# Entwicklung einer Verfahrensrichtlinie "Sedimente und Schwebstoffe"

FKZ: 301 02 013

Freie Universität Berlin Fachbereich Geowissenschaften AB Hydrogeologie Malteserstr. 74 –100 12249 Berlin

#### Projektleitung

Prof. Dr. Asaf Pekdeger Dr. Andreas Winkler

#### Autoren

Tobias Schulze Mathias Ricking

#### Mitarbeiter

Barbara Alberts Muna Al-Samir Joachim Bartels Anja Löhe Kathleen Müller Jeannette Rümmler Anne Seebach Elke Heyde

# Auftraggeber und Redaktion

Umweltbundesamt Fachgebiet IV 2.2 Wörlitzer Platz 1 06844 Dessau

Berlin, Oktober 2005

# Inhalt

1.	Zusammenfassung	10
1.1	Problemstellung	10
1.2	Ergebnisse	11
1.3	Schlussfolgerungen und Empfehlungen	15
2.	Einleitung	16
3.	Aufgaben und Zielstellung	17
3.1	Erfassung und Bewertung von Probenahmeverfahren	18
3.2	Vorerkundung der Probenahmeflächen	19
3.3	Chemisch-physikalische und sedimentologische Untersuchung	21
3.4	Erfassung und Bewertung möglicher Kontamination der Proben	22
3.5	Erstellung der Verfahrensrichtlinien Sediment und Schwebstoff	22
4.	Material und Methoden	23
4.1	Zielkompartimente	23
4.1.1	Sedimente	23
4.1.2	Schwebstoffe	23
4.2	Probenahmeverfahren	25
4.2.1	Auswahl geeigneter Probenahmeverfahren	25
4.2.2	Beschreibung der gewählten Probenahmeverfahren	30
4.3	Feldmethoden	37
4.3.1	Beschreibung der Proben	
4.3.2	Probenverpackung und Probentransport	
4.4	Labormethoden	39
4.4.1	Probenlagerung und Probenaufbereitung	
4.4.2	Analyse sedimentologischer und geochemischer Parameter	40
4.4.3	Analyse der Mengen- und Spurenelemente sowie PO <sub>4</sub>	43
4.4.4	Analyse organischer Verbindungen	45
4.5	Kontamination der Proben durch Probenahmematerialien	47
4.5.1	Rettungsdecken	47
4.5.2	Zuleitungsschlauch für Sedimentationskasten in Messstationen	48
5.	Ergebnisse für die Probenahmegebiete (PNG) der UPB	50
5.1	Bornhöveder Seengebiet	50
5.1.1	GA WEG Belauer See – PNF Belauer See	50

5.2	Saarländischer Verdichtungsraum	55
5.2.1	GA Saartal – PNF Saar, Staustufe Güdingen	55
5.2.2	GA Saartal – PNF Saar, Staustufe Rehlingen	61
5.3	Fliessgewässersystem Rhein	66
5.3.1	Allgemeines	66
5.3.2	GA Oberrhein - PNF Weil	67
5.3.3	GA Raum Seltz / Iffezheim – PNF Iffezheim	72
5.3.4	GA Oberhalb Moselmündung – PNF Koblenz	75
5.3.5	GA Niederrhein – PNF Bimmen	80
5.4	Fliessgewässersystem Elbe	85
5.4.1	Allgemeines	85
5.4.2	Gebietsbeschreibung und Probenahme	85
5.4.3	GA Grenze Deutschland/Tschechische Republik – PNF Prossen	
5.4.4	GA Raum Zehren – PNF Zehren	92
5.4.5	GA Unterhalb Saalemündung – PNF Barby	96
5.4.6	GA Raum Schnackenburg – PNF Cumlosen	100
5.4.7	GA Unterelbe – PNF Blankenese	104
5.5	Dübener Heide	108
5.5.1	GA Dübener Heide Mitte – PNF Saale bei Wettin	108
5.5.2	GA Dübener Heide – PNF Mulde/Dessau	113
6.	Literatur	116
7.	Abkürzungen	120
8.	Glossar	121
9.	Danksagung	128

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 4.1:	Vergleich der Schwermetallgehalte in Fraktion <20µm	
	(Probenahmeverfahren: Bim F1 mit SKF; Bim Z1/Z2 mit Padberg Z61)	27
Abbildung 4.2:	Schematische Darstellung des CO <sub>2</sub> -Gefrierverfahrens	30
Abbildung 4.3:	Schematische Darstellung des Stickstoffgefrierverfahrens (LN2-	
	Gefrierverfahren)	31
Abbildung 4.4:	Schematische Darstellung des Kernstechverfahrens nach MERKT & STREIF	
	(1970; bearbeitet)	33
Abbildung 4.5:	Schematische Darstellung des Kernstechverfahrens nach KULLENBERG	
	(1947) (Quelle: www.gfz-potsdam.de, verändert)	34
Abbildung 4.6:	Schematische Darstellung Sedimentationskasten (Quelle: HOLLERT 2001,	
	VERÄNDERT)	36
Abbildung 4.7:	Vergleichstest zur Bestimmung des Schwebstoffgehaltes zwischen	
	Cellulose-Mischester-Mebranfiltern ME 52 (Schleicher & Schuell) und	
	Glasfaservorfiltern GF 92 (Schleicher & Schuell) mit Wasserproben	
	unterschiedlicher Probenahmetage aus der Spree (km 0,6 links, Südufer)	42
Abbildung 5.1:	Korngrößenverteilung PNF Belauer See (a: Sedimentgreifer-; b:	
	Sedimentkernproben)	51
Abbildung 5.2:	Elemente und PO <sub>4</sub> in Sedimentgreiferproben PNF Belauer See	52
Abbildung 5.3:	Elemente in Sedimentgreiferproben PNF Belauer See	52
Abbildung 5.4:	Elemente und PO <sub>4</sub> im Sedimentkern Bel K1 (PNF Belauer See)	53
Abbildung 5.5:	Organochlorpestizide, PCB und PAH im Sedimentkern Bel K1 (PNF	
	Belauer See)	54
Abbildung 5.6:	Tiefenlinienplan Belauer See (Quelle: http://www.pz-oekosys.uni-	
	kiel.de/exkurs/exku/exku008.htm; verändert)	55
Abbildung 5.7:	Korngrößenverteilung PNF Saar, Staustufe Güdingen (a: Sedimentgreifer-;	
	b: Sedimentkern-; c: Schwebstoffproben)	56
Abbildung 5.8:	Elemente in Sedimentgreiferproben (<2 mm) PNF Saar, Staustufe	
	Güdingen	57
Abbildung 5.9:	Datierung (* 210Pb; $\boxtimes$ 137Cs) sowie Elemente und PO <sub>4</sub> im Sedimentkern	
	Güd K1 (PNF Saar, Staustufe Güdingen; Osthafen Saarbrücken) (a: <2	
	mm; b: <20µm)	58
Abbildung 5.10:	Elemente in Schwebstoffproben PNF Saar bei Güdingen	59
Abbildung 5.11:	Organochlorpestizide, PCB und PAH in Sedimentgreifer- und	
	Schwebstoffproben der PNF Saar, Staustufe Güdingen	59
Abbildung 5.12:	Organochlorpestizide, PCB und PAH im Sedimentkern Güd K1 (PNF Saar,	
	Staustufe Rehlingen)	60
Abbildung 5.13:	Korngrößenverteilung PNF Saar, Staustufe Rehlingen (a: Sedimentgreifer-;	
	b: Sedimentkernproben)	62

Abbildung 5.14:	Elemente in Sedimentgreiferproben (<2 mm) (Reh G1 bis Reh G4) und	
	einer Schwebstoffprobe (<2 mm) (Reh F1) PNF Saar, Staustufe Rehlingen	63
Abbildung 5.15:	Datierung (* $^{210}$ Pb; $arnothing$ $^{137}$ Cs) sowie Elemente und PO4 im Sedimentkern	
	Reh K1 (PNF Saar, Staustufe Rehlingen) (a: <2mm; b: <20µm)	64
Abbildung 5.16:	Organochlorpestizide, PCB und PAH in Sedimentgreifer- und	
	Schwebstoffproben der PNF Saar, Staustufe Rehlingen	65
Abbildung 5.17:	Organochlorpestizide, PCB und PAH im Sedimentkern Reh K1 (PNF Saar,	
	Staustufe Rehlingen)	65
Abbildung 5.18:	Korngrößenverteilung PNF Weil (a: Sedimentgreiferproben (Weil G1-G4)	
	und Schwebstoffprobe (Weil F1); b: Sedimentkernproben)	68
Abbildung 5.19:	Elemente in Sedimentgreiferproben (Weil G1–G4) und einer	
	Schwebstoffprobe (Weil F1) PNF Weil	69
Abbildung 5.20:	Elemente und PO <sub>4</sub> im Sedimentkern Weil K1 (PNF Weil) (a: <2mm; b:	
	<20µm)	70
Abbildung 5.21:	Organochlorpestizide, PCB und PAH in Sedimentgreifer- und	
-	Schwebstoffproben der PNF Weil	71
Abbildung 5.22:	Organochlorpestizide, PCB und PAH im Sedimentkern Weil K1 (PNF Weil)	71
Abbildung 5.23:	Korngrößenverteilung der Schwebstoffprobe PNF Iffezheim	73
Abbildung 5.24:	Elemente in Schwebstoffprobe PNF Iffezheim	74
Abbildung 5.25:	Organochlorpestizide, PCB und PAH in einer Schwebstoffprobe der PNF	
	Iffezheim	74
Abbildung 5.26:	Korngrößenverteilung PNF Koblenz (a: Sedimentgreiferproben (Ko G1–G4)	
	und Schwebstoffprobe (Ko F1); b: Sedimentkernproben)	76
Abbildung 5.27:	Elemente in Sedimentgreiferproben (Ko G1–G4) und einer	
	Schwebstoffprobe (Ko F1) PNF Koblenz	77
Abbildung 5.28:	Datierung ( $*$ <sup>210</sup> Pb; $\boxtimes$ <sup>137</sup> Cs) sowie Elemente und PO <sub>4</sub> im Sedimentkern Ko	
	K1 (PNF Koblenz) (a: <2mm; b: <20μm)	78
Abbildung 5.29:	Organochlorpestizide, PCB und PAH in Sedimentgreifer- und	
	Schwebstoffproben der PNF Koblenz	79
Abbildung 5.30:	Organochlorpestizide, PCB und PAH im Sedimentkern Weil K1 (PNF Weil)	79
Abbildung 5.31:	Korngrößenverteilung PNF Bimmen (a: Sedimentgreifer-; b: Sedimentkern-;	
	c: Schwebstoffproben)	81
Abbildung 5.32:	Elemente in Sedimentgreifer- (Bim G1–G4) und Schwebstoffproben (Bim	
	F1, Bim Z1/Z2) PNF Bimmen	82
Abbildung 5.33:	Elemente und PO <sub>4</sub> im Sedimentkern Bim K1 (PNF Bimmen) (a: <2mm; b:	
	<20µm)	83
Abbildung 5.34:	Organochlorpestizide, PCB und PAH in Sedimentgreifer- und	
	Schwebstoffproben der PNF Bimmen	84
Abbildung 5.35:	Organochlorpestizide, PCB und PAH im Sedimentkern Bim K1 (PNF	
	Bimmen)	84

Abbildung 5.36:	Korngrößenverteilung der Sedimentgreiferproben PNF Prossen	89
Abbildung 5.37:	Elemente in Sedimentgreiferproben (Pro G1–G4) und einer	
	Schwebstoffprobe (Pro F1) PNF Prossen	90
Abbildung 5.38:	Summe OCP, Summe PCB und Summe PAH12 in Sedimentgreiferproben	
	(Pro G1–G4) PNF Prossen	90
Abbildung 5.39:	Datierung (* $^{210}$ Pb; $\bowtie$ $^{137}$ Cs) sowie Elemente und PO <sub>4</sub> im Sedimentkern	
	Pro K1 (<2 mm) (PNF Prossen)	91
Abbildung 5.40:	Summe OCP, Summe PCB und Summe PAH12 in im Sedimentkern Pro K1	
	(<2 mm) (PNF Prossen)	91
Abbildung 5.41:	Korngrößenverteilung PNF Zehren (a: Sedimentgreifer-; b:	
	Sedimentkernproben)	93
Abbildung 5.42:	Elemente in Sedimentgreiferproben (Zeh G1–G4) und einer	
	Schwebstoffprobe (Zeh F1) PNF Zehren	93
Abbildung 5.43:	Summe OCP, Summe PCB und Summe PAH12 in Sedimentgreiferproben	
	(Zeh G1–G4) und einer Schwebstoffprobe (Zeh F1) PNF Zehren	94
Abbildung 5.44:	Datierung (* $^{210}$ Pb; $\bowtie$ $^{137}$ Cs) sowie Elemente und PO <sub>4</sub> im Sedimentkern	
	Zeh K1 (<2mm) (PNF Zehren)	94
Abbildung 5.45:	Summe OCP, Summe PCB und Summe PAH12 in im Sedimentkern Zeh	
	K1 (<2 mm) (PNF Zehren)	95
Abbildung 5.46:	Korngrößenverteilung PNF Barby (a: Sedimentgreifer-; b:	
	Sedimentkernproben)	96
Abbildung 5.47:	Elemente in Sedimentgreiferproben und einer Schwebstoffprobe (Ba F1)	
	PNF Barby	97
Abbildung 5.48:	Summe OCP, Summe PCB und Summe PAH12 in Sedimentgreiferproben	
	(Ba G1–G4) und einer Schwebstoffprobe (Ba F1) PNF Barby	97
Abbildung 5.49:	Elemente im Sedimentkern Ba K1 (PNF Barby) (a: <2mm; b: <20µm)	98
Abbildung 5.50:	Summe OCP, Summe PCB und Summe PAH12 in im Sedimentkern Ba K1	
	(<2 mm) (PNF Barby)	99
Abbildung 5.51:	Korngrößenverteilung in Sedimentproben der Elbe bei Cumlosen (a:	
	Greiferproben; b: Kernproben)	101
Abbildung 5.52:	Elemente in Sedimentgreiferproben und einer Schwebstoffprobe (Cum F1)	
	PNF Cumlosen	101
Abbildung 5.53:	Summe OCP, Summe PCB und Summe PAH12 in Sedimentgreiferproben	
	(Cum G1–G4) und einer Schwebstoffprobe (Cum F1) PNF Cumlosen	102
Abbildung 5.54:	Datierung (* $^{210}$ Pb; $\bowtie$ $^{137}$ Cs) sowie Elemente und PO <sub>4</sub> im Sedimentkern	
	Cum K1 (PNF Cumlosen) (a: <2mm; b: <20µm)	102
Abbildung 5.55:	Summe OCP, Summe PCB und Summe PAH12 in im Sedimentkern Cum	
	K1 (<2 mm) (PNF Cumlosen)	103
Abbildung 5.56:	Korngrößenverteilung PNF Blankenese (a: Sedimentgreifer-; b:	
	Sedimentkern-; c: Schwebstoffproben)	105

Abbildung 5.57:	Elemente in Sedimentgreiferproben PNF Blankenese105
Abbildung 5.59:	Summe OCP, Summe PCB und Summe PAH12 in Sedimentgreiferproben
	(Mühl G1–G4) und 2 Schwebstoffproben (SHO und SHU) PNF Blankenese106
Abbildung 5.61:	Datierung (* $^{210}$ Pb; $\bowtie$ $^{137}$ Cs) sowie Elemente und PO <sub>4</sub> im Sedimentkern
	Mühl K1 (PNF Blankenese) (a: <2mm; b: <20µm)106
Abbildung 5.62:	Summe OCP, Summe PCB und Summe PAH12 in im Sedimentkern Mühl
	K1 (<2 mm) (PNF Blankenese)
Abbildung 5.63:	Korngrößenverteilung PNF Saale bei Wettin (a: Sedimentgreifer-; b:
	Sedimentkernproben)109
Abbildung 5.64:	Elemente in Sedimentgreiferproben und einer Schwebstoffprobe (Wet F1)
	PNF Saale bei Wettin
Abbildung 5.66:	Summe OCP, Summe PCB und Summe PAH12 in Sedimentgreiferproben
	(Wet G2–G5) und einer Schwebstoffprobe (Wet F1) PNF Saale bei Wettin110
Abbildung 5.68:	Datierung (* $^{210}$ Pb; $\bowtie$ $^{137}$ Cs) sowie Elemente und PO <sub>4</sub> im Sedimentkern
	Wet K1 (PNF Saale bei Wettin) (a: <2mm; b: <20µm)110
Abbildung 5.69:	Summe OCP, Summe PCB und Summe PAH12 im Sedimentkern Wet K1
	(<2 mm) (PNF Saale bei Wettin)111
Abbildung 5.70:	Summe OCP und Summe PAH12 in der Schwebstoffprobe Des F1 (<2
	mm) (PNF Mulde bei Dessau)114

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1:	Übersicht Probenahmeverfahren bei Vorerkundung und Empfehlung für	
	Routineprobenahme	12
Tabelle 1.2:	Übersicht Probenahmeverfahren bei Vorerkundung und Empfehlung für	
	Routineprobenahme (SKF: Sedimentationskasten, freihängend; SKM:	
	Sedimentationskasten Messstation)	14
Tabelle 3.1:	Beginn Beprobung der Probenarten Brassen und Dreikantmuschel an den	
	limnischen PNF der UPB	20
Tabelle 4.1:	Vergleich von Sedimentprobenahmeverfahren (grau hinterlegte Verfahren	
	für UPB geeignet)	28
Tabelle 4.2:	Vergleich von Schwebstoffprobenahmeverfahren (grau hinterlegte	
	Verfahren für UPB geeignet)	29
Tabelle 4.3:	Beschreibung $H_2S$ -Gehalt (bei Zugabe von 10%iger HCI)	37
Tabelle 4.4:	Beschreibung Karbonatgehalt (bei Zugabe von 10%iger HCI)	37
Tabelle 4.5:	Beschreibung Sedimenklasse	38
Tabelle 4.6:	Semiquantitative Klassifizierung zur Darstellung der Ergebnisse der XRD-	
	Anaylsen	42
Tabelle 4.7:	Konzentrationen von Elementen in Königswasserextrakten des	
	Referenzmaterials BCR 146R (zertifizierte Werte für	
	Königswasseraufschluss) (n=13; Hg: n=18)	44
Tabelle 4.8:	Konzentrationen von Elementen in Königswasserextrakten des	
	Referenzmaterials PACS2 (zertifizierte Werte für Totalaufschluss) (n=13)	44
Tabelle 4.9:	Fraktionierungsschema mit Stoffgruppenbeispielen	45
Tabelle 4.10:	Gehalte organischer Spurenstoffe in Eluaten des Zulaufschlauchs bzw. der	
	Rettungsdecken	49
Tabelle 4.11:	Gehalte von Schwermetallen in Eluaten des Zulaufschlauchs bzw. der	
	Rettungsdecken	49
Tabelle 5.1:	Liste der rheinrelevanten Stoffe (Quelle: Umweltbundesamt 2004)	67
Tabelle 5.2:	Schadstoffe in Sedimentbohrkernen der Stauhaltung Iffezheim (vorläufige	
	Daten eines Internationalen Sedimentuntersuchungsprogramms der IKSR)	
	(Quelle: IKSR 2003)	72
Tabelle 5.3:	Vergleich der Zielvorgaben der IKSE (1997) mit den Messwerten der	
	Stichproben von der Bereisung am 16./17.05.2000 (ARGE ELBE, 2000)	86
Tabelle 5.4:	Jahresfrachten der Elbe - Vergleich der Jahre 1986 und 2003 (ARGE ELBE,	
	2004)	87

# Fotoverzeichnis

Foto 4.1:	Sedimentgreifer nach Van Veen (Quelle: www.hydrobios.de)					
Foto 4.2:	Durchflusszentrifuge Padberg Z61 (montiert auf Anhänger zur mobilen					
	Beprobung; Foto: W. Rätz, BfG, 2005)3	5				

# 1. Zusammenfassung

# 1.1 Problemstellung

Die fortgeschriebene **Konzeption** der **Umweltprobenbank** von 2000 (BMU, 2000) sieht eine **Aufnahme** der **Probenarten Sediment** und **Schwebstoff** als aquatische Probenarten in die Umweltprobenbank (UPB) vor. Die Probenahmegebiete (PNG), Gebietsausschnitte (GA) und Probenahmeflächen (PNF) sind durch die Probenarten Brassen und Dreikantmuscheln vorgegeben. Die Auswahl geeigneter Probenahmeverfahren und die Ausarbeitung der Probenahmerichtlinien (Standard Operating Procedures - SOP) für Sedimente und Schwebstoffe sowie der gebietsbezogenen Probenahmepläne (GPNP) wurde im Rahmen eines Forschungsprojektes in der Zeit von 2002 bis 2004 durch die Freie Universität Berlin (FUB) durchgeführt.

Die neuen Richtlinien müssen im Kontext zu den im Rahmen der UPB bereits vorhandenen SOPs stehen, wissenschaftlich abgesichert und, soweit möglich, mit Vorschriften, die im Rahmen von Bundund Länderprogrammen angewandt werden, harmonisiert sein. Dabei müssen die Probenahmeverfahren und Probenahmestrategien die besonderen Anforderungen der UPB erfüllen:

- die Proben sind repräsentativ für die PNF zu entnehmen und dürfen durch die Probenahmetechnik und verwendeten Materialien bei der Bearbeitung nicht gestört und kontaminiert werden
- die Proben müssen schnellstmöglich über flüssigem Stickstoff vor Ort eingefroren werden, um eine Veränderung der Probe auszuschließen
- die Proben dürfen nicht durch den Transport, Handhabung und Lagerung aufgetaut werden, um eine Veränderung und Informationsverlust zu vermeiden (Wahrung der Kühlkette)
- die Probenahmeverfahren müssen eine ausreichende Menge an Probenmaterial f
  ür die Langzeitlagerung in der UPB liefern<sup>1</sup>
- Erstellung einer ausreichenden Anzahl homogener Teilproben.

Diese Anforderungen der UPB werden von keiner der bereits vorhandenen Probenahmerichtlinien (z.B. ISO 5667-12; ISO 5667-15; DIN EN ISO 5667-19; LAWA, 2002) erfüllt. Diese und die aktuellen rechtlichen Rahmenbedingungen (z.B. Europäische Wasserrahmenrichtlinie, Wasserhaushaltsgesetz) wurden bei der Ausarbeitung der SOPs berücksichtigt. Die Entwicklung der SOPs wurde in einem Abstimmungsprozess hinsichtlich methodischer Fragestellungen vor Beginn eines Routinetests im Jahr 2005 in Projektgesprächen zwischen Vertretern des Umweltbundesamtes, des Fraunhoferinstitutes für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie (IME) sowie der FUB eingehend diskutiert und kritische Punkte, die einer weiteren Klärung bedurften, herausgestellt. Zu einzelnen Fragen wurden beratend auch die Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) sowie die Landesumwelt- und Wasserschifffahrtsämter einbezogen.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Für die Schwebstoffe sind 5 kg Feuchtsubstanz als Jahreshomogenat vorgesehen und für die Sedimentkerne 4 Kerne mit je 20 cm Länge und ein Kern mit 100 cm Länge zur Datierung und Grundanalytik.

Um die SOPs auf ein wissenschaftliches Fundament zu stellen, war es notwendig, die in der Konzeption der UPB vorgesehenen PNF (BMU, 2000) und Probenahmeverfahren umfassend auf ihre Eignung für eine Probenahme im Rahmen der UPB zu untersuchen. Diese Untersuchungen schlossen insbesondere folgende Aspekte ein:

- Erfassung und Bewertung von Informationen und Daten anderer Messprogramme sowie wissenschaftlicher Untersuchungen im Bereich der Sediment- und Schwebstoffforschung mit Bezug auf die PNF der UPB
- Erfassung und Bewertung von vorhandenen Probenahmeverfahren auf ihre Eignung für die Probenahme in der UPB und ggf. Anpassung oder Neuentwicklung geeigneter Verfahren
- Orientierende Erkundung der PNF, Überprüfung ihrer Eignung für die Probenahme von Sedimenten und Schwebstoffen, Tests ausgewählter Probenahmeverfahren, Probenahme von Sedimenten und Schwebstoffen für Laboruntersuchungen
- Chemisch-physikalische Charakterisierung der gewonnenen Sediment- und Schwebstoffproben
- Erfassung und Bewertung möglicher Kontamination der Proben durch verwendete Materialien

# 1.2 Ergebnisse

#### Sediment

Im Rahmen einer Literaturstudie wurden 51 Sedimentprobenahmeverfahren (10 Backengreifer, 9 Kastengreifer, 21 Kernstecher und 11 Gefrierkernverfahren) erfasst. Für den Routinebetrieb der UPB haben sich aufgrund von Felduntersuchungen folgende Verfahren als besonders geeignet herausgestellt:

- LN<sub>2</sub>-Gefrierverfahren
- CO<sub>2</sub>-Gefrierverfahren
- Kernstechverfahren: Stechrohrverfahren mit Innenliner (modifiziertes Stechrohr nach Merkt & Streif 1970) und Falllot nach Kullenberg 1947
- Sedimentgreiferverfahren (Van Veen, Ekman-Birke).

Die **Gefrierverfahren** werden zur stratengerechten Beprobung von weichen, hoch wasserhaltigen und organikreichen Sedimenten (z.B. Mudden) im limnischen, fluvialen und ästuarinen Bereich eingesetzt. Bei beiden Systemen kommen zylinderförmige Lanzen zum Einsatz, die mit Kältemitteln (Trockeneis, CO<sub>2</sub>; flüssiger Stickstoff, LN<sub>2</sub>) beschickt werden, wodurch das Sediment ringförmig an diesen festfriert. Die Verfahren ermöglichen eine sehr gute Erfassung des Grenzbereichs Wasser/Sediment, da das überstehende Wasser ebenfalls anfriert. Der **Vorteil** dieser Verfahren liegt in der Einfrierung der Sedimentkerne in situ und der Möglichkeit der Beprobung weicher, wasserreicher Sedimente. Als **Standardverfahren** für die **Sedimentprobenahme** der UPB wird das LN<sub>2</sub>-Gefrierverfahren gewählt.

Die **Kernstechverfahren** liefern beide zylinderförmige, stratengerechte Sedimentkerne, welche mit den Kunststofflinern aus den Stechrohren entfernt werden. Sie eignen sich für kompakte, sandige Sedimente und das Falllot nach KULLENBERG (1947) insbesondere für Probenahmen im marinen und ästuarinen Bereich mit Tidegang (z.B. PNF Blankenese). Das Kernstechverfahren nach MERKT & STREIF (1970) wurde nur im Rahmen der Vorerkundung der PNF eingesetzt.

Die **Sedimentgreiferverfahren** liefern in der Regel nur Mischproben der oberen Sedimentschichten, da ihre Eindringtiefe von der Konsistenz des Sedimentes (Wassergehalt, Dichte) und der Sinkgeschwindigkeit (bestimmt durch Gewicht, Form und Größe des Greifers) abhängig ist. Sedimentgreifer-

proben eignen sich daher nur für die Vor-Ort-Ansprache des Sediments und für Probenahmen im Rahmen des Screenings.

In Tabelle 1.1 sind die bei der Vorerkundung der PNF verwendeten und die jeweils für die Routineprobenahme vorgeschlagenen Verfahren aufgeführt.

 
 Tabelle 1.1:
 Übersicht Probenahmeverfahren bei Vorerkundung und Empfehlung für Routineprobenahme

PNG	GA	PNF	Probenahmeverfahren Vorerkundung	Probenahmeverfahren Routineprobenahme	
Bornhöveder Seenge- biet	WEG Belauer See	Belauer See	CO <sub>2</sub> -Gefrierverfahren	CO <sub>2</sub> -Gefrierverfahren	
Saarländischer Ver- dichtungsraum	Saartal	Saar, Staustufe Güdingen	CO <sub>2</sub> -Gefrierverfahren	LN <sub>2</sub> -Gefrierverfahren	
	Saartal	Saar, Staustufe Rehlingen	CO <sub>2</sub> -Gefrierverfahren	LN <sub>2</sub> -Gefrierverfahren	
Rhein	Oberrhein	Weil	CO <sub>2</sub> -Gefrierverfahren	LN <sub>2</sub> -Gefrierverfahren	
	Raum Seltz/Iffezheim	Iffezheim		LN <sub>2</sub> -Gefrierverfahren	
	Oberhalb Moselmündung	Koblenz	CO <sub>2</sub> -Gefrierverfahren	LN <sub>2</sub> -Gefrierverfahren	
	Niederrhein	Bimmen	Stechrohr nach Merkt & Streif (1970)	LN <sub>2</sub> -Gefrierverfahren	
Elbe	Grenze Deutsch- land/Tschechische Repu- blik	Prossen	CO <sub>2</sub> -Gefrierverfahren	LN <sub>2</sub> -Gefrierverfahren	
	Raum Zehren	Zehren	CO <sub>2</sub> -Gefrierverfahren	LN <sub>2</sub> -Gefrierverfahren	
	Unterhalb Saalmündung	Barby	CO <sub>2</sub> -Gefrierverfahren	LN <sub>2</sub> -Gefrierverfahren	
	Raum Schnackenburg	Cumlosen	CO <sub>2</sub> -Gefrierverfahren	LN2-Gefrierverfahren	
	Unterelbe	Blankenese	Kullenberglot	Kullenberglot	
Dübener Heide (DH)	Dübener Heide Mitte	Mulde / Dessau <sup>2</sup>	entfällt	entfällt	
		Saale bei Wettin	Stechrohr nach Merkt & Streif (1970)	LN <sub>2</sub> -Gefrierverfahren	

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Aufgrund der gewässermorphologischen und hydrologischen Bedingungen ist keine Sedimentprobenahme im Bereich der PNF möglich.

# Schwebstoff

Im Rahmen einer Literaturstudie wurden 12 Probenahmetechniken für Schwebstoffe erfasst. Davon sind vier Verfahren prinzipiell für die Routineprobenahme der UPB geeignet:

- Zentrifugationsverfahren (Durchflusszentrifuge PADBERG Z61)
- mobiler Sedimentationskasten (Schwebstofffalle)
- stationäres Sedimentationsbecken
- mobiler Schwebstoffsammler "BISAM".

Die **Durchflusszentrifuge PADBERG Z61** hat den effektivsten Abscheidungsgrad für Feinmaterial bei 600 L/h (maximale Durchflusskapazität: 1500 L/h) (Quelle: BfG, 2003). Vor-Ort-Untersuchungen an verschiedenen PNF der UPB haben allerdings ergeben, dass in Abhängigkeit der Schwebstoffgehalte pro Zeiteinheit nur eine sehr geringe Probenmenge gewonnen werden kann. Eine Ausbeute von 100–200 g TS stellt das maximale Probengut innerhalb eines vertretbaren Zeitraumes (~10 Probenahmetage á 8–10 h) dar. Um die nötigen Probenmengen (5 kg Feuchtsubstanz) für die UPB zu erhalten, würde bei der Verwendung der PADBERG Z61 im Routinebetrieb der UPB an 13 PNF ein erheblicher personeller und logistischer Aufwand<sup>3</sup> entstehen. Darüber hinaus sind ein hoher Anschaffungspreis der Zentrifuge (ca. 85.000 €) sowie Folgekosten (Wartung und ggf. Reparaturen) zu erwarten.

Das Zentrifugationsverfahren ist auch aufgrund des Einzelprobencharakters der Proben nicht für die Fragestellung der UPB geeignet (LAWA, 1999) (vgl. ). Das Ziel der Erfassung der Gesamtbelastung eines Gewässers und die möglichst signifikante Vergleichbarkeit mit den anderen limnischen Probenarten Dreikantmuschel und Brasse kann nur durch eine integrale Schwebstoffbeprobung erreicht werden. Die Proben sollen je nach Schwebstoffführung mehrmals pro Jahr über einen Zeitraum von einem Monat (oder länger) gesammelt und zu einem Jahreshomogenat zusammengeführt werden. Zur besseren Beurteilung der Ergebnisse verschiedener Verfahren wurden Vergleichstest zwischen der Zentrifuge und einer Schwebstofffalle an der PNF Bimmen (siehe Kap. 6.3.5.1.) durchgeführt.

Aufgrund der besseren Praktikabilität wird der **Sedimentationskasten** (auch Schwebstofffalle) als prädestiniertes Verfahren für eine wissenschaftlich und wirtschaftlich optimale Probenahme im Rahmen der UPB vorgeschlagen. Dieses Verfahren kann sowohl **freihängend** im Gewässer, als auch **stationär** in einer Messstation eingesetzt werden. Diese beiden Varianten unterscheiden sich konstruktiv nur durch Zu- und Abflussöffnungen (freihängender Einsatz) und Schlauchanschlusstüllen (stationärer Einsatz) (vgl. Anhang Foto 8-1 und Foto 8-2).

