraum 2003-2006 ausgewertet. Abhängig vom Metall standen zwischen 6200 und 8700 Datensätze von bis zu 724 Messstellen zur Verfügung. Die vorliegenden Datensätze (Einzelmessungen) wurden jeweils auf ihre Tauglichkeit zur Beurteilung der gelösten Anteile geprüft. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.1-6 zusammengestellt.

Dabei ist zu beachten, dass hier Einzelwerte mit QN für Jahresmittelwerte verglichen werden. Belastungssituationen an Messstellen, bei denen nur einzelne Messwerte die QN überschreiten, führen somit nicht zwangsläufig zu einer Überschreitung der QN.

Auf eine Mittelwertbildung für die einzelnen Messstellen wurde im Rahmen dieser Auswertung verzichtet, da für einzelne Metalle ein erheblicher Anteil der

Messwerte unterhalb der sehr variablen Bestimmungsgrenzen lag. Eine belastbare Berechnung von Mittelwerten unter Einbeziehung der Messwerte unterhalb der BG (hilfsweise als Konzentration  $\frac{1}{2}$  BG) setzt eine einheitlich angewandte BG, möglichst unterhalb der halben QN, voraus.

Wenn bei der vorliegenden Auswertung alle Messwerte unterhalb der QN lagen, erfüllt auch der Mittelwert das Qualitätsziel. An Messstellen, an denen einzelne oder alle Messwerte in der Originalprobe die QN für die filtrierte Probe übersteigen, sollte zunächst grundsätzlich auch filtriert untersucht werden, bis über das weitere Vorgehen anhand einer soliden Datenbasis entschieden werden kann.

Zu Beginn des Auswertungszeitraumes wurden in einigen Laboren noch Verfahren mit relativ hohen Bestimmungsgrenzen angewandt. Für Quecksilber und Cadmium war daher ein größerer Umfang der Daten für die Fragestellung nicht auswertbar, da die Proben zwar Konzentrationen unter Bestimmungsgrenze aufwiesen, diese aber über den (erst nach 2003) definierten Qualitätszielen für die filtrierte Probe lagen. Mittlerweile wurden die Bestimmungsgrenzen an die aktuellen Anforderungen des Entwurfes für die Tochterrichtlinie angepasst.

### **Quecksilber**

Von den 6297 Messwerten für die Originalprobe lagen 34 % unterhalb und 2 % oberhalb der QN, die restlichen 64 % waren wegen der zu hohen BG der eingesetzten Verfahren nicht bewertbar. Anhand der Ergebnisse dieses Vorhabens konnte abgeschätzt werden, dass bei höher belasteten Proben weniger als 10 % der Quecksilberanteile in gelöster Form vorliegen. Es ist zu vermuten, dass an einer Vielzahl der Messstellen schon in der Originalprobe die QN für die filtrierte Probe eingehalten werden.

Tab 5.1-5: Auswertung des in NRW zwischen 2003-2006 durchgeführten Monitorings prioritärer Schwermetalle in der Originalprobe in Hinblick auf die QN der WRRL für filtrierte Proben.

	Anzahl der Messungen 2003-2006	Messwerte über BG			Messwerte kleiner BG			Eignung aller Messungen zur Anwendung der neuen EU-Qualitätsnormen		Messungen mit sicherer Einhaltung der QN	
		gesamt	davon		gesamt	davon		tauglich	untauglich	n	Anteil in %
			Werte < QN	Werte > QN		BG < QN	BG > QN				
	n	n									
<b>Blei</b>	6247	886	316	570	5361	4736	625	90	10	5052	81
<b>Nickel</b>	8706	4801	4588	213	3905	3905	0	100	0	8493	98
<b>Quecksilber</b>	6297	874	745	129	5423	1397	4026	36	64	2142	34
<b>Cadmium bewertet nach Calcium-Klassen</b>											
Klasse 1	1769	493	94	399	1276	21	1255	29	71	115	7
Klasse 2	552	166	41	125	386	2	384	30	70	43	8
Klasse 3	3036	789	406	383	2247	40	2207	27	73	446	15
Klasse 4	1823	353	165	188	1470	65	1405	23	77	230	13
Klasse 5	84	13	3	10	71	13	58	31	69	16	19
<b>Cadmium gesamt</b>	<b>7264</b>	<b>1814</b>	<b>709</b>	<b>1105</b>	<b>5450</b>	<b>141</b>	<b>5309</b>	<b>27</b>	<b>73</b>	<b>850</b>	<b>12</b>

Anzahl der Messstellen : Für jedes Metall unterschiedlich, maximal 724

## **Blei**

Von den 6247 Messwerten in der Originalprobe lagen 81 % unterhalb und 9% oberhalb der QN, die restlichen 10% waren wegen der zu hohen BG der eingesetzten Verfahren nicht bewertbar. Somit kann davon ausgegangen werden, dass für die Überwachung der QN für gelöstes Blei die Analyse der Originalprobe an der Mehrzahl der Messstellen ausreichend ist.

