

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungsbericht 299 22 286
UBA-FB 000343



**Ermittlung der gewässerseitigen
Einträge von Polyzyklischen
Aromatischen
Kohlenwasserstoffen (PAKs) in
die Nordsee auf der Basis einer
harmonisierten Methodik
(internationales Pilotprojekt)**

von

Peter Heininger (Deutschland, Projektleitung)
Reinhard Schild (Deutschland, Koordination)
Karin de Beer (Niederlande)
Carles Planas (Spanien)
Patrick Roose (Belgien)
Ole Sortkjaer (Dänemark)

OSPAR-Pilotstudie

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Diese TEXTE-Veröffentlichung kann bezogen werden bei
Vorauszahlung von 10,00 €
durch Post- bzw. Banküberweisung,
Verrechnungsscheck oder Zahlkarte auf das

Konto Nummer 4327 65 - 104 bei der
Postbank Berlin (BLZ 10010010)
Fa. Werbung und Vertrieb,
Ahornstraße 1-2,
10787 Berlin

Parallel zur Überweisung richten Sie bitte
eine schriftliche Bestellung mit Nennung
der **Texte-Nummer** sowie des **Namens**
und der **Anschrift des Bestellers** an die
Firma Werbung und Vertrieb.

Der Herausgeber übernimmt keine Gewähr
für die Richtigkeit, die Genauigkeit und
Vollständigkeit der Angaben sowie für
die Beachtung privater Rechte Dritter.
Die in dem Bericht geäußerten Ansichten
und Meinungen müssen nicht mit denen des
Herausgebers übereinstimmen.

Herausgeber: Umweltbundesamt
Postfach 33 00 22
14191 Berlin
Tel.: 030/8903-0
Telex: 183 756
Telefax: 030/8903 2285
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>

Redaktion: Fachgebiet II 3.2
Dr. Heike Herata

Berlin, November 2002

Zusammenfassung

Die Ziele der vorliegenden Studie sind die konkrete Bestimmung einer Jahresfracht für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) in den sieben ausgewählten Flüssen und die Erarbeitung einer harmonisierten Methodik für die Ermittlung dieser gewässerseitigen Einträge in die Nordsee und den Nordost-Atlantik. Dazu haben sich Belgien, Dänemark, Deutschland (Federführung), die Niederlande und Spanien mit Messprogrammen an insgesamt sieben Flüssen an dieser Studie beteiligt. Detaillierte Ergebnisse aus den einzelnen Teilnehmerstaaten sind in den Einzelbeiträgen in den Annexen 2 bis 6 beschrieben.

Das größte Problem bei der Bearbeitung der oben genannten Ziele stellt die äußerst komplexe Schwebstoffdynamik in den natürlichen Ästuarien dar. Aus diesen Gründen ist eine repräsentative Probenahme innerhalb des Tidebereichs nur in den Ästuarien möglich, in denen die Schwebstoffdynamik sich nicht sonderlich von der der gelösten Stoffe unterscheidet, z.B. in stark kanalisierten oder regulierten Ästuarien. In allen anderen Fällen sollten die Probenahmestellen direkt oberhalb der Tidegrenze gewählt werden. Dies ermöglicht die Quantifizierung des Schadstofftransports über das Wehr in das Ästuar als einen Beitrag zur umfassenden Bilanz für das gesamte Ästuarsystem. Direkte Einträge in das Ästuar oder direkte Entnahmen (Baggerungen etc.), langfristige Deposition in den Watten und – als Zielgröße – der Austrag aus dem Ästuar in das Meer bilden die weiteren Komponenten der oben genannten Gesamtbilanz.

Ein weiteres Problem stellt die Verteilung der PAKs auf die feste und die gelöste Phase dar. Ein Großteil der PAKs liegen partikulär gebunden vor, der in dieser Studie ermittelte Anteil liegt zwischen 50 und 80 % für die Summe der 16 EPA PAKs. Umgekehrt zeigt dieses Resultat, dass bei Frachtberechnungen auch die gelöste Fraktion mit 20 - 50 % nicht vernachlässigt werden darf. Aus diesem Grund wurden verschieden Techniken zur Schwebstoffprobenahme und Phasentrennung (gelöst und partikulär gebunden) verglichen. Da die Durchflusszentrifuge in kurzer Zeit sehr große Mengen repräsentativen Schwebstoffs zur Verfügung stellt und eine nahezu vollständige Trennung ein und derselben Probe in den gelösten und partikulären Anteil gewährleistet, kann sie zur Schwebstoffprobenahme generell empfohlen werden. Die Filtration, als billige und einfach zu handhabende Alternative, sollte nur verwendet werden, wenn eine repräsentative Probenahme und eine verlässliche Analytik bei sehr geringer Probemenge gesichert ist.

Mit Hilfe der Korrelationsanalyse sollen Zusammenhänge zwischen den Parametern aufgedeckt werden, die womöglich zu einer Vereinfachung der Messprogramme führen können. Leider sind

verlässliche und kausal begründete Korrelationen zwischen Parametern, die nur sehr aufwendig zu bestimmen sind, und solchen, die einfacher zu ermitteln sind, nicht universell nachzuweisen. Eine Vereinfachung auf der Basis der gefundenen Korrelationen erscheint deshalb im Moment nicht sinnvoll, zumal die Übertragung der individuell gefundenen Regressionen von einem Flussgebiet auf ein anderes nicht vertretbar ist. Bestenfalls ist eine Reduzierung der Messfrequenzen für die aufwendiger zu bestimmenden PAKs und Interpolation der Zwischenwerte auf der Basis der gefundenen Korrelationen vorstellbar.

Die Möglichkeit der Reduzierung der PAK-Messfrequenzen zur Senkung des analytischen Aufwands wird durch die Ergebnisse der Modellrechnungen mit künstlich reduzierten Datensätzen unterstützt. Sie zeigen, dass die Frequenz für PAK-Messungen herabgesetzt werden kann – vorzugsweise auf ereignisbezogene, fünf bis sieben Messungen pro Jahr – solange für die Abflussmenge und die Schwebstoffkonzentration hochfrequente Daten vorliegen (vorzugsweise tägliche Werte). Dies liegt darin begründet, dass die PAK-Konzentration nicht so starken Variationen unterworfen ist wie die Abflussmenge und die Schwebstoffkonzentration.

Die geschätzten PAK-Frachten (gesamt) bewegen sich zwischen 7 Tonnen/Jahr (Rhein; Abschätzung aus der partikulär gebundenen Fracht, die im Rhein 5,2 Tonnen/Jahr beträgt) und weniger als 0,25 Tonnen/Jahr im Guadalquivir und Skjern. Die Reihenfolge der Flüsse entsprechend ihrer PAK-Fracht spiegelt sehr gut die Abflusssituation wider, außer in der Schelde, die auf Grund extrem hoher Schwebstoffkonzentrationen eine verhältnismäßig hohe PAK-Fracht aufweist. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass der Abfluss mit seinen stärkeren Variationen die PAK-Frachten eher beeinflusst als das PAK-Niveau selbst.

Anhand der konkreten Frachten werden sechs verschiedene mathematische Berechnungsmethoden im Hinblick auf ihre Eignung zur Frachtberechnung untersucht. Im Ergebnis können zwei Methoden empfohlen werden, eine davon ist bereits in den RID Principles von OSPAR vorgestellt worden [INPUT, 2000]. Die andere, auf linearer Interpolation basierende Methode liefert zusätzliche Informationen über die täglichen Transportraten (in Tonnen/Tag). Diese täglichen Raten erlauben ein tieferes Verständnis des zeitabhängigen Schadstofftransportverhaltens und eröffnen weitere Interpretationsmöglichkeiten.

Alle auf dieser Studie basierenden Empfehlungen sind in einem Methodenblatt zusammengestellt und dem vorliegenden Bericht als Annex 1 angegliedert.

Inhalt

1. Einleitung	5
2. Problematik und Zielstellung	7
3. Parameter.....	10
4. Untersuchungsgebiete	11
4.1 Charakterisierung der Gebiete.....	11
4.2 Auswahl der Messstationen.....	14
4.3 PAK-Situation	18
5. Ergebnisse	21
5.1 Allgemein	21
5.1.1 Pflichtparameter.....	21
5.1.2 Muster	26
5.1.3 Saisonalität	31
5.1.4 Verteilungsverhalten – partikuläre Fraktion.....	32
5.1.5 Korrelationsuntersuchungen	34
5.1.6 Vergleich der Schwebstoff-Sammeltechniken.....	37
5.2 Berechnung von Jahresfrachten.....	40
5.2.1 Probleme der Frachtberechnung	40
5.2.2 Mathematische Methoden.....	41
5.2.3 Abschätzung von Jahresfrachten	44
5.2.4 Modellrechnungen mit reduzierten Datensätzen	50
6. Schlussfolgerungen.....	53
Annex 1 Vorschlag für ein METHODENBLATT zur Abschätzung der gewässerseitigen Einträge von PAKs in die Nordsee und den Nordost-Atlantik	
Annex 2 Belgischer Einzelbeitrag zum Bericht	
Annex 3 Dänischer Einzelbeitrag zum Bericht	
Annex 4 Deutscher Einzelbeitrag zum Bericht	
Annex 5 Niederländischer Einzelbeitrag zum Bericht	
Annex 6 Spanischer Einzelbeitrag zum Bericht	

1. Einleitung

Aufgrund ihrer Persistenz und ihrer potenziellen kanzerogenen/mutagenen Wirkungen wird der Ermittlung Polyzyklischer Aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs) {engl.: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)} in den internationalen Meeresschutzprogrammen eine hohe Priorität eingeräumt. Die INPUT-Arbeitsgruppe innerhalb der Oslo-Paris-Kommission (OSPAR) hat diesem Umstand bereits 1995 Rechnung getragen, indem sie der Durchführung von Pilotstudien zur Bestimmung der PAK-Einträge über die Atmosphäre und die Zuflüsse in die Nordsee zustimmte. An den Untersuchungen zum gewässerseitigen Eintragspfad – der ausschließliche Gegenstand des vorliegenden Berichts – sind die folgenden OSPAR-Mitgliedsstaaten beteiligt: Belgien, Dänemark, Deutschland, die Niederlande und Spanien. Deutschland ist in dieser Studie federführend.

Die Beprobung von insgesamt sieben Nordsee- bzw. Nordost-Atlantik-Zuflüssen in fünf europäischen Staaten ermöglicht prinzipiell die Bewertung unterschiedlicher Techniken in verschiedenen strukturierten Einsatzgebieten und erlaubt so Aussagen zu einer bestmöglichen Harmonisierung der Methoden auf internationaler Ebene. Folgerichtig resultieren aus der aktuellen Studie Empfehlungen und Vorschläge für eine harmonisierte Methodik zukünftiger Monitoringprogramme (s. Kap. 6 und Annex 1).

Nichtsdestotrotz sind diese Empfehlungen kompromissbehaftet und können bei dem derzeitigen Wissensstand nur einen vorläufigen Charakter tragen, was in der überaus hohen Komplexität der Schwebstoffdynamik in den Ästuarien begründet liegt. Die generellen Probleme, die mit der Thematik der gewässerseitigen partikelgebundenen Stoffeinträge in die maritime Umwelt verknüpft sind, sowie mögliche Lösungsansätze sind im nachfolgenden Kapitel 2 ausführlich dargestellt.

In den Jahren 1997-99 hat die Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) im Auftrag des Umweltbundesamtes (UBA) in Deutschland am Beispiel der Elbe bereits umfangreiche Voruntersuchungen im nationalen Rahmen durchgeführt, in denen verschiedenste Messmethoden und Schwebstoffsammeltechniken zum Einsatz kamen und vergleichend bewertet werden konnten. Die Erkenntnisse aus dieser nationalen Studie [UBA, 1999] haben die Arbeit an der internationalen Pilotstudie, über die hier berichtet wird, in vielfacher Hinsicht bereichert. Auf mehreren vorbereitenden und begleitenden Workshops während der Projektlaufzeit 2000-01 konnten die Erfahrungen aller an dieser Studie beteiligten Staaten ausgetauscht und notwendige Abstimmungen vorgenommen werden.

Die Teilnehmerstaaten haben sich geeinigt, die Ergebnisse der Studie in einem gemeinsamen Bericht und fünf individuellen Einzelbeiträgen (Annex 2-6) darzustellen. Im Gegensatz zu

den Einzelbeiträgen, in denen die Messprogramme in den einzelnen Staaten, die Mess- und analytischen Methoden, die Maßnahmen zur Qualitätssicherung, eventuell zusätzlich gemessene Parameter sowie Auswertungen und Ergebnisse, die nicht im gemeinsamen Bericht erscheinen, ausführlich dargestellt werden, stellt der gemeinsame Berichtsteil eine Zusammenfassung und Synthese der fünf Einzelbeiträge dar und beinhaltet im Wesentlichen die folgenden Themen:

- Vergleich und Diskussion der Ergebnisse hinsichtlich der unterschiedlichen Flusssysteme sowie unterschiedlicher Mess- und Berechnungsmethoden
- Abschätzung der jährlichen PAK-Fracht der einzelnen Flüsse

Auf der Grundlage der in dieser Studie erzielten Ergebnisse liefert das als Annex 1 angegliederte Methodenblatt Vorschläge für die Durchführung zukünftiger Monitoringprogramme zur Abschätzung der flussgebundenen PAK-Transporte und Frachten in die Nordsee und den Nordost-Atlantik.

2. Problematik und Zielstellung

Entsprechend dem Auftrag der Oslo-Paris-Kommission ist das Ziel der internationalen Pilotstudie zweischichtig: **Entwicklung einer harmonisierten Methodik** zur Ermittlung von PAK-Jahresfrachten über die Flüsse in die Nordsee und den Nordost-Atlantik sowie die konkrete **Angabe einer Jahresfracht** für die sieben ausgewählten Flüsse. In der Folge des zuerst genannten Ziels ist ein Methodenblatt zu erstellen.

Durch die Teilnahme von fünf Staaten an der Studie und die Untersuchung von sieben unterschiedlichen Flusssystemen sind zunächst einmal sehr gute Voraussetzungen zum Erreichen dieser ehrgeizigen Ziele gesetzt. Die Flüsse Schelde (B), Rhein und Maas (NL), Elbe und Weser (D) durchströmen relativ dicht besiedelte Gebiete und sind in ihrem anthropogenen Belastungsgrad in etwa vergleichbar. Der mittlere Abfluss liegt zwischen $300\text{ m}^3/\text{s}$ (Weser) und $1500\text{ m}^3/\text{s}$ (Rhein). Der Skjern (Dk) und Guadalquivir (E) fließen hingegen durch weniger dicht besiedelte Landschaften mit dadurch erwartungsgemäß geringerer Belastung. Während sich der Skjern durch geringe Abflussmengen auszeichnet ($\text{MQ}=29\text{ m}^3/\text{s}$ während des Untersuchungszeitraums), zeigt der mittlere Abfluss des Guadalquivir jahresabhängig sehr starke Schwankungen (zwischen 70 to $300\text{ m}^3/\text{s}$). Diese Charakteristik des Guadalquivir erklärt sich durch das mediterrane Klima mit unregelmäßig auftretenden Niederschlagsereignissen, in deren Folge Flutungen mit starker Ufererosion zu verzeichnen sind.

Der Vorteil einer großen Variabilität in den untersuchten Flusssystemen birgt auf der anderen Seite auch einige Nachteile, denn aus Kapazitätsgründen kamen nicht an jedem Fluss alle eingesetzten Methoden parallel zum Einsatz. Am Beispiel der Schwebstoffgewinnung sei hier die Elbe genannt, an der drei verschiedene Schwebstoff-Sammeltechniken eingesetzt wurden, in allen anderen Fällen wurde nur höchstens eine Methode verwendet. Am Guadalquivir wurde mit Filtration gearbeitet, eine Methode, die wiederum nur dort angewandt wurde. Das heißt, ein direkter Vergleich einzelner Methoden ist nur in einem Fall (Elbe) möglich, in allen anderen Fällen wurden die unterschiedlichen Methoden nach objektivierten Maßstäben bewertet, um so zur Entwicklung einer harmonisierten Methodik zu gelangen.

Ein weiteres "Problem" sind die zum Teil sehr geringen PAK-Konzentrationen, die in den wässrigen Proben in vielen Fällen unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Diesem Umstand sollte man begegnen, indem man auf der einen Seite die Bestimmungsgrenzen der jeweiligen Situation angepasst möglichst gering hält, und auf der anderen Seite den Mess- und analytischen Aufwand auf die abflussreichen, höher kontaminierten Flüsse konzentriert (s. Methodenblatt im Annex 1).

Das wohl schwerwiegendste Problem bei der Erfassung von Schadstoffeinträgen über die Zuflüsse in die Meere beruht jedoch auf der Tatsache, dass viele Kontaminanten im Gewässer partikular gebunden auftreten und somit das Schicksal ihrer Trägersubstanz teilen. Dies trifft insbesondere auf schwerlösliche, hydrophobe Schadstoffe, wie z.B. die höher kondensierten PAKs, zu.

Das Transportverhalten der Schwebstoffe in vielen natürlichen Ästuarien zeichnet sich wiederum durch eine äußerst hohe Komplexität aus, die durch regelmäßige wechselnde Strömungsrichtungen mit stark variierender Dynamik geprägt ist.

In Abhängigkeit von den morphologischen und hydraulischen Gegebenheiten bilden sich Ablagerungs- und Erosionszonen heraus: In stark strömenden Gewässerabschnitten werden die Schwebstoffe in Suspension gehalten und eventuell Sohlmaterial zusätzlich resuspendiert, in Staubereichen und anderen Ruhezonen wird suspendiertes Material in erhöhtem Maße deponiert¹. Diese Mechanismen sind typisch für alle fließenden Gewässer mit variierender Morphologie [Bagnold, 1968; Celik und Rodi, 1984; Van Rijn, 1993]. Eine Ausnahme bilden eventuell die sehr stark kanalisierten, geregelten und eingedeichten Ästuarien, in denen kaum Absetzprozesse stattfinden, wie z.B. in Schelde, Maas und Rhein.

Die Besonderheit der Situation in den natürlichen Ästuarien liegt darin begründet, dass zum Teil sehr hohe Strömungsgeschwindigkeiten vorherrschen und durch Ebbe und Flut eine regelmäßige Strömungsumkehr stattfindet. Dadurch finden die beschriebenen Resuspensions- und Depositionsprozesse nicht kontinuierlich statt, und Ablagerungen sind zum Teil nur temporär: Sedimente, die sich über mehrere Jahre abgelagert haben und noch nicht ausreichend konsolidiert sind, können innerhalb kürzester Zeit durch außergewöhnliche Wetter- oder Abflussereignisse remobilisieren.

Weder die kurz- und mittelfristigen Transportprozesse noch die langfristige Konsolidierung bzw. Erosion abgelagerter Sedimente sind derzeit vollständig theoretisch beschreibbar. Auch die experimentelle Erfassung dieser Prozesse ist aufgrund der starken zeitlichen und räumlichen Heterogenität der Schwebstoffgehalte und der Geschwindigkeitsverteilung im Ästuarbereich momentan nicht möglich bzw. erforderte einen nicht leistbaren finanziellen, personellen, technischen und logistischen Aufwand [Jay et al., 1997].

Jay et al., Ackermann [1998b] und andere schlagen deshalb einen Ausweg aus dieser Misere vor, der allerdings nur in der engen Kooperation von Messung und Modellierung gangbar ist: die Erstellung einer umfassenden Bilanz für das Ästuarsystem. Die Bilanzierungsgrößen sind

¹ Am Beispiel der Elbe sind als bekannte Depositionsflächen z.B. das Mühlenberger Loch, Fährmannsander Watt, Schwarztonnensand u.v.a.m. zu nennen [Ackermann, 1998a; 2000].

in diesem Fall: Eintrag über die Tidegrenze in das Ästuar, direkte Einträge ins Ästuar, direkte Entnahme aus dem Ästuar (Baggerungen etc.) sowie dauerhafte Ablagerungen in den Ästuarwatten. Die vorzeichenbehaftete Summe all dieser Beiträge entspricht der Zielgröße, dem Austrag aus dem Ästuar ins Meer.

Eng an die Tideproblematik angeknüpft ist die Wahl der Messstationen, die zum Teil von bereits existierenden Routineprogrammen abhängig ist. In den Flüssen Guadalquivir, Schelde, Maas und Haringvliet wurde bei Ebbstrom im Tidebereich gemessen, in der Elbe, Weser und im Skjern lagen die Messstellen oberhalb der Tidewehe. Auch hier wiederum ein Beispiel für Vielfalt, die es erlaubt, verschiedene Methoden gegenüberzustellen, die aber andererseits den direkten Vergleich dieser Methoden nicht ermöglicht. Eine Begründung für die Wahl der Messstationen mit einer jeweiligen Einschätzung wird in Kapitel 4.2 gegeben. Generell lässt sich feststellen, dass die Messstelle so weit stromabwärts wie möglich liegen sollte, um den Einfluss nicht erfasster Einleiter möglichst gering zu halten, dass aber in den Fällen, wo eine repräsentative Messung im Tidebereich nicht möglich ist, direkt an der Tidegrenze gemessen werden sollte. In diesen Fällen wird dadurch zumindest ein wesentlicher Beitrag zu der oben genannten Bilanz (Eintrag über die Tidegrenze in das Ästuar) mit einer relativ hohen Genauigkeit erfasst.

3. Parameter

Als Pflichtparameter werden diejenigen Parameter bezeichnet, die zur Berechnung von PAK-Frachten unerlässlich sind, sowie solche Parameter, die direkt der Interpretation der erzielten Ergebnisse dienen. Diese Pflichtparameter sind in jedem Teilnehmerstaat mit ausreichender Frequenz zu messen, Abweichungen von dieser Vorgabe werden in den Einzelbeiträgen der entsprechenden Staaten benannt und begründet (Einzelbeiträge s. Anhang).

Als Pflichtparameter innerhalb dieser Pilotstudie gelten im Einzelnen:

- Abflussmenge Q in m^3/s
- Schwebstoffkonzentration C_{SS} in gTM/m^3 (TM: TrockenMasse)
- Schadstoffkonzentration
 - in Feststoffproben: 16 PAKs nach EPA, PAH_{SS} in mg/kgTM
 - in wässrigen Proben: Naphthalin, $\text{NAPHT}_{\text{total}}$ (oder $\text{NAPHT}_{\text{filtrate}}$) in ng/l
- organischer Kohlenstoffgehalt des Schwebstoffs C_{OC} in %

(ersatzweise: Glühverlust LOIN in %)
- Korngrößenverteilung $C_{<63\mu\text{m}}$, $C_{>63\mu\text{m}}$ in % (KornGrößenAnalyse KGA)

Die 16 Verbindungen der US-EPA-Liste sind konkret [EPA, 1984]: Naphthalin (NAPHT), Acenaphthylen (ANAPH), Acenaphthen (ANAPT), Fluoren (FLUOR), Phenanthren (PHEN), Anthracen (ANTHR), Fluoranthen (FLANTH), Pyren (PYREN), Benzo[a]anthracen (BENZAA), Chrysen (CHRYSE), Benzo[b]fluoranthen (BENZBF), Benzo[k]fluoranthen (BENZKF), Benzo[a]pyren (BENZAP), Dibenzo[ah]anthracen (DIBENA), Benzo[ghi]perylene (BENGHI), Indeno[1,2,3-cd]pyren (INDENO).

Über die Pflichtparameter hinaus wurden in den Teilnehmerstaaten optional zusätzliche Parameter aufgenommen, wie z.B. die Korngrößenverteilung auf die Fraktion $<20\mu\text{m}$, der Stickstoff-, Schwefel- und Wassergehalt des Schwebstoffs, Sauerstoffgehalt, pH-Wert und Salinität, weitere Nährstoffe und Chlorophyll-*a*, sowie zusätzliche PAK-Verbindungen, die über die Pflichtparameter hinausgehen (z.B. alkylierte Verbindungen). Diese optional erhobenen Daten erlauben eine genauere Einschätzung der vorgefundenen Situation. Näheres dazu ist den Einzelbeiträgen zu entnehmen.

4. Untersuchungsgebiete

4.1 Charakterisierung der Gebiete

4.1.1 Schelde (B)

Die 435 km lange Schelde entspringt im Norden Frankreichs, durchfließt das westliche Belgien in nordöstlicher Richtung und mündet im Südwesten der Niederlande in die Nordsee. Sie ist fast auf ganzer Länge schiffbar, und ihr Einzugsgebiet (21860 km^2) umfasst eins der am dichtesten besiedelten und industrialisierten Gebiete Europas. Eine Vielzahl kleinerer Flüsse im Norden Frankreichs und in Belgien münden in die größeren Nebenflüsse wie z.B. Leie, Dender, Rupel und Lys. Letzterer, der Hauptnebenfluss, mündet in Höhe von Gent in die Schelde.

Auf Grund ihrer unterschiedlichen chemischen und physikalischen Charakteristiken kann das Ästuar in drei Zonen unterteilt werden. Die erste Zone, der flussartige Bereich, beginnt oberhalb der Rupelmündung und kann als tidebeeinflusste Süßwasserzone bezeichnet werden. Die zweite Zone, das obere Ästuar, ist vollständig in Belgien gelegen und ist hochgradig durch häusliche, industrielle und landwirtschaftliche Einträge belastet [Wollast, 1982; Billen et al., 1985]. Das untere Ästuar schließlich ist zwischen der niederländisch-belgischen Grenze und der Nordsee gelegen.

Der mittlere Abfluss an der niederländisch-belgischen Grenze betrug im Zeitraum zwischen 1991 und 2000 etwa $120 \text{ m}^3/\text{s}$. Der höchste Abfluss wurde im Dezember 1993 mit $622 \text{ m}^3/\text{s}$ gemessen, der niedrigste im September 1991 mit $28 \text{ m}^3/\text{s}$. Im Jahr 2000 lag der mittlere Abfluss bei $158 \text{ m}^3/\text{s}$, der Untersuchungszeitraum wird deshalb als abflussreich eingeschätzt.

4.1.2 Skjern (DK)

Das Einzugsgebiet des Flusses Skjern ist im westlichen Teil von Jütland gelegen (s. Karte in Abschnitt 4.2.2) und umfasst eine Fläche von 2490 km^2 , welche in erster Linie landwirtschaftlich genutzt wird (s. Tabelle 4.1). Die Bevölkerungsdichte beträgt $35 \text{ Einw.}/\text{km}^2$, wobei 60 % der Bevölkerung in der Stadt Skjern leben.

18 Flüsse mit einer Gesamtlänge von 1288 km entwässern in den Skjern (s. Karte), der damit zum abflussreichsten Fluss Dänemarks wird und eine Länge von 93km aufweist. Das Wasser durchfließt Poldergebiete, die mit flachen Seen durchsetzt sind, und mündet schließlich im südöstlichen Teil des Ringkøbing-Fjord. Der Fjord (290 km^2) ist durch ein Wehr mit der Nordsee verbunden, welches den Wasserstand und Salzgehalt innerhalb des Fjords reguliert.

In diesem Sinne kann der Fjord auch als ein Salzsee bezeichnet werden. Das Einzugsgebiet des Ringkoebing-Fjord umfasst 3442 km², von denen 72 % zum Skjern-Einzugsgebiet gehören.

Tabelle 4.1: Einzugsgebiet Skjern; Landnutzung in %

Stadt	1,7
Ackerland	68,0
verschied. landwirtschaftliche Flächen	12,2
Wald	13,6
Heathland	2,5
Polderflächen	1,6
Sonstige	0,4

4.1.3 Elbe (D)

Die Elbe erstreckt sich über 1100 km vom Südhang des Riesengebirges in der Tschechischen Republik (1383 m über NN) bis zur Seegrenze bei Cuxhaven. Nach 364 km passiert sie die tschechisch-deutsche Grenze, wo die Kilometrierung erneut bei Null beginnt. In dem ca. 148000 km² großen Einzugsgebiet leben etwa 25 Mio. Menschen, was einer mittleren Bevölkerungsdichte von 169 Einw./km² entspricht.

Der mittlere Abfluss der Jahre 1977 bis 2000 an der Messstelle Neu Darchau (km 536,4) beträgt $MQ=710 \text{ m}^3/\text{s}$. Die höchsten Abflusswerte wurden mit ca. $3500 \text{ m}^3/\text{s}$ im März 1981 und im April 1988 gemessen, die niedrigsten Werte mit ca. $180 \text{ m}^3/\text{s}$ im August 1990. Der Untersuchungszeitraum April 2000 bis März 2001 ist mit $MQ=508 \text{ m}^3/\text{s}$ als abflussarm einzuordnen.

4.1.4 Weser (D)

Die Weser entsteht bei Hannoversch Münden durch den Zusammenfluss der beiden Quellflüsse Werra und Fulda, die eine Länge von 298 bzw. 218 km aufweisen. Die Weser selbst hat eine Länge von 432 km, die Tidegrenze befindet sich am Wehr Bremen/Hemelingen (km 362). Das 46300 km² umfassende Einzugsgebiet ist mit einer mittleren Populationsdichte von 153 Einw./km² besiedelt.

Im langjährigen Mittel (1941-99) beträgt der mittlere Abfluss bei Intschede $MQ=325 \text{ m}^3/\text{s}$, der mittlere Niedrig- bzw. Hochwasserabfluss liegt bei 117 bzw. $1210 \text{ m}^3/\text{s}$. Damit ist der Untersuchungszeitraum April 2000 bis März 2001 mit $MQ=250 \text{ m}^3/\text{s}$ ebenfalls als abflussarm einzuordnen (s. Elbe).

4.1.5 Rhein (NL)

Der Rhein ist 1320 Kilometer lang. Als schnellfließender Gebirgsfluss entspringt er in der Schweiz, wo er von alpinen Gletschern des Gotthardmassivs gespeist wird. Auf dem Weg zur Nordsee wächst der Rhein durch Regen- und Schmelzwasser aus neun verschiedenen Ländern. Sein Einzugsgebiet umfasst eine Fläche von 185000 km^2 , von der ca. 25000 km^2 in den Niederlanden gelegen ist, und beherbergt fast 50 Mio. Menschen. Mittlere Fließgeschwindigkeiten variieren in den Niederlanden zwischen 0,5 und 1 m/s, obwohl zum Teil auch mehr als 2 m/s erreicht werden. Bei Lobith beträgt der mittlere Abfluss $2300 \text{ m}^3/\text{s}$.

Rotterdam-Europoort ist ein großes niederländisches Industriezentrum am Rhein mit Werften, Raffinerien, chemischer Industrie und Metallverarbeitung. Außerdem besitzt Rotterdam-Europoort einen wichtigen europäischen Servicesektor.

4.1.6 Maas (NL)

Die 935 km lange Maas entspringt etwa 100 km nordöstlich von Dijon, ca. 409 m oberhalb des niederländischen Pegel-Referenzpunktes (Dutch Ordnance Datum). Nachdem sie Frankreich, Luxemburg und Belgien passiert, fließt sie bei Eijsden, südlich von Maastricht, in die Niederlande ein. Der Weg der Maas durch die Niederlande, gemessen bis zur Mündung des Haringvliet, ist etwa 250 km lang.

Das Einzugsgebiet der Maas umfasst etwa 36000 km^2 , weder Gletscher noch Schneeschmelzen speisen den Fluss. Der mittlere Abfluss beträgt an der belgisch-niederländischen Grenze $230 \text{ m}^3/\text{s}$. Da der Abfluss in erster Linie durch Niederschläge gesteuert wird, ist er im Winter am höchsten.

Der letzte Abschnitt des Flusses, die Getijde Maas (Tide-Maas) unterhalb von Lith, ist nicht kanalisiert und über den "Nieuwe Waterweg" mit dem Meer verbunden. Dadurch zeigt sich der Tideeinfluss in der Maas bis hinauf nach Lith.

4.1.7 Guadalquivir (E)

Der Guadalquivir, der größte Fluss Südspaniens, erstreckt sich über 666 km in südwestlicher Richtung. Er passiert große trockene Gebiete landwirtschaftlicher Nutzung, insbesondere Olivenhaine, und verschiedene Städte wie Córdoba und Sevilla, die potenzielle PAK-Quellen darstellen. Der Hauptnebenfluss Genil entspringt in der Sierra Nevada, der mit 3489 m höchsten Erhebung auf der Iberischen Halbinsel. Bevor der Guadalquivir in den Atlantischen Ozean mündet, durchfließt er den Doñana Nationalpark.

Der mittlere Jahresabfluss des Guadalquivir¹ beträgt etwa 248 m³/s. Im Jahresverlauf variiert der Abfluss auf Grund der für das mediterrane Klima typischen, unregelmäßigen Niederschläge sehr stark. Minima treten in der Regel im Sommer auf, die Maxima im Winter und im Frühling haben ihre Ursache in den starken Regenfällen und in der Schneeschmelze in der Sierra Nevada.

Im 52664 km² großen Einzugsgebiet wohnen 3792000 Menschen, das entspricht eine Dichte von 72 Einw./km².

4.2 Auswahl der Messstationen

4.2.1 Schelde (B)

Für den belgischen Beitrag zur INPUT Pilotstudie wurde eine Messstation innerhalb des Ästuars ausgewählt (51°12.11'N, 4°20.82'E). Sie liegt im Bereich den Hafens von Antwerpen, nahe der niederländisch-belgischen Grenze (Abbildung 4.1). Die Station befindet sich am Beginn des flussartigen Ästuarbereichs, in der Nähe der Rupelmündung. Dieser tidebeeinflusste Flussabschnitt ist gut durchmischt, die Station gehört zu den regulären Monitoringstellen. Die Messstelle wurde im Hinblick auf wichtige Nebenflüsse (Rupel), einfachen Zugang und die Nähe zu kontinuierlich arbeitenden Monitoringstationen ausgewählt.

¹ Angaben von der “Confederación Hidrográfica del Guadalquivir” (Flussgebiets-Administration)

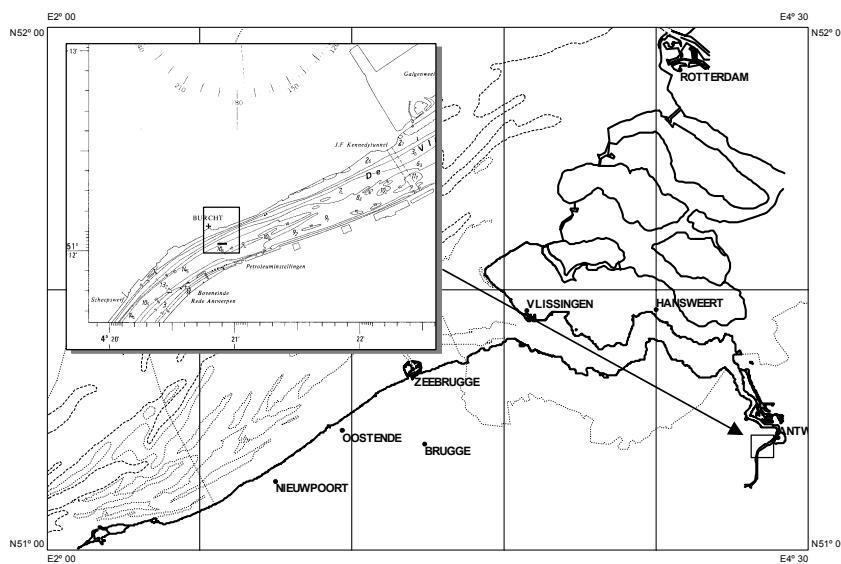


Abb. 4.1: Karte der Messstation an der Schelde.

4.2.2 Skjern (DK)

Die Messstation Gjaldbaek befindet sich ca. 20 km oberhalb des Ringkoebing-Fjord (s. Abb. 4.2) und ist dadurch unbeeinflusst vom Fjordwasser. Die Messstation ist in das Nationale Dänische Monitoringprogramm (NOVA 2003) einbezogen. Alle Probenahmen und Messungen stehen in Übereinstimmung mit den technischen Anweisungen dieses Programms, und für die Analysen wurden ausschließlich zertifizierte Laboratorien beauftragt.

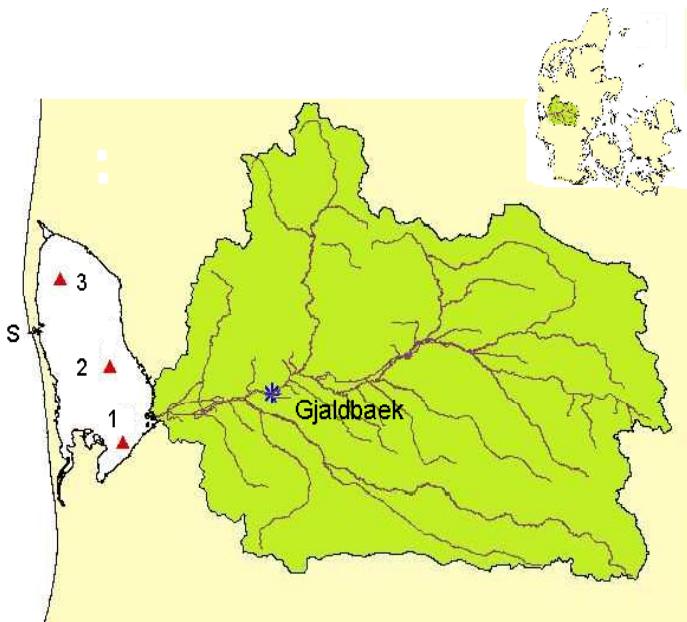


Abb. 4.2:
Skjern Einzugsgebiet mit Mündung in den Ringkoebing-Fjord. Die Messstation Gjaldbaek (*) und 3 Sedimentprobenahmestellen im Fjord (▲) sowie das Wehr (S) zur Nordsee sind markiert. Oben rechts ist die Lage des Einzugsgebiets innerhalb Dänemarks angezeigt.

Da die Station Gjaldbaek einen der wasserreichsten Flüsse Dänemarks repräsentiert, ist sie von großer Bedeutung für die Schätzung von Frachten in die Nordsee. Außerdem datieren die

Abflussjahresreihen zurück bis in das Jahr 1920, seit 1993 werden Angaben über den Schwebstofftransport aufgezeichnet.

Das Teileinzugsgebiet oberhalb der Station umfasst 1552 km² (62.3 % des gesamten Einzugsgebietes) und ist mit 10-15 Einw./km² nur sehr dünn besiedelt.

4.2.3 Elbe (D)

Das Elbeästuar zeichnet sich durch ausgedehnte Wattgebiete aus, in denen sich Schwebstoffe absetzen bzw. bei stärkeren Strömungseignissen wieder resuspendieren können. Im Zusammenhang mit dem durch Ebbe und Flut geprägten, überaus komplexen Strömungsregime sind in diesen Gebieten keine repräsentativen Frachtabschätzungen möglich (s. "Problematik" in Kap. 2).

Aus diesem Grund wurde die Messstelle an der Elbe direkt oberhalb des Tidewehrs in Geesthacht (km 585,8) gewählt, um dadurch den PAK-Eintrag über die Tidegrenze in das Ästuar – als einen Beitrag zu einer angestrebten Gesamtbilanz, siehe Kapitel 2 – zuverlässig abschätzen zu können. Die Messstelle ist in der nebenstehenden Abbildung 4.3 mit einem roten Pfeil gekennzeichnet, weitere Einzelheiten siehe Detailkarte in Kap. 3.4.2 des deutschen Einzelbeitrags in Annex 3.

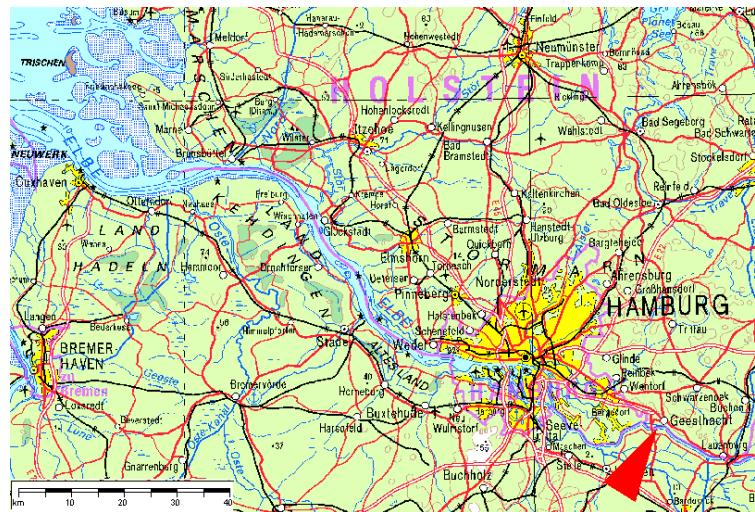


Abb. 4.3: Messstation an der Elbe (roter Pfeil).

4.2.4 Weser (D)

Das oben dargestellte Problem der Frachtabschätzung auf der Basis von Messungen innerhalb des Ästuars ist genereller Natur und trifft auch auf das Weserästuar zu [Ackermann, 1998a]. Deshalb wurden auch an der Weser die Messungen oberhalb des Tidewehrs durchgeführt, die Messstelle ist in Abb. 4.4 gekennzeichnet. Zu Details siehe Kap. 3.4.1 im deutschen Einzelbeitrag, Annex 3.

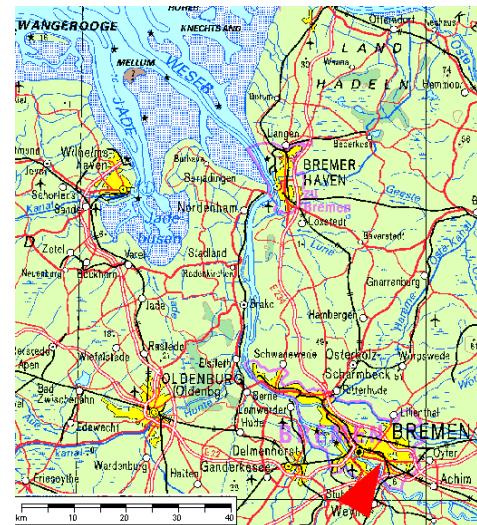


Abb. 4.4: Messstation an der Weser.

4.2.5 Rhein (NL)

Für den Rhein wurde die Messstelle Maasluis ausgewählt. Maasluis liegt im tidebeeinflussten Bereich in der Rotterdamer Wasserstraße (Rotterdam Waterway). Daraus resultiert eine kontinuierlich variierende Wasserspielgelhöhe und eine oszillierende Wasserbewegung mit einem Nettofluss in Richtung Nordsee. Ein bestimmtes Wasservolumen passiert die Messstelle möglicherweise mehrmals bevor es das Meer erreicht, und der Einfluss von Erosions- und Sedimentationsprozessen variiert tideabhängig.

Für Messungen zur Frachtabsschätzung war keine andere Probenahmestelle verfügbar. Die Tidegrenze ist weit stromauf, so dass wichtige Einträge großer Industriezentren nicht berücksichtigt würden, wählte man die Messstelle oberhalb der Tidegrenze.

In der Karte ist die Messstelle mit einem Pfeil markiert (Abb. 4.5, links). Für weitere Details siehe Kapitel 1 des niederländischen Einzelbeitrags in Annex 5.

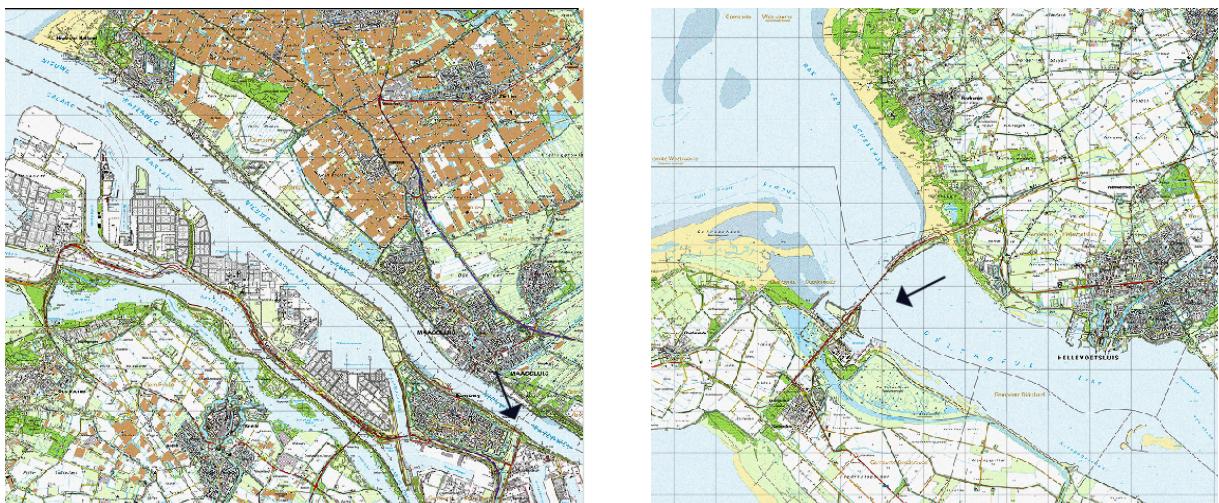


Abb. 4.5: Messstationen am Rhein (links) und an der Maas (rechts).

4.2.6 Maas (NL)

In der Maas wurde Haringvlietsluis als Messstelle ausgewählt. Haringvlietsluis liegt innerhalb des Haringvliet, oberhalb der Schleuse "Haringvlietsluizen" und damit oberhalb des Tidebereichs, aber nahe dem offenen Meer. Durch die Art der Probenahme ist gewährleistet, dass die gewonnenen Wasserproben repräsentativ sind für den Wasserkörper, der durch die Schleusen in das Meer gelangt.

In der Karte ist die Messstelle mit einem Pfeil markiert (Abb. 4.5, rechts). Für weitere Details siehe Kapitel 1 des niederländischen Einzelbeitrags in Annex 5.

4.2.7 Guadalquivir (E)

Die Auswahl der Messstelle wurde im Hinblick auf den Tidebereich, der sich bis zu 60 km stromauf von Sevilla erstreckt, diskutiert. Trotz der Probleme, die die Bestimmung des Feststofftransports unter Tidebedingungen aufwirft, wurde den Empfehlungen der “Confederación Hidrográfica del Guadalquivir” (Riverine Basin Administration) Folge geleistet, die

Messstelle innerhalb des Tidebereichs zu errichten. Der Grund dafür ist, dass anderenfalls wichtige industrielle und städtische Einleitungen, die vom Hafen und der Stadt Sevilla herrühren, nicht zu erfassen wären.

Die Messstelle ist im Sportboothafen von Gelves (37°30'N, 6°W), 6km stromab von Sevilla, gelagert. Proben wurden während des Ebbstroms in Strommitte in einer Tiefe von 50 cm genommen.

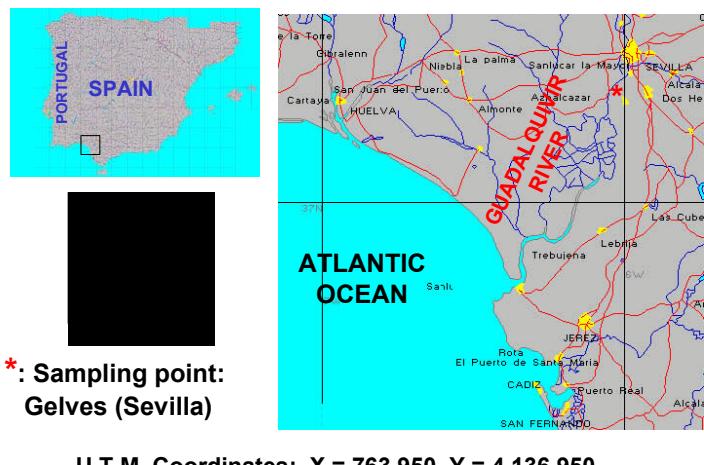


Abb. 4.6: Messstation am Guadalquivir.

4.3 PAK-Situation

4.3.1 Schelde (B)

Die Schelde bildet die Haupteintragsquelle für Kontaminationen in belgischen Küstengewässern. Die beiden Hauptverursacher für PAK-Belastungen in der Umwelt sind in der Regel fossile Brennstoffe, in erster Linie Rohöl, und die unvollständige Verbrennung organischer Materialien wie z.B. Holz, Kohle und Öl.

Das Schelde-Ästuar ist mit zwei großen Problemen konfrontiert. Auf der einen Seite werden im Hafen von Antwerpen extensive Baggermaßnahmen durchgeführt, wobei das kontaminierte Material auf See verklappt wird. Auf der anderen Seite existieren starke industrielle und häusliche Einleitungen. Das Abwasser einer Anzahl wichtiger belgischer Städte wie Brüssel, Antwerpen und Gent wird entweder direkt oder indirekt in die Schelde eingeleitet. Deshalb ist die hauptsächliche PAK-Quelle der Eintrag von Süßwasser in das Ästuar bei Rupelmonde (südlich von Antwerpen). Andere wichtige Quellen sind die

industriellen Einleitungen im Antwerpener Hafen, der Gent-Terneuzen-Kanal und die atmosphärische Deposition.

Nach einer Studie über die PAK-Gehalte in 22 westeuropäischen Ästuarien (QSR 2000) gehört die Schelde mit über 6 mg/kgTM (Gesamt-PAK) zu den am höchsten belasteten Flüssen. Wie auch in anderen europäischen Ästuarien gehört Fluoranthen zu den am häufigsten vertretenen PAK-Verbindungen. Die PAK-Konzentrationen in den Sedimenten des Ästuars übertreffen häufig die von OSPAR angegebenen Grenzwerte (OSPAR-EAC, Ecotoxicological Assessment Criteria). Obwohl an einigen Orten erhöhte Konzentrationen vorgefunden werden, können sie nicht immer mit bekannten Quellen in Verbindung gebracht werden.

Die physiko-chemischen Eigenschaften der PAKs sind weitaus unterschiedlicher als diejenigen von anderen Schadstoffgruppen, wie z.B. der PCBs. Verschiedene PAKs verhalten sich im Ästuar sehr unterschiedlich, indem sie z.B. ein eher konservatives Verhalten an den Tag legen, d.h. abnehmende Konzentrationen bei zunehmender Salinität, oder aber ein komplizierteres Muster aufweisen (Van Zoest and Van Eck, 1993).

4.3.2 Skjern (DK)

Aktuelle Untersuchungen [Henriksen, 2001] haben gezeigt, dass die PAK-Konzentrationen (Summe der 16 PAKs nach EPA) im Sediment der Stationen 1 bis 3 innerhalb des Ringkoebing-Fjords (siehe Karte in Abschnitt 4.2.2) zwischen 0,2 mg/kg (Stat.3) und 1 mg/kg (Stat.1) liegen.

4.3.3 Elbe (D)

Von der Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe (ARGE Elbe) werden regelmäßig die PAK-Gehalte im Elbeästuar überwacht. Die Größenordnung der Summengehalte (16 PAKs nach US EPA 1984) liegt in der Gesamtprobe bei 120 - 280 ng/l, davon treten etwa 80 % partikulär gebunden auf [ARGE Elbe, 1998]. Die Schwebstoffbeladung variiert zwischen 0,1 and 1,3 mg/kgTM (Nähe Cuxhaven) und zwischen 1,8 and 8,3 mg/kgTM unterhalb Hamburgs [ARGE Elbe, 2001].

4.3.4 Weser (D)

Die Arbeitsgemeinschaft zur Reinhaltung der Weser (ARGE Weser) betreibt ein Netz von 12 Messstellen an der Weser und an wichtigen Quell- und Nebenflüssen. Seit 1995 sind PAKs in das routinemäßige Untersuchungsprogramm aufgenommen, untersucht werden ausschließlich die Gehalte in den Sedimenten. Die PAK-Summengehalte (16 PAKs) an der Messstelle Hemelingen zeigen eine Größenordnung von 2 - 3 mg/kg TM.

4.3.5 Rhein (NL)

Die meisten der 16 PAKs nach EPA sind in dem von RIZA (Institute for Inland Water Management and Waste Water Treatment) durchgeführten Monitoringprogramm integriert. Für die Summe der sechs Borneff-PAKs variieren die Schwebstoffbeladungen in Maassluis zwischen 0,9 mg/kgTM in 1995 und 7,2 mg/kgTM in 1988. Im jährlichen Mittel (Medianwert) der Periode von 1988 bis 1998 variiert diese Konzentration zwischen 2,2 und 3,2 mg/kgTM. Die sechs Borneff-PAKs sind: Fluoranthen, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Benzo[a]pyren, Benzo[ghi]perylen, Indeno[1,2,3-cd]pyren.

4.3.6 Maas (NL)

Die meisten der 16 PAKs nach EPA sind in dem RIZA-Monitoringprogramm integriert. Das Konzentrationsniveau der Summe der sechs Borneff-PAKs variiert im Schwebstoff in Haringvlietluis zwischen <0.1 mg/kgTM und 8,2 mg/kgTM im Jahr 1988. Der jährliche Medianwert der Periode 1988 bis 1998 schwankt zwischen 3,0 und 4,5 mg/kgTM.

4.3.7 Guadalquivir (E)

Verlässliche Angaben zu PAK-Konzentrationen im Guadalquivir konnten in frühere Studien nicht gefunden werden.

5. Ergebnisse

5.1 Allgemein

5.1.1 Pflichtparameter

Die Zusammenstellung der Medianwerte der in Kapitel 3 vorgestellten Pflichtparameter ermöglicht eine erste Einordnung der sieben Untersuchungsgebiete. Die Darstellung als Box-and-whiskers-plot gibt darüber hinaus einen Eindruck von der Variationsbreite der verschiedenen Parameter in den einzelnen Flüssen. Neben dem Interquartilbereich (Box) und dem Medianwert (horizontale Linie) sind auch die weiter außerhalb liegenden Werte eingezeichnet. Letztere werden in zwei Gruppen unterteilt: sogenannte Ausreißer (o), die zwischen 1,5 und 3 Boxlängen vom oberen oder unteren Rand der Box entfernt liegen, und Extremwerte (•), die mehr als drei Boxlängen entfernt sind. Die größten und kleinsten Werte, die noch keine Ausreißer sind, werden durch vertikale Linien (whiskers) mit der Box verbunden.

Abbildung 5.1 illustriert die Verteilung der Messwerte während des Untersuchungszeitraums. Der Untersuchungszeitraum beträgt in jedem Fall ein ganzes Jahr, variiert allerdings von Fluss zu Fluss entsprechend Tabelle 5.1.

