

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)**

**Peter Heininger (Deutschland, Projektleitung)**

**Reinhard Schild (Deutschland, Koordination)**

**Karin de Beer (Niederlande)**

**Carles Planas (Spanien)**

**Patrick Roose (Belgien)**

**Ole Sortkjaer (Dänemark)**

OSPAR-Pilotstudie

## **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 verschiedenen 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.

## Summary

The objectives of this study are the determination of an annual load of the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for the seven selected rivers and the development of a harmonised methodology for the estimation of these riverine loads into the North Sea and the North-east Atlantic. For this purpose Belgium, Denmark, Germany (lead country), the Netherlands, and Spain contributed to this study with measuring programmes on seven rivers. Detailed results of each participating country are described in the Individual Parts in Annexes 2 to 6.

The biggest problem in complying with the above mentioned aims is to face the highly complex suspended sediment dynamics in natural estuaries. For this reasons, a representative sampling inside the tidal reach is possible only in those estuaries, where the suspended matter transport does not distinctly differ from that of the dissolved phase, e.g. in canalized or strongly regulated estuaries. In all other cases, sampling sites should be located directly upstream the tidal limit in a stretch of unidirectional flow. This provides the possibility to quantify the amounts of riverine contaminant transport into the estuary as one contribution to a comprehensive balance of the whole estuary system, the other components being direct inputs into and direct removal from the estuary (dredging etc.), permanent deposition in the tidal flats, and the target value, i.e. the export of contaminants from the estuary into the sea.

Another problem is the distribution of PAHs on the dissolved and the solid phase. Most of the PAHs are bound on particles, during this study the experimentally ascertained portion of this fraction was found to be between 50 and 80 % for the sum of the 16 EPA PAHs. Conversely, this result shows, that the dissolved portion with 20 - 50 % cannot be neglected in estimating the total contamination, too.

Therefore, several techniques for suspended matter sampling and phase separation (dissolved and particle-bound) have been compared. Generally, the use of a flow-through centrifuge can be recommended, because it yields great amounts of representative suspended solids in very short time, and it provides an almost complete separation of one and the same water sample into the dissolved and the solid phase. Filtration, as a low cost and uncomplicated alternative, should only be used, if a representative sampling and reliable analysis in face of very low amounts of sample is ensured.

By means of a correlation analysis, relationships between parameters, that would lead to a possible simplification of the measuring programmes, should be detected. Unfortunately, reliable causal correlations between parameters requiring expensive and sophisticated analysis, and those that can be more easily determined are not universally existent. A desirable simplifi-

cation on the basis of the correlations found does not seem to be reasonable at the moment, the more so as a transfer of the individually determined regressions from one river basin to another one is not admissible. At best, one could imagine a reduction of measuring frequencies for PAHs and the interpolation of intermediate values by means of the regressions found.

The possibility for reducing the frequency of PAH measurements in order to decrease the analytical expense is supported by the results of the model calculations with artificially reduced data sets. They show that the frequency of PAH measurements can be reduced (preferably to event related sampling at 5 to 7 times a year), as long as the streamflow and the suspended solids concentration are recorded with sufficient high frequency (preferably daily values). This is due to the fact, that the PAH contaminations in the rivers do not vary to such an extent as the streamflow and the suspended solids concentration do.

The estimated annual total PAH loads range between 7 tons/year (River Rhine; estimated from particle-bound PAH load, which amounts to 5.2 tons/year in River Rhine) and values less than 0.25 tons/year in rivers Guadalquivir and Skjern. The ranking of the rivers according to their annual PAH loads reflects very well the streamflow situations, except for the River Scheldt, which shows a comparable high load due to extreme high suspended solids concentrations. This again is an indication that, because of the wider variations, the streamflow determines the riverine PAH loads to a larger extent than the PAH levels itself do.

Based on the concrete load values, six different mathematical calculation methods are assessed with view to their applicability for annual load calculations. As a result, two of them are rated as recommendable, one of them being the method already introduced by the RID Principles by OSPAR [INPUT, 2000]. The other recommended method, based on linear interpolation, yields additional information about the daily transport rates (in tons/day). These daily rates give insight into the time dependent contaminant transport behavior and open further possibilities of interpretation.

All recommendations, based on the results of this study, are compiled as a Guideline which is attached as Annex 1 to the present report.