## **Nickel**

Von den 8706 Messwerten in der Originalprobe lagen 98 % unterhalb und 2% oberhalb der QN. Die Auswertung zeigt, dass für die Überwachung der QN für gelöstes Nickel an fast allen Messstellen die Analyse der Originalprobe ausreichend ist.

## **Cadmium**

Problematischer und – wegen der zusätzlichen, an den Härteklassen orientierten Staffelung der Qualitätsnormen auch komplizierter – stellt sich die Situation für Cadmium dar. Von den 7264 Messwerten in der Originalprobe lagen 12 % unterhalb und 15% oberhalb der QN, die restlichen 73% waren wegen zu hoher BG der eingesetzten Verfahren nicht bewertbar.

### **5.1.6 Schlussfolgerungen für das Schwermetallmonitoring**

Die vorangegangene Auswertung zeigt, dass die Überwachung der QN für Blei, Nickel und Quecksilber für einen großen Teil der Messstellen bereits anhand der Analyse der Originalprobe erfolgen könnte. Die Situation für Cadmium ist anhand der zur Verfügung stehenden Datenbasis noch nicht abschließend zu beurteilen. Es ist zu erwarten, dass ein größerer Teil der Proben zur Bewertung der Cadmiumbelastung auch filtriert zu untersuchen ist.

Die Ergebnisse des Vorhabens bestätigen die Abhängigkeit der gelöst vorliegenden Anteile der Schwermetalle von den chemisch-physikalischen Randbedingungen der Gewässer. Daher sollten für eine vollständige und überregionale Bewertung von gelöst vorliegenden prioritären Schwermetalle auch Menge und die Beschaffenheit der Gewässerschwebstoffe (Korngrößenzusammensetzung, TOC-Gehalt), pH-Wert, DOC sowie die Konzentrationen von Na, K, Ca, Mg einbezogen werden.

Für Frachtberechnungen ist eine Analyse des Filtrats nicht zielführend, deshalb ist für diesen Zweck immer die Originalprobe zu analysieren. Bei der Verwendung moderner Analysetechnik (z.B. ICP-MS) können bei der Untersuchung der Originalprobe zugleich Synergieeffekte genutzt werden, da eine Vielzahl von weiteren Metallen mit nationalen QN für die Originalprobe bewertet werden können.

Zur Fortführung der bisherigen Beobachtung der Belastungsentwicklung sollte der Schwerpunkt des zukünftigen Monitoring nach Möglichkeit auf der Analytik der Originalprobe liegen. Für eine detaillierte Bewertung kann zusätzlich auch Filtrat und Schwebstoff untersucht werden.

**Tab. 5-1-6: Monitoring der Metalle nach EU-WRRL, Konsequenzen aus der Matrixwahl**

<b>Metalle</b>	<b>Filtrierte Probe</b>	<b>Originalprobe</b>	<b>Schwebstoff</b>
<b>Qualitätsnorm</b>	EU-weite QN für die prioritären Metalle Pb, Cd, Ni und Hg definiert	Nationale QN (LAWA) für eine Vielzahl von Metallen definiert	
	Keine Kompatibilität zu Untersuchungen in OP oder im Schwebstoff, Umrechnungen nicht möglich, neue Bewertungssysteme erforderlich	Fortsetzung bisheriger Überwachungsstrategien. Bedingte Kompatibilität zwischen Untersuchungen im Schwebstoff und in der Originalprobe, Umrechnungen über den Gehalt an AFS in der Originalprobe zur Abschätzung der Belastungshöhe der jeweils anderen Matrix	
<b>Regionale Belastungsunterschiede</b>	Für Cd und Hg nicht oder nur eingeschränkt erkennbar, da Messwerte selten oder nie über BG.	Für die meisten Metalle gut erkennbar.	Für die meisten Metalle gut erkennbar
<b>Trend</b>		Erkennung gut möglich	Erkennung gut möglich
<b>Fracht</b>	Frachtberechnung nicht befriedigend möglich, da partikulär gebundene Anteile nicht erfasst werden.	Berechnung gut möglich	Frachtberechnung nicht befriedigend möglich, da gelöste Anteile nicht erfasst werden.