Aufgrund der örtlichen hydrologischen und gewässerbaulichen Bedingungen an einigen PNF der UPB (PNF Koblenz, Bimmen, Cumlosen, Dessau) ist die Beprobung innerhalb der dortigen Messstationen notwendig. Somit ist an allen 13 für die Schwebstoffprobenahme vorgesehenen PNF der UPB die Anwendung eines Sedimentationskastens möglich. Zur Zeit wird an der PNF Cumlosen exemplarisch untersucht, ob eine generelle Vergleichbarkeit zwischen den freihängenden und stationären Sedimentationskästen gewährleistet ist. Die Ergebnise dieser Tests sind Ende 2005 zu erwarten

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Mindestbedarf von 2 Personen zur Betreuung der Zentrifuge (vorgeschrieben laut Unfallverhütungsvorschriften) und leistungsstarkes Zugfahrzeug notwendig

 
 Tabelle 1.2:
 Übersicht Probenahmeverfahren bei Vorerkundung und Empfehlung für Routineprobenahme (SKF: Sedimentationskasten, freihängend; SKM: Sedimentationskasten Messstation)

PNG	GA	PNF	Probenahmeverfahren Vorerkundung	Probenahmeverfahren Routineprobenahme
Bornhöveder Seenge- biet	WEG Belauer See	Belauer See <sup>4</sup>	entfällt	entfällt
Saarländischer Ver- dichtungsraum	Saartal	Saar, Staustufe Güdingen	SKF	SKF
	Saartal	Saar, Staustufe Rehlingen	SKF	SKF
Rhein	Oberrhein	Weil	SKF	SKF
	Raum Seltz/Iffezheim	Iffezheim	SKF	SKF
	Oberhalb Moselmündung	Koblenz	SKM	SKM
	Niederrhein	Bimmen	SKF	SKM
Elbe	Grenze Deutsch- land/Tschechische Repu- blik	Prossen	SKF	SKF
	Raum Zehren	Zehren	SKF	SKF
	Unterhalb Saalmündung	Barby	SKF	SKF
	Raum Schnackenburg	Cumlosen	SKF	SKF
				versuchsweise SKM
	Unterelbe	Blankenese	SKF	SKF
Dübener Heide (DH)	Dübener Heide Mitte	Mulde / Dessau	SKM	SKM
		Saale bei Wettin	SKF	SKF

# Chemisch-physikalische Analytik

Die **horizontale Verteilung** von Stoffkonzentrationen in Oberflächensedimentproben (oberste Kernproben vs. Sedimentgreiferproben) ist vor dem Hintergrund unvermeidbarer Inhomogenitäten in Gewässersedimenten aufgrund häufig wechselnder, strömungsbedingter Sedimentationsbedingungen als vergleichbar anzusehen.

Die **vertikale Verteilung** in den Sedimentkernen dokumentiert in der Regel die Kontaminationshistorie, soweit diese bekannt und nachvollziehbar ist. Die Datierung mit <sup>210</sup>Pb und <sup>137</sup>Cs und die Bestimmung der Sedimentationsraten ergaben für die meisten Kerne eine kontinuierliche Akkumulation innerhalb der letzten 5–10 Jahre. Um deutliche Zerfallslinien des <sup>210</sup>Pb zu erhalten und die typischen Peaks des <sup>137</sup>Cs (Atombombentests der 1960er Jahre; Tschernobylunfall 1986) zu erfassen, müssen allerdings hinreichend lange Kerne für die Datierung gewonnen werden (ca. 1 m). Für die Erfassung der letzten 5–10 Jahre sind Kurzkerne von 20–25 cm Länge als Einlagerungskerne hinreichend.

Im Vergleich der Kurzzeitproben (Schwebstoffe) mit den Langzeitproben (Sedimentkerne) ist trotz der diagenetischen Überarbeitung während der Akkumulation keine Veränderung der aktuellen Kontamination festzustellen.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Sedimentationskasten aufgrund des limnischen Charakters nicht einsetzbar, daher ist keine Vergleichbarkeit zwischen den PNF gewährleistet

Die Schwebstoffproben dokumentieren für das **PNG Elbe/Dübener Heide** im Vergleich zu Oberflächensedimentproben teilweise den Trend steigender Konzentrationen an prioritären organischen Verbindungen, wie z.B. HCB und DDT (mit Metaboliten).

In vielen Sediment- und Schwebstoffproben unterschiedlicher PNF konnten neben den typischen prioritären Schadstoffen als Ergebnis einer **GC/MS-Nontargetuntersuchung** verschiedene **Vertreter neuer Schadstoffgruppen** wie z.B. Nonylphenol, Octylphenol, Triclosan, Methyltriclosan, Chlorophen, Duftstoffe, Dinaphthylsulfone, Lineare Alkylbenzene, Aryl- und Alkylsulfonsäureester (PNG Elbe/Dübener Heide) und Triphosphorsäureester identifiziert werden.

# 1.3 Schlussfolgerungen und Empfehlungen

Die Ergebnisse zeigen, dass die vorgeschlagenen Probenahmeverfahren für die Durchführung der Routinebeprobung geeignet sind, da hinreichende Mengen an Schwebstoffen und Sedimentkernen in ökonomisch vertretbarem Rahmen unter den Qualitätsanforderungen der Umweltprobenbank gewonnen werden können.

Zur Ableitung von geeigneten Probenahmezeiträumen für Schwebstoffproben müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Es wird empfohlen, im **Jahr 2005** einen 12-monatigen Routinetest der Schwebstoffprobenahme mit monatlicher Beprobung an 13 Standorten der UPB durchzuführen. Im Rahmen dieses Tests sollen Erkenntnisse zur Festlegung repräsentativer Probenahmezeiträume und Herstellung von Jahreshomogenaten gewonnen und die Probenahmerichtlinien validiert sowie entgültig standardisiert werden.

Im Jahr 2005 soll ebenfalls ein Routinetest zur Probenahme von Sedimenten durchgeführt werden. An 13 Standorten werden mit dem Stickstoffgefrierverfahren und dem Kullenberglot (PNF Blankenese) sowie dem Trockeneisgefrierverfahren (PNF Belauer See) jeweils vier Sedimentkerne von 20–25 cm Länge für die Einlagerung in die UPB und ein Sedimentkern von ca. 1 m Länge für Datierung und Einlagerungsanalytik gewonnen. Die Sedimentkerne werden vor Ort in spezielle Edelstahlbehälter verpackt und direkt über flüssigem Stickstoff eingelagert.

Die Ergebnisse der darauf folgenden sedimentologisch sowie chemisch-physikalischen Untersuchungen dienen – wie bei den anderen Umweltmedien der Probenbank – zum Monitoring des aktuellen Zustandes sowie der zeitlichen Veränderungen der betrachteten Parameter. Die gelagerten Proben bieten darüber hinaus langfristig die Möglichkeit einer retrospektiven Betrachtung.

Da Sedimente in der Regel längere Akkumulationszeiträume repräsentieren und die Probenahme und Lagerung einen hohen logistischen Aufwand bedeuten, ist die Probenahme von Sedimenten im Routinebetrieb der UPB für alle 5–6 Jahre vorgesehen.

# 2. Einleitung

Die Umweltprobenbank ist ein wichtiger Bestandteil der Umweltbeobachtung in Deutschland. Sie hat die Aufgabe, ökologisch repräsentative Umweltproben zu sammeln, auf umweltrelevante Stoffe zu untersuchen und veränderungsfrei einzulagern. Auf diese Lagerproben kann langfristig für retrospektive Untersuchungen und Trendanalysen zurückgegriffen werden.

Die Umweltprobenbank stellt wegen ihres Langzeitcharakters hohe Anforderungen an die Repräsentativität und Reproduzierbarkeit der Proben. Daher müssen für den gesamten Arbeitsablauf von der Probenahme über den Probentransport, die Probenaufbereitung und chemische Charakterisierung bis zur Einlagerung der Proben und Auswertung der Daten spezifische Verfahren angewendet werden, die in entsprechenden Richtlinien niedergelegt sind. Wesentlich dabei ist, dass eine Probe nach der Probenahme schnellstmöglich über flüssigem Stickstoff eingefroren und die Kühlkette auch bei späteren Aufarbeitungsschritten sowie der Herstellung von Teilproben nicht mehr unterbrochen wird.

Die routinemäßige Beprobung von Sedimenten und Schwebstoffen ist in der Konzeption der UPB (BMU, 2002) vorgesehen. Im Rahmen des Projekts sollen alle notwendigen Untersuchungen zur Vorbereitung der Aufnahme dieser Probenarten in das Routineprogramm erfolgen. Eine entscheidende Grundlage dafür bildet die Erstellung der Verfahrensrichtlinien zur Probenahme und Probenaufarbeitung.

Gegenstand dieser Richtlinien ist die Planung, Durchführung und Dokumentation der Probenahmen. Die Vorbereitung der Probenahme von Sedimenten und Schwebstoffen (Probenahmerichtlinie, Gebietsauswahl und -charakterisierung, Flächenauswahl) erforderte einen umfassenden Abstimmungsprozess hinsichtlich methodischer Fragestellungen vor Beginn der routinemäßigen Probenahme und Einlagerung der Proben. Bei der Erstellung wurden aktuelle fachliche (z. B. relevante Normen) und rechtliche Rahmenbedingungen (z. B. Europäische Wasserrahmenrichtlinie) berücksichtigt. Im Rahmen von Expertenbefragungen und bei Projektgesprächen wurde die Problematik mit Vertretern des Umweltbundesamtes, des Fraunhofer Instituts für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie, der Universität Trier – Fachbereich Biogeografie und der Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) ausführlich diskutiert.

# 3. Aufgaben und Zielstellung

Im limnischen Bereich hat die UPB insbesondere zum Ziel, die Gesamtbelastung eines Gewässers durch eine integrierte, langfristige Beprobung zu erfassen und zu archivieren. Diesem Ziel wird die Konzeption der UPB hinsichtlich der Beprobung verschiedener Zielkompartimente (Konsumenten: Brassen und Dreikantmuscheln; Medien: Sediment und Schwebstoff) gerecht.

Um die Arbeiten zur Erstellung einer Richtlinie für Sedimente und Schwebstoffe auf ein breites wissenschaftliches Fundament zu stellen, war es notwendig, die in der Konzeption der UPB vorgesehenen PNF (BMU, 2002) und Probenahmeverfahren umfassend auf ihre Eignung für eine Probenahme im Rahmen der UPB zu untersuchen. Diese Untersuchungen schlossen insbesondere folgende Aspekte ein:

- Erfassung und Bewertung von Informationen und Daten anderer Messprogramme sowie wissenschaftlicher Untersuchungen im Bereich der Sediment- und Schwebstoffforschung mit Bezug auf die PNF der UPB
- Erfassung und Bewertung von vorhandenen Probenahmeverfahren auf ihre Eignung für die Probenahme in der UPB und ggf. Anpassung oder Neuentwicklung geeigneter Verfahren
- orientierende Erkundung der PNF, Überprüfung ihrer Eignung für die Probenahme von Sedimenten und Schwebstoffen, Tests ausgewählter Probenahmeverfahren, Probenahme von Sedimenten und Schwebstoffen für Laboruntersuchungen
- Chemisch-physikalische Charakterisierung der gewonnenen Sediment- und Schwebstoffproben
- Erfassung und Bewertung möglicher Kontamination der Proben durch verwendete Materialien
- Erstellung der Verfahrensrichtlinien für Sediment und Schwebstoff.

Ziel des Projektes war es, für die Probenarten Sediment und Schwebstoff jeweils eine Verfahrensrichtlinie zu entwickeln. Diese Verfahrensvorschriften müssen im Kontext zu den im Rahmen der UPB bereits vorhandenen Richtlinien stehen, wissenschaftlich abgesichert und, soweit möglich, mit Vorschriften, die im Rahmen von Bund- und Länderprogrammen angewandt werden, harmonisiert sein. Dabei muss das jeweilige Verfahren die besonderen Anforderungen der UPB erfüllen, d. h.

- die Proben sind repräsentativ für die PNF zu entnehmen und dürfen durch die Probenahmetechnik und verwendeten Materialien bei der Bearbeitung nicht gestört und kontaminiert werden
- die Proben müssen schnellstmöglich über flüssigem Stickstoff vor Ort eingefroren werden, um eine Veränderung der Probe auszuschließen
- die Proben dürfen nicht durch den Transport, Handhabung und Lagerung aufgetaut werden, um eine Veränderung und Informationsverlust zu vermeiden (Wahrung der Kühlkette)
- die Probenahmeverfahren müssen eine ausreichende Menge an Probenmaterial für die Langzeitlagerung in der UPB liefern
- Erstellung einer ausreichenden Anzahl homogener Teilproben.

Darüber hinaus müssen aktuelle Analysenverfahren und Untersuchungsstrategien, aber auch künftige Entwicklungen in der Analytik (z. B. Verringerung der Nachweisgrenzen) berücksichtigt werden.

# 3.1 Erfassung und Bewertung von Probenahmeverfahren

Im nationalen und internationalen Rahmen gibt es zahlreiche Verfahren für die Probenahme von Sedimenten und Schwebstoffen. Die Auswahl geeigneter Geräte erfolgt im Wesentlichen aufgrund der physikalischen Beschaffenheit des Mediums (z. B. Wassergehalt, Korngrößenzusammensetzung) sowie der zugrunde liegenden Fragestellung (Verwendungszweck).

Im Rahmen einer Literaturauswertung und Expertenbefragung wurden bestehende Probenahmeverfahren für Sedimente und Schwebstoffe im Rahmen der UPB nach folgenden Auswahlkriterien bewertet:

Qualitative Kriterien:

- kontaminationsfreie Probenahme (ggf. Durchführung von Blindwerttests)
- vertikale bzw. zeitliche Auflösung und Erfassung von Stoffgradienten
- Eignung für chemische, biologische und physikalische Fragestellungen

Wirtschaftliche Kriterien:

- Kosten je Probe (Investitionen, Logistikaufwand, Personal- und Zeitaufwand)
- Gewinnung von mengenmäßig ausreichendem Probenmaterial

Die Ergebnisse waren die Grundlage für die Auswahl und ggf. Anpassung oder Weiterentwicklung von Systemen, die für die Routineprobenahme der UPB geeignet sind.

# 3.2 Vorerkundung der Probenahmeflächen

Die PNG/GA sind durch die Konzeption der UPB bereits vorgegeben (Karte 3.1). Innerhalb dieser Gebiete findet die jährliche Routine-PN der limnischen Probenarten Brassen und Dreikantmuschel statt (Tabelle 4.1). In unmittelbarer Nähe dieser Entnahmestellen sollen Sedimente und Schwebstoffe aufgrund ihrer wichtigen Funktionen für aquatische Ökosysteme als ergänzende Probenart gewonnen werden.



Karte 3.1: Übersichtskarte PNF der Probenarten Sediment und Schwebstoff

PNG	GA	PNF	PNF Brassen		
Bornhöveder Seengebiet	WEG Belauer See	Belauer See 1997		1997	
Saarländischer Verdichtungsraum	Saartal	Saar, Staustufe Güdin- gen	1994	1994	
	Saartal	Saar, Staustufe Reh- 1994 lingen		1994	
Rhein	Oberrhein	Weil	1993	1999	
	Raum Seltz/Iffezheim	Iffezheim	1993	1999	
	Oberhalb Moselmündung	Koblenz	1993	1999	
	Niederrhein	Bimmen	1993	1999	
Elbe	Grenze Deutsch- land/Tschechische Repu- blik	Prossen	1993	1999	
	Raum Zehren	Zehren	1993	1999	
	Unterhalb Saalmündung	Barby	1993	1999	
	Raum Schnackenburg	Cumlosen	1993	1999	
	Unterelbe	Blankenese	1993	1999	
Dübener Heide	Dübener Heide Mitte	Mulde/Dessau	1995	-	
(DH)	Dübener Heide Mitte	Saale bei Wettin	1995	-	

# Tabelle 3.1: Beginn Beprobung der Probenarten Brassen und Dreikantmuschel an den limnischen PNF der UPB

Im Rahmen orientierender Geländeuntersuchungen wurden die PNF der UPB besichtigt, um sie hinsichtlich ihrer Eignung für die Probenahme von Sedimenten und Schwebstoffen bewerten zu können. Dazu wurden folgende Arbeiten durchgeführt:

- Kartierung der PNF hinsichtlich geeigneter Probenahmestellen für die PN von Sedimenten und Schwebstoffen
- Sondierung der Sedimente und Charakterisierung mit Feldansprache und schriftlicher bzw. fotografischer Dokumentation
- Gewinnung eines Sedimentkernes unter Verwendung des CO<sub>2</sub>-Gefrierverfahrens und/oder Kernstecher nach MERKT & STREIF (1970), Entnahme von 4 Sedimentgreiferproben mit einem Van-Veen-Greifer im Umkreis des Bohrkerns zur Erfassung möglicher Inhomogenitäten im Sedimentkörper sowie für die Laboranalytik
- Test und Vergleich von verschiedenen Verfahren zur Gewinnung von Schwebstoffen und Probenahme von Schwebstoffen
- Entnahme von Wasserproben für die Bestimmung aktueller Schwebstoffgehalte.

# 3.3 Chemisch-physikalische und sedimentologische Untersuchung

Während der Geländeuntersuchungen gewonnene Proben wurden zur Charakterisierung im Labor sedimentologisch und chemisch-physikalisch untersucht. Die zu bestimmenden Parameter orientieren sich an den in der UPB routinemäßig analysierten Stoffen (Zitat: Konzeption der Umweltprobenbank) und an internationalen Listen prioritärer Schadstoffe bzw. der zu ermittelnden Begleitparameter. Die Erfassung der über die prioritären organischen Schadstoffe hinausgehenden Inhaltsstoffe erfolgte anhand einer Non-target-Untersuchung.

# Sedimente

Die Sedimentproben wurden im Labor hinsichtlich folgender Parameter untersucht:

- Kohlenstoffgehalt (TOC und TIC), Schwefel und Glühverlust (LOI)
- Bestimmung der Kationenaustauschkapazität (KAK)
- Bestimmung der Korngrößenverteilung
- Bestimmung der Mineralzusammensetzung mit Röntgendiffraktometrie (XRD)
- Bestimmung der Sediment- und Mineralzusammensetzung mit Rasterelektronenmikroskopie
- Bestimmung von Ca, Mg, Mn, Fe, Cd, Pb, Cr, As, Hg, Sb, Zn, Cu, Ni, PO<sub>4</sub> und Seltene Erdelemente (REE, rare earth elements; Kernproben) mit ICP-OES, FI-AAS und GF-AAS
- Bestimmung von EPA-PAH, PCB, HCH, HCB, PCP, OCS, Chlorpestiziden und Organozinnverbindungen (MBT, DBT, TBT, TTBT und MBT) mit GC-MS
- Non-target-Untersuchung hinsichtlich weiterer organischer Verbindungen mit GC-MS.

Ein Teil der Sedimentkerne (PNF Güdingen, Rehlingen, Koblenz, Prossen, Zehren, Cumlosen, Blankenese, Wettin) wurde zur Bestimmung der Sedimentationsraten mit Hilfe von <sup>210</sup>Pb und <sup>137</sup>Cs in den Laboren von Prof. Dr. Mangini (Universität Heidelberg, D) bzw. Prof. Dr. Appleby (Universität Liverpool, UK) datiert. Die Sedimentkerne der PNF Belauer See, Weil, Bimmen und Barby wurden aus verschiedenen wissenschaftlichen Gründen nicht datiert (siehe Kapitel 5).

# Schwebstoffe

Die Schwebstoffproben wurden auf folgende Parameter analysiert:

- Kohlenstoffgehalt (TOC und TIC), Schwefel und Glühverlust
- Bestimmung der Mineralzusammensetzung mit Röntgendiffraktometrie (XRD)
- Bestimmung von Ca, Mg, Mn, Fe, Cd, Pb, Cr, As, Hg, Sb, Zn, Cu, Ni, sowie PO<sub>4</sub> mit ICP-OES, FI-AAS und GF-AAS
- Bestimmung von EPA-PAH, PCB, HCH, HCB, PCP, OCS, Chlorpestiziden und Organozinnverbindungen mit GC-MS
- Non-target-Untersuchung hinsichtlich weiterer organischer Verbindungen mit GC-MS.

# 3.4 Erfassung und Bewertung möglicher Kontamination der Proben

Von den bei der Probenahme verwendeten Materialien (Edelstahl, Aluminiumfolie, Borosilikatglas, Polyethylen, Teflon) geht nach allgemeinem wissenschaftlichem Stand bei sachgemäßer Anwendung keine Kontaminationsgefahr für das gewonnene Probenmaterial und die nachfolgende Analytik aus.

Darüber hinaus kamen allerdings aus verfahrenstechnischen Gründen bei der PN Materialien zum Einsatz, bei denen eine potenzielle Kontaminationsgefahr für die gewonnenen Proben vermutet werden musste. Hierbei handelte es sich um:

- handelsübliche Rettungsdecken für den Transport der Gefrierkerne ans Ufer
- Gummischlauch Aquapal® für die Zuleitung des Wassers von der Druckleitung zum Sedimentationskasten in Messstationen.

Diese Materialien wurden auf ihre Eignung für die Verwendung im Rahmen der UPB-Probenahme getestet (vgl. Absatz 4.5).

# 3.5 Erstellung der Verfahrensrichtlinien Sediment und Schwebstoff

Auf Grundlage der Feld- und Laboruntersuchungen wurden unter Berücksichtigung vorhandener Probenahmerichtlinien (z. B. DVWK, 1999; ISO 5667-15; ISO 5667-17; LAWA, 2002) die SOPs für die Probenarten Sediment und Schwebstoff mit entsprechenden Probendatenblättern erstellt.

Um die spezifischen Gegebenheiten vor Ort zu dokumentieren, war es notwendig, zu jeder PNF einen gebietsbezogenen Probenahmeplan anzufertigen. Dieser enthält folgende Angaben:

- Identifikation der PNF
- Abgrenzung und Auswahl der PNF und Probenahmestelle
- Gebietsbeschreibung
- Probenahmetechnik
- Zeitraum und Dauer der Probenahme
- Ansprechpartner
- Mindestpersonenbedarf
- Geräte und Verpackungsmaterial
- Karte
- Probenahmeprotokoll.

# 4. Material und Methoden

# 4.1 Zielkompartimente

# 4.1.1 Sedimente

Sedimente gehören neben den Schwebstoffen und dem Wasserkörper zu den wichtigsten Strukturund Funktionselementen aquatischer Ökosysteme und bilden die Schnittstelle zwischen partikulären und gelösten Teilen des aquatischen Ökosystems. Sie stellen eine Stoffsenke und, je nach Stoffund Sedimenteigenschaften, ein Akkumulationsmedium bzw. einen Zwischenspeicher für alle direkt eingebrachten und über die Atmosphäre eingetragenen Stoffe dar. Im Sediment werden diese eingebrachten Stoffe akkumuliert und/oder umgewandelt. Weiterhin bilden Sedimente die notwendige Lebensgrundlage als Habitat von Frischwasser-, ästuarinen und marinen Organismen. Sedimente stellen eine sinnvolle und notwendige Ergänzung von tierischen und pflanzlichen aquatischen Umweltproben dar.

Sedimente repräsentieren neben ihrer natürlichen Grundlast und den aktuellen Einträgen auch alle bis zum Zeitpunkt der Probenahme langfristig akkumulierten und unter den gegebenen Bedingungen nicht abgebauten oder remobilisierten Fremdstoffe. Dazu gehören auch die an mineralische und/oder organische Sorptionsträger mehr oder weniger stark gebundenen Schwermetalle und organischen Verbindungen (z. B. PAH in "bound residues"). Deren Gesamtkonzentrationen bzw. analytisch erfassbaren Anteile sagen jedoch wenig über ihre aktuelle und potentielle ökotoxikologische Relevanz aus. Sedimentanalysen können die Belastungssituationen nur dann realistisch beschreiben, wenn alle ökotoxikologisch relevanten Stoffe in ihrer aktuellen chemischen Form bis zur quantitativen und/oder qualitativen Analyse erhalten bleiben.

Dieser Anspruch der UPB kann von keiner der bereits vorhandenen Richtlinien (z. B. ISO 5667-19; ISO 5667-12; ISO 5667-15; LAWA, 2002) erfüllt werden und erfordert daher, unter der Berücksichtigung aller vorhandenen Vorschriften, diese Neuentwicklung zur Probenahme und Behandlung von Sedimentproben.

Sedimente sind aufgrund ihrer wichtigen Funktion im Sinne einer Gesamtbeschreibung des aquatischen Ökosystems unbedingt zu untersuchen. Dies erfordert, über die Probencharakterisierung im engeren Sinne hinaus, eine sedimentologische Charakterisierung der PNF, die in der vorliegenden SOP berücksichtigt wurde.

# 4.1.2 Schwebstoffe

Schwebstoffe werden nach DIN 4049-1 als "Feststoffe, die mit dem Wasser im Gleichgewicht stehen oder durch Turbulenz in der Schwebe gehalten werden" definiert. Die in der Regel für die Bestimmung von Schwebstoffen angewandte DIN 38409-H2 definiert die Schwebstoffe, neben den Sink- und Schwimmstoffen, als unter bestimmten Laborbedingungen abfiltrierbare Stoffe (Filtration über 0,45 µm Membranfilter und Bestimmung der Trockenmasse des Filterrückstandes). Eine Unterscheidung von Sink-, Schweb- und Schwimmstoffen ist in der Praxis nur sehr schwer möglich (NAUMANN ET AL. 2003). Sie werden daher im Rahmen der vorliegenden Untersuchung insgesamt als Schwebstoff bezeichnet.

Die Unterscheidungsgrenze von gelöster und "fester" Phase ist nach DIN 38409-H2 bei 0,45  $\mu$ m festgelegt. Aufgrund neuerer Ergebnisse der Kolloidforschung spiegelt diese Grenze die natürlichen Gegebenheiten jedoch nicht wieder (HOFMANN ET AL. 2003). Die Kolloide haben eine Größe von 0,001 bis 1 µm und bilden eine Zwischenphase von im Wasser gelösten Elementen und Molekülen sowie suspendierten Festkörpern >1 µm. Sie können aufgrund ihrer großen Oberfläche anorganische und organische Stoffe binden und tragen wesentlich zu deren Transport in Gewässern bei. Mit der Grenze von 0,45 µm wird daher bei der Bestimmung des Schwebstoffgehaltes nur ein Teil der Kolloide und damit auch nur ein Teil der für den Transport gebundener (Schad)-Stoffe verantwortlichen Medien erfasst. Die Erfassung der Kolloide <0,45 µm ist allerdings sehr aufwendig, da hierfür spezielle Extraktionsverfahren wie Ultrafiltration oder Größenausschlusschromatographie (z.B. JACKSON ET AL. 2005; KUDRYAVTSEV ET AL. 2000; MÜLLER ET AL. 2000) notwendig sind.

Schwebstoffe gehören neben dem Wasserkörper und den Sedimenten zu den wichtigsten Strukturund Funktionselementen aquatischer Ökosysteme. Die Herkunft, Menge und Zusammensetzung bzw. Beschaffenheit der Schwebstoffe ist von Gewässer zu Gewässer unterschiedlich und durch das jeweilige Einzugsgebiet (z. B. Geologie, Bodennutzung, Urbanisierung, usw.) charakterisiert.

Die Schwebstoffe bestehen vor allem (1) aus terrestrischem und gewässerbürtigem Erosionsmaterial, (2) aus autochthoner und allochthoner Biomasse (z. B. Phyto- und Zooplankton, Algen, Pilzen, Bakterien, höhere Wasserpflanzen, Detritus) und (3) aus im Gewässer gebildeten oder eingetragenen Großmolekülen und chemischen Ausfällungen (z. B Kolloide, Calcit).

Die chemische Zusammensetzung und Schadstoffbelastung der Schwebstoffe hängt vom geogenen Hintergrund und der anthropogenen Belastung des Gewässers ab. Direkt oder über die Atmosphäre in das Gewässer eingebrachte Stoffe werden nach thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten zwischen der Wasserphase und dem partikulären Feststoff (Schwebstoffe und Oberflächensedimente) verteilt. Die Sorption der Stoffe an die Festphase ist in Abhängigkeit von den chemisch-physikalischen Randparametern reversibel (die Stoffe gehen in die Wasserphase über) oder irreversibel (z. B. Ausbildung von "bound residues").

Der Eintrag natürlicher oder anthropogener terrestrischer Feststoffe (z. B. Bodenmaterial, Pflanzenteile, Straßenstaub) aus dem Einzugsgebiet und Uferbereich in das Gewässer, z. B. bei Starkregenoder Hochwasserereignissen durch Oberflächenabfluss oder Einleitungen aus Trenn- und Mischkanalisation, kann je nach Grad der Bodenbelastung, Bodennutzung und Urbanisierung zu hohen Belastungen mit anthropogen beeinflussten Feststoffen führen (LAWA, 1999).

Der prozentuale Anteil der in der Wasserphase schwebenden oder an die Schwebstoffe gebundenen Biomasse am Gesamtschwebstoff schwankt nach Jahreszeit und Nährstoffangebot (LAWA, 1999; SCHWOERBEL 1993). Partikulär gebundene Schadstoffe können durch Aufnahme der Partikel (oder direkte Aufnahme aus dem Wasser) durch Wasserorganismen bioakkumuliert werden. Die Bioakkumulation führt durch Anreicherung entlang der Nahrungskette von der niederen zur höheren trophischen Stufe zur Biomagnifikation, dabei nimmt die Konzentration in den höheren Organismen zu (FENT 2003). Die Menge der Schwebstoffe in der Wasserphase spielt daher auch eine wichtige Rolle für die Gesamtfracht an organischen und anorganischen Stoffen (ISO 5667-17):

- Ein signifikanter, aber variabler Anteil der Gesamtfracht eines Stoffes in Gewässern wird partikulär gebunden transportiert.
- Die Bindung von Metallen und anderen Elementen (z. B. Kohlenstoff, Phosphor, Stickstoff, Schwefel) ist variabel und von physikalisch-chemischen und geochemischen Bedingungen (z. B. pH-Wert, Redoxpotential, Korngröße, Mineralzusammensetzung usw.) abhängig.
- Die Bindung von hydrophoben organischen Stoffen wird im wesentlichen durch den Gehalt an organischem Kohlenstoff gesteuert.
- Die chemische und biologische Zusammensetzung der Schwebstoffe ist variabel und vom Abfluss, von anthropogenen Einleitungen, vom Nährstoffangebot und von der Witterung im Einzugsgebiet abhängig.

Der Gehalt an Schwebstoffen in Fließgewässern wird im Gegensatz zu Stillgewässern neben dem Angebot im Einzugsgebiet, auch durch die Fließgeschwindigkeit und damit durch den Abfluss gesteuert. Die Verteilung im Fließquerschnitt ist inhomogen, die Schwebstoffkonzentration kann mit Uferabstand und Tiefe variieren. Die in der Wasserphase mitgeführten Schwebstoffe werden im zeitlichen Wechsel in Abhängigkeit von Fließgeschwindigkeit und Korngröße bzw. Dichte der Schwebstoffe abgelagert (niedrige Fließgeschwindigkeiten) oder erodiert (hohe Fließgeschwindigkeiten). Dies kann insbesondere im Bereich von staugeregelten Flussabschnitten, Häfen und Altarmen zu signifikanter Ablagerung und Aufsedimentation von belasteten Schwebstoffen führen (BOETTCHER & KLOSE 2003; HAAG ET AL. 2000; HOLLERT ET AL. 1999; LAWA, 1999; NAUMANN ET AL. 2003).

Die Erosion dieser Sedimente durch Hochwasserereignisse, Baggermaßnahmen oder Schiffsverkehr (Propellerstrahldruck) kann zu einem erheblichen Anstieg der Konzentrationen von Schadstoffen in den Schwebstoffen und der Wasserphase führen, die zu einer signifikanten Erhöhung des ökotoxikologischen Potentials führen können (BONNET ET AL. 2000; HAAG ET AL. 2000; HOLLERT ET AL. 2000; OEBIUS 2000; SPEER 2003; ULRICH ET AL. 2002).

# 4.2 Probenahmeverfahren

# 4.2.1 Auswahl geeigneter Probenahmeverfahren

Die spezifischen Qualitätsanforderungen an die Probenahme von Sedimenten und Schwebstoffen für die UPB erfordern eine umfassende Aus- und Bewertung bereits vorhandener Probenahmetechniken hinsichtlich ihrer Eignung für die UPB.

Im Rahmen einer Literaturrecherche wurden insgesamt 51 Verfahren zur Beprobung von Sedimenten sowie 12 Verfahren zur Beprobung von Schwebstoffen erfasst und bewertet (Anhang Tabelle 7-1 und Tabelle 7-2). Anschließend wurden alle Verfahren nach den in Abschnitt 4.1 genannten Kriterien beurteilt. Offene Fragen zu einzelnen Probenahmeverfahren wurden in Zusammenarbeit mit der BfG, den Landesumweltämtern und dem UBA geklärt.

# Sedimente

Aus den 51 erfassten Sedimentprobenahmeverfahren (10 Backengreifer, 9 Kastengreifer, 21 Kernstecher und 11 Gefrierkernverfahren) wurden insgesamt 6 Verfahren ausgewählt, welche die Kriterien weitestgehend erfüllen (Anhang Tabelle 7-2). Für den Routinebetrieb der UPB haben sich folgende Verfahren als besonders geeignet herausgestellt:

- LN<sub>2</sub>-Gefrierverfahren
- CO<sub>2</sub>-Gefrierverfahren
- Stechrohrverfahren mit Innenliner (modifiziertes Stechrohr nach MERKT & STREIF , 1970)
- Falllot nach Kullenberg (1947)
- Sedimentgreiferverfahren (Van Veen, Ekman-Birke).

Die **Sedimentgreiferverfahren** liefern in der Regel nur Mischproben der oberen Sedimentschichten, da ihre Eindringtiefe von der Konsistenz des Sedimentes (Wassergehalt, Dichte) und der Sinkgeschwindigkeit, dem Gewicht und der Größe des Sedimentgreifers abhängig ist. Sedimentgreifer eignen sich daher nur für die Vor-Ort-Ansprache des Sediments und zur Probenahme im Rahmen des Screenings.

#### Schwebstoffe

Von den erfassten 12 Probenahmetechniken für Schwebstoffe sind vier Verfahren prinzipiell für die Routineprobenahme der UPB nach den in Abschnitt 4.1 genannten Kriterien geeignet ():

- Zentrifugationsverfahren (Durchflusszentrifuge PADBERG Z61)
- mobiler Sedimentationskasten (Schwebstofffalle)
- stationäres Sedimentationsbecken
- mobiler Schwebstoffsammler "BISAM".