Tabelle 5.1: Untersuchungszeitraum in den beteiligten Ländern/Flüssen

Belgien (Schelde)	Dänemark (Skjern)	Deutschland (Elbe/Weser)	Niederlande (Rhein/Maas)	Spanien (Guadalquivir)
09/2000 - 08/2001	01/2000 - 12/2000	04/2000 - 03/2001	01/2000 - 12/2000	06/2000 - 05/2001

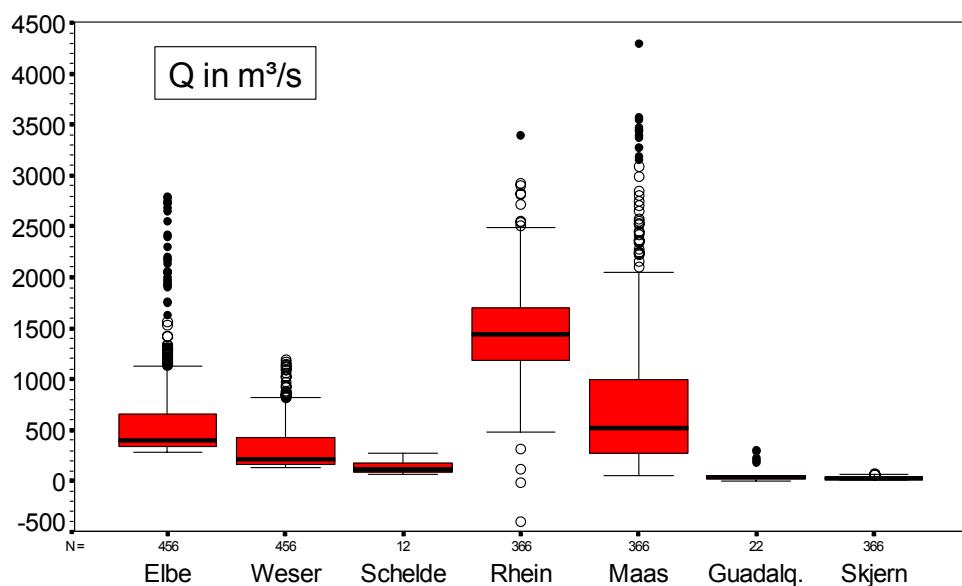


Abb. 5.1: Verteilung der Pflichtparameter; Legende s. letztes Bild

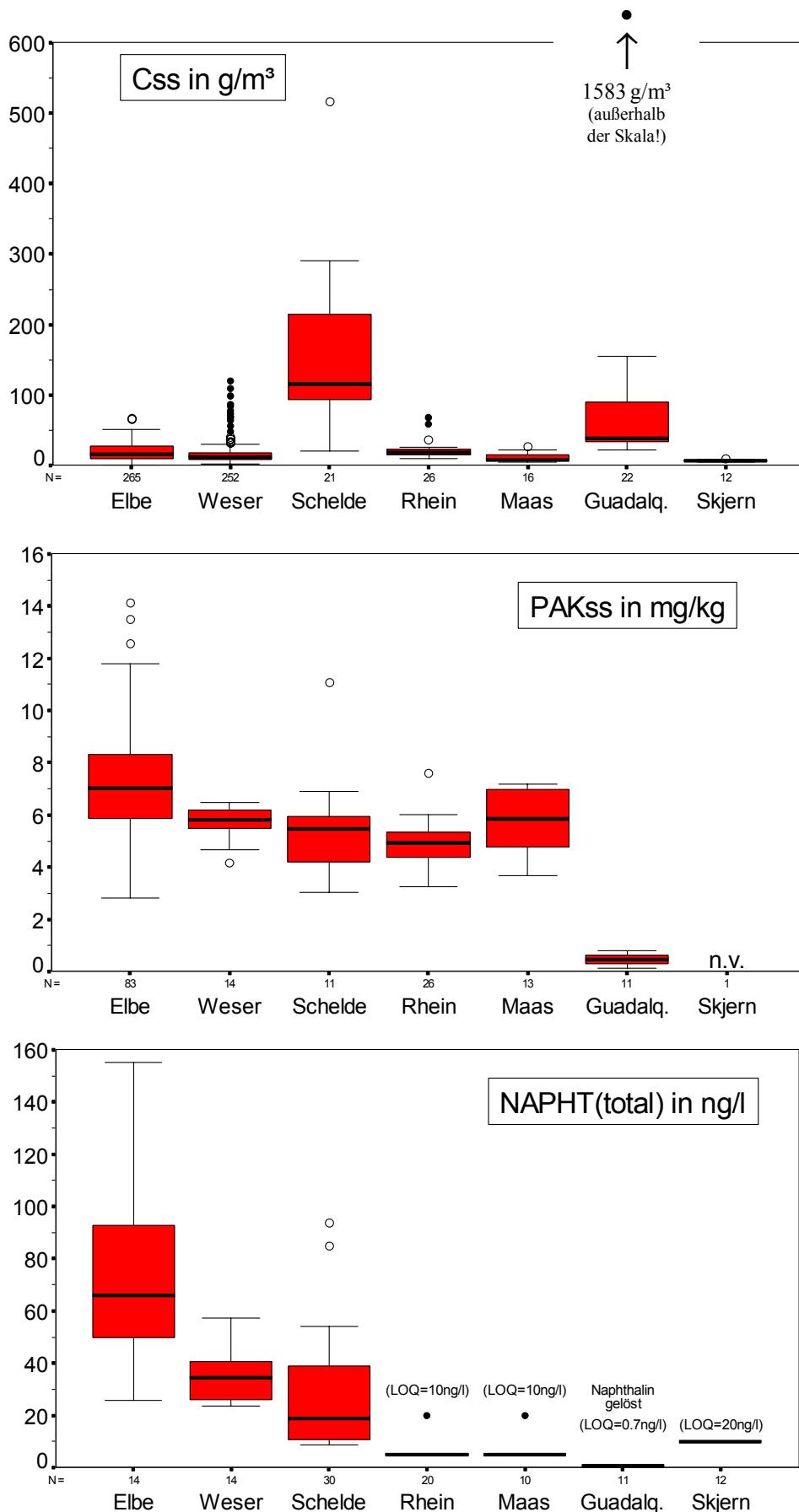


Abb. 5.1 (Forts.): Verteilung der Pflichtparameter; Legende s. letztes Bild

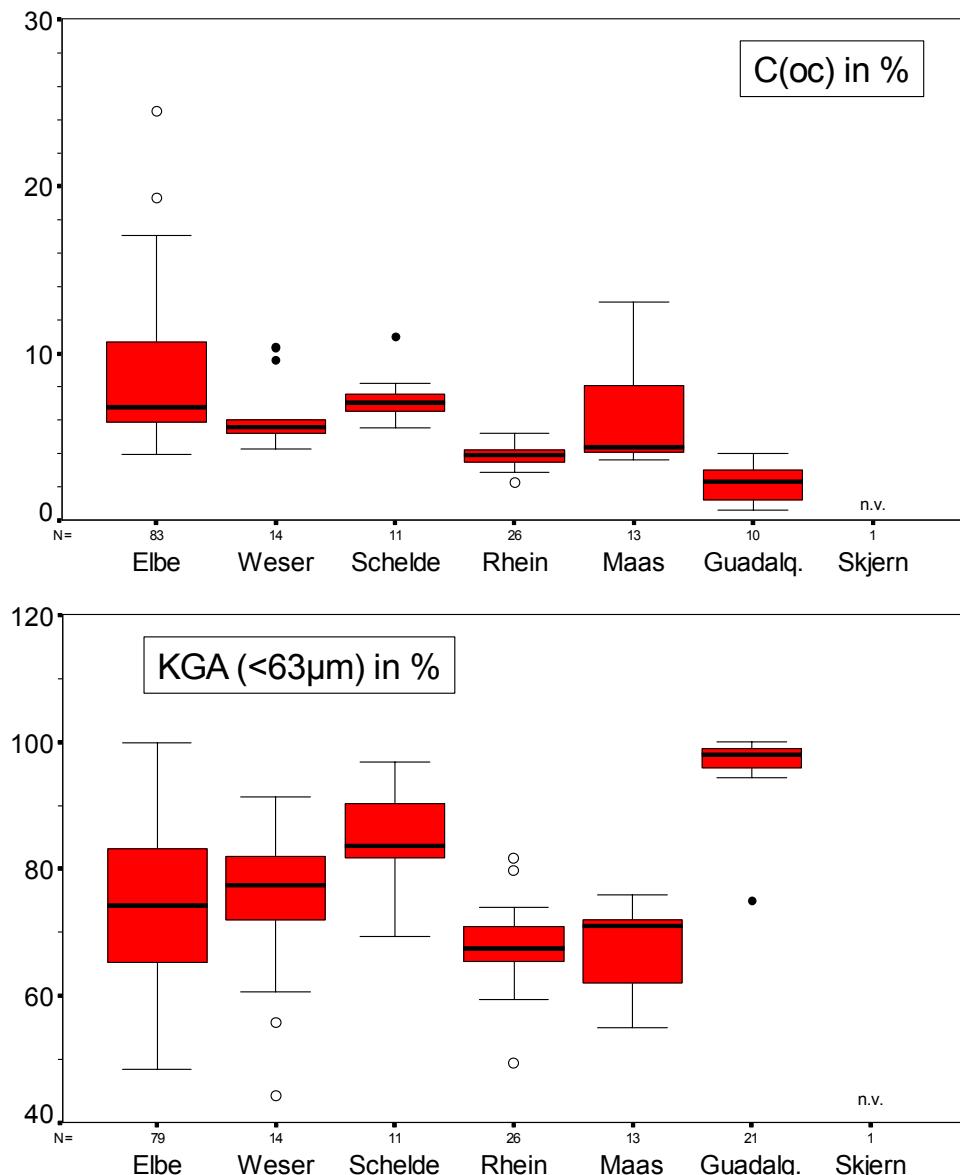


Abb. 5.1 (Forts.): Verteilung der Pflichtparameter.

Medianwerte und Variationen der Parameter Abflussmenge (Q), Schwebstoffkonzentration (C_{ss}), Konzentration der Summe der 16 PAKs in den Schwebstoffen (PAK_{ss}), Naphthalen-Konzentration in der Gesamtprobe (Napht_{total}), Kohlenstoffanteil im Schwebstoff (C_{OC}) und Partikelgrößenfraktion < 63 µm (KGA_{<63 µm}).

In den Fällen, in denen die Messwerte kleiner als die Bestimmungsgrenze sind (<LOQ), ist LOQ explizit angegeben.

("o" und "•" bezeichnen Ausreißer und Extremwerte, s. Erläuterungen im Text.)

Die untersuchten Flüsse weisen große Unterschiede in ihrer Abflusscharakteristik auf. Die abflussreichsten Flüsse Rhein, Maas und Elbe zeigen sehr starke Variationen, der Spitzenwert liegt in der Maas bei über 4000 m³/s. Guadalquivir und Skjern zählen mit mittleren Abflüssen von 76 bzw. 29 m³/s (Median: 32 bzw. 26 m³/s) zu den kleineren Flüssen dieser Studie. Für den Guadalquivir war der Untersuchungszeitraum ein abflussarmes Jahr. Wie in Kapitel 2

beschrieben, ist der Abfluss klimatisch bedingt äußerst starken Schwankungen unterworfen, so dass der mittlere Abfluss in einigen Jahren sogar bei 300m³/s liegen kann, was an die Größenordnung der Weser heranreicht. Auffallend sind die negativen Ausreißer im Rhein: Sie beruhen auf Sturmereignissen, die das Wasser stromauf drücken und in Extremfällen negative Tagesmittelwerte der Abflussmengen zur Folge haben können.

Bei der Schwebstoffkonzentration liegen die Schelde und der Guadalquivir mit mittleren Konzentrationen von 155 bzw. 124 g/m³ weit am oberen Ende der Skala (Median: 115 bzw. 39 g/m³). Als nächstes folgen Rhein und Elbe mit 22 bzw. 20 g/m³ (Median: 18 bzw. 16 g/m³), und das Schlusslicht bildet der Skjern mit mittleren 6,5 g/m³ (Median: 6 g/m³). Die weitaus größten Variationen weist der Guadalquivir mit einem Maximalwert von 1583 g/m³ auf, gemessen nach einer anhaltenden Niederschlagsphase am 29. Januar 2001. Dieser Extremwert ist verantwortlich für die große Differenz zwischen arithmetischem Mittel (124 g/m³) und Medianwert (39 g/m³). Die Weser bildet ein weiteres Beispiel für ein hydraulisch dominiertes Schwebstoffregime. Dies deutet sich schon durch die hohe Anzahl von Extremwerten in der Graphik an und wird durch die Korrelationsuntersuchungen in Kap. 5.1.5 bestätigt. Der Zusammenhang mit dem Strömungsgeschehen ist in Annex 4 illustriert (Kap. 4.2.3.2).

Die PAK-Beladung der Schwebstoffe zeigt für die Elbe, Weser, Schelde, Rhein und Maas ein nahezu einheitliches Bild. Der Elbeschwebstoff ist mit im Mittel 7,2 mg/kgTM (Median: 7,0 mg/kgTM) nicht nur am stärksten belastet, er zeigt auch die größten Variationen: alle Messwerte von Weser, Schelde, Rhein und Maas liegen innerhalb der Spannweite von 2,8 und 14,1 mg/kgTM, die beide an der Elbe gemessen wurden. Am Guadalquivir herrschen völlig andere Verhältnisse, hier liegen die gemessenen Konzentrationen zwischen 0,1 und 0,8 mg/kgTM, bei einem Mittelwert von 0,46 mg/kgTM (Median: ebenfalls 0,46 mg/kgTM). Entsprechend dem Messprogramm am Skjern wurden dort nur die Gesamtproben untersucht, so dass für PAH_{ss} ebenso wie für CoC und GSA_{<63 μm} keine Ergebnisse vorliegen.

Da die Naphthalin-Konzentration im Skjern so niedrig ist, dass sie bei einer Bestimmungsgrenze (LOQ) von 20 ng/l nicht nachweisbar war, ist in der Graphik für Napht_{water} der halbe LOQ-Wert eingetragen. Auch an Rhein, Maas und Guadalquivir wurden die Bestimmungsgrenzen für Naphthalin unterschritten. Am Guadalquivir ist nicht die Gesamtprobe, sondern das Filtrat analysiert worden. Deshalb ist hier nicht wie an Skjern, Rhein und Maas der halbe, sondern der ganze LOQ-Wert, der mit 0,7 ng/l sehr niedrig ist, in der Graphik eingetragen. Die mit Abstand höchsten Naphthalinwerte finden sich in der Elbe (vergl. auch die PAK-Muster im folgenden Abschnitt 5.1.2). Der Mittelwert liegt bei 71,6 ng/l (Median: 66,1 ng/l), die Spannweite erstreckt sich zwischen 25 und 155 ng/l.

Der organische Anteil am Schwebstoff variiert zwischen 0,7% (Guadalquivir) und 25% (Elbe), der Mittelwert über alle Flüsse liegt bei 7%. Sowohl beim organischen als auch beim Feinkornanteil ($GSA_{<63\mu m}$) zeigen die Flüsse Elbe, Weser, Schelde, Rhein und Maas wiederum ein ähnliches Bild, während der Guadalquivir einen niedrigeren organischen und einen höheren Ton- und Schluffanteil aufweist ($GSA_{<63\mu m}$ zwischen 94 und 100%, ein Extremwert mit 75%). Dies deutet darauf hin, dass der Guadalquivir in erster Linie feines mineralisches, leicht erodierbares Material transportiert und biologische Prozesse hier nur eine untergeordnete Rolle spielen.

5.1.2 Muster

Die PAK-Belastung in den untersuchten Flüssen wurde im vorhergehenden Abschnitt anhand des Summenparameters (Σ 16PAK im Schwebstoff) vergleichend gegenübergestellt. Der vorliegende Abschnitt beschäftigt sich mit der Zusammensetzung dieses Summenparameters, dem sogenannten PAK-Muster.

Aus dem Muster ist direkt der Anteil an der Gesamtsumme und die Konzentration jeder einzelnen Verbindung ersichtlich. Dies erleichtert eine Einschätzung der ökologischen und toxikologischen Relevanz, denn die Verbindungen werden in ihrer Wirkung unterschiedlich eingeschätzt. So ist für Benz[a]anthracen, Chrysene, Benzo[a]pyren, Benzo[k]fluoranthen, Dibenz[a,h]anthracen und Indeno[1,2,3-cd]pyren eine kanzerogene und mutagene Wirkung nachgewiesen, während z.B. Fluoranthen, Pyren und Benzo[ghi]perylene in erster Linie genetische Veränderungen hervorrufen [Streit, 1991; WHO, 1998].

Über die Beurteilung einer eventuellen Wirkung hinaus gibt das Muster auch Hinweise über die Quelle der Belastung. So weist z.B. das Vorkommen der Verbindungen Phenanthren, Chrysene und Benzo[a]pyren, die in erster Linie durch Verbrennungen entstehen, auf diffuse Quellen hin, während die bei der industriellen Produktion anfallenden Verbindungen Naphthalin und Fluorene auch aus Punktquellen stammen können.

Nach einer von Norwegen vorgelegten OSPAR-Studie [OSPAR, 2001] bilden die Aluminiumindustrie und die Produktion kreosot- und teerbehandelter Hölzer wichtige Punktquellen, der Straßenverkehr, industrielle und Haushaltsverbrennungen sowie die Weiterverarbeitung der kreosotbehandelten Hölzer (Abriss und Neubau) sind Beispiele für wichtige diffuse Quellen.

In Abbildung 5.2 sind die PAK-Muster auf der Basis von Medianwerten illustriert. Entsprechend den Messprogrammen in den einzelnen Teilnehmerstaaten sind die Muster für die Gesamtprobe, den Schwebstoff und/oder das Zentrifugat dargestellt. In den Fällen, in denen die Werte überwiegend kleiner als die Bestimmungsgrenze (<LOQ) sind, wurde auf eine Darstellung verzichtet.

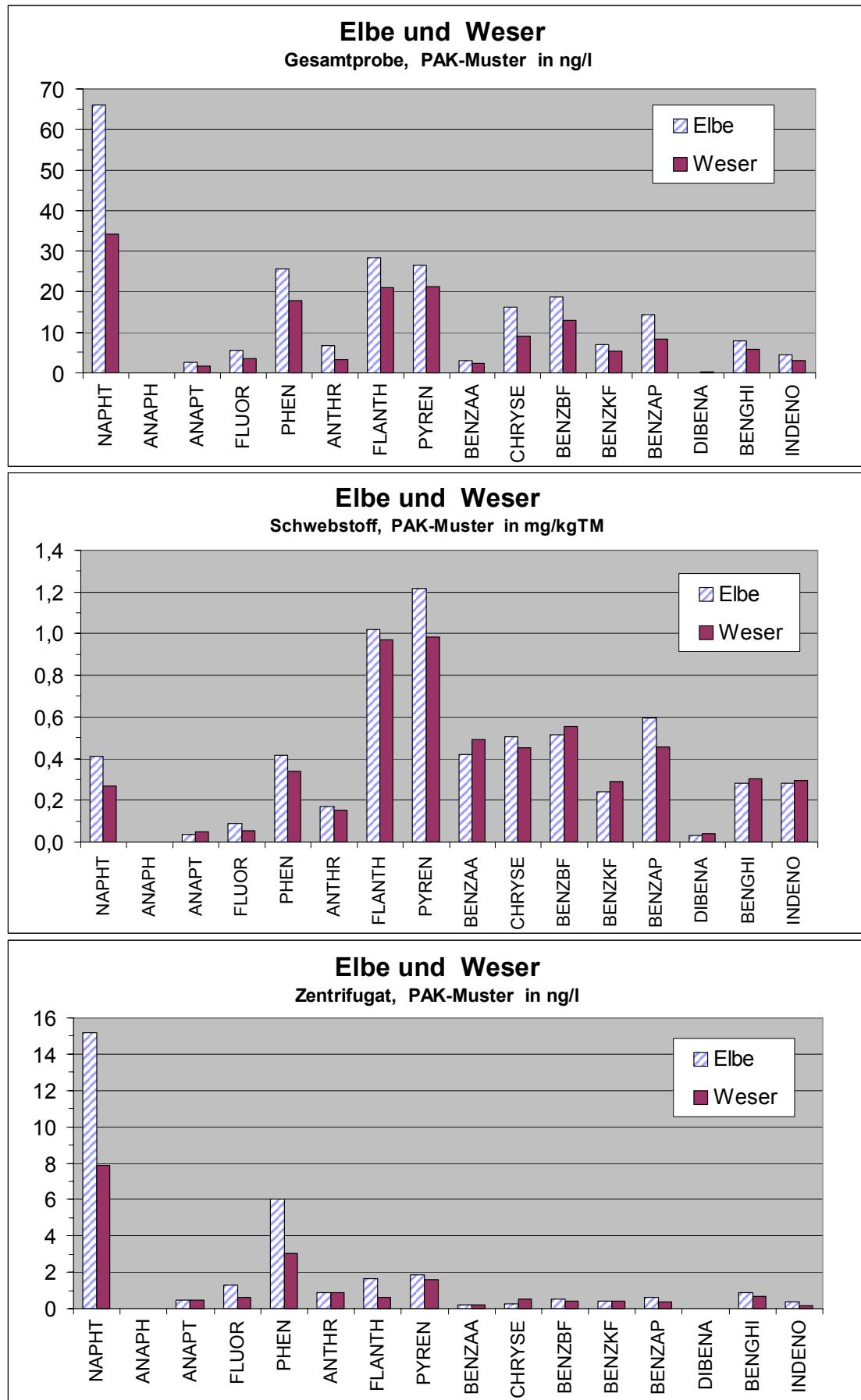


Abb. 5.2: PAK-Muster; Legende s. letztes Bild

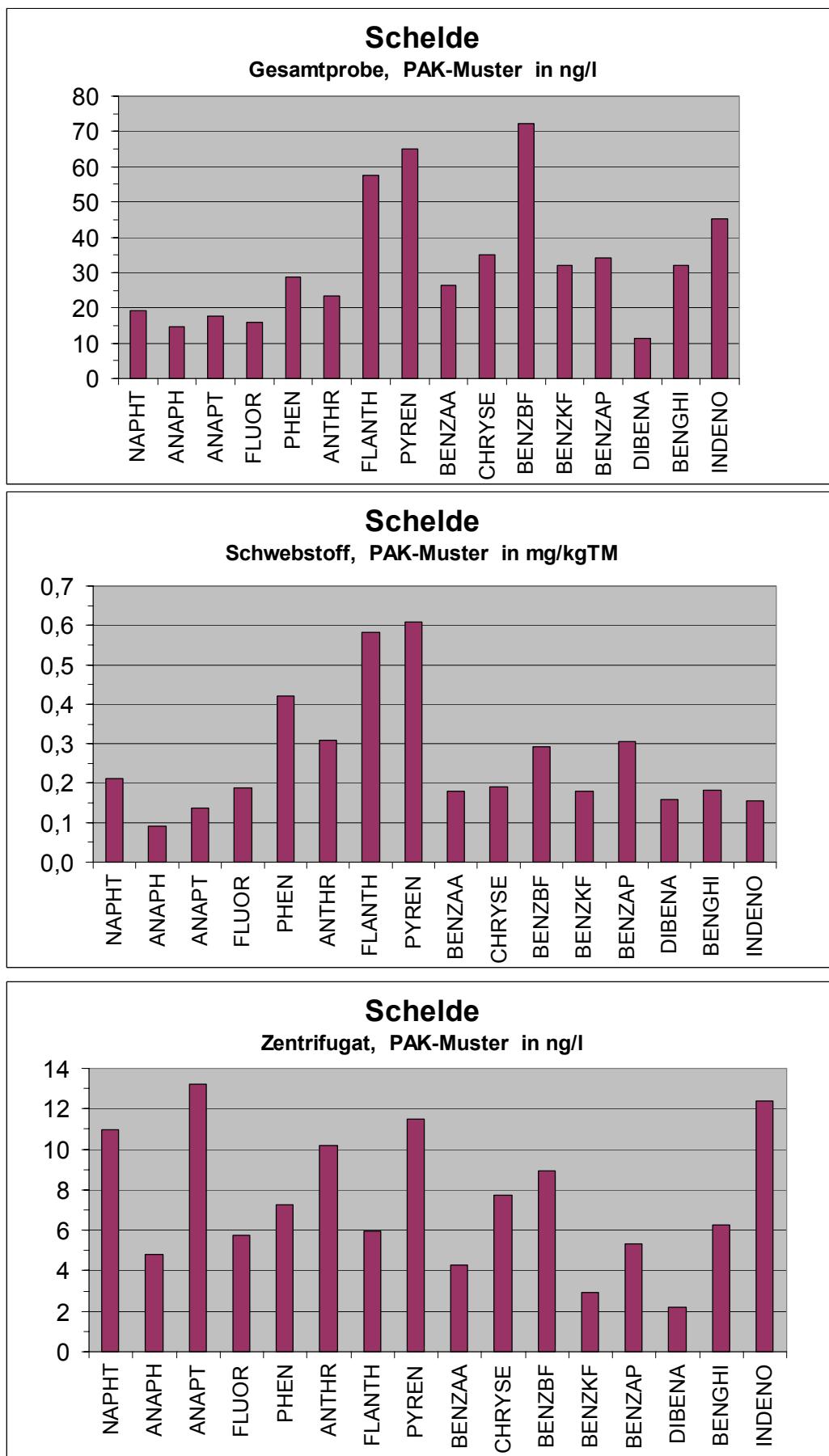


Abb. 5.2: PAK-Muster (Forts.); Legende s. letztes Bild

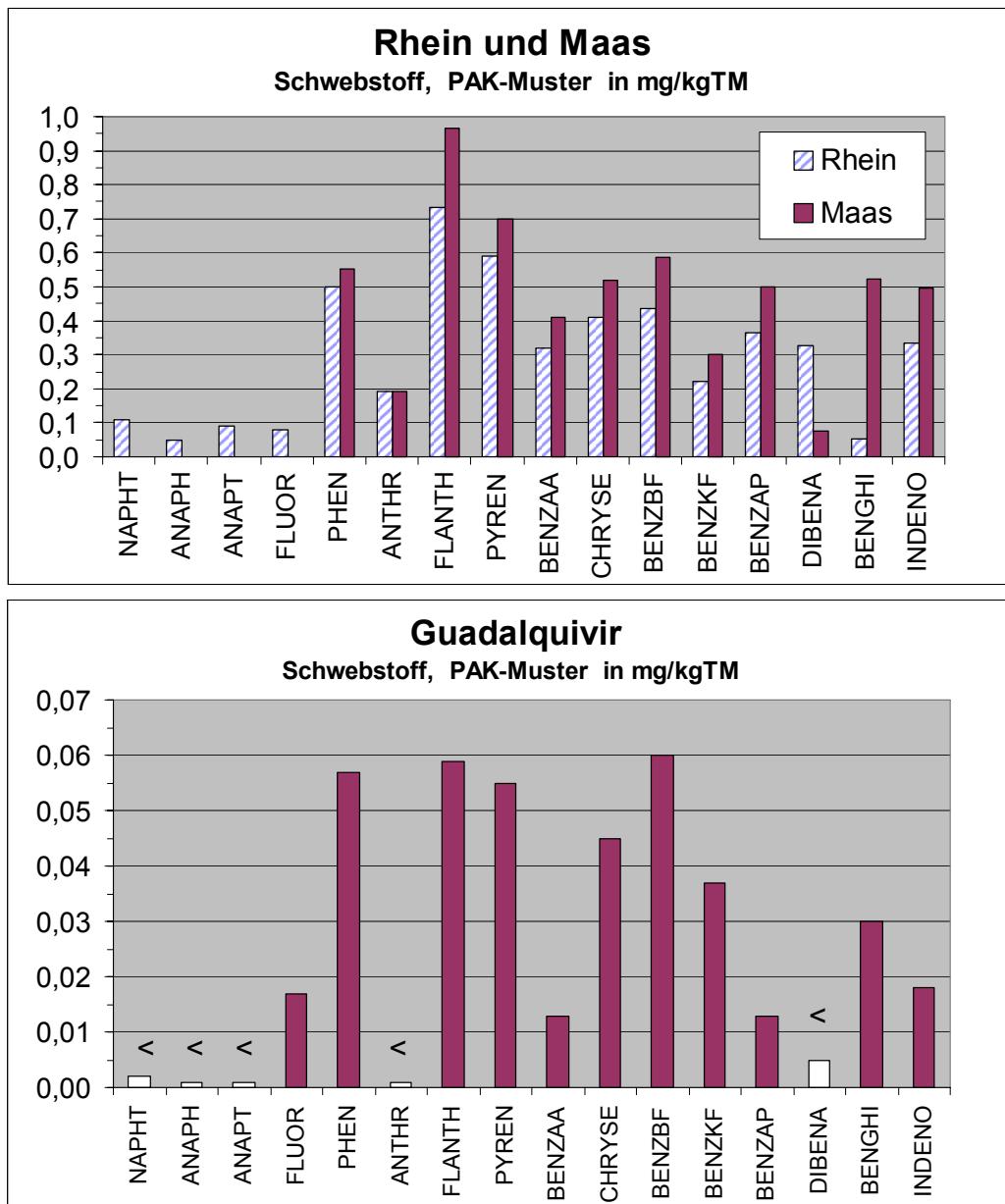


Abb. 5.2: PAK-Muster (Forts.)

PAK-Muster in den untersuchten Flüssen. Der Name des Flusses und der Kompartimenttyp (Gesamtprobe, Schwebstoff oder Zentrifugat) sind in jedem einzelnen Bild angegeben.

Beim Guadalquivir zeigten fünf Verbindungen bei den meisten Messungen Werte < LOQ (Bestimmungsgrenze, limit of quantification). Die entsprechenden Säulen sind andersfarbig markiert, oben mit einem "<" versehen und bezeichnen die Nachweisgrenze LOD (limit of detection).

Weitere Ergebnisse, die ausschließlich Werte < LOQ hervorbrachten, sind hier nicht dargestellt. Dies betrifft das PAK-Muster im Filtrat des Guadalquivir und die PAK-Muster in den Gesamtproben von Maas und Skjern.

Die Muster in den Schwebstoffen stimmen in den Flüssen Elbe, Weser, Schelde, Rhein und Maas sehr gut überein. Das deutet auf vergleichbare Belastungsquellen in diesen Flüssen hin. Ausnahmen bilden die relativ hohen Werte für Dibenz[a,h]anthracen in Schelde und Rhein, Benzo[ghi]perlen und Indeno[1,2,3-cd]pyren in der Maas und Phenanthren in Schelde, Rhein und Maas. Anthracen ist mit einem Medianwert von 0,31 mg/kgTM in der Schelde sehr stark vertreten.

Das Muster in den Schwebstoffen des Guadalquivir hebt sich insofern davon ab, dass hier der Phenanthren-, Chrysen-, Benzo[b]fluoranthen- und Benzo[k]fluoranthen-Anteil vergleichsweise hoch ist.

Auch in den Absolutwerten ähneln sich die Flüsse Elbe, Weser, Schelde, Rhein und Maas, während die PAK-Gehalte im Schwebstoff des Guadalquivir um eine Größenordnung niedriger ausfallen.

Im direkten Vergleich zwischen Elbe und Weser fällt auf, dass die Elbewerte fast durchgehend nur leicht erhöht sind, für Naphthalin dieser Unterschied allerdings sehr deutlich ausfällt (doppelt so hohe Naphthalinwerte in den wässrigen Proben der Elbe). Diese mit 66 ng/l in der Gesamtprobe und 0,4 mg/kgTM im Schwebstoff auch im Vergleich zu den anderen betrachteten Flüssen sehr hohen Naphthalinwerte wurden bereits in früheren Studien dokumentiert.

Am Beispiel von Elbe und Weser ist die Verschiebung in den Mustern beim Übergang von der Gesamtprobe zu den Schwebstoffen bzw. zum Zentrifugat deutlich zu erkennen: Die niedriger kondensierten Verbindungen (Napht-Phen) liegen eher gelöst vor (Zentrifugat), während die höher kondensierten, schwerlöslichen Verbindungen sich stärker an den Schwebstoff binden (vergl. dazu auch Kapitel 5.1.4). An der Schelde ist dieser Effekt in abgeschwächter Form ebenfalls erkennbar.

5.1.3 Saisonalität

Anhand der PAK-Summenwerte ($\Sigma 16\text{PAK}$) wurden die Ergebnisse aus den untersuchten Flussgebieten hinsichtlich einer jahreszeitlichen determinierten Variation analysiert.

An Elbe und Weser lagen die gelösten PAK-Konzentrationen (Zentrifugat) im Sommer etwas niedriger als im Winter (Elbe: ca. 30 ng/l im Sommer, ca. 50 ng/l im Winter; Weser: ca. 15 ng/l im Sommer, ca. 25 ng/l im Winter). Im Schwebstoff und in der Gesamtprobe war ein solches Verhalten nicht zu erkennen.

An Rhein und Maas sind nur die Ergebnisse zu den Schwebstoffen auswertbar, da die wässrigen Proben am Rhein nicht analysiert wurden und in der Maas nur Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze lieferten. In der Maas waren die höchsten Schwebstoffbeladungen im Winter und die niedrigsten im Sommer auszumachen, im Rhein hingegen wurden sowohl der höchste (7,62 mg/kgTM) als auch der niedrigste Wert (3,25 mg/kgTM) im Dezember 2000 gemessen.

Am Guadalquivir konnte in der PAK-Beladung des Schwebstoffs keine Saisonalität ausgemacht werden. Auf der anderen Seite waren die gelösten Konzentrationen in der Regel so niedrig, dass sie unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Aber auch hier traten die höchsten auswertbaren Konzentrationen im Winter auf (Oktober-Januar).

Für weitere Einzelheiten siehe die Einzelbeiträge in den Annexes 2 bis 6.

Als Fazit lässt sich festhalten, dass eine deutliche Saisonalität in keinem der untersuchten Flüsse festgestellt werden konnte. Tendenziell waren die Konzentrationen – insbesondere in der gelösten Phase – im Sommer etwas niedriger als im Winter. Dieser Befund lässt sich zum einen chemisch (temperaturabhängiger Austausch mit der Atmosphäre), zum anderen aber auch durch anthropogene Einflüsse erklären (winterliche Heizperiode mit erhöhtem PAK-Ausstoß).

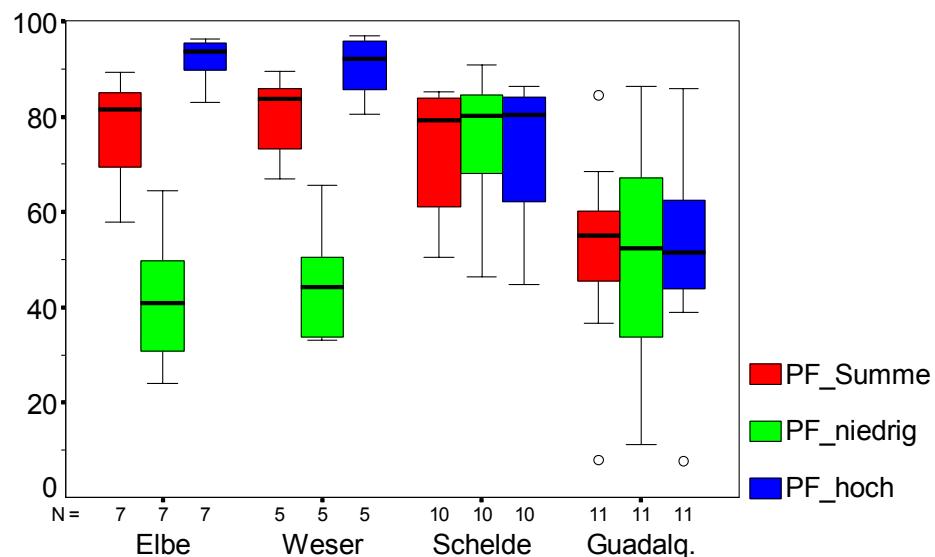
5.1.4 Verteilungsverhalten – partikuläre Fraktion

Das Verteilungsverhalten gibt Aufschluss darüber, wieviel Prozent der PAKs im Gewässer partikulär gebunden auftreten. Der Bruchteil (dimensionslos) bzw. der Prozentsatz (%) der partikulär gebundenen Schadstoffe an dem Schadstoffgehalt der Gesamtprobe wird als Partikuläre Fraktion PF bezeichnet.

Die Kenntnis des partikulär transportierten PAK-Anteils ist immer dann von Bedeutung, wenn die Schwebstoffe ein anderes Transportverhalten zeigen als die gelösten Stoffe. Dies ist in fast allen natürlichen Gewässern der Fall, insbesondere dann, wenn sich in einzelnen Gewässerabschnitten Absetz- oder Erosionszonen herausgebildet haben. Weitestgehend naturbelassene, nicht kanalisierte Ästuarien sind ein Musterbeispiel für eine äußerst komplexe Schwebstoffdynamik (vergl. Kap. 2).

An den Flüssen Elbe, Weser, Schelde und Guadalquivir wurde der PAK-Gehalt in der gelösten und der festen Phase bestimmt. In Abb. 5.3 sind die auf dieser Basis berechneten PF-Werte graphisch dargestellt.

Abb. 5.3:
Prozentualer Anteil
der partikulären
Fraktion (PF in %)
für die Summe der
16 EPA PAKs,
sowie die Gruppe
der niedrig
(NAPHT-PHEN)
und der höher
(ANTHR-INDENO)
kondensierten
Verbindungen
(s. Text).



Die niedrig kondensierten Verbindungen (Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren und Phenanthren) weisen eine hohe Wasserlöslichkeit auf – zwischen 1290 und 30 000 µg/l bei 20°C – und treten daher in der Regel eher in gelöster Form auf als die höher kondensierten Verbindungen (Wasserlöslichkeit zwischen 0,1 und 260 µg/l bei 20°C). Dies ist in der Graphik am Beispiel der Elbe und der Weser deutlich zu erkennen. An der Schelde und dem Guadalquivir spiegeln die Messwerte diesen erwarteten Effekt jedoch nicht wider. Eventuell spielen hier unterschiedliche Eintragspfade eine Rolle: während an Elbe und Weser ein hoher PAK-Anteil bereits partikulär gebunden durch Oberflächenerosion eingespült wird, ist es denkbar, dass an der Schelde und am Guadalquivir ein Großteil der Schadstoffeinträge erst

kurz oberhalb der Messstelle in gelöster Form stattfindet und die Verweildauer im Fluss nicht lang genug ist, um eine Adsorption an die Schwebstoffe zu erlauben.

In jedem Fall wird deutlich, dass die Spannweite der in der Natur auftretenden PF-Werte von ca. 10 bis zu 95 % reichen kann und deshalb in den Fällen, in denen die Schwebstoffdynamik eine Rolle spielt, auf jeden Fall der gelöste und der partikulär gebundene PAK-Anteil separat bestimmt werden sollten.

5.1.5 Korrelationsuntersuchungen

In diesem Abschnitt werden durch bivariate Korrelationen eventuell vorhandene lineare Abhängigkeiten zwischen den Pflichtparametern aufgedeckt. Damit werden im wesentlichen zwei Ziele verfolgt. Zum einen ließe sich bei vorhandenen Korrelationen von leicht und häufig messbaren Größen auf aufwendigere schließen (z.B. von Q und C_{SS} auf PAK usw.), zum anderen erleichtert natürlich jegliche Erkenntnis über die Zusammenhänge zwischen den gemessenen Parametern die Interpretation der Ergebnisse.

Für jeden Fluss werden die Parameter Q, C_{SS} , C_{OC} , $KG_{A(<63\mu m)}$, PAK_{SS} und $NAPHT_{total}$ jeweils gegenübergestellt. Dabei ist zu beachten, dass nicht von jedem Fluss alle Parameter verfügbar sind. Am Maas wurde nur die KG_{A} -Fraktion $<16\mu m$ erfasst. Sie fließt in die Korrelationsuntersuchungen mit ein, da der Anteil $KG_{A(<16\mu m)}$ erfahrungsgemäß nicht sehr stark vom Anteil $KG_{A(<63\mu m)}$ abweicht. Dies zeigen z.B. die Untersuchungen am Rhein mit einem Mittelwert von $KG_{A(<16\mu m)}=62\%$ und $KG_{A(<63\mu m)}=68\%$. Vom Guadalquivir liegen Naphthalinwerte nicht von der Gesamtprobe ($NAPHT_{total}$), sondern nur vom Filtrat vor ($NAPHT_{filtrate}$). Da sie alle einen konstanten Wert tragen ($<LOQ$), können keine Korrelationen berechnet werden. Vom Skjern existieren verwertbare Werte ($>LOQ$) nur von Q und C_{SS} .

Für jeden Fluss wird eine reduzierte Korrelationsmatrix angegeben, in der der Übersichtlichkeit halber nur die Parameter wiedergegeben sind, die eine signifikante Korrelation mit $p<0,005$ zeigten. In die einzelnen Felder der Matrix sind jeweils der Pearson Korrelationskoeffizient r, die Anzahl der Messwerte (N) und das Signifikanzniveau p bei zweiseitiger Fragestellung eingetragen.

Elbe

An der Elbe zeigte lediglich die partikulär gebundene PAK-Konzentration signifikante Korrelationen mit dem Abfluss Q und dem organischen Kohlenstoffgehalt C_{OC} . Da das Abflussregime der Elbe in erster Linie durch Schmelz- und Niederschlagsereignisse gesteuert wird, entsteht durch den Eintrag PAK-belasteter Partikel (Oberflächenerosion) eine positive Korrelation zwischen PAK_{SS} und Q. Die negative Korrelation zwischen PAK_{SS} und C_{OC} ist Folge eines Verdünnungseffektes: Das organische Material besteht in der eutrophen Elbe zum großen Teil aus frisch gewachsenem Phytoplankton, welches geringer belastet ist als die allochthon eingetragenen Partikel.

r (N) p	Q	C_{OC}
PAK_{SS}	0,76 (034) 0,000	-0,63 (034) 0,000

Tab. 5.2: Signifikante Korrelationen in der Elbe

Dadurch geht ein hoher organischer Anteil einher mit einer geringeren spezifischen Schwebstoffbeladung (siehe auch Kapitel 4.1.3.2 in Annex 4).

Weser

An der Weser zeigt sich nur ein signifikantes Ergebnis: Der Abfluss ist positiv mit dem Schwebstoffgehalt korreliert. Durch den hohen Salzgehalt (Kaliindustrie) spielen die biologischen Prozesse in der Weser nur eine untergeordnete Rolle, so dass dieses Ergebnis nicht überrascht. Eine weitere, mit $p=0,036$ nur schwach signifikante Korrelation wurde zwischen Q und NAPHT_{total} entdeckt ($r=0,90$, $N=5$).

r (N)	Q
p	
C _{SS}	0,45 (0242)
	0,000

Tab. 5.3: Signifikante Korrelationen in der Weser

Schelde

An der Schelde konnten keine hoch signifikanten Korrelationen detektiert werden. Die deutlichsten Korrelationen zeigten sich zwischen KGA_(<63 μm) und C_{SS} ($r=-0,66$, $N=11$, $p=0,026$) und zwischen KGA_(<63 μm) und C_{OC} ($r=0,61$, $N=11$, $p=0,048$). Bei höherem Schwebstoffgehalt nimmt der Feinkornanteil ab – d.h. der Anteil größeren Materials nimmt zu – und bei höherem organischen Anteil nimmt der Feinkornanteil zu. Zwischen Q und C_{SS} wurde keinerlei lineare Korrelation aufgedeckt, das gleiche gilt für die PAK-Gehalte.

Rhein

Der Rhein zeigt eine sehr deutliche Korrelation zwischen PAK_{SS} und KGA_(<63 μm), und auch Q und C_{SS} sind – ebenso wie an der Weser – positiv korreliert. Die zwei weiteren Felder der nebenstehenden, reduzierten Matrix sind kursiv gesetzt, da die Korrelationen nicht hoch signifikant sind ($p>0,005$). Die positive Korrelation zwischen PAK_{SS} und KGA_(<63 μm) deutet darauf hin, dass die partikulär gebundenen PAKs im Rhein vorwiegend an die Feinkornfraktion (Ton und Schluff) assoziiert sind.

r (N)	Q	KGA (<63 μm)
p		
PAK _{SS}	-0,33 (026) 0,096	0,72 (026) 0,000
C _{SS}	0,62 (026) 0,001	-0,27 (026) 0,179

Tab. 5.4: Signifikante Korrelationen im Rhein, nicht signifikante Korrelationen kursiv.

Maas

Neben $Q \leftrightarrow C_{SS}$ und $PAK_{SS} \leftrightarrow KGA_{(<16\mu m)}$ (siehe Rhein) zeigen sich an der Maas signifikante Korrelationen auch zwischen C_{OC} und $KGA_{(<16\mu m)}$ und zwischen C_{OC} und PAK_{SS} . Die deutlich negative Korrelation zwischen C_{OC} und PAK_{SS} könnte – wie schon an der Elbe, siehe dort – auf einen Verdünnungseffekt hinweisen. Die negative Korrelation zwischen C_{OC} und $KGA_{(<16\mu m)}$ zeigt, dass das organische Material, anders als an der Schelde, eher mit der Fraktion $>16\mu m$ assoziiert ist. (Dieses Ergebnis wäre vielleicht anders ausgefallen, wenn die Fraktion $>63\mu m$ analysiert worden wäre.)

	r (N) p	Q	KGA ($<16\mu m$)	C_{OC}
PAK _{SS}	<i>0,46</i> (013)	<i>0,80</i> (013)	<i>-0,87</i> (013)	
	<i>0,115</i>	<i>0,001</i>	<i>0,000</i>	
KGA _(<16μm)	<i>0,47</i> (013)	<i>1,0</i> (013)	<i>-0,95</i> (013)	
	<i>0,107</i>	–	<i>0,000</i>	
C _{ss}	<i>0,85</i> (016)	<i>0,45</i> (012)	<i>-0,44</i> (012)	
	<i>0,000</i>	<i>0,140</i>	<i>0,152</i>	

Tab. 5.5: Signifikante Korrelationen in der Maas, nicht signifikante Korrelationen kursiv.

Guadalquivir

Der Guadalquivir zeigte keinerlei hoch signifikante Korrelationen. Der einzige nennenswerte Zusammenhang besteht zwischen Q und C_{OC} ($r=-0,71$, $N=10$, $p=0,021$). Diese negative Korrelation stützt die in Kapitel 5.1.1 gegebene These, dass der Guadalquivir in erster Linie mineralisches Material (Ton und Schluff) transportiert, welches bei erhöhten Abflusswerten leicht erodiert wird.

Skjern

Auf Grund des Messprogramms und der geringen PAK-Konzentrationen konnten am Skjern nur die Parameter Q und C_{ss} gegenübergestellt werden. Es zeigte sich auch hier nur eine geringe Korrelation bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 13,8% ($r=0,45$, $N=12$, $p=0,138$).

Zusammenfassung: Zuverlässige, kausal begründete Korrelationen zwischen den aufwendiger zu bestimmenden Parametern PAK_{SS} und $NAPHT_{total}$ und den einfacher handhabbaren Größen Q , C_{ss} , C_{OC} oder $KGA_{(<63\mu m)}$ sind nicht universell existent. Lediglich die partikulär gebundene Konzentration PAK_{SS} zeigte einige lineare Zusammenhänge: An Rhein und Maas mit der Ton- und Schlufffraktion ($KGA_{(<63\mu m)}$), an der Elbe mit dem Abfluss Q und an Elbe und Maas mit dem organischen Anteil C_{OC} . Eine wünschenswerte Vereinfachung auf der

Basis dieser Korrelationen scheint im Moment nicht vernünftig. Denkbar wäre höchstens eine Reduzierung der Messfrequenz für die PAKs und eine Interpolation der Zwischenwerte auf der Basis der gefundenen Regressionen. Eine Übertragbarkeit der individuell ermittelten Regressionen von einem Flussgebiet auf ein anderes ist nicht zulässig.

Zur Interpretation der im Fluss ablaufenden Prozesse liefern die gefundenen Korrelationen allerdings wichtige Hinweise, die bereits im Zusammenhang mit den einzelnen Flüssen angerissen wurden (z.B. Oberflächenerosion, Verdünnungseffekt, Assoziation an die Feinkornfraktion etc., siehe oben). Die Erfassung zusätzlicher Parameter, wie z.B. der Trübung oder der Chl-*a*-Konzentration als Indikator für die Phytoplanktonkonzentration, erlaubt weitere Interpretationsmöglichkeiten (vergl. Kapitel 4.1.5.1 und 4.2.4.1 in Annex 4). Auch hier gilt, dass jeder Fluss durch individuell ablaufende Prozesse charakterisiert ist.

5.1.6 Vergleich der Schwebstoff-Sammeltechniken

Während der Studie kamen vier verschiedene Sammeltechniken zum Einsatz: Durchflusszentrifuge (DZ), Filtration, BISAM und Sedimentationsbecken (SB).

Bei BISAM und SB handelt es sich um passive Methoden, die auf dem Aussinken des suspendierten Materials in künstlich geschaffenen, strömungsberuhigten Zonen beruhen. Dementsprechend werden sie über einen längeren Zeitraum eingesetzt (1-4 Wochen) und liefern so ein zeitlich integriertes Bild der Schwebstoffqualität. Der BISAM ist ein In-situ-Sammler, das SB ist in einer Messstation untergebracht und muss mittels einer Pumpe mit Wasser versorgt werden. Beide Methoden kamen an der Elbe zum Einsatz und sind in Kapitel 3.2 des Annex 4 beschrieben.

An Schelde, Maas, Rhein, Elbe und Weser wurde der Schwebstoff mittels einer Durchflusszentrifuge separiert. Die DZ ist in einer Messstation, auf einem fahrbaren Anhänger, auf einem Schiff oder einem schwimmenden Ponton installiert und kann deshalb sowohl stationär als auch mobil betrieben werden. Über eine Pumpe wird das Wasser der DZ zugeführt. Der Schwebstoff lagert sich an der Innenwand des rotierenden Zylinders ab, am Zentrifugenablauf kann das Zentrifugat aufgefangen werden. Über einen Beipass zum Zentrifugenzulauf ist es zudem problemlos möglich, repräsentative Stichproben der Gesamtprobe zu gewinnen. Die DZ ist eine Technik, die bei einem Abscheidegrad von 90-98% in der Lage ist, die feste und flüssige Phase der Gesamtprobe nahezu vollständig zu separieren und jedes Kompartiment (Gesamtprobe, Schwebstoff und Zentrifugat) für die weitergehende Analyse zur Verfügung zu stellen. Bei einer

typischen Probenahmedauer von 2-5h liefert sie eine Momentaufnahme der Gewässerqualität. Die an Elbe und Weser eingesetzte Zentrifuge wird ebenfalls in Annex 4 vorgestellt. An Schelde, Rhein und Maas wurde jeweils eine repräsentative Stelle im Querschnitt beprobt, von Elbe und Weser existieren neben den oberflächen- und ufernahen Proben auch oberflächennahe Mischproben. Für die Frachtabsschätzungen wurden nur die Mischproben herangezogen.

Am Guadalquivir wurde die Phasenseparation per Filtration bewerkstelligt, entsprechend dem U.S. Geological Survey Standard für Phasenseparation bei allgemeinen organischen Spurenverbindungen [U.S. Geological Survey, 1999]. Die Filtration wird mit zwei Mikrofiber-Glasfiltern (Porengröße 0,7 µm) durchgeführt, die mit jeweils fünf Litern Wasser beschickt werden. Der größte Nachteil der Filtrationsmethode ist vielleicht die geringe Repräsentativität der bei hohen Abflüssen gewonnenen Proben, oder Probleme im Zusammenhang mit Erosions- oder ufernahen Effekten. Zu Vermeidung dieser Probleme wurden die Proben während dieser Studie in Strommitte in einer Tiefe von 0,5m gezogen. Darüber hinaus fanden bis zu zwei Tagen nach heftigen Regenfällen keine Probenahmen statt, um eine zufällige Störung der Proben zu vermeiden. Ebenso wie die DZ liefert auch die Filtration eine Momentaufnahme und eine vollständige Separierung ein und derselben Probe in die feste und die flüssige Phase. Das Verfahren ist in Annex 6 beschrieben.

Eine wesentliche Bedingung, die eine Schwebstoff-Sammeltechnik erfüllen sollte, ist die repräsentative Gewinnung des suspendierten Materials. Das bedeutet, dass der gewonnene Schwebstoff in seiner Zusammensetzung und Qualität die tatsächlichen Verhältnisse im Gewässer widerspiegeln muss. Die besten Voraussetzungen dazu liefern a priori die DZ und die Filtration, da beide in der Lage sind, die im Wasser enthaltenen Schwebstoffe nahezu vollständig zu separieren (Abscheidegrad nahezu 100%; Schwebstoff und flüssige Phase stehen zur Verfügung). Bei BISAM und SB ist der Abscheidegrad nicht genau definiert, beim SB liegt er in der Größenordnung von 30 %. Da vorwiegend das leichte, organische Material nicht erfasst wird, findet bei diesen passiven Methoden eine selektive Separierung statt. In Annex 4, Kapitel 4.1.3 ist ausführlich dargelegt, dass dieser selektiv gesammelte Schwebstoff andere Qualitäten aufweist als der mit der DZ gewonnene (z.B. geringerer organischer Anteil, höhere PAK-Gehalte). Ein weiterer Nachteil dieser beiden Methoden ist, dass das vom Schwebstoff bereinigte Wasser zur weiteren Analyse nicht zur Verfügung steht.

Aus den genannten Gründen (Repräsentativität, vollständige Separierung) können die Schwebstoff-Sammeltechniken BISAM und SB als Grundlage für PAK-Frachtermittlungen nicht empfohlen werden. Die folgende Tabelle stellt die Vor- und Nachteile der verbleibenden zwei Methoden (FC und Filtration) gegenüber.