## 5.2 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Die bisherige Gewässerüberwachung betrachtete die Konzentrationen der unter dem Sammelbegriff PAK zusammengefassten Stoffe im Schwebstoff. Die Verfahren sind etabliert. Für die Umweltbewertung stehen eine langjährige Datenbasis und nationale QN für die Originalprobe zur Verfügung. Neben den prioritären PAK werden im gleichen Analysenschritt weitere Vertreter dieser Stoffgruppe erfasst.

Die Einhaltung nationaler QN wurde anhand der Analytik in den Schwebstoffen und die anschließende Umrechnung (über AFS-Gehalte der Wasserprobe) auf die Konzentrationen in der Wasserprobe überprüft.

Die EU hat in dem Entwurf der Tochtrichtlinie zur EU-WRRL (KOM 2006) für PAK Qualitätsnormen für die Originalprobe vorgeschlagen (Tab 5.2-1). Allerdings wird nicht explizit gefordert, dass die Messungen in der Originalprobe stattfinden müssen. Falls nachgewiesen werden kann, dass eine Substanz annähernd vollständig am Schwebstoff gebunden vorliegt, kann auch dieser beprobt werden. Die ermittelte Konzentration ist dann über den Schwebstoffgehalt der Originalprobe entsprechend in µg/l umzurechnen und mit der QN zu vergleichen.

**Tab. 5.2-1: EU-Vorschlag für Qualitätsnormen für prioritäre PAK in der Originalprobe**

PAK	(µg/l)
Naphthalin	2,4
Anthracen	0,1
Fluoranthen	0,1
Benzo(a)pyren	0,05
Benzo(b)fluoranthen	Σ 0,03
Benzo(k)fluoranthen	
Benzo(ghi)perylen	Σ 0,002
Indeno(1,2,3-cd)pyren	

Nationale Qualitätsnormen für die Originalprobe existieren für Pyren, Chrysen, Di-benzo(ah)anthracen, Benzo(a)anthracen, Phenanthren, Fluoren und Acenaphthen.

Bei der Umstellung der Analytik auf die Originalprobe ergeben sich folgende Konsequenzen:

In der unfiltrierten Wasserprobe (Originalprobe) sind nur die niedrig kondensierten PAK analysierbar. Ein regelmäßiger Nachweis ist i.d.R. nur für Naphthalin, Methylnaphthalin, Phenanthren und Fluoranthren möglich. Alle anderen untersuchten PAK lagen, auch bei Proben aus belasteten Gewässern, unter der Bestimmungsgrenze. Ein Monitoring der PAK in der Originalprobe erfasst daher die Belastungen mit höher kondensierten PAK (zunehmender  $\log K_{ow}$ ) nur unvollständig.

Die bisher mögliche, detaillierte Bewertung (Belastungsunterschiede, Trendentwicklung, Wirksamkeit von Sanierungsmaßnahmen) der Gewässerbelastungen mit den höher kondensierten PAK kann anhand der Analytik in der Originalprobe nicht sichergestellt werden. Die aus Voruntersuchungen bekannten regionalen und zeitlichen Belastungsunterschiede sind auch bei erhöhten Belastungen nicht mehr nachweisbar.

Andererseits besteht bei der bisherigen Untersuchung im Schwebstoff das Problem, dass die wasserlöslichen PAK nur unvollständig erfasst werden. Somit sind die Ergebnisse der Analytik in der Originalprobe sowohl für die höher kondensierten als auch für die wasserlöslichen PAK mit den Resultaten der bisherigen Gewässerüberwachung im Schwebstoff nicht kompatibel.

Die vorliegenden Befunde bestätigen, dass für eine qualifizierte Überwachung der PAK-Belastungen eine verbesserte Abstimmung der zu untersuchenden Matrix auf die jeweiligen Stoffeigenschaften erfolgen sollte. Für das Monitoring der mittel- und hochkondensierten PAK ist die Analyse der Konzentrationen in den Gewässerschwebstoffen vorteilhaft, während die niedrig kondensierten PAK im Filtrat oder der Originalprobe analysiert werden sollten.