Im Einzugsgebiet der PNF der UPB existieren keine einheitlichen Probenahmeverfahren im Rahmen anderer Messprogramme. An Rhein und Saar werden überwiegend mobile und stationäre Durchflusszentrifugen sowie für Sondermessungen der Schwebstoffsammler "BISAM" und im Einzugsgebiet der Elbe vorwiegend das Sedimentationsbecken (Hamburg, Sachsen, Sachsen-Anhalt, Brandenburg) und stationäre Durchflusszentrifugen (Hamburg) (LAWA1999; LAWA2002) eingesetzt.

Die Verwendung der **Durchflusszentrifuge PADBERG Z61** (Z61) wird in den Monitoringprogrammen des Bundes und der Länder (LAWA, IKSR, IKSE, IKSMS, ARGE Elbe, BfG) im Rahmen der Harmonisierung zunehmend als Standardverfahren angestrebt (LAWA1999; LAWA2002).

Die PADBERG Z61 hat den effektivsten Abscheidungsgrad für Feinmaterial bei 600 L/h (maximale Durchflusskapazität: 1500 L/h) (Quelle: BfG, 2003). Vor-Ort-Untersuchungen an verschiedenen PNF der UPB haben ergeben, dass in Abhängigkeit der Schwebstoffgehalte pro Zeiteinheit nur eine sehr geringe Probenmenge gewonnen werden kann. Eine Ausbeute von 100–200 g TS stellt das maximale Probengut innerhalb eines vertretbaren Zeitraumes (~10 Probenahmetage á 8–10 h) dar. Um die nötigen Probenmengen (5 kg Feuchtsubstanz) für die UPB zu erhalten, würde bei der Verwendung der PADBERG Z61 im Routinebetrieb der UPB an 13 PNF ein erheblicher personeller und logistischer Aufwand<sup>5</sup> entstehen. Darüber hinaus sind der hohe Anschaffungspreis der Zentrifuge (ca. 85.000 €) sowie Folgekosten (Wartung und ggf. Reparaturen) zu berücksichtigen.

Das Zentrifugationsverfahren ist auch aufgrund des Einzelprobencharakters der Proben nicht für die Fragestellung der UPB geeignet (LAWA, 1999) (vgl. ). Das in Kapitel 4 genannte Ziel der Erfassung der Gesamtbelastung eines Gewässers und die angestrebte Vergleichbarkeit mit den anderen limnischen Probenarten Dreikantmuschel und Brasse kann nur durch eine integrale Schwebstoffbeprobung

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Mindestbedarf von 2 Personen zur Betreuung der Zentrifuge (vorgeschrieben laut Unfallverhütungsvorschriften) und leistungsstarkes Zugfahrzeug notwendig

erreicht werden. Die Proben werden je nach Schwebstoffführung mehrmals pro Jahr über einen Zeitraum von einem Monat (oder länger) gesammelt und zu einem Jahreshomogenat zusammengeführt.

Aufgrund der besseren Praktikabilität wird der **Sedimentationskasten** (auch Schwebstofffalle) als prädestiniertes Verfahren für eine wissenschaftlich und wirtschaftlich optimale Probenahme im Rahmen der UPB vorgeschlagen. Dieses Verfahren kann sowohl **freihängend** im Gewässer, als auch **stationär** in einer Messstation eingesetzt werden. Diese beiden Varianten unterscheiden sich konstruktiv nur durch Zu- und Abflussöffnungen (freihängender Einsatz) und Schlauchanschlusstüllen (stationärer Einsatz) (Anhang Foto 8-1 und Foto 8-2).

Aufgrund der örtlichen hydrologischen und gewässerbaulichen Bedingungen an einigen PNF der UPB (PNF Koblenz, Bimmen, Cumlosen, Dessau) ist die Beprobung innerhalb der dortigen Messstationen notwendig.

Die Vergleichbarkeit zwischen dem Zentrifugationsverfahren und dem Sedimentationskasten wurde an drei Lokalitäten (PNF Blankenese und Bimmen) unter unterschiedlichen Bedingungen getestet. Differenzen zwischen Analysen der Schwermetalle in der Fraktion <20 µm konnten nicht nachgewiesen werden.



Abbildung 4.1: Vergleich der Schwermetallgehalte in Fraktion <20µm (Probenahmeverfahren: Bim F1 mit SKF; Bim Z1/Z2 mit Padberg Z61)

Die Verfahren **stationäres Sedimentationsbecken** (z. B. ARGE Elbe, IKSE, IKSR) (Anhang Foto 8-3) und **mobiler BISAM-Sammler** (BfG) (Anhang Foto 8-4) sind aufgrund spezieller Anforderungen als Probenahmeverfahren für die Routineprobenahme in der UPB nicht zu empfehlen. Konstruktiv bedingt kann das **Sedimentationsbecken** nur im **stationären Einsatz** und der **BISAM-Sammler** nur **freihängend im Gewässer** verwendet werden. Es ist daher mit einer – gegenüber dem Sedimentationskasten – schlechteren Vergleichsmöglichkeit der Ergebnisse zwischen den PNF zu rechnen.

Verfahren	Vertikale Auflösung	Fragestellung	Kontaminations-	Probemenge	Kosten/Aufwand	Bemerkung	Bewertung	Literatur
			gerann					
		chemisch (+)			Anschaffung (0)	< 10 m Wassertiefe,		DVWK.1999:
LN <sub>2</sub> - Gefrierverfahren	weitestgehend ungestört (+)	physikalisch (+)	gering (+)	min. 2 Kerne / Tag gewinnbar	Personal (0)	in situ Gefrierung des	+	RICKING &
		biologisch (0)		3	Logistik (0)	Probenmaterials		SCHULZE 2003
	weitestgehend ungestört,	chemisch (+)		rel gering ober 2,3	Anschaffung (+)	bis 60 m Wassertiefe		
CO <sub>2</sub> -	aber schwierig zu platzie- ren. Schieflage möglich	physikalisch (+)	gering (+)	Kerne / Tag ge-	Personal (+)	getestet, in situ Gefrie- rung des Probenmateri- als	+	1997; RICKING &
Gemeivenamen	(-)	biologisch (0)		winnbar (0)	Logistik (+)			SCHULZE, 2003
Kernstecher nach		chemisch (+)			Anschaffung (+)	bei zu hohem Wasser-		
Streif/Merkt (mit	Kompaktion möglich (0)	physikalisch (0)	gering (+)	ggf. mehrere Kerne leicht gewinnbar (+)	Personal (0)	gehalt nicht einsetzbar (- )	0	MERKT & STREIF, 1970
Liner)		biologisch (+)			Logistik (0)			1070
	Kompaktion Störung der	chemisch (+)			Anschaffung (-)	Einsatz bei extremen		
Fall-Lot (z. B. nach Kullenberg)	Oberfläche möglich, Schief- lage (-)	physikalisch (-)	gering (+)	ggf. mehrere Kerne leicht gewinnbar (+)	Personal (-)	Bedingungen (z. B. mariner Bereich) (+)	0	BFG, 1996
(uneriberg)		biologisch (+)			Logistik (-)			
		chemisch (+)			Anschaffung (-)			
Kastenstecher	weitestgehend ungestört	physikalisch (+)	gering (+)	groß (+)	Personal (-)	hoher logistischer Ein- satz hohes Gewicht (-)	0	BFG, 1996
	(')	biologisch (+)			Logistik (-)	Suz, nones cewont ( )		
		chemisch (+)			Anschaffung (+)			
Sedimentgreifer	Mischprobe, undefinierte	physikalisch (+)	gering (+)	groß (+)	Personal (+)	Einsatz nur für Screening	0	BFG, 1996
	(	biologisch (+)			Logistik (+)			

#### Tabelle 4.1: Vergleich von Sedimentprobenahmeverfahren (grau hinterlegte Verfahren für UPB geeignet)

Verfahren	Zeitliche Auflösung	Fragestellung	Kontaminations- gefahr	Effizienz / Probe- menge	Kosten / Auf- wand	Verwendung in Messprogramm	Bemerkung	Bewer- tung	Literatur
Durchflusszentri- fuge (z. B. Pad- berg Z 61) (mobil oder stationär)	Einzelprobe	chemisch (+) physikalisch (-) biologisch (0)	mittel (Abrieb von Pumpe und Zulei- tung) (0)	hoch: 91–98% (+)	Anschaffung (-) Personal (0) Logistik (-)	IKSR, IKSE, IKSMS, ARGE Elbe, LAWA, BfG	hohe Anschaffungskosten (ca. 85000 €) (-), Verände- rung der Probe durch Gravitationskräfte	-	DVWK, 1999; LAWA,1999
				80-240 g FS / 8 h (0)					
Sedimentations- kasten (mobil)	Mischprobe	chemisch (+) physikalisch (+) biologisch (+)	<u>mobil</u> : gering (+) <u>stationär</u> : mittel (Abrieb von Pumpe und Zuleitung) (0)	mobil: k. A. (0) stationär: 30–50% (+)	Anschaffung (+) Personal (+) Logistik (+)	LAWA, LUA NI, LUA NRW, LUA BY, LUA BW	Einsatz auch in Messstation möglich, Alterung der Proben möglich, leichte Partikeln (<1 g/cm³) werden diskriminiert, schlechte Sammelleistung bei Fließ- geschwindigkeiten > 1 m/s	÷	DVWK, 1999; Hollert et AL., 2000; LAWA,1999
				50–1000 g / 14 d (0)					
Sedimentations- becken (stationär)	Mischprobe	chemisch (+) physikalisch (+) biologisch (+)	mittel (Abrieb von Pumpe und Zulei- tung) (0)	gering: 20–40% (-)	Anschaffung (+) Personal (+) Logistik (-)	ARGE Elbe, LAWA, LUA NI	Alterung der Proben mög- lich, Messstation notwen- dig, relativ hoher Platzbe- darf (-)	-	DVWK, 1999; LAWA,1999
				3000–5000 g FS / 28 d (+)					
Schwebstoff- sammler "BISAM" (mobil)	Mischprobe	chemisch (+) physikalisch (+) biologisch (+)	gering (+)	gering (ca. 35%) (-)	Anschaffung (-) Personal (+) Logistik (0)	BfG	Alterung der Proben mög- lich, recht hohe Anschaf- fungskosten	-	LAWA,1999
				ca. 500 g / 14 d (0)					

#### Tabelle 4.2: Vergleich von Schwebstoffprobenahmeverfahren (grau hinterlegte Verfahren für UPB geeignet)

# 4.2.2 Beschreibung der gewählten Probenahmeverfahren

Im Folgenden werden die Probenahmeverfahren beschrieben, die nach den Auswahlkriterien für die Probenahme im Rahmen der UPB besonders geeignet sind (vgl. Abschnitt 4.2.1.).

#### 4.2.2.1 Probenahmeverfahren für Sedimente

#### 4.2.2.1.1 CO<sub>2</sub>-Gefrierverfahren

Das CO<sub>2</sub>-Gefrierverfahren wird von der FUB seit mehreren Jahren zur schnellen, kostengünstigen und stratengerechten Beprobung von weichen, wasser- und organikreichen Sedimenten (z. B. Mudden) eingesetzt (RICKING & SCHULZE, 2003). Es kann von einem Boot oder von einer mobilen Bohrplattform aus angewendet werden (Abbildung 4.2).



Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des CO<sub>2</sub>-Gefrierverfahrens

Die Vorrichtung besteht aus einer zylindrischen Aluminiumlanze (Länge: 1780 mm; Außendurchmesser: 80 mm; Wandstärke: 6 mm) mit Edelstahlspitze und wasserdichtem Schraubverschluss. Die Lanze wird unmittelbar vor der Probenahme mit ca. 10 kg zerkleinertem Trockeneis und ca. 0,3 Liter Isopropylalkohol befüllt, verschlossen und an einem Seil in das Sediment abgelassen. Das Trockeneis/Alkoholgemisch ist eine so genannte Kältemischung (eutektische Mischung).

Der endotherme Prozess der Alkoholverdampfung und der Sublimation des Trockeneises zu gasförmigem CO<sub>2</sub> entzieht der Umgebung der Sonde thermische Energie, wodurch das Sediment an der Lanze ringförmig anfriert. Das Verfahren ermöglicht eine sehr gute Erfassung des Grenzbereichs Wasser/Sediment, da das überstehende Wasser ebenfalls anfriert. Das entstehende gasförmige CO<sub>2</sub> kann durch eine Gasaustrittsöffnung mit Rückschlagventil entweichen. Die Probenahmedauer beträgt ca. 30 min (bis kein Gasaustritt mehr an der Wasseroberfläche zu registrieren ist). Durch Befüllen der Sonde mit heißem Wasser kann der bis zu 150 cm lange Kern abgenommen und dann zum Transport verpackt werden.

#### 4.2.2.1.2 Stickstoffgefrierverfahren (LN<sub>2</sub>-Verfahren)

Das Stickstoffgefrierverfahren (LN<sub>2</sub>-Verfahren) wird seit mehr als 10 Jahren zielführend von der FUB zur stratengerechten Beprobung von weichen, wasser- und organikreichen Sedimenten (z. B. Mudden) im limnischen, fluvialen und ästuarinen Bereich eingesetzt (BMU, 2000; PACHUR & AHRENS 1991; RICKING & SCHULZE 2003; RICKING ET AL. 1998). Im Rahmen der Entwicklung der SOP "Sediment" wurde das bisherige Konzept grundlegend überarbeitet und an die Bedürfnisse der UPB angepasst (siehe Ende des Abschnittes).

Die für das Stickstoffgefrierverfahren benötigte Vorrichtung besteht aus einer nach unten spitz zulaufenden und geschlossenen Lanze aus Edelstahl (V4A) mit einem Außendurchmesser von 50 mm. Diese wird von einer Bohrplattform in das Sediment abgesenkt und mit 1–2 m langen Verlängerungsrohren aus Edelstahl bis über die Wasseroberfläche verlängert. Die Verbindungen zwischen den Verlängerungsrohren und der Lanze bestehen aus handelsüblichen Kleinflansch-Verbindungen aus der Vakuumtechnik. Diese ermöglichen eine dauerhafte Dichtheit des Lanzensystems (Vermeidung eines Wassereinbruchs) sowie eine rasche Bergung des Gefrierkernes aufgrund der schnell zu öffnenden Verbindungen.



Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Stickstoffgefrierverfahrens (LN<sub>2</sub>-Gefrierverfahren)

Der flüssige Stickstoff wird aus einem Dewar mit Hilfe von verdichtetem Stickstoff (0,5–0,8 bar) durch eine isolierte Leitung aus Perfluoralkoxy-Copolymer (PFA)<sup>6</sup>, in die Lanze eingeleitet. In der Lanze befindet sich eine Kupferspirale, durch die der flüssige Stickstoff geleitet wird. Die Kupferspirale hat Kontakt zur Innenwand der Lanze, so dass eine gleichmäßige Kälteverteilung in der Lanze gewährleistet wird. Das wassergesättigte Sediment friert ringförmig an der Lanze fest. Wie bei dem CO<sub>2</sub>-Gefrierverfahren ist eine deutliche Erfassung des Grenzbereiches Wasser/Sediment möglich. Der Vereisungsvorgang dauert je nach gewünschter Kerndicke 1–2 h. Es werden ungefähr 50–100 Liter LN<sub>2</sub> verbraucht. Der Stickstoff kann durch die nach oben offene Verlängerung der Lanze entweichen. Nach Beendigung des Gefriervorgangs wird die Lanze mit dem anhaftenden Gefrierkern zügig mit einer Seilwinde geborgen und zur weiteren Verarbeitung an Land gebracht.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Das Material hat ähnliche physische und chemische Eigenschaften wie Teflon, ist aber flexibler

Das bisher von der FUB verwendete Stickstoffgefrierverfahren wurde wie folgt überarbeitet:

- 1. Werkstoff: V4A-Rohr statt Zink-Rohr, dadurch Verringerung der Kontaminationsgefahr durch das Lanzenmaterial
- 2. Verbindungen der Lanze und der Verlängerungsrohre: Verwendung von Kleinflanschverbindungen mit Vitondichtungen statt Schraubmuffen, dadurch leichtere und schnellere (De-) Montage der Verlängerungsrohre und der Lanze
- Stickstoffzufuhr: Zufuhr über isolierten PFA-Schlauch statt über eine verschraubte Kupferleitung, dadurch flexiblere und zügigere Handhabung der Zuleitung sowie geringerer Kälteverlust bei der Zuleitung
- 4. Verwendung einer Kupferspirale zur Kälteübertragung in der Lanze statt eines mit Löchern versehenen Kupferrohres, dadurch bessere und gleichmäßigere Kälteübertragung auf die Lanze.

#### Anmerkungen

Ad 2: Die bislang verwendeten Schraubmuffen zur Verbindung der Lanze mit den Verlängerungsrohren mussten zur Abdichtung mit einem speziellen, selbstverschweißendem Isolierband aus der Kältetechnik umwickelt werden. Dieses musste zur Bergung der Lanze erst mühsam entfernt werden, damit die Schraubmuffen unter Verwendung von großen Wasserrohrzangen teilweise unter großer Kraftanstrengung auseinandergeschraubt werden konnten.

Ad 3: Das Kupferrohr zur Zuleitung von  $LN_2$  hatte aufgrund fehlender Isolierung und hoher Kälteleitfähigkeit des Kupfers einen hohen Kälteverlustfaktor. Die isolierte PFA-Leitung hat einen geringeren Kälteverlust, dadurch wird  $LN_2$  eingespart.

Ad 4: Eine direkte, kontrollierte Kälteübertragung auf die Lanze war bisher nicht möglich, da der flüssige Stickstoff unkontrollierbar aus dem perforierten Kupferrohr austrat, sich dadurch teilweise starke Beulen im Sedimentkern bildeten und dieser einen sehr unregelmäßigen Durchmesser hatte.

Aufgrund eines Laborversuches ist gegenüber dem alten Verfahren bei gleichem Kerndurchmesser mit einem um ca. 50% geringeren Stickstoffverbrauch und ca. 50% reduziertem Zeitaufwand bei der Gewinnung eines Gefrierkernes zu rechnen.

# 4.2.2.2 Kernstecher nach Merkt & Streif 1970

Das Kernstechverfahren nach MERKT & STREIF (1970), in einer Modifikation der Firma Stitz (Gehrden, D) besteht aus einem Stechrohr aus Edelstahl (V4A) mit einem vergüteten Schneidkopf (Länge: 1 m; Innendurchmesser: 50 mm) (Abbildung 4.4). Das Stechrohr wird mit einem Polyethylen-Innenliner (PE) zur leichteren Entnahme des Sedimentkerns bestückt und mit einem Kugelklemmkolben mit Moosgummidichtung verschlossen. Der Kernstecher wird von einer Bohrplattform mit einem Bohrgestänge in die Ausgangstiefe gebracht und der Klemmmechanismus des Kugelklemmkolbens durch ein fixiertes Stahlseil ausgelöst. Das Stechrohr wird nun mit einem Vorschlaghammer oder Motorbohrhammer in das Sediment getrieben. Der fixierte Klemmkolben bleibt hierbei immer in derselben Tiefe stehen, so dass innerhalb des Stechrohrs ein Unterdruck entsteht, der das Herausrutschen des Kerns bei der Bergung des Kernstechers aus dem Sediment verhindert. Der PE-Liner mit dem Sedimentkern kann anschließend leicht aus dem Kernstecher entfernt werden.



#### Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des Kernstechverfahrens nach MERKT & STREIF (1970; bearbeitet)

#### 4.2.2.2.1 Fall-Lot nach Kullenberg

Das Fall-Lot nach KULLENBERG (1947) ist ebenfalls ein Kernstechverfahren. Das Fall-Lot wird aufgrund seines Eigengewichtes in das Sediment getrieben, wobei eine Mindestfallhöhe von 1 m garantiert sein muss (BFG1996). Das seilgeführte Fall-Lot ist mit einem Auslösemechanismus (A) ausgestattet, der bei Erreichen der Sedimentoberfläche das eigentliche Lot, welches in das Sediment getrieben wird, auslöst. Die Störung der Sedimentoberfläche durch die Aufprallgeschwindigkeit des Lots wird dadurch verringert (Abbildung 4.5).

Fall-Lote werden in der Regel im marinen Bereich eingesetzt, da hier gestängebetriebene Verfahren, wie der Sedimentkernstecher nach MERKT & STREIF (1970), aufgrund der teils schwierigen hydrologischen sowie wettermäßigen Bedingungen nur mit hohem Aufwand (z. B. Schiff mit entsprechender Seilwinde) eingesetzt werden können.



# Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des Kernstechverfahrens nach KULLENBERG (1947) (Quelle: www.gfz-potsdam.de, verändert)

#### 4.2.2.2.2 Sedimentgreifer nach VAN VEEN

Für die Entnahme von Sedimentproben zur Sedimentansprache und Sedimentkartierung sowie für Laboranalysen im Rahmen des Screenings wird ein Sedimentgreifer nach Van Veen aus Edelstahl (Hydrobios, Kiel, D) eingesetzt (Fassungsvermögen: ca. 2 kg).





# 4.2.2.3 Probenahmeverfahren für Schwebstoffe

#### 4.2.2.3.1 Durchflusszentrifuge Padberg Z61

Der Einsatz der Durchflusszentrifuge Padberg Z61 (Foto 4.2) wird als Standardverfahren zur routinemäßigen und ereignisbezogenen Probenahme von Schwebstoffen im Rahmen von Monitoring- und Sondermessprogrammen angestrebt (GELLER ET AL. 2004; LAWA, 1999; LAWA, 2002). Das Verfahren wird stationär in Messstationen oder mobil auf einem Anhänger oder auf Schiffen eingesetzt.

Das Flusswasser wird mit einer Pumpe direkt aus dem fließenden Gewässer durch einen Schlauch von unten in die Zentrifuge eingeleitet. Durch die Zentrifugalkräfte werden die Schwebstoffe an der Innenwand des Zentrifugenrotors (Separator) auf einer Teflonfolie abgeschieden. Von dieser werden sie mit einem Spachtel abgekratzt und in Probenbehälter verpackt.





Die Vorteile des Verfahrens sind:

- eine zeitnahe und räumliche Auflösung besonderer Ereignisse (z.B. Hochwässer, Schadstoffwellen, Beprobung von Einleitungen)
- variable Probenahmestrategie
- sehr gute Effizienz (91–98% Schwebstoffabscheidungsrate)
- Möglichkeit der Frachtabschätzung partikulär gebundener Schadstoffe
- gewässerkundliche Bewertung der Belastung durch direkte Bezugsmöglichkeit zum Abfluss
- Möglichkeit einer Quer- und Tiefenprofilbeprobung bei Schiffseinsatz (LAWA, 1999).

Die wichtigsten Nachteile des Verfahrens sind:

- hohe Beschaffungskosten (ca. 85. 000 €)
- hoher Wartungs- und Ersatzteilaufwand bei Dauerbetrieb
- hoher personeller Aufwand bei mobilem Betrieb (min. 2 Personen)
- lange Zentrifugationszeiten bei geringen Schwebstoffgehalten des Gewässers.

#### 4.2.2.3.2 Sedimentationskasten

Der Sedimentationskasten (Abbildung 4.6) stellt ein mobiles Verfahren zur Schwebstoffbeprobung dar. Er wird z. B. von den Bundesländern Baden-Württemberg, Bayern und Nordrhein-Westfalen (LAWA, 1999) und von der Universität Heidelberg (HOLLERT ET AL. 2003; ULRICH ET AL. 2002) zur Gewinnung von Schwebstoffen eingesetzt.

Der Sedimentationskasten besteht aus Edelstahl (V4A) mit Außenmaßen von 400 x 300 x 250 mm (L x H x B). Er wird (1) direkt freihängend in das Gewässer (Verankerung an Boje oder landseitig) ausgebracht oder (2) in einer modifizierten Variante mit einem Schlauch an die Ringleitung einer Messstation angeschlossen. Durch mehrere Eintrittsöffnungen (Variante 1) bzw. den Zulauf (Variante 2) kann das Wasser in den Kasten eindringen. Durch die senkrecht angebrachten Bremslamellen wird die Fließgeschwindigkeit herabgesetzt, so dass sich die Schwebstoffe in den Sedimentationsbehältern absetzen können. Das Wasser verlässt den Sedimentationskasten durch Austrittsöffnungen bzw. durch einen Ablauf.

Vorteile des Verfahrens sind:

- geringer personeller und logistischer Aufwand
- geringe Anschaffungskosten (ca. 450 €).



#### Abbildung 4.6: Schematische Darstellung Sedimentationskasten (Quelle: HOLLERT 2001, VERÄNDERT)

Nachteile des Verfahrens sind:

- mögliche Alterung der Schwebstoffe im Laufe des Probenahmezeitraumes
- schlechte Sammelergebnisse bei Fließgeschwindigkeiten über 1 m/s
- fehlende Erfassung von Schwebstoffen mit einer Dichte annähernd oder kleiner 1 g/cm<sup>3</sup>
- keine Möglichkeit der direkten Messung der Durchflussmenge bei mobilem Einsatz (DVWK, 1999; LAWA, 1999).

Einer Alterung kann z. B. dadurch entgegen gewirkt werden, indem u.a. entsprechend mehr Fallen über einen kürzeren Zeitraum verwendet werden, so dass die Expositionszeit verringert wird.
Durch Wahl eines geeigneten Probenahmezeitraums bzw. einer entsprechend strömungsberuhigten Probenahmestelle kann dem Problem der schlechten Sammelleistung bei hohen Fließgeschwindigkeiten begegnet werden. Die fehlende Möglichkeit der direkten Messung der Durchflussmenge ist im Rahmen der Fragestellung der UPB nicht relevant.

Zur Beurteilung der Vergleichbarkeit der Ergebnisse verschiedener Verfahren wurden am Rhein (PNF Bimmen, siehe Kap. 6.3.5.1.) zwischen der Zentrifuge und einer Schwebstofffalle Paralleltests durchgeführt.

# 4.3 Feldmethoden

# 4.3.1 Beschreibung der Proben

Im Feld wurden bei den frisch gewonnenen Proben folgende Parameter aufgenommen (nach KA4, AG Boden1996):

- Makroskopische Ansprache (Probenbeschreibung, Farbe nach Munsell, Textur)
- Geruch (ohne, schwach, stark; erdig, faulig, fäkalisch, aromatisch, ölig, sonstige)
- H<sub>2</sub>S- und Karbonatgehalt mit 10%iger HCI (Tabelle 4.3 und Tabelle 4.4)
- bei Sedimenten: Sedimentklasse (Tabelle 5.5).

H <sub>2</sub> S-Gehalt	Beschreibung	Klassifikation
H <sub>2</sub> S -frei	kein H <sub>2</sub> S-Geruch bei HCI-Zugabe	-
H <sub>2</sub> S -haltig	H <sub>2</sub> S-Geruch nach HCI-Zugabe	+
stark H <sub>2</sub> S -haltig	H <sub>2</sub> S-Geruch ohne HCI-Zugabe	++

 Tabelle 4.3:
 Beschreibung H<sub>2</sub>S-Gehalt (bei Zugabe von 10%iger HCl)

#### Tabelle 4.4: Beschreibung Karbonatgehalt (bei Zugabe von 10% iger HCl)

Karbonat-Gehalt	Beschreibung	Klassifikation
karbonatfrei	keine Reaktion, nicht sichtbar	-
sehr karbonatarm	schwache Reaktion, kaum sichtbar	+
karbonathaltig	nicht anhaltendes Aufbrausen	++
karbonatreich	starkes anhaltendes Schäumen je nach zuge- gebener HCI-Menge	+++

Sedimentklasse	Beschreibung
Protopedon	Sediment unterschiedlicher Bodenarten ohne makroskopisch sichtbaren Humus, aber besiedelt mit Organismen
Gyttja	Organisches und/oder mineralisches, meist limnisches Sediment, in der Regel Mudden; nährstoff- reich, gut durchlüftet
Sapropel	Meist organisches Sediment (Faulschlamm), oft mit Metallsulfiden; nährstoffreich, schlecht durch- lüftet
Dy	Sediment vorwiegend aus dunkelbraunen, sauren Huminstoffen (Braunschlamm); nährstoffarm, schlecht durchlüftet

#### Tabelle 4.5: Beschreibung Sedimenklasse

## 4.3.2 Probenverpackung und Probentransport

## 4.3.2.1 Sedimentgreifer- und Schwebstoffproben

Die Sedimentgreifer- und Schwebstoffproben wurden nach der Probenahme in eine Edelstahlwanne überführt und mit einem Spachtel aus Polypropylen (PP) intensiv vermischt und homogenisiert. Diese Mischproben wurden anschließend in beschriftete Edelstahlbehälter gefüllt, mit Trockeneis schockgefroren und entweder bei -18°C in einer Tiefkühltruhe oder im Trockeneis ins Labor transportiert. Zur Korngrößenanalyse wurde ein Aliquot der durchmischten Probe in einem Polyethyleneimer bei 4°C ins Labor transportiert und bis zur Weiterverarbeitung bei 4 °C gelagert.

## 4.3.2.2 Sedimentkerne

Die Gefriersedimentkerne wurden vor Ort von der Gefrierlanze abgenommen, in Alufolie verpackt, beschriftet und bei -18°C in einer Tiefkühltruhe oder im Trockeneis ins Labor transportiert. Die Kerne, die mit den Kernstechern nach MERKT & STREIF (1970) bzw. nach KULLENBERG (1947) gewonnen wurden, wurden im Liner mit Trockeneis schockgefroren und bei -18°C in einer Tiefkühltruhe oder im Trockeneis ins Labor transportiert.

#### 4.3.2.3 Wasserproben

Die Wasserproben zur Bestimmung von Schwebstoffgehalten wurden entweder bei 4°C ins Labor transportiert und dort nach DIN 38409-H2 abfiltriert oder vor Ort mit im Labor vorbereiteten Filtern abfiltriert. Die Filter der Vor-Ort-Filtration wurden mit Trockeneis schockgefroren und dann bei -18°C in einer Tiefkühltruhe oder im Trockeneis ins Labor transportiert.

# 4.4 Labormethoden

## 4.4.1 Probenlagerung und Probenaufbereitung

Die Sedimentgreifer- und Schwebstoffproben sowie die Sedimentkerne für die Analytik wurden im Labor bis zur weiteren Verarbeitung bei –30°C in einer Tiefkühltruhe gelagert. Die Sedimentgreiferund Schwebstoffproben für die Korngrößenbestimmung wurden bei 4°C gelagert, um ein Faulen oder Schimmeln der Proben zu vermeiden.

## 4.4.1.1 Sedimentgreiferproben

Die Sedimentgreiferproben wurden nach dem Auftauen 10 Minuten intensiv homogenisiert, durch ein Edelstahlrundlochsieb < 2 mm gesiebt und in Teilproben für die Bestimmung der anorganischen Parameter (Mengen- und Spurenelemente, Glühverlust, anorganischer und organischer Kohlenstoff), der organischen Verbindungen und der KAK und für eine feldfeuchte Rückstellprobe unterteilt. Die Proben für die anorganische Analytik wurden bei 105°C getrocknet und mit einer Schwingmühle vermahlen. Für die organische Analytik wurden die Proben im Gefriertrockner bei -50°C (Eiskondensatortemperatur) und einer Stellflächentemperatur von -10°C schonend unter Lichtabschluss getrocknet und bei -30°C gelagert. Die Teilproben für die Analytik von Quecksilber und der Zinnorganischen Verbindungen wurden der feuchten Rückstellprobe entnommen. Die Teilproben für die KAK-Bestimmung und die Röntgendiffraktometrie wurden bei 40°C im Ofen getrocknet.

## 4.4.1.2 Schwebstoffproben

Die Schwebstoffproben wurden zur Bestimmung der Feuchtmasse gewogen und im Gefriertrockner bei –50°C (Eiskondensatortemperatur) und einer Stellflächentemperatur von –10°C schonend unter Lichtabschluss getrocknet. Nach dem Trocknen wurde die Trockenmasse bestimmt. Die Proben wurden danach homogenisiert und nach Entnahme einer Teilprobe für die Korngrößenbestimmung durch ein Rundlochsieb aus Edelstahl <2 mm gesiebt und in Braunglasflaschen bei –30°C gelagert. Die gesamte Analytik (mit Ausnahme der Korngrößenanalyse) erfolgte an den Proben <2 mm.

## 4.4.1.3 Sedimentkerne

Die Sedimentkerne wurden im gefrorenen Zustand mit einer Knochensäge mit Edelstahlsägeblatt (wie: längs bzw in wie große Teilstücke) in 3-5 cm dicke Kernabschnitte zerteilt. Die Schnittflächen und die angetauten Außenseiten der Proben wurden mit Aqua bidest. abgespült. Die Kernabschnitte wurden nach Vermessung und Wägung zur Bestimmung der Feuchtmasse bzw. der Dichte im Gefriertrockner bei –50°C (Eiskondensatortemperatur) und einer Stellflächentemperatur von –10°C schonend unter Lichtabschluss getrocknet. Nach dem Trocknen wurde die Trockenmasse bestimmt. Die Proben wurden danach homogenisiert und nach Entnahme einer Teilprobe für die Korngrößenbestimmung durch ein Rundlochsieb aus Edelstahl <2 mm gesiebt und in Braunglasflaschen bei –30°C gelagert. Die Proben wurden vor der Durchführung der Analytik auf Korngrößen <2 mm gesiebt.

# 4.4.2 Analyse sedimentologischer und geochemischer Parameter

## 4.4.2.1 Datierung

Je Sedimentkernabschnitt wurde eine homogenisierte und gefriergetrocknete Probe von 10-15 g hinsichtlich <sup>210</sup>Pb, <sup>226</sup>Ra und <sup>137</sup>Cs analysiert. Die Bestimmung der Aktivität wurde aufgrund begrenzter Kapazitäten in zwei verschiedenen Instituten durchgeführt und erfolgte durch direkte Messung der γ-Spektren-Emission:

- 1. Heidelberg (AG Prof. A. Mangini, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, D)
- 2. Liverpool (AG Prof. P. Appleby, Department of Mathematical Sciences, University of Liverpool, UK).