Tabelle 5.6: Charakteristika, Vor- und Nachteile der Durchflusszentrifuge und der Filtration zur Gewinnung von Schwebstoffen

Gerät	Eigenschaften	Charakteristika	
		Vorteile	Nachteile
Mobile Durchflusszentrifuge (DZ)	Gewicht: ca. 500 kg Abmessung: ca. 100x70x170 cm Abscheidegrad: ca. 95% Rotorgeschwindigkeit: 17000 rpm Rotordurchmesser: 105 mm (innen) max. Durchsatz: 1500 L/h	- hohe Zeitauflösung; - Mobilität (vertikale und horizontale Profile vom Schiff aus); - hohe SS-Ausbeute; - hoher und konstanter Abscheidegrad erlaubt Frachtabschätzung und Analyse der flüssigen Phase (totale Separierung);	- nur eine "Momentaufnahme"; - hohe Anschaffungskosten; - hohe Wartungskosten; - in schwierigem Gelände ist es notwendig, vom Schiff aus zu operieren; - Einsatz auf einem Schiff erfordert spezielle Ausrüstung, da die Zentrifuge groß und unhandlich ist (z.B. Rampe etc.);
Filtration	zwei Glasfiber-Filter Durchmesser: 110mm nominale Porengröße: 0,7 µm Proben-Gesamtmenge: 10L	- billig; - einfach zu handhaben; - hohe Zeitauflösung; - Mobilität; - hoher und konstanter Abscheidegrad erlaubt Frachtabschätzung und Analyse der flüssigen Phase (totale Separierung);	- nur eine "Momentaufnahme"; - sehr geringe SS-Ausbeute; - analytische Ergebnisse basieren möglicherweise auf Artefakten;

Die Filtration zeigt – mit Ausnahme der Schwebstoffausbeute – dieselben Vorteile wie die DZ. Gleichzeitig sind nur drei Nachteile aufgeführt, von denen der eine (Momentaufnahme) auch als Vorteil einer hohen zeitlichen Auflösung angesehen werden kann. Der Nachteil der geringen Schwebstoffausbeute kann jedoch gravierend sein.

Bei der Filtration wird der Schwebstoff aus 10L Wasser auf zwei Filter verteilt, das entspräche am Beispiel der in dieser Studie untersuchten Flüsse einer mittleren Menge von 30 (Skjern) bis 750 mgTM (Schelde) pro Filter. Durch das ungünstige Verhältnis von Probe- zu Filtermasse und durch Verstopfungseffekte können Artefakte in den analytischen Ergebnissen auftreten. Solche Artefakt wurden in dieser Studie nicht beobachtet, aber bereits zitiert [Horowitz et al., 1996].

Bei der DZ wird bei einem Durchsatz von 1 m³/h schon bei einer einstündigen Probenahme die hundertfache Menge erzielt. Dadurch wird der Fehler bei der Probenahme (Repräsentativität) und der Analytik minimiert.

Fazit: Generell ist der Einsatz der DZ anzuraten, da sie innerhalb kürzester Zeit eine große Menge repräsentativen Schwebstoffs zur Verfügung stellt und eine nahezu vollständige Separation ein und derselben Probe in die gelöste und die feste Phase gewährleistet. Solange eine repräsentative Probenahme und eine verlässliche Analytik bei sehr geringem Probeneinsatz gewährleistet sind, ist die Filtration als kostengünstige, einfache und flexible Alternative anzusehen.

5.2 Berechnung von Jahresfrachten

5.2.1 Probleme der Frachtberechnung

Eine exakte Angabe von Jahresfrachten von Schadstoffen durch einen gegebenen Flussquerschnitt ist nur möglich auf der Basis von kontinuierlichen Abfluss- und Konzentrationswerten. In der Realität existieren aber zumindest von den Schadstoffkonzentrationen nur diskrete Werte, die z.B. auf wöchentlichen oder monatlichen Messungen an nur einem Punkt im Querschnitt beruhen.

Ein Problem besteht also darin, eine repräsentative Probenahme zu gewährleisten (vergl. Kap. 2), d.h. die Messstelle so zu wählen, dass sie den gesamten Querschnitt adäquat repräsentiert, oder aber, falls starke räumliche Inhomogenitäten auftreten, mehrere Messpunkte im Querschnitt zu beproben. Aber auch unter der Annahme, dass die diskreten Stichprobenwerte exakt und repräsentativ gemessen wurden, ist der mathematische Weg der sich daran anschließenden Frachtberechnung nicht eindeutig vorgegeben.

Der folgende Abschnitt stellt sechs verschiedene Berechnungsmethoden vor, die bereits in früheren Untersuchungen vergleichend gegenübergestellt wurden [Steinebach, 1994; Keller et al., 1997; LAWA, 2002]. Sie alle liefern mehr oder weniger gute Näherungen der realen Jahresfracht, die in Ermangelung kontinuierlicher, hoch aufgelöster Messwerte in der Regel nicht bekannt ist. Die Güte der einzelnen Methoden hängt von dem betrachteten Flusssystem und von der Fragestellung ab (liegen die interessierenden Stoffe gelöst oder partikulär gebunden vor, variieren sie zeitlich stark, sind sie mit dem Abfluss korreliert, etc.).

Mit zwei ausgewählten Methoden werden im darauf folgenden Kapitel 5.2.3 die PAK-Jahresfrachten in den sieben Untersuchungsgebieten berechnet. Darüber hinaus sollen Modellrechnungen mit reduzierten Datensätzen Anhaltspunkte darüber liefern, welche Probenahmefrequenz der PAK- und Schwebstoffkonzentration als Minimalforderung eingehalten werden sollte, und welche der zwei ausgewählten Methoden am wenigsten sensibel auf Nichteinhaltung dieser Minimalforderung reagiert (Kap. 5.2.4).

5.2.2 Mathematische Methoden

5.2.2.1 Vorstellung der Methoden

Am Beispiel der PAK- und Schwebstofffrachten an Elbe und Weser wurden sechs Berechnungsmethoden gegenübergestellt (s. Kap. 4.1.7 und 4.2.6 in Annex 4). Dabei gelten die folgenden Bedingungen:

- Konzentration c als Stichprobe in mg/l, gemessen zu den Zeiten t_i , $i=1, \dots, N$
- tägliche Messwerte der Abflussmenge Q in m^3/s (Q_i , mit $i=1, \dots, 364$)
- Jahresfracht in g ; 1 Jahr entspricht 364 Tagen á 86400 s

Methode #1: Produkt der Mittelwerte

$$\text{Jahresfracht } F = \bar{c} * \bar{Q} * 364 * 86400s$$

Diese einfachste Näherung besteht in der Bildung des Produktes aus den Mittelwerten von c und Q . Durch die Multiplikation mit 364 Tagen und 86400 sec/Tag erscheint die Jahresfracht in der Einheit Gramm (g).

Methode #2: Mittelwert der Produkte

$$\text{Jahresfracht } F = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N c(t_i)Q(t_i) * 364 * 86400s$$

Bei dieser Methode wird jeder gemessene Konzentrationswert mit dem zur selben Zeit t_i gemessenen Abflusswert multipliziert und danach der Mittelwert aus diesen N Produkten gebildet.

Die zusätzliche Information über die täglich gemessenen Abflusswerte gehen bei den Methoden #1 und #2 verloren. Diesem Manko wird bei den folgenden Methoden #2a bis #5 auf verschiedene Art und Weise Rechnung getragen.

Methode #2a: wie #2, aber gewichtet mit dem "wahren" Jahresmittelwert von \bar{Q}

$$\text{Jahresfracht } F = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N c(t_i) \frac{Q(t_i)}{\bar{Q}} \bar{Q} * 364 * 86400s$$

Die zusätzliche Information über den "wahren", d.h. auf der Grundlage von Tagesmittelwerten geschätzten Jahresabfluss $\bar{Q} = \left(\sum_1^{364} Q_i \right) / 364$ wird hier genutzt, indem durch den Mittelwert der $Q(t_i)$ dividiert und mit \bar{Q} multipliziert wird.

Methode #3: lineare Interpolation

$$\text{Jahresfracht } F = \sum_{i=1}^{364} c_{lin,i} Q_i * 86400s$$

Die fehlenden Konzentrationswerte werden durch lineare Interpolation geschätzt, so dass für jeden Tag das Produkt aus Konzentration und Abfluss gebildet werden kann.

Methode #4: Regression $c(t) = \tilde{c}(Q(t))$

$$\text{Jahresfracht } F = \sum_{i=1}^{364} \tilde{c}(Q_i) * Q_i * 86400s$$

Sofern eine Korrelation zwischen c und Q besteht, können tägliche c -Werte ($= \tilde{c}$) aus den täglichen Q -Messwerten berechnet werden. Die zu Grunde liegende Regressionsfunktion lautet [Keller et al., 1997]: $\tilde{c}(Q) = a_0 + a_1 \cdot \exp(-a_2 \cdot Q)$.

Methode #5: Regression $T(t) \equiv c(t) * Q(t) = \tilde{T}(Q(t))$

$$\text{Jahresfracht } F = \sum_{i=1}^{364} \tilde{T}(Q_i) * 86400s$$

Bei dieser Methode wird eine Regression zwischen dem Transport $T=c \cdot Q$ und dem Abfluss Q hergestellt: $T=a \cdot Q^b$. Die so berechneten, täglichen Transportraten in g/s werden über das gesamte Jahr aufsummiert. Die kumulative Summe liefert die geschätzte Jahresfracht in g.

Beide Regressionsmethoden (#4 und #5) haben den Nachteil, dass die zu den Probenahmezeitpunkten t_i gehörigen Abflüsse $Q(t_i)$ in der Regel nicht das gesamte Abflussspektrum des jeweiligen Jahres abdecken. Dies kann zu großen Fehlern bei der Auswertung der Regressionsfunktion im nicht abgedeckten Extrapolationsbereich führen.

Die Methoden #3-5 haben gegenüber den ersten drei Methoden den Vorteil, dass sie neben der Jahresfracht auch die täglichen Transportraten schätzen, die ohne weitere Umstände graphisch dargestellt werden können. Die Jahresfracht ergibt sich dann als kumulative Summe über die täglichen Transportraten.

5.2.2.2 Auswahl geeigneter Methoden

Methode #1 ist eine sehr grobe Näherung, die nur dann einen verlässlichen Schätzwert liefert, wenn eine der beiden Größen c oder Q konstant sind. Dies ist in der Regel nicht der Fall.

Methode #2 lässt sich durch wenige Handgriffe verbessern, indem man die Information über die täglichen Abflusswerte nutzt. Dies führt im einfachsten Fall zu Methode #2a.

Methode #2a ist die von OSPAR in den RID-Principles empfohlene Methode [INPUT, 2000]. Ebenso wie bei den Methoden #3-5 fließen hier die täglichen Abflusswerte in die Rechnung mit ein.

Ein Nachteil der Methoden #4 und #5 (unsicherer Extrapolationsbereich) wurde bereits im vorhergehenden Abschnitt genannt. Aus den Frachtberechnungen für die Elbe und Weser ist darüber hinaus ersichtlich, dass die zu Grunde liegenden Regressionen sehr schlecht bzw. nicht vorhanden sind (s. Annex 4). Aus diesen Gründen können diese beiden Methoden für diese Studie nicht empfohlen werden.

Auf der Grundlage der genannten Bewertungen wird die Frachtberechnung im folgenden Abschnitt mit den Methoden #2a und #3 durchgeführt. Für Methode #2a spricht, dass es eine bereits gebräuchliche, weithin anerkannte Methode ist. Methode #3 hingegen hat den Vorteil, dass sie mit den täglichen Transportraten weitere, wertvolle Informationen liefert.

Mit der konkreten Anwendung dieser beiden Methoden auf die sieben Untersuchungsgebiete und den nachfolgenden Modellrechnungen mit reduzierten Datensätzen werden Anhaltspunkte für eine weitere Bewertung der beiden Methoden erwartet.

5.2.3 Abschätzung von Jahresfrachten

Tabelle 5.7 gibt eine Übersicht, mit welcher Frequenz die verschiedenen frachtrelevanten Parameter erhoben wurden. Es sind nur verwertbare Daten aufgeführt, d.h. Messwerte, die größer sind als LOQ (Limit Of Quantification=Bestimmungsgrenze).

Tabelle 5.7: Messfrequenzen

	Elbe	Weser	Schelde	Rhein	Maas	Guadalq.	Skjern
Q	d	d	m	d	d	bw	d
C_{SS}	"d"	"d"	bw	bw	m	bw	m
PAK _{SS}	er	er	m	bw	m	m	-
PAK _{total}	er	er	m	-	-	-	-
PAK _{diss}	er	er	m	-	-	m	-

d: täglich, "d": werktäglich, bw: zweiwöchentlich, m: monatlich, er: ereignisbezogen (5-7 pro Jahr).

In jedem Untersuchungsgebiet wurden die Schwebstoffkonzentration C_{SS} und die 16 PAKs nach EPA in der festen Phase (PAK_{SS}, ss=suspended solids) erfasst, mit Ausnahme des Skjern, in dem nur die Gesamtprobe (=total) analysiert wurde und auch dort nur Werte kleiner LOQ festgestellt werden konnten. Die Bestimmungsgrenze liegt in dem Fall bei 10 ng/l für jede einzelne Verbindungen mit Ausnahme von Naphthalin mit LOQ=20 ng/l.

Eine weitere Ausnahme bildet PAK_{SS} in der Maas, wo sich die Summe aus nur 12 Verbindungen zusammensetzt (16 PAKs nach EPA ohne Naphthalin, Acenaphthen, Acenaphthylen und Fluoren). Am Guadalquivir wurden neben den 16 EPA-PAKs noch die Verbindungen Benzo[e]pyren und Perylen, also insgesamt 18 PAKs erfasst.

Die Berechnung der Jahresfrachten beruht auf täglichen Messwerten der Abflussmenge Q (s. Kap. 5.2.2.1). Von der Schelde stehen zur Zeit nur monatliche Mittelwerte zur Verfügung, im Falle des Guadalquivir wurden die zweiwöchentlichen Messwerte linear auf tägliche Werte interpoliert, bevor die beschriebenen Berechnungsverfahren zum Einsatz kamen.

Schwebstoff-Jahresfrachten

In Abbildung 5.4 sind die Schwebstoff-Jahresfrachten auf der Grundlage der Berechnungsmethoden #2a und #3 für die einzelnen Untersuchungsgebiete vergleichend dargestellt.

Bezüglich der verwendeten Berechnungsmethoden ist keine eindeutige Tendenz erkennbar: Methode #3 liefert gegenüber #2a sowohl nahezu identische (Weser, Skjern), als auch niedrigere (Rhein, Maas, Guadalquivir) oder höhere Werte (Elbe, Schelde). Das Ergebnis hängt von der individuellen Konstellation, d.h. von den Abfluss- und Konzentrationschwankungen ab und ist nicht ohne weiteres vorherzusehen.

Im Skjern sind sowohl der Abfluss (29 m³/s) als auch der Schwebstoffgehalt (6,5 mg/l) sehr gering, so dass hier nur eine Jahresfracht von 6226 t (Methode #2a) bzw. 6238 t (Methode #3)

zu verzeichnen ist. Die mit 600 000 t relativ hohe Jahresfracht im Guadalquivir resultiert in erster Linie aus den Starkregenereignissen im Januar 2001, in deren Folge am 29. Januar ein Schwebstoffgehalt von 1583 mg/l gemessen wurde. Ließe man diese Messung außer acht (eine von 22 Messungen), so berechnete sich die Jahresfracht auf ca. ein Drittel des tatsächlichen Wertes (208 006 t nach Methode #2a bzw. 176 546 t nach Methode #3).

Mit Methode #3 lassen sich die täglichen Transportraten darstellen. Dadurch wird der enorme Einfluss dieses einen Ereignisses auf die Berechnung der Jahresfracht am Guadalquivir sehr anschaulich erkennbar, siehe Abbildung 5.5.

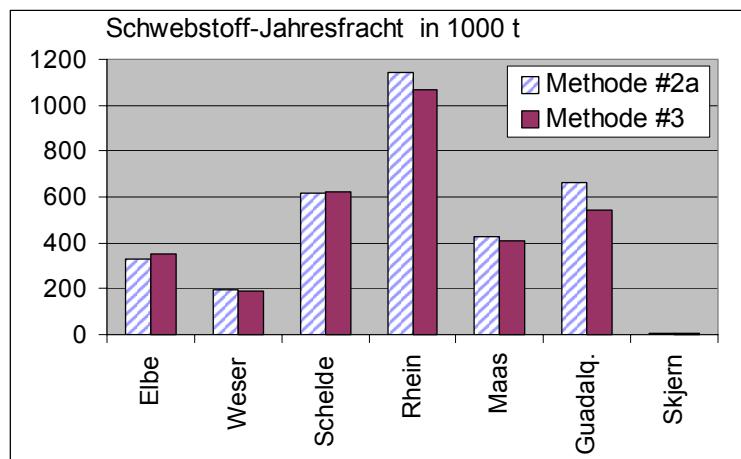


Abb. 5.4: Schwebstoff-Jahresfracht, berechnet mit zwei unterschiedlichen mathematischen Methoden, vergl. Kapitel 5.2.2.

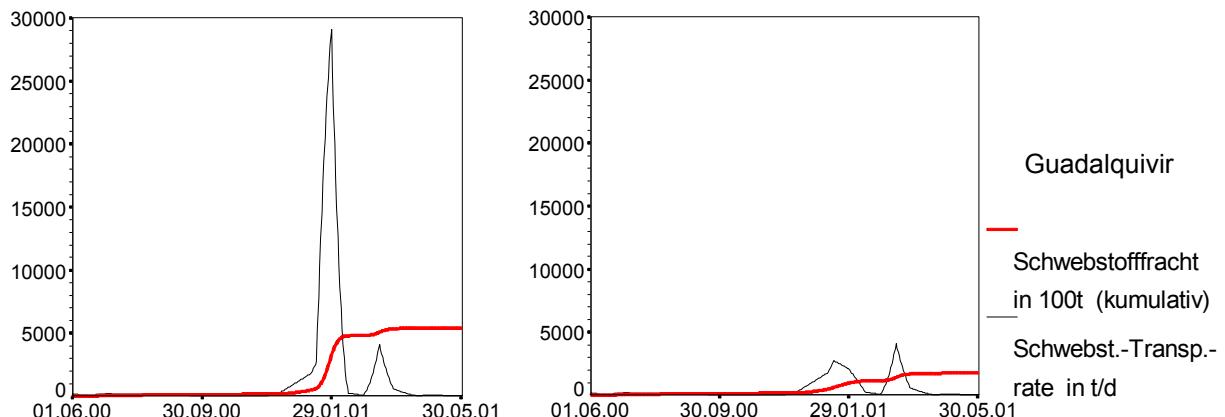


Abb. 5.5: Schwebstofffracht als kumulative Summe der täglichen Transportraten nach Methode #3. links: mit Starkregenereignis vom 29. Januar 2001; rechts: ohne

PAK-Jahresfrachten

In Abbildung 5.6 sind die Jahresfrachten für die Summe der 16 PAKs dargestellt, unterschieden in die gesamte, die partikulär gebundene und die gelöste Fracht. Zur Berechnung der partikulär gebundenen Fracht (Abb. 5.6, mitte) wird die Schwebstoffbeladung PAK_{SS} (in mg/kgTM) mit der Schwebstoffkonzentration C_{SS} (in mg/l) multipliziert, um so die partikulär gebundene Konzentration in ng/l zu erhalten. Da C_{SS} in der Regel stärker variiert und mit einer höheren Frequenz gemessen wird als PAK_{SS} , müssen diese beiden Parameter bei Anwendung der Methode #3 zunächst linear interpoliert und danach multipliziert werden. Andernfalls gingen die wertvollen Informationen über die C_{SS} -Variationen verloren.

Aus demselben Grund muss eine leichte Modifikation zur Methode #2a im Fall der partikulär gebundenen Fracht hinzugefügt werden, falls die C_{SS} -Werte mit höherer Frequenz gemessen werden als die PAKs. Methode #2a gewichtet bereits entsprechend dem "wahren" mittleren Abfluss \bar{Q} , und in demselben Sinne muss das Ergebnis mit dem "wahren" Schwebstoffgehalt \bar{C}_{SS} gewichtet werden. Dies wird erreicht, indem man durch den Mittelwert $\bar{C}_{SS}(t_i)$ dividiert und mit dem Mittelwert $\bar{C}_{SS}(t_k)$ multipliziert, wobei t_i die Zeiten der PAK-Messung indiziert und t_k die Zeiten der C_{SS} -Messung.

Jeder dargestellte Frachtwert beruht auf Messungen, so ist es erklärbar, dass die Bilanz – gelöste plus partikulär gebundene Fracht ist gleich der Gesamtfracht – nicht immer exakt aufgeht. Am Beispiel der Elbe beträgt die Summe aus gelöster und partikulär gebundener Fracht ca. 75 % der Gesamtfracht, an der Weser sind es ca. 80 %. Fehler bei der Frachtabschätzung können bei der Probenahme, -aufbereitung und -analytik entstehen. Die genannten Abweichungen von 20-25 % sind ein Anhaltspunkt dafür, in welcher Größenordnung der Fehler mindestens zu suchen ist. An der Schelde hingegen überschätzt die Summe aus gelöster und partikulär gebundener Fracht den Messwert um ca. 20 %.

Die höchsten Frachtwerte zeigt der Rhein (Abb. 5.6, mitte). Geht man von einem partikulär gebundenen Anteil von 70-80 % aus (vergl. Kap. 5.1.4), so kann die gesamte PAK-Jahresfracht im Rhein zu 6,5 bis 7 t geschätzt werden. Sortiert man die Flüsse nach ihrer PAK-Jahresfracht, so spiegelt die Reihenfolge sehr gut die Abflussverhältnisse wider, mit Ausnahme der Schelde, wo die extrem hohen C_{SS} -Werte die Abflussabhängigkeit wieder ausgleichen (vergl. Kap. 5.1.1). Dadurch wird deutlich, dass die Frachten eher durch die Abflussmengen als durch die spezifische Schwebstoffbeladung dominiert sind, oder anders

ausgedrückt, die Abflüsse variieren von Fluss zu Fluss stärker als das mittlere Belastungsniveau.

Vom Skjern liegen keine PAK-Werte vor. Setzt man für eine grobe Frachtabsschätzung für alle 16 PAK-Verbindungen nach EPA jeweils die halbe Bestimmungsgrenze ein (konstant über das Jahr), so resultiert eine Jahresfracht von ca. 0,08 t für die Summe der PAKs in der Gesamtprobe. Dieser Wert – ca. ein Drittel der Jahresfracht im Guadalquivir – bildet eine obere Abschätzung, da die halbe Bestimmungsgrenze (=10 ng/l für Naphthalin und 5 ng/l für den Rest) für das dünn besiedelte und wenig industrialisierte Einzugsgebiet des Skjern sicherlich hoch gegriffen ist.

Für den Guadalquivir ist die aus dem partikulär gebundenen und gelösten Anteil berechnete Gesamtfracht gleich 0,255 t pro Jahr. Die partikulär gebundene Jahresfracht hat mit 0,175 t einen Anteil von 69 %. Zum Vergleich: Elbe 79 % und Weser 84 %. Damit bestätigt sich auch hier das in Kapitel 5.1.4 gefundene Ergebnis, dass der partikulär gebundene Anteil im Guadalquivir im Vergleich zu den anderen untersuchten Flüssen am niedrigsten ist.

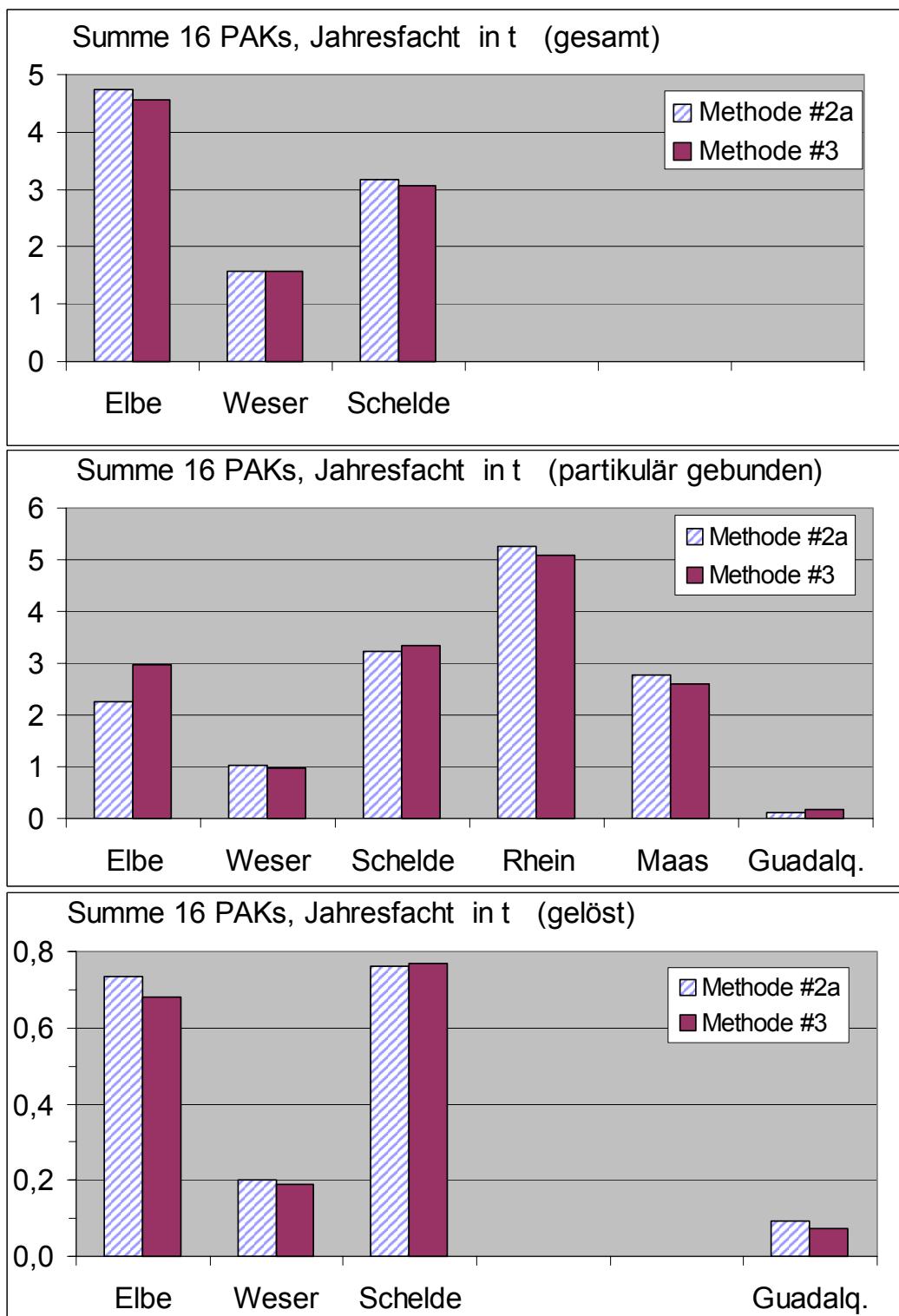


Abb. 5.6: Jährliche PAK-Frachten, differenziert nach Gesamt- (oben), partikulär gebundener (mitte) und gelöster Fracht (unten). Jeder Frachtwert ist sowohl mit Methode #2a als auch mit Methode #3 berechnet worden (vergl. Kapitel 5.2.2).

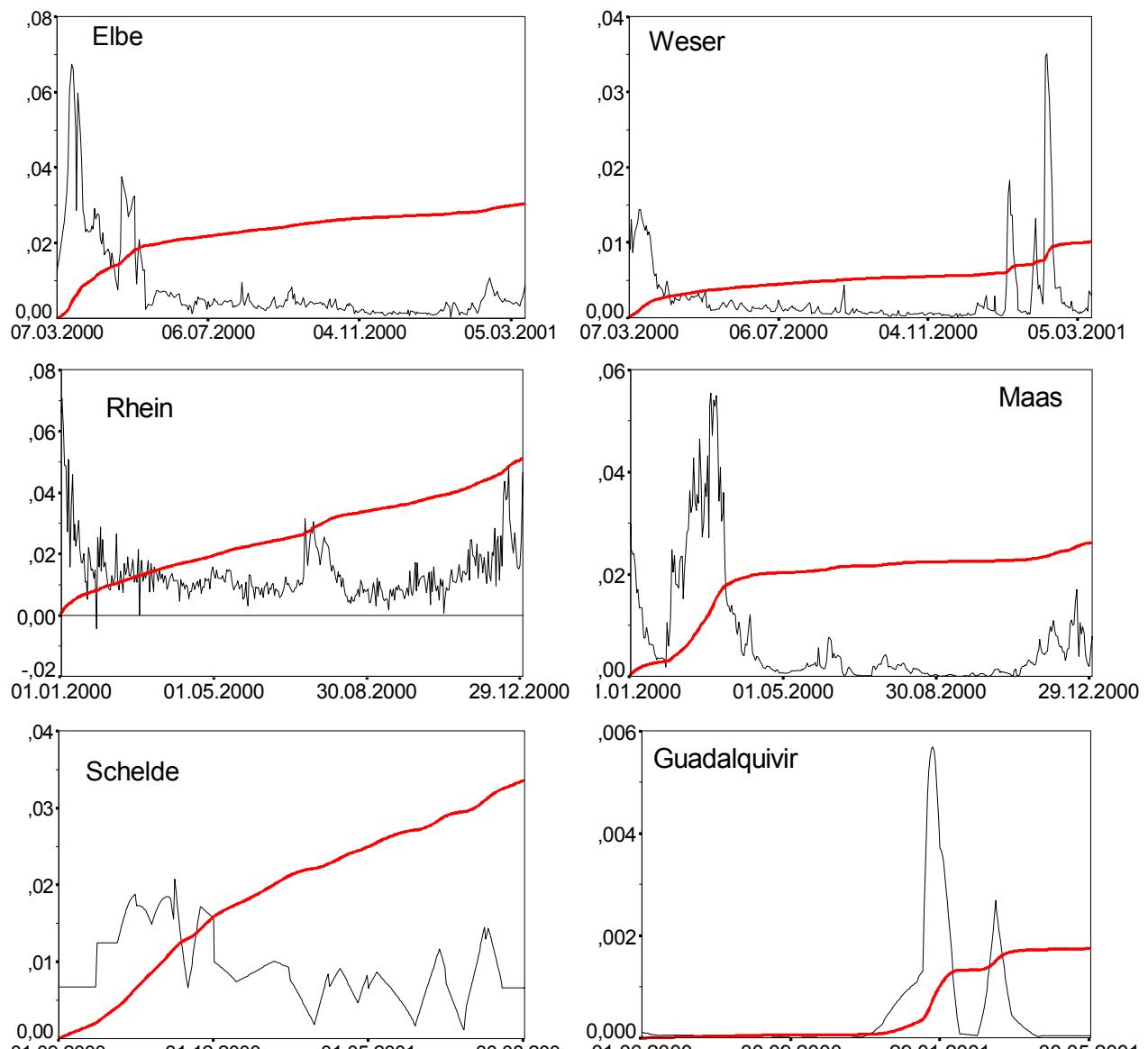


Abb. 5.7: $\sum 16\text{PAK}$, partikül gebunden: tägliche Transportraten und kumulative Fracht.
 — tägliche Transportraten in t/d — kumulative Fracht in 100 t.
 (Unterschiedliche Skalierung der Ordinaten!)

Abbildung 5.7 zeigt die täglichen Transportraten (Summe der partikül gebundenen PAKs) in den untersuchten Flüssen, mit Ausnahme des Skjern, wo keine Schwebstoffe analysiert wurden. Die Fracht ist als kumulative Summe über diese Raten dargestellt.

In allen Flüssen liefern nur wenige Ereignisse – hauptsächlich zwischen Dezember und April – den größten Anteil an der Jahresfracht. Lediglich Rhein und Schelde mit einer nahezu kontinuierlich anwachsenden kumulativen Fracht bilden hier eine Ausnahme. Diese Darstellung beruht auf der Berechnungsmethode #3.

5.2.4 Modellrechnungen mit reduzierten Datensätzen

Um Anhaltspunkte für eine minimale PAK- und C_{ss} -Probenahmefrequenz zu erhalten, wurden Modellrechnungen mit reduzierten Datensätzen durchgeführt. Darüber hinaus sollten diese Modellrechnungen Indizien dafür liefern, welche der beiden ausgewählten Methoden sich am robustesten zeigt gegenüber Nichteinhaltung der minimalen Frequenzanforderung.

Entsprechend den in Tabelle 5.7 (Kapitel 5.2.3) benutzten Abkürzungen bedeutet "d": werktäglich; bw: zweiwöchentlich (biweekly); m: monatlich; und er: ereignisbezogen (event related). Im Folgenden werden die Ergebnisse der Berechnungen mit den hochfrequenten Messungen (Schwebstoff: "d", PAK: bw) als "real" bezeichnet und gelten als Maßstab zur Bewertung der mit den reduzierten Datensätzen berechneten Frachten.

Auf der Basis der in Tabelle 5.7 angegebenen Messfrequenzen wurden drei Beispiele ausgewählt, die bei täglich vorhandenen Abflusswerten Q ein Höchstmaß an Reduktion zulassen: Schwebstofffrachten (C_{ss} , Reduktion von "d" zu bw und m) an Elbe und Weser und partikulär gebundene PAK-Fracht (PAK_{ss} , Reduktion von bw zu m und er) am Rhein.

Schwebstofffrachten in Elbe und Weser

An der Elbe zeigt Methode #3 das erwartete Verhalten, dass die berechneten Frachten mit abnehmender Probenahmefrequenz immer stärker von dem realen Wert abweichen (Abbildung 5.8). Bei Anwendung der Methode #2a zeigt sich die größte Abweichung bei der Reduktion auf zweiwöchentliche Werte (bw). Man beachte jedoch die Skalierung der Ordinate, die nicht bei Null beginnt: Selbst in diesem extremen Fall beträgt die Abweichung nicht mehr als 7,5% vom realen Wert. An der Weser ist die erwartete Tendenz – je größer die Reduktion, umso stärker die Abweichung vom realen Wert – sehr deutlich zu erkennen, wobei sich die Reduzierung der Probenahmefrequenz bei den Berechnungen mit Methode #2a stärker auswirkt als bei denen

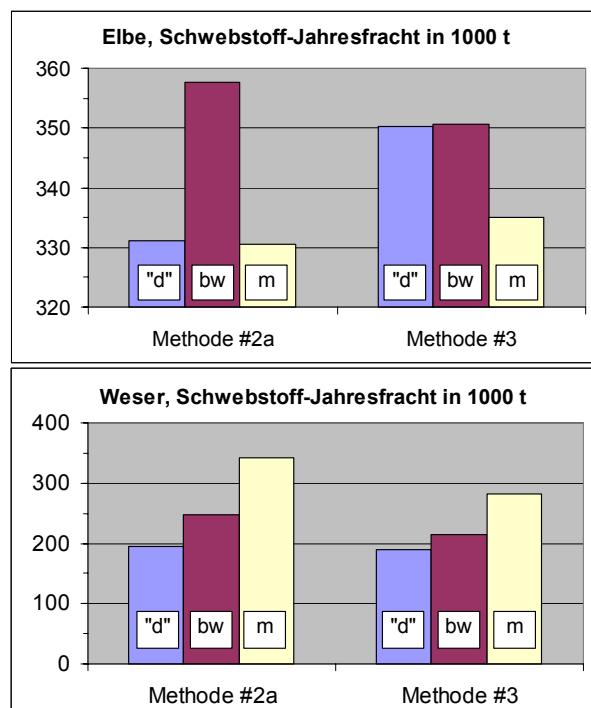


Abb. 5.8: Schwebstofffrachten in Elbe und Weser, wobei die Probenahmefrequenz künstlich von "d" auf bw und m reduziert wurde (zu Details siehe Text)

mit Methode #3. So treten bei Methode #2a bei einer Datenreduktion auf monatliche Werte (m) Abweichungen von ca. 80% auf.

Insgesamt erscheint Methode #3 bei der Berechnung von Schwebstofffrachten als etwas robuster gegenüber einer Reduzierung der Probenahmefrequenz, die Unterschiede zu Methode #2a sind allerdings nur sehr gering und auf Grund der geringen Anzahl an Beispielrechnungen sicherlich nicht signifikant.

Partikulär gebundene PAK-Fracht im Rhein

Da die partikulär gebundene PAK-Konzentration in ng/l aus dem Produkt von C_{SS} und PAK_{SS} berechnet wird (siehe Kapitel 5.2.3), werden hier zwei Varianten unterschieden: Reduktion nur der PAK_{SS} -Messfrequenz (von bw auf m und er) und Reduzierung sowohl der C_{SS} - als auch der PAK_{SS} -Messfrequenz (ebenfalls von bw auf m und er). Das Ergebnis ist in Abbildung 5.9 illustriert.

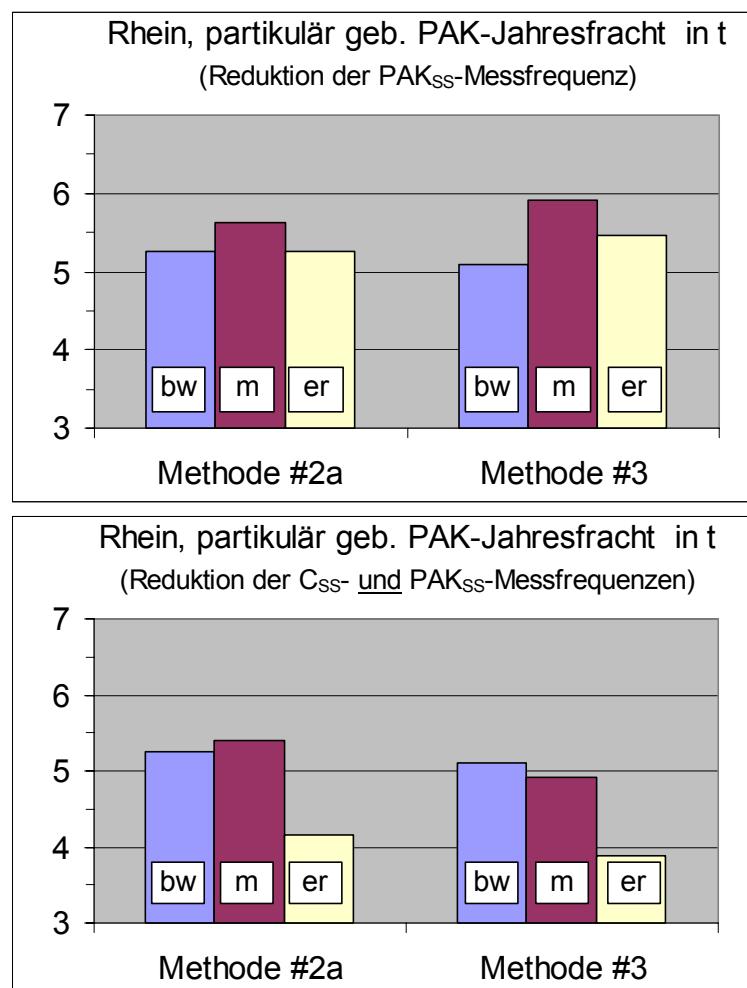


Fig. 5.9: Partikulär gebundene PAK-Jahresfracht im Rhein. Künstliche Reduktion der Probenahmefrequenz von bw auf m und er, wobei im oberen Bild nur die Frequenz der PAK- und im unteren Bild zusätzlich diejenige der C_{SS} -Messung reduziert wurde.

Auch in diesem Beispiel reagieren die beiden Methoden #2a und #3 in sehr ähnlicher Weise auf die Datenreduktion. Ein interessantes Ergebnis ist, dass für die Berechnung der partikulär gebundenen PAK-Fracht eine hochfrequente Messung von PAK_{SS} nicht unbedingt vorausgesetzt werden muss, solange C_{SS} mit hoher Frequenz bestimmt wird (Abb. 5.9, oben). Sobald aber zusätzlich die Probenahmefrequenz für die C_{SS} -Bestimmung reduziert wird (Abb. 5.9, unten), zeigen sich bei beiden Methoden bei einer simulierten Reduktion auf ereignisbezogen ermittelte Werte (er) deutliche Abweichungen vom realen Frachtwert. Dies liegt darin begründet, dass für die Fracht, die sich aus den drei Größen Q , C_{SS} und PAK_{SS} berechnet, der größte Anteil der Variationen auf das Konto von Q und C_{SS} gehen, während die Schwebstoffbeladung PAK_{SS} eine demgegenüber geringere Schwankungsbreite aufweist.

Fazit: Auch bei den Modellrechnungen mit reduzierten Datensätzen konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Methoden #2a und #3 detektiert werden. Bezuglich der Probenahmefrequenz für die Bestimmung partikulär gebundener PAK-Frachten lässt sich feststellen, dass auf eine hochfrequente PAK_{SS} -Messung verzichtet werden kann, solange C_{SS} hinreichend häufig gemessen wird. Es muss jedoch betont werden, dass es sich dabei nur um erste Hinweise handeln kann. Belastbare Aussagen bedürften einer umfangreicheren Auswertung, die nicht Gegenstand der vorliegenden Studie ist.

6. Schlussfolgerungen

Die Ziele der vorliegenden Studie sind die konkrete Bestimmung einer jährlichen PAK-Fracht in den sieben ausgewählten Flüssen und die Erarbeitung einer harmonisierten Methodik für die Ermittlung dieser gewässerseitigen Einträge in die Nordsee und den Nordost-Atlantik. Dazu haben sich Belgien, Dänemark, Deutschland (Federführung), die Niederlande und Spanien mit Messprogrammen an insgesamt sieben Flüssen an dieser Studie beteiligt. Detaillierte Ergebnisse aus den einzelnen Teilnehmerstaaten sind in den Einzelbeiträgen in den Annexen 2 bis 6 beschrieben.

Das größte Problem bei der Bearbeitung der oben genannten Ziele stellt die äußerst komplexe Schwebstoffdynamik in den natürlichen Ästuarien dar, die z.B. auf der stark variierenden Morphologie, der Dynamik in den Wattgebieten, den instationären Geschwindigkeitsfeldern und den Absetz- und Erosionszonen beruht. Aus diesen Gründen ist eine repräsentative Probenahme innerhalb des Tidebereichs nur in den Ästuarien möglich, in denen die Schwebstoffdynamik sich nicht sonderlich von der gelösten Stoffe unterscheidet, z.B. in stark kanalisierten oder regulierten Ästuarien. In allen anderen Fällen sollten die Probenahmestellen direkt oberhalb der Tidegrenze gewählt werden. Dies ermöglicht die Quantifizierung des Schadstofftransports über das Wehr in das Ästuar als einen Beitrag zur umfassenden Bilanz für das gesamte Ästuarsystem. Direkte Einträge in das Ästuar oder direkte Entnahmen (Baggerungen etc.), langfristige Deposition in den Watten und – als Zielgröße – der Austrag aus dem Ästuar in das Meer bilden die weiteren Komponenten der oben genannten Gesamtbilanz (siehe Kapitel 2).

Unabhängig von diesen Problemen und von der konkreten Wahl der Messstelle konzentriert sich die Studie auf die Entwicklung harmonisierter Probenahmestrategien und auf die Abschätzung von PAK-Jahresfrachten an den sieben untersuchten Flüssen. Die wichtigsten Parameter sind die Konzentrationen der 16 PAKs nach US EPA, die Schwebstoffkonzentration und die Abflussmenge (Kapitel 3).

Nach einer kurzen Charakterisierung der Flussgebiete (Kapitel 4) werden in Kapitel 5 die Ergebnisse vorgestellt, unterschieden in allgemeine Ergebnisse – wie z.B. Medianwerte der Pflichtparameter, PAK-Muster, Saisonalität und Verteilungsverhalten der PAKs, Korrelationen zwischen den Parametern und ein Vergleich der verschiedenen Probenahmetechniken (Kapitel 5.1) – und Ergebnisse, die sich direkt auf die Frachtberechnung beziehen (Kapitel 5.2).

In Kapitel 5.1.1 wird ein Überblick über die Medianwerte und Variationen der Pflichtparameter dieser Studie gegeben. Als ein Ergebnis ist abzulesen, dass die Kontamination der Schwebstoffe (PAK_{SS} in mg/kgDW) in den belgischen, niederländischen und deutschen Flüssen mit ca. 5 bis 7 mg/kgTM in etwa vergleichbar ist. Die PAK-Belastung in den weniger besiedelten und industrialisierten Gebieten in Spanien und Dänemark ist erwartungsgemäß geringer, die Werte liegen bei weniger als 1 mg/kgTM.

Die Naphthalinkonzentrationen in der Gesamtprobe variieren von Fluss zu Fluss, wobei die Elbe die höchsten Werte (Median: 70 ng/l) und die größten Variationen aufweist. Die Weser und Schelde zeigen ein Niveau von 20 bis 35 ng/l, die anderen Flüsse weniger als 10 ng/l.

Der experimentell ermittelte partikulär gebundene Anteil der PAKs liegt zwischen 50 und 80% für die Summe der 16 EPA PAKs. Umgekehrt zeigt dieses Resultat, dass bei Frachtberechnungen auch die gelöste Fraktion nicht vernachlässigt werden darf.

Verschiedene Techniken zur Schwebstoffprobenahme und Phasentrennung (gelöst und partikulär gebunden) werden in Kapitel 5.1.6 verglichen. Da die Durchflusszentrifuge in kurzer Zeit sehr große Mengen repräsentativen Schwebstoffes zur Verfügung stellt und eine nahezu vollständige Trennung ein und derselben Probe in den gelösten und partikulären Anteil gewährleistet, kann sie zur Schwebstoffprobenahme generell empfohlen werden. Die Filtration, als billige und einfach zu handhabende Alternative, sollte nur verwendet werden, wenn eine repräsentative Probenahme und eine verlässliche Analytik bei sehr geringer Probemenge gesichert ist.

Mit Hilfe der Korrelationsanalyse (Kapitel 5.1.5) sollen Zusammenhänge zwischen den Parametern aufgedeckt werden, die womöglich zu einer Vereinfachung der Messprogramme führen können. Leider sind verlässliche und kausal begründete Korrelationen zwischen Parametern, die nur sehr aufwendig zu bestimmen sind, wie z.B. PAK_{SS} und NAPHT_{total}, und solchen, die einfacher zu ermitteln sind, wie z.B. Q, C_{ss}, C_{oc} oder KGA($<63\text{ }\mu\text{m}$), nicht universell nachzuweisen. Lediglich die partikulär gebundene PAK-Konzentration PAK_{SS} zeigt einigen linearen Korrelationen, z.B. mit der Ton- und Schlufffraktion KGA($<63\text{ }\mu\text{m}$) (Rhein und Maas), mit der Abflussmenge Q (Elbe) oder dem organischen Anteil am Schwebstoff C_{oc} (Elbe und Maas). Eine Vereinfachung auf der Basis dieser Korrelationen erscheint jedoch im Moment nicht sinnvoll. Bestenfalls ist eine Reduzierung der Messfrequenzen für PAKs und Interpolation der Zwischenwerte auf der Basis der gefundenen Korrelationen vorstellbar. Doch auch dazu ist die Übertragung der individuell gefundenen Regressionen von einem Flussgebiet auf ein anderes nicht vertretbar. Wenn auch in den einzelnen Flüssen unterschiedliche Korrelationen mehr oder weniger stark ausgeprägt sind, so liefern sie doch in jedem Fall wertvolle Informationen zur Interpretation der in dem individuellen Fluss auftretenden Prozesse.

Die Möglichkeit der Reduzierung der PAK-Messfrequenzen zur Senkung des analytischen Aufwands wird durch die in Kapitel 5.2.4 dargestellten Ergebnisse unterstützt. Die Modellrechnungen mit künstlich reduzierten Datensätzen zeigen, dass die Frequenz für PAK-Messungen herabgesetzt werden kann – vorzugsweise auf ereignisbezogene, fünf bis sieben Messungen pro Jahr – solange für die Abflussmenge und die Schwebstoffkonzentration hochfrequente Daten vorliegen (vorzugsweise tägliche Werte). Dies liegt darin begründet, dass die PAK-Konzentration nicht in dem Maße variiert wie die Abflussmenge und die Schwebstoffkonzentration.

Die konkreten Schwebstoff- und PAK-Jahresfrachten der einzelnen Flüsse sind in Kapitel 5.2.3 angegeben. Die geschätzten PAK-Frachten (gesamt) bewegen sich zwischen 7 Tonnen/Jahr (Rhein; Abschätzung aus der partikulär gebundenen Fracht, die im Rhein 5,2 Tonnen/Jahr beträgt) und weniger als 0,25 Tonnen/Jahr im Guadalquivir und Skjern. Die Reihenfolge der Flüsse entsprechend ihrer PAK-Fracht spiegelt sehr gut die Abflusssituation wider, außer in der Schelde, die auf Grund extrem hoher Schwebstoffkonzentrationen eine verhältnismäßig hohe PAK-Fracht aufweist. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass der Abfluss mit seinen stärkeren Variationen die Frachten eher beeinflusst als das PAK-Niveau in den einzelnen Flüssen.

Anhand der konkreten Frachten werden in Kapitel 5.2.3 sechs verschiedene mathematische Berechnungsmethoden im Hinblick auf ihre Eignung zur Frachtberechnung untersucht. Im Ergebnis können zwei Methoden empfohlen werden, eine davon ist bereits in den RID Principles von OSPAR vorgestellt worden [INPUT, 2000]. Die andere empfohlene Methode basiert auf linearer Interpolation. Die Empfehlung einer weiteren Methode, neben der bereits bewährten und akzeptierten Methode nach OSPAR, begründet sich auf der Tatsache, dass die lineare Interpolation zusätzliche Informationen über die täglichen Transportraten (in Tonnen/Tag) liefert. Diese täglichen Raten erlauben ein tieferes Verständnis des zeitabhängigen Schadstofftransportverhaltens und eröffnen weitere Interpretationsmöglichkeiten. Kapitel 5.2.3 zeigt graphische Illustrationen dieser Ergebnisse.

Alle auf dieser Studie basierenden Empfehlungen sind in einem Methodenblatt zusammengestellt und dem vorliegenden Bericht als Annex 1 angegliedert.

Literatur

- Ackermann F, 1998a. Dynamik der Schwermetallbelastung in feinkörnigen Sedimenten und Schwebstoffen im Tidebereich von Ems, Weser und Elbe. Bundesanstalt für Gewässerkunde, BfG-Report 1188.
- Ackermann F, Schubert B, 1998b. Zur Problematik der Bestimmung von Frachten partikulär gebundener Schadstoffe in die Nordsee. Bundesanstalt für Gewässerkunde, BfG-Report 1177.
- Ackermann F, Schubert B, 2000. Das Elbeästuar: Senke und Quelle für Schadstoffe. ATV-DVWK-Schriftenreihe 22: 298-299.
- ARGE Elbe, 1996. Zeitliche und örtliche Variabilität von organischen Stoffen in schwebstoffbürtigen Sedimenten der Elbe bei Hamburg-Blankenese und der Mulde bei Dessau. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, Hamburg.
- 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, Hamburg.
- ARGE Elbe, 2001. Wassergütedaten der Elbe. Zahlentafel 1999. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, Hamburg.
- Bagnold R A, 1968. Deposition in the process of hydraulic transport. *Sedimentology* 10: 45-56.
- Billen G, Somville M, de Becker E, Sevais P, 1985. A nitrogen budget of the Scheldt hydrographical basin. *Neth. J. Sea Res.*, 19: 223-230.
- Celik I, Rodi W, 1984. A deposition-entrainment model for suspended sediment transport. Report SFB 210/T/6, Strömungstechnische Bemessungsgrundlagen für Bauwerke. University of Karlsruhe.
- Celik I, Rodi W, 1988. Modeling Suspended Sediment Transport in Nonequilibrium Situations. *J. Hydr. Engrg.* 114 (10): 1157-91.
- EPA, 1984. U.S. Environmental Protection Agency: Method 610 – Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. 40 CFR Part 136, 43 344; Federal Register 49, No. 209.
- Harvey R G H, 1997. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. WILEY – VCH, New York. Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, p. 8
- Henriksen P (Edt.), 2001. Marine områder 2000 - Miljøtilstanden og udviklingen. Faglig rapport fra DMU. Volume No. 375 (electronically): <http://faglige-rapporter.dmu.dk>
- Horowitz A J, Lum K R, Garbarion J R, Hall G E M, Lemieux C, Demas C R, 1996. The effect of membrane filtration on dissolved trace element concentrations. *Water Air Soil Poll.*, 909: 281-294.
- INPUT, 2000. The Comprehensive Study on Riverine Inputs – (RID) Principles. INPUT 00/7/Info.1-E. Lisbon: 17-21 January 2000.

- Jay D A, Geyer W R, Uncles R J, Vallino J, Largier J, Boynton W R, 1997. A Review of Recent Developments in Estuarine Scalar Flux Estimation. *Estuaries* 20 (2): 262-280.
- Keller M, Hilden M, Joost M, 1997. Vergleich von Schätzmethoden für jährliche Stofffrachten am Beispiel des IKSР-Meßprogrammes 1995. BfG-1078.
- LAWA, 2002. Ermittlung von Stofffrachten in Fließgewässern. Probenahmestrategien und Berechnungsverfahren. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), in press.
- OSPAR, 2001. Draft OSPAR Background Document on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). OSPAR 01/4/6-E. Valencia, 25-29 June 2001.
- QSR, 2000. Quality Status Report 2000 for the North-East Atlantic. OSPAR Commission for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic. ISBN 0 946956 52 9 (hardcopy version) or <http://www.ospar.org/eng/html/qsr2000/qec0.htm>, London 2000.
- Steinebach G, 1994. Zur Ermittlung von jährlichen Stofffrachten in großen Fließgewässern am Beispiel der IKSР-Zahlentafeln 1991. BfG-0827.
- Streit B, 1991. Lexikon der Ökotoxikologie. VCH
- UBA, 1999. Pilot study to elaborate a harmonised method for the determination of water-based inputs of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) into the North Sea. Federal Institute for Hydrology Koblenz and Berlin, Berlin Dept., on behalf of the Federal Environmental Agency (UBA). Research project water, report 297 22 529.
- U.S. Geological Survey, 1999. National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data. Chapter A5. Processing of Water Samples. Edts.: FD Wilde, DB Radtke, J Gibbs, and RT Iwatsubo.
- Van Rijn L C, 1993. Principles of Sediment Transport in Rivers, Estuaries and Coastal Seas. Aqua Publications, Amsterdam.
- Van Zoest R, Van Eck GTM, 1993. Behaviour of selected PCBs, PAHs and g-HCH in the Scheldt estuary, S.W. Netherlands. *Neth. J. Aquat. Ecol.* 27: 2-4.
- WHO, 1998. Environmental Health Criteria 202. Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. (Chap. 1.8: Effects on humans). World Health Organization, Geneva.
- Wollast R, 1982. Methodology of research in micropollutants - heavy metals. *Water Sci. Technol.*, 14: 107-125.