Tab. 5.2-2: Monitoring der PAK nach EU-WRRL, Konsequenzen aus der Matrixwahl

PAK	Originalprobe	Schwebstoff
<b>Qualitätsnorm</b>	<p>QN durch EU definiert</p> <p>Aussagekräftiges Monitoring nur bei den niedrig kondensierten wasserlöslichen PAK.</p> <p>Höher kondensierte PAK sind auch an belasteten Messstellen nicht nachweisbar, bestenfalls im Bereich der BG.</p> <p>Keine Kompatibilität zur bisherigen Gewässerüberwachung.</p> <p>Sollte durch die Überwachung der höher kondensierten PAK im Schwebstoff ergänzt werden.</p>	<p>nationale QN für OP</p> <p>Methode der bisherigen Überwachungsstrategie.</p> <p>Bewertung erfolgt mittels Umrechnung über den Gehalt an AFS auf die zu erwartenden Konzentrationen in der Originalprobe.</p> <p>Nachweis höher kondensierter PAK bei Belastung immer möglich.</p> <p>Belastung nur für höher kondensierter PAK zuverlässig bewertbar.</p> <p>Sollte durch die Überwachung der niedrig kondensierten (wasserlöslichen) PAK in der Originalprobe ergänzt werden.</p>
<b>Regionale Belastungsunterschiede</b>	Nachweis nur für die niedrig kondensierten PAK möglich	Erkennung bei vorliegender Belastung für höher kondensierte PAK gut möglich
<b>Trend</b>	Beobachtung nur für niedrig kondensierte PAK möglich.	Beobachtung für hoch kondensierte PAK möglich.
<b>Fracht</b>	<p>Für niedrig kondensierte PAK möglich</p> <p>Gravierende Minderbefunde für die Fracht der höher kondensierten PAK.</p>	<p>Frachtermittlung erfolgt durch Umrechnung über den Gehalt an AFS auf die zu erwartenden Konzentrationen in der Originalprobe.</p> <p>Befriedigende Resultate für höher kondensierte PAK.</p> <p>Gravierende Minderbefunde für die wasserlöslichen niedrig kondensierten PAK.</p>

### 5.3 Chlororganische Pestizide

Die bisherige Gewässerüberwachung betrachtete überwiegend die Konzentrationen der chlororganischen Pestizide im Schwebstoff. Die Verfahren sind etabliert, eine langjährige Datenbasis steht für die Umweltbewertung zur Verfügung. Neben prioritären Vertretern dieser Stoffgruppe werden im gleichen Analysenschritt weitere Stoffe oder Metabolite erfasst. Die chlororganischen Pestizide liegen, je nach Wasserlöslichkeit und Schwebstoffverhältnissen im Gewässer teils gelöst, überwiegend aber partikulär gebunden vor.

Nationale Qualitätsnormen existieren für die Originalprobe. Die Einhaltung dieser QN wurde sowohl anhand der Analytik der Originalprobe, überwiegend jedoch anhand der Untersuchung von Schwebstoffen (anschließende Umrechnung über AFS auf die Konzentrationen in der OP) überprüft. EU-weit wurden folgende Qualitätsnormen vorgeschlagen (KOM 2006):

**Tab. 5.3.1: EU-Vorschlag für Qualitätsnormen für prioritäre chlororganische Pestizide in der Originalprobe**

Pestizid	µg/l
Alachlor	0,3
DDT total	0,025
p-p-DDT	0,01
HCH	0,02
Aldrin	Σ 0,01
Dieldrin	
Endrin	
Isodrin	

Die Belastung der untersuchten Gewässer ist mittlerweile soweit abgesunken, dass eine Quantifizierung der untersuchten Stoffe im Rahmen dieses Vorhabens weder in der Originalprobe noch in der Schwebstoffprobe gelang (vgl. Kap. 4.2.2). Lediglich DDE trat sporadisch im Gewässerschwebstoff im Bereich der Bestimmungsgrenze auf. Aus ökotoxikologischer Sicht gehören die chlororganischen Pestizide daher nicht mehr zu den Stoffen, die mit hoher Intensität überwacht werden müssen.

Eine Beschreibung der Verteilung der chlororganischen Pestizide auf gelöste und partikulär gebundenen Belastungsanteile konnte aus den Ergebnissen unseres Vorhabens nicht abgeleitet werden, da die Messergebnisse regelmäßig unter der Bestimmungsgrenze lagen.

Ähnlich wie die PAK weist die Gruppe der chlororganischen Pestizide stark unterschiedliche Wasserlöslichkeiten auf. Die Analyse dieser Stoffgruppe in der Originalprobe ist, wie bereits teilweise in Deutschland praktiziert, für Pestizide mit niedrigerem  $\log K_{ow}$  prinzipiell möglich (vergl. Tab. 4.2.2-2). Mit zunehmendem  $\log K_{ow}$  verschieben sich jedoch Belastungsanteile zur partikulär gebundenen Phase. Die Analyse relativ schlecht wasserlöslicher Pestizide wie z.B. DDT und Isodrin in der Originalprobe liefert in der Regel Ergebnisse unter der Bestimmungsgrenze. Auch erhöhte Belastungen können daher häufig nicht erkannt werden.