Die Proben wurden vor der Messung 3 Wochen lang in versiegelten Gefäßen zur radioaktiven Äquilibrierung gelagert und danach die  $\gamma$ -Emission von <sup>210</sup>Pb bei 46,5 keV und die von <sup>226</sup>Ra bei 352 keV mit einem  $\gamma$ -Spektrometer (Bollhöfer et al. 1994) mit niedriger Eigenabsorption bestimmt.

<sup>137</sup>Cs wurde mit der γ-Emission bei 662 keV gemessen. Korrekturen der Selbstabsorption von niedrigenergetischen γ-Spektren in den Proben wurden nach (APPLEBY ET AL. 1992) ausgeführt. Die nachgelieferte (supported) <sup>210</sup>Pb Aktivität wurde als gleich der gemessenen <sup>226</sup>Ra Aktivität angenommen und die nicht nachgelieferte (unsupported) <sup>210</sup>Pb Aktivität wurde von der gesamten <sup>210</sup>Pb Aktivität subtrahiert. In Heidelberg wurde das radiometrische Alter mit Hilfe <sup>210</sup>Pb mit dem Constant-Flux-Modell kalkuliert, das auf einem konstanten atmosphärischen Fluss von <sup>210</sup>Pb mit 10 Bq/cm<sup>3</sup> über den Datierungszeitraum basiert. In Liverpool wurde das vergleichbare CRS <sup>210</sup>Pb Modell (APPLEBY & OLDFIELD, 1978) benutzt. Beide Arbeitsgruppen haben zusätzlich die Zeitmarken 1963 und 1986 aus den <sup>137</sup>Cs Tiefenprofilen bestimmt, sofern die entsprechenden Signale in den Sedimentabschnitten messbar waren.

# 4.4.2.2 Effektive Kationenaustauschkapazität

Die effektive Kationenaustauschkapazität (KAK), d. h. die Kapazität eines Bodens oder Sedimentes, Kationen mit dem Poren- oder Bodenwasser auszutauschen, wurde nach DIN ISO 11260 durchgeführt. Die KAK ist abhängig vom Gehalt an Tonmineralien und organischer Substanz, an welche die Kationen im wesentlichen gebunden werden. Bei der Bestimmung werden die austauschbaren Na-, K-, Ca- und Mg-Ionen erfasst.

# 4.4.2.3 Glühverlust, Kohlenstoff- und Schwefelgehalt

Der Glühverlust (LOI) wurde nach DIN 19684-3 durch Verbrennung bei 550°C im Muffelofen bestimmt. Der Gehalt an Gesamtkohlenstoff (TC, total carbon) wurde nach DIN ISO 10694 mit einem C-Mat 500 (Ströhlein Instruments, Juwe GmbH, Viersen, D) bzw. einem Carmorgaph C-16-D (Wösthoff, Bochum, D) durch Verbrennung der Probe im Sauerstoffstrom bei 1000°C und infrarotspektrometrischer Messung von  $CO_2$  durchgeführt. Die Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffes erfolgte bei diesen Geräten abweichend von der Norm durch Umsetzung des Anteils von anorganischem Kohlenstoff (TIC) in  $CO_2$  mit 42%iger Orthophosphorsäure bei 70–80°C. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) ergibt sich aus der Differenz zwischen Gesamtkohlenstoff und anorganischem Kohlenstoff (TOC = TC - TIC). Zur Kalibrierung wurde reines CaCO<sub>3</sub> (Merck, Darmstadt, D) verwendet. Es wurde jeweils eine Doppelbestimmung der Proben durchgeführt. Der Gesamtschwefelgehalt nach DIN ISO 15178 wurde mit einer Leco CS-225 (Leco Instruments, St. Josef, USA) durch trockene Verbrennung im Sauerstoffstrom bestimmt.

# 4.4.2.4 Korngrößenverteilung

Die Bestimmung der Korngrößenverteilung der Sedimente wurde nach DIN ISO 11277 durchgeführt. Die Nasssiebung wurde mit Drahtnetzsieben (2.0 mm; 0.63 mm; 0.20 mm; 0.063 mm) und mit einem Nylonnetzsieb (0.02 mm) durchgeführt. Das Nylonsieb wird verwendet, um eine Verfälschung der Schwermetallanalyse der Fraktion <0.02 mm durch möglichen Abrieb zu vermeiden. Da die Transportkorngröße der Sedimente bestimmt werden sollte, wurden die Sedimente vor der Siebung nicht weiter behandelt (keine Entfernung der Carbonate oder der organischen Substanz). Eine weitere Fraktionierung der Korngröße <0.02 mm war im Rahmen der Fragestellung nicht relevant.

# 4.4.2.5 Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist eine Methode zur Untersuchung submikroskopischer Strukturen im Größenbereich von 0,1 nm bis 1 mm. Die gefriergetrockneten Proben wurden zur Zerstörung der organischen Matrix mit  $H_2O_2$  behandelt, die Proben Wet K21-24 und Bel K1-20 wurden zusätzlich zur Kalklösung mit Essigsäure vorbehandelt. Die Proben wurden nach der Gefriertrocknung mit Gold bespattert (bedampft), da das diffuse Aufbringen einer leitfähigen Metallschicht die Probe im REM erst sichtbar macht.

Das REM tastet die Objektoberfläche in einem Raster ab. Dabei wird ein aus einer Kathode austretender und mit elektromagnetischen Linsen gebündelter Elektronenstrahl über die Probe geführt, bis diese vollkommen erfasst ist. Die auftreffenden Elektronen werden direkt von der Objektoberfläche gestreut (Primärelektronen) oder bewirken eine Emission (Abstrahlung) von Sekundärelektronen aus der Probenoberfläche. Die Detektion der Primär- und Sekundärelektronen erfolgt mit einem Elektronenvervielfacher, dessen verstärktes Signal zur Helligkeitssteuerung einer Bildröhre verwendet wird. Jeder abgetastete Punkt der Probe entspricht einem Pixel auf dem Fernsehbildschirm. Fotos der Probe werden dann mit publizierten Fotos verglichen und strukturelle Strukturen zugeordnet (Arbeitsgemeinschaft für Elektronenoptik 1998). Die ebenfalls emittierte Röntgenstrahlung kann der elementspezifischen Analyse dienen. Die Messung findet in der Regel im Hochvakuum statt, um Wechselwirkungen mit Atomen und Molekülen in der Luft zu vermeiden. Es wurde ein ZEISS A 640 Elektronenmikroskop verwendet.

# 4.4.2.6 Röntgendiffraktometrie (Röntgenbeugung)

Die qualitative Mineralbestimmung erfolgte mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD). Die Proben wurden bei 40°C getrocknet oder gefriergetrocknet, in einer Schwingmühle gemahlen und im Achatmörser pulverisiert.

Das Prinzip der XRD basiert auf der Beugung von Röntgenstrahlen auf den Netzebenen eines Kristallsystems (SCHWEDT, 1995). Hierbei fallen monochromatische Röntgenstrahlen auf die pulverförmige Probe ein, werden durch die Elektronen der in Ebenen angeordneten Atome des Kristalls reflektiert und mit einem Zählrohr registriert. Aus der Lage der Reflexe werden die Abstände der Atomebenen (d-Wert (Å)) im Kristall berechnet, wobei jedes Mineral charakteristische d-Werte aufweist.

Die Intensität der Reflexe lässt nur eine semiquantitative Bestimmung zu, da die Impulshöhe vom Mineralisationsgrad, dem Fremdionenanteil und der Präparation abhängt. So führt z.B. starkes Eindrücken des Materials in den Probenträger zu sehr hohen Peaks und langes Mörsern zu sehr breiten Peaks.

Zählimpulse / s	Klasse	Beschreibung
<50	(+)	Spuren
50–200	+	wenig
180–220	+(+)	
200–500	++	etwas-haltig
450–550	++(+)	
500–1000	+++	haltig
900–1100	+++(+)	
1000–2500	++++	viel
2250–2750	++++(+)	
2500–5000	+++++	sehr viel
4500–5500	+++++(+)	
5000–10000	+++++	

Tabelle 4.6: Semiquantitative Klassifizierung zur Darstellung der Ergebnisse der XRD-Anaylsen

#### 4.4.2.7 Schwebstoffgehalt

Die Bestimmung des Schwebstoffgehaltes erfolgte nach DIN 38409-2 mit gravimetrischer Vakuumfiltration. Zur Filtration wurden abweichend von der DIN-Norm Glasfaservorfilter GF 92 (Schleicher & Schuell, Dassel, D) statt der nach DIN verwendeten Membranfilter mit 0,45 µm Porenweite (z. B. ME 52, Schleicher und Schuell, Dassel, D) verwendet. Diese Filter werden üblicherweise in den neuen Bundesländern zur Bestimmung des Schwebstoffgehaltes verwendet und haben eine vergleichbare Filtrationsleistung wie die Cellulose-Acetat-Filter wie NAUMANN ET AL. (2003) und eigene Untersuchungen gezeigt haben (vgl. Abbildung 4.1). Der Vorteil in der Verwendung der GF 92-Filter liegt in der wesentlich schnelleren Filtrationszeit, die bei den ME 52-Filter je nach Beschaffenheit der Proben mehrere Stunden dauern kann. Dies ist für eine Vor-Ort-Filtration nicht akzeptabel.





# 4.4.3 Analyse der Mengen- und Spurenelemente sowie PO<sub>4</sub>

#### 4.4.3.1 Königswasseraufschluss nach DIN ISO 11466

Die bei 105°C getrockneten Proben wurden mit einem Königswasseraufschluss (Königswasser: 21 ml konz. Salzsäure und 7 ml konz. Salpetersäure) nach DIN ISO 11466 in einem Aufschlussgerät von Berotest (Düsseldorf, D) aufgeschlossen. Die Einwaage betrug in der Regel 3,0 g Trockenmasse (TM). Bei einigen Proben wurden aufgrund kleiner Gesamtprobenmengen geringere Einwaagen gewählt. Die Aufschlusslösungen wurden in 100 ml Messkolben überführt, mit bidestilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt und über Papierfilter (Faltenfilter 595½, Schleicher & Schuell, Dassel, D) in Polyethylenflaschen filtriert.

#### 4.4.3.2 Kalter Königswasseraufschluss für Quecksilberbestimmung

Für die Bestimmung von Quecksilber wurden feldfeuchte oder gefriergetrocknete Proben mit einem Königswasser-Kaltaufschluss extrahiert. Es wurden 3 g feldfeuchtes oder 1 g gefriergetrocknetes, homogenisiertes Sediment in Bechergläser eingewogen. Die Proben wurden mit 28 ml Königswasser versetzt, ein teflonbeschichteter Rührfisch zugegeben, mit einem Uhrglas abgedeckt und 24 h auf einem Magnetrührer mit 500 U/min gerührt. Die Proben wurden quantitativ in einen 50 ml Messkolben überführt, mit bidestilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt und über Papierfilter (Faltenfilter 595½, Schleicher & Schuell, Dassel, D) in Polyethylenflaschen filtriert. Es wurde jeweils eine Trockengehaltsbestimmung nach DIN EN 14346 durchgeführt.

#### 4.4.3.3 Instrumentelle Analytik

Die Analyse von Ca, Cd, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, PO<sub>4</sub>, Pb und Zn wurden nach DIN ISO 11885 mit einer Leeman ICP 2.5, gekoppelt mit einem Leeman OES PS SPEC 1000 (Leeman Labs, Hudson, USA), durchgeführt. Die Analyse von As, Sb und Hg erfolgte nach DIN EN ISO 11969, DIN EN 1483 mit der Hydrid-/Kaltdampftechnik unter Verwendung eines Graphitrohr-AAS Perkin Elmer 2100, gekoppelt mit einer Perkin Elmer FIAS 200 und einem Autosampler Perkin Elmer AS90 (Perkin Elmer, Rodgau-Jügesheim, D).

#### 4.4.3.4 Qualitätssicherung

Zur Qualitätssicherung wurden in regelmäßigen Abständen eine Blindprobe und eine Referenzprobe (Referenzboden BCR 146 R, Commission of the European Communities bzw. SRM PACS2, Institute for National Measurement Standards, Ontario, Canada) mitgeführt. Die Einwaage der Referenzproben betrug jeweils  $1,0 \pm 0,1$  g. Die Ergebnisse der Untersuchung der Referenzprobe sind in Tabelle 4.7 und Tabelle 4.8 dargestellt.

Element	Methode	Gemessener Wert	Zertifizierter Wert	Wiederfindung	Unsicherheit
		[mg/kg]	[mg/kg]	[%]	[%]
As	GFAAS	12,1 ± 1			7,9
Са	ICP-OES	6764 ± 497			7,3
Cd	GFAAS	75,1 ± 3,3	72,0 ± 1,8	104,3	4,4
Cr	ICP-OES	398 ± 32	426 ± 12	93,4	8,1
Cu	ICP-OES	119 ± 9	[128 ± 7] <sup>a</sup>	93,0	7,5
Fe	ICP-OES	27967 ± 1406			5
Hg	GFAAS	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,06	100,0	10,8
Mg	ICP-OES	2556 ± 138			5,4
Mn	ICP-OES	800 ± 48	858 ± 11	93,2	6
Ni	ICP-OES	282 ± 21	296 ± 4	99,3	7,3
Pb	ICP-OES	174 ± 17	174 ± 5	97,8	9,6
PO <sub>4</sub>	ICP-OES	11074 ± 1937			17,5
Sb	GFAAS	3,1 ± 0,5			14,5
Zn	ICP-OES	1011 ± 63	1063 ± 16	103,3	6,2

Tabelle 4.7:	Konzentrationen	von	Elementen	in	Königswasserextrakten	des	Referenzmaterials
	BCR 146R (zertifiz	ierte	Werte für Kör	nigsv	wasseraufschluss) (n=13;	Hg: n	=18)

<sup>a</sup> Der Wert von Kupfer ist nur informativ (nicht zertifiziert)

 
 Tabelle 4.8:
 Konzentrationen von Elementen in Königswasserextrakten des Referenzmaterials PACS2 (zertifizierte Werte für Totalaufschluss) (n=13)

Element	Methode	Gemessener Wert	Zertifizierter Wert	Wiederfindung	Unsicherheit
		[mg/kg]	[mg/kg]	[%]	[%]
As	GFAAS	26,5 ± 1,6	26,2 ± 1,5	101,1	5,9
Са	ICP-OES	9377 ± 592			6,3
Cd	GFAAS	$2,2 \pm 0,2$	2,11 ± 0,15	104,3	9,7
Cr	ICP-OES	49,8 ± 5,1	90,7 ± 4,6	54,9	10,2
Cu	ICP-OES	276 ± 19	310 ± 12	89	7
Fe	ICP-OES	34746 ± 2402			6,9
Hg	GFAAS	$3,3 \pm 0,2$	3,04 ± 0,2	108,6	6
Mg	ICP-OES	10583 ± 447			4,2
Mn	ICP-OES	265 ± 26	440 ± 19	60,2	9,8
Ni	ICP-OES	$34,3 \pm 4,2$	39,5 ± 2,3	86,8	12,2
Pb	ICP-OES	164 ± 14	183 ± 8	89,6	8,8
PO <sub>4</sub>	ICP-OES	2506 ± 365			14,6
Sb	GFAAS	11,4 ± 1,2	11,3 ± 2,6	100,9	10,8
Zn	ICP-OES	339 ± 27	364 ± 23	93,1	7,8

Alle verwendeten Gefäße wurden vor Gebrauch zunächst mit Säure (5% HNO<sub>3</sub>) und nachfolgend mit bidestilliertem Wasser gespült. Die verwendeten Chemikalien wiesen den Reinheitsgrad p. A. für die Aufschlüsse und suprapur® für die Eichlösungen auf.

# 4.4.4 Analyse organischer Verbindungen

#### 4.4.4.1 Organische Verbindungen (ohne Zinnorganische Verbindungen)

#### 4.4.4.1.1 Extraktion

Die Extraktion der Proben erfolgte bei Einwaagen von meistens 10 g mit Dotierung eines internen PAH-Standards (je 4 ng/µl von 1,4-Dichlorbenzen-d<sub>4</sub>, Naphthalin-d<sub>8</sub>, Acenaphthen-d<sub>10</sub>, Phenanthren-d<sub>10</sub>, Chrysen-d<sub>12</sub>, Perylen-d<sub>12</sub>; Promochem, Wesel, D) und internen PCB-Standard (PCB 53 und PCB 159; Promochem, Wesel, D), zweifach im Ultraschallbad mit jeweils 40 ml Hexan-Aceton (1:1; v/v), nach vorherigem Aufschütteln der Probe am Intensivschüttler bei 2500 U/min. Die Proben wurden 15 Minuten im Ultraschallbad extrahiert, 1 h auf dem Horizontalschüttler bei 100 U/min geschüttelt und danach bei 1850 g zentrifugiert. Die Extrakte wurden dann dekantiert und die Extraktion 1-mal wiederholt. Die kombinierten Rohextrakte wurden mit dem Rotationsverdampfer (Wasserbadtemperatur: 30°C; Vakuum: 350–400 mBar) auf ein Volumen von wenigen ml eingeengt und dann unter Stickstoff auf ca. 0,5 ml volumenreduziert. Zur Entschwefelung wurde aktiviertes Kupfergranulat zugegeben, die Reaktion durch eine 3-minütige Behandlung im Ultraschallbad unterstützt und die Proben über Nacht bei 4°C gelagert. Es wurden fast ausschließlich Lösungsmittel der Qualität Picograde® zur Rückstandsanalyse der Firma LCG Promochem (Wesel, D) verwendet.

#### 4.4.4.1.2 Fraktionierung

Die Proben wurden an Chromatographiesäulen mit 2 g Silicagel 60 (Merck, Darmstadt, D), die 15 Stunden bei 200°C aktiviert wurden, in 6 Fraktionen aufgetrennt, jeweils mit steigender Polarität. Das Fraktionierungsschema ist in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet.

Fraktion	Volumen	Lösungsmittel	Stoffgruppen
FI	5 ml	Pentan	Aliphaten, Chlorbenzene, Biomarker
FII	8,5 ml	Pentan/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (95/5; v/v)	Monocyclische Aromaten, PCB, DDE
F III	5,0 ml	Pentan/ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (90/10; v/v)	Dicyclische Aromaten, LPAC, DDE, PCB
F IV	8,0 ml	Pentan/ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (40/60; v/v)	PAC, Pestizide
FV	8,0 ml	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Heterocyclen, Weichmacher, FAM, O- und N-PAC
F VI	8,0 ml	CH₃OH	sehr polare Verbindungen

Tabelle 4.9: Fraktionierungsschema mit Stoffgruppenbeispielen

Die einzelnen Fraktionen wurden unter Stickstoff auf ein Endvolumen von meistens 200  $\mu$ l eingeengt und in GC-vials bei –30°C bis zur Messung gelagert.

Die Fraktionen 5 und 6 wurden mit MTBSTFA (N-Methyl-N-(tert-butyldimethyl-silyl)trifluoroacetimide; Sigma-Aldrich, München, D) und TMSH (Trimethylsulfoniumhydroxide; Sigma-Aldrich, München) derivatisiert, um die zu analysierenden Verbindungen für die GC-MS Messung thermisch zu stabilisieren. Es wurden dann jeweils die Silyl- bzw. Methylderivate detektiert.

#### 4.4.4.1.3 Instrumentelle Analytik

Die quantitativen GC/MS-Analysen wurden mit einem HP5890 II-EPC Gaschromatographen, gekoppelt mit einem HP5971A oder HP5989A Quadrupol-Massenspektrometer im El-Modus (Elektronenstoßionisation, electron impact ionization) und im SIM-Modus (Einzelionmonitoring, single ion monitoring) durchgeführt. Spezielle Fragestellungen wurden an dem HP 5989 A Massenspektrometer im NCI-Modus (Negative chemische Ionisation, negative chemical ionization) untersucht. Die Chromatographie erfolgte mit einer DB-XLB-Säule (60 m x 0.25 mm id x 0.25 µm film; J & W, Scientific Incorporation, Folsom, USA) statt. Es wurden 1-3 µl splitless bei 275-300°C injiziert und die Ofentemperatur beginnt bei 60°C (3 Minuten isotherm) gefolgt von einer Heizrate von 2,5 °C/min auf 310°C (20 Minuten isotherm). Zur Quantifikation wurden zwei repräsentative Ionenspuren der jeweiligen Verbindungen verwendet. Mit einer 5-Punkt-Kalibration erfolgte die Quantifizierung gegen externe Standards, die Nachweisgrenze liegt bei 0,1–2,8 ng/g Trockensubstanz je nach Verbindung.

Quantifiziert wurden folgende Substanzen im Rahmen der UPB:

16 EPA-PAH, 6 (7) PCB (Kongenerennummer: 28, 52, 101, (118), 138, 153, 180), Chlorpestizide (Aldrin, Dieldrin, Heptachlor und Heptachlorepoxid, HCB,  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -HCH, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE, 2,4'-DDT, 4,4'-DDT, OCS sowie PCP).

Da die ersten vier PAH (Naphthalin bis Fluoren) verfahrensbedingt wegen ihrer Leichtflüchtigkeit nur ansatzweise erfasst werden, sind die angegebenen Konzentrationen als Minimumwerte anzusehen. Eine Korrektur hinsichtlich der Wiederfindung wurde nicht vorgenommen.

Die qualitative Analyse (Screening) erfolgte durch Massenspektrenvergleich mit elektronischen Massenspektrenbibliotheken (Wiley 4<sup>th</sup> Edition; NIST), publizierten Massenspektren und authentischen Standards sowie durch Interpretation der Massenspektren und gegebenenfalls Synthese von Vergleichsverbindungen.

## 4.4.4.2 Zinnorganische Verbindungen

## 4.4.4.2.1 Extraktion

Die Extraktion der Proben erfolgte bei einer Einwaage von 5-10 g feuchter Probe bzw. 2,5 g gefriergetrockneter Probe in verschließbaren Zentrifugenröhrchen. Vor der Extraktion wurden 500 µl eines internen Standards (je 4 ng/µl Monoheptylzinn, Diheptylzinn, Tripropylzinn und Tetraphenylzinn in CH<sub>3</sub>OH; LCG Promochem, Wesel, D) und 3 ml methanolische KOH (Merck, Darmstadt, D) zugegeben und die Probe 30 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Danach wurde 3 ml Eisessig und 10 ml Natriumacetat/Eisessig-Puffer (pH = 4,5) (suprapur®, Merck, Darmstadt, D) hinzugegeben und kurz geschüttelt. Der pH-Wert wurde überprüft und gegebenenfalls mit Eisessig oder NaOH (beide suprapur®, Merck, Darmstadt, D) nachgestellt. Danach wurden 20 ml n-Hexan und 250 µl Natriumtetraethylborat (NaBEt<sub>4</sub>; GALAB, Geesthacht, D bzw. LCG Promochem, Wesel, D) (20% in Tetrahydrofuran; HPLC-grade, Baker, Deventer, NL) zugegeben, das Extraktionsmaterial im Zentrifugenröhrchen 2 Minuten dispergiert und 2 h auf einem Horizontalschüttler (GFL 3015, Gesellschaft für Labortechnik GmbH, Großburgwedel, D) bei 100 U/min geschüttelt. Nachfolgend wurde das Zentrifugenröhrchen 15 Minuten bei 1850 g zentrifugiert und die organische Phase mit der Pasteurpipette abgenommen und in einen 100 ml Kolben überführt. Die Extraktion wurde 1-mal wiederholt.

Der vereinigte Extrakt wurde über 3 g  $Na_2SO_4$  (Merck, Darmstadt, D) getrocknet und in einen Spitzkolben mit entsprechendem Nachspülen mit n-Hexan überführt. Das Volumen wurde mit  $N_2$  auf ca. 1 ml reduziert. Bei feuchten Proben wurde der aktuelle Wassergehalt nach DIN EN 14346 ermittelt und die Einwaage durch den aktuellen Wassergehalt der Probe korrigiert.

#### 4.4.4.2.2 Clean Up

Die Aufreinigung erfolgte durch Säulenchromatographie mit 2,5 g Kieselgel (mesh: 63-200  $\mu$ m, Merck, Darmstadt, D), überschichtet mit 1 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Das Kieselgel wurde 15 Stunden bei 200°C aktiviert und 2 Stunden mit vorextrahiertem (3% Hexan) Wasser deaktiviert. Die Säule wurde mit 6 ml Hexan konditioniert, der Rohextrakt auf die Säule aufgegeben und der Kolben mit 1 ml Elutionsmittel (Hexan mit 5% Aceton) gespült. Die Elution erfolgte mit 20 mL des Elutionsmittels. Das Eluat wurde unter Stickstoff eingeengt und in ein GC-Vial (Endvolumen: 500  $\mu$ l) überführt.

#### 4.4.4.2.3 Instrumentelle Analytik

Die quantitativen GC/MS-Analysen wurden mit einem HP5890 II-EPC Gaschromatographen, gekoppelt mit einem HP5971A Quadrupol-Massenspektrometer im El-Modus durchgeführt. Die Chromatographie erfolgte mit einer DB-XLB-Säule (60 m x 0.25 mm id x 0.25 µm film; J & W, Scientific Incorporation, Folsom, USA). Es wurden 1 µl splittless bei 275°C injiziert und die Ofentemperatur beginnt bei 60°C (3 Minuten isotherm) gefolgt von einer Heizrate von 2,5 °C/min auf 310°C. Zur Quantifikation wurden zwei repräsentative Ionenspuren der jeweiligen Verbindungen verwendet. Mit einer 5-Punkt-Kalibration erfolgte die Quantifikation gegen externe Standards, die Nachweisgrenze liegt bei 0,2 bis 1,8 ng/g Trockensubstanz, je nach Verbindung.

# 4.5 Kontamination der Proben durch Probenahmematerialien

## 4.5.1 Rettungsdecken

## 4.5.1.1 Material und Methoden

Rettungsdecken sind laut einer Internetrecherche **Polyesterfolien**, die im Hochvakuum **aluminiumbedampft** werden. Es wurden 2 Fabrikate getestet: (1) Firma Ortec (Ortec Products, Landsberg, D) und (2) Firma Aurelia (Aurelalia Medical, Ulm, D). Die Rettungsdecken wurden in 50 x 50 cm Abschnitte unterteilt und jeweils die Goldseite, die für die Isolierung verantwortlich ist, eluiert

Es wurden folgende Tests durchgeführt:

- Die Rettungsdecken wurden erst mit 500 ml demineralisiertem Wasser und dann mit 50 ml n-Hexan/Aceton (1:1; v/v) eluiert. Die goldene Schicht löste sich bei der Folie der Firma Aurelia durch Aceton fast vollständig ab, es entstand ein orangefarbiger Extrakt. Das demineralisierte Wasser wurde im Scheidetrichter analog der Schlauchproben extrahiert und auf 100 µl eingeengt. Die mit demineralisiertem Wasser eluierten organischen Kontaminanten wurden im Scheidetrichter mit 50 ml n-Hexan ausgeschüttelt und die Extrakte auf 100 µl eingeengt. Die Lösungsmitteleluate wurden auf 1,5 ml bzw. 250 µl im Falle der Folie von Ortec eingeengt und das Extrakt der Folie der Firma Aurelia auf 1,5 ml eingeengt und vermessen.
- Die Elution der anorganischen Kontaminanten erfolgte mit 100 ml demineralisiertem Wasser und 50 ml verdünnter HNO<sub>3</sub> (10%ig). Bei beiden Rettungsdecken löste sich nach längerer Einwirkungszeit der Säure die Beschichtung vom Trägermaterial ab.

#### 4.5.1.2 Ergebnisse

Die Rettungsdecke der **Firma Ortec** wies kaum Phthalate auf, in Spuren konnte Butylstearat als Plastiziser detektiert werden. Die Rettungsdecke der **Firma Aurelia** wies wegen der Elution von me-

thylierten Biphenylen durch Aceton einen erhöhten Blindwert auf. Die Elution der Rettungsfolien mit demineralisiertem Wasser bewirkte geringfügige Gehalte an Cu, Ni und Zn, die bei der Firma Ortec höher ausfielen als bei der Firma Aurelia. Die Behandlung mit verdünnter HNO<sub>3</sub> bewirkte eine Elution von Spurenelementen, die um den Faktor 10 über den Blindwerten der Flüssigkeiten lagen.

# 4.5.2 Zuleitungsschlauch für Sedimentationskasten in Messstationen

## 4.5.2.1 Material und Methoden

Für die Zuleitung des Flusswassers aus der Druckleitung zum Sedimentationskasten in den Messstationen soll der Gummischlauch **Aquapal** PN 20 (Contitech Schlauch GmbH, Korbach, D.; nach DVGW-W270 geprüfter Trinkwasserschlauch) verwendet werden. Die Elutionstests mit demineralisiertem Wasser wurden mit einem neuen Schlauchstück und einem 14 Tage in Gebrauch befindlichen und nachfolgend gereinigten Schlauch durchgeführt. Der "worst-case"-Test wurde durch Elution eines fabrikneuen Schlauches mit 10%iger HNO<sub>3</sub> und n-Hexan durchgeführt.

- 10 cm fabrikneuen Schlauches wurden 2-mal mit je 100 ml demineralisiertem Wassers eluiert (Schlauch I demin. und Schlauch II demin) und danach 2-mal mit je 50 ml verdünnter HNO3 (Schlauch I HNO<sub>3</sub> und Schlauch II HNO<sub>3</sub>).
- 10 cm fabrikneuen Schlauches wurden 2-mal mit 500 ml demineralisiertem Wasser eluiert und dieses dann mit je 50 ml n-Hexan im Scheidetrichter (4 Minuten) extrahiert und auf 100 µl im Stickstoffstrom eingeengt. Nach der Spülung mit demineralisiertem Wasser wurde sukzessive 2 x mit je 50 ml n-Hexan eluiert und diese Extrakte auf 600 µl bzw. 1000 µl eingeengt.
- Zusätzlich wurde der 14 Tage in Koblenz benutzte Schlauch mit 500 ml demineralisiertem Wasser eluiert und dieses entsprechend aufbereitet und der Extrakt auf 100 µl eingeengt.

# 4.5.2.2 Ergebnisse

Durch das demineralisierte Wasser wurden minimale Gehalte an Ni und Zn aus dem Schlauch eluiert, Die Behandlung mit verdünnter  $HNO_3$  bewirkte eine Elution von Spurenmetallen, die um den Faktor 10 über den Blindwerten der Flüssigkeiten lagen (Tabelle 5.11).

Durch die Behandlung mit Hexan wurden erhebliche Mengen an Phthalaten aus dem Schlauch eluiert. Der in Koblenz verwendete und danach gereinigte Schlauch wies ebenfalls erhöhte Konzentrationen auf, die jedoch unter denen der frischen Schlauchabschnitte lagen und durch Konditionierung beseitigt wurden. Weitere detektierte Spurenstoffe waren Weichmacher wie, Bis(octylphenol)amin, Octyldiphenylamin und Butylstearat.

## 4.5.2.3 Blindwerte der Elutionsmittel

Das untersuchte demineralisierte Wasser und die verdünnte  $HNO_3$  wiesen Spuren der Schwermetalle Cu, Ni und im Falle der verdünnten  $HNO_3$  auch Pb auf. Neben den detektierten Weichmachern der Gruppe Phthalate wurden keine weiteren organischen Spurenstoffe in dem demineralisierten Wasser nachgewiesen, die verwendeten Lösemittel wiesen bei einer Konzentration um den Faktor 1000 nur Spuren von organischen Spurenstoffen auf, die im Bereich <1% der in den Proben detektierten Konzentrationen lagen.

Die instrumentelle Analytik erfolgte sowohl für die Eluate der Rettungsdecken, als auch der Schläuche analog den oben beschriebenen Methoden. Im Falle der Rettungsdecken wurden zusätzlich Gold und Silber mit FI-AAS analysiert.