**Vorschlag für ein Methodenblatt
zur Abschätzung der gewässerseitigen
Einträge von PAKs in die Nordsee
und den Nordost-Atlantik**

Annex 1 zum Abschlussbericht der internationalen Pilotstudie:

**Ermittlung der gewässerseitigen Einträge
von Polzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs)
in die Nordsee auf der Basis einer harmonisierten Methodik**

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

2. Probenahme

- 2.1 Probenahmestelle
- 2.2 Probentyp
- 2.3 Probenahmefrequenz
- 2.4 Probenahmemethoden

3. Analyse

- 3.1 Parameter
- 3.2 Analytik
- 3.3 Qualitätskontrolle und Bestimmungsgrenze

4. Schwebstoff- und PAK-Frachtberechnungsmethoden

1. Einleitung

Die in diesem Methodenblatt gegebenen Empfehlungen beziehen sich auf eine adäquate Abschätzung der Schwebstofffracht sowie der partikulär gebundenen, der gelösten und der gesamten Frachten von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) über die Flüsse in die Meeresumwelt. Sie umfassen im Wesentlichen Aussagen zur geeigneten Probenahmetechnik und zu den Frachtberechnungsmethoden und basieren auf den Ergebnissen der internationalen PAK-Pilotstudie, die in dem gemeinsamen Abschlussbericht und den fünf Einzelbeiträgen (Annexe 2 bis 6) niedergelegt sind.

An der Studie waren Belgien mit der Schelde, Dänemark mit dem Skjern, Deutschland (Federführung) mit Elbe und Weser, die Niederlande mit Rhein und Maas und Spanien mit dem Guadalquivir beteiligt.

Ziel dieser Studie sind die Bestimmung einer PAK-Jahresfracht an sieben ausgewählten Flüssen und die Erarbeitung einer harmonisierten Methodik zur Ermittlung dieser Frachten in die Nordsee und den Nordost-Atlantik.

In der Folge der als zweites genannten Zielstellung entstand dieses Methodenblatt, welches dem gemeinsamen Berichtsteil als Annex 1 angegliedert ist.

Die Begründungen für die in diesem Methodenblatt gegebenen Empfehlungen sind kurz gehalten, auf Literaturzitate wird verzichtet. Statt dessen wird auf die Inhalte des Abschlussberichtes verwiesen. Verweise mit Kapitelangaben beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf den gemeinsamen Berichtsteil.

2. Probenahme

2.1 Probenahmestelle

Die Messstelle sollte generell so weit stromab wie möglich liegen, um alle Einleiter und andere Quellen zu berücksichtigen.

Andererseits treten PAKs im Gewässer sowohl in gelöster als auch in partikulär gebundener Form auf, und in natürlichen Gewässern, die Absetz- und Erosionszonen herausbilden, unterscheidet sich die Dynamik der Feststoffe erheblich von der der gelösten Stoffe. Dies gilt insbesondere für die von Ebbe und Flut geprägten, natürlichen Ästuarien, in denen die experimentelle Erfassung der Schwebstoffdynamik auf Grund der starken zeitlichen und räumlichen Heterogenität der Schwebstoffgehalte und der Geschwindigkeitsverteilung momentan nicht möglich ist (siehe Kapitel 2). Da die partikulär gebundenen PAKs das Schicksal ihrer Trägersubstanz teilen, zeigen sie somit ein völlig anderes Transportverhalten als die gelösten PAKs.

Für die Wahl der Messstellen hat dieses Verhalten die folgenden Konsequenzen:

- Generell sollte die Messstelle so weit stromab wie möglich liegen, aber:
- Eine repräsentative Probenahme muss gewährleistet sein.

In natürlichen Ästuarien mit komplexer Schwebstoff-Dynamik (d.h. Ästuarien mit Absetz- und Erosionszonen, Watten etc.) ist eine repräsentative Probenahme nur oberhalb der Tidegrenze möglich. In diesen Fällen sollte die Messstelle im tideunbeeinflussten Bereich (z.B. oberhalb des Wehrs) positioniert sein, um die PAK-Einträge über das Wehr in das Ästuar als einen Beitrag zu einer Gesamtbilanz (siehe Kapitel 2) zuverlässig abschätzen zu können.

Weiterhin ist es wichtig, die räumliche Homogenität – insbesondere im Staubereich oberhalb eines Wehrs – zu überprüfen. Falls Inhomogenitäten detektiert werden, muss ihnen durch die Wahl einer, oder im Zweifelsfall mehrerer repräsentativer Messstellen begegnet werden.

2.2 Probentyp

Da weder der gelöste noch der partikulär gebundene Anteil der PAKs im Gewässer vernachlässigbar ist (zum Verteilungsverhalten siehe Kapitel 5.1.4), können die PAKs in der gelösten und der festen Phase jeweils einzeln oder aber direkt in der Gesamtprobe analysiert werden. Die Konzentration in der Gesamtprobe (PAK_{total}) entspricht der Summe der gelösten ($PAK_{dissolved}$) und der partikulär gebundenen (PAK_{ss}) Konzentrationen. Die Entscheidung für die eine oder die andere Variante hängt von der Lage der Probenahmestelle und von den analytischen Voraussetzungen ab.

Lage der Probenahmestelle: In den Fällen, in denen sich die Schwebstoffdynamik von der der gelösten Stoffe unterscheidet, sollten der Schwebstoff und das Zentrifugat/Filtrat separat gewonnen und analysiert werden. In allen anderen Fällen, z.B. in kanalisierten Fließstrecken, in denen Absetzprozesse keine Rolle spielen, ist es theoretisch ausreichend, die Gesamtprobe zu analysieren.

Analytische Voraussetzungen: In der Praxis hingegen ist die Analyse der Gesamtprobe wesentlich schwieriger durchzuführen als z.B. die der Feststoffe. Probleme entstehen durch Inhomogenitäten der Probe, wechselnde Schwebstoffgehalte und Verstopfen der Festphasenkartuschen.

Darüber hinaus wird beim Einsatz einer Durchflusszentrifuge der Schwebstoff aus einigen Kubikmetern Wasser gewonnen, so dass diese integrierte Probe als eine Art Konzentrat angesehen werden kann und eine bessere Repräsentativität gewährleistet als z.B. eine 5- oder 10L-Probe für die Analyse der wässrigen Phase (gesamt bzw. gelöst).

Fazit:

- Wenn die lokalen Voraussetzungen (keine Absetz- oder Erosionszonen) und die analytischen Voraussetzungen (qualitativ abgesicherte Analyse der Gesamtproben) gegeben sind, sind die Untersuchung der Gesamtprobe auf der einen Seite und die Untersuchung von fester und gelöster Phase auf der anderen Seite als gleichwertig anzusehen. In allen anderen Fällen ist die separate Gewinnung und Analyse von Schwebstoff und Zentrifugat/Filtrat zu empfehlen. Die Repräsentativität der Probenahme muss in jedem Fall gewährleistet sein.

2.3 Probenahmefrequenz

Die Häufigkeit der Probenahmen hängt von der Art des Parameters ab. Von den Parametern, die direkt zur Frachtberechnung herangezogen werden, zeigen die Abflussmenge Q und der Schwebstoffgehalt C_{SS} die stärksten Variationen (siehe z.B. Kapitel 5.1.1) und sollten deshalb mit einer höheren Frequenz erfasst werden als die PAK-Konzentrationen. Begleitende Parameter wie der Anteil der Ton- und Schlufffraktion ($KGA_{<63\mu m}$) oder des organischen Kohlenstoffs (C_{OC}) im Schwebstoff weisen ebenso wie die PAK-Konzentrationen im Allgemeinen nicht so große Schwankungsbreiten auf, können aber zum Teil sehr kurzfristig variieren (z.B. bei beginnender Algenblüte oder bei Abflussereignissen).

Die folgenden Frequenzen werden für die Probenahme empfohlen:

- Tagesmittelwerte der Abflussmenge Q
- Schwebstoffkonzentration C_{SS} wenn möglich täglich, mindestens aber zweiwöchentlich
- PAK-Konzentrationen (PAK_{total} , $PAK_{dissolved}$ und PAK_{SS}) monatlich oder ereignisbezogen

Zur Gewinnung höherfrequenter C_{SS} -Werte kann die Installation einer kontinuierlich aufzeichnenden Trübungssonde hilfreich sein, eventuell im Zusammenspiel mit einer Fluoreszenzsonde zur Abschätzung der Phytoplanktonkonzentration (siehe Kapitel 4.1.5.1 in Annex 4).

Insbesondere bei der Erfassung der partikulär gebundenen PAK-Konzentration sollte eine ereignisbezogene Probenahme ausreichend sein, sofern C_{SS} mit einer hohen Frequenz erfasst wird. "Ereignisbezogen" bezieht sich auf die Strömungssituation (Messung bei hohen und niedrigen Abflüssen) und bei eutrophen Flüssen ebenfalls auf die biologische Situation (Messung zu Zeiten der Algenblüten, Klarwasserstadien, Winterzeit).

2.4 Probenahmemethoden

Zur Gewinnung von Wasserproben (Gesamtprobe) wird auf bewährte Standardmethoden verwiesen.

Schwebstoffe sollten vorzugsweise mit der Durchflusszentrifuge gewonnen werden (siehe Kapitel 5.1.6). Mit der Durchflusszentrifuge werden in der Regel innerhalb weniger Stunden mehrere Gramm Schwebstoff abgeschieden (Beispiel: $C_{SS}=20\text{ g/m}^3$, Durchsatz 800 l/h, Abscheidegrad 95% → Schwebstoffausbeute nach zwei Stunden: 30 gTM). Das vereinfacht die Analytik und erhöht die Wahrscheinlichkeit dafür, dass es sich bei dem Schwebstoff um eine repräsentative Probe handelt.

Die Filtration (zwei 0,7 µm-Glasfiberfilter, 5 l Wasser pro Filter) ist eine kostengünstige Alternative zur Durchflusszentrifuge, die allerdings nur sehr wenig Schwebstoff liefert. Die anschließende Analytik muss in der Lage sein, diesem ungünstigen Verhältnis von Probe- zu Filtermasse Rechnung zu tragen. Weiterhin muss gewährleistet sein, dass die 10 L-Probe für den gesamten Gewässerquerschnitt repräsentativ ist.

Sowohl die Durchflusszentrifuge als auch die Filtration gewährleisten eine nahezu vollständige Phasentrennung, so dass neben der festen auch die gelöste Phase für die Analytik zur Verfügung steht.

Fazit:

- Bei der Gewinnung von Schwebstoffen ist vorzugsweise die Durchflusszentrifuge zu verwenden.
- Falls die Repräsentativität der Probenahme und eine hochauflösende Analytik gewährleistet sind, kann ersatzweise mit der Filtration gearbeitet werden.

Techniken, deren Arbeitsweisen auf dem passiven Aussinken der Schwebstoffe beruhen, sind nicht zu empfehlen, da sie selektiv die Partikel mit der größeren Sinkgeschwindigkeit sammeln. Die Qualität dieser Schwebstoffe unterscheidet sich von dem im Gewässer suspendierten Material zum Teil erheblich (siehe Kapitel 4.1.3 in Annex 4). Weiterhin ist eine vollständige Separation in die feste und gelöste Phase bei diesen Methoden nicht möglich.

3. Analyse

3.1 Parameter

Die für eine Frachtabsschätzung relevanten Parameter sind die Abflussmenge Q in m^3/s , die Schwebstoffkonzentration C_{ss} in g/m^3 und die Konzentrationen der 16 PAK-Verbindungen nach EPA in ng/l (gesamt oder gelöst) bzw. in mg/kgTM (partikulär gebunden). Für eine Auflistung der 16 Einzelverbindungen siehe Kapitel 3.

Für eine weitergehende Interpretation der erzielten Ergebnisse, insbesondere in Hinblick auf die hydrobiologischen Prozesse im Gewässer, ist es hilfreich, auch die Parameter C_{OC} (organischer Anteil im Schwebstoff in %, ersatzweise Glühverlust in %) und $KGA_{<63\mu\text{m}}$ (Korngrößenfraktion $<63\mu\text{m}$ (Ton- und Schluff) in %) sowie die Feldparameter Wassertemperatur, Sauerstoffgehalt und pH-Wert zu erfassen.

Als Hilfsgrößen zur kontinuierlichen Aufzeichnung der Schwebstoffkonzentration können die Trübung oder die Chl- a -Konzentration dienen.

3.2 Analytik

Für die Analytik zur Bestimmung der PAK-Konzentrationen (16 PAKs nach US EPA) in wässrigen oder festen Proben wird auf nationale und internationale Standards verwiesen. Diese sind z.B. US EPA Methode 610 und 8270C sowie DIN 38414-21 für Schwebstoffe oder US EPA Methode 1625 und DIN 38407-8 für wässrige Proben.

3.3 Qualitätssicherung und Bestimmungsgrenze

Qualitätssicherung/-kontrolle

Eine ausreichende Qualität der Daten muss von den Teilnehmerstaaten gewährleistet werden. Die Qualitätssicherung der Laboratorien sollte aus den folgenden drei Elementen bestehen: Anwendung validierter analytischer Methoden, internes Qualitätssicherungssystem und Teilnahme an externen Qualitätssicherungsprogrammen. Die Qualitätssicherung sollte jederzeit sicherstellen, dass die analytischen Methoden unter Kontrolle sind und dass die analytischen Ergebnisse mit vorhergehenden Bestimmungen vergleichbar sind. Dazu sollten regelmäßig zertifizierte Referenzmaterialien und Blindwerte analysiert, Genauigkeit und Wiederholbarkeit der Messungen geprüft und Wiederfindungsraten bestimmt werden. Das Hauptelement externer Qualitätssicherung ist die Teilnahme an direkten Vergleichstests oder

Ringversuchen. Solche Tests dienen der Beurteilung der Leistungsfähigkeit eines Labors. Qualitätssicherungssysteme für analytisch arbeitende Labore sind in verschiedenen europäischen und internationalen Standards integriert. (z.B. EN 45 001, 1997).

Bestimmungsgrenze

Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze (limit of quantification, LOQ) fließen mit dem halben Wert von LOQ in die Frachtberechnung ein. Zusätzlich können minimale und maximale Frachten angegeben werden, die sich auf Berechnungen mit dem Wert Null bzw. mit dem Wert von LOQ stützen. Sie markieren das Intervall, in dem die tatsächliche Fracht zu erwarten ist.

Wenn mehr als 50 % der Messwerte kleiner als LOQ sind, können die berechneten Frachten nicht mehr als zuverlässig bezeichnet werden.

Generell sollte die Bestimmungsgrenze dem jeweiligen Problem angepasst sein. Flüsse mit einer niedrigen Belastung erfordern eine höher auflösende Analytik. Falls an einem betrachteten Fluss die Bestimmungsgrenze in mehr als 50 % der Fälle unterschritten wird und die PAK-Fracht im Vergleich zu benachbarten Flüssen als vernachlässigbar gering erscheint, sollte auf die Berechnung von Frachten gänzlich verzichtet werden. Andernfalls muss die Sensitivität der Messung erhöht werden.

4. Schwebstoff- und PAK-Frachtberechnungsmethoden

Unter der Bedingung, dass die Parameter Q , C_{ss} und PAK_{total} , $PAK_{dissolved}$ und PAK_{ss} entsprechend den in Kapitel 2.3 dieses Methodenblattes gegebenen Empfehlungen gemessen wurden, ergibt sich das Problem der bestmöglichen Ausnutzung aller vorhandenen Informationen. Die Konzentration c in mg/l repräsentiert in Folgenden entweder die Schwebstoff- oder die PAK-Konzentration.

Nach Gegenüberstellung und Bewertung von sechs unterschiedlichen Methoden der Frachtberechnung erwiesen sich zwei von ihnen als empfehlenswert (siehe Kapitel 5.2.2).

Während die Schwebstoffkonzentration C_{ss} und die PAK-Konzentration in den wässrigen Phasen (PAK_{total} und $PAK_{dissolved}$) direkt in mg/l ermittelt werden, muss im Fall der partikulär gebundenen PAK-Fracht die benötigte PAK-Konzentration in mg/l zunächst aus dem Produkt aus Schwebstoffkonzentration C_{ss} und PAK-Beladung des Schwebstoffs PAK_{ss} berechnet werden. Daher ist es zweckmäßig, zwischen dem Transport in der wässrigen und der festen Phase zu unterscheiden.

Gesamte und gelöste Fracht

Die erste der beiden Methoden ist im gemeinsamen Berichtsteil als #2a gekennzeichnet. Sie wird bereits in den RID-Principles [INPUT, 2000] empfohlen und ist weitgehend anerkannt:

$$\text{Jahresfracht } F = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N c(t_i) Q(t_i) \frac{\bar{Q}}{Q(t_i)} * 365 * 86400 \text{ s} , \quad (1\text{-wässrig})$$

wobei: N ist die Anzahl der Proben;

t_i ist die Probenahmezeit, $i=1, \dots, N$;

$c(t_i)$ ist die Konzentration in mg/l zur Zeit t_i ;

$Q(t_i)$ ist der entsprechende Abfluss in m^3/s ;

$$\bar{Q}(t_i) = \left(\sum_{i=1}^N Q(t_i) \right) / N \quad \text{und} \quad \bar{Q} = \left(\sum_1^{365} Q_i \right) / 365$$

mit Q_i : tägliche Mittelwerte des Abflusses Q.

Ein Jahr entspricht 365 Tagen á 86400 sec, die Jahresfracht ergibt sich in Gramm (g).

Die zusätzliche Information über den "wahren", d.h. auf der Grundlage von Tagesmittelwerten Q_i geschätzten Jahresabfluss wird hier genutzt, indem durch den Mittelwert der $Q(t_i)$ dividiert und mit \bar{Q} multipliziert wird.

Die zweite Methode ist im gemeinsamen Berichtsteil als #3 bezeichnet und beruht auf linearer Interpolation der Konzentrationswerte:

$$\text{Jahresfracht } F = \sum_{i=1}^{365} c_{\text{lin},i} Q_i * 86400 \text{ s} . \quad (2\text{-wässrig})$$

Die fehlenden Konzentrationswerte werden durch lineare Interpolation geschätzt ($c_{\text{lin},i}$), so dass für jeden Tag das Produkt aus Konzentration und Abfluss gebildet werden kann.

Partikulär gebundene Fracht

Wie bereits oben erwähnt, wird im Fall der partikulär gebundenen Fracht die Schwebstoffbeladung $PAK_{SS}(t_i)$ (in mg/kgTM) mit der entsprechenden Schwebstoffkonzentration $C_{SS}(t_i)$ multipliziert, um die partikulär gebundene PAK-Konzentration $c(t_i)$ in ng/l zu erhalten. Zu jeder PAK_{SS} -Messung liegt ein C_{SS} -Wert vor, aber C_{SS} wurde mit höherer Frequenz gemessen als die PAK-Konzentration. Dann wird Methode (1-wässrig) modifiziert zu

$$\text{Jahresfracht } F = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N c(t_i) Q(t_i) \frac{\bar{Q}}{Q(t_i)} \frac{\bar{C}_{SS}(t_k)}{C_{SS}(t_i)} * 365 * 86400 \text{ s} \quad (1\text{-fest})$$

wobei: t_i ist der Probenahmezeitpunkt für die PAK_{SS} -Messung, $i=1, \dots, N$;

t_k ist der Probenahmezeitpunkt für die C_{SS} -Messung, $k=1, \dots, M$ and $M > N$;

Alle anderen Symbole wie in Methode (1-wässrig).

Neben der Gewichtung mit dem "wahren" Abfluss wird zusätzlich eine Korrektur bezüglich der Schwebstoffkonzentration durchgeführt, indem durch den Mittelwert von C_{SS} über alle Zeiten t_i dividiert und mit dem Mittelwert über alle Zeiten t_k multipliziert wird.

Bei Anwendung der Methode (2-wässrig) auf partikulär gebundene Frachten liegt die Notwendigkeit einer Modifikation ebenfalls darin begründet, dass sich die Konzentration c als Produkt aus C_{SS} und PAK_{SS} berechnet. Da C_{SS} in der Regel stärker variiert und mit höherer Frequenz gemessen wird als PAK_{SS} , müssen diese beiden Parameter zuerst linear interpoliert und dann miteinander multipliziert werden. Andernfalls gingen wertvolle Informationen über die Variation von C_{SS} verloren. Die modifizierte Gleichung lautet:

$$\text{Jahresfracht } F = \sum_{i=1}^{365} C_{SS,i} PAK_{SS,i} Q_i * 86400s \quad (2\text{-fest})$$

wobei: $C_{SS,i}$ ist der linear interpolierte C_{SS} -Wert des Tages i , $i=1, \dots, 365$;
 $PAK_{SS,i}$ ist der linear interpolierte PAK_{SS} -Wert des Tages i .

Die hier als (1) und (2) bezeichneten Methoden lieferten in der Studie vergleichbare Ergebnisse, es gab keine Anzeichen für eine generelle Über- oder Unterbewertung der Jahresfrachten durch die eine oder die andere Methode (siehe Kapitel 5.2.3). Dass die lineare Interpolation neben der bereits bewährten und anerkannten Methode dennoch empfohlen wird, hat zwei Gründe.

Zum einen zeigte sich bei den Modellrechnungen mit reduzierten Datensätzen (Kapitel 5.2.4) die Methode (2) etwas robuster gegenüber einer künstlich herabgesetzten Probenahmefrequenz. Dieses Ergebnis kann jedoch auf Grund der geringen Anzahl von Beispielergebnissen nicht als statistisch abgesichert gelten sondern ist lediglich ein Indiz für robusteres Verhalten.

Zum anderen, und hier zeigt sich ein wesentlicher Vorteil der linearen Interpolation, liefert Methode (2) im Zuge des Berechnungsverfahrens als weitere Information die täglichen Transportraten (in Tonnen/Tag), was weitergehende Interpretationsmöglichkeiten eröffnet. In Kapitel 5.2.3 sind diese Ergebnisse graphisch illustriert. Die Jahresfracht ergibt sich in dem Fall als kumulative Summe über diese Transportraten.

Internationale OSPAR-Pilotstudie

zu gewässerseitigen PAK-Einträgen in die Meeresumwelt

- Belgischer Einzelbeitrag -

Patrick Roose
Management Unit Mathematical Models of the North Sea (MUMM)

Annex 2 zum Abschlussbericht der internationalen Pilotstudie:

**Ermittlung der gewässerseitigen Einträge
von Polzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs)
in die Nordsee auf der Basis einer harmonisierten Methodik**

→ nur in englischer Fassung verfügbar!

Internationale OSPAR-Pilotstudie

zu gewässerseitigen PAK-Einträgen in die Meeresumwelt

- Dänischer Einzelbeitrag -

**Messprogramm, Probenahme- und analytische Methoden,
Qualitätssicherung**

Ole Sortkjaer
Department of Streams and Riparian Areas (NERI)

Annex 3 zum Abschlussbericht der internationalen Pilotstudie:

**Ermittlung der gewässerseitigen Einträge
von Polzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs)
in die Nordsee auf der Basis einer harmonisierten Methodik**

→ nur in englischer Fassung verfügbar!

Internationale OSPAR-Pilotstudie

zu gewässerseitigen PAK-Einträgen in die Meeresumwelt

- Deutscher Einzelbeitrag -

Untersuchungsgebiete, Messprogramme, Probenahme- und analytische Methoden, Qualitätssicherung und Ergebnisse

Peter Heininger und Reinhard Schild
Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG)

Annex 4 zum Abschlussbericht der internationalen Pilotstudie:

**Ermittlung der gewässerseitigen Einträge
von Polzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs)
in die Nordsee auf der Basis einer harmonisierten Methodik**

→ siehe Extra-Ringbindung!

Internationale OSPAR-Pilotstudie

zu gewässerseitigen PAK-Einträgen in die Meeresumwelt

- Niederländischer Einzelbeitrag -

**Messprogramm, Probenahme- und analytische Methoden,
Qualitätssicherung und Ergebnisse**

Karin de Beer
Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling (RIZA)

Annex 5 zum Abschlussbericht der internationalen Pilotstudie:

**Ermittlung der gewässerseitigen Einträge
von Polzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs)
in die Nordsee auf der Basis einer harmonisierten Methodik**

→ nur in englischer Fassung verfügbar!

Internationale OSPAR-Pilotstudie

zu gewässerseitigen PAK-Einträgen in die Meeresumwelt

- Spanischer Einzelbeitrag -

**Messprogramm, Probenahme- und analytische Methoden,
Qualitätssicherung und Ergebnisse**

Carles Planas
Laboratori d'Espectrometria de Masses
Dept. d'Ecotecnologies IIQAB (CSIC)

Annex 6 zum Abschlussbericht der internationalen Pilotstudie:

**Ermittlung der gewässerseitigen Einträge
von Polzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs)
in die Nordsee auf der Basis einer harmonisierten Methodik**

→ nur in englischer Fassung verfügbar!

Internationale OSPAR-Pilotstudie

zu gewässerseitigen PAK-Einträgen in die Meeresumwelt

- Deutscher Einzelbeitrag -

Untersuchungsgebiete, Messprogramme, Probenahme- und analytische Methoden, Qualitätssicherung und Ergebnisse

Peter Heininger und Reinhard Schild
Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG)

Annex 4 zum Abschlussbericht der internationalen Pilotstudie:

**Ermittlung der gewässerseitigen Einträge
von Polzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs)
in die Nordsee auf der Basis einer harmonisierten Methodik**

Inhalt

1 Einleitung	3
2 Untersuchungsgebiete	4
2.1 Elbe.....	4
2.2 Weser.....	4
3 Parameter, Methoden und Messprogramm.....	7
3.1 Parameter	7
3.2 Methoden der Schwebstoffgewinnung	8
3.2.1 Die mobile Durchflusszentrifuge (DZ).....	8
3.2.2 Der BISAM.....	9
3.2.3 Das Sedimentationsbecken (SB).....	9
3.2.4 Vergleich der drei Methoden	10
3.3 Analytik	12
3.3.1 Schwebstoffausbeute/Wassergehalt	12
3.3.2 C-, N- und S-Bestimmung in Schwebstoffen	12
3.3.3 Korngrößenanalyse (KGA).....	13
3.3.4 Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs).....	13
3.4 Messprogramm	19
3.4.1 Messprogramm Weser	20
3.4.2 Messprogramm Elbe	21
4 Ergebnisse	23
4.1 Elbe.....	23
4.1.1 Mittelwerte der erfassten Pflichtparameter	23
4.1.2 Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs).....	24
4.1.3 Vergleich der drei Sammeltechniken DZ, BISAM und SB	32
4.1.4 Schwebstoffkonzentration (Css)	36
4.1.5 Korrelationsuntersuchungen	40
4.1.6 Homogenitätsuntersuchungen	44
4.1.7 Frachten	46
4.2 Weser	56
4.2.1 Mittelwerte der erfassten Pflichtparameter	56
4.2.2 Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs).....	56
4.2.3 Schwebstoffkonzentration (Css)	61
4.2.4 Korrelationsuntersuchungen	63
4.2.5 Homogenitätsuntersuchungen	65
4.2.6 Frachten	67

1 Einleitung

Der Ermittlung von gewässerseitigen Einträgen Polyzyklischer Aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs) in die maritime Umwelt wird international eine hohe Priorität eingeräumt. Aus diesem Grund hat die INPUT-Arbeitsgruppe der Oslo-Paris-Kommission (OSPAR) die Staaten Belgien, Dänemark, Deutschland, die Niederlande und Spanien damit beauftragt, eine international abgestimmte Methodik zur Ermittlung dieser Einträge zu entwickeln [INPUT, 2000a].

Im Zeitraum 2000/01 hat jeder Teilnehmerstaat ein Jahr lang detaillierte Untersuchungen an ein bis zwei Nordsee- bzw. Nordost-Atlantik-Zuflüssen durchgeführt. Dabei kamen unterschiedliche, miteinander abgestimmte Messmethoden zum Einsatz. Die Ergebnisse sind in einem gemeinsamen Bericht sowie in fünf Einzelbeiträgen dargestellt. Der **gemeinsame Bericht** beinhaltet als Zusammenfassung und Synthese der Einzelbeiträge im Wesentlichen die folgenden Themen:

- Abschätzung der jährlichen PAK-Fracht der einzelnen Flüsse
- Vergleich und Diskussion der Ergebnisse hinsichtlich der unterschiedlichen Flusssysteme sowie unterschiedlicher Mess- und Berechnungsmethoden
- Vorschläge für zukünftige Monitoringprogramme.

Die **Einzelbeiträge** entsprechen den fünf Teilnehmerstaaten und enthalten

- eine ausführliche Beschreibung des jeweiligen Messprogramms,
- Mess- und analytische Methoden,
- Maßnahmen zur Qualitätssicherung,
- eventuell zusätzlich gemessene Parameter sowie Auswertungen und Ergebnisse, die nicht im gemeinsamen Bericht erscheinen.

Der vorliegende Berichtsteil ist identisch mit dem deutschen Einzelbeitrag und dem Gesamtbericht als Annex 4 angegliedert.

2 Untersuchungsgebiete

2.1 Elbe

In der Tschechischen Republik, am Südhang des Riesengebirgskammes, entspringt die Elbe in einer Höhe von 1383 m über NN. Nach einem weiten Bogen durch das nordostböhmische Becken nimmt sie ihren größten Zufluss auf: die Moldau, die mit ca. 150 m³/s beim Zusammenfluss mehr Wasser führt als die Elbe selbst. Nach insgesamt 364 km passiert die Obere Elbe die Staatsgrenze zu Deutschland, durchfließt das Elbsandsteingebirge, um dann unterhalb von Meißen bei Schloss Hirschstein (km 96) in das Norddeutsche Tiefland einzutreten. Der sich nun anschließende, durch das Flachland geprägte Abschnitt bis zum Tidewehr in Geesthacht (km 585) wird als Mittlere Elbe, der tidebeeinflusste Bereich bis zur Seegrenze bei Cuxhaven-Kugelbake (km 727) als Untere Elbe bezeichnet. Weitere wichtige Nebenflüsse sind die Havel (km 423, 115 m³/s), die Saale (km 291, 105 m³/s) und die Mulde (km 257, 75 m³/s). In dem 148268 km² umfassenden Einzugsgebiet leben ca. 25 Mio. Menschen.

Der mittlere Abfluss der Jahre 1977 bis 2000 an der Messstelle Neu Darchau (km 536,4) beträgt 710 m³/s. Die höchsten Abflusswerte wurden mit ca. 3500 m³/s im März 1981 und im April 1988 gemessen, die niedrigsten Werte mit ca. 180 m³/s im August 1990. Das Kalenderjahr 2000 ist mit einem mittleren Abfluss von 650 m³/s noch als durchschnittlich, der Untersuchungszeitraum April 2000 bis März 2001 mit 508 m³/s als abflussarm einzuordnen (vergl. Weser, s.u.). Der höchste Abfluss betrug in diesem Zeitraum 2800 m³/s (März 2000), der niedrigste Wert wurde mit 280 m³/s am 30. Juni 2000 gemessen.

Von der ARGE Elbe wurden im Jahr 1997 in Geesthacht (Elbe-km 585,8) PAK-Summengehalte in der Größenordnung von 120 bis 280 ng/l gemessen (16 PAK nach US-EPA 1984). Der Anteil der partikulär gebundenen PAKs lag bei ca. 80% [ARGE Elbe, 1998]. Die Schwebstoffbeladung variiert zwischen 0,1 and 1,3 mg/kgTM (Nähe Cuxhaven) und zwischen 1,8 and 8,3 mg/kgTM unterhalb Hamburgs [ARGE Elbe, 2001].

2.2 Weser

Das Einzugsgebiet der 432 km langen Weser umfasst 46306 km² und ist vollständig in Deutschland gelegen. Etwa 57% des Einzugsgebietes entfallen auf das Bundesland Niedersachsen.

Die Weser entsteht bei Hannoversch Münden durch den Zusammenfluss der beiden Quellflüsse Werra und Fulda, die eine Länge von 298 bzw. 218 km aufweisen. Historisch bedingt ist die Kilometrierung der Weser in zwei Abschnitte unterteilt: Der obere Abschnitt umfasst die Ober- und Mittelweser und verläuft vom Ursprung in Hann. Münden bis zur Wilhelm-Kaisen-Brücke in Bremen (km 366,75). Dort beginnt die Kilometrierung erneut bei null, der sich anschließende zweite Abschnitt mündet bei Bremerhaven (Unterweser-km 65,25) in die Nordsee.

Das Weserwehr bei Bremen-Hemelingen (km 362) bildet die Tidegrenze und markiert gleichzeitig den Beginn der Unterweser. Da die Abflussmenge im Tidebereich nicht gemessen werden kann, wird für Abschätzungen von Stofffrachten in die Nordsee der Pegel Intschede, ca. 32 km oberhalb des Wehrs, herangezogen [ARGE Weser, 2000]. An dieser Stelle werden etwa 81 % des gesamten Einzugsgebietes der Weser erfasst.

Im langjährigen Mittel (1941-99) beträgt der mittlere Abfluss bei Intschede 325 m³/s, der mittlere Niedrig- bzw. Hochwasserabfluss liegt bei 117 bzw. 1210 m³/s. Damit ist das Kalenderjahr 2000 mit 304 m³/s (MQ), 127 m³/s (NQ) und 1190 m³/s (HQ) noch als durchschnittlich, der Untersuchungszeitraum 04/00 - 03/01 mit 250 m³/s (MQ), 127 m³/s (NQ) und 858 m³/s (HQ) hingegen eher als abflussarm einzuordnen. Die Verhältnisse im Untersuchungszeitraum ähneln denen in den hydrologischen Jahren 1989-92 und 1997-98.

Die Arbeitsgemeinschaft zu Reinhaltung der Weser (ARGE Weser) betreibt ein Netz von 12 Messstellen an Werra, Fulda, Aller und Weser, davon jeweils sechs Grund- und sechs Nebenmessstellen. Dadurch wird ein breites Spektrum von physikalisch-chemischen und biologisch-ökologischen Untersuchungen abgedeckt, deren Ergebnisse von der ARGE Weser im jährlich erscheinenden Wesergütebericht veröffentlicht werden.

An sechs Grundmessstellen sind PAKs seit 1995 im Untersuchungsprogramm enthalten, in den folgenden zwei Jahren wurde die Substanzpalette der ursprünglichen 6 PAK nach TVO auf die 16 PAK nach EPA erweitert. Diese Routinemessungen der PAK-Gehalte finden im halbjährlichen Rhythmus statt (Frühjahr/Herbst), untersucht werden ausschließlich die Gehalte in den Sedimenten.

Im Zeitraum von 1997 bis 1999 wurden die Summengehalte (Summe 16 PAK nach EPA) in Hemelingen in der Größenordnung von 2 bis 3 mg/kg TM bestimmt. Die wegen ihrer besonderen Umweltgefährdung als Leitsubstanzen angesehenen Verbindungen Benzo[a]pyren (BaP) und Fluoranthen (F-anth) wiesen Konzentrationen von 0,14 bis 0,23 mg/kg TM (BaP) bzw. 0,23 bis 0,53 mg/kg TM (F-anth) auf.

TOC- (bzw. DOC-)Gehalte der Gesamtproben bewegten sich in den Jahren 1997-99 in Hemelingen zwischen 3 und 12 (bzw. 2 und 8) mg/l bei einem Mittelwert von 5,5 (bzw. 3,7) mg/l, die TOC-Konzentration im Schwebstoff schwankte im selben Zeitraum zwischen 26 und 345 mg/kg (Mittelwert: 115 mg/kg).

Der Sauerstoffgehalt liegt im Mittel bei 10,5 mg/l, der pH-Wert bei 7,8 und die Leitfähigkeit bei 1630 µS/cm. Die extrem hohe Leitfähigkeit resultiert aus den Salzeinleitungen der Kalierwerke an der Werra, die Belastung ist jedoch in den letzten zehn Jahren aufgrund von Werksschließungen und technischen Reduktions- und Regulierungsstufen stark zurückgegangen. Zum Vergleich: Im Jahr 1989 schwankte die Leitfähigkeit noch zwischen 1750 und 4650 µS/cm bei einem Mittelwert von 3237 µS/cm.

3 Parameter, Methoden und Messprogramm

3.1 Parameter

Als Pflichtparameter werden diejenigen Parameter bezeichnet, die als Mindestanforderung an das Projekt in jedem Untersuchungsgebiet gemessen werden. Die Erhebung weiterer Daten erfolgt optional.

Als Pflichtparameter gelten in der internationalen Pilotstudie:

- Abflussmenge Q in m³/s
- Schwebstoffkonzentration C_{SS} in g/m³
- organischer Kohlenstoffgehalt des Schwebstoffs C_{OC} in %
(ersatzweise Glühverlust LOIN in %)
- Korngrößenverteilung KGA_{<63μm}, KGA_{>63μm} in % (KGA: KornGrößenAnalyse)
- Schadstoffkonzentration
 - in Feststoffproben: 16 PAks nach EPA, PAK_{SS} in mg/kgDW
 - in wässrigen Proben: Naphthalin, NAPHT_{gesamt} oder NAPHT_{gelöst} in ng/l

Die 16 Verbindungen der US-EPA-Liste sind konkret [EPA, 1984]: Naphthalin (NAPHT), Acenaphthylen (ANAPH), Acenaphthen (ANAPT), Fluoren (FLUOR), Phenanthren (PHEN), Anthracen (ANTHR), Fluoranthen (FLANTH), Pyren (PYREN), Benzo[a]anthracen (BENZAA), Chrysen (CHRYSE), Benzo[b]fluoranthen (BENZBF), Benzo[k]fluoranthen (BENZKF), Benzo[a]pyren (BENZAP), Dibenzo[ah]anthracen (DIBENA), Benzo[ghi]perylene (BENGHI), Indeno[1,2,3-cd]pyren (INDENO).

An Elbe und Weser wurden weitere optionale Parameter aufgenommen:

- gesamter und gelöster Kohlenstoffgehalt in den wässrigen Proben TOC und DOC in g/m³
- Stickstoff- und Schwefelgehalt des Schwebstoffs N und S in %
- Glühverlust GV in %
- sechs Korngrößenfraktionen (<20μm, -63μm, -200μm, -630μm, -2000μm, >2000μm) in %
- Wassergehalt des Schwebstoffs in %
- 16 PAks nach EPA auch in wässrigen Proben (gesamt und gelöst)

Darüber hinaus wurden bei allen Zentrifugeneinsätzen als begleitende Parameter die Leitfähigkeit in μS/cm, Temperatur in °C, Sauerstoffgehalt in mg/l und % sowie der pH-Wert des Wassers mit einer Multisonde bestimmt (WTW, MultiLine F/Set-3). Kontinuierliche Chl-a-Werte in μg/l und Trübungswerte in relativen Einheiten (Volt) wurden uns freundlicherweise von der GKSS zur Verfügung gestellt (Messcontainer bei Elbe km 585,8, linksseitig), an der Weser wurden wir unterstützt durch den Bremer Senat für Bau und Umwelt, der uns vierzehntägige Chl-a- und tägliche Trübungsdaten (TEF) aus der Messstation Hemelingen bereitstellte (Weser km 361, rechtsseitig).

3.2 Methoden der Schwebstoffgewinnung

Die höher kondensierten PAKs (4-Ring und mehr) sind im Gewässer überwiegend partikulär gebunden, bei den 2- bis 3-Ring-Aromaten ist weder die gelöste noch die partikuläre Phase zu vernachlässigen [UBA, 1999; Kumata et al., 2000] (s. auch Kap. 4.1.2.4 und 4.2.2.4). Da sich die Schwebstoffdynamik im Ästuar wesentlich von der der gelösten Stoffe unterscheidet, ist es notwendig, beide Phasen getrennt zu analysieren.

Drei unterschiedliche Schwebstoffsammeltechniken kamen während des Untersuchungszeitraums zum Einsatz:

- die Durchflusszentrifuge (DZ),
- der BISAM,
- das Sedimentationsbecken (SB).

Während an der Elbe alle drei Methoden eingesetzt wurden, fand die Phasenseparierung an der Weser ausschließlich mit Hilfe der Durchflusszentrifuge statt. Zu den genauen Positionen an den jeweiligen Messprofilen siehe Abb. 3.6 und 3.7 in Kap. 3.4.

3.2.1 Die mobile Durchflusszentrifuge (DZ)

Die DZ der Fa. Padberg, Typ Z 61, ist auf einem Anhänger fest montiert und dadurch an jeder mit Schiff oder Auto erreichbaren Messstelle einsetzbar.

Die DZ liefert eine Momentaufnahme, eine typische Probenahme dauert ca. 3 bis 5 Stunden.

Mit einer Abscheiderate von ca. 92-98% ermöglicht sie eine repräsentative Schwebstoffprobenahme.

Da der Zentrifugenablauf ohne weiteres aufgefangen werden kann, ist mit dieser Methode eine vollständige Separierung in die Feststoff- und die gelöste Phase möglich.

An der Elbe wurde das Wasser vom rechtsseitigen Ufer direkt und als Querprofil-Mischprobe indirekt entnommen. Die Mischprobe musste von einem Schiff aus zunächst in Fässer gefüllt (Gesamtvolumen 1,2 m³) und anschließend mit der DZ am Ufer zentrifugiert werden.



Abb. 3.1: Pkw-Anhänger mit mobiler Durchflusszentrifuge (DZ)

An der Weser konnte der Zentrifugenhänger auf das Messschiff verfrachtet werden, sodass die Messungen an mehreren Punkten im Querprofil (rechts/Mischprobe/links) direkt durchgeführt werden konnten.

Die Probenahme mit der DZ erlaubt prinzipiell das Aufdecken räumlicher, saisonaler und abflussbedingter Variabilitäten.

3.2.2 Der BISAM

Beim BISAM (Binnensammler, [Reinemann und Schemmer, 1994]) handelt es sich um einen passiven Sammler, der *in situ* eingesetzt wird und über einen längeren Zeitraum (1-4 Wochen) kontinuierlich den Schwebstoff sammelt.

Über eine 8mm-Eingangsdüse wird der "Fisch" langsam durchströmt, in der strömungsberuhigten Zone des Bauches sinkt der Schwebstoff aus und wird in der 2L-Flasche aufgefangen. Durchsatz und Abscheidegrad sind nicht genau definiert.

Drei BISAM waren an der Elbe kontinuierlich, über den Querschnitt verteilt im Einsatz und haben oberflächennah Schwebstoff gesammelt mit dem Ziel, räumliche, saisonale und abflussbedingte Variabilitäten aufzudecken.

Die beiden Abbildungen 3.2 zeigen den BISAM mit einigen technischen Veränderungen, die während einer Diplomarbeit im Rahmen dieses Projekts entwickelt und umgesetzt wurden und zu verbesserten Schwimmeigenschaften führten [Harting, 2000].

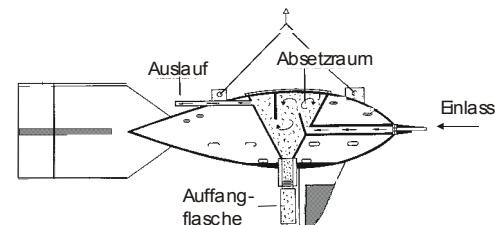
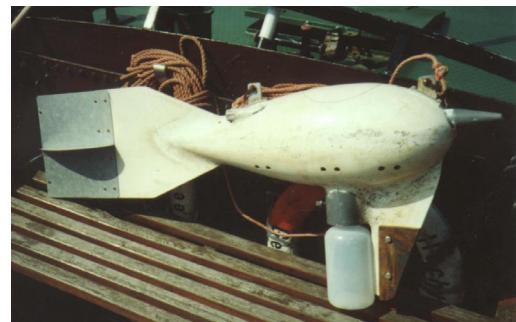


Abb. 3.2: Photo und Schema-zeichnung des BISAM

3.2.3 Das Sedimentationsbecken (SB)

Das SB vom Typ ARGE Elbe ist ebenfalls ein passiver Sammler, der über einen längeren Zeitraum (1-4 Wochen) kontinuierlich den Schwebstoff sammelt.

Im Wehr der Elbe bei Geesthacht ist rechtsseitig eine vom WSA Lauenburg betriebene Messstation untergebracht, in der das SB während des Untersuchungszeitraums installiert war. Der Ansaugstutzen befindet sich bei Mittelwasser ca. 2 m unterhalb der Spiegelfläche.

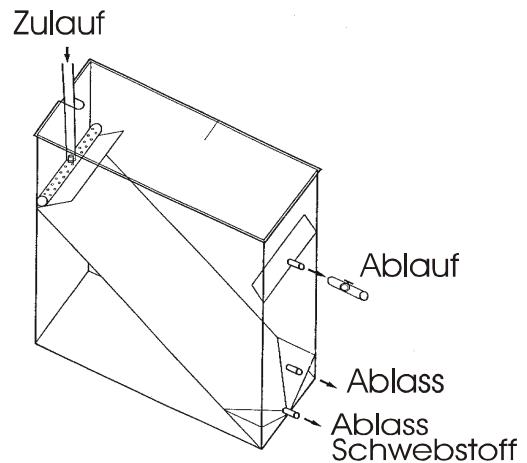


Abb. 3.3: Photo und Schemazeichnung des Sedimentationsbeckens (SB)

Der Zu- und der Überlauf sind am oberen Beckenrand zu sehen (Abb. 3.3), die unteren Hähne dienen der Schwebstoffentnahme.

Der Durchsatz ist variabel einstellbar (typisch: 200L/h), der Abscheidegrad liegt bei ca. 30%.

Der mit dem SB gewonnene Schwebstoff dient dem Vergleich mit den BISAM- und Zentrifugenproben von der rechten Stromseite ca. 800m oberhalb des Wehrs.

3.2.4 Vergleich der drei Methoden

In der nachfolgenden Tabelle sind typische Merkmale sowie die Vor- und Nachteile der drei vorgestellten Methoden der Schwebstoffgewinnung tabellarisch zusammengefasst:

Tab. 3.1: Vor- und Nachteile der drei vorgestellten Methoden der Schwebstoffgewinnung

Gerät	Firma/Typ; Merkmale	Eigenschaften / Charakteristika	
		Vorteile	Nachteile
Mobile Durchfluss-zentrifuge	Fa. Padberg/ Typ Z 61; Masse: ca. 500 kg LxBxH in cm: Ca. 100x70x170 Abscheidegrad: Ca. 95% Rotordrehzahl: 17000 U/min Rotordurchmesser: 105 mm (innen) max. Durchsatz: 1500 L/h	<ul style="list-style-type: none"> - hohe zeitliche Auflösung - starke Mobilität (Tiefen- und Querprofilmessungen vom Schiff aus) - hohe Schwebstoffausbeute - hohe und konstante Abscheiderate, dadurch sind Frachtabschätzungen und Untersuchungen der reinen Wasserphase möglich (vollständige Separierung) 	<ul style="list-style-type: none"> - kein integrierender Charakter, Momentaufnahme - hohe Kosten - hoher Wartungsaufwand - bei unzugänglichem Gelände Schiffseinsatz notwendig - falls Schiffseinsatz notwendig, ist dieser mit viel Aufwand verbunden (groß, massiv, schwer handhabbar)

BISAM	Eigenentwicklung der BfG Masse: ca. 15 kg LxBxH in cm: Ca. 100x20x60 Abscheidegrad: Ca. 20 - 40 % Durchsatz: unbekannt	- relativ niedrige Kosten - einfache Handhabung - geringer Wartungsaufwand - zeitlich integrierte Messung	- Schiffseinsatz notwendig - Einsatzdauer 1 - 4 Wochen - Sichern der Sammler vor der Schifffahrt (und umgekehrt) - Gefahr des Verlustes - kein Einsatz bei Eisgang etc. - keine Frachtabsschätzung - keine vollständige Separierung
Sedimentations-Becken	Eigenbau der BfG / Typ ARGE Elbe; Masse: ca. 40 kg LxBxH in cm: Ca. 100x40x100 Abscheidegrad: Ca. 20 - 35 % Messvolumen: Ca. 200 L Durchsatz: Ca. 200L/h	- sehr niedrige Kosten *) - geringer Wartungsaufwand - zeitlich integrierte Messung - Meßmethode kommt der natürlichen Situation in Buhnenfeldern und Häfen sehr nahe *) falls Messstation vorhanden	- Messstation erforderlich - Einsatzdauer 1 - 4 Wochen - Sed.-Becken muß evtl. abgedunkelt und gekühlt werden - Frachtermittlung nur bedingt und mit hohem Aufwand möglich - keine vollständige Separierung

Der Vorteil des geringen Wartungsaufwandes bei BISAM und SB relativiert sich enorm, wenn – wie in den Sommermonaten geschehen – vermehrt Muscheln, Krebse und sonstiges organisches Material die Düsen des BISAM und die Zuleitungen zum SB verstopfen. In diesen Fällen wurden die Pumpe und das Zuleitungssystem der Messstation z.T. mehrmals täglich von den Wehrarbeitern vor Ort durch alternierende Spülungen gereinigt. Bei den drei BISAM war eine tägliche Kontrolle nicht möglich mit der Folge, dass mit den rechts, mitte und links eingesetzten Sammlern z.T. erheblich unterschiedliche Ausbeuten erzielt wurden, die sich nur durch eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Verstopfung der Ein- und Austrittsdüsen erklären ließ. Dadurch ist natürlich auch die Repräsentativität der in diesen Zeiten gesammelten Schwebstoffe eingeschränkt.

3.3 Analytik

In der Regel werden zur Ermittlung der in Kap. 3.1 genannten Parameter international anerkannte bzw. normierte Vorschriften angewandt. So wird der Glühverlust nach DIN 38 414-3 und der gesamte bzw. der gelöste organische Kohlenstoffgehalt in den wässrigen Proben (TOC bzw. DOC) nach EN 1484:1997 (bzw. DIN 38 409-3) ermittelt.

Die Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe richtet sich nach der Vorschrift DIN 38 409-2. Die Wasserproben wurden von den Mitarbeitern der Außenbezirke der Wasser- und Schifffahrtsämter (WSA) in Geesthacht und Habenhausen werktäglich oberflächennah gezogen und im Labor der Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) im zweiwöchentlichen Rhythmus filtriert. Ebenfalls von den zuständigen WSA wurden uns die amtlichen Abflusswerte freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Es handelt sich um tägliche Mittelwerte, die auf viertelstündlich registrierten Wasserständen und einer bekannten Pegel-Abfluss-Beziehung basieren.

Nachfolgend werden das Vorgehen zur Ermittlung von Schwebstoffausbeute und -wassergehalt sowie BfG-interne Modifikationen bei der Bestimmung des organischen Kohlenstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehaltes (C, N und S) in den Schwebstoffen, der Korngrößenanalyse und insbesondere der PAK-Analytik beschrieben.

3.3.1 Schwebstoffausbeute / Wassergehalt

Der mit Schwebstoffen angereicherte Inhalt der 2L-Flasche des BISAM wird ebenso wie der Rückstand im Sedimentationsbecken (ca. 15L inkl. Spülwasser zum Nachspülen der Wände) im Labor zentrifugiert (Heraeus Sepatech "Cryofuge 5000"). Die Masse des Zentrifugenrückstands wird als Feuchtausbeute A_F bezeichnet. Beim Einsatz der Durchflusszentrifuge wird der Zentrifugenrückstand vor Ort gewonnen, A_F kann in diesem Fall im Labor direkt gravimetrisch ermittelt werden.

Nach der Gefriertrocknung wird durch erneute Wägung die Trockenausbeute A_T bestimmt.

Der prozentuale Wasseranteil des Zentrifugenrückstands berechnet sich zu:

$$\varphi = \left(1 - \frac{A_T}{A_F}\right) \cdot 100 \quad .$$

φ wird als Wassergehalt des Schwebstoffs bezeichnet und in Masse-% angegeben.

3.3.2 C-, N- und S-Bestimmung in Schwebstoffen

(neu → Chef!)

Die Bestimmung des organischen Kohlenstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehaltes in Schwebstoffen beruht auf IR- bzw. Wärmeleitfähigkeits-Detektion (C und S bzw. N). Zuvor wird die

gefriergetrocknete und in der Kugelmühle homogenisierte Probe (Einwaage 1 g) mit entionisiertem Wasser aufgeschlämmt und der anorganische Kohlenstoffanteil mit 25%iger Salzsäure entfernt. Zur Detektion wird die Probe bei 1100 °C im Sauerstoffstrom verbrannt (Gerät: Fa. LECO "CNS 2000").

3.3.3 Korngrößenanalyse (KGA)

Die Einteilung der Korngrößenanteile in die Klassen <20 µm, 20-63 µm, 63-200 µm, 200-630 µm und 630-2000 µm erfolgt mittels Laserbeugung mit einem Coulter Counter, Typ "LS 200". Dazu wird die gefriergetrocknete Probe nach Schutzsiebung bei 2000 µm in einer Pyrophosphatlösung dispergiert und über Nacht aufgeschlämmt. Im direkten Anschluss an ein Ultraschallbad (im Coulter Counter integriert, Dauer ca. 2 Minuten) wird die Probe ohne Ultraschallbehandlung eine Minute lang vermessen.

Da der Anteil >2000 µm gravimetrisch ermittelt wird^{*)}, werden auch die Anteile der kleineren Fraktionen als Masse-% angegeben. Die Umrechnung aus den primär ermittelten Volumen-% geschieht unter der Annahme einer konstanten Schwebstoffdichte $\rho_{SS}=2.65 \text{ g/cm}^3$.

^{*)} In der Praxis finden sich im Fluss keine suspendierten Partikel mit Durchmessern >2000 µm.

3.3.4 Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs)

3.3.4.1 Analysenverfahren

Die verwendeten Verfahren sind geeignet zur Identifizierung und zur quantitativen Bestimmung der 16 PAKs nach EPA [1984] in Sedimenten, Böden, Schwebstoffen und Wasser. Die Probenbearbeitung erfolgt in Anlehnung an DIN 38414-21 und EPA Methode 610 in Sedimenten und Schlämmen sowie DIN 38407-8 in Wasser.

Messprinzip

Die Einzelkomponenten werden massenspektrometrisch mit einer ausgewählten Masse detektiert. Anschließend werden die Verbindungen gaschromatographisch über die Retentionszeit und den Vergleich mit entsprechenden Standardsubstanzen identifiziert.