Nach dem Vorsorgeprinzip sollte die zukünftige Überwachung der chlororganischen Pestizide sowohl in der Originalprobe als auch in den Gewässerschwebstoffen erfolgen. Aus den Ergebnissen der Schwebstoffuntersuchungen können über den Gehalt an AFS die zu erwartenden Konzentrationen in der Wasserprobe berechnet und bewertet werden. Eine Umrechnung von Schwebstoffgehalten auf Wasserkonzentration ist für die Pestizide niedrigerem  $\log K_{ow}$  kritisch zu bewerten, da bei diesen Stoffen stets schwankende, aber nicht zu vernachlässigende Anteile gelöst vorliegen.

#### 5.4 Wasserlösliche Herbizide

Die bisherige Gewässerüberwachung betrachtete die Konzentration der wasserlöslichen Herbizide in der Originalprobe, die bei der Probenaufbereitung (methodisch bedingt zentrifugiert oder filtriert werden muss). Die Verfahren sind etabliert. Zur Umweltbewertung steht eine langjährige Datenbasis zur Verfügung. Neben den prioritären Herbiziden Diuron und Isoproturon wird eine Vielzahl von weiteren Pestiziden im gleichen Analysengang mituntersucht.

Die EU hat für Isoproturon und Diuron folgende QN für die Originalprobe vorgeschlagen (KOM 2006):

Diuron	0,2 µg/l
Isoproturon	0,3 µg/l

Allerdings wird nicht explizit gefordert, dass die Messungen in der Originalprobe stattfinden müssen. Falls nachgewiesen werden kann, dass eine Substanz annähernd vollständig gelöst vorliegt, kann auch im Filtrat gemessen werden. Die von der EU vorgeschlagene Bewertung der Isoproturon- und Diuronkonzentrationen in der Originalprobe entspricht der derzeitigen Untersuchungspraxis. Isoproturon und Diuron liegen fast zu 100% im Wasser gelöst vor.

Die zukünftig zu erhebende Datenbasis und die sich daraus ableitenden Zustandsbewertungen sind mit der bisherigen Überwachungspraxis vollständig kompatibel.

## 5.5 PCB

Polychlorierten Biphenyle gehören nicht zu den prioritären Stoffen, können aber als flussgebietspezifische Schadstoffe eine wichtige Rolle spielen. Die bisherige Gewässerüberwachung betrachtete die PCB-Belastungen im Schwebstoff. Untersucht wurden stellvertretend für 209 Einzelstoffe die sog. Ballschmitter-Kongenere. Die Verfahren sind etabliert. Eine langjährige Datenbasis steht zur Umweltbewertung zur Verfügung.

Als nationale Qualitätsnorm für die Ballschmitter-Kongenere wurden für die Gewässerschwebstoffe jeweils 20 µg/ kg (ersatzweise 5 ng/l für die unfiltrierte Wasserprobe) definiert. Die PCB kommen in den Gewässern fast ausschließlich an Schwebstoffen gebunden oder in den Fettgeweben der Biota akkumuliert vor.

Die vorliegenden Befunde bestätigen, dass ein qualifiziertes Monitoring der PCB durch die Analyse der Konzentrationen in den Gewässerschwebstoffen stattfinden sollte. Anhand der Schwebstoffuntersuchungen kann über die Menge der AFS die zu erwartende Konzentration in der Originalprobe rechnerisch ermittelt und bewertet werden.

Eine Umstellung der Analytik auf die Originalprobe empfiehlt sich nicht. In der unfiltrierten Wasserprobe (Originalprobe) sind die PCB auch bei bekannter Gewässerbelastung regelmäßig nicht quantifizier- und bewertbar. Zudem entfallen die Grundlagen für eine belastbare Frachtermittlung. Die zu erwartenden Resultate sind mit den Ergebnissen der bisherigen Gewässerüberwachung nicht kompatibel.

Die Umstellung der Analytik auf die Originalprobe ist derzeit nicht gefordert, da im Entwurf der Tochterrichtlinie (KOM 2006) keine EU-einheitlichen QN für PCB in der Originalprobe vorgesehen sind.