Probe [ng/L bzw. ng/250cm <sup>2</sup> ]	DEP	DIBP	DBP	DEHP
Blindwert Deminwasser	12	50	55	15
Eluat 1 Schlauch	7	110	42	1052
Eluat 2 Schlauch	68	180	49	1898
Eluat Schlauch Koblenz	0	0	0	103
Hexan 1 Schlauch	0	67	69	61316
Hexan 2 Schlauch	0	0	0	63863
Eluat Ortec	0	0	0	5
Eluat Aurelia	0	0	0	12
Hexan-Aceton Eluat Ortec	4	0	0	5360
Hexan-Aceton Eluat Aurelia	2	53	0	7831

 Tabelle 4.10:
 Gehalte organischer Spurenstoffe in Eluaten des Zulaufschlauchs bzw. der Rettungsdecken

Tabelle 4.11: Gehalte von Schwermetallen in Eluaten des Zulaufschlauchs bzw. der Rettungsdecken

Probe [µg/L]	Cd	Pb	Cu	Ni	Zn	Cr	Au	Ag
Blindwert Deminwasser	<nwg< td=""><td><nwg< td=""><td>9</td><td>8</td><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""></nwg<></td></nwg<></td></nwg<></td></nwg<></td></nwg<></td></nwg<>	<nwg< td=""><td>9</td><td>8</td><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""></nwg<></td></nwg<></td></nwg<></td></nwg<></td></nwg<>	9	8	<nwg< td=""><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""></nwg<></td></nwg<></td></nwg<></td></nwg<>	<nwg< td=""><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""></nwg<></td></nwg<></td></nwg<>	<nwg< td=""><td><nwg< td=""></nwg<></td></nwg<>	<nwg< td=""></nwg<>
Blindwert HNO3	<nwg< td=""><td>25</td><td>9</td><td>5</td><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""></nwg<></td></nwg<></td></nwg<></td></nwg<></td></nwg<>	25	9	5	<nwg< td=""><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""></nwg<></td></nwg<></td></nwg<></td></nwg<>	<nwg< td=""><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""></nwg<></td></nwg<></td></nwg<>	<nwg< td=""><td><nwg< td=""></nwg<></td></nwg<>	<nwg< td=""></nwg<>
Eluat 1 Schlauch	<nwg< td=""><td><nwg< td=""><td>4</td><td>28</td><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""></nwg<></td></nwg<></td></nwg<></td></nwg<></td></nwg<></td></nwg<>	<nwg< td=""><td>4</td><td>28</td><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""></nwg<></td></nwg<></td></nwg<></td></nwg<></td></nwg<>	4	28	<nwg< td=""><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""></nwg<></td></nwg<></td></nwg<></td></nwg<>	<nwg< td=""><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""></nwg<></td></nwg<></td></nwg<>	<nwg< td=""><td><nwg< td=""></nwg<></td></nwg<>	<nwg< td=""></nwg<>
Eluat 2 Schlauch	<nwg< td=""><td>1</td><td>9</td><td>100</td><td>50</td><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""></nwg<></td></nwg<></td></nwg<></td></nwg<>	1	9	100	50	<nwg< td=""><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""></nwg<></td></nwg<></td></nwg<>	<nwg< td=""><td><nwg< td=""></nwg<></td></nwg<>	<nwg< td=""></nwg<>
HNO3 Schlauch 1	0,6	70	240	300	550	3	<nwg< td=""><td><nwg< td=""></nwg<></td></nwg<>	<nwg< td=""></nwg<>
HNO3 Schlauch 2	2,3	13	140	290	700	3	<nwg< td=""><td><nwg< td=""></nwg<></td></nwg<>	<nwg< td=""></nwg<>
Eluat Ortec	<nwg< td=""><td>7</td><td>33</td><td>150</td><td>50</td><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""></nwg<></td></nwg<></td></nwg<></td></nwg<>	7	33	150	50	<nwg< td=""><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""></nwg<></td></nwg<></td></nwg<>	<nwg< td=""><td><nwg< td=""></nwg<></td></nwg<>	<nwg< td=""></nwg<>
Eluat Aurelia	<nwg< td=""><td>3</td><td>19</td><td>28</td><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""></nwg<></td></nwg<></td></nwg<></td></nwg<></td></nwg<>	3	19	28	<nwg< td=""><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""></nwg<></td></nwg<></td></nwg<></td></nwg<>	<nwg< td=""><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""></nwg<></td></nwg<></td></nwg<>	<nwg< td=""><td><nwg< td=""></nwg<></td></nwg<>	<nwg< td=""></nwg<>
HNO3 Eluat Ortec	<nwg< td=""><td>13</td><td>120</td><td>300</td><td>250</td><td>2</td><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""></nwg<></td></nwg<></td></nwg<>	13	120	300	250	2	<nwg< td=""><td><nwg< td=""></nwg<></td></nwg<>	<nwg< td=""></nwg<>
HNO3 Eluat Aurelia	<nwg< td=""><td>14</td><td>140</td><td>300</td><td>200</td><td>2</td><td><nwg< td=""><td><nwg< td=""></nwg<></td></nwg<></td></nwg<>	14	140	300	200	2	<nwg< td=""><td><nwg< td=""></nwg<></td></nwg<>	<nwg< td=""></nwg<>

# 5. Ergebnisse für die Probenahmegebiete (PNG) der UPB

# 5.1 Bornhöveder Seengebiet

## 5.1.1 GA WEG Belauer See – PNF Belauer See

#### 5.1.1.1 Gebietsbeschreibung und Probenahme

Der eutrophe, dimiktisch-holomiktische **Belauer See** bildet im Sommerhalbjahr aufgrund der Morphologie des Seebeckens und der großen Tiefe des Sees (Maximale Tiefe: 29 m; Mittlere Tiefe: 9 m) eine ausgeprägten **Temperaturschichtung** aus. Ein Wasseraustausch zwischen Epilimnion und der sauerstofffreien Tiefenwasserzone des Hypolimnions wird verhindert. Im November oder Dezember kommt es wie im Frühling zu einer **Vollzirkulation** (LIMBERG, 2000). Diese limnologischen Verhältnisse bedingen die Bildung eines typischen lakustrinen Sediments mit jahreszeitlicher **Warvenbildung**. Lakustrine Sedimente euthropher Seen bestehen aus im Sommer während der Algenblüte aus dem Wasserkörper ausgefälltem Calcit, das im Herbst von einer Schicht dunklen, organikreichen Materials aus Diatomeen (Kieselalgen) und anderen Algenlagen überlagert wird (REINECK, 1984).

#### Sediment

Die Sedimente des Belauer Sees bestehen aus feinkörnigen, stark kalkhaltigen Mudden von grünlichbrauner Farbe, die als Sapropel anzusprechen sind. Im südlichen Bereich des Sees sind sogenannte Lebermudden zu finden.

Im tiefsten Bereich des Sees wurden fünf Sedimentgreiferproben und ein Gefrierkern mit dem  $CO_2$ -Gefrierverfahren gewonnen. Das  $LN_2$ -Gefrierverfahren kann am Belauer See nicht angewendet werden, da es nur bis zu einer Wassertiefe von ca. 10 m einsetzbar ist.

#### Schwebstoff

Im Belauer See wurden **keine** Schwebstoffe beprobt, da aufgrund des Seencharakters mit keinem repräsentativem horizontalem Schwebstofftransport und zu geringen Schwebstoffmengen zu rechnen ist. Die Haupttransportrichtung von Schwebstoffen geschieht in vertikaler Richtung. Hierfür sind **spe-zielle Probenahmevorrichtungen** wie z.B. Tellerfallen oder Schwebstofftrichter notwendig, die mit den vorgesehenen Schwebstofffallen nicht vergleichbar sind.

#### 5.1.1.2 Ergebnisse

#### Korngrößenverteilung

Die Korngrößenverteilung der Sedimente aus dem Belauer See spiegelt die für lakustrine Sedimente typische Korngrößenverteilung wieder (PACHUR & RÖPER, 1987) (Abbildung 6.1). Die Proben **Bel G1, G2, G3** sowie **G5** (vgl. Anhang Karte 1-1) sind im Kurvenverlauf und den Anteilen der einzelnen Korngrößenfraktionen vergleichbar. Diese Proben sind auch durch einen hohen Anteil der Ton- und Schlufffraktion charakterisiert. Die röntgenografischen Untersuchungen haben allerdings gezeigt, dass keine Tonminerale in den Proben vorhanden sind (vgl. Anhang Tabelle 3-22). Die Tonfraktion ist deshalb vermutlich z. B. aus feinen Calcitkristallen und Organikanteilen zusammengesetzt. Die Probe **Bel G4** ist grobkörniger. Dies ist auf eine diagenetische Vergrößerung z. B. durch Aggregation von Calcit<sup>7</sup> oder Flockenbildung zurückzuführen, da die röntgenografischen Untersuchungen nur einen geringen

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Die Carbonate und organische Substanz wurden nicht entfernt, da als Zielstellung die Transportkorngröße bestimmt werden sollte.

Quarzanteil nachweisen konnten und der laterale Eintrag klastischen Materials vom Ufer daher ausgeschlossen werden kann. Die Korngrößenverteilung im Sedimentkern **Bel K1** in den untersuchten Tiefen ist feinkörnig und in allen Tiefen sehr gleichmäßig.

#### Datierung und Sedimentationsrate

Der Sedimentkern **Bel K1** mit einer Länge von 103,5 cm geht bei einer **durchschnittlichen Sedimentationsrate von 2,26 cm/a** (Quelle: Freundl. Mitt. Hr. Dreibrodt, Uni Kiel) schätzungsweise bis in das Jahr 1946 zurück (Abbildung 6.4). Die Sedimentationsrate wurde durch Warvenauszählung bestätigt.



Abbildung 5.1: Korngrößenverteilung PNF Belauer See (a: Sedimentgreifer-; b: Sedimentkernproben<sup>8</sup>)

## Elemente und PO<sub>4</sub>

Das **Hauptelement** in den Sedimenten des Belauer Sees ist das **Ca** mit bis zu **25%**. Die hohen Gehalte von Ca und von TIC (bis zu 8%) sind typisch für lakustrine Kalkmudden. Die Konzentrationen von Ca, Fe, Mg und Mn sowie TOC in den Greiferproben **Bel G1** bis **Bel G4** haben die gleiche Größenordnung (Abbildung 6.2). Die geochemisch-sedimentologischen Bedingungen im **zentralen, tiefen Bereich** des Belauer Sees können daher als **homogen** bezeichnet werden. Die niedrigeren bzw. höheren Gehalte von Fe bzw. PO<sub>4</sub> und TOC in der Probe **Bel G5** bestätigen die bereits durch die Feldansprache vermuteten **unterschiedlichen geochemisch-sedimentologischen Bedingungen** im **südlichen, flachen Bereich** des Belauer Sees. Die Geochemie wird hier im wesentlichen durch den Einfluss der Alten Schwentine bestimmt.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Aufgrund zu geringer Probenmenge konnte nur ein Teil der untersuchten Kernproben gesiebt werden.



Abbildung 5.2: Elemente und PO<sub>4</sub> in Sedimentgreiferproben PNF Belauer See

Die Konzentrationen der **Schwermetalle** in den Sedimentproben des Belauer Sees haben erwartungsgemäß die niedrigsten Werte aller untersuchten PNF der UPB (Abbildung 6.3 und Abbildung 6.4). Die Gehalte der Schwermetalle liegen im Bereich der **geogenen Hintergrundwerte** der LAWA-Klassifikation (LANU, 2001).

Cr und Ni waren weder in den Greiferproben, noch im Sedimentkern **Bel K1** nachweisbar. Sie sind aber potenziell auch im Belauer See zu finden (LANUA, 2001). Hg wurde in Sedimentgreiferproben bis zu einer Konzentration von 0,9 mg/kg nachgewiesen.



Abbildung 5.3: Elemente in Sedimentgreiferproben PNF Belauer See

Die Gehalte von **Sb** lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Auffällig sind die **erhöhten Gehalte** an **Zn** und **Pb** in Probe **Bel G3**. Dies ist mit erhöhtem Eintrag dieser Elemente aus der nahe gelegenen Ortschaft Belau zu begründen. Pb wurde bereits seit der Römerzeit und des mittelalterlichen Landesausbaus in erhöhtem Maß in den Belauer See eingetragen (GARBE-SCHÖNBERG ET AL., 1998). Ein

erhöher Umwelteintrag von Pb im Mittelalter konnte z.B. auch von RÖPER & SCHWARZ (2003) im Stechlinsee nachgewiesen. Diese sind in der Gruppe der Spurenmetalle als die Hauptkontaminanten des Belauer Sees zu betrachten. Es kommt teilweise zu einer **deutlichen Anreicherung der Schwermetalle** in der Leber (**Pb, Cd, Cu, Zn**) bzw. Muskulatur (**Pb, Hg**) von Brassen (*Abramis brama L.*) und im Weichkörper (**As, Cu, Ni, Hg**) von Dreikantmuscheln (*Dreissena polymorpha*) (Quelle: www.umweltprobenbank.de).



Abbildung 5.4: Elemente und PO<sub>4</sub> im Sedimentkern Bel K1 (PNF Belauer See)

Die Konzentrationen einiger Spurenelemente (As, Pb und Zn) nehmen in der Tiefe zu. Für Arsen kann dies auf die Verwendung von arsenhaltigen Pflanzenschutzmitteln (PSM) im agrarisch geprägten Einzugsgebiet des Sees zurückgeführt werden, die seit dem 19. Jahrhundert verstärkt eingesetzt wurden, z. B. gegen Kartoffelkäfer (BÜSCHENFELD, 2000; JAHNEL ET AL., 2001). Die höheren Pb-Gehalte sind einerseits auf früher verwendete Bleiadditive in Treibstoffen und auf die bereits in der Römerzeit einsetzende anthropogene Freisetzung von Blei sowie von Zn im Einzugsgebiet des Belauer Sees zurückzuführen (GARBE-SCHÖNBERG ET AL., 1998).

## Organische Verbindungen

Prioritäre organische Verbindungen waren im Sedimentkern des Belauer Sees nur in **geringen Kon**zentrationen nachzuweisen (Abbildung 6.5). **OCP** und **PCB** waren nicht nachweisbar und die **EPA-PAH-Gehalte** lagen in den oberflächennahen Proben im Bereich der **GK**<sup>9</sup> I (Hintergrundwert) und in den tieferen Proben in **GK II** (Zielvorgabe). Es ist eine deutliche Zunahme der **EPA-PAH** mit der Tiefe zu erkennen. Dies ist durch den Mitte des 20 Jhd. im Gegensatz zu heute deutlich höheren atmosphärischen Eintrag der PAH durch Emissionen der Industrie, Landwirtschaft und durch Hausbrand zu begründen.

Auch die Befunde der GC/MS-Nontargetuntersuchung bestätigen diese Resultate. Es waren neben pyrogenen und biogenen polyzyklischen aromatischen Verbindungen (PAC) nur weitere biogene Stoffe wie z.B. Hopane, Fettsäuren und Fettsäureester zu finden (vgl. Anhang Tabelle 3-66).

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Die Bewertung der organischen Verbindungen erfolgt nach der Klassifikation der ARGE Elbe (PCB, OCP) bzw. für die EPA-PAH in Anlehnung an die Umweltbehörde Hamburg (vgl. NEUMANN-HENSEL, H.; RICKING, M.; HOLLERT, H. & AHLF, W. (2000): Empfehlungen zur Bewertung von Sedimentbelastungen; Bodenschutz 4, 111-117.)



#### Abbildung 5.5: Organochlorpestizide, PCB und PAH im Sedimentkern Bel K1 (PNF Belauer See)

**Zinnorganische Verbindungen** wurden in den Greiferproben und im Sedimentkern **Bel K1** in Spuren nahe der Nachweisgrenze identifiziert.

#### 5.1.1.3 Festlegung der Probenahmefläche und Probenahmeverfahren

Die PNF für **Sedimente** im **Belauer See** wird im Gegensatz zu der PNF für Brassen und Dreikantmuscheln (gesamter See) aufgrund der Seemorphologie auf den **zentralen, tiefen Teil** des Belauer Sees beschränkt. Unter der Vorraussetzung zweimal jährlich stattfindender Vollzirkulationen des Sees, damit verbundener Durchmischung des Seewassers sowie einer kontinuierlichen Sedimentation kann davon ausgegangen werden, dass in diesem Bereich Sedimente mit für den gesamten See repräsentativen Stoffgehalten vorliegen. In den Randbereichen des rinnenförmigen Sees kann es dagegen einerseits aufgrund teils sehr steiler Böschungswinkel zu Rutschungen und zu einer Störung der Sedimentschichtung in Randnähe kommen (vgl. Abbildung 6.6). Andererseits können in Ufernähe gewonnene Sedimente auch eher von in unmittelbarer Reichweite an Land liegenden Punktquellen (z. B. Probe Bel G3 durch die Ortschaft Belau) beeinflusst und somit nicht für den See repräsentativ sein. Als Probenahmeverfahren für Sedimente wird das **CO<sub>2</sub>-Gefrierverfahren** vorgeschlagen.

Der südliche, flache Teil wird als PNF ausgeschlossen, da hier unterschiedliche sedimentologische Bedingungen vorherrschen.

Schwebstoffe können im Belauer See nicht gewonnen werden, da das Verfahren des SKs nur in Fließgewässern bzw. im Messstelleneinsatz angewendet werden kann. Die im Schwebstoff gebundenen Stoffe werden durch Sedimentation der Schwebstoffe am Seeboden abgelagert und können bei Annahme einer kontinuierlichen Ablagerung in den einzelnen Jahresschichten (Warven) des Sedimentkernes nachgewiesen werden.



Abbildung 5.6: Tiefenlinienplan Belauer See (Quelle: http://www.pz-oekosys.unikiel.de/exkurs/exku/exku008.htm; verändert)

Die **Probenahme** von **Brassen** findet im gesamten Bereich des Sees statt. Die **Dreikantmuscheln** werden am Ostufer, nördlich der Ortschaft Belau, exponiert (Anhang Karte 1-1).

# 5.2 Saarländischer Verdichtungsraum

## 5.2.1 GA Saartal – PNF Saar, Staustufe Güdingen

## 5.2.1.1 Allgemeines

Die Einleitung von prioritären Schadstoffen in die Saar konnte nach der Verabschiedung des Aktionsprogramms Mosel und Saar (APMS) im Jahr 1990 durch Internationalen Kommission zum Schutz der Mosel und der Saar (IKSMS) konnten teilweise deutlich reduziert werden (IKSMS, 2001). Dies geschah im wesentlichen durch den Bau von 26 Kläranlagen bis Ende der 1990er-Jahre. Die wichtigsten Schadstoffe sind Cu, Zn, PCB, PAH und Ugilec 141 (PCB-Ersatzstoff).

## 5.2.1.2 Gebietsbeschreibung und Probenahme

#### Sediment

Die Sedimente im Bereich der PNF Saar, Staustufe Güdingen, sind in der Regel fein- bis mittelsandige, teilweise kiesige Substrate mit fahl brauner bis schwarzer Farbe. Die Sedimente waren zum größten Teil mittel bis stark anoxisch (H<sub>2</sub>S-Geruch). Sie entsprechen den Sedimentklassen Protopedon oder Sapropel. Im Bereich der PNF sind nur im Bereich des Osthafens Saarbrücken (Saar km 90,1 rechts) muddeartige und feinkörnige Sedimente auffindbar. Diese sind tiefschwarz, anoxisch (starker H<sub>2</sub>S-Geruch ohne HCI-Zugabe) und als Sapropel anzusprechen. Im Bereich des Osthafens wurden nach Aussage des WSA Saarbrücken (Außenbezirk Saarbrücken, 2002) in den letzten Jahren keine Baggerungen vorgenommen. Die Saar wird im Bereich der PNF Güdingen zur Gewässerunterhaltung regelmäßig ausgebaggert.

An der PNF wurden im Bereich des Osthafens im Jahr 2002 ein CO<sub>2</sub>-Gefrierkern und vier Sedimentgreiferproben gewonnen (Lage siehe Anhang Karte 1-2). Zum Vergleich wurde ca. 1 km flussaufwärts (Saar km 91,3 links) in einem Strömungsschatten eine weitere Sedimentgreiferprobe gewonnen.

## Schwebstoff

Die **Schwebstoffbeprobung** mit einem **SKF** ist an der PNF nur im **Bereich der Schleuse Güdingen** im Unterwasser des Wehres möglich (Saar km 92,9 Mitte) (Anhang Karte 1-3). Die Saar ist einerseits zu weiten Teilen der PNF mit schräger Uferböschung aus Steinpackungen gefasst, andererseits sind weitere mögliche Hängepunkte ungeschützt und dadurch unbefugten Personen frei zugänglich.

Die Schwebstoffe der Saar wurden im Bereich der Schleuse Güdingen vom 11.12.2002 bis 16.01.2003 mit zwei freihängenden SKs beprobt. Die Beprobung war zunächst nur für eine Woche vorgesehen. Aufgrund der zu geringen Schwebstoffausbeute nach der 1. Woche und eines folgenden Hochwassers wurde der Probenahmezeitraum bis Mitte Januar ausgeweitet. Es wurde eine Schwebstoffprobe mit ca. 500 g Trockengewicht gewonnen. Zum Vergleich wurde zu Beginn der Probenahmezeit eine Schwebstoffprobe mit der Durchflusszentrifuge Padberg Z61 gewonnen.

## 5.2.1.3 Ergebnisse

#### Korngrößenverteilung

Die Korngrößen der Sedimente aus dem mittleren und hinteren Bereich des Osthafens Saarbrücken (Proben Güd G2 bis Güd G4 sowie Güd G6) sind sehr feinkörnig (Gehalte von Ton, Schluff und Feinsand >80%), wenn auch nicht homogen. Die Sedimentgreiferproben Güd G1 aus einem Randbereich des Hafens und Güd G5, die aus einem Strömungsschatten der Saar oberhalb des Hafens stammt (Saar km 90,2 links), sind grobkörniger mit geringerem Feinkornanteil (Abbildung 6.7a). Die Korngrößenverteilung im Sedimentkern Güd K1 aus dem zentralen Bereich des Osthafens ist bis in die Tiefe von 60 cm relativ gleichförmig (Abbildung 6.7b).



#### Abbildung 5.7: Korngrößenverteilung PNF Saar, Staustufe Güdingen (a: Sedimentgreifer-; b: Sedimentkern-; c: Schwebstoffproben)

Die Unterschiede in den Korngrößenverteilungen ergeben sich durch unterschiedliche Sedimentationsbedingungen im Hafenbereich (teilweise sehr geringe Fließgeschwindigkeiten; Ablagerung von Feinkorn) und im Flusslauf (wechselnde Fließgeschwindigkeiten und davon abhängige Korngrößenverteilung). Die Korngrößenverteilung der Schwebstoffe ist durch einen hohen Mittel- und Grobsandanteil geprägt (Abbildung 6.7c). Sie ist mit der Korngrößenverteilung der Sedimentgreiferprobe Güd G5 vergleichbar. Der hohe Grobkornanteil in der Schwebstoffprobe ist auf den Einfluss des Hochwassers im Dezember 2002 zurückzuführen. Der Vergleich der Korngrößenverteilung zwischen kleiner und großer Sedimentationskammer des 2. SKs (Güd F2) zeigt sehr gut die unterschiedlichen Ablagerungsbedingungen innerhalb des SKs. Die Schwebstoffe aus der großen Kammer (Güd F2b) sind aufgrund der reduzierten Fließgeschwindigkeit feinkörniger als in der kleinen Kammer (Güd F2a) im Zuflussbereich des SKs. Die Probe Güd F1 hat als Mischprobe beider Kammern des 1. SKs eine mittlere Korngrößenverteilung zwischen den beiden Kammern des 2. SKs.

#### Datierung und Sedimentationsrate

Der **Sedimentkern** erreicht an seiner tiefsten Stelle ungefähr das Jahr 1986 (<sup>137</sup>Cs-Peak) (Abbildung 6.9). Aus dem Abfall des <sup>210</sup>Pb mit der Massentiefe, kalibriert durch <sup>137</sup>Cs, ergibt sich für den oberen Teil des Kernes (0–49 cm) eine **Sedimentationsrate** von **3 cm/a** und für den unteren Teil (49–59 cm) von **3,25 cm/a**.

## Elemente und PO<sub>4</sub>

Die Gehalte von **Schwermetallen** und TOC bestätigen die Ergebnisse der Korngrößenverteilungen (Abbildung 6.8). Die Proben **Güd G5** und **Güd G1** haben um zwei- bis dreifache geringere Gehalte an Schwermetallen als die Proben aus dem mittleren und hinteren Bereich des Osthafens. Der Einfluss der Korngrößenverteilung (Korngrößeneffekt) ist zu beobachten. Die deutlich höheren Gehalte von **TOC** in Probe **Güd G6** aus dem hinteren Teil des Osthafens beruhen vermutlich auf der ehemaligen Ladetätigkeit (Kohle und Getreide) im Industriehafen (hinterer Teil des Osthafens). Die geringen Gehalte an **TIC** sind auf die geologischen Verhältnisse im näheren Einzugsgebiet des Flussabschnitts der Saar zurückzuführen, die kaum ein Eintrag von gesteinsbürtigen Karbonaten erwarten lassen (WALTER, 1992).



#### Abbildung 5.8: Elemente in Sedimentgreiferproben (<2 mm) PNF Saar, Staustufe Güdingen

Die Konzentrationen der meisten **Spurenmetalle im Kern Güd K1** verzeichnen von 1986 ausgehend einen teilweise starken Rückgang bis zum Beginn der 1990er Jahre. Die Konzentrationen in der Fraktion <20 µm liegen aufgrund des Korngrößeneffekts z. T. deutlich über den Gehalten in der Fraktion <2 mm. Ein **Konzentrationspeak** ist in ca. 20 cm Tiefe um das Jahr 1995 zu erkennen. **Pb** hat nach

einer Abnahme seit Anfang der 1990er Jahre in den Sedimenten kontinuierlich zugenommen. Es findet ein Rückgang der Konzentrationen für PO4 statt, die IKSMS verzeichnet aber immer noch eine starke Belastung mit phosphorhaltigen Stoffen, allerdings mit einem Trend zur Verbesserung (IKSMS 2004).

Die Hauptkontaminanten in den Sedimenten stellen Zn und Cd dar, diese überschritten bereits in der Fraktion <2 mm sowohl im Sedimentkern, als auch in den Greiferproben deutlich die Zielvorgaben der LAWA.



b

Datierung (★ 210Pb; Ø 137Cs) sowie Elemente und PO₄ im Sedimentkern Güd K1 Abbildung 5.9: (PNF Saar, Staustufe Güdingen; Osthafen Saarbrücken) (a: <2 mm; b: <20µm)

Wie bereits der Vergleich der Korngrößenverteilung der Schwebstoffe veranschaulicht hat (Abbildung 6.1), haben die Schwebstoffe aufgrund der unterschiedlichen Ablagerungsbedingungen innerhalb des SK eine zwischen den beiden Kammern unterschiedliche Zusammensetzung (Abbildung 6.10). Die Konzentrationen der Spurenmetalle, von PO₄ sowie TOC in der Fraktion <2 mm der Probe Güd F2b (große Kammer) sind um das zwei- bis dreifache höher als die Konzentrationen in der Fraktion <2 mm der Probe Güd F2a (kleine Kammer). Der Vergleich der Konzentrationen in der Fraktion <20 µm demonstriert den starken Korngrößeneffekt in Probe Güd F2a.

Die Konzentrationen von Zn und Cu überschreiten in den Schwebstoffproben die Zielvorgaben der LAWA, die anderen Spurenmetalle liegen im Bereich des Güteziels oder darunter. Die Messdaten liegen im Bereich der von der IKSMS in Schwebstoffen der Saar unterhalb der Schleuse Güdingen gemessenen Werte.



Abbildung 5.10: Elemente in Schwebstoffproben PNF Saar bei Güdingen

#### Organische Verbindungen

EPA-PAH waren in den Sedimentproben **Güd G1** – **Güd G6** in Konzentrationen bis **2,5 mg/kg TS** und in der Schwebstoffprobe **Güd F1** mit einem Gehalt von **4,6 mg/kg TS** nachweisbar (Abbildung 6.11). Die Werte liegen im Bereich der GK II (ZV) und GK III. Die PCB hatten Gehalte von bis zu **89,5 μg/kg TS** (ΣPCB<sub>7</sub>) in **Güd G6**. Die einzelnen Kongenere erreichen in den stärker kontaminierten Proben bis zu **GK III.** In **Güd F1** waren diese nicht nachweisbar. **OCP** konnten weder in der Schwebstoffprobe, noch in den Sedimentgreiferproben gefunden werden.



#### Abbildung 5.11: Organochlorpestizide, PCB und PAH in Sedimentgreifer- und Schwebstoffproben der PNF Saar, Staustufe Güdingen

Die Konzentrationen der EPA-PAH nehmen im Sedimentkern **Güd K1** mit der Tiefe zu, mit einen Konzentrationsmaximum von **11,8 mg/kg TS** in der tiefsten Probe (Abbildung 6.12). Die Sedimentkernproben sind in die **GK II** (Oberflächenprobe) bis **GK IV** (tiefste Probe) einzuordnen. Die Gehalte von PCB nehmen ebenfalls in der Tiefe zu, mit einem Höchstwert von **193,1 \mug/kg TS** ( $\Sigma$ PCB<sub>7</sub>) in der tiefsten Probe (**GK III-IV**). In der obersten Probe waren diese nicht nachweisbar. OCP waren auch im Sedimentkern nicht zu finden.



Abbildung 5.12: Organochlorpestizide, PCB und PAH im Sedimentkern Güd K1 (PNF Saar, Staustufe Rehlingen)

Die Ergebnisse bestätigen die Befunde der **Brassen- und Dreikantmuscheluntersuchungen**, bei denen hohe Gehalte an PCB gefunden wurden. Die in den Brassen und Dreikantmuscheln nachgewiesenen OCP (γ-HCH, DDT-Metabolite, HCB) wurden allerdings in den Sediment- und Schwebstoffproben nicht gefunden.

**Zinnorganische Verbindungen** waren in den Sedimentgreiferproben (TBT: max. 12 μg/kg TS in Güd G6; TTBT: max. 40,1 μg/kg TS in Güd G4) und in der Schwebstoffprobe **Güd F1** (DBT: 8 μg/kg TS; TBT: 29 μg/kg TS; TTBT: 12 μg/kg TS), nicht aber im Sedimentkern nachzuweisen.

Im Rahmen der **GC/MS-Nontargetuntersuchung** (vgl. Anhang Tabelle 3-70) der Sedimentkernproben und der Schwebstoffproben konnten, neben einer Vielzahl polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe und biogener Stoffe, als anthropogene Verbindungen **Phthalate** (Weichmacher), **Triphosphorsäureester** (Flammschutzmittel, Weichmacher), **Nonox A** (Antioxidant), **Duftstoffe** (Galaxolid, Tonalid), **Tenside** und Abbauprodukte (Nonylphenol, Octylphenol, Undecylphenol<sup>10</sup>, Nonylphenolethoxylat und Lineare Alkylbenzene) gefunden werden. Die **Duftstoffe** konnten von Wenzel ET AL. (2003) auch in hohen Konzentrationen in **Brassen** nachgewiesen werden.

## 5.2.1.4 Festlegung der Probenahmeflächen und Probenahmeverfahren

Als **PNF für Sedimente** im Bereich der **PNF Saar, Staustufe Güdingen,** wird der vordere Bereich des **Osthafens Saarbrücken** (Saar km 90,1 rechts) vorgeschlagen, da nur hier eine gleichmäßige Sedimentation feinkörniger Sedimente stattfindet. Außerdem wird im Bereich des Hafens im Gegensatz zur Saar keine Gewässerunterhaltung durch Baggerung betrieben. Die PNF ist daher auch längerfristig gesichert. Der Osthafen befindet sich im letzten Drittel der PNF für Brassen und ca. **1 km** 

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Undecylphenol ist ein Beiprodukt von technischem Nonylphenol

unterhalb der Hängestelle der Dreikantmuschelplatten. Als Probenahmeverfahren für Sedimente an der PNF wird das  $LN_2$ -Gefrierverfahren vorgeschlagen.

Die Probenahme von **Schwebstoffen** im Bereich der PNF sollte an einem **Dalben unterhalb der Staustufe Güdingen** mit einem **SKF** stattfinden. Diese Stelle befindet sich im oberen Drittel der PNF für Brassen und ca. **2 km oberhalb** der Hängestelle der **Dreikantmuschelplatten**. Auf dieser Wegstrecke befinden sich keine Einleitungen, es ist daher von einer gleichen Exposition zwischen Schwebstoff und Dreikantmuschel auszugehen. Die PNF für die Probenahme von **Brassen** erstreckt sich von der Staustufe Güdingen von Fluss-km 93 bis km 89. Es ist daher davon auszugehen, dass die gewählten Probenahmestandorte für Sedimente und Schwebstoffe repräsentativ für die PNF Saar, Staustufe Güdingen sind.

# 5.2.2 GA Saartal – PNF Saar, Staustufe Rehlingen

## 5.2.2.1 Gebietsbeschreibung und Probenahme

#### Sediment

Die Sedimente der PNF Saar, Staustufe Rehlingen, im Oberwasser der Staustufe Rehlingen sind meist wenig bindig und fein- bis grobsandig, teilweise kiesig. Sie sind leicht bis mittel reduziert, da H<sub>2</sub>S erst bei Zugabe von 10%iger Salzsäure freigesetzt wird. Die Sedimente haben eine braune bis teilweise schwarze Farbe, welche auf die reduzierenden Bedingungen hindeutet. Teilweise sind sie organikreich. Lediglich im Bereich eines Strömungsschattens im Oberwasser der Staustufe Rehlingen (Saar km 55,1 bis 54,5 rechts; Anhang Karte 1-4) konnten muddeartige Sedimente mit einem hohen Schluff- und Feinsandanteil gefunden werden. Diese Fläche wird laut Aussage des WSA Saarbrückens (Außenbezirk Dillingen, 2002) in absehbarer Zeit nicht gebaggert, da von ihr keine Gefahr oder Behinderung für die Schliffahrt ausgeht.

#### Schwebstoff

Schwebstoffe wurden im August 2004 an der PNF Rehlingen im Bereich der Schleuseninsel der Staustufe Rehlingen (Saar km 54,2 Mitte) mit einem freihängenden SK beprobt. Die Beprobung dauerte 14 Tage. Es konnte eine feinkörnige, bräunliche und organikreiche Probe von ca. 400 g Feuchtgewicht gewonnen werden.

## 5.2.2.2 Ergebnisse

#### Korngrößenverteilung

Die **Korngrößenverteilung** in der untersuchten Fläche (vgl. Anhang Karte 1-4) im Oberwasser der Staustufe Rehlingen (Baujahr: 1987) ist in fast allen Proben relativ homogen (Abbildung 6.13a). Die Proben weisen einen Feinkornanteil <0,063 mm von >50% aus. Die Probe **Reh G3** fällt grobkörniger aus. Die Proben des Sedimentkernes **Reh K1** haben ebenfalls eine relativ homogene Korngrößenverteilung (Abbildung 6.13b). Die Schwebstoffprobe **Reh F1** wurde aufgrund zu geringer Probenmenge nicht gesiebt.