Probenaufbereitung zur Bestimmung der 16 PAKs in Schwebstoffen mittels GC/MS

- Extraktion der gefriergetrockneten, gemahlenen Probe mittels Soxhletapparatur (n-Hexan)
- Überführen der Probe in einen 50 ml Maßkolben
- Einengen eines Aliquots unter Stickstoffstrom auf 0,5 ml
- Reinigung des Extraktes durch Festphasenextraktion (Silicagelphase)
- Elution mit Dichlormethan/Hexan (1:1)

- Einengen des Extraktes unter Stickstoff
- Aufnahme in n-Hexan
- Analyse mittels GCQ

Probenaufarbeitung zur Bestimmung der 16 PAKs in Wässern mittels GC/MS

- Aufkonzentrierung und Reinigung der Proben durch automatisierte Festphasenextraktion (Autotrace SPE Workstation, Fa. Zymark) mit einer Festphasenkombination aus einer Amino-C18-Phase
- Einsatzmengen: DZ-Zulauf: 11, DZ-Ablauf: 51
- nach Extraktion erfolgt die Elution mit Dichlormethan
- Einengen unter Stickstoff
- Aufnahme in n-Hexan
- Analyse mittels GCQ

Instrumentelle Bestimmung der 16 PAKs mittels GCQ

Gerät: GCQ, Fa. Thermoquest, mit Autosampler CTC 200 SE, Fa. CTC Analytics

Kapillartrennsäule: MDN- 5S (60m x 0.25mm ID x 0.25µm), Fa. Supelco

Ionisierung: EI, direkte Kopplung

Injektionsart: splitless

Injektortemperatur: 300°C

Ion Source-Temp.: 200°C

Transferline-Temp.: 300°C

Ofen-Temp.-Progr.: 60°C, 1 min. isotherm
10°C/min auf 160°C, 0 min isotherm
3°C/min auf 320°C, 7 min isotherm

Tabelle 3.2: PAK, Bestimmung mit GC-MS/MS (SRM)

Standardverbindung	Startzeit (min)	Vorläuferion (m/z)	Tochterion (m/z)
Naphthalin	10,50	128	102
Acenaphthylen	15,70	152	123
Acenaphthen	16,40	153	150
Fluoren	18,80	166	163
Phenanthren	23,95	178	152
Anthracen	23,95	178	152
Fluoranthren	32,00	202	198
Pyren	32,00	202	198
Benzo[a]anthracen	42,80	228	224
Chrysene	42,80	228	224
Benzo[b]fluoranthren	50,30	252	248
Benzo[k]fluoranthren	50,30	252	248
Benzo[a]pyren	52,40	252	248
* Perylen d 12	52,40	264	260
Indeno[1,2,3-cd]pyren	59,00	276	273
Dibenzo[ah]anthracen	60,90	278	274
Benzo[ghi]perylen	61,10	276	274

* interner Standard

3.3.4.2 Qualitätssicherung, Analysefehler und ausgewählte Chromatogramme

Die Untersuchungen sind Teil der Labortätigkeit in der Bundesanstalt für Gewässerkunde. Damit unterliegen sie ständigen internen Qualitätssicherungsmaßnahmen. Das beinhaltet die regelmäßige Analyse von Referenzmaterialien und Kontrollproben im Vergleich mit der HPLC.

Zur Qualitätssicherung gehören weiterhin die regelmäßige Messung von Standardreferenzmaterialien und Kontrollproben sowie Kontrollmessungen von Kalibrierlösungen innerhalb von Messserien. Als Standardreferenzmaterialien wurden verwendet :

- SRM 1941a (National Institute of Standard and Technology Gaithersburg, USA)
- HS- 4 B (National Research Council of Canada, Institute for Marine Biosciences)
- HS 6 (National Research Council of Canada, Institute for Marine Biosciences)

Bei der Durchführung der unter 3.3.4.1 genannten Analysenverfahren sind bei der Bearbeitung der Schwebstoffproben keine Auffälligkeiten bekannt. Bei der Bearbeitung der wässrigen Proben zeigten sich teilweise Schwierigkeiten. Insbesondere bei der Aufarbeitung der Gesamtprobe (mit einem hohen Anteil an abfiltrierbaren Stoffen) traten Verstopfungen bei den verwendeten Festphasen-Kartuschen auf. Durch Verwendung mehrerer Festphasen-Kartuschen für eine Probe konnte das Problem gelöst werden.

Die Quantifizierung erfolgt nach Prüfung der Rohdaten mittels externem Standard unter Einbeziehung der Wiederfindungsraten.

Das Verfahren ist geeignet zur quantitativen Bestimmung Polyzyklischer Aromatischer Kohlenwasserstoffe in Schwebstoffen, Sedimenten und Wässern in Massenkonzentrationen >0,02 mg/kg bzw. 0,02 ng/l.

Tabelle 3.3 gibt den Mittelwert der Wiederfindungsraten an, die über den gesamten Kalibrierbereich ermittelt wurden. Zur Bestimmung der Wiederfindungsraten der wässrigen Proben wurden unbelastete natürliche Oberflächenwasserproben (Spree) mit Kalibrierlösung aufgestockt. Zur Bestimmung der Wiederfindungsraten der Feststoffproben wurden drei Referenzmaterialien (s.o.) verwendet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle nach Probenart (Schwebstoff/Wasser) differenziert aufgeführt.

Tabelle 3.3: Mittlere Wiederfindungsraten, Standardabweichungen und Variationskoeffizienten in der PAK-Analytik von festen (SS) und wässrigen Proben

Standardverbindung	Wiederfindungsrate R in %		Standardabweichung SD in %		Variationskoeffizient CV = SD / R * 100	
	SS	Wasser	SS	Wasser	SS	Wasser
Naphthalin	32,4	49,1	6,5	10,6	20,1	21,6
Acenaphthylen	96,4	42,9	19,9	8,1	20,6	18,9
Acenaphthen	84,7	61,1	13,4	12,1	15,8	19,7
Fluoren	98,4	73,2	14,0	11,4	14,2	15,5
Phenanthren	99,3	78,6	9,9	13,3	10,0	16,9
Anthracen	103,9	66,4	11,8	14,1	11,3	21,2
Fluoranthen	100,6	67,7	11,0	8,5	10,8	12,6
Pyren	78,8	68,9	9,9	13,2	12,5	19,2
Benzo[a]anthracen	97,9	47,2	13,2	7,7	13,4	16,4
Chrysen	97,7	62,2	13,3	11,6	13,6	18,6
Benzo[b]fluoranthen	101,5	54,4	10,6	9,1	10,4	16,8
Benzo[k]fluoranthen	104,1	69,5	14,5	9,4	14,0	13,5
Benzo[a]pyren	111,9	66,6	14,9	11,3	13,3	16,9
Indeo[1,2,3-cd]pyren	101,1	67,7	14,7	14,1	14,5	20,8
Dibenz[ah]anthracen	104,2	63,0	12,3	7,5	11,8	11,9
Benzo[ghi]perylen	105,8	70,0	16,8	8,2	15,9	11,7
Summe 16 PAKs	arithm. Mittel:		12,9	10,6	13,9	17,0

Da bei der Quantifizierung einer echten Probe der Wert der jeweiligen Wiederfindungsrate einbezogen wird, trägt die Abweichung dieser Rate von 100 % im Mittel nicht zum analytischen Fehler bei. Dagegen muss die stochastische Streuung der Wiederfindungsraten als Maß für den analytischen Fehler angesehen werden. Dazu ist neben der Standardabweichung in der rechten Spalte der Variationskoeffizient CV aufgeführt. Als Verhältnis von Standardabweichung zu mittlerer Wiederfindungsrate repräsentiert CV den relativen Fehler in der analytischen Bestimmung und ist ebenfalls in % angegeben. Somit ist bei festen Proben von einem analytischen Fehler von 10 bis 21 % (Mittelwert: 13,9 %) und bei wässrigen Proben von 12 bis 22 % (Mittelwert: 17,0 %) auszugehen.

In Abb. 3.4 sind Chromatogramme der Schwebstoffphase, der Gesamtprobe und des Zentrifugats im Vergleich mit einer Kalibrierlösung dargestellt. Da sich die PAK-Verteilung (Muster) in Elbe und Weser nicht wesentlich voneinander unterscheiden, seien an dieser Stelle nur beispielhaft die Ergebnisse einer Probenahme an der Elbe vom 10.08.2000 illustriert.

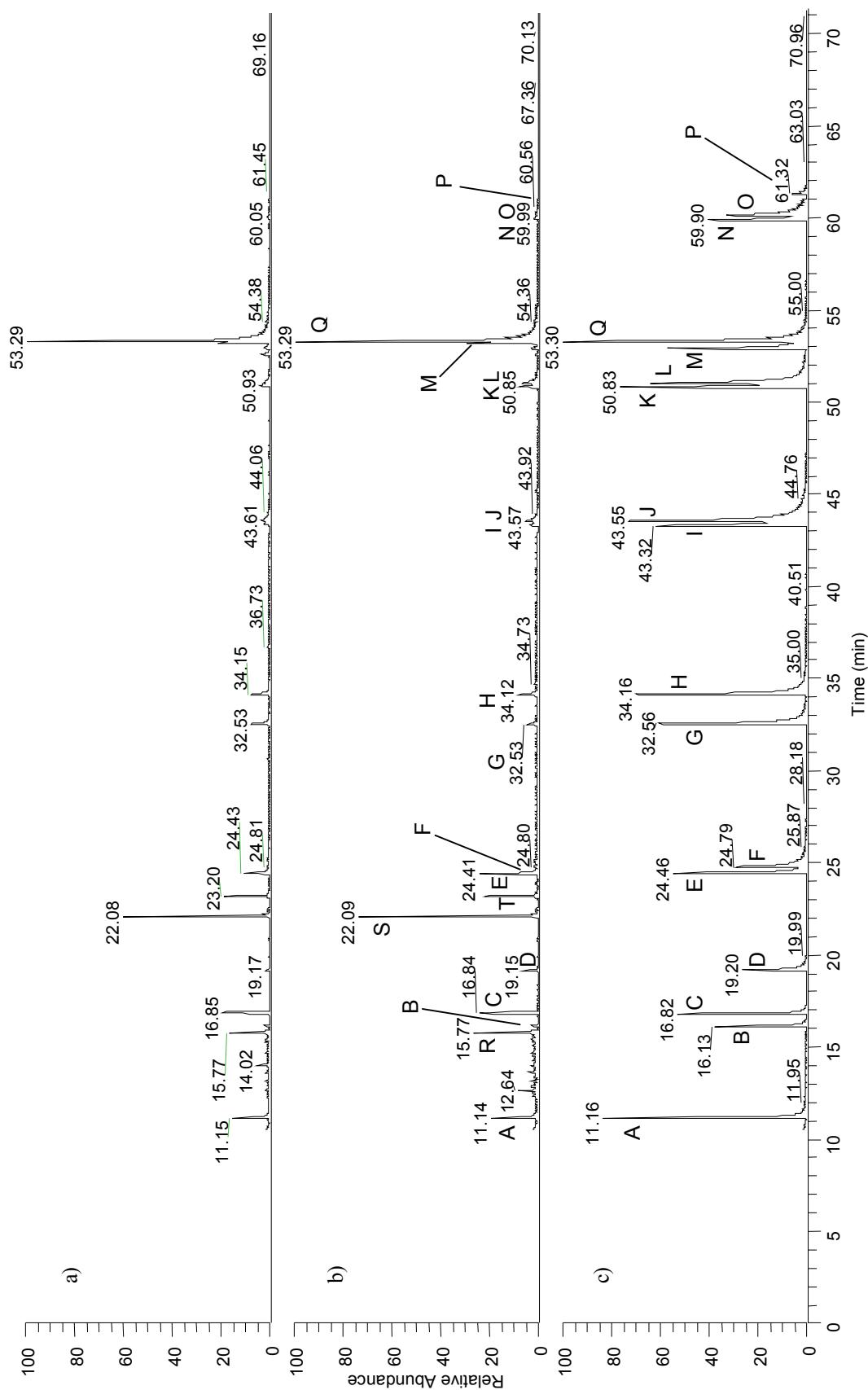


Abb. 3.4: Beispiel-Chromatogramme (Legende siehe nächste Seite)

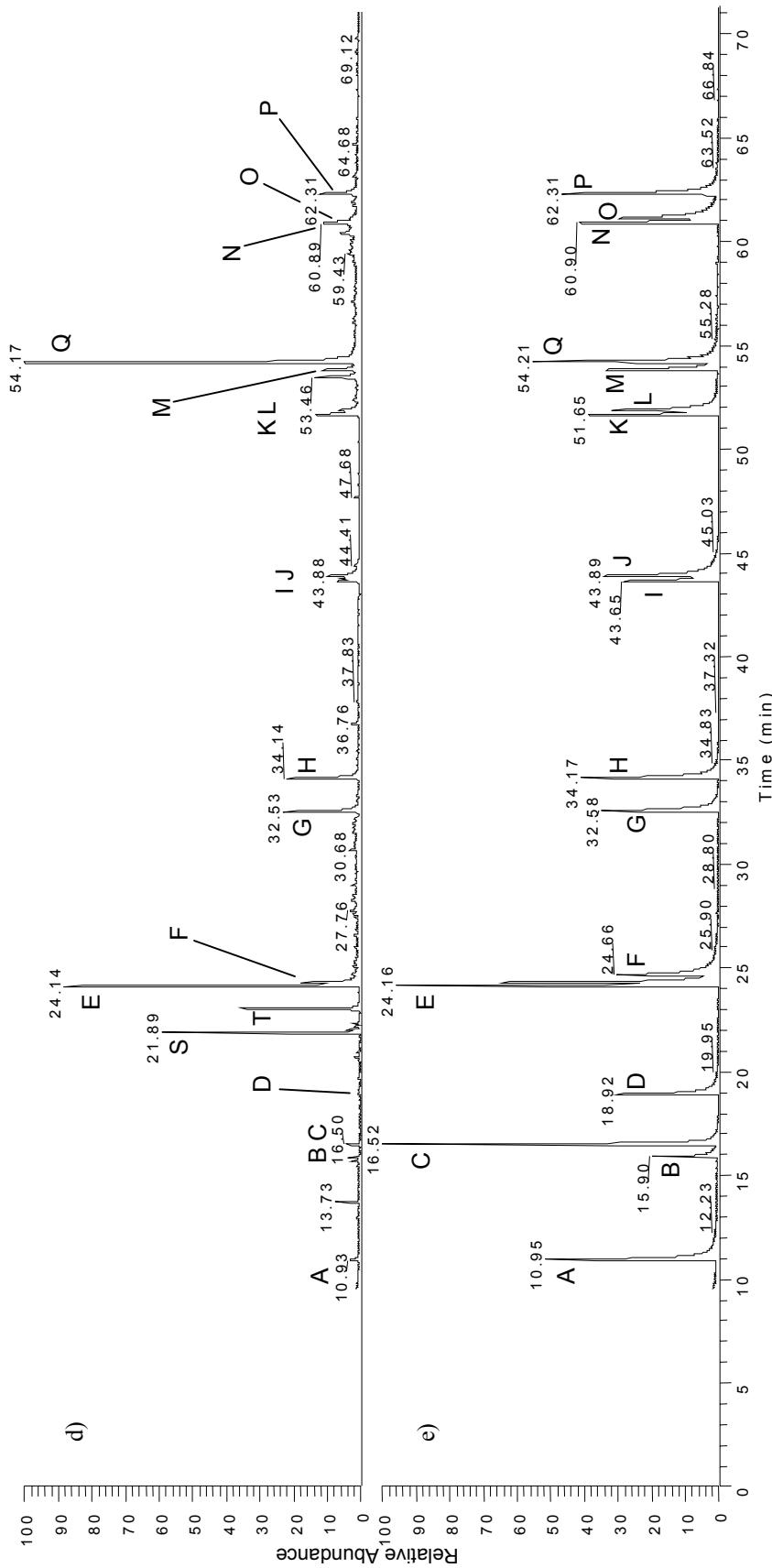


Abb. 3.4 (Fortsetzung): Beispiel-Chromatogramme (10. August 2000, Elbe 585,0 km, rechte Stromseite):
 a) Gesamtprobe (=DZ-Zulauf), b) Zentrifugat (=DZ-Ablauf), c) Kalibrierlösung d) Feststoffprobe (=DZ-Rückstand), e) Kalibrierlösung.
 Die Zahlen bezeichnen die Retentionszeiten in min, die Buchstaben die entsprechenden Verbindungen:
 A: Naphthalin, B: Acenaphthylen, C: Acenaphthen, D: Fluoren, E: Phenanthren, H: Pyren,
 I: Benzo[a]anthracen, J: Chrysen, K: Benzo[k]fluoranthen, L: Benzo[b]fluoranthen, M: Benzo[a]pyren,
 O: Dibenzol[a,h]anthracen, P: Benzol[g,h]periylen, Q: Perylen d 12 (interner Standard), R, S und T: nicht identifizierte Verbindungen

3.4 Messprogramm

Aus früheren eigenen Untersuchungen ist bekannt [UBA, 1999], dass die Hauptvariabilität im partikulär gebundenen Schadstofftransport ursächlich an die Variabilität der Abflussmenge Q und der Schwebstoffkonzentration C_{SS} gebunden ist. Die Variabilitäten in der Schwebstoffzusammensetzung (organischer Anteil, Korngrößenverteilung etc.) oder auch direkt in den Schadstoffgehalten der Schwebstoffe ist dagegen in der Praxis nur von untergeordneter Bedeutung. Diese Auffassung wird auch in der Literatur bereits mehrfach vertreten [Knauth, 1993; Keller, 1997; LAWA, 2002].

Aus diesem Grunde besteht das einjährige Messprogramm (März 2000 - März 2001) aus einem (quasi-)kontinuierlichen und einem ereignisbezogenen Teil. Mit den quasi-kontinuierlichen Messungen – das sind die täglichen Mittelwerte der Abflussmenge und die werktäglichen Stichproben der Schwebstoffkonzentration – werden Q und C_{SS} als wesentliche Steuergrößen mit hoher Frequenz registriert. Dagegen werden mit den ereignisbezogenen Messungen abflussbedingte und saisonale Variationen aller untersuchten Parameter mit Hilfe der Durchflusszentrifuge (DZ) erfasst. Die kontinuierlichen Messungen mittels BISAM und Sedimentationsbecken (SB) liefern ein zeitlich integriertes Bild des Schwebstoffgeschehens. Der gleichzeitige Einsatz der drei Methoden an der Elbe dient der Absicherung der gewonnenen Daten und bildet die Grundlage für den direkten Vergleich der unterschiedlichen Probenahmetechniken.

Die Messungen wurden an den beiden größten deutschen Nordseezuflüssen, Elbe und Weser, durchgeführt. Die Probenahmestellen in Bremen / Hemelingen (Weser) und in Geesthacht (Elbe) sind in der nebenstehenden Abb. 3.5 mit Kreuzen markiert.



Abb. 3.5: Übersichtskarte von Deutschland mit den beiden Probenahmestellen an Elbe und Weser (x).

3.4.1 Messprogramm Weser

Die Messungen fanden an der Weser ca. 2 km oberhalb des Tidewehrs in Bremen/Hemelingen statt. Eine Ausnahme bilden die täglichen Mittelwerte der Abflussmenge, die am Pegel Intschede bei Strom-km 329,7 auf der Basis einer Pegel-Abfluss-Beziehung vom WSA Verden erfasst wurden, und die Proben zur Bestimmung der Schwebstoffkonzentrationswerte, die die Mitarbeiter des WSA Bremen, Außenbezirk Habenhausen, direkt oberhalb des Wehrs werktäglich geschöpft haben.

Die Örtlichkeiten sind in Abb. 3.6 illustriert. Mit der Zentrifuge (DZ) wurden oberflächennah Proben direkt vom Schiff aus in Ufernähe (rechts/links) und als Mischprobe entnommen. In allen Fällen sind sowohl der Zentrifugenrückstand aus ca. 1 bis 2 m³ Wasser als auch die Gesamtprobe und das Zentrifugat analysiert worden.

Das Messprogramm ist in Tabelle 3.4 zusammengestellt.

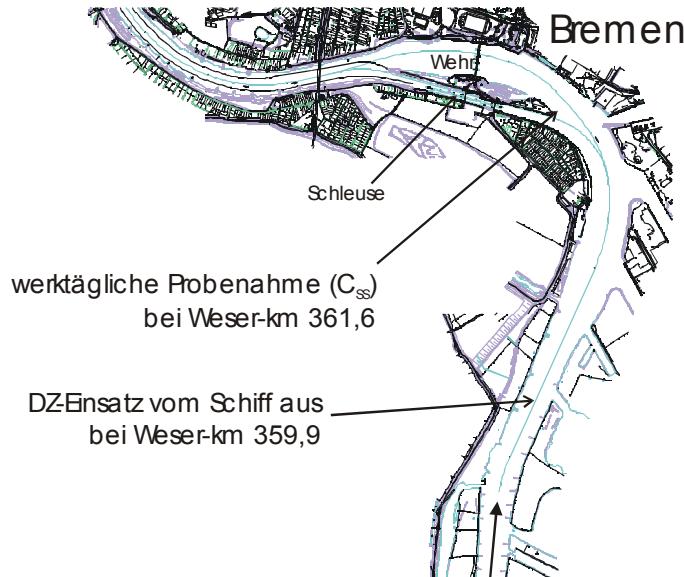


Abb. 3.6:
Messstellen an der Weser
oberhalb des Tidewehrs
in Bremen/Hemelingen
(53°03'N ; 08°52'E).

Tabelle 3.4: Untersuchungsprogramm Weser

Datum (von Mrz.00 - Mrz.01)	Q	C _{ss}	PAK (w)	PAK (ss)	KGA	CNS	GV	TOC	DOC	A _F	A _T
täglich	X										
werktäglich		X									
9.3.00 (DZ)		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
6.4.00 (DZ)		X	X	X	X	X	X	X	X		
8.6.00 (DZ)		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
5.9.00 (DZ)		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
15.3.00 (DZ)		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

(w): in wässrigen Proben; (ss): in Schwebstoffen; KGA: Korngrößenanalyse; CNS: Bestimmung von C, N und S in Schwebstoffen; GV: Glühverlust; A_F, A_T: Ausbeute feucht/trocken (A_F und A_T → Wassergehalt ϕ)

3.4.2 Messprogramm Elbe

An der Elbe fanden die Messungen direkt oberhalb des Tidewehrs in Geesthacht statt. Die Probenahmepunkte sind in Abb. 3.7 verzeichnet, das Messprogramm in Tabelle 3.5.

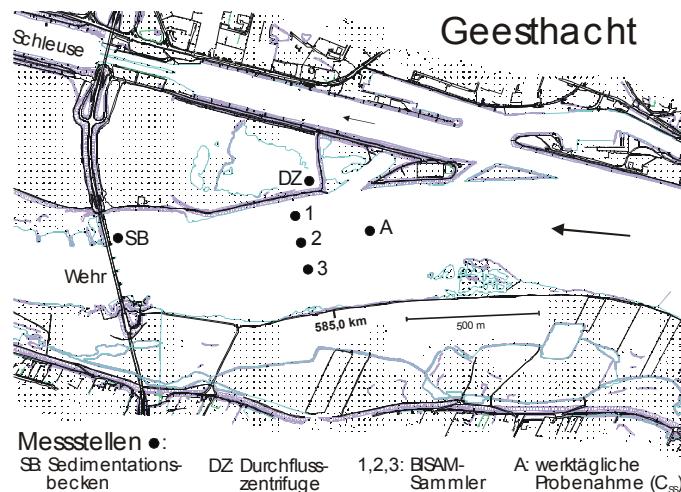


Abb. 3.7:
Messstellen an der Elbe
oberhalb des Tidewehrs
in Geesthacht
(53°25,5'N ; 10°21'E).

Tabelle 3.5: Untersuchungsprogramm Elbe

Datum (von Mrz.00 - Mrz.01)	Q	C _{ss}	PAK (w)	PAK (ss)	KG A	CNS	GV	TOC	DOC	A _F	A _T
täglich	X										
werk tägliche		X									
kontinuierlich (BISAM)				X	X	X	X			X	X
kontinuierlich ab 16.05.00 (SB)				X	X	X	X			X	X
7.3.00 (DZ)		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
16.3.00 (DZ)				X		X					
21.3.00 (DZ)				X		X					
4.4.00 (DZ)		X	X	X	X	X	X	X	X		
6.6.00 (DZ)		X	X	X	X	X	X	X	X		
14.6.00 (VP)		X		X	X	X	X			X	X
22.-27.6.00 (DZ)				X	X	X	X			X	
3.7.00 (DZ)		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
9./10.8.00 (VP)		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
6.9.00 (DZ)		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
5./6.2.01 (VP)		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
13.3.01 (DZ)		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

(w): in wässrigen Proben; (ss): in Schwebstoffen; KGA: Korngrößenanalyse; CNS: Bestimmung von C, N und S in Schwebstoffen; GV: Glühverlust; A_F, A_T: Ausbeute feucht/trocken (A_F und A_T → Wassergehalt φ); VP: Vielpunktmessung

Das dem an der Weser entsprechende, reguläre Programm – tägliche Abflussmessungen, werktägliche Schöpfproben zur Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe und ereignisbezogene Zentrifugeneinsätze zur phasengetrennten Beprobung von Schwebstoff und Wasser – ist in dieser Tabelle fett hervorgehoben. Zusätzlich fanden an der Elbe mehrere Sondermessungen mit unterschiedlichen Akzenten statt.

So kam vom 22. Bis 27. Juni 2000 während eines Intensivprogramms die DZ zum Teil mehrmals täglich zum Einsatz. Ziel war es, mögliche kurzzeitige Variationen in der Schwebstoffqualität aufzudecken und eine über eine Woche integrierte Mischprobe zu erhalten, die den im selben Zeitraum gewonnenen BISAM- und SB-Proben gegenübergestellt werden kann.

Weiterhin fanden im Juni und August 2000 und im Februar 2001 Vielpunktmessungen (VP) statt. Während einer VP werden in fünf bis sechs Vertikalen an jeweils fünf Horizonten gleichzeitig die Strömungsgeschwindigkeit und die Schwebstoffkonzentration gemessen mit dem Ziel, genauere Angaben für eine Abschätzung der Schwebstofffracht zu erhalten. Gleichzeitige Analyse der sohnah und oberflächennah mit der DZ gewonnenen Schwebstoffe ermöglicht Aussagen über die vertikale Verteilung des Schadstofftransports.

4 Ergebnisse

Die Ergebnisse von der Elbe werden in Kapitel 4.1, diejenigen von der Weser in Kapitel 4.2 dargestellt. Diese nach Flussgebieten getrennte Auswertung wird nicht konsequent durchgehalten. Ausnahmen finden sich z.B. bei den Mustern (Kap. 4.2.2.3.2) und den Verteilungskoeffizienten (Kap. 4.1.2.4), bei denen eine gemeinsame, vergleichende Darstellung die Interpretation und Bewertung der Ergebnisse erleichtert.

4.1 Elbe

4.1.1 Mittelwerte der erfassten Pflichtparameter

Die in der Tabelle 4.1 angegebenen Medianwerte und Schwankungsbreiten der in dieser Pilotstudie erfassten Pflichtparameter (s. Kap. 3.1) geben einen ersten Überblick über die Größenordnung dieser Parameter im Untersuchungsgebiet Elbe bei Geesthacht (Elbe-km 585,0). Zum Zwecke der besseren Vergleichbarkeit werden die entsprechenden Werte für jedes Untersuchungsgebiet als Box-and-Whiskers-Plot im gemeinsamen Berichtsteil graphisch gegenübergestellt (Kap. 5.1.1 des gemeinsamen Berichts, zur Weser vergl. aber auch Kap. 4.2.1, Tab. 4.9 in diesem Berichtsteil).

Tabelle 4.1: Medianwert und Streuungsmaße der Pflichtparameter, Elbe 585,0 km

	Minimum	1. Quartil	Median	3. Quartil	Maximum	N
Q in m ³ /s	280	327	367	504	2199	365
C _{SS} in g/m ³	3,1	9,1	15,9	27,0	67,8	243
C _{OC} in %	3,9	5,9	7,4	11,3	24,5	86
KGA _{<63μm} in %	48	65	74	83	100	82
Σ16PAK _{SS} in mg/kg	2,8	5,8	6,8	8,3	13,5	86
NAPHT _{gesamt} in ng/l	26	47	62	90	155	16

4.1.2 Polzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs)

4.1.2.1 Medianwerte der Konzentrationen

Die Medianwerte und Schwankungsparameter der gesamten, partikulär gebundenen und gelösten Konzentrationen der Summe der 16 PAKs nach EPA ($\Sigma 16\text{PAK}$) sind in den Abbildungen 4.1 und 4.2 als Box-and-Whiskers-Plot dargestellt. In dieser Darstellung werden der Interquartilbereich und der Medianwert wiedergegeben (Box und horizontale Linie), sowie die gesamte Schwankungsbreite ("whiskers"). Werte, die mehr als anderthalb Boxlängen ober- oder unterhalb der Box liegen, werden als Ausreißer (bei mehr als drei Boxlängen Abstand als Extremwerte) bezeichnet und gesondert gekennzeichnet. Sie treten in diesen Abbildungen nicht auf.

Da die Gesamtprobe, das Zentrifugat und der Schwebstoff gegenübergestellt werden, fließen hier nur die Werte derjenigen Proben ein, die mit der Durchflusszentrifuge (DZ) gewonnen wurden. Dadurch können sich geringfügige Abweichungen gegenüber den in Tabelle 4.1 angegebenen Statistiken für $\Sigma 16\text{PAK}_{\text{SS}}$ ergeben.

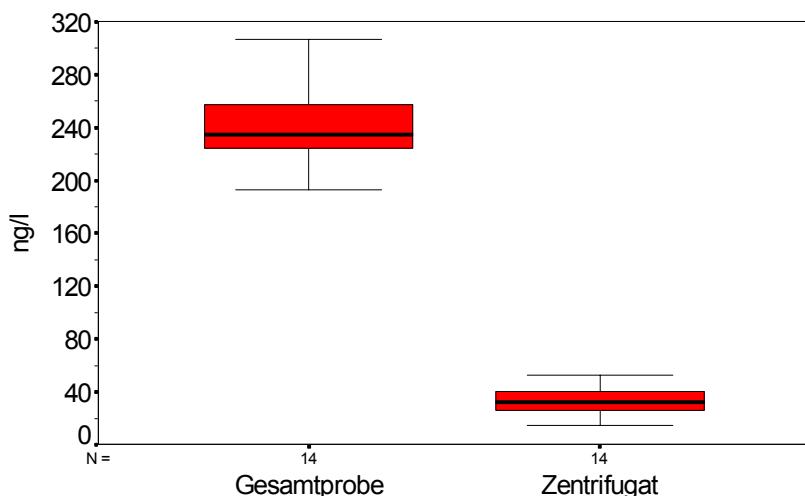


Abb. 4.1: PAK-Gehalte in der Gesamtprobe und im Zentrifugat.
In der Gesamtprobe liegt der Medianwert mit 235 ng/l etwa sieben mal höher als im Zentrifugat (33 ng/l).

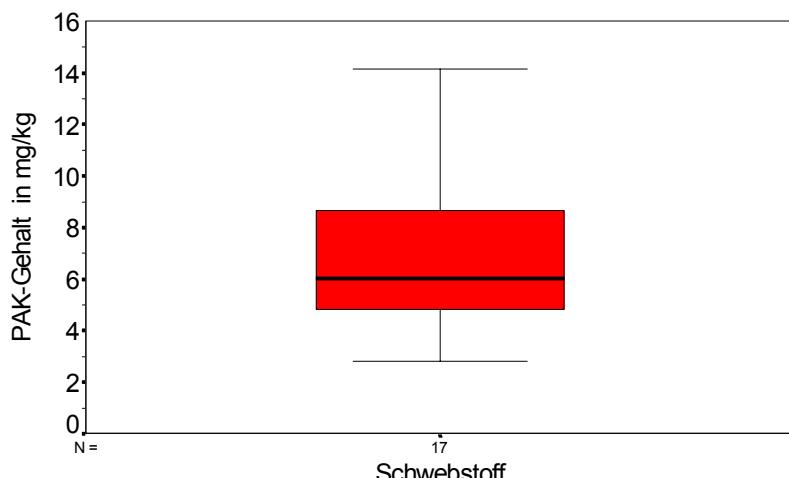


Abb. 4.2: PAK-Gehalte im Schwebstoff.
Der Medianwert liegt bei 5,9 mg/kg TM. Die drei höchsten Werte sind mit 12,6 bis 14,2 mg/kg im März/April 2000 gemessen worden (in der Abbildung nicht dargestellt).

4.1.2.2 Saisonalität

Auch die zeitliche Entwicklung während des Untersuchungszeitraums ist anhand der Konzentration der Summe der 16 PAKs für jede Phase (gesamt, gelöst und partikulär gebunden) separat in den Abbildungen 4.3-5 dargestellt. Grundlage sind alle mit der Durchflusszentrifuge gewonnenen Oberflächenmischproben.

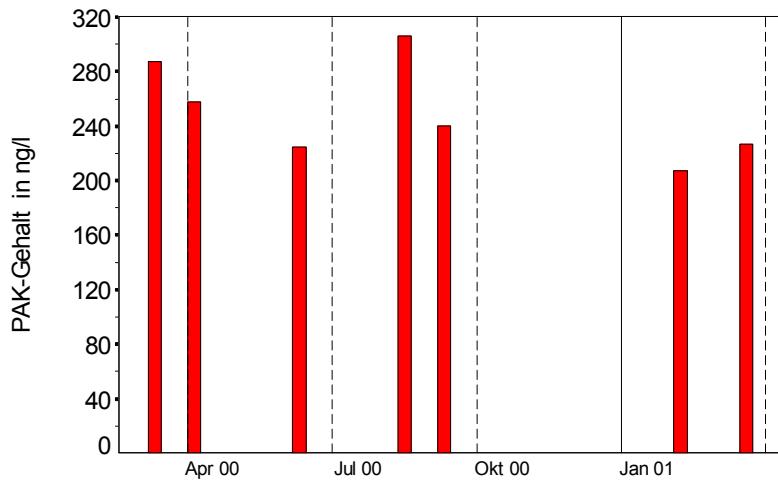


Abb. 4.3: PAK-Konzentration in der Gesamtprobe im Jahresgang (PAK_{total}).
Aus den gemessenen Daten ist keine Saisonalität ablesbar.

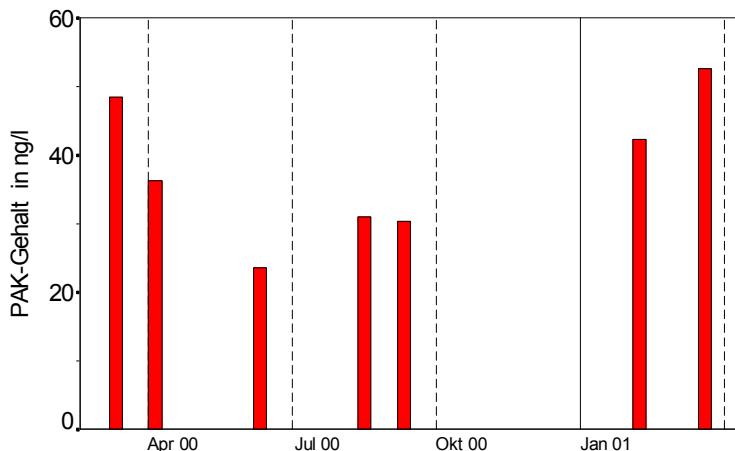


Abb. 4.4: PAK-Konzentration im Zentrifugat im Jahresgang ($PAK_{gelöst}$).
Es ist eine Saisonalität erkennbar, mit niedrigeren Konzentrationen im Sommer und höheren Werten im Winter.

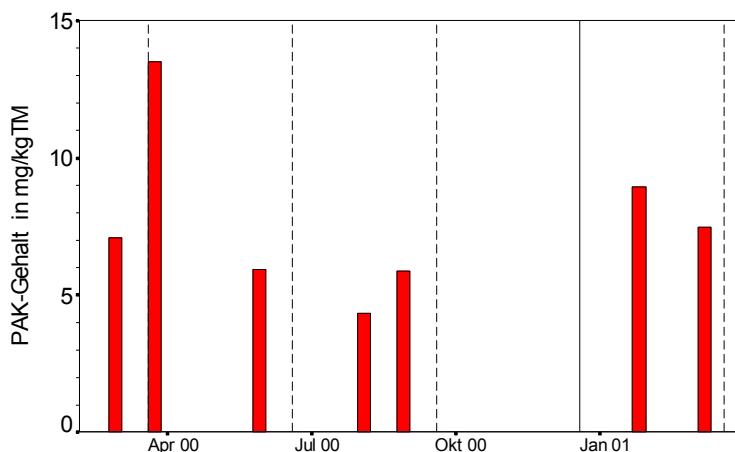


Abb. 4.5: PAK-Konzentration im Schwebstoff im Jahresgang (PAK_{ss}).
Eine Saisonalität ist in Ansätzen mit geringeren Werten im Sommer erkennbar.

Eine deutliche Saisonalität ist nur im Zentrifugat zu erkennen, in Ansätzen auch im Schwebstoff. Eine Saisonalität in der PAK-Beladung des Schwebstoffs ist allerdings sehr deutlich im Zusammenhang mit den Homogenitätsuntersuchungen (BISAM) zu erkennen, vergleiche dazu Abbildung 4.20 in Kapitel 4.1.6.1. Dass in der Gesamtprobe keine jahreszeitliche Variation detektiert werden konnte, ist vielleicht in erster Linie ein analytisches Problem: die Gesamtprobe stellt höhere Anforderungen an die Probenaufbereitung und Analyse als z.B. das Zentrifugat oder der Schwebstoff (vergl. Kapitel 3.3.4.2).

4.1.2.3 Muster

Bisher wurden die PAKs in ihrer Summe betrachtet. Das PAK-Muster illustriert die Zusammensetzung dieser Summe aus den 16 Einzelverbindungen. Die Kenntnis des Musters erleichtert eine Einschätzung der ökologischen und toxikologischen Relevanz, da die einzelnen Verbindungen unterschiedliche Wirkungen zeigen, es liefert aber auch Aufschlüsse über die Quellen der PAK-Belastung.

Die Abbildungen 4.6-8 zeigen mittlere Muster der Gesamt-, gelösten und Feststoffproben als Säulendiagramme unter Angabe der Streuung (Interquartilbereich). Es fließen wiederum alle Werte der mit der DZ gewonnenen Proben ein.

In der Gesamtprobe und im Zentrifugat zeigt Naphthalin die höchsten Werte, bei den Feststoffproben sind Fluoranthen und Pyren die am stärksten vertretenen Verbindungen.

Die Verschiebung in den Mustern beim Übergang von der Gesamtprobe zu den Schwebstoffen bzw. zum Zentrifugat ist deutlich zu erkennen: Die niedriger kondensierten Verbindungen (NAPH-PHEN) liegen eher gelöst vor (Zentrifugat), während die höher kondensierten, schwerlöslichen Verbindungen sich stärker an den Schwebstoff binden.

Für einen direkten Vergleich der Muster an Elbe und Weser siehe Kapitel 4.2.2.3.2.

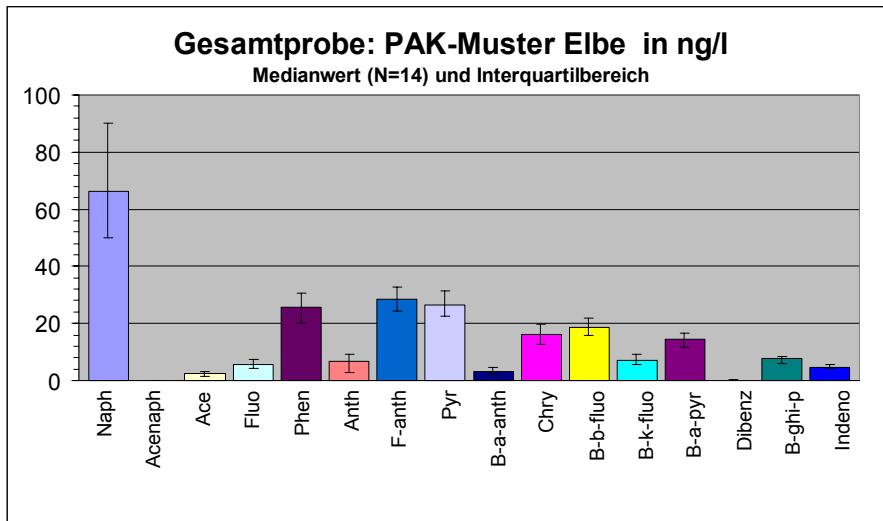


Abb. 4.6:
Mittleres PAK-Muster
der 14 Gesamtproben
(Zentrifugen-Zulauf
im Untersuchungs-
zeitraum 03/00-03/01,
Elbe km 585,0).

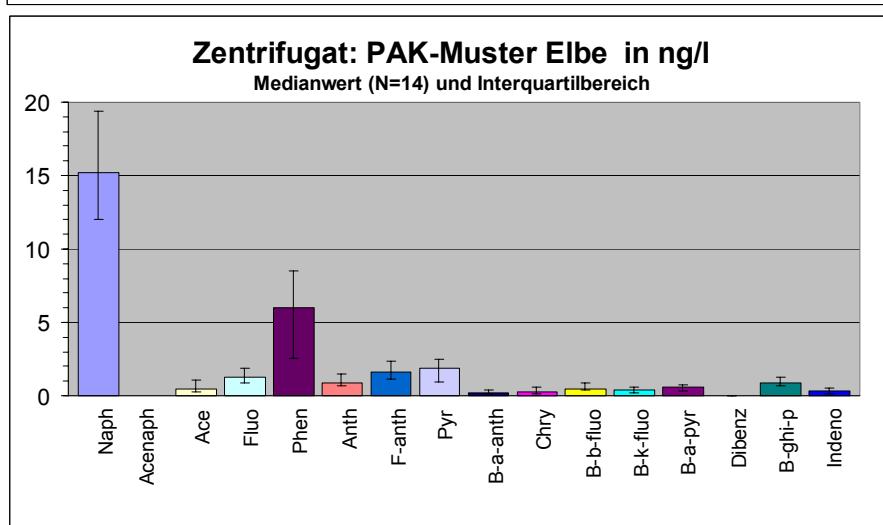


Abb. 4.7:
Mittleres PAK-Muster
der 14 Zentrifugate
(Zentrifugen-Ablauf im
Untersuchungs-
zeitraum 03/00-03/01,
Elbe km585,0).

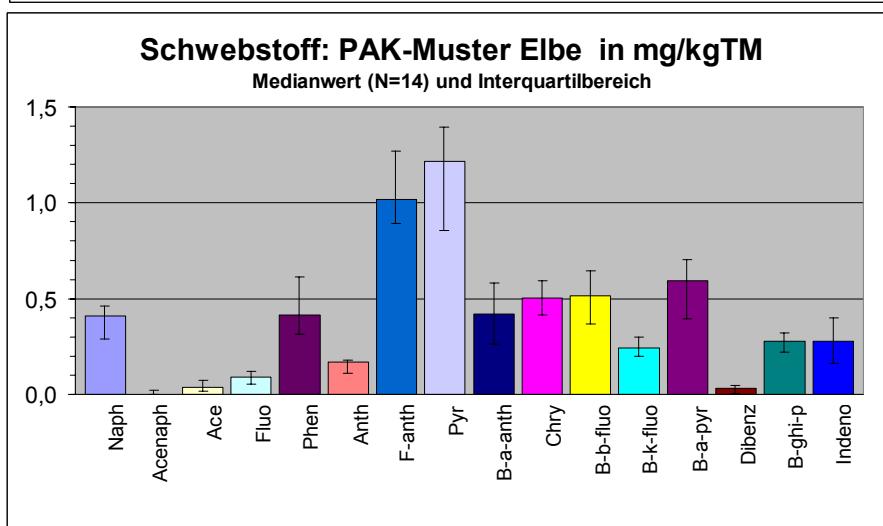


Abb. 4.8:
Mittleres PAK-Muster
der 14 Schwebstoff-
proben (Zentrifugen-
rückstand im Unter-
suchungszeitraum
03/00-03/01,
Elbe km585,0).

4.1.2.4 Verteilungskoeffizienten

Bei den folgenden Betrachtungen wird zwischen dem Verteilungskoeffizienten K_D und der partikulären Fraktion PF unterschieden. Häufig wird anstelle von K_D dessen Logarithmus zur Basis 10 angegeben ($\log K_D$). Da Verwechslungen ausgeschlossen sind, bezeichnet man auch den logarithmierten Wert als Verteilungskoeffizient.

Während der gebräuchliche K_D -Wert (in l/kg) die Schadstoffbeladung der suspendierten Partikel (in mg/kg) ins Verhältnis zur gelösten Konzentration (in ng/l) setzt, beschreibt PF (dimensionslos) den Bruchteil der partikulär gebundenen Schadstoffe an dem Schadstoffgehalt der Gesamtprobe.

Die beiden Größen sind nicht ohne Weiteres vergleichbar. Der Zusammenhang zwischen K_D und PF wird über die Schwebstoffkonzentration hergestellt und ist in Abb. 4.9 verdeutlicht. Die Abbildung erlaubt es, bei bekanntem Verteilungskoeffizienten $\log K_D$ und vorgegebener Schwebstoffkonzentration C_{SS} den Prozentsatz der partikulär gebundenen Fraktion (=PF · 100) direkt abzulesen.

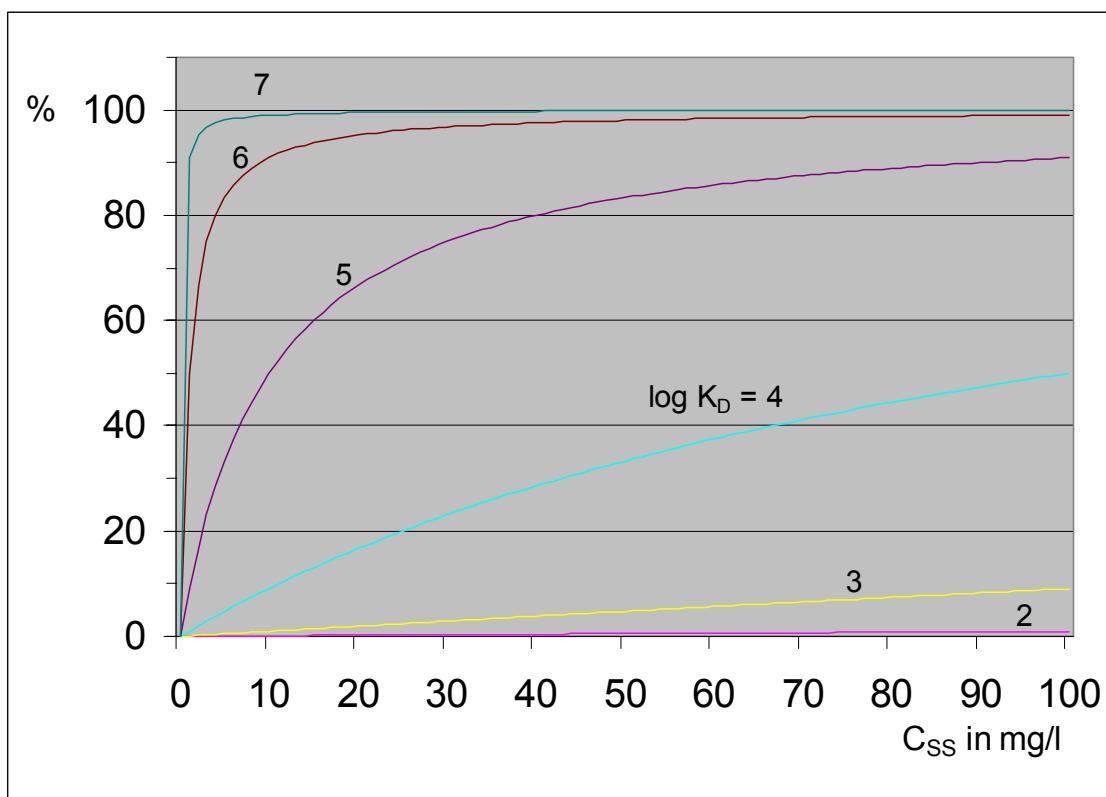


Abb. 4.9: Prozentsatz des partikulär gebundenen Schadstoffanteils in Abhängigkeit von der Schwebstoffkonzentration C_{SS} bei verschiedenen Verteilungskoeffizienten $\log K_D$

Die folgenden PF-Berechnungen beruhen auf Messungen der PAK-Konzentration im Zentrifugat (=DZ-Ablauf) und im DZ-Schwebstoff sowie der Schwebstoffkonzentration C_{SS} .

4.1.2.4.1 Verteilung der Σ 16PAK in Elbe und Weser

Abbildung 4.10 zeigt die Verteilung der PAKs (Summe der 16 PAKs nach EPA) auf die gelöste und die partikuläre Phase. Dargestellt ist der PF-Wert in % für jede der jeweils 14 Einzelmessungen an Elbe und Weser. Die Proben wurden mit der Durchflusszentrifuge im Zeitraum zwischen März 2000 und März 2001 gewonnen.

Unabhängig davon, ob die Proben an der Elbe oder an der Weser gezogen wurden, zeigt sich ein sehr einheitliches Bild mit einem Anteil an partikulär gebundenen PAKs zwischen 60 und 90 %. Dementsprechend liegt der PAK-Anteil in der gelösten Phase zwischen 10 und 40 %, so dass bei der Betrachtung von Gesamtkonzentrationen oder Gesamtfrachten weder der gelöste noch der partikulär gebundene Anteil vernachlässigt werden sollte.

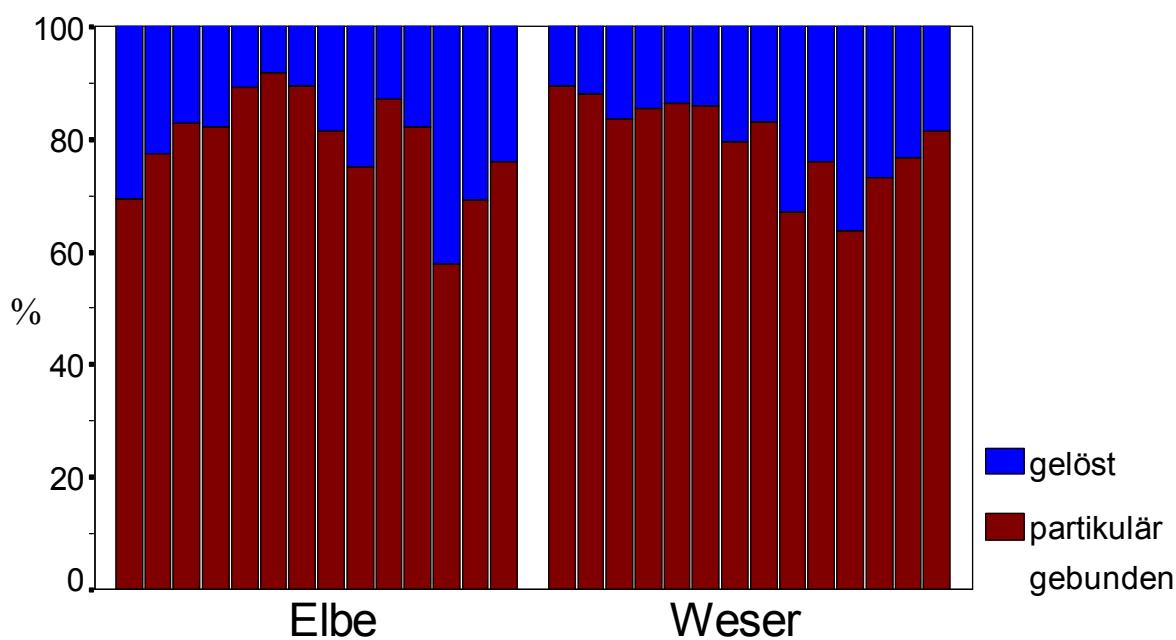
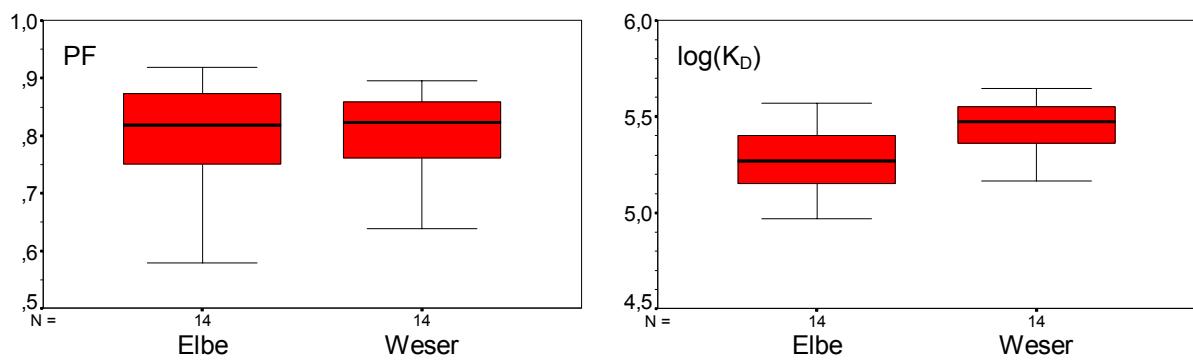


Abb. 4.10: PAK-Verteilung auf die partikuläre und die gelöste Phase in %. Es fließen alle mit der DZ gewonnenen Proben ein (Untersuchungszeitraum: 03/00-03/01).

In der folgenden Abbildung 4.11 ist der PF-Wert (links) zusammen mit dem Verteilungskoeffizienten (rechts) als Box-and-Whiskers-Plot dargestellt. Anders als PF zeigt $\log(K_D)$ an der Weser im Mittel höhere Werte als an der Elbe (Median $\log(K_D)$ Elbe: 5,28; Weser: 5,48). Dies deutet auf eine in der Weser leicht höhere Affinität der PAKs zum Schwebstoff hin. Dadurch, dass die Schwebstoffkonzentration in der Elbe im Mittel etwas höher ist als in der Weser, ist der partikulär gebundene PAK-Anteil der trotz der unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten in beiden Flüssen vergleichbar (Median PF Elbe: 0,818; Weser: 0,824).

Abb. 4.11: PF- und $\log(K_D)$ -Werte aus jeweils 14 Einzelmessungen an Elbe und Weser.

4.1.2.4.2 Verteilung der niedrig- und hochkondensierten Spezies in Elbe und Weser

Die höher kondensierten, schwer löslichen PAKs weisen einen höheren PF-Wert auf als die niedriger kondensierten, leicht löslichen PAKs. Dies ist sehr deutlich in Abbildung 4.12 zu erkennen, in der der partikulär gebundene und der gelöste PAK-Anteil für die niedrig kondensierten (Summe NAPH, ANAPH, ANAPT, FLUOR und PHEN) und die höher kondensierten Verbindungen (Summe ANTHR, FLANTH, PYREN, BENZAA, CHRYSE, BENZBF, BENZKF, BENZAP, DIBENA, BENGHI und INDENO) differenziert dargestellt sind.