## Literaturverzeichnis

1. ARGE ELBE(2000) Multielementanalysen von Wasserproben der Elbe und ausgewählter Nebenflüsse - Längsprofilbeprobung vom September 1997 - 2000, Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, Eigenverlag, Hamburg
2. ARGE ELBE (1998) Verteilung von organischen Kontaminanten zwischen wässriger und partikulärer Phase in der Elbe und der Deutschen Bucht, Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, Eigenverlag, Hamburg
3. Böhm,E.; Hillenbrand,T.; Marscheider-Weidemann,F. (2002) Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragsmengen in die Gewässer in Deutschland. UBA-Forschungsbericht 200 28 234
4. Busch,D.; Lucker,T.; Cetinkaya,M.; Schirmer,M. (1995) Bioverfügbarkeit und Biomonitoring von Schwermetallen und schwerflüchtigen Organochlorverbindungen in der Weser. Limnologie aktuell Bd.6, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 93-107
5. Busch,D.; Lucker,T.; Wosniok,W. (1996): Effects of changing salt concentrations and other physical-chemical parameters on bioavailability and bioaccumulation of heavy metals in exposed *Dreissena polymorpha* (PALLAS, 1771). *Limnologica* 28 (3), 263-274.
6. Busch,D.; Büther,H.; Rahm,H. Ostermann,K. (2001) Emscher-PLUS, Projekt zur Langzeit-Untersuchung des Sanierungserfolges, Staatliches Umweltamt Herten, Eigenverlag
7. Carpenter,J.H.; Hugget,R.J. (1984): Meaningfull chemical measurements in the marine environment - transition metals. In: WHITE,H.H. (ed): Concepts in marine pollution measurements. Maryland Sea Grant College.
8. Chlup,M. (2004) Synthese und Analytik von Alkylaromaten (PAK), Diplomarbeit, Universität Ulm, September 2004
9. DIN EN ISO 10304-1, Ausgabe:1995-04, Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der gelösten Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Orthophosphat, Bromid, Nitrat und Sulfat mittels Ionenchromatographie - Teil 1: Verfahren für gering belastete Wässer (ISO 10304-1:1992); Deutsche Fassung EN ISO 10304-1:1995
10. DIN ISO 10694, Ausgabe:1996-08, Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von organischem Kohlenstoff und Gesamtkohlenstoff nach trockener Verbrennung (Elementaranalyse) (ISO 10694:1995)

11. DIN EN ISO 11885, Ausgabe:1998-04, Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ISO 11885:1996); Deutsche Fassung EN ISO 11885:1997
12. DIN EN 13346, Ausgabe:2001-04, Charakterisierung von Schlämmen - Bestimmung von Spurenelementen und Phosphor - Extraktionsverfahren mit Königswasser; Deutsche Fassung EN 13346:2000
13. DIN EN 13506, Ausgabe:2002-04, Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Quecksilber mittels Atomfluoreszenzspektrometrie; Deutsche Fassung EN 13506:2001
14. DIN EN 1483, Ausgabe:1997-08, Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Quecksilber; Deutsche Fassung EN 1483:1997
15. DIN EN 1484, Ausgabe:1997-08, Wasseranalytik - Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC); Deutsche Fassung EN 1484-1997
16. DIN EN ISO 15587-2, Ausgabe:2002-07, Wasserbeschaffenheit - Aufschluss für die Bestimmung ausgewählter Elemente in Wasser - Teil 2: Salpetersäure-Aufschluss (ISO 15587-2:2002); Deutsche Fassung EN ISO 15587-2:2002
17. DIN EN ISO/IEC 17025, Ausgabe:2005-08, Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:2005); Deutsche und Englische Fassung EN ISO/IEC 17025:2005.
18. DIN EN ISO 17294-2, Ausgabe:2005-02, Wasserbeschaffenheit - Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) - Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen (ISO 17294-2:2003); Deutsche Fassung EN ISO 17294-2:2004.
19. DIN EN ISO 17993, März 2004, Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser durch HPLC mit Fluoreszenzdetektion nach Flüssig-Flüssig-Extraktion (ISO 17993:2002); Deutsche Fassung EN ISO 17993: 2003.
20. DIN 32645, Ausgabe:1994-05 Chemische Analytik; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung.
21. DIN 38402-51, Ausgabe:1986-05 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung; Allgemeine Angaben (Gruppe A); Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51).