Abbildung 5.13: Korngrößenverteilung PNF Saar, Staustufe Rehlingen (a: Sedimentgreifer-; b: Sedimentkernproben)

#### Datierung und Sedimentationsrate

Der Abfall der Konzentration von <sup>210</sup>Pb von 28,3 auf 23,3 Bq/kg

) ist nur sehr gering, daraus lässt sich eine **hohe Sedimentationsrate** von **8,7 cm/a** ableiten. Die Sedimentationsrate wird durch die fast gleichmäßige Deposition von <sup>137</sup>Cs bestätigt (Abbildung 6.15). Der Peak von <sup>137</sup>Cs in 25 cm Tiefe wird auf eine Umlagerung des Sediments im Fluss zurückgeführt und nicht auf das Tschernobylereignis, da die Staustufe Rehlingen erst im Jahr 1987 in Betrieb genommen wurde. Der Kern hat somit ein Alter von etwa 6–7 Jahren (~1995).

## Elemente und PO<sub>4</sub>

Die Verteilung der **Schwermetalle** und von TOC in den untersuchten **Oberflächensedimenten** zeigt, dass es teilweise sehr hohe Unterschiede in den Gehalten der Metalle in den Sedimenten gibt (Abbildung 6.14). Dies ist auf kleinräumlich unterschiedliche Sedimentationsbedingungen zurückzuführen. Die Gehalte in den Sedimentgreiferproben sind mit den Konzentrationen in der **Schwebstoffprobe Reh F1** und den Daten aus Schwebstoffmessungen der IKSMS (Messpunkt Fremersdorf, Saar km 48,5) vergleichbar (siehe Anhang Tabelle 3-2). Diese Sedimente können daher für die PNF Rehlingen als repräsentativ angesehen werden.



Abbildung 5.14: Elemente in Sedimentgreiferproben (<2 mm) (Reh G1 bis Reh G4) und einer Schwebstoffprobe (<2 mm) (Reh F1) PNF Saar, Staustufe Rehlingen

Die Gehalte im Kern **Reh K1** variieren in der Tiefe nur relativ gering, sowohl in der Fraktion <2 mm, als auch in der Fraktion <20 µm. Die Konzentrationen in der Fraktion <20 µm liegen aufgrund des Korngrößeneffekts z.T. deutlich über den Gehalten in der Fraktion <2 mm. Auffällig ist eine Abnahme der Gehalte der Schwermetalle in der Fraktion <20µm in 37,5 cm Tiefe (~1998/99) und ein darauf folgender Wiederanstieg der Konzentrationen in 22,5 cm Tiefe (~2000). Dies kann auf einen Verdünnungseffekt durch das Hochwasser im November 1998 zurückgeführt werden (www.iksms-cipms.org). Die **Konzentrationsmaxima** von **As, Cd, Cr, Ni, Pb und Zn** werden in 22,5 cm Tiefe (~2000) bzw. 12,5 cm Tiefe (~2001) erreicht. Der Cu-Wert verändert sich in den oberen Schichten nur geringfügig, dies ist auf eine verstärkte Verwendung von Cu im Rohrleitungsbau zurückzuführen. **Pb** nimmt in den oberen Schichten am deutlichsten ab. Die Gehalte einzelner Elemente lagen in der Schwebstoffprobe **Reh F1** für **As, Cr, Cu** sowie insbesondere **Zn** über den Werten der Sedimentproben.



Abbildung 5.15: Datierung (\* <sup>210</sup>Pb; ⊠ <sup>137</sup>Cs) sowie Elemente und PO₄ im Sedimentkern Reh K1 (PNF Saar, Staustufe Rehlingen) (a: <2mm; b: <20μm)

Die **Hauptkontaminanten** stellen wie an der PNF Güdingen Zn und Cd dar, sowohl im Sedimentkern, als auch in den Greiferproben.

Im **Vergleich** der durchschnittlichen Gehalte in **Oberflächensedimenten der PNF Güdingen** ist für Ni eine leichte und für Pb, Zn und  $PO_4$  eine deutliche Zunahme der Konzentrationen in den Oberflächensedimenten der PNF Rehlingen zu beobachten. Die Gehalte von Cd sind gleich, Cu nimmt dagegen ab.

In der Brassenmuskulatur sind Hg und in der Brassenleber Cd, Cu sowie Pb nachweisbar.

#### Organische Verbindungen

Die **EPA-PAH** wurden in den Sedimentproben und der Schwebstoffprobe in Konzentrationen bis zu **14 mg/kg TS** nachgewiesen (Abbildung 6.16). Die Gehalte erreichen teilweise die **GK IV**. Die Konzentrationen der Oberflächensedimentproben sind um das zwei- bis dreifache höher als in den Oberflächenproben der PNF Saar, Staustufe Güdingen. Die starke PAH-Belastung ist durch den Einfluss der Industrie des Saarländischen Verdichtungsraumes (Hüttenwerke, Kohlekraftwerke) bedingt. Wie in den Proben der PNF Saar, Staustufe Güdingen konnten relativ hohe Gehalte an **PCB** gefunden wer-

den (bis zu **GK III-IV**), welche vor allem durch die bergbauliche Tätigkeit im Saareinzugsgebiet zu deuten sind. Diese sind auch in den **Brassen** und **Dreikantmuscheln** hoch angereichert. **OCP** konnten allerdings nicht gefunden werden, obwohl diese in den Biota vorhanden sind. Dies ist wie in Güdingen auf eine starke Anreicherung in den Biota bzw. auf Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze zurückzuführen.



Abbildung 5.16: Organochlorpestizide, PCB und PAH in Sedimentgreifer- und Schwebstoffproben der PNF Saar, Staustufe Rehlingen

Die Gehalte von **EPA-PAH** und **PCB** sind im Kern **Reh K1** in der Tiefe relativ homogen mit Konzentrationen von bis zu **11,5 mg/kg** ( $\Sigma$ EPA-PAH<sub>14</sub>) bzw. **240 µg/kg** ( $\Sigma$ PCB<sub>7</sub>). Diese Ergebnisse bestätigen die These, dass es sich bei dem Sediment der Staustufe Rehlingen um mehrfach umgelagertes Material handelt, das hier mit hohen Sedimentationsraten abgelagert wird.



Abbildung 5.17: Organochlorpestizide, PCB und PAH im Sedimentkern Reh K1 (PNF Saar, Staustufe Rehlingen)

**Zinnorganische Verbindungen** wurden in höheren Konzentrationen in der Schwebstoffprobe **Reh F1** (MBT: 34 µg/kg TS; DBT: 142 µg/kg TS; TBT: 275 µg/kg TS; TTBT: 40 µg/kg TS) und in der tiefsten Sedimentkernprobe **Reh K1 55-59 cm** (MBT: 124 µg/kg TS; DBT: 19 µg/kg TS; TBT: 50 µg/kg TS) gefunden. In den Sedimentgreiferproben lag **TTBT** im Bereich der Bestimmungsgrenze und **TBT** in **Reh G1** bei einem Wert von **17 µg/kg TS**.

Die Resultate der **GC/MS-Nontargetuntersuchung** (vgl. Anhang Tabelle 3-70) der Sedimentkernproben und der Schwebstoffproben sind denen der PNF Saar, Staustufe Güdingen sehr ähnlich. Neben einer Vielzahl polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe und biogener Stoffe, konnten als anthropogene Verbindungen **Phthalate** (Weichmacher), **Triphosphorsäureester** (Flammschutzmittel), **Nonox A** (Antioxidant), **Duftstoffe** (Galaxolid, Tonalid), **Tenside** und Abbauprodukte (Nonylphenol, Octylphenol, Undecylphenol, Nonylphenolethoxylat und Lineare Alkylbenzene) identifiziert werden. Weiterhin wurden **Desinfektionsmittel** (Triclosan, Chlorophen), **Trichloranilin**, **Ugilec141** (PCB-Substitut) und **Dinaphthylsulfone** gefunden. Dinaphtylsulfone wurden von SCHWARZBAUER & FRANKE (2003) im Elbeeinzugsgebiet und von MEYER (2001) in der Oder nachgewiesen. Triclosan, Methyltriclosan und Chlorophen wurden von BÖHMER ET AL. (2004) in **Brassenproben** der PNF gefunden. **Methyltriclosan** wurde in den untersuchten Proben nicht identifiziert. Dessen Vorkommen in Sedimenten wird durch Untersuchungen in der Lippe von KRONIMUS ET AL. (2004) UND HEIM ET AL. (2004) belegt.

## 5.2.2.3 Festlegung der Probenahmefläche und Probenahmeverfahren

Die PNF für Sedimente im Bereich der PNF Saar, Staustufe Rehlingen, wird auf den rechten Vorwehrbereich im Oberwasser der Schleuse Rehlingen (Saar km 55,1 bis 54,5 rechts; Anhang Karte 1-4) festgelegt. Dies ist die einzige Sedimentfläche im Bereich der PNF, an der organikreiche und feinkörnige Sedimente akkumuliert werden, von der keine Behinderung oder Gefahr für die Schifffahrt ausgeht und die folglich auch nicht gebaggert wird. Diese Fläche befindet sich am Beginn der PNF für Brassen, die sich bis ca. 4 km unterhalb der Schleuse Güdingen erstreckt. Als Probenahmeverfahren für Sedimente an der PNF Rehlingen wird das LN<sub>2</sub>-Gefrierverfahren vorgeschlagen.

Für die **Probenahme** von **Schwebstoffen** wird der **SKF** festgelegt. Der SKF wird am Kopf der Schleuseninsel der Schleuse Rehlingen im Bereich des Wehrkanals aufgehängt (Karte 1-4). Die **Dreikantmuscheln** werden im **Bereich des Schleusenkanals** exponiert. Dort herrschen allerdings aufgrund der Schleuse geringere Strömungsgeschwindigkeiten, so dass von einer zu geringen Anströmung des SKs und einer zu geringen Ausbeute an Schwebstoff ausgegangen werden kann.

# 5.3 Fliessgewässersystem Rhein

# 5.3.1 Allgemeines

Die Einleitung prioritärer anorganischer und organischer Schadstoffe (z.B. AOX, Cd, Chloraniline, Cr, Fenthion, HCB, Trichlormethan, Zinnorganische Verbindungen) aus punktförmigen und diffusen Quellen in den Rhein konnte im Rahmen des Aktionsprogramms "Rhein" der IKSR von 1985 bis 1996 um 90–100% reduziert werden (vgl. Anhang Tabelle 4-1). Trotz dieser Reduktion wurden aber insbesondere bei den Schwermetallen 1996 noch relativ hohe Einleitungen vor allem aus diffusen Quellen festgestellt (LANGENFELD ET AL., 1999).

Cd und Zn überschreiten immer noch deutlich die Ziele der IKSR und der LAWA. Die Konzentrationen der anderen Schwermetalle Cr, Cu, Hg, Ni und Pb liegen tendenziell in der Nähe dieser Vorgaben. Die Gehalte von As sind am geringsten und die IKSR/LAWA-Ziele werden in der Regel eingehalten (IKSR

2004). Die genannten Schwermetalle gehören alle zu den für den Rhein relevanten Stoffe (Tabelle 6.1).

Die Konzentrationen der meisten prioritären organischen Verbindungen in den Schwebstoffen des Rheins nehmen tendenziell ab (IKSR 2004; KELLER ET AL., 1997). Die größten Probleme stellen HCB, y-HCH (Lindan) und insbesondere die PCBs dar, mit dem Zweifachen der Zielvorgaben (IKSR 2004). Die rheinrelevanten Stoffe sind in Tabelle 6.1 aufgelistet.

Verbindung	Relevanz	Verbindung	Relevanz	Verbindung	Relevanz
Quecksilber	1	Atrazin	1	4-Chloranilin	2
Cadmium	1	Azinphos-methyl 2 3,4-Dichloranalin		2	
Chrom	2	Dichlorvos 2 Hexachlorbenzol		1	
Kupfer	1	Kiuron	1	PCB	1
Nickel	2	Endosulfan	2		
Zink	1	Fenithrothion	Fenithrothion 2 AOX		2
Blei	2	Fenthion	1	Gesamtphosphor (P)	2
Arsen	2	γ-Hexachlorcyclohexan	γ-Hexachlorcyclohexan 1 Ammonium (N)		1
		Isoproturon	2		
		Malathion	2	Benzo(a)pyren	1
		Parathion-ethyl	2	Σ PAH (Summe von	2
		Parathion-methyl	2	Benzo(b)fluoranthen,	
		Simazin	2	Benzo(k)fluoranthen,	
		Trifluralin	2	Benzo(ghi)perylen,	
		Zinnorganische Verbindungen	2	Indeno(1,2,3-cd)pyren)	
1 -	Zielvergeben	bai waitam übaraabrittan	2	- In der Nöhe der Zielvergeb	22

Tabelle 5.1: Liste der rheinrelevanten Stoffe (Quelle: Umweltbundesamt 2004)

1 = Zielvorgaben bei weitem überschritten

2 = In der Nähe der Zielvorgaben

# 5.3.2 GA Oberrhein - PNF Weil

## 5.3.2.1 Gebietsbeschreibung und Probenahme

## Sediment

Die Sedimente im Bereich der PNF Weil sind in der Regel kiesig-sandige (Rheinmitte) bis feinsandig-schluffige (rechtes Ufer) Substrate mit hell- bis dunkel-olivgrüner Farbe und hohen Karbonatgehalten. Die Sedimente waren zum größten Teil mittel bis stark anoxisch (H<sub>2</sub>S-Geruch). Sie entsprechen der Sedimentklasse Sapropel.

Die Sedimentationsverhältnisse sind auf deutscher Seite sehr differenziert (die französische Seite konnte aufgrund hoheitlicher Gründe nicht beprobt werden). Im ganzen Bereich der PNF findet nur im Hafen des Yacht- und Motorclubs Weil-Märkt (Rhein km 173,1 rechts) hinter einer Spundwand eine nennenswerte Akkumulation statt. In strömungsberuhigten Zonen des rechtsrheinischen Ufers unterhalb der Palmrainbrücke sind zwar teilweise feinkörnige Sedimente zu finden, diese haben aber mit max. 10-15 cm eine zu geringe Mächtigkeit.

Die Beprobung mit dem Sedimentgreifer fand im Juli 2003 statt. Ein Sedimentkern konnte zu diesem Zeitpunkt aufgrund der hohen Wassertemperatur (27 °C) nicht gewonnen werden, so dass auf einen Termin im Dezember 2003 ausgewichen wurde.

## Schwebstoff

Die Schwebstoffe wurden im Jahr 2004 mit einem freihängenden SK an der **Spundwand des Yachtund Motorclubs Weil-Märkt** (Rhein km 173,1 rechts) beprobt. Die Probenahmestelle befindet sich ca. 300 m flussabwärts des Hängepunktes der Muschelplatten. Eine Verlegung der Muschelplatten von der Spundwand des Industriehafens Weil-Märkt (Rhein km 172,8 rechts) an die Spundwand des Yacht- und Motorclubs ist angedacht (mdl. Mitteilung Herr PD Dr. Klein – Universität Trier, 2003).

#### 5.3.2.2 Ergebnisse

#### Korngrößenverteilung

Die Korngrößenverteilung der Sedimentgreiferproben bestätigt die Ergebnisse der Felduntersuchungen. Die Probe Weil G1 aus der Rheinmitte hat einen hohen Grobkornanteil >2 mm (20%) (Abbildung 6.18). Die Greiferproben Weil G2, G3 und G4 sind feinkörniger. Die Korngrößenverteilung im Sedimentkern Weil K1 verändert sich in der Tiefe stark (Abbildung 6.18). Die oberste Probe (0–5 cm) ist sehr feinkörnig mit hohem Tonanteil, die mittlere Probe etwas grobkörniger, mit einem Kiesanteil von 6%, und die unterste Schicht (15–20 cm) fein- bis mittelsandig. Die Schwebstoffprobe Weil F1 ist im Gegensatz dazu sehr feinkörnig mit einem Tonanteil von ~70%.



Abbildung 5.18: Korngrößenverteilung PNF Weil (a: Sedimentgreiferproben (Weil G1–G4) und Schwebstoffprobe (Weil F1); b: Sedimentkernproben)

#### Datierung und Sedimentationsrate

Der Sedimentkern **Weil K1** hat nur eine Länge von **15 cm**. Der Kern ist deutlich in drei gradierte, d.h. nach Korngröße sortierte Schichten von je 5 cm Mächtigkeit geteilt. Die Sortierung ist durch unterschiedliche Fließgeschwindigkeiten bedingt, wodurch Material verschiedener Korngröße nacheinander abgelagert wurde. Die gradierte Schichtung lässt den Schluss zu, dass hier eine einigermaßen gleichmäßige Sedimentation stattfindet. Der Kern wurde aufgrund seiner geringen Länge nicht datiert, kann aber aufgrund der regelmäßigen Schichtung auf ein **Alter von 3–4 Jahren** geschätzt werden (Jahr 2000/2001). Daraus lässt sich eine Sedimentationsrate von ca. **4-5 cm/a** ableiten.



Abbildung 5.19: Elemente in Sedimentgreiferproben (Weil G1–G4) und einer Schwebstoffprobe (Weil F1) PNF Weil

Die Gehalte von TOC sind in allen untersuchten Proben der PNF Weil mit ~3% relativ gering, aber gleichmäßig. Die Werte in der Fraktion <20  $\mu$ m liegen z. T. um das vier- bis fünffache über den Gehalten in der Fraktion <2 mm, wobei diese relativ homogen sind. Die Gehalte der Spurenmetalle in der Schwebstoffprobe **Weil F1** sind mit den Gehalten in den Oberflächensedimenten vergleichbar. Die Kernproben <20  $\mu$ m zeigen für **fast alle Schwermetalle und PO**<sub>4</sub> ein **Konzentrationsminimum** in der mittleren Schicht (Abbildung 6.20b). Dies gilt nicht für **Cu** und **Pb**, deren Gehalte kontinuierlich von der tiefsten zur obersten Schicht abnehmen. Aufgrund der kontinuierlichen Abnahme von **TOC** im Sedimentkern kann von **gleichmäßiger Sedimentation** ausgegangen werden (Abbildung 6.20a). Mit zunehmendem Alter des Sediments ist von einem stärkeren Abbau der organischen Substanz auszugehen.

Die Hauptkontaminanten stellen Cd und Zn dar (bis LAWA-Güteklasse III-IV in Probe Weil G3 <20  $\mu$ m), gefolgt von Cu (bis Güteklasse III in Probe Weil G3 <20  $\mu$ m), Pb und Ni (bis Güteklasse II-III in Probe Weil G3 <20  $\mu$ m). Hg liegt im Bereich der Zielvorgabe der LAWA (<0,8 mg/kg) und As im geogenen Hintergrundbereich.

In den Biota sind in den Brassenlebern Cd, Cu, Hg und Pb, in der Brassenmuskulatur Hg und Pb und in den Dreikantmuscheln As, Cd, Hg, Ni und Zn zu finden.



Abbildung 5.20: Elemente und PO₄ im Sedimentkern Weil K1 (PNF Weil) (a: <2mm; b: <20µm)

#### Organische Verbindungen

Die Gehalte von **EPA-PAH** in den Sedimentproben und der Schwebstoffprobe der **PNF Weil** liegen mit maximal **2,2 mg/kg TS** im Bereich der Zielvorgabe (**GK II**) (Abbildung 6.21 und Abbildung 6.22). Die **PCB**-Werte bewegen sich im Bereich der Bestimmungsgrenze. **HCB** konnte in Konzentrationen von bis zu **4 µg/kg TS** Sedimentkern nachgewiesen werden. HCB stellt eine der wichtigsten Kontaminationen des Oberrheins dar (BOETTCHER & KLOSE, 2003; BREITUNG, 1999; SPEER, 2003). Weitere **OCP** wurden nicht gefunden. Die Konzentrationen von HCB in **Brassen** der PNF liegen im gleichen Bereich wie die Sedimente und Schwebstoffe. DDT-Metabolite, HCH und PCB, die in den Sedimenten und im Schwebstoff kaum oder gar nicht nachweisbar waren, sind z.T. in höheren Konzentrationen in der **Brassenmuskulatur** angereichert. **Zinnorganische Verbindungen** wurden in den Sedimentproben (TTBT: max. 4,2 µg/kg TS in Weil K1 0-5 cm; TBT: max. 46,4 µg/kg TS in Weil G3) gefunden.

Im Rahmen der qualitativen **Nontargetuntersuchung** mit GC/MS konnten in allen Proben **Phthalate**, **Triphosphorsäureester**, **Lineare Alkylbenzene** und in der Schwebstoffprobe **Weil F1** auch **No-nylphenol**, **Octylphenol** und **Bisphenol A** identifiziert werden (vgl. Anhang Tabelle 3-67).



Abbildung 5.21: Organochlorpestizide, PCB und PAH in Sedimentgreifer- und Schwebstoffproben der PNF Weil



Abbildung 5.22: Organochlorpestizide, PCB und PAH im Sedimentkern Weil K1 (PNF Weil)

#### 5.3.2.3 Festlegung der Probenahmefläche und Probenahmeverfahren

Die **Probenahme** von **Sedimenten** im Bereich der **PNF Weil** kann nur im Bereich der **Spundwand des Motorboot- und Yachthafens** Weil-Märkt (**Rhein km 173,1 rechts**) stattfinden, da dies auf der deutschen Rheinseite die einzige Akkumulationsfläche für Sedimente größerer Mächtigkeit im Bereich der PNF darstellt. Als Probenahmeverfahren ist das LN<sub>2</sub>-Gefrierverfahren zu verwenden.

Die PNF für die Brassen erstreckt sich von Rhein km 171–174. Die Muschelplatten befinden sich bei Rhein km 170,0 rechts.

Für die **Probenahme** von **Schwebstoffen** wird ein **freihängender SK** an der **Außenseite** der **Spundwand** des Motorboot- und Yachthafens vorgeschlagen.

## 5.3.3 GA Raum Seltz / Iffezheim – PNF Iffezheim

#### 5.3.3.1 Gebietsbeschreibung und Probenahme

#### Sediment

Da die Sedimente der PNF Iffezheim im Rahmen eines **Sondermessprogramms der IKSR** (BOETTCHER & KLOSE, 2003; SPEER, 2003; WIEPRECHT, 2003) detailliert untersucht wurden (Tabelle 6.1), konnte nach Rücksprache mit dem UBA auf eine weitere Beprobung verzichtet werden (vgl. Protokoll Projektbesprechung 20.10.2004).

E Contraction of the second se	Oberster Horizont (0-5 cm)		Mittlerer Her	izont (~45 cm)	Tiefer Horizont (~85 cm)		
	Mittelwort	20111 (0-3 cm)	Mittalwart		Mittelwort		
TOO 19/1	Witterwert	6-	witterwert	-0		6-	
	2,9	0,6	2,5	0,6	2,5	0,3	
	00.0		00.0		07.0	<u> </u>	
AI	23,8	0,8	26,0	2,0	27,2	0,4	
As	12,7	0,6	16,6	1,7	20,2	2,9	
Cd	0,4	0,0	0,5	0,1	0,6	0,1	
Cr	61,8	2,5	67,2	7,2	77,2	2,8	
Cu	52,5	2,7	60,0	5,5	74,8	12,4	
Hg	0,4	0,0	0,4	0,0	0,5	0,1	
Mn	501,7	16,0	581,7	67,9	560,0	56,2	
Ni	50,7	1,8	49,3	2,5	57,8	6,4	
Pb	46,8	3,3	49,3	4,2	55,7	5,3	
Zn	158,0	10,2	170,5	19,1	196,0	14,3	
Chlororganische Verbindungen [µ	<u>ig/kg]</u>						
1,2,3-TCB	1,2				1,4		
1,2,4- TCB	5,6	1,6	5,8	2,1	7,0	1,6	
1,3,5-TCB	6,2	1,4	7,3	2,4	7,9	1,5	
Octachlorstyrol	1,2	0,2	1,0		1,3	0,5	
Hexachlorbutadien	1,4				1,6		
Hexachlorbenzol	115,2	86,9	105,7	97,2	61,0	47,3	
		•	•	•			
PCB-28	2,3	0,5	1,7	0,4	2,5	0,5	
PCB-52	2,5	0,8	2,5	0,6	3,6	1,0	
PCB-101	4,2	0,9	4,5	1,2	6,0	1,5	
PCB-118	2,7	0,6	2,4	0,5	3,3	0,6	
PCB-138	5,7	1,1	5,9	1,6	7,8	2,0	
PCB-153	6,2	1,3	6,8	1,7	9,2	2,7	
PCB-180	4,1	0,9	4,6	1,3	6,5	2,0	
Summe PCB	27,5	5,9	28,3	6,4	38,8	9,8	
PAH [mg/kg]	•	1	1			I	
Benzo(a)pyrene	0,2	0,1	0,2	0,0	0,2	0,1	
Benzo(b)fluoranthene	0,3	0,1	0,3	0,1	0,5	0,2	
Benzo(g,h,i)perylene	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	
Benzo(k)fluoranthène	0,1	0,0	0,1	0,0	0,2	0,1	
Fluoranthene	0,2	0,1	0,2	0,1	0,3	0,2	
Indeno-(1,2,3-c,d)-pyrene	0,1	0,0	0,3	0,6	0,2	0,1	
Summe PAH	1,0	0,3	1,2	0,6	1,5	0,7	

Tabelle 5.2:	Schadstoffe in Sedimentbohrkernen der Stauhaltung Iffezheim (vorläufige Daten eines
	Internationalen Sedimentuntersuchungsprogramms der IKSR) (Quelle: IKSR 2003)
Die Ergebnisse der IKSR-Studie zeigen, dass das abgelagerte Sediment in Iffezheim im **obersten Horizont verschiedener Bohrkerne eine relativ gute Homogenität** vorweist (geringe Standardabweichungen  $\sigma^2$ ). Die Konzentrationen zwischen den Schichten unterscheiden sich nur geringfügig. Die Hauptsedimentation findet allerdings auf der französischen (linken) Rheinseite statt. Die Sedimente unterliegen aufgrund hoher Sedimentationsraten regelmäßigen Baggermaßnahmen (WSA Freiburg, 2003).

#### Schwebstoff

Die Schwebstoffe wurden im Jahr 2004 mit einem **freihängenden SK** an einem Steiger des WSA Freiburg, der sich an der Schleuseninsel befindet (Rhein km 333,2 Mitte), beprobt.

Die Probenahmestelle liegt **ca. 500 m oberhalb der Hängepunkte der Muschelplatten**, die ebenfalls an einem Steiger befestigt sind. Die räumliche Trennung ist aufgrund etwas besserer Umströmung des erstgenannten Steigers notwendig, dadurch wird eine höhere Sammelleistung des SKs erwartet.

#### 5.3.3.2 Ergebnisse

#### Korngrößenverteilung und Elemente

Die Korngrößenverteilung der Schwebstoffprobe **Iff F1** ist sehr feinkörnig mit einem Feinkornanteil von ~75 % (Abbildung 6.23). Die **Gehalte der Schwermetalle** in der Probe Iff F1 sind mit den **Konzentrationen in den Sedimenten** bei Iffezheim (Tabelle 6.2) und **aktuellen Untersuchungsergebnissen von Schwebstoffen** des Rheins bei Iffezheim vergleichbar (IKSR 2004; ULRICH ET AL., 2002). Die gewählte **Probenahmestelle** ist daher für die **PNF Iffezheim repräsentativ**. Die Konzentrationen aller analysierten Schwermetalle liegen im **Bereich oder unterhalb der LAWA-Ziele.** 



Abbildung 5.23: Korngrößenverteilung der Schwebstoffprobe PNF Iffezheim



Abbildung 5.24: Elemente in Schwebstoffprobe PNF Iffezheim

In den Biota der PNF Iffezheim sind in den Brassenlebern Cd, Cu, Pb und Zn, in der Brassenmuskulatur Pb sowie Ni und Zn in den Dreikantmuscheln angereichert.

# Organische Verbindungen

Die Gehalte der EPA-PAH von 1,6 mg/kg TS und der PCB von 44 µg/kg TS in der Schwebstoffprobe Iff F1 sind mit den Konzentrationen in den Sedimenten der PNF Iffezheim vergleichbar (vgl. Tabelle 6.2). Die EPA-PAH liegen im Bereich der GK II und die einzelnen PCB-Kongenere in GK II bzw. GK II-III. Der Gehalt von HCB von 4 µg/kg TS liegt unterhalb der Konzentrationen im Sediment, aber im normalen Schwankungsbereich der Gehalte im Schwebstoff (vgl. Messdaten der IKSR: www.iksr.de). Aufgrund der hohen HCB-Gehalte in den Sedimenten kommt es auch zu starken Anreicherungen von HCB in der Brassenmuskulatur.



#### Abbildung 5.25: Organochlorpestizide, PCB und PAH in einer Schwebstoffprobe der PNF Iffezheim

In der Schwebstoffprobe wurden qualitativ mit GC/MS, neben einer Vielzahl von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe und biogenen Substanzen, Phthalate, Lineare Alkylbenzene, Nonylphenol, Octylphenol, Trichloranilin und Dinaphthylsulfone nachgewiesen (vgl. Anhang Tabelle 3-67).

#### 5.3.3.3 Festlegung der Probenahmefläche und Probenahmeverfahren

Die PNF für Sedimente im Bereich der PNF Raum Seltz/Iffezheim wird auf den Staubereich im Oberwasser der Schleuse Iffezheim festgelegt. Als Probenahmeverfahren ist das  $LN_2$ -Gefrierverfahren zu verwenden.

Für die **Probenahme** von **Schwebstoffen** wird ein **freihängender SK** an einem Ponton des WSA Freiburg im **Oberwasser** der **Schleuse Iffezheim** empfohlen (Rhein km 333,2 Mitte).

Die PNF für Brassen erstreckt sich von Rhein km 328 bis km 340. Der Hängepunkt der Muschelplatten befindet sich bei Rhein km 533,7 Mitte.

# 5.3.4 GA Oberhalb Moselmündung – PNF Koblenz

#### 5.3.4.1 Gebietsbeschreibung und Probenahme

#### Sediment

Im Gebiet der PNF Koblenz treten **feinkörnige Sedimente** innerhalb eines Seitenarms, der sogenannten **Rheinlake** (Rhein km 590 links) oder des **Hafens Ehrenbreitstein** (Rhein km 591,4 rechts) auf. Die Sedimente des Hafens Ehrenbreitstein werden allerdings zur Unterhaltung in regelmäßigen Abständen gebaggert (pers. Mitteilung Herr Braunroth, WSA Bingen, 2002). Im Hinblick auf eine langfristige Sicherung der PNF wurden daher die Sedimente der **Rheinlake** beprobt. Diese sind in den oberen Schichten feinsandig bis schluffig und werden mit der Tiefe grobkörniger. Sie haben eine dunkelolivgrüne bis schwarze Färbung, sind stark anoxisch (H<sub>2</sub>S-Geruch) sowie karbonathaltig. Sie sind als Sapropel anzusprechen.

#### Schwebstoff

Die Schwebstoffe wurden in Jahr 2004 mit einem **SKM** in der Messstation der BfG in Koblenz (Rhein km 590,4 links) beprobt. Die Anbringung eines SKFs ist im Bereich der PNF Koblenz aufgrund der hydrologischen Situation (bei Hochwasser teilweise sehr hohe Abflüsse bis zu 5000 m<sup>3</sup>/s) und fehlender gesicherter Hängemöglichkeiten nicht möglich.

Die **Repräsentativität** dieses Standortes für die **PNF** wurde mit der BfG (pers. Mitteilung Herr Keller und Herr Rätz, 2004) eingehend diskutiert. Das rechtsrheinische Ufer wird in diesem Abschnitt des Rheins durch den Zufluss der Lahn beeinflusst, da eine vollständige Durchmischung noch nicht stattgefunden hat. Der Abfluss der Lahn macht allerdings nur 3% des Abflusses des Rheins aus. Wasseruntersuchungen der BfG haben ergeben, dass der Einfluss der Lahn nicht messbar ist, eine signifikante Änderung der Wasserqualität ist daher nicht zu erwarten. Für die Schwebstoffe wurde dies allerdings nicht überprüft. Aufgrund der Untersuchung von Wasserproben geht die BfG davon aus, dass der Rhein aufgrund der Gebirgsstrecke des Mittelrheins zwischen Bingen und Koblenz im Bereich der Messstelle der BfG durchmischt ist. Die Einleitungen aus der Rhein-Neckar-Region (Ludwigshafen/Mannheim) sind bis Kaub am Rhein (Rhein km 546) eingemischt. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass der Standort der Messstation der BfG für diesen Rheinabschnitt repräsentativ ist. Damit ist eine **Vergleichbarkeit** der **Schwebstoffe** mit den **Dreikantmuscheln** gegeben.

# 5.3.4.2 Ergebnisse

# Korngrößenverteilung

Die Korngrößenverteilung der Sedimentgreiferproben der PNF Koblenz sind durch einen hohen Anteil der Fraktion <0,063 mm charakterisiert (>90%) (Abbildung 6.26a). Die Proben Ko G2 und Ko G3 aus dem hinteren Bereich der PNF sind erwartungsgemäß feinkörniger (Tongehalt >94%) als die Sedimentgreiferproben **Ko G1** und **Ko G4** aus dem vorderen, dem Rhein zugewandten Bereich der PNF.



Abbildung 5.26: Korngrößenverteilung PNF Koblenz (a: Sedimentgreiferproben (Ko G1–G4) und Schwebstoffprobe (Ko F1); b: Sedimentkernproben)<sup>11</sup>

Diese beiden Proben haben eine **ähnliche Korngrößenverteilung** wie die **Schwebstoffprobe Ko F1**. Aufgrund der Korngrößenverteilung kann von einer guten Vergleichbarkeit der **Schwebstoffproben** mit den **Sedimentproben** ausgegangen werden. Die **Korngrößenverteilung** im **Sedimentkern Ko K1** (Abbildung 6.26b) ist in allen beprobten Kerntiefen sehr feinkörnig und weist eine recht gute vertikale Ähnlichkeit bzw. Homogenität auf.