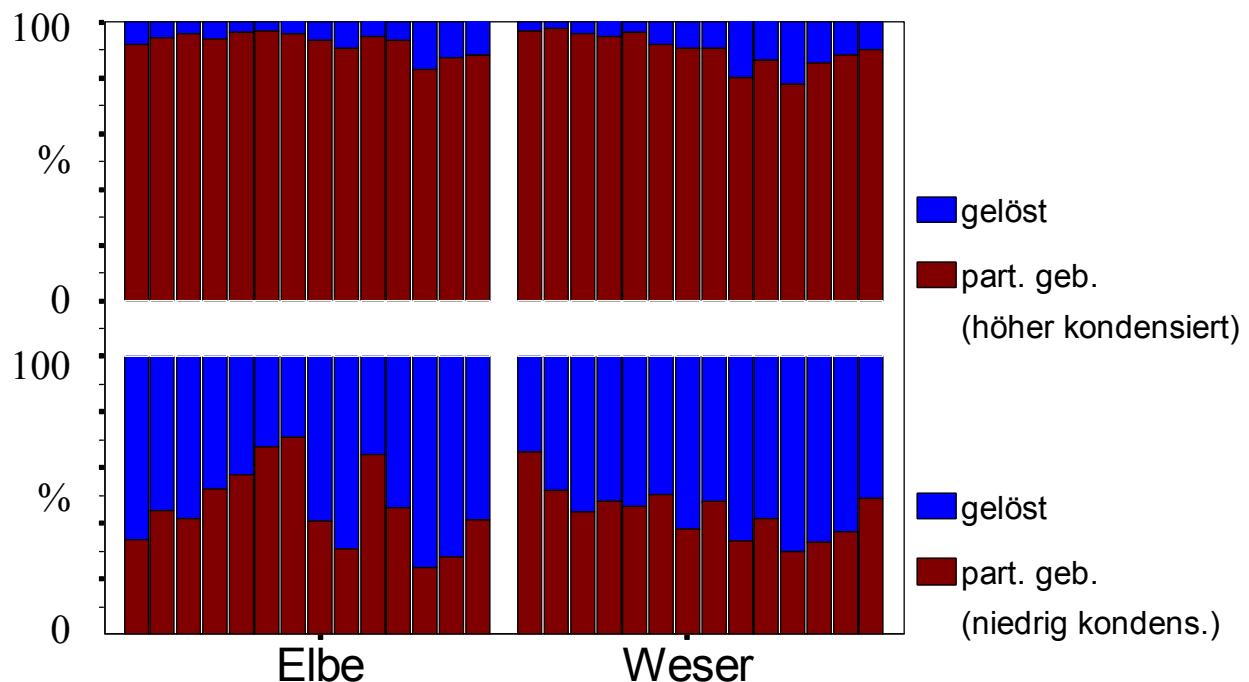


Abb. 4.12: PAK-Verteilung auf die partikuläre und die gelöste Phase in %, differenziert nach der Gruppe der niedriger (unten) und der höher kondensierten Verbindungen (oben).

Abbildung 4.13 illustriert das unterschiedliche Verhalten der niedriger und der höher kondensierten Verbindungen. Im linken Bild sind die PF-Werte dargestellt: Sie sind wiederum in Elbe und Weser vergleichbar und rangieren für die leicht löslichen Spezies bei ca. 45%, für die schwer löslichen Verbindungen bei ca. 90%. Die $\log(K_D)$ -Werte (rechtes Bild) der höher kondensierten PAKs sind um ca. 25% höher als die der niedriger kondensierten Verbindungen. In jeder Gruppe für sich betrachtet sind die Werte der Weser jeweils leicht gegenüber den Elbewerten erhöht (vergl. oben, Diskussion der $\sum 16\text{PAK}$).

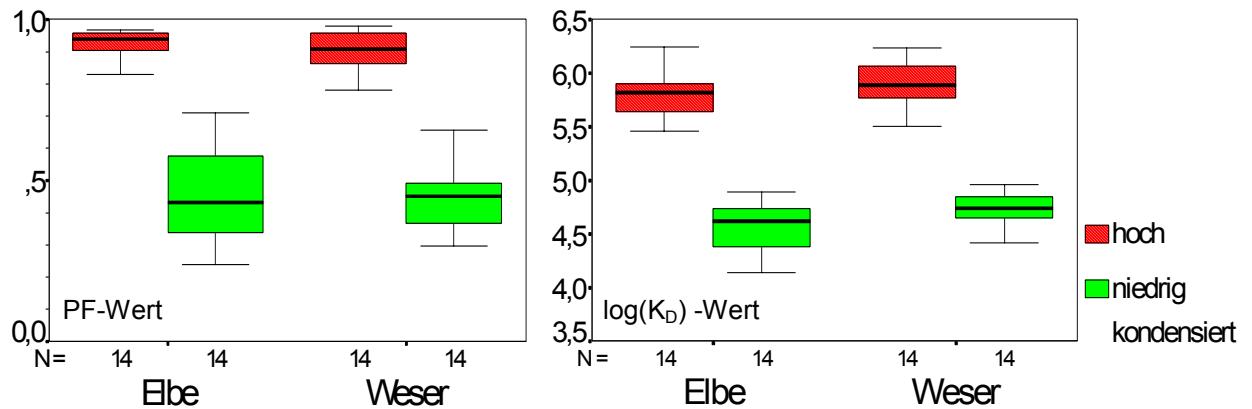


Abb. 4.13: PF- und $\log(K_D)$ -Werte aus jeweils 14 Einzelmessungen an Elbe und Weser, differenziert nach der Gruppe der niedriger und der höher kondensierten Verbindungen.

4.1.3 Vergleich der drei Sammeltechniken DZ, BISAM und SB

Die genauen Einsatzorte der Durchflusszentrifuge (DZ), der drei BISAM und des Sedimentationsbeckens (SB) sind der Abbildung 3.7 in Kap. 3.4.2 zu entnehmen. Da das SB an der rechten Stromseite positioniert ist und die BISAM ca. 1 bis 1,5 m unterhalb der Wasseroberfläche schwimmen, werden für den Methodenvergleich nur die rechtsseitig, oberflächen- und ufernah gewonnenen Proben der DZ und des BISAM in Betracht gezogen. Der Ansaugstutzen des SB befindet sich bei Mittelwasser etwa 2 m unterhalb der Oberfläche, so dass die derart ausgewählten Proben einen Vergleich der drei Sammeltechniken erlauben.

Um das in Kap. 3.2.4 angesprochene Problem der Verstopfung bei BISAM und SB aufzugreifen, werden in einem ersten Abschnitt die erzielten Ausbeuten dargestellt, bevor in dem nachfolgenden Abschnitt eine Gegenüberstellung der Schwebstoffqualität erfolgt.

4.1.3.1 Schwebstoffausbeute

Bei den DZ-Proben hängt die Ausbeute vom Schwebstoffgehalt des Gewässers und von der Laufzeit und dem Durchsatz der Zentrifuge ab. Bezogen auf 1m³ Wasser betrug die Feuchtausbeute zwischen $A_F = 62$ g und $A_F = 156$ g mit einem Medianwert von 122 g bei einem Probenumfang von $N = 13$. Bei den BISAM- und SB-Proben hängt die Ausbeute ebenfalls von dem Schwebstoffgehalt, der Dauer des Messintervalls und dem Durchsatz ab, wobei letzterer durch die im Sommer auftretenden Verstopfungen der Zuleitungen (bzw. der Eintrittsdüse beim BISAM) zum Teil erheblich eingeschränkt und vor allen Dingen undefiniert ist. Die auf eine Woche bezogene Ausbeute lag bei dem an der rechten Stromseite ausgelegten BISAM zwischen $A_F = 10$ g und $A_F = 80$ g (Median: 41 g; $N = 10$) und beim SB zwischen $A_F = 8$ g und $A_F = 680$ g (Median: 54 g; $N = 11$).

Die große Schwankungsbreite bei BISAM und SB (Faktor 8 bzw. 85 im Verhältnis Max:Min gegenüber Faktor 2,5 bei DZ) und der in Abb. 4.14 dargestellte Vergleich der drei parallel eingesetzten, über den Strom verteilten BISAM machen deutlich, dass die von uns vor Ort zum Teil beobachteten Verstopfungen sich tatsächlich auf die Sammeleigenschaften der betrachteten Geräte auswirken. Falls diese Einschränkungen einen selektiven Effekt darstellen, sind auch Auswirkungen auf die Qualität der gesammelten Schwebstoffe nicht auszuschließen. Dies ist bei der Bewertung des nachfolgenden Vergleichs zu beachten.

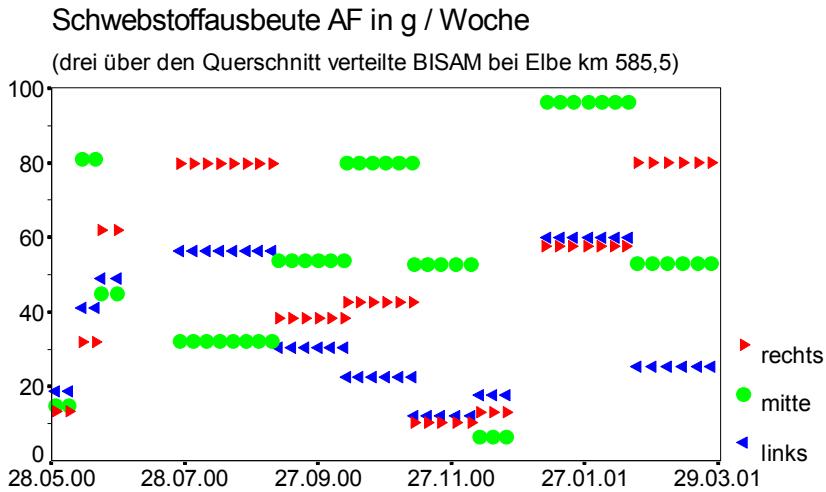


Abb. 4.14: Darstellung der stochastisch variiierenden Ausbeuten der drei parallel eingesetzten BISAM, die auf einer unterschiedlichen, undefinierten Durchströmung beruhen. In Übereinstimmung mit den Angaben im Text sind die Ausbeuten auf einen Sammelzeitraum von einer Woche normiert.

4.1.3.2 Schwebstoffqualität

Legt man dem Vergleich der mit den verschiedenen Techniken gesammelten Schwebstoffe sämtliche im Untersuchungszeitraum 03/00-03/01 gewonnenen Daten zu Grunde, so fällt auf, dass die PAK-Summengehalte im DZ-Schwebstoff signifikant niedriger sind als im Schwebstoff aus BISAM oder SB (DZ: Min=2,82; Max=8,66; Mittelwert=5,41; N=8; BISAM: Min=4,42; Max=10,1; Mittelwert=7,43; N=16; SB: Min=5,93; Max=11,8; Mittelwert=8,35; N=13).

Für einen aussagekräftigen Vergleich können jedoch nur Daten aus den Zeiträumen herangezogen werden, in denen alle drei Methoden gleichzeitig zum Einsatz kamen. Dadurch reduziert sich die Gesamtanzahl der zur Verfügung stehenden Daten. Entsprechend den Ergebnissen aus Kap. 4.1.2.2 wird der Vergleich saisonal differenziert durchgeführt. Das Ergebnis ist in Tab. 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.2: PAK-Summengehalte (Σ 16PAK nach US-EPA) in den mit den unterschiedlichen Methoden gesammelten Schwebstoffen, saisonal differenziert

Σ PAK in mg/kgTM		DZ	BISAM	SB
Winter (Monate Okt. bis April)	Mean	7,3	8,8	8,2
	min	6,0	8,4	8,2
	max	8,7	9,2	8,2
	N	3	2	1
Sommer (Monate Mai bis Sept.)	Mean	4,3	6,8	8,6
	min	2,8	4,4	5,9
	max	4,9	8,5	11,8
	N	5	8	7

Auch in diesem differenzierteren Vergleich liefert die DZ niedrigere Werte als BISAM und SB. Die Unterschiede fallen im Winter nicht so stark aus wie im Sommer, auf Grund des geringeren Datenumfangs sind die Winterwerte auch nicht so aussagekräftig.

Zur Interpretation dieser Ergebnisse ist ein Blick auf die weiteren Parameter sinnvoll (Tab. 4.3), insbesondere auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff C_{OC} .

Tabelle 4.3: Organischer Kohlenstoffgehalt (C_{OC}), Glühverlust (GV) und Feinkornanteil (<63 µm, Ton- und Schluff) in den mit den unterschiedlichen Methoden gesammelten Schwebstoffen, saisonal differenziert

C_{OC} in g/kgTM		DZ	BISAM	SB
Winter (Monate Okt. bis April)	Mean	97	46	53
	min	63	39	53
	max	154	53	53
	N	3	2	1
Sommer (Monate Mai bis Sept.)	Mean	165	79	62
	min	131	56	45
	max	245	108	91
	N	5	8	7
GV in %		DZ	BISAM	SB
Winter (Monate Okt. bis April)	Mean	28	17	18
	min	21	12	18
	max	37	21	18
	N	3	2	1
Sommer (Monate Mai bis Sept.)	Mean	35	24	17
	min	22	19	13
	max	43	35	22
	N	5	8	7
KGA (<63 µm) in %		DZ	BISAM	SB
Winter (Monate Okt. bis April)	Mean	70	64	69
	min	66	62	69
	max	77	65	69
	N	3	2	1
Sommer (Monate Mai bis Sept.)	Mean	72	71	73
	min	58	48	61
	max	91	100	84
	N	5	8	7

Während sich bei der Korngrößenverteilung (KGA) keine signifikanten Unterschiede zwischen den Methoden zeigen – Sommer wie Winter ca. 70% Feinanteil in den

Schwebstoffen aus DZ, BISAM und SB – fällt die Diskrepanz beim Kohlenstoffgehalt doch sehr deutlich ins Auge: Der organische Anteil im DZ-Schwebstoff ist in etwa doppelt so hoch wie beim BISAM und SB. Dieser Unterschied fällt im Sommer, wo der Anteil organischen Materials naturgemäß höher ist, noch drastischer aus als im Winter und wird durch die Ergebnisse beim Glühverlust unterstützt.

Interpretation der Ergebnisse

Geht man davon aus, dass das organische Material eine im Mittel geringere Dichte hat als der anorganische, mineralische Anteil des Schwebstoffs, so ist anzunehmen, dass ein großer Teil dessen die passiven Sammler BISAM und SB ungehindert passiert, während es in der DZ mit dem relativ hohen Abscheidegrad von 92 bis 98 % zurückgehalten wird. Dadurch erklären sich die sehr deutlichen und signifikanten Unterschiede im C_{OC} und GV.

Die festgestellten Differenzen in der PAK-Beladung sind als Folge dieses selektiven Sammelns anzusehen, denn es ist anzunehmen, dass das im Frühjahr und Sommer frisch produzierte Phytoplankton, welches einen hohen Anteil des organischen Materials repräsentiert, weniger stark belastet ist als z.B. feinkörnige Mineralien. Das von der DZ eingefangene, leichtgewichtige organische Material führt somit zu einer "Verdünnung" der PAK-Konzentration. Mit dieser Interpretation lässt sich auch zwanglos erklären, dass die Unterschiede in der PAK-Konzentration im Winter weniger stark ausfallen als im Sommer.

Ein weiterer interessanter Effekt ist, dass sich KGA nicht wesentlich unterscheidet, weder im Vergleich Sommer/Winter noch zwischen den Methoden. Dies zeigt, dass die Höhe des organischen Anteils keinen starken Einfluss auf KGA hat – KGA ist in erster Linie durch die Größenverteilung des mineralischen Anteils definiert – und dass alle drei Methoden in der Lage sind, den KGA-relevanten Anteil repräsentativ abzutrennen. Probleme treten beim BISAM und SB erst bei Schwebstoffen mit geringer Dichte und entsprechend geringer Sinkgeschwindigkeit auf.

4.1.4 Schwebstoffkonzentration (C_{SS})

4.1.4.1 Medianwert der Konzentration

Im Zeitraum zwischen dem 16. März 2000 und dem 16. März 2001 wurde an 240 Werktagen die Schwebstoffkonzentration C_{SS} oberflächennah im Mittenbereich der Strömung bei Elbe-km 585,0 gemessen. Die Probenahme erfolgte durch die Mitarbeiter des ABz Geesthacht (WSA Lauenburg). Die Verteilung der Messwerte ist in Abbildung 4.15 dargestellt.

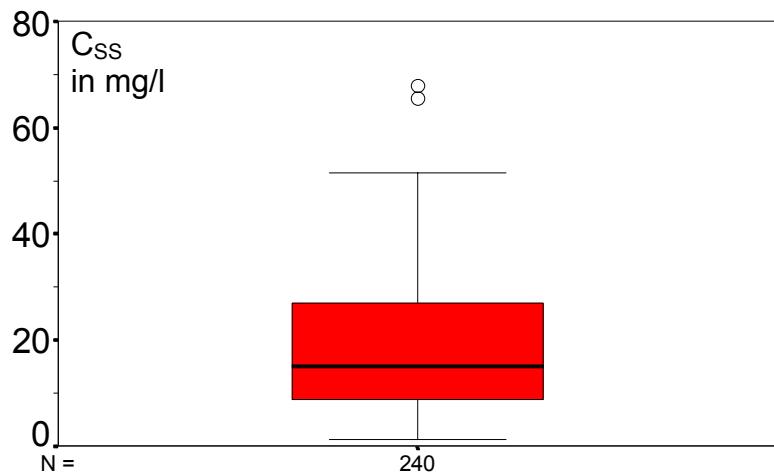


Abb. 4.15: Verteilung der C_{SS} -Werte in der Elbe, km 585,0. Werktägliche Messungen im Zeitraum 03/00 bis 03/01.

Der Medianwert liegt bei 15,1 mg/l, das arithmetische Mittel (nicht eingezeichnet) beträgt 19,0 mg/l. Die beiden Ausreißer stammen vom 8. Mai und vom 2. August 2000 (68 bzw. 66 mg/l).

4.1.4.2 Saisonalität

Bei der Betrachtung des Jahresganges ist es interessant, der zeitlichen Entwicklung der Schwebstoffkonzentration diejenige des Abflusses Q und der Chlorophyll- a -Konzentration gegenüberzustellen (Abbildung 4.16). Die Chl- a -Daten wurden freundlicherweise von der GKSS zur Verfügung gestellt, die Abflussdaten vom WSA Lauenburg.

Die Schwebstoffdynamik der Elbe als eutrophem Fluss ist in den Sommermonaten stark durch biologische Prozesse geprägt. Dies zeigt sich in dem mit der C_{SS} -Dynamik korrelierten Verlauf der Chl- a -Konzentration (Chl- a als Indikator für die Phytoplanktondynamik). Von den Wintermonaten sind leider keine Chl- a -Daten verfügbar, es ist jedoch davon auszugehen, dass die Werte zwischen Dezember und März vernachlässigbar gering sind. Dadurch ist die Schwebstoffentwicklung in diesen Wintermonaten eher durch die Abflussdynamik gesteuert (Mrz 2000 und Jan-Mrz 2001).

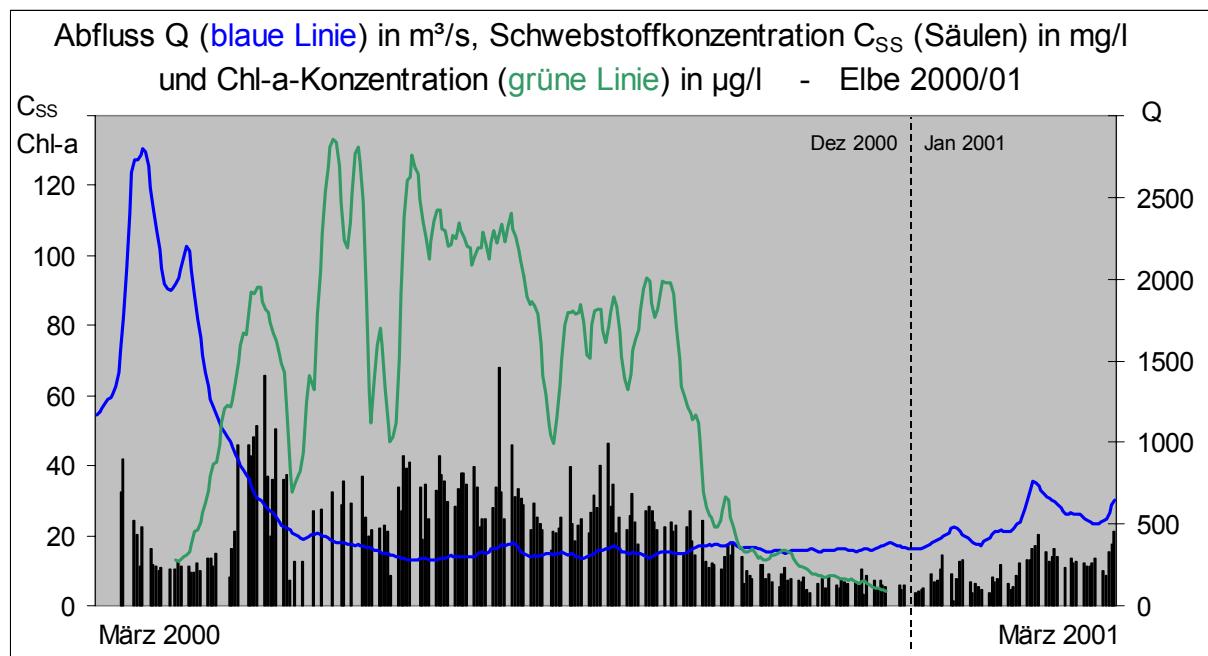


Abb. 4.16: Zeitliche Entwicklung von C_{ss} , Q und Chl-a im Zeitraum 03/00 bis 03/01.

4.1.4.3 Vielpunktmessung

Im Untersuchungszeitraum wurden drei Vielpunktmessungen (VP) durchgeführt, zwei davon mit dem Messschiff *Elbegrund*, eine mit dem Tonnenleger *Herkules* des WSA Lauenburg, ABz Geesthacht. Während einer VP wird an fünf bis sechs Vertikalen in jeweils fünf Horizonten gleichzeitig die Strömungsgeschwindigkeit sowie der Schwebstoffgehalt – unterteilt in die Sand($>63\text{ }\mu\text{m}$)- und Feinfraktion ($<63\text{ }\mu\text{m}$, Ton/Schluff) – bestimmt mit dem Ziel, genauere Angaben für eine Abschätzung der Schwebstofffracht zu erhalten. Gleichzeitige Analyse der sohnah und oberflächennah mit der DZ gewonnenen Schwebstoffe ermöglicht Aussagen über die vertikale Verteilung des Schadstofftransports (s. Kap. 4.1.6.2). Mit einer in früheren Jahren an der BfG entwickelten Auswerte-Software (SAUS) können die gewonnenen Daten auf vielfältige Weise ausgewertet werden. Stellvertretend für alle drei Messungen sei hier ein Ergebnis der VP vom 6.2.2001 dargestellt (Abb. 4.17). Die beiden anderen Messungen vom Juni und August 2000 unterscheiden sich nur quantitativ: im Februar 2001 wurde mit $4,5\text{ mg/l}$ eine der geringsten Schwebstoffkonzentrationen im Untersuchungszeitraum gemessen. Deshalb liegt der maximale Schwebstofftrieb in diesem Beispiel bei 12 g/m/s , während er bei den beiden anderen Messungen 60 bis 90 g/m/s aufweist. (Der Schwebstofftrieb ist eine vertikal integrierte Größe, die angibt, welche Menge an suspendiertem Schwebstoff in g pro Sekunde durch eine gedachte Fläche (Breite: 1 m normal zur Strömung, Höhe: von der Sohle bis zur Spiegelfläche) transportiert wird.)

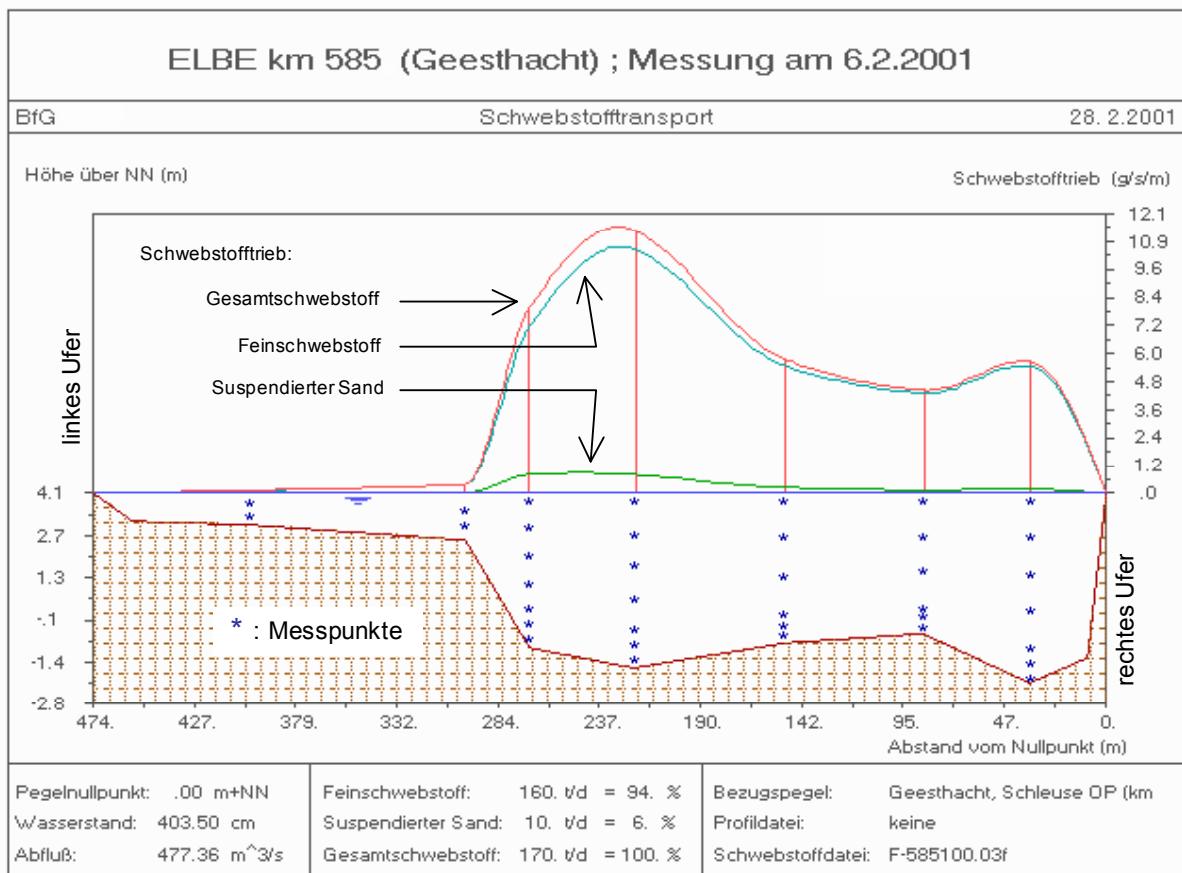


Abb. 4.17: Tiefenprofil und Schwebstofftrieb, differenziert nach Ton-/Schluff- und Sandanteil, als ein Ergebnis der Vielpunktmessung vom 6. Februar 2001.

Qualitativ zeigten alle drei Messungen dasselbe Ergebnis: Eine zweigipflige Verteilung des Schwebstofftriebs, die natürlich die Morphologie des Fließbetts widerspiegelt. Das linksseitige Maximum ist höher, weil dort die Fließgeschwindigkeiten höher sind (in der Graphik nicht dargestellt). Der Gesamtschwebstoff-Transport wurde im Feb. 2001 zu 170 t/d abgeschätzt, während der beiden anderen Messungen lag er auf Grund des höheren Schwebstoffgehaltes bei 940 t/d (14.06.2000) bzw. 1520 t/d (09.08.2000). In allen Fällen betrug der Ton-/Schluff-Anteil 94 bis 97 %.

Aussagen über die Menge des sohl- und oberflächennahen Schwebstofftransports können mit SAUS nicht direkt getroffen werden. Wenn man jedoch die Mittelwerte der sohnah ermittelten Größen (20 cm und 40 cm über Grund), Zwischenwerte bei 80 und 60 % der Gewässertiefe und die oberflächennahen Werte (30 cm unter der Spiegelfläche) miteinander vergleicht, kommt man zu dem Ergebnis, dass in der unteren Hälfte der Wassersäule bis zu doppelt so viel suspendiertes Material transportiert wird wie in der oberen Hälfte (Tab. 4.4).

Tab. 4.4: Vertikale Verteilung von C_{SS} in mg/l, der Strömungsgeschwindigkeit v in m/s und des Produktes dieser beiden Größen als Maß für den Transport in g/m²/s

	14.06.2000			09.08.2000			06.02.2001		
	C_{SS}	v	Prod.	C_{SS}	v	Prod.	C_{SS}	v	Prod.
30 cm unter der Oberfl.	31,24	0,25	7,72	27,16	0,27	7,44	3,80	0,26	0,98
60 % der Gew.-Tiefe	38,70	0,22	8,47	52,81	0,26	13,85	3,93	0,35	1,36
80 % der Gew.-Tiefe	44,66	0,18	8,07	51,70	0,24	12,20	5,50	0,33	1,83
40 cm über der Sohle	49,16	0,15	7,58	66,64	0,20	13,06	6,66	0,28	1,85
20 cm über der Sohle	51,42	0,14	7,22	83,72	0,18	15,30	8,30	0,24	1,96

Im Juni 2000 zeigte sich die Elbe sehr gut vertikal durchmischt, während sich im Februar 2001 ein sehr schönes Profil ausgebildete mit hohen Transportraten ab etwa 70% der Gewässertiefe abwärts.

Das Gewinnen der Wasserproben aus verschiedenen Horizonten ist sehr aufwendig und dadurch auch mit einigen Fehlerquellen verbunden. Die Bestimmung der Schwebstoffkonzentration beruht auf der in der BfG und in den WSÄ üblichen Melitta-Methode. So kann der sehr abrupte Wechsel von fast 14 g/m²/s in 60 % der Gewässertiefe auf nahezu halb so große Oberflächenwerte im August 2000 durchaus auf Fehler in der Bestimmung von C_{SS} zurückzuführen sein, denn der Unterschied zwischen 53 mg/l und 27 mg/l beim Übergang von 3,30 m zu 0,30 m (mittlere Gewässertiefe 5,60 m) erscheint als unwahrscheinlich hoch.

Bis auf Ausnahmen scheint sich in dem aufgeweiteten Rückstaubereich der Elbe vor dem Wehr Geesthacht in der Regel ein vertikales Profil der Transportraten herauszubilden. Da die Beladung der Schwebstoffe ein solches Profil nicht zeigt (s. Kap. 4.1.6.2), kann diesem Effekt im einfachsten Fall durch Berücksichtigung eines Korrekturfaktors, anderenfalls durch Zugrundelegung eines mittleren Konzentrations- und Strömungsprofils oder aber durch Messungen in einer mittleren Tiefe bzw. durch vertikal aufgelöste Messungen Rechnung getragen werden.

4.1.5 Korrelationsanalyse

4.1.5.1 Bivariate Korrelationen

Das Ziel dieser Untersuchungen ist es, eventuelle Abhängigkeiten zwischen den verschiedenen Parametern aufzudecken. Sofern diese Korrelationen existierten, ließe sich von leicht und häufig messbaren Größen auf aufwendigere Parameter schließen (z.B. von Q und C_{ss} auf PAK oder von Trübung auf C_{ss} usw.). Weiterhin erleichtert natürlich jegliche Kenntnis über die Zusammenhänge zwischen den gemessenen Parametern die Interpretation der Ergebnisse.

Die folgenden Parameter werden jeweils paarweise gegenübergestellt und auf linearen Zusammenhang geprüft: Q, C_{ss} , KGA($<63\mu m$), Produkt aus C_{ss} und KGA($<63\mu m$), Trübung, Chl- a , Coc, $\sum 16PAK$ (total), $\sum 16PAK$ (gelöst), $\sum 16PAK$ (partikulär in mg/kgTM) und $\sum 16PAK$ (partikulär in ng/l). In der daraus resultierenden Korrelationsmatrix sind der Pearson Korrelationskoeffizient r , die Anzahl der Messwerte (N) und das Signifikanzniveau p bei zweiseitiger Fragestellung angegeben.

Einigen Korrelationen liegen nur sehr wenige Messwerte zu Grunde, was die Aussagekraft mindert. Um auf dieser Basis die Aussagen zu objektivieren, werden diejenigen Parameter als deutlich korreliert bezeichnet, deren Signifikanzniveau $p < 0,005$ und $|r| > 0,5$ ist. Definitiv nicht korreliert sind Parameter mit $p > 0,5$, bei allen anderen Ergebnissen wird keine eindeutige Aussage getroffen. Um die Darstellung übersichtlicher zu gestalten, ist in Tabelle 4.5 nur die reduzierte Matrix wiedergegeben, in der alle Parameter, die keine deutlichen Korrelationen zeigten, ausgeblendet sind.

Da der Feinkornanteil KGA($<63\mu m$) in % relativ konstant ist ($71\% \pm 8\%$ einfache Std.-Abw.), zeigt dieser Parameter keine deutlichen Korrelationen und taucht in der Tabelle nicht auf. Ebenfalls keinerlei deutliche Korrelationen zeigten die PAK-Konzentrationen in der wässrigen Phase ($\sum 16PAK$ (total) und $\sum 16PAK$ (gelöst)).

Mit dem Produkt KGA($<63\mu m$)* C_{ss} wird auf Korrelationen mit der Feinkornkonzentration in mg/l getestet. Auf Grund der geringen Variabilität in KGA($<63\mu m$) zeigt das Produkt erwartungsgemäß ein ähnliches Korrelationsmuster wie C_{ss} , ist insbesondere mit C_{ss} selbst sehr stark korreliert und liefert somit wenig neue Informationen. Abweichungen gibt es lediglich bei den Korrelationen mit Trübung und mit $\sum 16PAK$ (partikulär in ng/l).

Tab. 4.5: Reduzierte Korrelationsmatrix; deutliche Korrelationen sind fett hervorgehoben, definitiv nicht korrelierte Größen sind kursiv gestellt

r (N) p	Q	C _{SS}	KGA (<63µm) *C _{SS}	Trübung	Chl-a	C _{OC}	Σ16PAK (partikulär in mg/kg)	Σ16PAK (partikulär in ng/l)
Q	1 (440) –	-0,0985 (243) 0,126	-0,2407 (010) 0,503	0,1566 (342) 0,004	-0,2529 (263) 0,000	-0,7237 (012) 0,008	0,9066 (011) 0,000	0,6473 (011) 0,031
C _{SS}	-0,0985 (243) 0,126	1 (243) –	0,9568 (010) 0,000	0,7040 (181) 0,000	0,8188 (175) 0,000	0,1557 (012) 0,629	-0,1822 (011) 0,592	0,6045 (011) 0,049
KGA(<63µm) *C _{SS} (Produkt)	-0,2407 (010) 0,503	0,9568 (010) 0,000	1 (010) –	0,5655 (008) 0,144	0,9122 (007) 0,004	0,3506 (010) 0,321	-0,5084 (009) 0,162	0,8676 (009) 0,002
Trübung	0,1566 (342) 0,004	0,7040 (181) 0,000	0,5655 (008) 0,144	1 (386) –	0,5381 (291) 0,000	-0,1310 (010) 0,718	0,3066 009 0,422	0,6123 (009) 0,080
Chl-a	-0,2529 (263) 0,000	0,8188 (175) 0,000	0,9122 (007) 0,000	0,5381 (291) 0,000	1 (308) –	0,3360 (007) 0,461	-0,5951 (006) 0,213	0,8667 (006) 0,025
C _{OC}	-0,7237 (012) 0,008	0,1557 (012) 0,629	0,3506 (010) 0,321	-0,1310 (010) 0,718	0,3360 (007) 0,461	1 (012) –	-0,7817 (011) 0,004	-0,4797 (011) 0,135
Σ16PAK (partikulär in mg/kg)	0,9066 (011) 0,000	-0,1822 (011) 0,592	-0,5084 (009) 0,162	0,3066 009 0,422	-0,5951 (006) 0,213	-0,7817 (011) 0,004	1 (011) –	0,6351 (011) 0,036
Σ16PAK (partikulär in ng/l)	0,6473 (011) 0,031	0,6045 (011) 0,049	0,8676 (009) 0,002	0,6123 (009) 0,080	0,8667 (006) 0,025	-0,4797 (011) 0,135	0,6351 (011) 0,036	1 (011) –

Zur Interpretation dieser Abweichungen wurden nachträglich Korrelationen mit dem Produkt KGA(>63µm)·C_{SS} durchgeführt. Das in Tabelle 4.6 dargestellte Ergebnis zeigt, dass sowohl Trübung als auch Σ16PAK (partikulär in ng/l) eher mit der Fein- als mit der Grobkornfraktion korreliert ist. Im Fall der partikulär gebundenen PAK-Konzentration ist die Affinität zum feinkörnigen Material sogar so groß, dass sich die Korrelation bei Berücksichtigung des Feinkornanteils im Vergleich zur gesamten Schwebstoffkonzentration deutlich verbessert. Eine sehr deutliche positive Korrelation zeigt sich zwischen dem Abfluss Q und Σ16PAK (partikulär in mg/kg). Da die Elbe ein Schnee-Regen-Typ ist,

Tab. 4.6: Korrelationsmatrix; siehe nebenstehenden Text

r (N) p	Trübung	Σ16PAK (partikulär in ng/l)
C _{SS}	0,7040 (181) 0,000	0,6045 (011) 0,049
KGA(<63µm) (Produkt)	0,5655 (008) 0,144	0,8676 (009) 0,002
KGA(>63µm) (Produkt)	0,2278 (008) 0,587	0,5320 (009) 0,140

wird das Abflussregime in erster Linie durch Schmelz- und Niederschlagsereignisse gesteuert. Deshalb deutet dieses Ergebnis darauf hin, dass ein Großteil der partikulär gebundenen PAKs durch Oberflächenerosion diffus eingetragen wird, und dass diese flächig eingetragenen Partikel stärker kontaminiert sind als der autochthon gebildete Schwebstoff.

C_{ss} zeigt sowohl mit Trübung als auch mit Chl- a jeweils eine deutliche Korrelation. Allerdings sind diese Zusammenhänge mit $r=0,70$ (Trübung) bzw. $r=0,82$ (Chl- a) für sich alleine betrachtet nicht stark genug, um zuverlässig von Trübung oder Chl- a auf C_{ss} zu schließen. Es erscheint jedoch sehr vielversprechend, in weitergehenden Untersuchungen eine multiple Regression durchzuführen (C_{ss} in Abhängigkeit von Trübung und Chl- a), um so durch automatisierte Trübungs- und Fluoreszenzmessungen zu einer kontinuierlichen und verlässlichen Abschätzung der Schwebstoffkonzentration zu gelangen.

In der Korrelation zwischen C_{ss} und Chl- a spiegelt sich die Tatsache wider, dass es sich bei dem betrachteten Elbeabschnitt um einen eutrophen Flachlandfluss handelt, in dem das Schwebstoffregime zu einem großen Teil durch biologische Prozesse gesteuert wird.

Schließlich ist auf die deutliche Korrelation zwischen C_{OC} und $\sum 16PAK$ (partikulär in mg/kg) hinzuweisen. Diese negative Korrelation stützt die in Kap. 4.1.3.2 gegebene Interpretation, dass niedrige PAK-Konzentrationen im Schwebstoff als Folge eines "Verdünnungsprozesses" durch hohe organische Anteile zu beobachten sind.

4.1.5.2 Kreuzkorrelation zwischen Q und C_{ss}

Da die Schwebstoffführung in einem natürlichen Fließgewässer u.a. durch Sedimentations- und Resuspensionsprozesse bestimmt wird, ist ein positiver Zusammenhang zwischen Q und C_{ss} zu erwarten. Diese Korrelation wird jedoch durch andere Einflüsse – z.B. ganz deutlich durch Chl- a – überlagert (s.o. und Abb. 4.16 in Kap. 4.1.4.2) und ist darüber hinaus auch nicht linear. So wird der Schwebstoffpeak häufig bei steigendem Abfluss registriert, bei anhaltendem Hochwasser geht die Konzentration dann schon wieder leicht zurück. Leider konnte im März 2000 nicht das gesamte Hochwasserereignis beobachtet werden (ein rapider Anstieg der Abflusswerte setzte bereits vor Beginn des Untersuchungszeitraums ein), und bis März 2001 trat kein weiteres Hochwasser mehr auf.

Reduziert man den Datensatz zunächst auf die biologisch inaktive Winterzeit (Mrz 2000 und Dez 2000 - Mrz 2001) und schließlich auf die Winterzeit ohne die abfallende Hochwasserflanke, so erhöht sich die lineare Korrelation drastisch (Tab. 4.7).

Dieses Ergebnis verdeutlicht, dass neben den biologischen Prozessen auch die Hydraulik einen Einfluss auf das Schwebstoffgeschehen hat, der jedoch während der Wachstumsperiode überdeckt ist.

Infolgedessen kann auf der Basis des gesamten Datensatzes mit Hilfe von Kreuzkorrelationen auch kein zeitverzögerter Zusammenhang zwischen C_{ss} und Q nachgewiesen werden.

Für den auf Dez 2000 - Mrz 2001 eingeschränkten Datensatz ist die Kreuzkorrelationsfunktion $r(\tau)$ in Abb. 4.18 dargestellt. Sie zeigt sich als eine leicht rechtsgipflige Verteilung mit dem Maximum bei $\tau=1$, so dass gefolgert werden kann, dass in der Elbe die "Antwort" des Schwebstoffregimes auf ein Hochwasserereignis in der Größenordnung von einigen Stunden bis zu einem Tag erfolgt. Folglich sind zur genaueren Untersuchung dieses Sachverhaltes orts- und zeitnahe Messungen von Q und C_{ss} in einer höheren Frequenz nötig (z.B. stündliche Werte).

Tab. 4.7: Korrelationen $Q \leftrightarrow C_{ss}$ mit eingeschränktem Datensatz

r (N) p	C_{ss} (alle Daten)	C_{ss} (03/00 und 12/00 - 03/01)	C_{ss} (12/00 - 03/)
Q	-0,0985 (243) 0,126	0,4854 (065) 0,000	0,8004 (53) 0,000

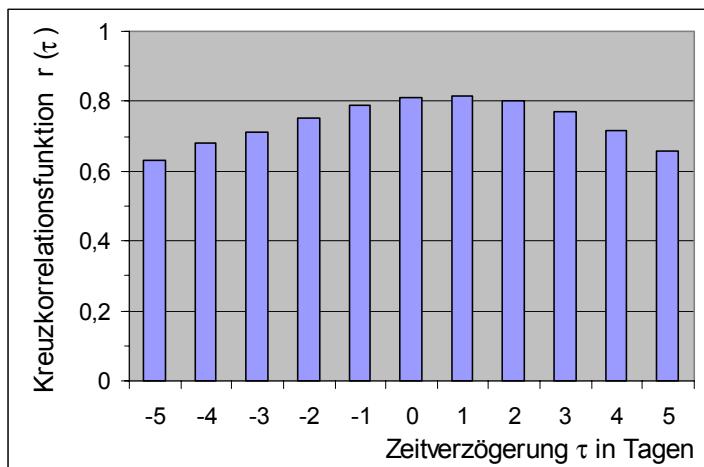


Abb. 4.18: Kreuzkorrelation zwischen Q und C_{ss}
(Dez 2000 - Mrz 2001)

4.1.6 Homogenitätsuntersuchungen

4.1.6.1 Horizontale Homogenität

Zur Prüfung auf horizontale Homogenität werden die PAK-Gehalte im Schwebstoff ($\Sigma 16$ PAK) aus den drei über den Querschnitt verteilten BISAM (re/mi/li) herangezogen. Die statistische Verteilung dieser Werte ist als Box-and-Whiskers-Plot in Abb. 4.19 dargestellt.

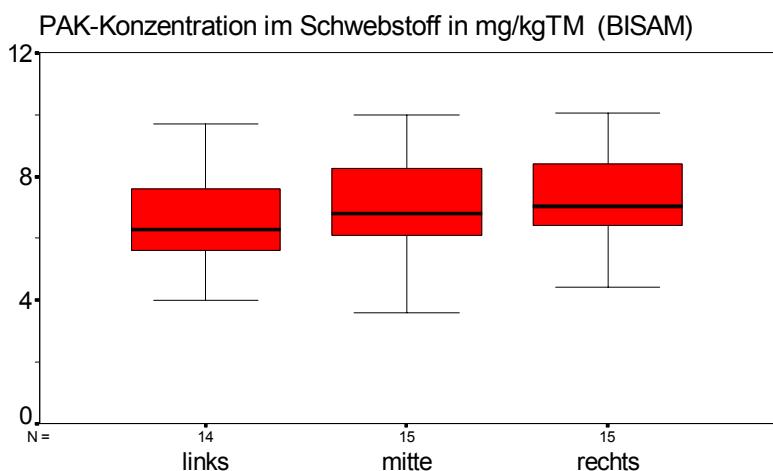


Abb. 4.19:
Räumliche Verteilung der PAK-Beladung des Schwebstoffes über den Querschnitt der Elbe bei km 585,0.
Oberflächennah gewonnene Werte im Zeitraum April 2000 bis März 2001.

Betrachtet man die Spannweite der ermittelten Messwerte, so erscheinen die Unterschiede in den Medianwerten als vernachlässigbar gering. Ein verbundener T-Test bei zweiseitiger Fragestellung zeigte lediglich bei dem Unterschied zwischen den Mittelwerten "links" und "rechts" eine geringe Signifikanz ($p=0,012$).

Auch der zunächst in's Auge fallende Trend – zunehmende PAK-Belastung von links nach rechts – erscheint als eher zufällig und nicht signifikant, wenn man die geringen Differenzen den starken Schwankungen in der jahreszeitlichen Entwicklung gegenüber stellt (Abb. 4.20).

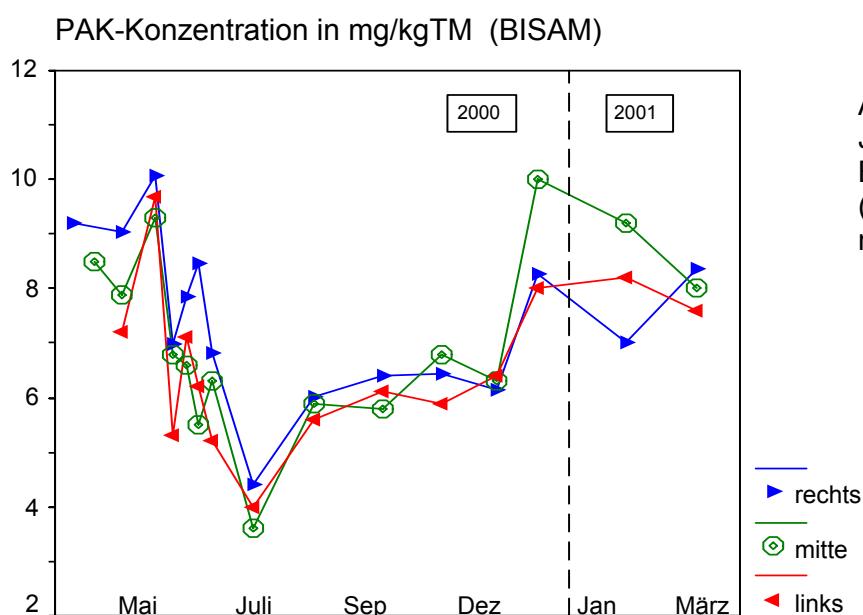


Abb. 4.20:
Jahresgang der PAK-Beladung des Schwebstoffes (Elbe km 585,0; oberflächennah Werte)

Ebenso wie bei den PAK-Konzentrationen sind an der betrachteten Messstelle auch bei den Parametern KGA, LOIN, Coc, N, S und Wassergehalt keine signifikanten horizontalen Gradienten feststellbar. Bei einer einmalig durchgeföhrten Querprofilmessung (28.03.2001, fünf oberflächennahe Punkte im Querprofil) waren die Umgebungsparameter O₂, Tw, pH und Leitfähigkeit ebenfalls äußerst homogen verteilt.

4.1.6.2 Vertikale Homogenität

Insgesamt drei Vielpunktmessungen (s. Kap. 3.4.2 und Kap. 4.1.4.3), durchgeföhr am 14.06, 10.08.2000 und 6.2.2001, dienten u.a. dem Aufdecken eventueller Unterschiede der PAK-Belastung von oberflächen- gegenüber sohlnahen Proben. Oberflächennahe Proben wurden aus einer Tiefe von ca. 1 m gezogen, sohlnahe Proben 40 bis 50 cm über Grund, jeweils als querschnittsgemittelte Mischproben. Das Ergebnis ist tabellarisch zusammengefasst:

Tab. 4.8: PAK-Konzentrationen in oberflächen- und sohlnahen Proben
($\Sigma 16\text{PAK}$ nach EPA, feste Proben in mg/kgTM, wässrige Proben in ng/l)

Datum	Probentyp	Schwebstoff (fest)	Gesamtprobe	Zentrifugat (wässrig)
6.6.2000	Oberflächen-Mischprobe	5,93	–	–
14.6.2000	sohlnahe Mischprobe	6,35	–	–
10.8.2000	Oberflächen-Mischprobe	4,34	306	31
10.8.2000	sohlnahe Mischprobe	4,69	245	24
5.2.2001	Oberflächen-Mischprobe	8,95	207	42
6.2.2001	sohlnahe Mischprobe	8,89	201	34

Die Messungen fanden bei Abflüssen zwischen 350 und 480 m³/s statt, d.h. in der Größenordnung des Medianabflusses, allerdings zu unterschiedlichen Jahreszeiten, woraus sich die Variationen in der partikulär gebundenen PAK-Belastung erklären (vergl. Kap.4.1.2.2). In Anbetracht dieser Variationen sind die vertikalen Unterschiede vernachlässigbar gering, so dass bei den festen Proben in keinem Fall von einer Schichtung gesprochen werden kann. Bei den wässrigen Proben ist eine leichte Tendenz zu einer höheren Belastung in oberen Schichten zu verzeichnen, durch die höheren analytischen Unsicherheiten bei wässrigen gegenüber festen Proben (s. Kapitel 3.3.4.2) relativiert sich diese Aussage jedoch wieder.

4.1.7 Frachten

4.1.7.1 Mathematische Methoden der Frachtberechnung

In Kapitel 5.2.1 des gemeinsamen Berichtsteils wird auf verschiedene Probleme der Frachtberechnung verwiesen. Ein Problem besteht in der Berechnungsmethode selbst, denn es existiert keine eindeutig vorgegebene, optimale mathematische Methode. So kamen an den Beispielen der Schwebstoff- und PAK-Frachten in Elbe und Weser sechs verschiedene Berechnungsmethoden zur Anwendung, die alle bereits früher vergleichend untersucht wurden [Steinebach, 1994; Keller et al., 1997; LAWA, 2002] bzw. von OSPAR empfohlen werden [INPUT, 2000b]. Für alle Methoden gelten die folgenden Voraussetzungen:

- Konzentration c als Stichprobe in mg/l, gemessen zu den Zeiten t_i , $i=1, \dots, N$;
- tägliche Messwerte der Abflussmenge Q in m³/s (Q_i , mit $i=1, \dots, 364$);
- Jahresfracht in g ; 1 Jahr entspricht 365 Tagen á 86400 s.

Im Folgenden werden die verwendeten Methoden vorgestellt:

Methode #1: Produkt der Mittelwerte

$$\text{Jahresfracht } F = \bar{c} * \bar{Q} * 365 * 86400 \text{ s}$$

Diese einfachste Näherung besteht in der Bildung des Produktes aus den Mittelwerten von c und Q . Durch die Multiplikation mit 365 Tagen und 86400 sec/Tag erscheint die Jahresfracht in der Einheit Gramm (g).

Methode #2: Mittelwert der Produkte

$$\text{Jahresfracht } F = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N c(t_i)Q(t_i) * 365 * 86400 \text{ s}$$

Bei dieser Methode wird jeder gemessene Konzentrationswert mit dem zur selben Zeit t_i gemessenen Abflusswert multipliziert und danach der Mittelwert aus diesen N Produkten gebildet.

Die zusätzliche Information über die täglich gemessenen Abflusswerte gehen bei den Methoden #1 und #2 verloren. Diesem Manko wird bei den folgenden Methoden #2a bis #5 auf verschiedene Art und Weise Rechnung getragen.

Methode #2a: wie #2, aber gewichtet mit dem "wahren" Jahresmittelwert von \bar{Q}

$$\text{Jahresfracht } F = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N c(t_i) \frac{Q(t_i)}{\bar{Q}} \bar{Q} * 365 * 86400 \text{ s}$$

Die zusätzliche Information über den "wahren", d.h. auf der Grundlage von 365 Tagesmittelwerten geschätzten Jahresabfluss $\bar{Q} = \left(\sum_{i=1}^{365} Q_i \right) / 365$ wird hier genutzt, indem durch

den Mittelwert der $Q(t_i)$ dividiert und mit \bar{Q} multipliziert wird. Diese Methode wird derzeit von OSPAR in den RID-Principles empfohlen [INPUT, 2000b].

Methode #3: lineare Interpolation

$$\text{Jahresfracht } F = \sum_{i=1}^{365} c_{\text{lin},i} Q_i * 86400s$$

Die fehlenden Konzentrationswerte werden durch lineare Interpolation geschätzt, so dass für jeden Tag das Produkt aus Konzentration und Abfluss gebildet werden kann.

Methode #4: Regression $c(t) = \tilde{c}(Q(t))$

$$\text{Jahresfracht } F = \sum_{i=1}^{365} \tilde{c}(Q_i) * Q_i * 86400s$$

Sofern eine Korrelation zwischen c und Q besteht, können tägliche c -Werte ($= \tilde{c}$) aus den täglichen Q -Messwerten berechnet werden. Eine empfohlene und den folgenden Rechnungen zu Grunde liegende Regressionsfunktion lautet [Keller et al., 1997]: $\tilde{c}(Q) = a_0 + a_1 \cdot \exp(-a_2 \cdot Q)$.

Methode #5: Regression $T(t) \equiv c(t) * Q(t) = \tilde{T}(Q(t))$

$$\text{Jahresfracht } F = \sum_{i=1}^{365} \tilde{T}(Q_i) * 86400s$$

Bei dieser Methode wird eine Regression zwischen dem Transport $T = c \cdot Q$ und dem Abfluss Q hergestellt: $T = a \cdot Q^b$. Die so berechneten, täglichen Transportraten in g/s werden über das gesamte Jahr aufsummiert. Die kumulative Summe liefert die geschätzte Jahresfracht in g.