22. DIN 38407-2, Februar 1993, Gaschromatographische Bestimmung von schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (F2).
23. DIN 38407-3, Juli 1998, Gaschromatographische Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (F3).
24. DIN 38409-2, Ausgabe:1987-03, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe und des Glührückstandes (H 2).
25. DIN 38414-20, Januar 1996, Bestimmung von 6 polychlorierten Biphenylen (S20).
26. DIN 38414-23, Februar 2002, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung Schlamm und Sedimente (Gruppe S), Teil 23: Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) durch Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) und Fluoreszenzdetektion (S23).
27. ISO 5667-17, Ausgabe:2000-07, Wasserbeschaffenheit - Probennahme - Teil 17: Anleitung zur Probennahme suspendierter Sedimente.
28. DIN EN ISO 6468, Ausgabe:1997-02, Wasserbeschaffenheit - Bestimmung ausgewählter Organochlorinsektizide, Polychlorbiphenyle und Chlorbenzole - Gaschromatographisches Verfahren nach Flüssig-Flüssig-Extraktion (ISO 6468:1996); Deutsche Fassung EN ISO 6468:1996.
29. Förstner,U. & Patcheneelam,S.R. (1976): Bindung und Mobilisation von Schwermetallen in fluviatilen Sedimenten. Chemiker-Zeitung 100 (2): 49-57.
30. Förstner,U. & Salomons,W. (1984): Mobilisierung von Schwermetallen bei Wechselwirkungen mit Sedimenten. In: MERIAN,E. (Hrsg.) Metalle in der Umwelt. Verlag Chemie, Weinheim, 171-179.
31. Förstner,U., Calmano,W. & Schroer,J. (1985): Verteilung von Spurenmetallen zwischen Lösung und Feststoffen - Aktuelle Fragen der Gewässergüte-Praxis an die Sedimentforschung. Vom Wasser 64: 1-16
32. GKSS (1997) Erfassung und Beurteilung der Belastung der Elbe mit Schadstoffen, Teilprojekt 2: Schwermetalle – Schwermetallspezies. GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH.
33. Koch, R. (1995) Umweltchemikalien, 3. Auflage, VCH, Weinheim

34. KOM (2006) Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on environmental quality standards and pollution control in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC; 2005, Entwurf der Tochterrichtlinie zur EU-WRRL.
35. LAWA-AQS-Merkblatt P-8/4 (1997) Probenahme von Schwebstoffen und Sedimenten; Erich Schmitt Verlag, Berlin
36. LUA NRW (2000) – 30 Jahre Biologische Gewässerüberwachung in NRW, Sonderbericht, LUA NRW, Eigenverlag
37. Merian, E. (1991) Metals and their compounds in the environment, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1991
38. Müller, M.; Storm, U.; Storm, A. (1997): Reihung gewässerrelevanter, gefährlicher Stoffe aufgrund ihrer Exposition und Wirkung für 1993/94 UBA-Texte 40/97
39. Pohl, C. (1997) Trace metals (Cu, Pb, Zn, Cd, Al, Li, Fe, Mn, Ni, Co) in marine suspended particulate matter: an international ICES intercomparison exercise, Springer-Verlag, 1997
40. Rippen, G. (1987): Handbuch Umweltchemikalien. Stoffdaten – Prüfverfahren - Vorschriften. 2. Auflage, Landsberg: ecomed, Loseblattsammlung, 1987
41. Schmitt, D. (2002) Charakterisierung der Bindung von Metallionen an natürliche organische Substanzen und deren Auswirkungen auf Adsorption und Transport, Dissertation Universität Karlsruhe, Fak. f. Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik
42. Wachs, B. (1994): Limnotoxizität und Ökobewertung der Schwermetalle sowie entsprechende Qualitätsziele zum Schutz aquatischer Ökosysteme, Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie Band 48, 425-486, Oldenbourg Verlag, München
43. Yabutani, T.; Mouril, F.; Itoh, A.; Haraguchi, H. (2001) Multielement Monitoring for Dissolved and Acid-soluble Concentrations of Trace Metals in Surface Seawater along the Ferry Track between Osaka and Okinawa as Investigated by ICP-MS, Analytical Sciences Vol. 17, March 2001