#### Datierung und Sedimentationsrate

Die Konzentration von <sup>210</sup>Pb nimmt mit der Massentiefe von 50 auf 11,6 Bq/kg ab (Abbildung 6.28). Dies entspricht einem Kernalter von ca. 45 Jahren, woraus sich eine durchschnittliche Sedimentationsrate von 1,95 cm/a ableiten lässt. Diese Rate und das Alter werden von der Verteilung von <sup>137</sup>Cs bestätigt. Die Maximalaktivität von <sup>137</sup>Cs bei 35 cm Sedimenttiefe zeigt die Deposition von <sup>137</sup>Cs nach dem Nuklearunfall in Tschernobyl im Jahr 1986. Es ist von einer kontinuierlichen Sedimentation in der Rheinlake auszugehen.

#### Elemente

Die Ergebnisse der Untersuchung von Sedimentgreiferproben aus dem Rhein bei Koblenz haben gezeigt, dass die Stoff- und Konzentrationsmuster **relativ homogen** sind (Abbildung 6.27). Die etwas höheren Konzentrationen einiger Elemente in den beiden Oberflächensedimentproben **Ko G2** und **Ko G3** aus dem hinteren Bereich der Rheinlake sind auf den hohen Feinkornanteil in diesen Proben zurückzuführen. Die **Oberflächensedimentproben** sind auch gut mit der **Schwebstoffprobe Ko F1** vergleichbar. Die in den Sedimentproben gemessenen Gehalte entsprechen den von der IKSR (1999) in Sedimentproben aus der Rheinlake ermittelten Konzentrationen.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> Die Oberflächenprobe des Kernes (0-5 cm) wurde aufgrund zu geringer Probenmenge nicht gesiebt.



Abbildung 5.27: Elemente in Sedimentgreiferproben (Ko G1–G4) und einer Schwebstoffprobe (Ko F1) PNF Koblenz

Die Konzentrationen der Schwermetalle in der Fraktion <20 µm nehmen in Kern Ko K1 kontinuierlich mit der Tiefe zu (Abbildung 6.28b).

Die Hauptkontaminanten an der PNF Koblenz sind Cu, Ni und Zn. Die Konzentrationen dieser Schwermetalle in der Schwebstoffprobe Ko F1 (<20 µm) sind jeweils in die Klasse II-III der LAWA-Klassifizierung einzuordnen und liegen damit leicht über den Gütezielen der LAWA. Die anderen Schwermetalle liegen im Bereich oder unterhalb der Zielvorgaben. Mit Ausnahme von Zn in Dreikantmuscheln kommt es im Vergleich zu den Sedimenten und Schwebstoffen zu keiner nennenswerten Anreicherung von Schwermetallen in den Biota.



Abbildung 5.28: Datierung (\* <sup>210</sup>Pb; ⊠ <sup>137</sup>Cs) sowie Elemente und PO₄ im Sedimentkern Ko K1 (PNF Koblenz) (a: <2mm; b: <20μm)

#### Organische Verbindungen

Die Konzentrationen der organischen Verbindungen in den Sedimentgreiferproben liegen im Bereich der von der IKSR (1999) in Sedimentproben aus der Rheinlake ermittelten Konzentrationen (Abbildung 6.29). Die Oberflächensedimentproben und die Schwebstoffprobe sind mit Gehalten der **EPA-PAH** von bis zu **3,5 mg/kg TS** in die **GK II** einzuordnen. In den tieferen Proben des Sedimentkernes Ko K1 erreichen die **EPA-PAH**-Konzentrationen bis zu **12 mg/kg TS** in **35-40 cm** Tiefe (**GK III**) (Abbildung 6.30). **PCB** waren in der Schwebstoffprobe nicht nachzuweisen. In den Oberflächensedimentproben sind die einzelnen Kongenere in die **GK II** bis **GK II-III** einzuordnen. Im Sedimentkern **Ko K1** nehmen die PCB mit der Tiefe deutlich zu (**max. 627 µg/kg TS Σ PCP**<sub>7</sub>), einzelne PCB überschreiten die **GK IV**.



Abbildung 5.29: Organochlorpestizide, PCB und PAH in Sedimentgreifer- und Schwebstoffproben der PNF Koblenz

HCB war in der Schwebstoffprobe bzw. in den Sedimentproben in einer Konzentration von 8 μg/kg TS bzw. bis zu 31 μg/kg (Ko K1 35-40 cm) nachweisbar. In den Sedimentproben Ko G1 bis Ko G4 konnte 4,4'-DDE (max. 18 μg/kg TS, GK III) und in Ko G2 und Ko G3 auch 4,4'-DDD (max. 8 μg/kg TS, GK II-III) gefunden werden. Im Kern Ko K1 wurden in 15–20 cm Tiefe 43 μg/kg TS 4,4'-DDE und 39 μg/kg TS 4,4'-DDD nachgewiesen. Weitere OCP wurden nicht identifiziert. Im Vergleich zu den Befunden von DDT-Metaboliten und PCB in den Brassen sind diese Verbindungen in den Sedimenten der Rheinlake stärker angereichert. Dies kann einerseits damit begründet werden, dass das Habitat der Brassen aufgrund der Größe der Gesamt-PNF nicht oder nur teilweise die Rheinlake einschließt und andererseits es in der Rheinlake aufgrund der ausgesprochen strömungsberuhigten Bedingungen zu einer hohen Akkumulation partikulär gebundener Stoffe kommt. TTBT wurde im Ko K1 (30–35 cm Tiefe) mit einem Gehalt von 54 μg/kg TS nachgewiesen.



Abbildung 5.30: Organochlorpestizide, PCB und PAH im Sedimentkern Weil K1 (PNF Weil)

Im Rahmen der GC/MS-Nontargetuntersuchung konnten in der Schwebstoffprobe Ko F1 und in den Sedimentkernproben Phthalate, Lineare Alkylbenzene, Triphosphorsäureester, Duftstoffe, Trich-Ioranilin und Dinaphthylsulfone nachgewiesen werden. In den tieferen Sedimenkernproben waren auch Nonox A, Nonylphenol, Octylphenol und Nonylphenolethoxylate zu finden.

# 5.3.4.3 Festlegung der Probenahmefläche und Probenahmeverfahren

Die **PNF** für **Sedimente** im Bereich der **PNF Koblenz** wird auf den vorderen Bereich der sogenannten **Rheinlake** (Rhein km 589,9 links) festgelegt. Als Probenahmeverfahren ist das **LN<sub>2</sub>-Gefrierverfahren** zu verwenden.

Für die **Probenahme** von **Schwebstoffen** wird die **Aufstellung eines SK** in der Messstation der BfG (Rhein km 590 links) empfohlen. Das Rheinwasser wird mit einer Pumpe vom Flusslauf durch eine Druckringleitung in der Messstation gefördert, woran der SK mit einem Schlauch angeschlossen wird.

Die PNF für Brassen erstreckt sich von Rhein km 588,5 bis 591,5. Der Hängepunkt der **Muschelplatten** befinden sich bei Rhein km 591,3 rechts im Hafen Ehrenbreitstein.

# 5.3.5 GA Niederrhein – PNF Bimmen

# 5.3.5.1 Gebietsbeschreibung und Probenahme

# Sediment

Der Rhein ist in diesem Abschnitt durch Buhnenfelder und Eindeichungen gekennzeichnet. Die **Sedimente** aus den Buhnenfeldern im Bereich der PNF Bimmen sind wegen der **erhöhten Fließgeschwindigkeit** (Abflüsse bis 7500 m<sup>3</sup>/s) durch **grobes, teilweise kiesiges** Material charakterisiert (Herr Beckert, WSA Duisburg; Herr Gerke, LUA NRW, 2002). Auf der linksrheinischen, deutschen Seite sind nur im Bereich des **Griethauser Altrheins** (Rhein km 863,9 links) **feinkörnige, muddeartige Sedimente** zu finden. Der Griethauser Altrhein wird bei **Rheinhochwässern regelmäßig überflutet** (ca. alle 2 Jahre), da dieser als Retentionsfläche an den Rhein angebunden ist. Im hinteren Bereich des Griethauser Altrheins wurden im Jahr 2002 Sedimentgreiferproben und ein Sedimentkern mit dem Sedimentstecher nach MERKT & STREIF, (1970) gewonnen. Das CO<sub>2</sub>-Gefrierverfahren konnte hier aufgrund der grobkörnigen Sedimente nicht eingesetzt werden.

# Schwebstoff

Die Beprobung der Schwebstoffe der PNF Bimmen fand im Jahr 2003 mit freihängenden SKs statt, die an der Messplattform der Internationalen Messstation Bimmen-Lobith (Rhein km 865, links) befestigt waren. Zu Vergleichszwecken wurde zu Beginn und am Ende der Untersuchung (Dauer: 14 Tage) jeweils eine Schwebstoffprobe über 24 h mit einer in der Messstation installierten Durchflusszentrifuge Padberg Z61 gewonnen.

# Korngrößenverteilung

Die Korngrößenverteilungen der Sedimentproben der PNF Bimmen aus dem Bereich des Griethauser Altrheins sind sehr heterogen (Abbildung 6.31a/b). Die Korngrößen der Proben Bim G1 und Bim G2 aus dem hinteren Bereich des Altarms sind mittel- bis grobsandig. Die Proben Bim G3 und Bim G4 aus dem westlichen Bereich des Altrheins sind schluffig-tonig. Eine mächtigere Ablagerung von Feinmaterial durch Einströmung aus dem Rhein bzw. bei Hochwasserereignissen (sporadische Durchflutung des Griethauser Altrheins) des Altrheins findet offensichtlich nur im vorderen Bereich des Altrheins statt.



Abbildung 5.31: Korngrößenverteilung PNF Bimmen (a: Sedimentgreifer-; b: Sedimentkern-; c: Schwebstoffproben)

Die Korngrößenverteilung des Sedimentkerns **Bim K1** bestätigt diese Vermutung (Abbildung 6.31b und Anhang Tabelle 2-1). Die oberen Schichten bis ca. 25 cm sind relativ feinkörnig, die darunter liegenden Schichten werden in der Tiefe zunehmend grobkörniger. Die tiefsten Proben liegen im Bereich der sandig-kiesigen Basis des Altrheins.

Die Korngrößenverteilungen der Schwebstoffe (Abbildung 6.31c) veranschaulichen die Unterschiede in der Erfassung unterschiedlicher Korngrößen je nach Wahl des Probenahmeverfahrens. Die mit dem Sedimentationskasten gewonnene Probe **Bim F1** hat ein größeres Korngrößenspektrum und ist grobkörniger als die mit der Durchflusszentrifuge Padberg Z61 gewonnenen Proben **Bim Z1** und **Bim Z2**. Die Beprobung mit der Zentrifuge ermöglichte in diesem Fall eine reproduzierbare Korngröße.

#### Datierung und Sedimentationsrate

Der Kern **Bim K1** wurde aufgrund der vermutlichen schlechten Repräsentanz für die PNF aus Kostengründen nicht datiert.

#### Elemente und PO<sub>4</sub>

Die Ergebnisse der Schwermetalluntersuchungen bestätigen den Befund der Korngrößenanalysen, dass im Griethauser Altrhein sehr heterogene Sedimentverhältnisse herrschen. Die Sedimentgreiferproben Bim G1 und Bim G2 haben wesentlich geringere Gehalte als die Sedimentgreiferproben Bim G3 und Bim G4. Die Gehalte in den oberen Proben des Sedimentkernes Bim K1 (Abbildung 6.33), dessen Probenahmepunkt zwischen den Proben Bim G1 und Bim G2 liegt, sind dagegen sehr gut mit den Werten der Proben Bim G3 und Bim G4 vergleichbar. Die Gehalte der Schwermetalle der Proben Bim G3 und Bim G4 liegen im Bereich der für Bimmen publizierten Werte (IKSR 1997). Auch die Vergleichbarkeit dieser Proben mit den Schwebstoffproben aus dem Rhein ist gut (Abbildung 6.32).



Abbildung 5.32: Elemente in Sedimentgreifer- (Bim G1–G4) und Schwebstoffproben (Bim F1, Bim Z1/Z2) PNF Bimmen

Aus Vergleichsgründen wurde neben der Probenahme der Probe Bim F1 mit dem SK jeweils zu Beginn und am Ende der Probenahme eine Probe mit der Durchflusszentrifuge Padberg Z61 gewonnen (Bim Z1 bzw. Bim Z2). Der Vergleich der Schwermetallgehalte in der Fraktion <20 µm zeigt, dass die beiden Verfahren bei Normierung auf die Korngröße sehr gut vergleichbar sind (Abbildung 6.32).

Die Hauptkontaminanten im Bereich der PNF Bimmen sind Zn (LAWA-Klasse III) sowie Cd, Cu, Pb und Ni (LAWA-Klasse II-III). In den Brassenlebern sind Cd und Hg, in der Brassenmuskulatur Hg sowie Cd und Zn in den Dreikantmuscheln angereichert.





а

Abbildung 5.33: Elemente und PO₄ im Sedimentkern Bim K1 (PNF Bimmen) (a: <2mm; b: <20µm)

#### Organische Verbindungen

Die Ergebnisse der organischen Analysen bestätigen die Befunde der anorganischen Analysen. Die Gehalte von **EPA-PAH**, **PCB** und **HCB** sind recht gut mit den Sedimentgreiferproben **Bim G3** und **Bim G4** und den beiden obersten Proben des Kerns **Bim K1** vergleichbar (Abbildung 6.34 und Abbildung 6.35). Im Vergleich zu den Werten in den Schwebstoffproben (Bim F1, Bim Z1 und Bim Z2) ist hier bei **PCB (max. GK III-IV)** und **EPA-PAH (max. GK II-III)** eine deutliche Anreicherung zu erkennen, die auf eine Ablagerung von hochbelasteten Sedimenten während vergangener Hochwasserphasen beruht. Der Griethauser Altrhein dient bei Hochwässern als Retentionsfläche.

Die Konzentrationsunterschiede zwischen den einzelnen Schwebstoffproben sind mit unterschiedlichen Probenahmeverfahren zu begründen. Die beiden Zentrifugenproben **Bim Z1** und **Bim Z2** (24h-Mischproben) wurden zu Beginn und Ende der Probenahme der SK-Probe **Bim F1** (2-Wochen-Mischprobe) genommen.



Abbildung 5.34: Organochlorpestizide, PCB und PAH in Sedimentgreifer- und Schwebstoffproben der PNF Bimmen



Abbildung 5.35: Organochlorpestizide, PCB und PAH im Sedimentkern Bim K1 (PNF Bimmen)

Die Resultate der **GC/MS-Nontargetuntersuchung** zeigen ein ähnliches Muster. Neben den PAH und biogenen Verbindungen waren nur die ubiquitär verbreiteten **Phthalate** im ganzen Sedimentkern, sowie in der Schwebstoffprobe **Bim F1** zu identifizieren. **Trichloranilin** und die **Linearen Alkylbenzene** waren nur im **Kern Bim K1** bis in eine Tiefe von **15–20 cm** sowie in **Bim F1** zu finden. **Nonox A** war ausschließlich in der obersten Kernprobe nachweisbar.

**Zinnorganische Verbindungen** waren nur in **Bim G4** (TBT: 4 µg/kg TS; TTBT: 19 µg/kg TS) zu finden. Das Vorkommen ist vermutlich durch den direkt angrenzenden Yachthafen begründet.

#### 5.3.5.2 Festlegung der Probenahmefläche und Probenahmeverfahren

Die **PNF** für Sedimente wird auf den vorderen Bereich des Griethauser Altrheins (Rhein km 890,4 links) festgelegt. Als Probenahmeverfahren ist das **LN<sub>2</sub>-Gefrierverfahren** zu verwenden.

Für die **Probenahme** von **Schwebstoffen** wird die **Aufstellung eines SK** in der IKSR-Messstation Bimmen (Rhein km 865 links) empfohlen<sup>12</sup>. Das Rheinwasser wird mit einer Pumpe vom Rhein durch eine Druckringleitung in der Messstation gepumpt, woran der SK mit einem Schlauch angeschlossen wird.

Die **PNF für Brassen** verläuft von Rhein km 859,5 bis 865,5, einschließlich des vorderen Bereiches des Griethauser Altrheins. Der Hängepunkt der **Muschelplatten** befindet sich bei Rhein km 865 links.

# 5.4 Fliessgewässersystem Elbe

#### 5.4.1 Allgemeines

# 5.4.2 Gebietsbeschreibung und Probenahme

Die Kontamination der Elbe durch **Einleitung prioritärer anorganischer und organischer Schadstoffe** konnte durch Sanierungsmaßnahmen im kommunalen, industriellen und diffusen Bereich im Rahmen der Aktionsprogramme "Elbe" der Internationalen Kommission zum Schutz der Elbe (IKSE) **seit 1990** erheblich reduziert werden (ARGE ELBE 2000; IKSE 2003). Die Konzentrationen liegen z.T. unterhalb der Nachweisgrenze (z.B. Ammonium). Bei anderen Stoffen, z.B. Hg, Cd, As, sind die Gesamtgehalte zurückgegangen, liegen jedoch noch über den Zielvorgaben der IKSE (siehe Tabelle 1 und 2). Die Zielvorgaben für die aquatische Lebensgemeinschaft werden noch markant durch Cd, As, Zn, γ-HCH (Lindan) und HCB in der Elbe überschritten. Von den Nebenflüssen stellt die Mulde einen Belastungsschwerpunkt bei As, Cd, HCH und HCB; die Saale vor allem bei Hg, Pb und Zn dar (ARGE°Elbe 2004). In den Jahresfrachten zwischen 1986 und 2003 zeigen sich deutliche Reduktionen der Schadstoffe um mindestens 45% (Tabelle 6.4). Die Einflüsse des Elbehochwassers 2002, insbesondere die dadurch bedingten Frachterhöhungen für α- und β-HCH und As durch die Einträge aus der Mulde, sind inzwischen rückläufig (GELLER et al. 2004).

Neben den Sedimentgreifer- und Schwebstoffuntersuchungen von Schwarzbauer 1997 (Probenahme 1994/95) und einer Sedimentkernuntersuchung an der Jonitzer Mulde (Dessau) von Lüschow UND RUNTE 1998 (Manuskript; Probenahme 1997) sowie den Arbeiten von Strom- und Hafen Hamburg (1994) lagen keine Informationen zur Sedimentkontamination vor. Die Arbeit von Lüschow UND RUNTE dokumentiert als einzige chronologische Informationen. Die Probenahmelokalität wurde durch das Hochwasser 1997 ausgeräumt. Im Rahmen des BMBF Projektes Elbe 2000 wurden nur in der Schwarzen Elster und im Havel/Spree-System Sedimentkerne analysiert.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> Die Befestigung der SKs an der Messplattform der Messstation hat sich aufgrund der hohen mechanischen Beanspruchung des Hängegestells durch Wellenschlag und Strömung (Anbruch der Aufhängung) als nicht praktikabel erwiesen.

Meßgröße	Zielvorgabe		Stichproben-Messwerte bei der Bereisung am 16./17.07.2000				
	Trinkwasserversor- gung u.a.*	Aquatische Lebens- gemeinschaft	Elbe Roßlau linkes Ufer	Mulde Mündung Mitte	Saale Mündung Mitte	Elbe Magdeburg linkes Ufer	Havel Mündung Mitte
CSB [mg/l]	24	24	29	16	19	29	28
TOC [mg/l]	9	9	8,4	6,9	8,8	11	11
Arsen [µg/l]	50	1	2,3	5,3	1,4	2,3	1,1
Cadmium [µg/l]	1	0,07	0,17	0,45	0,22	0,24	<0,10
Chrom [µg/l]	50	10	1,3	<1,0	1,6	1,3	<1,0
Kupfer [µg/l]	30	4	3,7	2,9	5,7	4,2	2,1
Quecksilber [µg/l]	0,1	0,04	0,05	<0,05	0,14	0,08	<0,05
Nickel [µg/l]	50	4,5	2,8	4,8	3,7	3,2	<2
Blei [µg/l]	50	3,5	2,4	1,4	6,9	3,5	1,0
Zink [µg/l]	500	14	34	32	76	44	<10
AOX [µg/l]	25	25	24	21	25	24	19
Trichlormethan [µg/l]	1,0	0,8	0,18	0,26	0,07	0,12	0,11
Tetrachlormethan [µg/l]	1,0	1,0	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
1,2-Dichlorethan [µg/l]	1,0	1,0	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
1,1,2-Trichlorethen [µg/l]	1,0	1,0	0,044	0,14	0,046	0,053	0,028
1,1,2,2-Tetrachlorethen [µg/l]	1,0	1,0	0,11	0,15	0,03	0,1	0,04
γ-Hexachlorcyclohexan [µg/l]	0,1	0,003	0,005	0,004	0,002	0,005	0,004
1,2,3-Trichlorbenzol [µg/l]	1,0	8	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
1,2,4-Trichlorbenzol [µg/l]	1,0	4	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
1,2,5-Trichlorbenzol [µg/l]	0,1	20	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Hexachlorbenzol [µg/l]	0,001	0,001	0,003	<0,001	<0,001	0,003	<0,001
Parathion-methyl [µg/l]	0,1	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Dimethoat [µg/l]	0,1	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Tabelle 5.3: Vergleich der Zielvorgaben der IKSE (1997) mit den Messwerten der Stichproben von der Bereisung am 16./17.05.2000 (ARGE ELBE, 2000)

\*) Zielvorgaben für die Nutzungsarten Trinkwasserversorgung, Berufsfischerei und landwirtschaftliche Bewässerung

Schnackenburg		1986	2003	Änderung [%]	
Abfiltrierbare Stoffe	t/a	650 000	420 000	-35	
Zehrung 7	t/a O <sub>2</sub>	260 000	110 000	-58	
Zehrung 14	t/a O <sub>2</sub>	470 000	190 000	-60	
Zehrung 21	t/a O <sub>2</sub>	560 000	260 000	-54	
CSB	t/a O <sub>2</sub>	1 000 000	580 000	-42	
Ammonium	t/a N	49 000	2 900	-94	
Nitrat	t/a N	94 000	89 000	-5	
Gesamt-Stickstoff	t/a N	190 000	110 000	-42	
ortho-Phosphat	t/a P	3 500	680	-81	
Gesamt-Phosphor	t/a P	10 000	3 400	-66	
TOC	t/a C	350 000	210 000	-40	
Chlorid	t/a Cl	4 400 000	2 800 000	-36	
Quecksilber	kg/a	22 000	1 300	-94	
Cadmium	kg/a	13 000	5 900	-55	
Blei	kg/a	120 000	66 000	-45	
Zink	kg/a	2 400 000	740 000	-69	
Kupfer	kg/a	370 000	77 000	-79	
Chrom	kg/a	260 000	21 000	-92	
Nickel	kg/a	270 000	68 000	-75	
Eisen	kg/a	30 000 000	12 000 000	-60	
Arsen	kg/a	110 000	45 000	-59	
Trichlormethan	kg/a	24 000	650	-97	
Tetrachlormethan	kg/a	6 800	54	-99	
Trichlorethen	kg/a	31 000	83	-99,7	
Tetrachlorethen	kg/a	22 000	230	-99	
α-HCH	kg/a	220	100	-55	
ß-HCH	kg/a	51	80	57	
γ-HCH	kg/a	650	19	-97	
1,2,3-Trichlorbenzol	kg/a	660	< 5,9	> -99	
1,2,4-Trichlorbenzol	kg/a	600	< 12	> -98	
1,3,5-Trichlorbenzol	kg/a	360	< 9,8	> -97	
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	kg/a	200	< 3,9	> -98	
Hexachlorbenzol	kg/a	120	13	-89	
Seemannshöft		1986	2003	Änderung [%]	
Abfiltrierbare Stoffe	t/a	550 000	670 000	22	
Zehrung 7	t/a O <sub>2</sub>	210 000	90 000	-57	
Zehrung 14	t/a O <sub>2</sub>	290 000	130 000	-55	
Zehrung 21	t/a O <sub>2</sub>	350 000	150 000	-57	
Ammonium	t/a N	50 000	5 200	-90	
Nitrat	t/a N	110 000	83 000	-25	
Gesamt-Stickstoff	t/a N	170 000	98 000	-42	
ortho-Phosphat	t/a P	4 600	1 400	-70	
Gesamt-Phosphor	t/a P	9 500	3 900	-59	
тос	t/a C	290 000	180 000	-38	
DOC	t/a C	240 000	130 000	-46	
Chlorid	t/a Cl	4 100 000	2 400 000	-41	
Sulfat	t/a SO₄	4 000 000	2 800 000	-30	
· · · ·					

Tabelle 5.4: Jahresfrachten der Elbe - Vergleich der Jahre 1986 und 2003 (ARGE ELBE, 2004)

Die Schwebstoff- und Sedimentproben sind hinsichtlich der organischen Verbindungen überwiegend biogen geprägt, ausgedrückt durch das terrestrisch geprägte Alkanmuster mit einem kleinen Anteil an niedermolekularen Alkanen. Diese veranschaulichen die aquatische Produktion im Gewässer bzw. petrogene Einträge an der PNF Wettin und bedingt an der PNF Zehren. Die elbespezifischen Schadstoffe HCB und DDT mit Metaboliten sind klar nachweisbar, ebenso die muldespezische Kontamination mit HCH, DDT und HCB aus dem Großraum Bitterfeld. Bei den Organozinnverbindungen zeigt sich die bekannte Quelle (genehmigte Einleitung einer Fabrik) an der Mulde durch erhöhte MBT Konzentrationen von 30 µg Sn/kg TS (ARGE-Elbe Güteklasse II-III) an der PNF Dessau (ARGE ELBE, 2004). Die TBT-Kontaminationen an der PNF Blankenese, bedingt durch den Hamburger Hafen sowie an der PNF Prossen durch den Winterhafen betragen Gehalte von bis zu 106 µg Sn/kg TS (ARGE-Elbe Güteklasse II-III). OCS wird in fast allen Proben nahe der Bestimmungsgrenze nachgewiesen, PCP nicht.

Mit Ausnahme des Kernes der PNF Cumlosen, der leicht erhöhte Gehalte an Schwermetallen an der Sedimentoberfläche ausweist, sind gleichbleibende bzw. sinkende Schwermetallgehalte in Bezug auf ältere Sedimentschichten festzustellen. Bei den organischen Verbindungen gilt ähnliches, außer bei HCB mit den höchsten Gehalten an der Sedimentoberfläche bzw. in den Schwebstoffen an den PNF Barby und PNF Blankenese.

Das Screening der Proben hat die Befunde der retrospektiven Analyse von Brassen (BÖHMER ET AL. 2004) hinsichtlich Triclosan, Methyltriclosan und Chlorophen in der Saale und Mulde bestätigt, wobei Chlorophen zusätzlich in tieferen Sedimentproben der PNF Prossen nachzuweisen ist. Das Elbehochwasser 2002 und das Muldehochwasser 1997 hat das Kontaminationsspektrum, dass im Anhang in Tabelle 3-72 bis 3-77 aufgelistet ist und an den einzelnen PNF beschrieben wird gegenüber Informationen von vor 1995 (SCHWARZBAUER, 1997) deutlich reduziert.

Beim direkten Vergleich der Gehalte der Oberflächensedimentproben mit den Gehalten der Weichkörper von Dreikantmuscheln (*Dreissena polymorpha*) und denen in der Leber von Brassen (*Abramis brama L.*) (Quelle: www.umweltprobenbank.de) konnte keine Anreicherung von Schwermetallen in den Biota festgestellt werden. Die einmaligen Schwebstoffproben weisen niedrigere Gehalte an Schwermetallen als die Sedimentproben auf, die z.B. für As in Prossen im Konzentrationsbereich von Schwermetallgehalten in den Weichkörpern der Dreikantmuschel mit 4–8 µg/kg TS liegen. Für die OCP und PCB zeigt sich an den PNF Prossen, Zehren, Barby und Blankenese eine gute Übereinstimmung mit den Daten für Dreikantmuscheln von 2004. Erhöhte DDD Gehalte in den Sedimentproben deuten auf den anoxischen Charakter dieser Probenart hin, bei dem durch reduktive Dechlorierung aus DDT DDD gebildet wird. Eine Ausnahme bildet HCB, das in den abiotischen Probenarten Schwebstoff und Sediment um bis zu 10fach erhöht vorliegt. Ein detaillierter Vergleich wird im Routinetest erfolgen.

# 5.4.3 GA Grenze Deutschland/Tschechische Republik – PNF Prossen

# 5.4.3.1 Gebietsbeschreibung und Probenahme

# Sediment

Die Elbe ist in diesem Abschnitt stark begradigt und durch harten Ausbau gekennzeichnet. Die **Sedimente** im Bereich der PNF Prossen sind wegen der hohen Fließgeschwindigkeit durch Steinpackungen und groben Kies gekennzeichnet. Nur im Bereich des durch Strömungswirbel geprägten Winterhafens in Prossen (km 12,9) sind sie als Mudden der Sedimentklassen Sapropel anzusprechen. Sie zeichnen sich durch dunkelgraue bis schwarze Farbe bei **mittel bis stark anoxischen** Verhältnissen aus und weisen ohne Zugabe von HCI einen schwachen H<sub>2</sub>S-Geruch auf. Im Bereich der Einfahrt zum Winterhafen werden regelmäßig Baggerungen vorgenommen (40 m im direkten Einfahrtsbereich, bis ca. zur Probe **Pro G3**), um die Fahrrinne zum Winterhafen freizuhalten. Im Bereich der Einfahrt wurden 2003 ein CO<sub>2</sub>-Gefrierkern und vier Sedimentgreiferproben entnommen.

#### Schwebstoff

Die **Schwebstoffbeprobung** fand im Bereich der PNF Prossen bei km 13 an einer Tonne der WSA Dresden statt, wo im Jahre 2004 ein freihängender SK 15 Tage ausgehangen wurde. Das gewonnene Material war grobkörnig und sandhaltig, es reichte nur für die anorganische Analyse.

#### 5.4.3.2 Ergebnisse

#### Korngrößenverteilung

Die Korngrößen der Sedimente der Proben **Pro G1** bis **G3** weisen mit einem Feinkornanteil <0,063 mm von 30 bis 60% auf Inhomogenitäten innerhalb der PNF hin (Abbildung 6.36), wobei die Proben **Pro G2** bis **G4** eine sehr ähnliche Verteilung aufweisen. Eine Siebung des Kernes konnte mangels Material nicht vorgenommen werden.





#### Datierung und Sedimentationsrate

Die Datierung des Sedimentkernes **Pro K1** weist eine kontinuierliche Sedimentation mit steigenden Raten ab 1990 aus. Die tiefste Probe entspricht dem Jahr ~1963 (85 cm) (Abbildung 6.39), die durch-schnittliche Sedimentationsrate liegt bei 1,35 cm/a.

#### Mengen-, Spurenelemente und organische Verbindungen

Die Gehalte an **Schwermetallen** und TOC/TIC weisen auf eine relative Homogenität der Proben hin (Abbildung 6.37). Gleiches gilt für die **organischen Verbindungen** (Abbildung 6.38) Die TOC-Gehalte der Proben **Pro G2** und **G3** liegen etwas unter denen der Proben **Pro G1** und **G4**. Die TOC Gehalte der Schwebstoffprobe weisen mit 1,98% deutlich geringere Werte bei gleichen TIC-Konzentrationen auf.



Abbildung 5.37: Elemente in Sedimentgreiferproben (Pro G1–G4) und einer Schwebstoffprobe (Pro F1) PNF Prossen



Abbildung 5.38: Summe OCP, Summe PCB und Summe PAH12 in Sedimentgreiferproben (Pro G1–G4) PNF Prossen



Abbildung 5.39: Datierung (\* <sup>210</sup>Pb; ⊠ <sup>137</sup>Cs) sowie Elemente und PO₄ im Sedimentkern Pro K1 (<2 mm) (PNF Prossen)



# Abbildung 5.40: Summe OCP, Summe PCB und Summe PAH12 in im Sedimentkern Pro K1 (<2 mm) (PNF Prossen)

As steigt in dem Kern wie die anderen Schwermetalle und  $PO_4$  kontinuierlich mit der Tiefe um den Faktor 2–3 an. Die Gehalte der Greiferproben liegen im Konzentrationsbereich der Oberflächenproben des Kernes. Eine Analyse der Schwermetalle in der Fraktion <20 µm konnte mangels Material an den Sedimentkernen nicht durchgeführt werden. Die Konzentrationen in der Fraktion <2 mm der Schwebstoffprobe **Pro F1** sind im Durchschnitt um den Faktor 2–3 niedriger als in den Oberflächensedimenten. Die organischen Verbindungen zeigen im Kern mit 12600 µg/kg einen Peak an PAH in 5-10 cm Tiefe mit abnehmendem Gehalt an der Sedimentoberfläche und in tieferen Kernsegmenten an.

Anhand der Ergebnisse der Schwermetallgehalte <20  $\mu$ m in den Greiferproben liegen die meisten gemessenen Schwermetalle in der ARGE-Elbe Güteklasse II-III bzw. III, somit leicht über der Zielvorgabe der Güteklasse II. Die organischen Verbindungen sind in die gleiche Güteklasse einzuordnen. Eine Ausnahme bildet HCB mit bis zu 328  $\mu$ g/kg TS an der Sedimentoberfläche (ARGE-Elbe Güteklasse III-IV), bedingt durch Altlasten in den Nebenflüssen der Labe.