Beide Regressionsmethoden (#4 und #5) haben den Nachteil, dass die zu den Probenahmezeitpunkten t_i gehörigen Abflüsse $Q(t_i)$ in der Regel nicht das gesamte Abflussspektrum des jeweiligen Jahres abdecken. Dies kann zu großen Fehlern bei der Auswertung der Regressionsfunktion im nicht abgedeckten Extrapolationsbereich führen.

Die Methoden #3-5 haben gegenüber den ersten drei Methoden den Vorteil, dass sie neben der Jahresfracht auch die täglichen Transportraten schätzen, die ohne weitere Umstände graphisch dargestellt werden können. Die Jahresfracht ergibt sich in diesen Fällen als kumulative Summe über die täglichen Transportraten.

4.1.7.2 Schwebstoff-Frachten

Die Schwebstofffrachten in der Elbe lagen – unabhängig von der verwendeten Berechnungsmethode – während des Untersuchungszeitraums von März 2000 bis März 2001 in der Größenordnung von 340 000 t pro Jahr (Abbildung 4.21). Bemerkenswert ist, dass selbst die grob vereinfachenden Methoden #1 und #2 hier vergleichbare Resultate liefern.

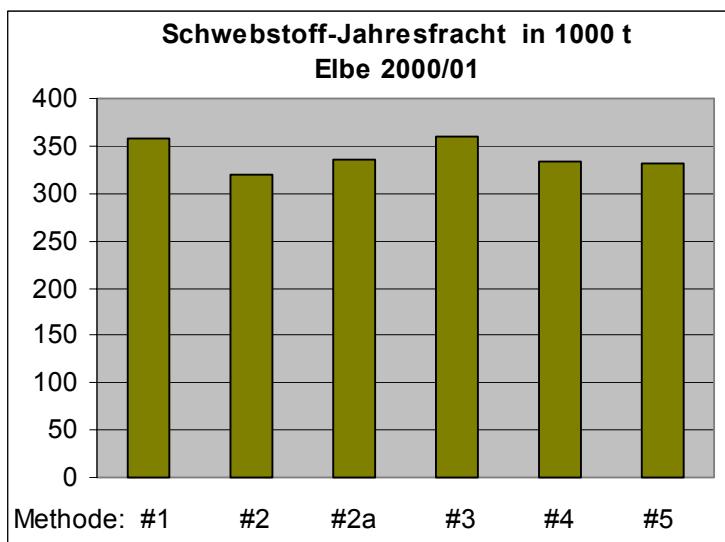


Abb. 4.21: Schwebstoff-Jahresfracht in der Elbe bei Geesthacht (km 585,0) im Untersuchungszeitraum 03/00 bis 03/01, berechnet mit sechs unterschiedlichen mathematischen Methoden.

Da die Schwebstofffracht von der Abflussmenge Q und der Schwebstoffkonzentration C_{ss} gesteuert wird, ist zu erwarten, dass die einzelnen Beiträge zur gesamten Jahresfracht im Jahresverlauf mit Q und C_{ss} variieren. Wie in Abbildung 4.22 zu sehen, lassen sich bei Berechnung mit den Methoden #3-5 diese "Einzelbeiträge" zur Jahresfracht als tägliche Transportraten graphisch darstellen.

So ist leicht zu erkennen, dass der Hauptanteil an der Jahresfracht von den Hochwassersituationen im Frühjahr 2000 herröhrt (zur Abflusssituation vergl. Abb. 4.16 in Kapitel 4.1.4.2).

Der Verlauf des Schwebstofftransports stellt sich in der Berechnung nach Methode #3 wesentlich differenzierter dar als nach den Methoden #4 und #5. Dies liegt daran, dass C_{ss} werktäglich gemessen wurde und die grüne Kurve im oberen Bild 4.22 im Wesentlichen auf Messwerten beruht, während sie in den unteren beiden Bildern als Ergebnis der Regression stark geglättet erscheint.

Die Regressionen selber sind äußerst schwach, siehe Abbildung 4.23.

C_{ss} ist mit $r^2=0,01$ nahezu gar nicht mit Q korreliert, die in der Abbildung angegebenen extremen Regressionskoeffizienten sind dementsprechend Artefakte der Berechnungssoftware (SPSS) und hängen zudem teilweise von den Anfangswerten ab. Die Regression von T auf Q

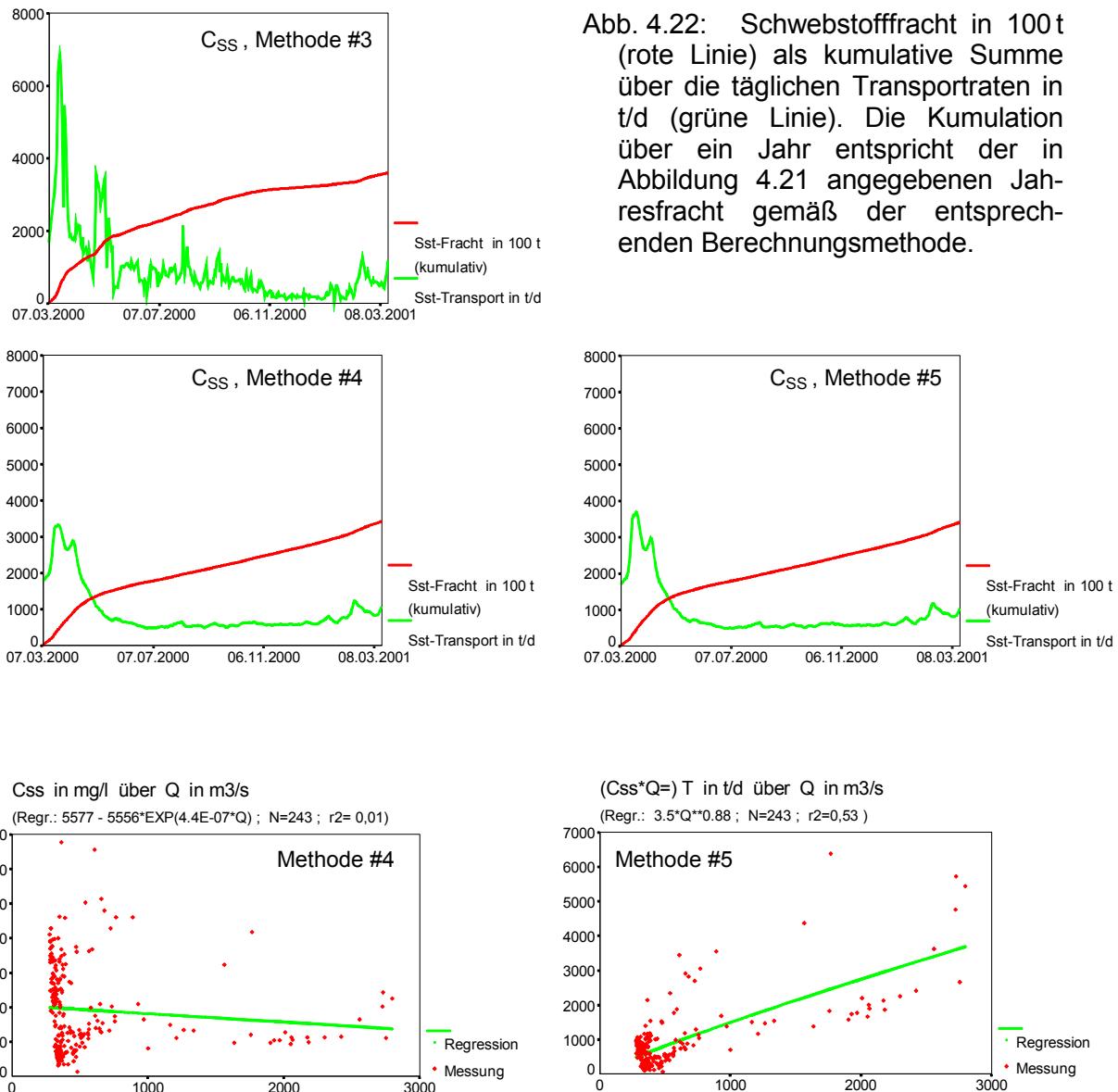


Abb. 4.23: Darstellung der Regressionen $C_{ss}(Q)$ und $T(Q)$, wobei $T=C_{ss} \cdot Q$ ist.
(s. Vorstellung der Methoden #4 und #5 in Kapitel 4.1.7.1).

sieht demgegenüber wesentlich besser aus ($r^2=0,53$), dies ist natürlich auf die implizit enthaltene Selbstkorrelation von $C_{ss} \cdot Q$ mit Q zurückzuführen.

Wie können auf der Basis solch schlechter Regressionen akzeptable Jahresfrachten geschätzt werden? Das liegt daran, dass durch die in Abbildung 4.23 gezeigten Regressionen jedem Wert von Q ein mittlerer Wert von C_{ss} (linkes Bild) bzw. des Transportes T (rechts) zugeordnet wird. Dadurch werden die Methoden #4 und #5 – bei nahezu waagerecht bzw. proportional zu Q verlaufenden Regressionslinien – vergleichbar den Methoden #1 und #2.

4.1.7.3 PAK-Frachten

Die PAK-Frachten in der Elbe werden nach Gesamtfracht, partikulär gebundener und gelöster Fracht differenziert angegeben. Die Berechnung der Gesamtfracht beruht auf Messungen des PAK-Gehaltes in der Gesamtprobe (DZ-Zulauf, $\Sigma 16PAK$) und erfolgt wiederum mit den Methoden #1 bis #5. Mit Ausnahme der Methode #2, die gegenüber den anderen Methoden ca. 20 % höhere Werte liefert, liegen die PAK-Frachten einheitlich bei ca. 4,5 t pro Jahr.

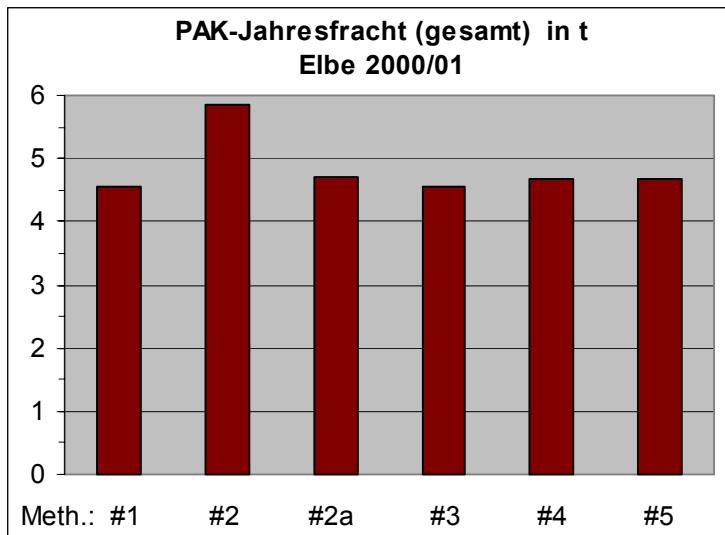


Abb. 4.24: Gesamt-PAK-Jahresfracht in der Elbe bei Geesthacht (km 585,0) im Untersuchungszeitraum 03/00 bis 03/01, berechnet mit sechs unterschiedlichen mathematischen Methoden.

In Abbildung 4.25 ist die zeitliche Entwicklung der täglichen PAK-Transportraten dargestellt. Wie schon bei der Schwebstofffracht, so ist auch hier die Abflussmenge Q als hauptsächlich steuernde Größe zu erkennen. Die mit Methode #3 berechneten Transportraten verlaufen ebenso glatt wie die auf den Regressionen beruhenden, denn anders als bei den Schwebstoffen existieren hier nur sieben PAK-Messwerte (zum Vergleich: Schwebstoff $N=243$) und dadurch wirkt die Methode der linearen Interpolation ebenso glättend wie die Regressionsmethoden.

Abbildung 4.26 zeigt die den Methoden #4 und #5 zu Grunde liegenden Regressionen. Dadurch, dass die PAK-Konzentrationen im Jahresverlauf nur relativ gering schwanken, ist die Regression von PAK_{total} auf Q sehr schlecht, die Regression von T auf Q hingegen wegen der oben erwähnten Selbstkorrelation sehr gut und der Exponent liegt mit 1,054 nahe bei eins. Das zeigt erneut, dass die Regressionsmethoden zwar akzeptable Ergebnisse liefern, die Regressionen selber allerdings nicht sehr gut begründet sind.

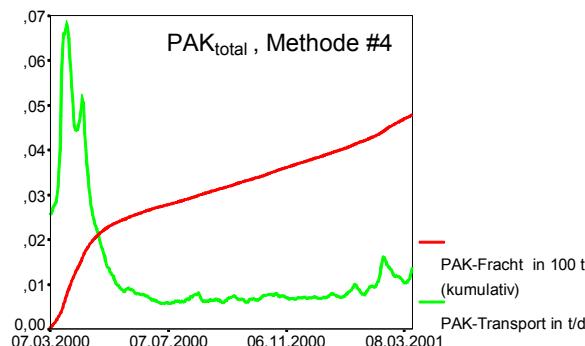
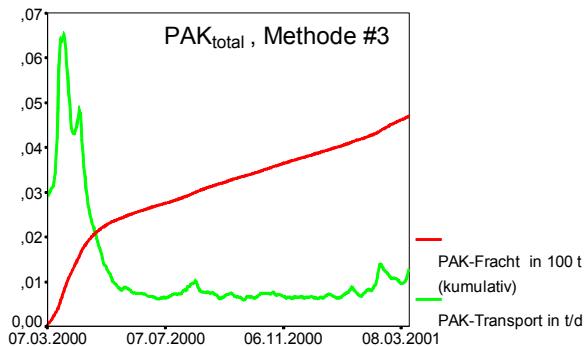


Abb. 4.25: Gesamt-PAK-Fracht in 100t (rote Linie) als kumulative Summe über die täglichen Transportraten in t/d (grüne Linie). Die Kumulation über ein Jahr entspricht der in Abbildung 4.24 angegebenen Jahresfracht gemäß der entsprechenden Berechnungsmethode.

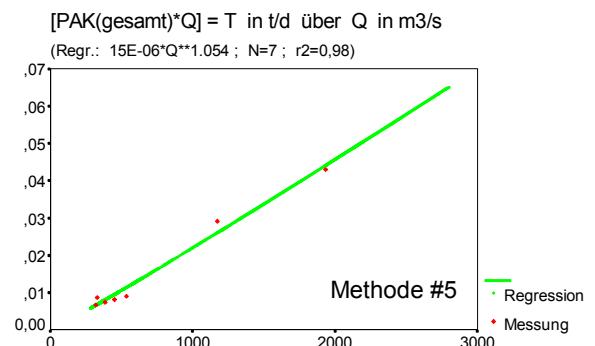
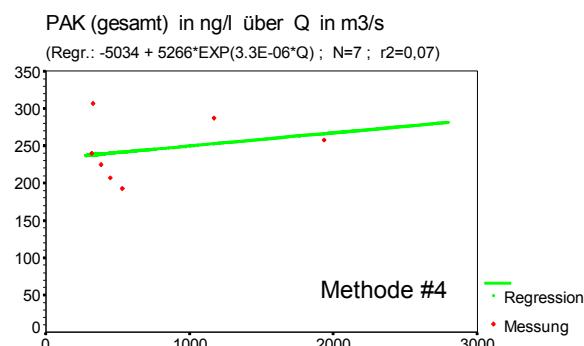
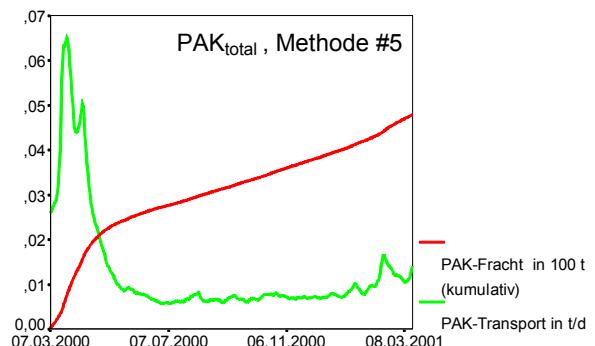


Abb. 4.26: Darstellung der Regressionen $PAK_{total}(Q)$ und $T(Q)$, wobei $T = PAK_{total} \cdot Q$ ist. (s. Vorstellung der Methoden #4 und #5 in Kapitel 4.1.7.1).

Bei den partikulär gebundenen PAKs schwanken die ermittelten Frachten ca. $\pm 15\%$ um einen mittleren Wert von 2,6 t pro Jahr, siehe Abbildung 4.27. Die Berechnung der Jahresfracht gestaltet sich in diesem Fall etwas schwieriger, da neben dem Abflusswert Q und der PAK-Beladung des Schwebstoffes (PAK_{SS}) auch die Schwebstoffkonzentration C_{SS} selbst mit einfließt. In sinngemäßer Übertragung der in Kapitel 4.1.7.1 vorgestellten Methoden wird deshalb zunächst die PAK-Konzentration in ng/l als Produkt aus PAK_{SS} (in mg/kgTM) und C_{SS} (in mg/l) berechnet.

Bei Methode #2a wird nun nicht mehr nur mit dem "wahren" Jahresmittelwert von Q gewichtet, sondern außerdem mit demjenigen der Schwebstoffkonzentration C_{SS}, da in der

Regel auch C_{SS} mit einer höheren Frequenz gemessen wird und diese Information ansonsten verloren ginge. Aus demselben Grund ist bei Anwendung der Methode #3 darauf zu achten, zuerst C_{SS} und PAK_{SS} linear zu interpolieren, und dann das Produkt dieser interpolierten Werte zu bilden.

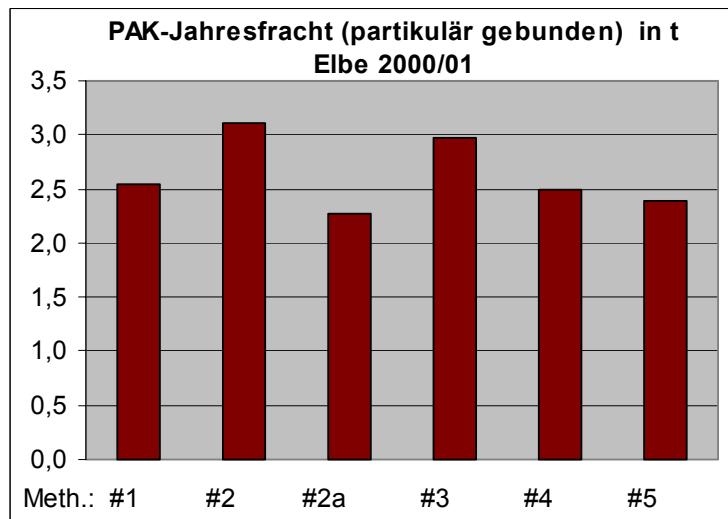


Abb. 4.27: Partikulär gebundene PAK-Jahresfracht in der Elbe bei Geesthacht (km 585,0) im Untersuchungszeitraum 03/00 bis 03/01, berechnet mit sechs unterschiedlichen mathematischen Methoden.

Die Jahresfracht als Resultat der kumulativen Summe über die täglichen partikulär gebundenen PAK-Transportraten ist in Abbildung 4.28 illustriert. Die Anwendung der auf nur wenigen PAK-Messwerten beruhenden Regression (Methoden #4 und #5) zieht eine Glättung nach sich, während auf Grund der höheren Messfrequenz für C_{SS} die Darstellung nach Methode #3 differenzierter ausfällt. Die Regressionen zu Methoden #4 und #5 sind in Abbildung 4.29 dargestellt.

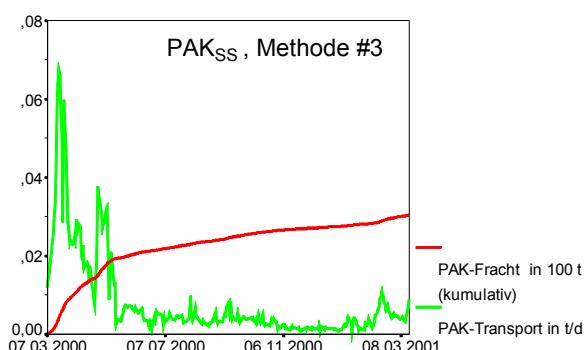
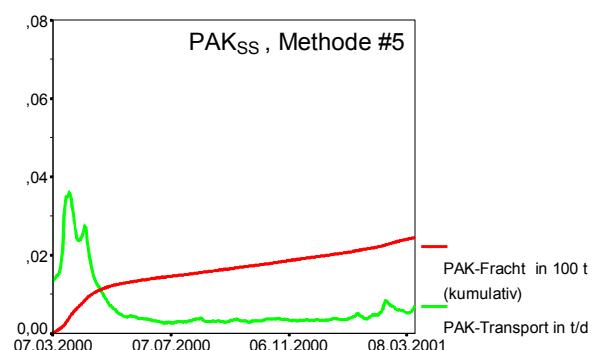
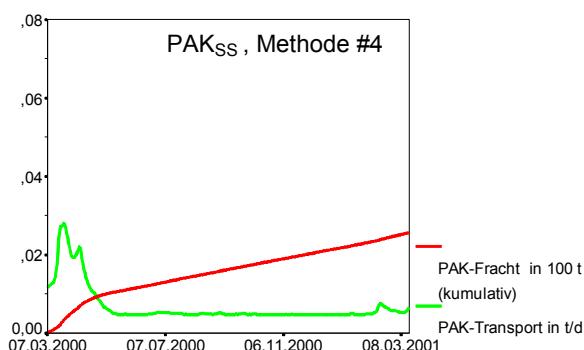


Abb. 4.28: Partikulär gebundene PAK-Fracht in 100 t (rote Linie) als kumulative Summe über die täglichen Transportraten in t/d (grüne Linie). Die Kumulation über ein Jahr entspricht der in Abbildung 4.27 angegebenen Jahresfracht gemäß der entsprechenden Berechnungsmethode.



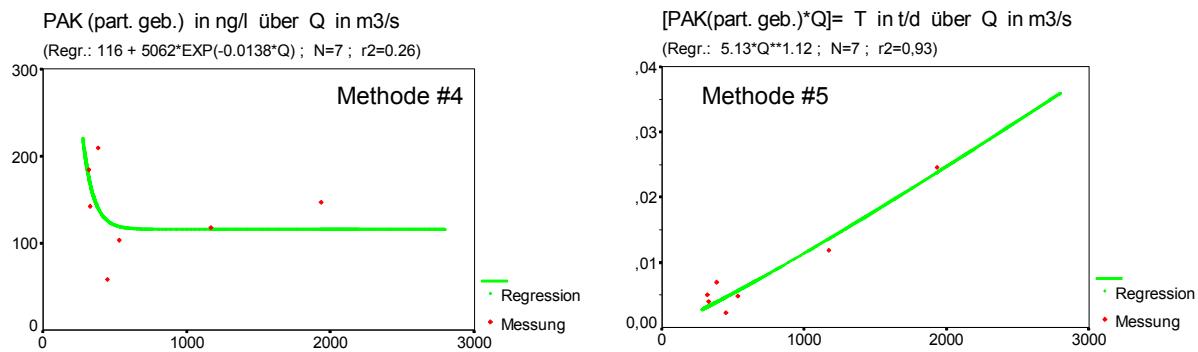


Abb. 4.29: Darstellung der Regressionen $PAK_{ss}(Q)$ und $T(Q)$, wobei $T=PAK_{ss} \cdot Q$ ist.
(s. Vorstellung der Methoden #4 und #5 in Kapitel 4.1.7.1).

Die gelöste PAK-Jahresfracht wurde im Untersuchungszeitraum in der Größenordnung von 0,72 t pro Jahr abgeschätzt. Wie schon bei der PAK-Gesamtfracht bildet auch hier bei der gelösten Fracht Methode #2 mit einem um ca. 25 % höheren Wert die einzige Ausnahme, alle anderen Methoden zeigen in etwa vergleichbare Resultate (Abbildung 4.30).

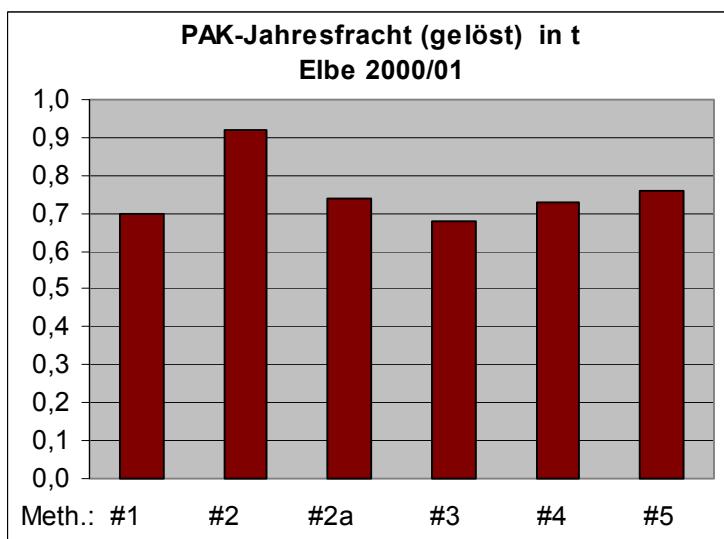


Abb. 4.30: Gelöste PAK-Jahresfracht in der Elbe bei Geesthacht (km 585,0) im Untersuchungszeitraum 03/00 bis 03/01, berechnet mit sechs unterschiedlichen mathematischen Methoden.

Abschließend seien auch für die gelösten PAKs die täglichen Transportraten (Abbildung 4.31) und die Regressionen für die Methoden #4 und #5 (Abbildung 4.32) angegeben.

Auch am Beispiel der gelösten Fracht ist die Abflussmenge Q als hauptsächlich steuernde Größe zu erkennen (vergl. Abb. 4.31 mit Abb. 4.16 in Kapitel 4.1.4.2). Die mit Methode #3 berechneten Transportraten verlaufen ebenso glatt wie die auf den Regressionen beruhenden, denn es existieren nur sieben Messwerte der gelösten PAK-Konzentrationen, und dadurch wirkt die Methode der linearen Interpolation ebenso glättend wie die Regressionsmethoden.

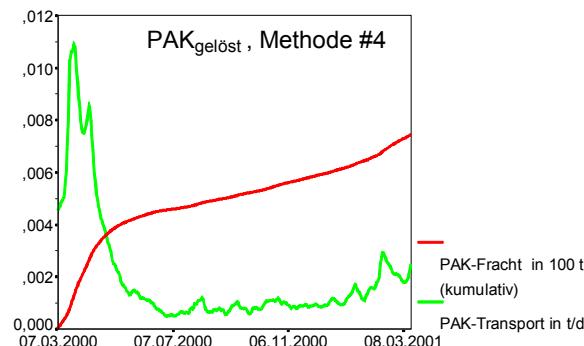
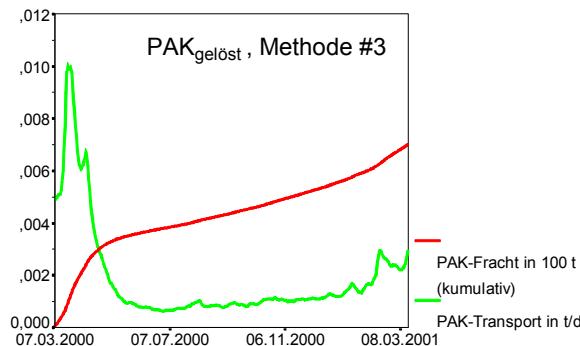


Abb. 4.31: Gelöste PAK-Fracht in 100 t (rote Linie) als kumulative Summe über die täglichen Transportraten in t/d (grüne Linie). Die Kumulation über ein Jahr entspricht der in Abbildung 4.30 angegebenen Jahresfracht gemäß der entsprechenden Berechnungsmethode.

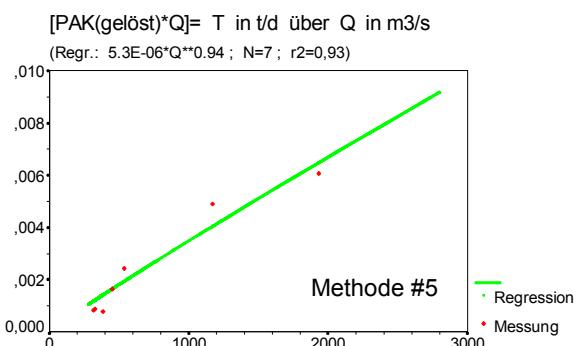
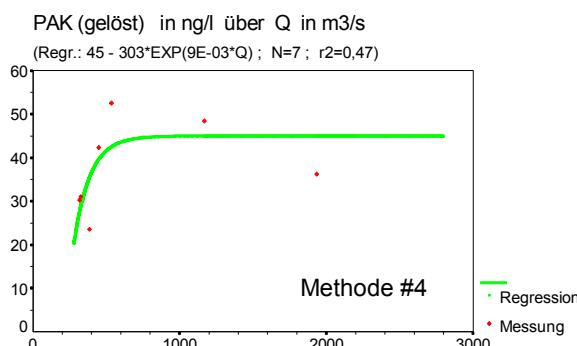
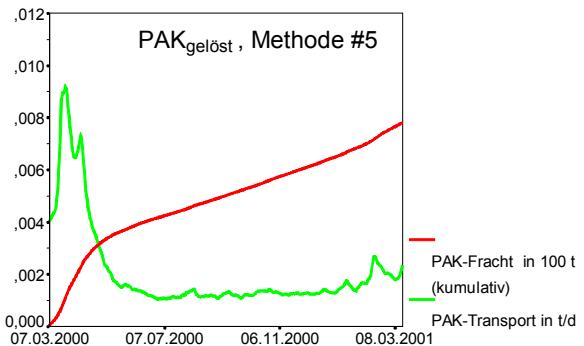


Abb. 4.32: Darstellung der Regressionen $\text{PAK}_{\text{gelöst}}(Q)$ und $T(Q)$, wobei $T = \text{PAK}_{\text{gelöst}} \cdot Q$ ist. (s. Vorstellung der Methoden #4 und #5 in Kapitel 4.1.7.1).

Die Bilanz (partikulär gebunden + gelöst = gesamt) geht bei den vorgestellten PAK-Fracht-betrachtungen für die Elbe nicht ganz auf. Als Gesamt-Jahresfracht wurden ca. 1,2 t (entsprechend 35 %) mehr ermittelt als der Summe aus partikulärer und gelöster PAK-Fracht entspräche (4,5 t gegenüber 2,6 t + 0,72 t = 3,32 t). Der Grund dafür ist in den Messungenauigkeiten zu suchen, angefangen bei der Probenahme über die Probenaufbereitung bis zur Analyse. Dabei stellen sich die wässrigen Proben problematischer dar als die festen: Die Repräsentativität der Probenahme ist am besten bei den Feststoffproben gewährleistet (großer Probendurchsatz), die Probenaufbereitung ist für die Gesamtprobe am schwierigsten (siehe

Kapitel 3.3.4.2), und die Analyse stößt als erstes bei den gelösten Proben wegen der geringen Gehalte an ihre Grenzen.

In Anbetracht der vielen möglichen Fehlerquellen sind Abweichungen von 35 % allerdings als akzeptabel zu bezeichnen.

Bei jedem der vier Parameter: C_{SS} , PAK_{total} , PAK_{SS} und $PAK_{gelöst}$ kamen alle sechs mathematischen Methoden der Frachtberechnung vergleichend zur Anwendung. Eine abschließende Bewertung der verwendeten Berechnungsmethoden wird erst nach der Auswertung der Weserdaten in Kapitel 4.2.6.4 vorgenommen.

4.2 Weser

4.2.1 Mittelwerte der erfassten Pflichtparameter

Die in der Tabelle 4.9 angegebenen Mittelwerte und Schwankungsbreiten geben einen ersten Überblick über die Größenordnung der Pflichtparameter (s. Kap. 3.1) im Untersuchungsgebiet Weser bei Bremen/ Hemelingen. Im Vergleich zur Elbe zeigt die Weser im Mittel halb so große Abfluss- und Naphthalinwerte, der Feinkornanteil ist in etwa gleich groß, und die Parameter C_{ss} , C_{oc} , und $\sum 16PAK_{ss}$ weisen etwa 75 - 85 % der Elbewerte auf (zur Elbe vergl. Kap. 4.1.1).

Tabelle 4.9: Medianwert und Streuungsmaße der Pflichtparameter, Weser 359,9 km

	Minimum	1. Quartil	Median	3. Quartil	Maximum	N
Q in m ³ /s	127	155	182	304	858	365
C_{ss} in g/m ³	1,7	8,3	12,0	17,4	120	241
C_{oc} in %	4,3	5,1	5,5	6,1	10,4	15
< 63 µm in %	44	72	77	82	91	15
$\sum 16PAK_{ss}$ in mg/kg	4,2	5,4	5,8	6,2	6,5	14
NAPHT _{gesamt} in ng/l	24	26	34	41	57	15

4.2.2 Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs)

4.2.2.1 Medianwerte der Konzentrationen

Die Medianwerte und Schwankungsparameter der gesamten, partikulär gebundenen und gelösten Konzentrationen der Summe der 16 PAKs nach EPA ($\sum 16PAK$) sind in den Abbildungen 4.33 und 4.34 als Box-and-Whiskers-Plot dargestellt.

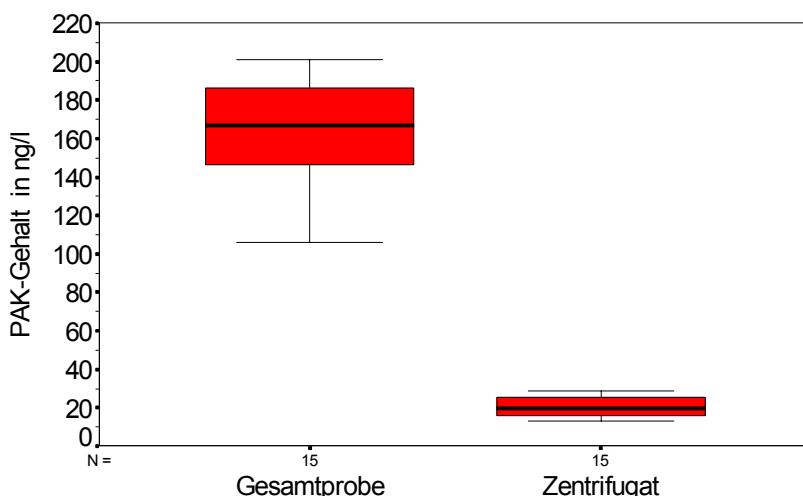


Abb. 4.33: PAK-Gehalte in der Gesamtprobe und im Zentrifugat.
In der Gesamtprobe liegt der Medianwert mit 167 ng/l etwa acht mal höher als im Zentrifugat (20 ng/l).

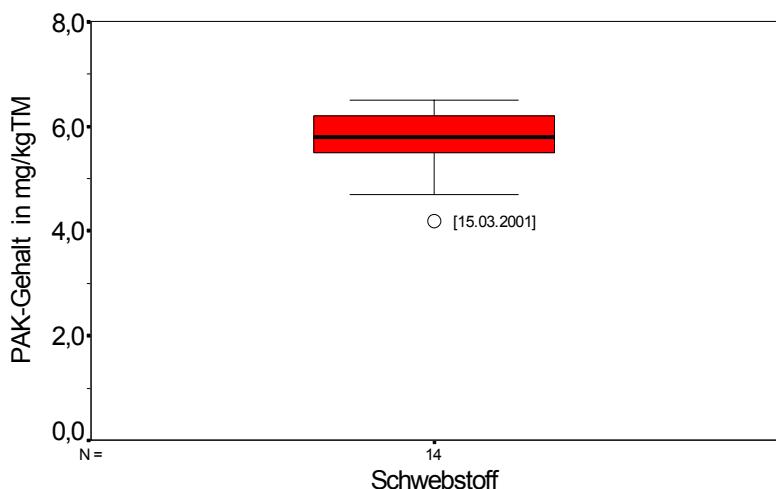


Abb. 4.34: PAK-Gehalte im Schwebstoff.
Der Medianwert liegt bei 5,8 mg/kg.
Der Ausreißer entstammt der oberflächennahen Mischprobe vom 15.03.2001.

In die Darstellung fließen alle mit der Durchflusszentrifuge (DZ) gewonnenen Proben ein, differenziert nach Gesamtprobe, Zentrifugat und Schwebstoff.

4.2.2.2 Saisonalität

Grundlage für die Darstellung der Saisonalität in den PAK-Konzentrationen sind alle mit der DZ gewonnenen Oberflächenmischproben. Die Abbildungen 4.35-37 zeigen die jahreszeitliche Entwicklung der Gesamt-, gelösten und partikulär gebundenen Konzentrationen.

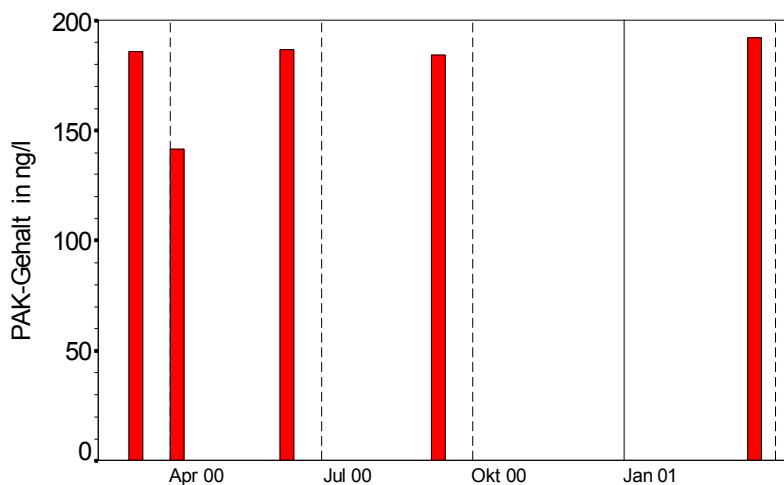


Abb. 4.35: PAK-Konzentration in der Gesamtprobe im Jahresgang (PAK_{total}).
Aus den gemessenen Daten ist keine Saisonalität ablesbar.

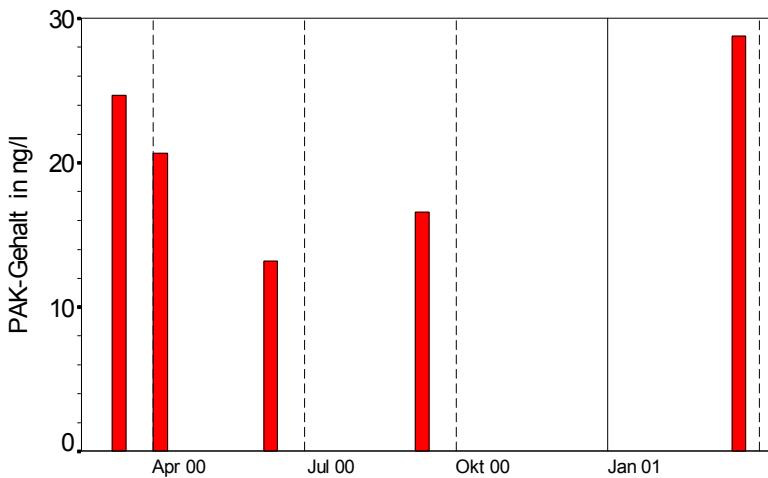


Abb. 4.36: PAK-Konzentration im Zentrifugat im Jahresgang (PAK_{gelöst}).
Es ist eine Saisonalität erkennbar, mit niedrigeren Konzentrationen im Sommer und höheren Werten im Winter.

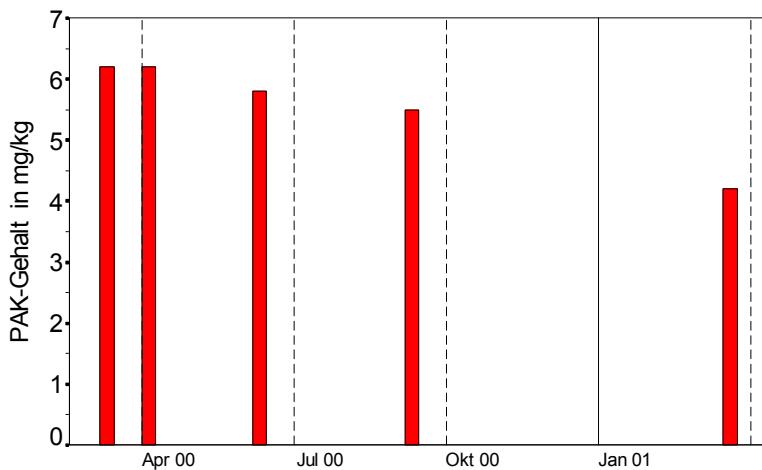


Abb. 4.37: PAK-Konzentration im Schwebstoff im Jahresgang (PAK_{SS}). Eine Saisonalität ist nicht erkennbar, eher eine abnehmende Tendenz, die jedoch aufgrund der Kürze des Untersuchungszeitraums nur schwach untermauert ist.

Eine deutliche Saisonalität ist – ebenso wie an der Elbe – nur im Zentrifugat zu erkennen (gelöste PAK-Konzentration). Die Gesamtprobe zeigt relativ konstante Werte um 180 ng/l, bei den schwebstoffgebundenen Konzentrationen ist ein abfallender Trend zu verzeichnen. Zur Untermauerung dieses Trends wären allerdings kontinuierlich sammelnde Geräte wie z.B. der BISAM oder das Sedimentationsbecken nötig, oder aber eine höhere Probenahmefrequenz mit der DZ. Auf Grund der geringen Anzahl an Messwerten ist so eher von einem scheinbaren Trend auszugehen, denn betrachtet man z.B. nur die ersten vier Werte bis Oktober 2000, könnte man auch eine Saisonalität mit Minimum im Sommer erwarten (vergl. Kapitel 4.1.2.2), und die PAK-Konzentrationen im Schwebstoff vom rechten und linken Ufer sind am 15. März 2001 mit 4,7 bzw. 6,0 mg/kgTM beide höher als der hier dargestellt Mischprobenwert mit 4,2 mg/kgTM (vergl. dazu auch Kapitel 4.2.5).

4.2.2.3 *Muster*

4.2.2.3.1 PAK-Muster in der Weser

Die Abbildungen 4.38-40 zeigen mittlere Muster der Gesamt-, gelösten und Feststoffproben als Säulendiagramme unter Angabe der Streuung (Interquartilbereich). Es fließen wiederum alle mit der DZ gewonnenen Werte ein.

Auch hier zeigt sich Naphthalin als stärkste Fraktion in den wässrigen Proben (gesamt und gelöst) und Fluoranthen und Pyren im Schwebstoff.

Ebenso wie an der Elbe ist auch hier die Verschiebung in den Mustern beim Übergang von der Gesamtprobe zu den Schwebstoffen bzw. zum Zentrifugat deutlich zu erkennen: Die niedriger kondensierten Verbindungen (NAPH-PHEN) liegen eher gelöst vor (Zentrifugat), während die höher kondensierten, schwerlöslichen Verbindungen sich stärker an den Schwebstoff binden.

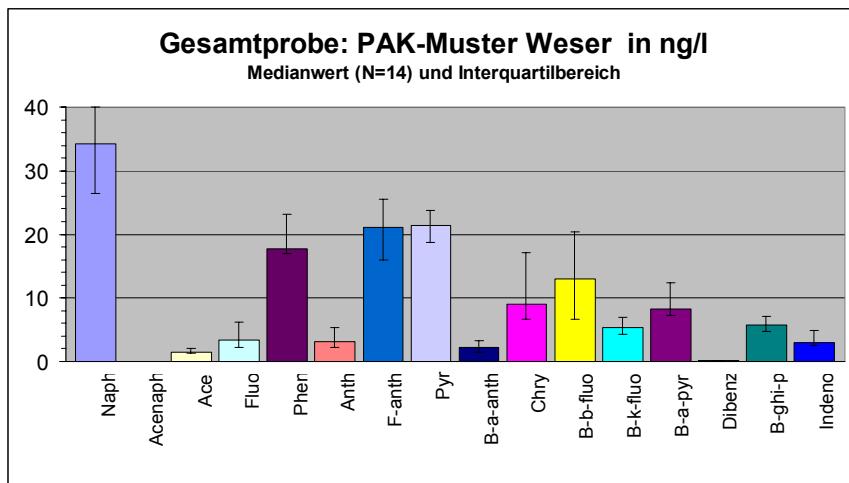


Abb. 4.38:
Mittleres PAK-Muster
der 14 Gesamtproben
(Zentrifugen-Zulauf im
Untersuchungszeitraum
03/00-03/01,
Weser km 359,9).

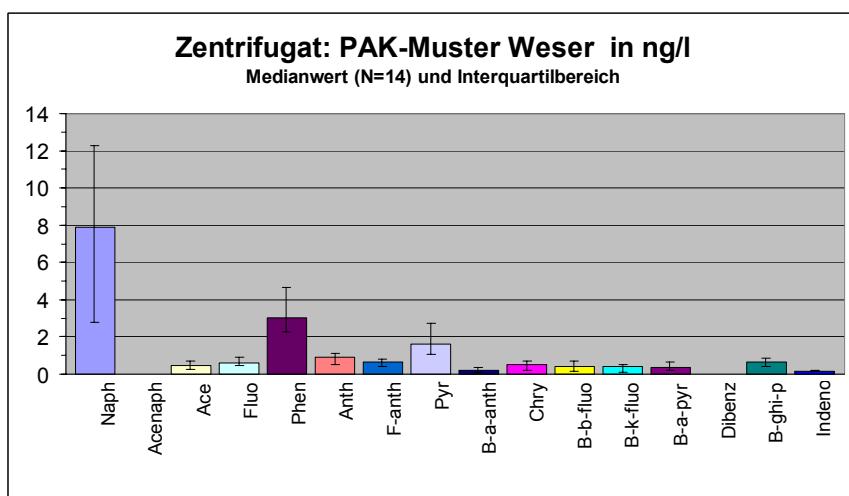


Abb. 4.39:
Mittleres PAK-Muster
der 14 Zentrifugate
(Zentrifugen-Ablauf im
Untersuchungszeitraum
03/00-03/01,
Weser km 359,9).

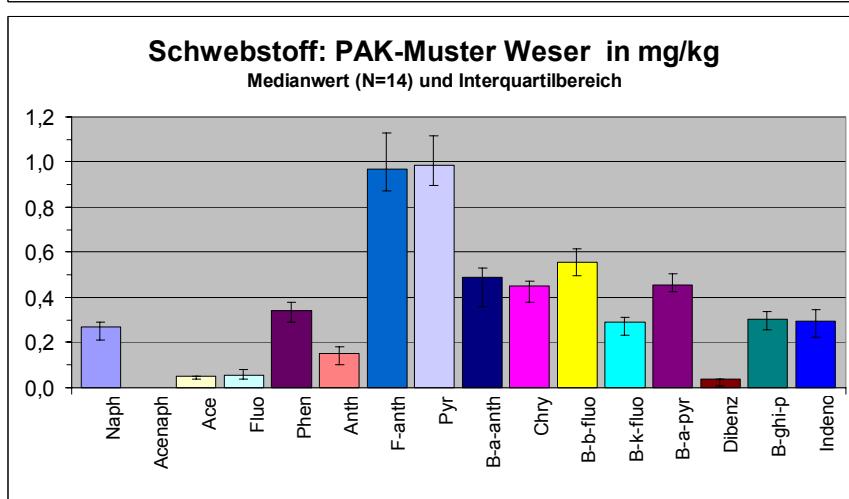


Abb. 4.40:
Mittleres PAK-Muster
der 14 Schwebstoff-
proben (Zentrifugen-
rückstand im Unter-
suchungszeitraum
03/00-03/01,
Weser km 359,9).

4.2.2.3.2 Direkter Vergleich der PAK-Muster in Elbe und Weser

Die direkte Gegenüberstellung in Abbildung 4.41 bietet eine gute Vergleichsmöglichkeit der PAK-Muster in Elbe und Weser.

Auffallend ist die Ähnlichkeit der Muster, die sich in allen drei Kompartimenten zeigt. Dabei weist die Elbe bei den wässrigen Proben (gesamt und gelöst) im Mittel ca. 1,5-fach höhere Werte auf, mit Ausnahme des Naphthalin, welches in der Elbe doppelt so hoch konzentriert ist wie in der Weser.

Beim Schwebstoff ist das Verhältnis nicht ganz so groß (im Mittel 1,1-fach höhere Werte in der Elbe), und teilweise kehrt es sich sogar um: Acenaphthen, Benzo[a]anthracen, Benzo[b]-fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Dibenzo[ah]anthracen, Benzo[ghi]perylen und Indeno[1,2,3-cd]pyren sind die Verbindungen, die in der Weser stärker vertreten sind als in der Elbe.

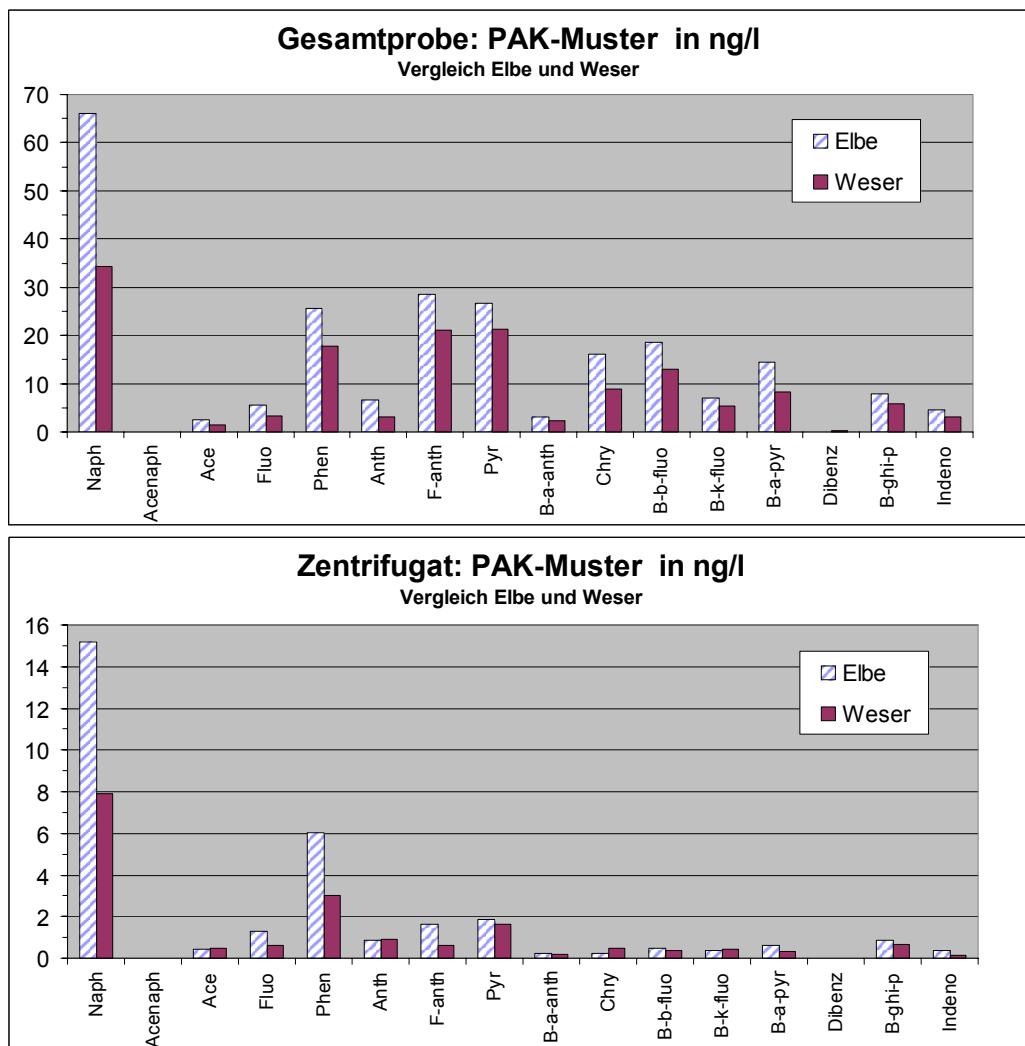


Abb. 4.41a: Direkter Vergleich der PAK-Muster an Elbe und Weser in der Gesamtprobe und im Zentrifugat (Forts. auf nächster Seite).

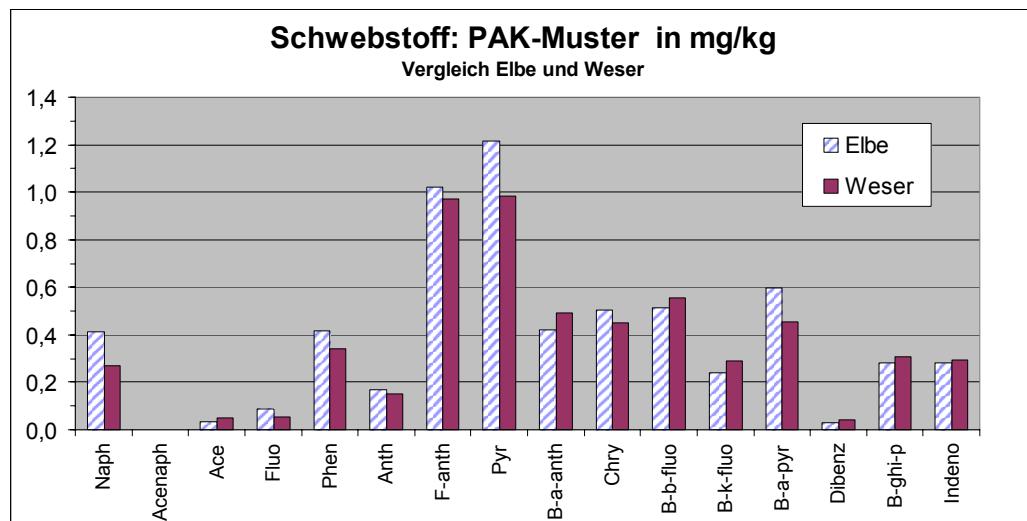


Abb. 4.41b: Direkter Vergleich der PAK-Muster an Elbe und Weser im Schwebstoff.

4.2.2.4 Verteilungskoeffizienten

Die Verteilung der PAKs in der Weser auf die feste und die gelöste Phase ist anhand der partikulären Fraktion (PF-Wert) und des K_D -Wertes für die Summe der 16 PAKs nach EPA und differenziert nach der Summe der niedriger und höher kondensierten PAKs bereits im Zusammenhang mit den Elbedaten in Kap. 4.1.2.4 diskutiert worden, siehe dort.