## Anhang

Tab. Anhang-1: Übersicht über die Probenahmen

Messstelle	Datum Start	Laufzeit	Schwebstoffmenge in g	Zentrifugierte Wassermenge in l	Zentrifuge	
<b>Wupper/Opladen</b>	26.04.2005	48 h	866	52800	mob. Z.	
	30.05.2005	21 h 35 Min.	> 500	23738	mob. Z.**'	
	28.06.2005	24 h	378	26400	mob. Z.	
	13.07.2005	24 h	266	24000	mob. Z.	
	06.09.2005	23 h 5 Min.	313	23050	mob. Z.	
	21.09.2005	35 h 50 Min.	414	39413	mob. Z.	
	24.10.2005	24 h 40 Min.	1811	24925	mob. Z.	
	21.11.2005	23 h 45 Min.	293	24013	mob. Z.	
	19.12.2005	23 h	376	23177	mob. Z.	
	23.01.2006	24 h	243	24326	mob. Z.	
	14.02.2006	26 h 15 Min.	281	26506	mob. Z.	
	13.03.2006	23 h	388	23223	mob. Z.	
<b>Lippe/Wesel</b>	<b>09.05.2005</b>	24 h	700	21600	Max Prüss	
	05.07.2005	22 h	542	22000	mob. Z.	
	18.08.2005	22 h 25 Min.	403	20175	mob. Z.	
	05.09.2005	49 h	680	49000	Max Prüss	
	05.10.2005	5h 30 Min.	91	5500	mob. Z.	
	17.10.2005	23 h 30 Min.	364	20633	mob. Z.	
	02.11.2005	23 h 20 Min.	430	19693	mob. Z.	
	28.11.2005	23 h 35 Min.	578	21246	mob. Z.	
	09.01.2006	23 h 35 Min.	394	21007	mob. Z.	
	06.02.2006	23 h 20 Min.	346	20708	mob. Z.	
	28.02.2006	24 h	840	21600	Max Prüss	
<b>Emscher/Dinslaken</b>	10.05.2005	24 h	425	24000	mob. Z.	
	15.06.2005	5 h	100	7500	mob. Z.	
	04.07.2005	20 h	> 500	20000	mob. Z.**'	
	30.08.2005	22 h 10 Min.	255	22100	mob. Z.	
	19.09.2005	24 h	340	24000	mob. Z.	
	12.10.2005	23 h	277	20918	mob. Z.	
	07.11.2005	26 h 25 Min.	570	26020	mob. Z.	
	13.12.2005	25 h 15 Min.	413	25073	mob. Z.	
	10.01.2006	24 h 45 Min.	373	24515	mob. Z.	
	07.02.2006	25 h 35 Min.	635	24531	mob. Z.	
	15.03.2006	23 h 15 Min.	396	21143	mob. Z.	

Tab. Anhang-1: Fortsetzung, Übersicht über die Probenahmen,

Messstelle	Datum Start	Laufzeit	Schwebstoffmenge in g	Zentrifugierte Wassermenge in l	Zentrifuge
<b>Rhein/Bad Honnef</b>	10.05.2005	24 h	> 500	24000	WKST
	07.06.2005	48 h	> 500	48000	WKST
	05.07.2005	50 h 30 Min.	> 500	50500	WKST
	02.08.2005	48 h 30 Min.	> 500	48500	WKST
	30.08.2005	24 h 30 Min.	2598	24500	WKST
	27.09.2005	50 h 20 Min.	2357	50333	WKST
	25.10.2005	31 h 40 Min.	743	31667	WKST
	22.11.2005	47 h 35 Min.	830	47583	WKST
	20.12.2005	48 h 30 Min.	1279	48500	WKST
	17.01.2006	71 h 45 Min.	ca.1195	71750	WKST
	14.02.2006	50 h	ca.920	50000	WKST
	14.03.2006	22 h	1083	22000	WKST
	<b>Rhein/Bimmen</b>	11.05.2005	24 h	> 500	24000
08.06.2005		20 h	> 500	20000	WKST
06.07.2005		19 h	832	19000	WKST
03.08.2005		20 h 30 Min.	325	20500	WKST
31.08.2005		20 h	1600	20000	WKST
28.09.2005		20 h	652	20000	WKST
26.10.2005		20 h	801	20000	WKST
23.11.2005		20 h	577	20000	WKST
21.12.2005		20 h 30 Min.	701	20000	WKST
18.01.2006		19 h 45 Min.	715	19750	WKST
15.02.2006		20 h 30 Min.	681	20500	WKST
15.03.2006		20 h	1353	20000	WKST
<b>Erfst/Eppinghoven</b>		23.05.2005	20 h 30 Min.	700	18450
	15.06.2005	19 h	650	17100	Max Prüss
	18.07.2005	20 h	700	18000	Max Prüss
	08.08.2005	20 h	680	18000	Max Prüss
	12.09.2005	21 h	740	18900	Max Prüss
	26.09.2005	21 h	680	18900	Max Prüss
	20.12.2005	22 h 45 Min.	740	20475	Max Prüss
	23.01.2006	21 h 40 Min.	740	19500	Max Prüss
	06.03.2006	22 h	1140	19800	Max Prüss

mob. Z. : mobile Zentrifuge; mob. Z \*\* mob. Zentrifuge, autom. Abschaltung des Laufes wg. Störung;  
 Max Prüss Einsatz des Probenahmeschiffes; WKST: stationäre Zentrifuge der Wasserkontrollstation