4.2.3 Schwebstoffkonzentration (C_{SS})

4.2.3.1 Medianwert der Konzentration

Im Zeitraum zwischen dem 8. März 2000 und dem 16. März 2001 wurde an 241 Werktagen die Schwebstoffkonzentration C_{SS} oberflächennah im bei Weser-km 361,6 gemessen. Die Probenahme erfolgte durch die Mitarbeiter des ABz Habenhausen (WSA Bremen). Die Verteilung der Messwerte ist in Abbildung 4.42 dargestellt.

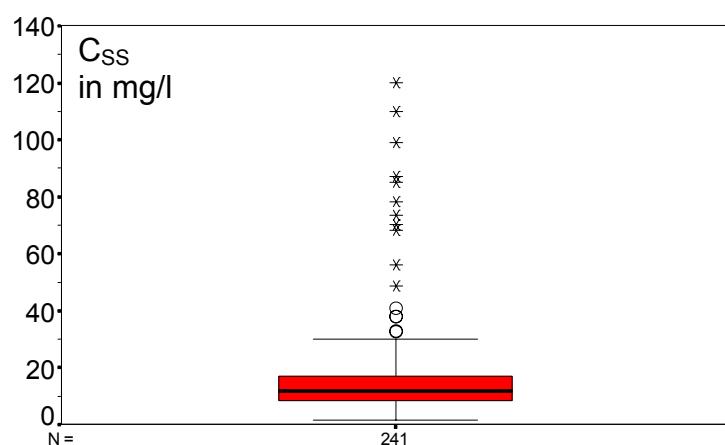


Abb. 4.42: Verteilung der C_{SS} -Werte in der Weser, km 361,6. Werktägliche Messungen im Zeitraum 03/00 bis 03/01. Box-and-Whiskers-Plot mit fünf Ausreißern und 11 Extremwerten (zur Definition siehe Kapitel 4.1.2.1).

Der Medianwert liegt bei 12 mg/l, das arithmetische Mittel (nicht eingezeichnet) beträgt 16,1 mg/l. Auffallend ist die starke Dynamik in der Entwicklung der Schwebstoff-Konzentration, die sich in der hohen Anzahl der Ausreißer und Extremwerte äußert. Zwei Ausreißer stammen vom Dezember 2000, alle anderen Ausreißer und Extremwerte aus der Zeit von Januar bis Februar 2001 (vergl. Abb. 4.43).

4.2.3.2 Saisonalität

Dem Jahresgang der Schwebstoffkonzentration ist in Abbildung 4.43 die zeitliche Entwicklung des Abflusses Q und der Chlorophyll-*a*-Konzentration gegenübergestellt. Die in der Regel vierzehntägigen Chl-*a*-Daten wurden freundlicherweise vom Bremer Senat für Bau und Umwelt zur Verfügung gestellt, die Abflussdaten vom WSA Verden.

Die Nachweisgrenze (LOD) für die Chl-*a*-Bestimmung liegt bei 10 µg/l, in den Fällen, in denen die Bestimmungsgrenze unterschritten wurde, ist der halbe Wert von LOD in die Graphik eingetragen.

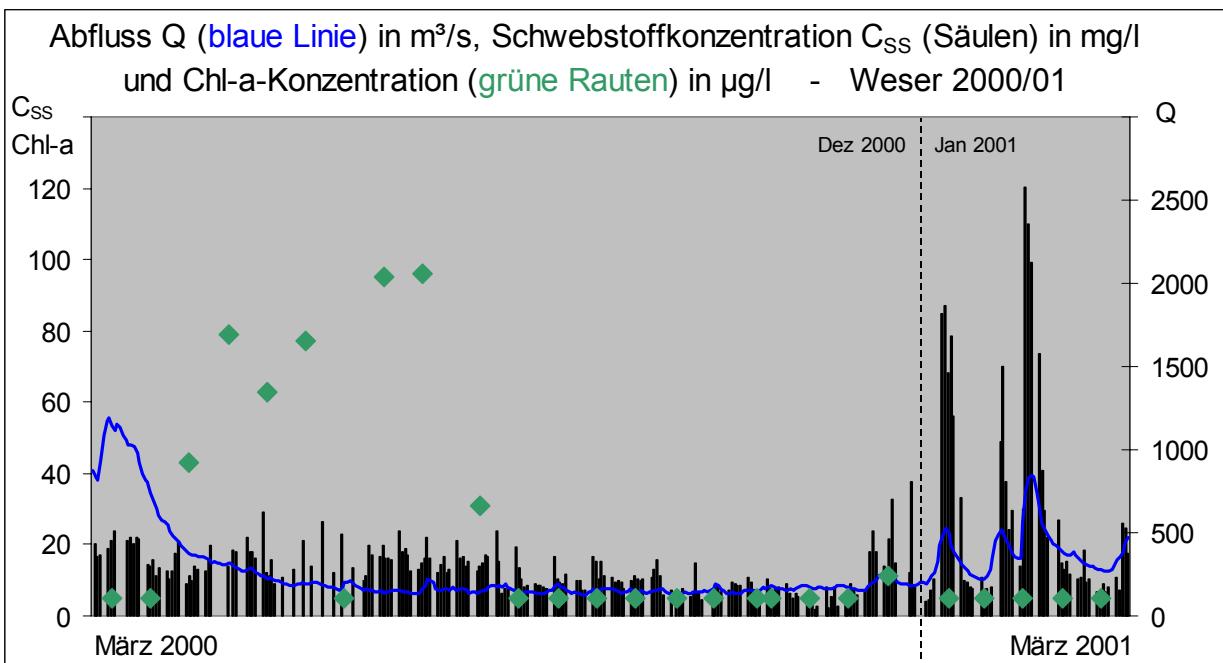


Abb. 4.43: Zeitliche Entwicklung von C_{ss} , Q und Chl-a im Zeitraum 03/00 bis 03/01.

Im Gegensatz zur Elbe spielt die Phytoplanktodynamik in der Weser eine nur untergeordnete Rolle. Zwar finden sich mit 100 µg/l durchaus mit der Elbe vergleichbare Konzentrationen, die allerdings nur in den Monaten April bis Juli gemessen werden. Im Rest des Jahres liegen die Werte fast ausschließlich unterhalb der Nachweisgrenze, d.h. anders als in der Elbe findet eine zweite Algenblüte im Sommer hier nicht statt.

Betrachtet man die Schwebstoffspitzen im Januar und Februar 2001, die schon als Folge eines nur geringen Anstiegs der Abflussmenge Q extreme Werte annehmen, so wird deutlich, dass die Schwebstoffdynamik in der Weser im Wesentlichen durch das Abflussregime und kaum durch biologische Prozesse (Phytoplanktodynamik) gesteuert wird.

4.2.4 Korrelationsanalyse

4.2.4.1 Bivariate Korrelationen

Entsprechend der in Kap. 4.1.5.1 vorgestellten Auswertung der Elbe-Daten werden auch für die Weser die folgenden Parameter paarweise miteinander korreliert: Q , C_{ss} , $KGa(<63\mu m)$, Produkt aus C_{ss} und $KGa(<63\mu m)$, Trübung, Chl- a , C_{oc} , $\sum 16PAK$ (total), $\sum 16PAK$ (gelöst), $\sum 16PAK$ (partikulär in mg/kg) und $\sum 16PAK$ (partikulär in ng/l).

Es sollen wiederum diejenigen Parameter als deutlich korreliert bezeichnet werden, deren Signifikanzniveau $p < 0,005$ und $|r| > 0,5$ ist. Definitiv nicht korreliert sind Parameter mit $p > 0,5$, bei allen anderen Ergebnissen wird keine eindeutige Aussage getroffen.

Anders als bei der Elbe zeigten sich bei der Weser nur sehr wenig deutliche Korrelationen. Sie beschränkten sich auf den Zusammenhang zwischen Q , C_{ss} und Trübung und sind in Tabelle 4.10 als Matrix zusammengestellt. Dabei bedeuten r : Pearson Korrelationskoeffizient, (N) : Anzahl der Messwerte und p : Signifikanzniveau bei zweiseitiger Fragestellung.

Der lineare Zusammenhang zwischen C_{ss} und Trübung fällt an der Weser ähnlich aus wie an der Elbe, die Korrelationen mit den Abflusswerten Q sind hingegen stärker ausgeprägt.

Alle anderen Parameter zeigen keinerlei deutliche Korrelationen und sind deshalb in der Tabelle nicht aufgeführt. Insbesondere ist Chl- a definitiv nicht mit C_{ss} korreliert ($r=0,07$; $N=26$; $p=0,75$), so dass das Schwebstoffregime der Weser als überwiegend hydraulisch dominiert bezeichnet werden kann. Eine Ursache hierfür liegt sicherlich in den durch den hohen Salzgehalt bedingten, für das Potamoplankton ungünstigen Umweltbedingungen. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Beobachtung, dass an der Weser weder die PAK-Konzentration im Schwebstoff noch die Schwebstoffkonzentration selbst eine ausgeprägte Saisonalität zeigten.

Tab. 4.10: Korrelationsmatrix; siehe nebenstehenden Text

r (N)	C_{ss}	Trübung
p		
Q	0,4547 (242) 0,000	0,7879 (209) 0,000
C_{ss}	1 (242) –	0,7514 (132) 0,000

Unter den PAK-relevanten Parametern ist keiner deutlich korreliert. An der Elbe zeigten zumindest die partikulär gebundenen PAK-Komponenten eine Korrelation (mit Q bzw. dem Produkt aus C_{SS} und $KGA(<63\mu m)$). Um den Vergleich mit den Elbe-Daten zu erleichtern, ist in Tab. 4.11 der entsprechende Ausschnitt aus der Korrelationsmatrix wiedergegeben.

Tab. 4.11:
PAK-relevante
Korrelationen

	r (N) p	Q	C_{SS}	$KGA(<63\mu m)$ * C_{SS}	Trübung	Chl-a	C_{OC}
$\sum 16PAK$ (partikulär in mg/kg)	0,4902 (005) 0,402	0,3190 (005) 0,601	-0,3039 (005) 0,619	0,2109 (003) 0,865	- (002) -	-0,2947 (005) 0,630	
$\sum 16PAK$ (partikulär in ng/l)	0,8477 (005) 0,070	0,8846 (005) 0,046	0,7792 (005) 0,120	0,8070 (003) 0,402	- (002) -	-0,8341 (005) 0,079	

Die sehr kleinen Signifikanzen (große p-Werte) röhren sicherlich von der geringen Anzahl der Messwerte her. Dennoch lässt sich feststellen, dass die Korrelationen mit $\sum 16PAK$ (partikulär in ng/l) durchweg stärker sind als diejenigen mit $\sum 16PAK$ (partikulär in mg/kg). Das bedeutet, dass die Parameter Q, C_{SS} , Produkt aus C_{SS} und $KGA(<63\mu m)$, Trübung und C_{OC} hinsichtlich der PAK-Belastung an der Weser eher mit der Quantität als mit der Qualität der Schwebstoffe korreliert sind. Dieser Effekt war an der Elbe nicht so deutlich erkennbar.

4.2.4.2 Kreuzkorrelation zwischen Q und C_{SS}

Lässt man die abfallende Hochwasserflanke und die Zeiten erhöhter Chl-a-Konzentrationen mit dem in Kap. 4.1.5.2 für die Elbe angeführten Argument außer Acht, so erhöht sich die lineare Korrelation zwischen Q und C_{SS} auf $r=0,817$ bei $N=158$ und $p<0,0005$.

Das Ergebnis der auf dieser Datenbasis (Aug 2000 - Mrz 2001) durchgeführten Kreuzkorrelation ist in Abb. 4.44 graphisch illustriert.

Es zeigt sich eine nahezu symmetrische Verteilung, so dass man – ähnlich wie an der Elbe – davon ausgehen kann, dass C_{SS} auf Variationen in Q in der zeitlichen Größenordnung von wenigen Stunden reagiert.

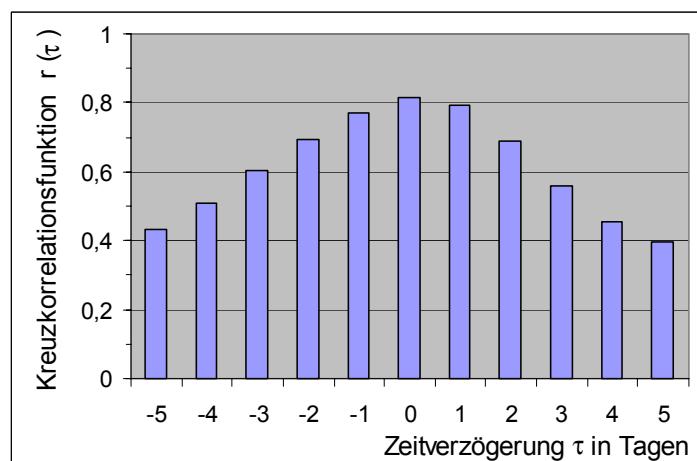


Abb. 4.44: Kreuzkorrelation zwischen Q und C_{SS}
(Aug 2000 - Mrz 2001)

4.2.5 Homogenitätsuntersuchungen

Zur Prüfung auf horizontale Homogenität werden die PAK-Gehalte im Schwebstoff aus den DZ-Proben herangezogen. Mit der DZ wurden oberflächennahe Proben vom linken und vom rechten Ufer sowie Oberflächenmischproben gewonnen. Die statistische Verteilung dieser Werte ist als Box-and-Whiskers-Plot in Abb. 4.45 dargestellt.

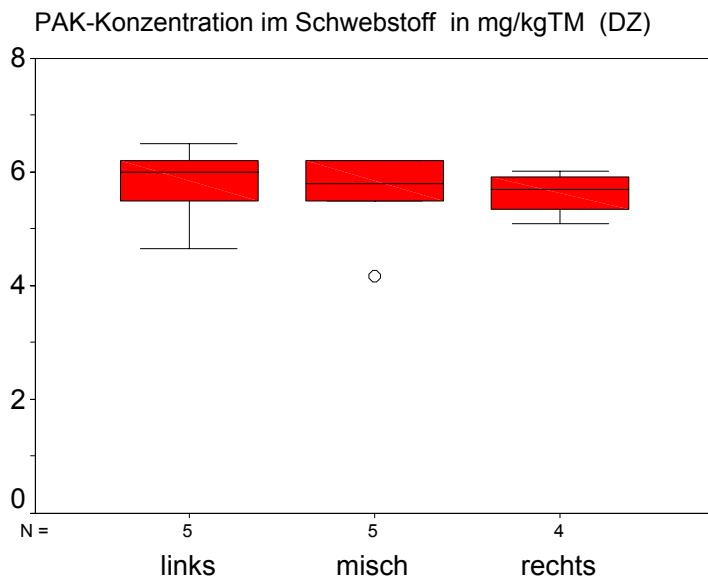


Abb. 4.45:
Räumliche Verteilung der PAK-Beladung des Schwebstoffes über den Querschnitt der Weser bei km 359,9. Oberflächennah gewonnene Werte im Zeitraum April 2000 bis März 2001. ("misch" bedeutet eine oberflächennahe Mischprobe.)

Aus den vorhandenen Werten ergibt sich kein Hinweis auf horizontale Unterschiede in der PAK-Beladung der Schwebstoffe. Die Medianwerte liegen bei 6,0 (links), 5,8 (misch) und 5,7 mg/kgTM (rechts).

Der Ausreißer in der Mischprobe ($PAK_{SS}=4,17 \text{ mg/kgTM}$) stammt vom 15. März 2002. Bei der Betrachtung der Saisonalität in Kapitel 4.2.2.2 war er verantwortlich für den scheinbar abnehmenden zeitlichen Trend.

Auch anhand der Darstellung der jahreszeitlichen Entwicklung (Abb. 4.46) wird deutlich, dass die Rangfolge der PAK-Belastung zwischen dem rechten und linken Ufer unregelmäßig schwankt. Dasselbe gilt für die wässrigen PAK-Konzentrationen (Abb. 4.47).

Ebenso wie bei den PAK-Konzentrationen sind an der betrachteten Messstelle auch bei den Parametern KGA, LOIN, Coc, N, S und Wassergehalt keine signifikanten horizontalen Gradienten feststellbar. Bei einer einmalig durchgeführten Querprofilmessung (15.03.2001, fünf oberflächennahe Punkte im Querprofil) waren die Umgebungsparameter O_2 , T_w , pH und Leitfähigkeit ebenfalls äußerst homogen verteilt.

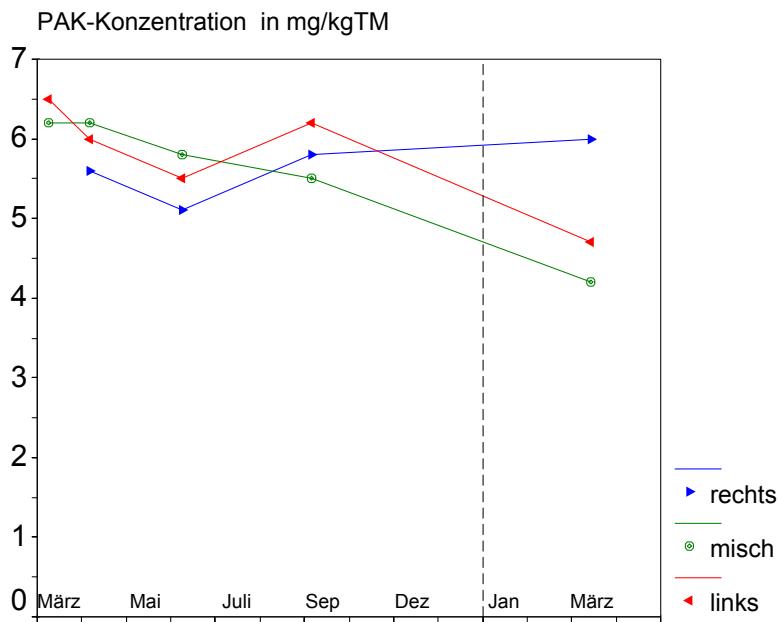


Abb. 4.46: Jahresgang der PAK-Beladung des Schwebstoffes (Weser km 359,9; oberflächennahe Werte)

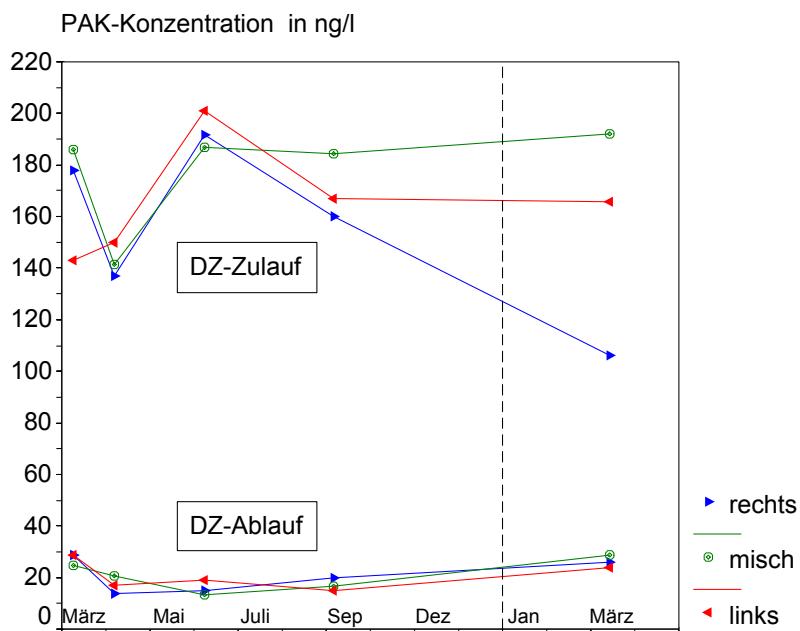


Abb. 4.47: Jahresgang der PAK-Konzentration in der Gesamtprobe (DZ-Zulauf) und im Zentrifugat (DZ-Ablauf) (Weser km 359,9; oberflächennahe Werte)

4.2.6 Frachten

4.2.6.1 Mathematische Methoden der Frachtberechnung

An der Weser kamen dieselben sechs Methoden zur Anwendung, die schon in Kapitel 4.1.7.1 vorgestellt wurden. In den folgenden beiden Abschnitten werden sie an den Beispielen der Schwebstoff- und der PAK-Frachten in der Weser vergleichend gegenübergestellt.

4.2.6.2 Schwebstoff-Frachten

Die mit sechs unterschiedlichen mathematischen Methoden berechneten Schwebstofffrachten lagen im Untersuchungszeitraum von März 2000 bis März 2001 in der Größenordnung von 190 000 t pro Jahr (Abb. 4.48). Der niedrigste Wert wurde mit Methode #1 zu 143 000 t/a, der höchste Wert mit Methode #6 zu 214 000 t/a berechnet. Im Vergleich zur Elbe (vergl. Kapitel 4.1.7.2) zeigt sich hier an der Weser eine deutlichere Abhängigkeit von der Berechnungsmethode. Dies liegt sicherlich an der in der Weser wesentlich stärker ausgeprägten Schwebstoffdynamik. Dadurch können kleine, durch die Berechnungsmethoden unterschiedlich ausfallende Gewichtungen einzelner Messwerte einen größeren Effekt zeigen.

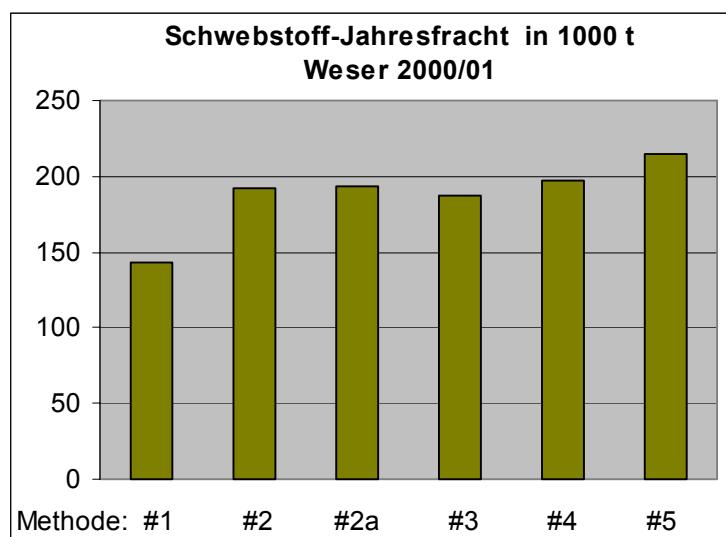


Abb. 4.48: Schwebstoff-Jahresfracht in der Weser bei Bremen (km 359,9) im Untersuchungszeitraum 03/00 bis 03/01, berechnet mit sechs unterschiedlichen mathematischen Methoden.

Dass kurzzeitige Hochwasserereignisse mit dem einhergehenden Ansteigen der Schwebstoffkonzentration C_{ss} die Jahresfracht wesentlich beeinflussen, verdeutlicht die Darstellung der täglichen Transportraten in Abbildung 4.49, deren Berechnung auf den Methoden #3-5 beruht. Der Vergleich mit Abbildung 4.43 in Kapitel 4.2.3.2 stellt sehr klar den Zusammenhang zwischen den Transportraten auf der einen Seite und dem Abfluss Q (März 2000) bzw. Q und C_{ss} (Januar/Februar 2001) auf der anderen Seite her. Dies gilt insbesondere für das obere Bild in Abbildung 4.49 (Methode #3).

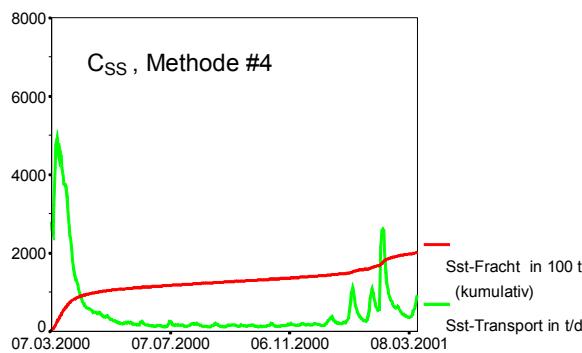
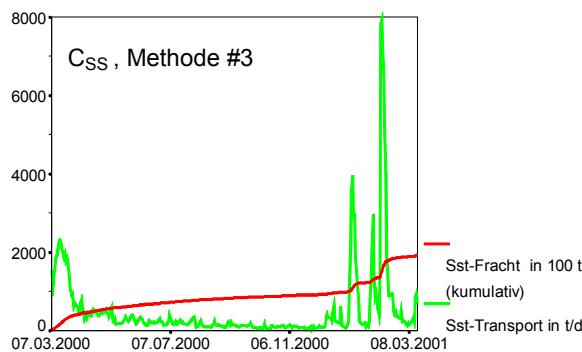
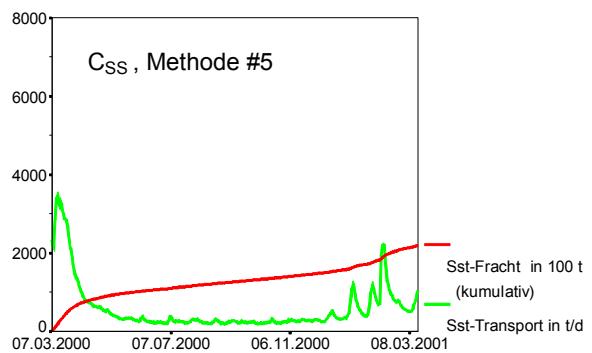


Abb. 4.49: Schwebstofffracht in 100 t (rote Linie) als kumulative Summe über die täglichen Transportraten in t/d (grüne Linie). Die Kumulation über ein Jahr entspricht der in Abbildung 4.48 angegebenen Jahresfracht gemäß der entsprechenden Berechnungsmethode.



Die beiden unteren Bilder (Methoden #4 und #5) lassen eher den Zusammenhang mit dem Abfluss Q erkennen. Das liegt daran, dass die Korrelation zwischen Q und C_{SS} nur sehr schwach ist ($r^2=0,2$) und die tatsächlich vorhandene Schwebstoffdynamik durch die nur sehr schwachen Regressionen gemäß den Methoden #4 und #5 nicht repräsentiert wird.

Die Regressionen selbst sind in Abbildung 4.50 illustriert. Wie schon an der Elbe, so spiegeln die gewonnenen Regressionsparameter auch hier die Tatsache wider, dass C_{SS} und Q nur schwach korreliert sind.

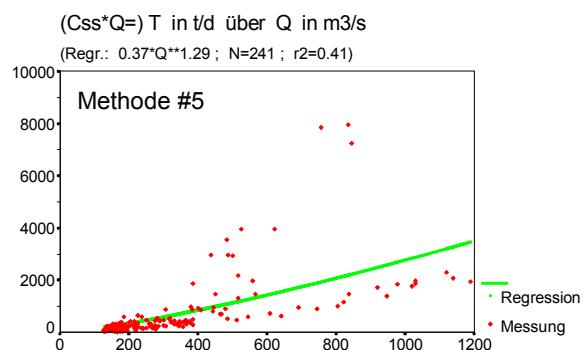
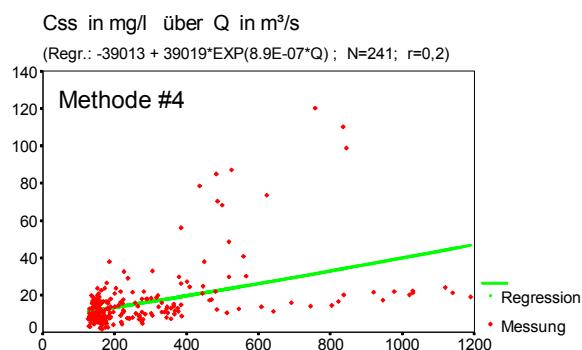


Abb. 4.50: Darstellung der Regressionen $C_{SS}(Q)$ und $T(Q)$, wobei $T=C_{SS} \cdot Q$ ist. (s. Vorstellung der Methoden #4 und #5 in Kapitel 4.1.7.1).

4.2.6.3 PAK-Frachten

Die PAK-Frachten in der Weser werden nach Gesamtfracht, partikulär gebundener und gelöster Fracht differenziert angegeben. Die Berechnung der Gesamtfracht beruht auf Messungen des PAK-Gehaltes in der Gesamtprobe (DZ-Zulauf, $\Sigma 16PAK$) und erfolgt wiederum mit den Methoden #1 bis #5. Mit Ausnahme der Methode #2, die – ähnlich wie an der Elbe – gegenüber den anderen Methoden um ca. 45 % erhöhte Werte liefert, liegen die PAK-Frachten einheitlich bei ca. 1,6 t pro Jahr (Abbildung 4.51).

Damit ist die PAK-Gesamtfracht in der Elbe mit 4,5 t pro Jahr rund dreimal so hoch wie die in der Weser ermittelte Fracht.

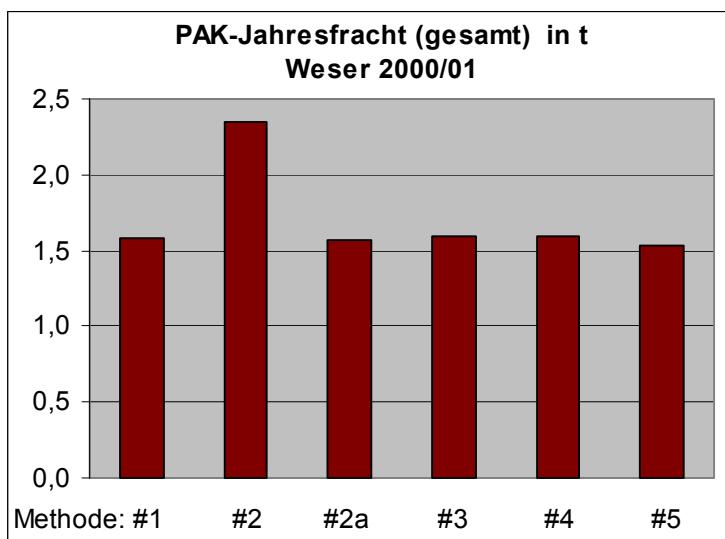


Abb. 4.51: Gesamt-PAK-Jahresfracht in der Weser bei Bremen (km 359,9) im Untersuchungszeitraum 03/00 bis 03/01, berechnet mit sechs unterschiedlichen mathematischen Methoden.

Die Analyse der täglichen Transportraten zeigt (Abbildung 4.52), dass die Ereignisse im März 2000 und im Januar/Februar 2001 auch für die PAK-Fracht eine wichtige Rolle spielten.

Allerdings scheint hier der Abfluss Q die entscheidende Größe zu sein, die Schwebstoffspitzen zu Beginn des Jahres 2001 spiegeln sich im PAK-Transport nicht wider, da leider zu diesen Zeiten keine PAK-Messungen durchgeführt wurden.

Die täglichen Transportraten und die sich daraus ergebenden kumulativen Frachten erscheinen bei den drei Methoden #3-5 relativ vergleichbar. Dies liegt daran, dass die fünf gemessenen PAK-Konzentrationen alle in derselben Größenordnung liegen. Dadurch liefert die lineare Interpolation wie auch die Regressionsmethode #4 ähnliche, nämlich nahezu konstante Werte, die dann mit Q multipliziert werden, bzw. direkt zu Q proportionale Werte (Methode #5). Die Regressionen der Methoden #4 und #5 sind in Abbildung 4.53 dargestellt.

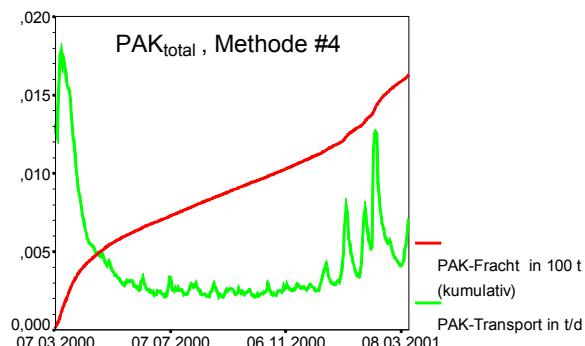
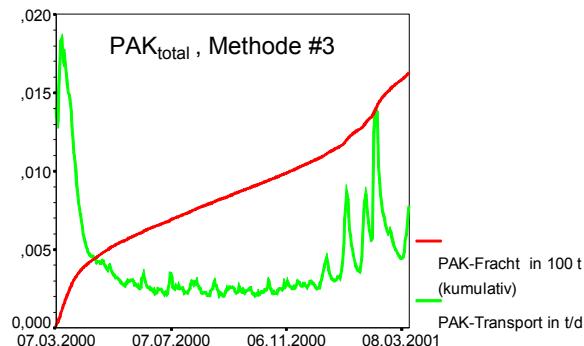


Abb. 4.52: Gesamte PAK-Fracht in 100 t (rote Linie) als kumulative Summe über die täglichen Transportraten in t/d (grüne Linie). Die Kumulation über ein Jahr entspricht der in Abbildung 4.51 angegebenen Jahresfracht gemäß der entsprechenden Berechnungsmethode.

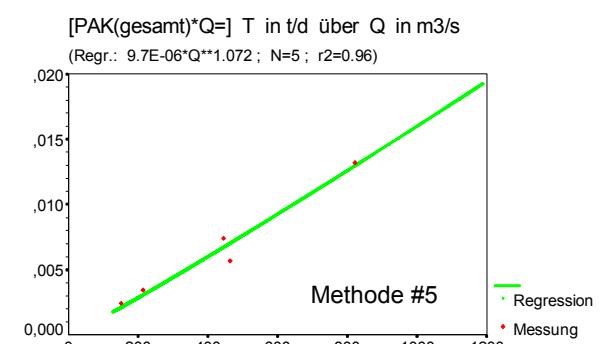
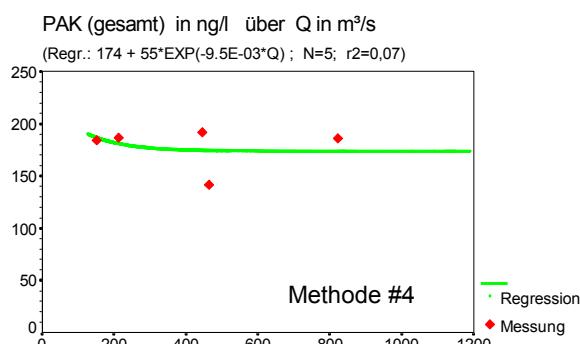
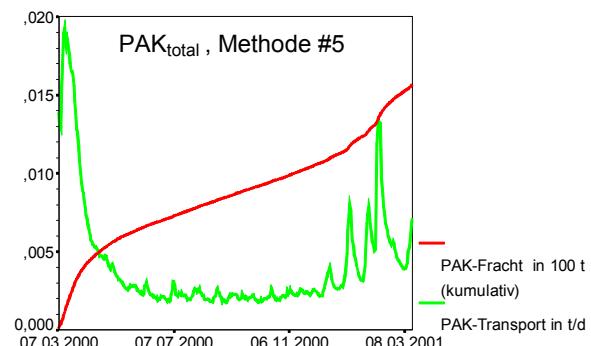


Abb. 4.53: Darstellung der Regressionen PAK_{total}(Q) und T(Q), wobei T=PAK_{total}·Q ist. (s. Vorstellung der Methoden #4 und #5 in Kapitel 4.1.7.1).

Die partikulär gebundenen PAK-Frachten liegen in der Größenordnung von knapp 1 t pro Jahr (Abb. 4.54). Das Ergebnis der Berechnungsmethode #2 fällt mit 1,66 t pro Jahr in diesem Fall um ca. 68 % zu groß aus. Die anderen fünf Methoden schwanken zwischen 0,89 und 1,04 t pro Jahr.

Da in die Berechnung der partikulär gebundenen Frachten die Parameter Q, PAK_{SS} und C_{SS} einfließen, müssen die in Kapitel 4.1.7.1 vorgestellten Berechnungsmethoden, insbesondere die Methoden #2a und #3, leicht modifiziert werden. Diese Modifikationen sind im Zusammenhang mit den partikulär gebundenen Frachten in der Elbe in Kapitel 4.1.7.2 beschrieben.

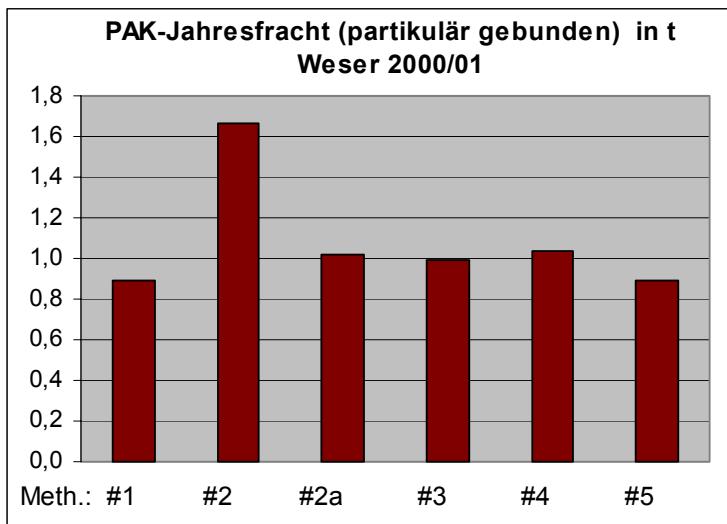


Abb. 4.54: Partikulär gebundene PAK-Jahresfracht in der Weser bei Bremen (km 359,9) im Untersuchungszeitraum 03/00 bis 03/01, berechnet mit sechs unterschiedlichen mathematischen Methoden.

Die täglichen Transportraten sind in Abbildung 4.55 dargestellt. Da bei Anwendung der Methode #3 die werktäglich gemessenen Schwebstoffkonzentrationen C_{SS} einfließen, wird die Abhängigkeit der Transportraten von Q und von C_{SS} sehr deutlich, wie im Vergleich mit Abbildung 4.43 in Kapitel 4.2.3.2 zu erkennen ist. Durch die auf nur fünf Messwerten beruhenden Regressionen gehen diese differenzierteren Informationen natürlich verloren und es erscheint im Wesentlichen nur die Q -Abhängigkeit (untere beiden Bilder in Abb 4.55).

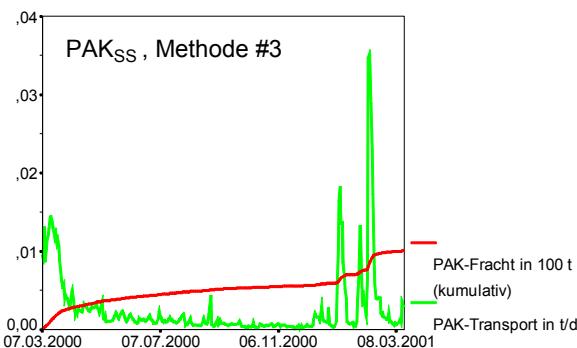
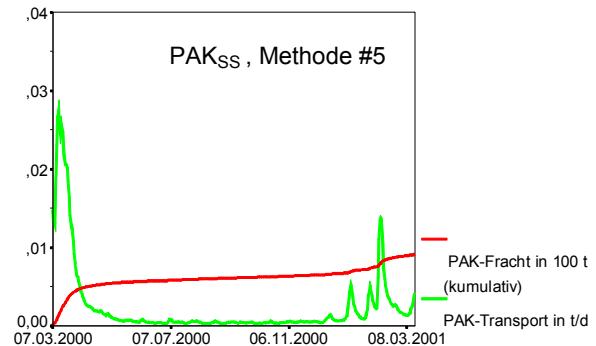
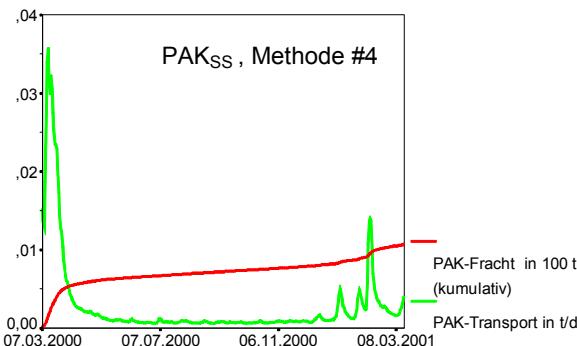


Abb. 4.55: Partikulär gebundene PAK-Fracht in 100 t (rote Linie) als kumulative Summe über die täglichen Transportraten in t/d (grüne Linie). Die Kumulation über ein Jahr entspricht der in Abbildung 4.54 angegebenen Jahresfracht gemäß der entsprechenden Berechnungsmethode.



Die Regressionen zu den Methoden #4 und #5 sind in Abbildung 4.56 illustriert. Im Vergleich zu den bisher gezeigten Regressionen fallen sie sehr gut aus. Die auf Grund der geringen Wertezahl zwar nicht sehr signifikante, aber mit $r=0,85$ ($r^2=0,72$) hohe lineare Korrelation

zwischen PAK_{SS} in ng/l und Q zeigte sich schon bei den Korrelationsuntersuchungen in Kapitel 4.2.4.1, siehe dort.

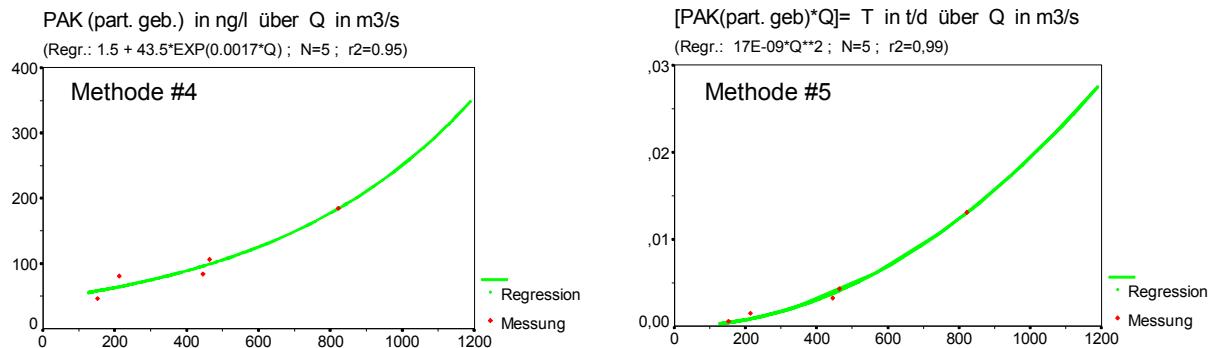


Abbildung 4.57 zeigt die gelöste PAK-Jahresfracht in der Größenordnung von 0,19 t pro Jahr mit einem einheitlichen Ergebnis für alle Berechnungsmethoden mit Ausnahme der Methode #2, die erneut um über 50 % höhere Frachtwerte liefert.

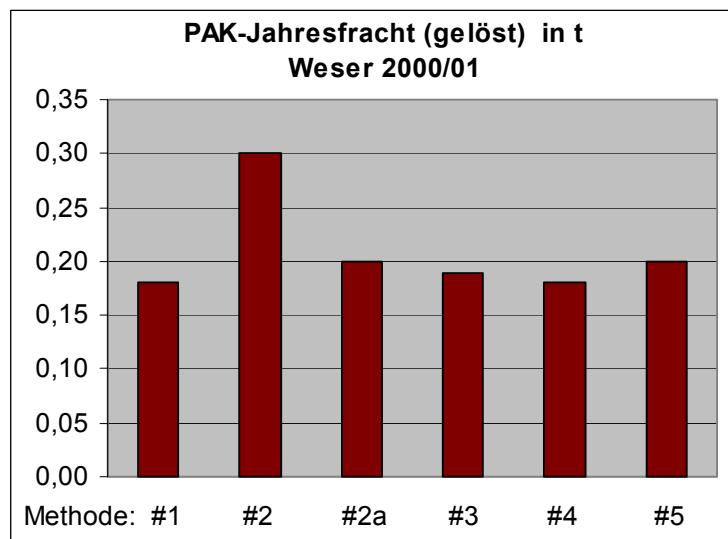


Abb. 4.57: Gelöste PAK-Jahresfracht in der Weser bei Bremen (km 359,9) im Untersuchungszeitraum 03/00 bis 03/01, berechnet mit sechs unterschiedlichen mathematischen Methoden.

Da die Schwebstoffe bei der gelösten Fracht keine Rolle spielen, spiegelt der jahreszeitliche Verlauf der Transportraten in erster Linie das Abflussgeschehen wider (vergl. Abb. 4.58 mit Abb. 4.43 in Kapitel 4.2.3.2). Die den Methoden #4 und #5 zu Grunde liegenden Regressionen sind in Abbildung 4.59 dargestellt.

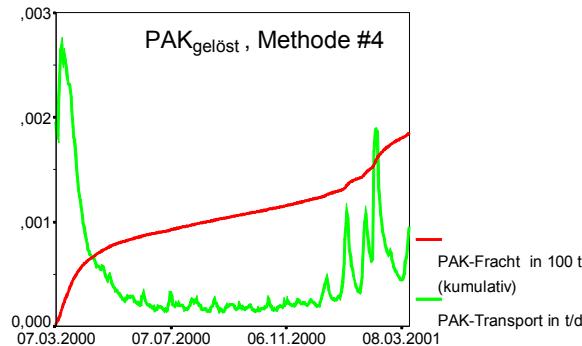
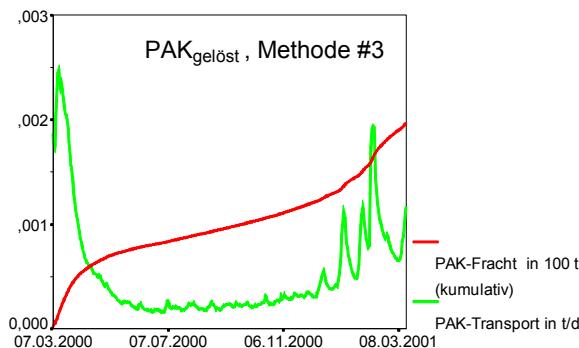


Abb. 4.58: Gelöste PAK-Fracht in 100 t (rote Linie) als kumulative Summe über die täglichen Transportraten in t/d (grüne Linie). Die Kumulation über ein Jahr entspricht der in Abbildung 4.57 angegebenen Jahresfracht gemäß der entsprechenden Berechnungsmethode.

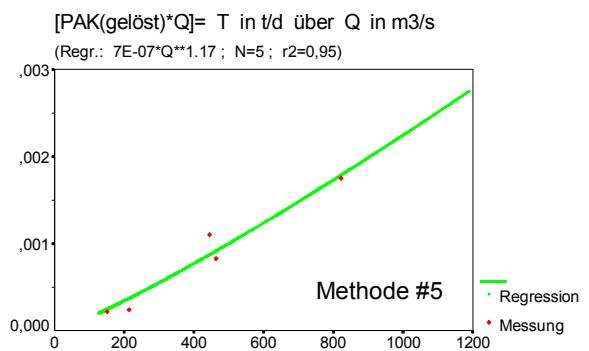
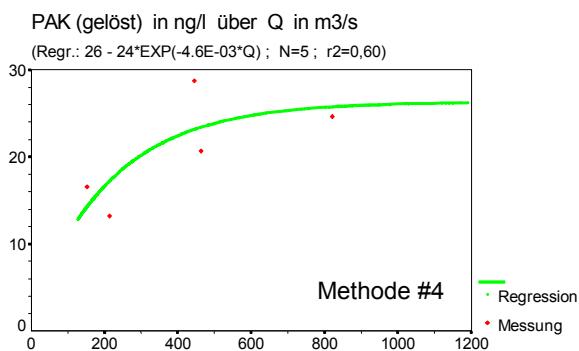
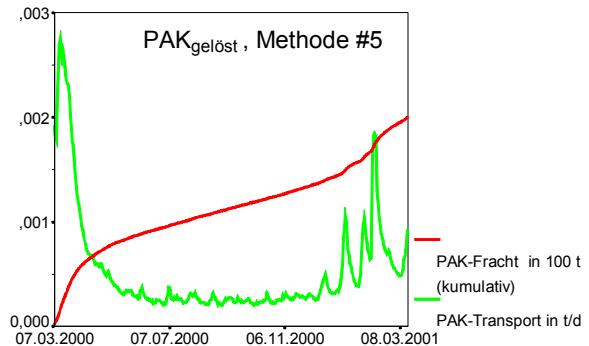


Abb. 4.59: Darstellung der Regressionen PAK_{gelöst}(Q) und T(Q), wobei T=PAK_{gelöst}·Q ist. (s. Vorstellung der Methoden #4 und #5 in Kapitel 4.1.7.1).

Bezüglich der Bilanz lässt sich auch für die Weser feststellen, dass die PAK-Gesamtfracht ebenso wie an der Elbe um ca. 35 % höher geschätzt wird als die Summe aus der partikulär gebundenen und der gelösten Fracht (1,6 t gegenüber 1 t + 0,2 t = 1,2 t). Zur Interpretation und Bewertung dieses Ergebnisses siehe Schlussbemerkungen in Kapitel 4.1.7.3.

4.2.6.4 Bewertung der Berechnungsmethoden

Bei den Frachtberechnungen (Schwebstoff und PAK) in Elbe und Weser zeigten die verwendeten Berechnungsmethoden vergleichbare Ergebnisse. Die einzige Ausnahme bildete Methode #2, die insbesondere für die PAK-Frachten in der Weser deutlich zu hohe Werte lieferte. Allein anhand der Ergebnisse von Elbe und Weser erscheinen die Methoden #1 und #2a-5 zunächst als gleichwertig. Im folgenden sollen Argumente gebracht werden, die eine weitere Eingrenzung und Favorisierung einzelner Methoden ermöglichen.

Methode #1 ist eine sehr grobe Näherung, die nur dann einen verlässlichen Schätzwert liefert, wenn eine der beiden Größen c oder Q konstant sind. Am Beispiel der PAK-Frachten ($c = \text{PAK-Konzentrationen}$) ist c tatsächlich relativ konstant, dies muss aber bei anderen Parametern nicht immer der Fall sein. Deshalb ist Methode #1 – zumal es an besseren Alternativen nicht mangelt – für die Schwebstoff- und PAK-Frachtberechnung zu verwerfen. Methode #2 ist aus den oben genannten Gründen (häufig abweichende Ergebnisse) nicht zu empfehlen. Außerdem lässt sich diese Methode durch wenige Handgriffe verbessern, indem man die Information über die täglichen Abflusswerte nutzt. Im einfachsten Fall führt dies zu Methode #2a.

Methode #2a ist die von der OSPAR-Konvention in den RID-Principles empfohlene Methode [INPUT, 2000b]. Ebenso wie bei den Methoden #1 und #3-5 fließen hier die täglichen Abflusswerte in die Rechnung mit ein.

Methode #3 hat – ebenso wie die Methoden #4 und #5 – den Vorteil, dass während der Berechnung die täglichen Transportraten zur Verfügung gestellt werden. Diese zusätzliche Information über die Transportraten eröffnet weitere Interpretationsmöglichkeiten, wie die Beispiele von Elbe und Weser zeigten.

Beide Regressionsmethoden (#4 und #5) haben den bereits bei der Vorstellung der Methoden in Kapitel 4.1.7.1 genannten Nachteil, dass die zu den Probenahmezeitpunkten t_i gehörigen Abflüsse $Q(t_i)$ in der Regel nicht das gesamte Abflussspektrum des jeweiligen Jahres abdecken. Dies kann zu großen Fehlern bei der Auswertung der Regressionsfunktion im nicht abgedeckten Extrapolationsbereich führen. Bei den gezeigten Transportraten hat das zur Folge, dass einzelne Spitzen durch die Regression geglättet und nicht adäquat wiedergegeben werden. Darüber hinaus hat sich an Elbe und Weser gezeigt, dass die Regressionen häufig nicht fundiert sind. Dies führte zu teilweise extremen Regressionsparametern (Artefakte) bei gleichzeitig sehr kleinen Regressionskoeffizienten (r^2).

Auf der Basis der angeführten Argumente können die Methoden #2a und #3 für Schwebstoff- und PAK-Frachtberechnungen empfohlen werden. Für Methode #2a spricht, dass es eine bereits gebräuchliche, weithin anerkannte Methode ist. Methode #3 hingegen hat den Vorteil, dass sie mit den täglichen Transportraten weitere, wertvolle Informationen liefert.

Die Frachtabschätzung in den fünf weiteren europäischen Flüssen wird dementsprechend mit den Methoden #2a und #3 durchgeführt und ist zusammen mit den Ergebnissen von Elbe und Weser im gemeinsamen Berichtsteil dargestellt.

Literatur

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, Hamburg.

ARGE Elbe, 2001. Wassergütedaten der Elbe. Zahlentafel 1999. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, Hamburg.

ARGE Weser, 2000. Wesergütebericht 1999. Wassergütestelle Weser im NLÖ, Hildesheim.

EPA, 1984. U.S. Environmental Protection Agency: Method 610 – Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. 40 CFR Part 136, 43 344; Federal Register 49, No. 209.

Harting H, 2000. Untersuchung der Einsatzmöglichkeiten des Schwebstoffsammlers BISAM zur repräsentativen Gewinnung von Schwebstoffen in Geesthacht/Elbe. Bundesanstalt für Gewässerkunde. Diplomarbeit an der Fachhochschule für Technik und Wirtschaft, Berlin.

INPUT, 2000a. Meeting of the working group on inputs to the marine environment – Summary Record. INPUT 00/16/1-E. Lisbon: 17-21 January 2000.

INPUT, 2000b. The Comprehensive Study on Riverine Inputs – (RID) Principles. INPUT 00/7/Info.1-E. Lisbon: 17-21 January 2000.

Keller M, Hilden M, Joost M, 1997. Vergleich von Schätzmethoden für jährliche Stofffrachten am Beispiel des IKS-R-Meßprogrammes 1995. BfG-1078.

Knauth HD, Gandraß J, Sturm R, 1993. Vorkommen und Verhalten organischer und anorganischer Mikroverunreinigungen in der mittleren und unteren Elbe. GKSS. Forschungsbericht des BMU Nr. 102 04 363. UBA-FB 93-122.

Kumata H, Masuda K, Yamada J, Takada H, 2000. Water-particle distribution of hydrophobic micro pollutants in storm water runoff. Polycyclic Aromatic Compounds 20 (1-4): 39-54.

LAWA, 2002. Ermittlung von Stofffrachten in Fließgewässern. Probenahmestrategien und Berechnungsverfahren. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), in press.

Reinemann L, Schemmer H, 1994. Neuartige Schwebstoffsammler zur Gewinnung von Schwebstoffen aus fließenden Gewässern. DGM 38 (4/5): 22-25.

Steinebach G, 1994. Zur Ermittlung von jährlichen Stofffrachten in großen Fließgewässern am Beispiel der IKS-R-Zahlentafeln 1991. BfG-0827.

UBA, 1999. Pilot study to elaborate a harmonised method for the determination of water-based inputs of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) into the North Sea. Federal Institute for Hydrology Koblenz and Berlin, Berlin Dept., on behalf of the Federal Environmental Agency (UBA). Research project water, report 297 22 529.