In den Proben sind qualitativ mittels GC/MS-Nontargetuntersuchung (Anhang Tabelle 3-72) neben einer Vielzahl von biogenen Verbindungen, UCM, elementarem Schwefel und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in allen Sedimentproben die technischen Additive Phthalate, Triphosphorsäureester (Flammschutzmittel), Nonox A, DIPN (Diisopropylnaphthaline), Lineare Alkylbenzole Methyltriclosan und Di- bis Pentachlorbenzol sowie OCS und Dichloranilin nachzuweisen. Mit Ausnahme des Kernsegmentes 35-40 cm sind auch in allen Proben die Duftstoffe Galaxolid und Tonalid detektiert. Die tiefste Probe weist Chlorophen auf und Nonyl- und Octylphenole sind nur im Kernsegment 35-40 cm nachzuweisen.

# 5.4.3.3 Festlegung der Probenahmefläche und Probenahmeverfahren

Die Probenahme der **Sedimente** an der **PNF Prossen** ist auf den Einfahrtsbereich des Winterhafens Prossen mit dem **LN<sub>2</sub>-Gefrierverfahren** festzulegen. Um die regelmäßigen Instandhaltungsbaggerungen nicht zu behindern, ist die PNF 50 m in den Winterhafen zu verlegen (mündliche Mitteilung Herr Korte, WSA Dresden 2004).

Die Probenahme von **Schwebstoffen** sollte am Steg des Bundesgrenzschutzes (BGS) bei Fluss-km 12,6, flussaufwärts der PNF für Brassen und der Hängestelle der **Dreikantmuschelplatten im Winterhafen Prossen** stattfinden. Auf dieser Wegstrecke befinden sich keine Einleitungen, es ist von gleicher Exposition für Schwebstoff und Dreikantmuschel auszugehen.

# 5.4.4 GA Raum Zehren – PNF Zehren

# 5.4.4.1 Gebietsbeschreibung und Probenahme

# Sediment

Die Elbe ist in diesem Abschnitt vollständig begradigt und durch harten Ausbau gekennzeichnet. Die **Sedimente** im Bereich der PNF Zehren sind wegen der erhöhten Fließgeschwindigkeit durch **sandiges, teilweise kiesiges Material** gekennzeichnet. Nur im Bereich des Altarmes bei Althirschstein (km 89, links) sind sie als Mudden der Sedimentklasse Sapropel anzusprechen. Sie zeichnen sich durch dunkelgraue bis schwarze Farbe bei **mittel bis stark anoxischen** Verhältnissen aus und weisen unter Zugabe von HCl einen schwachen H<sub>2</sub>S-Geruch auf.

Im Bereich der Einfahrt zum Altarm in Althirschstein wurden 2003 ein CO<sub>2</sub>-Gefrierkern und vier Sedimentgreiferproben entnommen.

# Schwebstoff

Die **Schwebstoffbeprobung** an der PNF Zehren fand 2004 mit einem freihängenden SK innerhalb von 20 Tagen an einem im Strom ankernden Messfloß der ARGE-Elbe statt. Das gewonnene Material war olivgrün mit schwarzen Schlieren (reduzierend), sehr fein und stank faulig.

# 5.4.4.2 Ergebnisse

# Korngrößenverteilung

Die **Korngrößen** der Sedimente der Proben **Zeh G1** bis **G4** weisen mit einem Feinkornanteil <0,063 mm von 40 bis 80% auf Inhomogenitäten innerhalb der PNF hin (Abbildung 6.41). Bedingt durch das einströmende Elbewasser fällt die Probe **Zeh G4** am Eingang zum Altarm am gröbsten aus,. Die Sedimentkernproben sind durch einen deutlich höheren Anteil an Feinmaterial <20 µm von >70% ge-

kennzeichnet, die Tiefenfunktion der Korngrößenverteilung weist auf kontinuierliche Sedimentation von Feinmaterial innerhalb des Kernes hin.



Abbildung 5.41: Korngrößenverteilung PNF Zehren (a: Sedimentgreifer-; b: Sedimentkernproben)

# Datierung und Sedimentationsrate

Die Datierung ergab eine kontinuierliche Sedimentation mit steigenden Raten ab 1990. Die tiefste Probe entspricht dem Jahr 1954 (41 cm) (Abbildung 6.44a), die durchschnittliche Sedimentationsrate liegt bei 1,17 cm/a.

#### Mengen-, Spurenelemente und organische Verbindungen

Die Gehalte an **Schwermetallen** und TOC/TIC weisen auf eine relative Homogenität der Proben hin (Abbildung 6.37). Gleiches gilt für die **organischen Verbindungen** (siehe Abbildung 5.43). Eine Ausnahme bildet HCB in der Probe Zeh G1 mit einer mehr als 10-fach höheren Konzentration von 1100  $\mu$ g/kg TS.



Abbildung 5.42: Elemente in Sedimentgreiferproben (Zeh G1–G4) und einer Schwebstoffprobe (Zeh F1) PNF Zehren



Abbildung 5.43: Summe OCP, Summe PCB und Summe PAH12 in Sedimentgreiferproben (Zeh G1–G4) und einer Schwebstoffprobe (Zeh F1) PNF Zehren



Abbildung 5.44: Datierung (\* <sup>210</sup>Pb; ⊠ <sup>137</sup>Cs) sowie Elemente und PO₄ im Sedimentkern Zeh K1 (<2mm) (PNF Zehren)



Abbildung 5.45: Summe OCP, Summe PCB und Summe PAH12 in im Sedimentkern Zeh K1 (<2 mm) (PNF Zehren)

Eine Analyse der Schwermetalle in der Fraktion <20  $\mu$ m konnte mangels Material nicht durchgeführt werden. Die Kernproben in 10 bis 20 cm Tiefe weisen für viele Schwermetalle wie As, Cd, Cr, Hg, PO<sub>4</sub>, TOC sowie TIC einen Peak auf, für die organischen Verbindungen sind leicht sinkende Konzentrationen zur Sedimentoberfläche hin festzustellen. Die Schadstoffgruppen sind in die ARGE-Elbe Güteklasse II-III bzw. III-IV für DDT und Metabolite durch Summe DDT-Werte bis zu 415  $\mu$ g/kg TS einzustellen. In der Schwebstoffprobe sind die meisten organischen Verbindungen in geringeren Konzentrationen nachzuweisen, als in den Oberflächensedimenten. Eine Ausnahme bildet HCB mit 56  $\mu$ g/kg TS.

Die GC/MS-Nontargetuntersuchung (Anhang Tabelle 3-73) identifiziert in den Proben der PNF neben biogenen Verbindungen, UCM, elementarem Schwefel und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in allen Kernsegmenten und der Schwebstoffprobe technische Additive Phthalate, Triphosphorsäureester und Lineare Alkylbenzole sowie Duftstoffe (Galaxolid und Tonalid), Tri- bis Pentachlorbenzol, OCS und DDT-Metabolite (4,4'-DDMU, 2,4'- und 4,4'-DDMS und DDCN). Bisphenol A ist in allen Kernsegmenten außer dem tiefsten detektiert, DIPN nur in der Top-Sediment und Schwebstoffprobe. In den Kernsegmenten 10-15 cm und 25-30 cm ist Methoxychlor nachzuweisen.

# 5.4.4.3 Festlegung der Probenahmefläche und Probenahmeverfahren

Die Probenahme der **Sedimente** an der **PNF Zehren** ist auf den strömungsgeschützten Bereich zu Beginn des Altarmes in Althirschstein mit dem **LN<sub>2</sub>-Gefrierverfahren** festzulegen.

Die Probenahme von **Schwebstoffen** an der PNF sollte an dem Messponton der ARGE-Elbe Station in Zehren stattfinden. Diese Stelle befindet sich bei km 88,6 – 300 m flussabwärts der PNF für Brassen. Die Dreikantmuschelplatten sind im Hafen in Meißen bei Stromkilometer 83 exponiert.

# 5.4.5 GA Unterhalb Saalemündung – PNF Barby

# 5.4.5.1 Gebietsbeschreibung und Probenahme

#### Sediment

Die Elbe ist in diesem Abschnitt durch zahlreiche Buhnenfelder und mit Schotterpackungen befestigte Prallhänge gekennzeichnet. Die **Sedimente** an der PNF Barby sind aufgrund der erhöhten Fließgeschwindigkeit durch grobes, teilweise kiesiges Material gekennzeichnet und nur im Hafen Barby (km 291,6 links) sind sie als Mudden der Sedimentklasse Sapropel anzusprechen. Sie zeichnen sich durch dunkelgraue bis schwarze Farbe bei **mittel bis stark anoxischen** Verhältnissen aus und weisen ohne Zugabe von HCl einen schwachen H<sub>2</sub>S-Geruch auf. An der Einfahrt zum Hafen in Barby wurden 2003 ein CO<sub>2</sub>-Gefrierkern und vier Sedimentgreiferproben entnommen. Es wurde seit 15 Jahren nicht gebaggert, eine Baggerung der Fahrrinne ist laut Auskunft des WSA Magdeburg notwendig.

#### Schwebstoff

Die **Schwebstoffbeprobung** an der PNF Barby fand 2004 durch einen an einer Tonne des WSA Magdeburg freihängenden SK innerhalb von 27 Tagen vor der Hafeneinfahrt bei km 291,6 statt. Das gewonnene Material war dunkelgrau bis schwarz und sehr fein.

#### 5.4.5.2 Ergebnisse

#### Korngrößenverteilung

Die **Korngrößen** der Sedimente weisen große Inhomogenitäten auf, insbesondere die Probe **Ba G4** zeigt mit einem Feinkornanteil von 10% deutlich gröberes Material an. Die Proben **Ba G3** und **G2** weisen mit 60 bzw. 70% <0,063 mm einen erhöhten Feinkornanteil auf. Nach Informationen der Mitarbeiter des WSA ist der überwiegende Teil der Sedimente im Bereich der Hafeneinfahrt durch das Elbehochwasser 2002 abgelagert worden. Die Sedimentkernproben sind außer in der tiefsten Probe aus 70–75 cm Tiefe durch einen deutlich höheren Anteil an Feinmaterial <20  $\mu$ m von >70% gekennzeichnet, die Tiefenfunktion der Korngrößenverteilung weist auf kontinuierliche Sedimentation von Feinmaterial innerhalb des Kernes hin.



Abbildung 5.46:Korngrößenverteilung PNF Barby (a: Sedimentgreifer-; b: Sedimentkernproben)Datierung und Sedimentationsrate

Wegen der vermuteten Ablagerung eines großen Teiles des Kernmaterials infolge der Flut 2002 wurde keine Datierung durchgeführt.

#### Mengen-, Spurenelemente und organische Verbindungen

Die Gehalte an **Schwermetallen, organischen Verbindungen** und TOC/TIC zeigen eine relative Homogenität an (Abbildung 1.31).



Abbildung 5.47: Elemente in Sedimentgreiferproben und einer Schwebstoffprobe (Ba F1) PNF Barby



Abbildung 5.48: Summe OCP, Summe PCB und Summe PAH12 in Sedimentgreiferproben (Ba G1–G4) und einer Schwebstoffprobe (Ba F1) PNF Barby



Abbildung 5.49: Elemente im Sedimentkern Ba K1 (PNF Barby) (a: <2mm; b: <20µm)



Abbildung 5.50: Summe OCP, Summe PCB und Summe PAH12 in im Sedimentkern Ba K1 (<2 mm) (PNF Barby)

Die Kernproben weisen sehr gleichförmige Tiefenfunktionen der Schwermetalle auf, mit einem minimalen Anstieg der Gehalte in den untersten zwei Proben ab 60 cm Tiefe. Es besteht eine gute Übereinstimmung der Greiferproben mit den Oberflächensedimenten. Bei den organischen Verbindungen ist in 40-45 cm Tiefe mit 6200  $\mu$ g/kg TS ein Peak bei den PAH zu erkennen. PCB sind mit 60  $\mu$ g/kg TS in der Schwebstoffprobe **Ba F1** und dem obersten Kernsegment um den Faktor 2 angereichert. Die Schwebstoffprobe weist mit Summe-DDT Konzentrationen von 244  $\mu$ g/kg TS um den Faktor 3-4 höhere Konzentrationen auf als die Sedimente. Die ARGE-Elbe Güteklasseneinstufung liegt bei II-III, mit Ausnahme von DDT in der Schwebstoffprobe somit leicht über der Zielvorgabe (II).

Die These einer erhöhten Sedimentation infolge der Flut 2002 wird durch vergleichbare Gehalte an Schwermetallen in den Sedimentproben (außer Cr) in Relation zu Schwebstoffmessungen im Jahr 2003 im Rahmen des ad-hoc-Programms an der Mulde (BROEKART ET AL., 2004) bestätigt. Die Gehalte der Schwebstoffproben **Ba F1** gleichen denen der Oberflächensedimente, außer leicht erhöhten Pb-Werten.

Die qualitative GC/MS-Untersuchung (Anhang Tabelle 3-74) ergibt für die Proben der PNF neben biogenen Verbindungen, UCM, elementarem Schwefel und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in allen Kernsegmenten und der Schwebstoffprobe technische Additive Phthalate, Aryl- und Alkylsulfonsäureester, TCP, DIPN, Dinaphthosulfone und Lineare Alkylbenzole sowie Duftstoffe (Galaxolid und Tonalid), Pentachlorbenzol und OCS. Außer im obersten Kernsegment sind in allen weiteren Segmenten Nonyl- und Octylphenole identifizierbar sowie Bisphenol A nur in der Schwebstoffprobe. Triphosphorsäureester (TBP) sind nur in der Top-Sedimentprobe detektierbar.

#### 5.4.5.3 Festlegung der Probenahmefläche und Probenahmeverfahren

Die Probenahme der **Sedimente** an der **PNF Barby** ist auf den Bereich in der Hafeneinfahrt Barby, der nicht direkt in der Fahrrinne zum Hafen der WSA liegt unter Verwendung des **LN**<sub>2</sub>-**Gefrierverfahren** festzulegen. Der ausgewiesene Bereich ist nicht durch Baggermaßnahmen betroffen. Die Probenahme von **Schwebstoffen** an der PNF sollte an einer Boje vor der Einfahrt in den Hafen in Barby bei km 291,6 stattfinden, wo auch die Sedimente entnommen werden. Die Hängestelle der **Dreikantmuschelplatten befindet sich 150 m weiter im Hafen**. Die Probenahme von Brassen findet bei km 290 an der Fähre in Barby statt.

# 5.4.6 GA Raum Schnackenburg – PNF Cumlosen

#### 5.4.6.1 Gebietsbeschreibung und Probenahme

#### Sediment

Die Elbe ist in diesem Abschnitt durch Buhnenfelder mit naturnahem Zustand charakterisiert. Die **Sedimente** im Bereich der PNF Cumlosen sind durch **sandiges, teilweise kiesiges Material** gekennzeichnet. Nur im Bereich des Hafens Cumlosen (km 471, rechts) sind sie als Mudden der Sedimentklasse Sapropel anzusprechen. Sie zeichnen sich durch dunkelgraue bis schwarze Farbe bei **mittel bis stark anoxischen** Verhältnissen aus, sind feinkörnig und weisen unter Zugabe von HCI einen schwachen H<sub>2</sub>S-Geruch auf.

Im Bereich der Einfahrt zum Hafen in Cumlosen bildet sich eine Strömungswalze, dicht an der Einfahrt wurden 2003 ein CO<sub>2</sub>-Gefrierkern und vier Sedimentgreiferproben entnommen.

#### Schwebstoff

Die **Schwebstoffbeprobung** wurde an der PNF Cumlosen im Jahre 2004 in der ARGE-Elbe Messstation durch einen installierten SK innerhalb von 28 Tagen vorgenommen. Die Pumpe der Messstation entnimmt das Wasser direkt in Strommitte sohlennah vor der Messstation. Das gewonnene Material war olivgrün bis schwarz, sehr feinkörnig und faulig stinkend.

#### 5.4.6.2 Ergebnisse

#### Korngrößenverteilung

Die **Korngrößen** der Sedimente der Proben **Cum G1** bis **G4** weisen auf starke Inhomogenitäten hin, wobei insbesondere die Probe **Cum G3** (ufernah am Schutzdeich) mit einem Feinkornanteil <0,063 mm von 45 % deutlich unter denen von **Cum G1, G2** und **G4** mit ca. 75–95% liegen. Die Sediment-kernproben sind außer in der Probe aus 5–10 cm Tiefe durch einen ähnlichen Anteil an Feinmaterial <20  $\mu$ m von >60% gekennzeichnet, die Tiefenfunktion der Korngrößenverteilung weist auf kontinuierliche Sedimentation von Feinmaterial innerhalb des Kernes hin.



Abbildung 5.51: Korngrößenverteilung in Sedimentproben der Elbe bei Cumlosen (a: Greiferproben; b: Kernproben)

#### Datierung und Sedimentationsrate

Die Datierung ergab eine kontinuierliche Sedimentation mit steigenden Raten ab 1990. Die tiefste Probe entspricht dem Jahr 1964 (34,75 cm) (Abbildung 6.54), die durchschnittliche Sedimentationsrate liegt bei 1,12 cm/a.

#### Mengen-, Spurenelemente und organische Verbindungen

Die Gehalte an **Schwermetallen, organischen Verbindungen** und TOC/TIC weisen auf eine relative Homogenität hin (Abbildung 1.13).



Abbildung 5.52: Elemente in Sedimentgreiferproben und einer Schwebstoffprobe (Cum F1) PNF Cumlosen



Abbildung 5.53: Summe OCP, Summe PCB und Summe PAH12 in Sedimentgreiferproben (Cum G1– G4) und einer Schwebstoffprobe (Cum F1) PNF Cumlosen



Abbildung 5.54: Datierung (★ <sup>210</sup>Pb; ⊠ <sup>137</sup>Cs) sowie Elemente und PO₄ im Sedimentkern Cum K1 (PNF Cumlosen) (a: <2mm; b: <20µm)



Abbildung 5.55: Summe OCP, Summe PCB und Summe PAH12 in im Sedimentkern Cum K1 (<2 mm) (PNF Cumlosen)

Die Kernproben beinhalten an der Oberfläche mit Ausnahme der PAH mit bis zu 4000  $\mu$ g/kg TS gleiche Gehalte wie die Greiferproben. Die tiefsten Proben zeigen eine schwach steigende Tendenz für DDT und Metabolite. Die Gehalte der Kernproben <20  $\mu$ m weisen durch Einordnung in die *ARGE-Elbe Güteklassen III bzw. III-IV* leicht erhöhte Gehalte an der Sedimentoberfläche für Cr, Cu, Pb und As auf, eine leichte Anreicherung in der Feinfraktion anzeigend. Die organischen Verbindungen sind in die ARGE-Elbe Güteklasse II, II-III einzuordnen. Die Schwebstoffprobe **Cum F1** ist bei gleichen TOC-Gehalten um den Faktor 2–3 niedriger mit PAH und OCP kontaminiert als die Oberflächensediment-proben. Eine Ausnahme stellt HCB (57  $\mu$ g/kg TS) mit um den Faktor 2-3 erhöhten Konzentrationen dar.

Im Rahmen der GC/MS-Nontargetuntersuchung (Anhang Tabelle 3-75) sind in allen Proben der PNF neben biogenen Verbindungen, UCM, elementarem Schwefel und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in allen Kernsegmenten und der Schwebstoffprobe technische Additive Phthalate, Triphosphorsäureester, DIPN (außer dem Topsedimentsegment) und Lineare Alkylbenzole, Pentachlorbenzol und OCS nachweisbar. Außer in der Schwebstoffprobe sind in allen Kernsegmenten Nonylund Octylphenole identifizierbar sowie mit Ausnahme des Kernsegmentes 10-15 cm Duftstoffe (Galaxolid und Tonalid), und in diesem Kernsegment exklusiv Bisphenol A und Dinaphthosulfone. Im Anhang sind in Abbildung 6.1 ein bislang nicht identifizierter möglicher weiterer DDT-Metabolit und in Abbildung 6.2 eine halogenierte Verbindung dargestellt.

#### 5.4.6.3 Festlegung der Probenahmefläche und Probenahmeverfahren

Die Probenahme der **Sedimente** an der **PNF Cumlosen** ist auf den strömungsgeschützten Bereich am Eingang des Sportboothafens Cumlosen mit dem **LN<sub>2</sub>-Gefrierverfahren** festzulegen.

Die Probenahme von **Schwebstoffen** an der PNF sollte durch einen in der ARGE-Elbe Messstation installierten SK erfolgen. Die Zuleitung befindet sich bei km 471,2. Im Sportboothafen Cumlosen werden die **Dreikantmuschelplatten** exponiert und die PNF für Brassen befindet sich bei km 471. Auf dieser Wegstrecke befinden sich keine Einleitungen, es ist von gleicher Exposition für Schwebstoff und Dreikantmuschel auszugehen.

# 5.4.7 GA Unterelbe – PNF Blankenese

# 5.4.7.1 Gebietsbeschreibung und Probenahme

#### Sediment

Die Elbe ist in diesem Abschnitt durch den Tideneinfluss und den Hamburger Hafen charakterisiert. Zur Freihaltung des Fahrwassers sind in diesem Bereich regelmäßig Baggerungen erforderlich, da die Fahrrinne um 2 m vertieft werden soll. Die **Sedimente** in Blankenese sind **sandig bis grobkörnig**, es finden kaum Akkumulationen feinkörnigen Materials außerhalb der regelmäßig ausgebaggerten Hafenbecken statt.

Nur im Bereich des Mühlenberger Loches (km 632, links) konnte östlich der Estemündung dunkelgraues bis schwarzes **feinkörniges** kalkhaltiges (HCI) **Material** ohne H<sub>2</sub>S gewonnen werden. Im Jahre 2002 wurden vier Sedimentgreiferproben und ein Kern mit einem über 500 kg schweren **Fall-Lot nach KULLENBERG (1947)** aus dem gut sortierten Sediment entnommen.

#### Schwebstoff

Die **Schwebstoffbeprobung** wurde 2002 an der PNF Blankenese mit der Durchlaufzentrifuge Z61 der BfG und mit freihängenden SKs innerhalb von 14 Tagen am Ponton der Lotsenstation Seemannshöft vorgenommen. Das gewonnene Material war olivgrün bis schwarz, sehr feinkörnig und faulig stinkend.

# 5.4.7.2 Ergebnisse

#### Korngrößenverteilung

Die **Korngrößen** der Sedimente aus dem östlichen Teil des Mühlenberger Loches decken sich weitgehend mit den im Rahmen der Sedimentuntersuchungen im Hamburger Hafen 1994/95 entnommenen Proben (MAAß ET AL., 1997), die einen Gewichtsprozentsatz der Fraktion <63 µm von 25-50% aufweisen. Insgesamt ist das Material dieser Probenahmelokalität durch den Tideneinfluss homogenisiert, visuell sind keine Gradierungen erkennbar.

Die Korngrößenverteilung in der Falle weist eine ähnliche Zusammensetzung wie die Sedimentgreiferproben aus dem Mühlenberger Loch auf (außer **Mühl G1**), die Zentrifuge entnahm erwartungsgemäß einen höheren Anteil feineren Materials. Die Sedimentkernproben sind in den zwei oberen Proben durch einen ähnlichen Anteil an Feinmaterial <20 µm von >40% gekennzeichnet, die Probe aus 18-21 cm Tiefe ist mit einem 10%igen Anteil der Fraktion <20 µm als deutlich gröber verteilt anzusprechen.



Abbildung 5.56: Korngrößenverteilung PNF Blankenese (a: Sedimentgreifer-; b: Sedimentkern-; c: Schwebstoffproben)

#### Datierung und Sedimentationsrate

Die Datierung weist auf eine diskontinuierliche Sedimentation hin. Die tiefste Probe entspricht ca. dem Jahr 1974 (32 cm), die durchschnittliche Sedimentationsrate liegt bei 1,14 cm/a.

#### Mengen-, Spurenelemente und organische Verbindungen

Die Gehalte an **Schwermetallen**, **organischen Verbindungen** und TOC/TIC zeigen eine relative Homogenität an (*Abbildung 5.57* und *Abbildung 5.58*).



Abbildung 5.57: Elemente in Sedimentgreiferproben PNF Blankenese



Abbildung 5.58: Summe OCP, Summe PCB und Summe PAH12 in Sedimentgreiferproben (Mühl G1– G4) und 2 Schwebstoffproben (SHO und SHU) PNF Blankenese



Abbildung 5.59: Datierung (★ <sup>210</sup>Pb; ⊠ <sup>137</sup>Cs) sowie Elemente und PO₄ im Sedimentkern Mühl K1 (PNF Blankenese) (a: <2mm; b: <20µm)



Abbildung 5.60: Summe OCP, Summe PCB und Summe PAH12 in im Sedimentkern Mühl K1 (<2 mm) (PNF Blankenese)

Die Kernproben weisen an der Oberfläche gleiche Schwermetallgehalte wie die Greiferproben auf, das tiefste Kernsegment zeigt nach einer Abnahme im mittleren Kernbereich eine schwach steigende Tendenz für As, Cd, Cr und Zn auf. Die organischen Verbindungen zeigen mit 1400 µg/kg TS einen schwachen PAH-Peak nahe der Oberfläche und sinkende Konzentrationen in tieferen Abschnitten. HCB ist mit 27-30 µg/kg TS in den Schwebstoffproben um den Faktor 2-5 höher nachweisbar. Die TOC-Gehalte gleichen denen der Schwebstoffprobe und publizierten Daten der nächstgelegenen Probenahmelokalität Nr. 76 (km 634) der Stadt Hamburg im östlichen Teil des Mühlenberger Loches (MAAß ET AL., 1997). Anhand der Ergebnisse liegen die meisten gemessenen Schwermetalle <20 µm und organischen Verbindungen in der ARGE-Elbe Güteklasse II bzw. II-III, somit teilweise im Bereich der Zielvorgabe der Güteklasse II. Die Gehalte der Kernproben <20 µm weisen leicht erhöhte Konzentrationen um den Faktor 2-3 in der Feinfraktion und eine Zunahme mit der Tiefe auf. Ausnahmen bilden Pb und Cr mit einem Peak in der Mitte des Kernes. Im Vergleich mit den ARGE-Elbe Proben von 2000 (ARGE-Elbe Daten 2000; http://www.arge-elbe.de) zeigt sich nur für Zn eine leichte Reduktion der Gehalte. Bei den organischen Verbindungen belegt selbst HCB mit einer ARGE-ELBE Güteklasse II sinkende Tendenzen nach dem Hochwasser 2002.

Die qualitative GC/MS-Untersuchung (Anhang Tabelle 3-76) ergibt für die Proben der PNF neben biogenen Verbindungen, UCM, elementarem Schwefel und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in allen Kernsegmenten und der Schwebstoffprobe technische Additive (Phthalate, Triphosphorsäureester, DIPN, Diphenyl- und –benzylether) und Lineare Alkylbenzole sowie Duftstoffe (Galaxolid und Tonalid), Tri- bis Pentachlorbenzol, OCS, Chlornaphthaline sowie 4,4'-DDMU und 4,4'-DDMS. Im Kernsegment 9-12 cm sind exklusiv Nonylphenol und Dinaphthosulfone detektierbar und das Oberflächenkernsegment und die Schwebstoffproben weisen Aryl- und Alkylsulfonsäureester auf.

# 5.4.7.3 Festlegung der Probenahmefläche und Probenahmeverfahren

Die Probenahme der **Sedimente** an der PNF Blankenese ist auf den Bereich des Mühlenberger Lochs, östlich der Estemündung festzulegen. Als Probenahmeverfahren für die PNF Blankenese wird das **Fall-Lot nach Kullenberge (1947)** vorgeschlagen, das in Kooperation mit dem Amt für Stromund Hafen Hamburg durchgeführt werden soll. Die Probenahme von **Schwebstoffen** an der PNF sollte am Ponton der Lotsenstation Seemannshöft (km 628,8) stattfinden, wo auch die Dreikantmuschelplatten exponiert sind. Bei Fluss-km 628,3 befindet sich die PNF für Brassen.

# 5.5 Dübener Heide

# 5.5.1 GA Dübener Heide Mitte – PNF Saale bei Wettin

# 5.5.1.1 Gebietsbeschreibung und Probenahme

#### Sediment

Die Saale ist in diesem Abschnitt durch den teilweisen Ausbau zur Schifffahrtsstrasse ab Halle gekennzeichnet. In Wettin (km 70,5) ist im Bereich der Schifffahrtsrinne grobes kiesiges **Sediment** anzutreffen, dass im Bereich vor der Schleuse in feineres sandiges Material übergeht. Dieser Bereich wird regelmäßig für die Schifffahrt ausgebaggert. In dem nicht von der Berufsschifffahrt genutzten Bereich vor dem Wehr ist dunkelbraunes bis schwarzes, feinkörniges, **anoxisches** Sediment der Sedimentklasse Sapropel anzutreffen, das unter Zugabe von HCl nach H<sub>2</sub>S riecht. Teilweise sind teerartige Linsen enthalten. Im Jahre 2002 wurden fünf Sedimentgreiferproben sowie ein Kern mit dem Kernstechverfahren nach MERKT & STREIF (1970) entnommen.

#### Schwebstoff

Die **Schwebstoffbeprobung** wurde 2004 an der PNF Saale bei Wettin mit einem freihängenden SK innerhalb von 21 Tagen direkt am Wehr vorgenommen. Das Material war sehr fein, flockig, olivgrün bis schwarz und ohne Geruch.

# 5.5.1.2 Ergebnisse

#### Korngrößenverteilung

Die Greiferprobe **Wet G1** wurde nach makroskopischer Ansprache an Bord wegen der zu groben Korngrößenverteilung verworfen.

Die Korngrößen der Sedimente der Proben Wet G2 bis G5 weisen auf starke Inhomogenitäten hin, wobei insbesondere die Proben Wet G3 und G5 mit einem Feinkornanteil <0,063 mm von 40-50% deutlich unter denen von Wet G2 und G4 mit 80-90% liegen. Die Sedimentkernproben sind in den oberen beiden Proben durch einen ähnlichen Anteil an Feinmaterial <20 µm von >60% gekennzeichnet, die Tiefenfunktion der Korngrößenverteilung zeigt gröberes Material in tieferen Sedimentschichten an.


Abbildung 5.61: Korngrößenverteilung PNF Saale bei Wettin (a: Sedimentgreifer-; b: Sedimentkernproben)

## Datierung und Sedimentationsrate

Die Datierung ergibt eine diskontinuierliche Sedimentation. Die tiefste Probe entspricht ca. dem Jahr 1987 (32 cm), die durchschnittliche Sedimentationsrate liegt bei 2,13 cm/a.

### Mengen-, Spurenelemente und organische Verbindungen

Die Gehalte an **Schwermetallen**, **organischen Verbindungen** und TOC/TIC weisen bis auf Pb, Cr, Cu und Ni in der Probe **Wet G3** auf eine relative Homogenität hin (*Abbildung 5.62* und *Abbildung 5.63*).



Abbildung 5.62: Elemente in Sedimentgreiferproben und einer Schwebstoffprobe (Wet F1) PNF Saale bei Wettin



Abbildung 5.63: Summe OCP, Summe PCB und Summe PAH12 in Sedimentgreiferproben (Wet G2–G5) und einer Schwebstoffprobe (Wet F1) PNF Saale bei Wettin



Abbildung 5.64: Datierung (\* <sup>210</sup>Pb; ⊠ <sup>137</sup>Cs) sowie Elemente und PO₄ im Sedimentkern Wet K1 (PNF Saale bei Wettin) (a: <2mm; b: <20μm)



# Abbildung 5.65: Summe OCP, Summe PCB und Summe PAH12 im Sedimentkern Wet K1 (<2 mm) (PNF Saale bei Wettin)

Die Kernproben weisen für die Schwermetalle an der Oberfläche gleiche Gehalte wie die Greiferproben auf, die tiefste Probe zeigt nach einer leichten Abnahme im mittleren Kernbereich mit Ausnahme von Ni eine schwach steigende Tendenz auf. In der Probe **Wet K1** ist bei 21-24 cm mit 260 mg/kg TS eine As-Anreicherung um den Faktor 15 in der Feinfraktion anzutreffen, abgeschwächt auch für die anderen Kernproben. Bei den organischen Verbindungen sinken die Konzentrationen zur Oberfläche hin, ein Peak ist in 9-12 cm Tiefe für die PAH mit 11000 µg/kg TS und in 15-18 cm Tiefe für HCB, HCH und DDT mit Anreicherungen um den Faktor 2-3 zu registrieren. Innerhalb des Kernes sind zur Oberfläche hin sinkende Schwermetallkonzentrationen anhand der ARGE-Elbe Güteklassen IV auf bestenfalls II-III nachzuweisen. Bei den organischen Verbindungen ergibt sich die ARGE-Elbe Güteklasse II, mit Ausnahme der PAH in 9-12 cm Tiefe, die eine III-IV bedingen.

Die Gehalte an Schwermetallen und organischen Verbindungen liegen in der Schwebstoffprobe **Wet F1** im Konzentrationsbereich der Oberflächensedimente oder mit 2000 µg/kg TS leicht darunter für PAH. Eine Ausnahme bildet die Probe **Wet G3**, die durch erhöhte Gehalte gekennzeichnet ist. Bei Bezug der Schwermetalle auf die <20 µm Fraktion sind maximale Anreicherungen um den Faktor 4–5 für As festzustellen. Aus der GC/MS-Nontargetuntersuchung (Anhang Tabelle 3-77) ergibt sich für die Proben der PNF neben biogenen Verbindungen, UCM, elementarem Schwefel und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in allen Kernsegmenten und der Schwebstoffprobe eine Kontamination durch technische Additive (Phthalate, Nonox A, Triphoshorsäureester, DIPN und Lineare Alkylbenzole) sowie Duftstoffe (Galaxolid, Tonalid, Phantolid und Versalid), Pentachlorbenzol, OCS sowie 4,4'-DDMS und 4,4'-DDCN. In allen Kernsegmenten sind Aryl- und Alkylsulfonsäureester nachweisbar. Außer im Top-kernsegment sind in allen Proben Nonylphenole zu detektieren, in tieferen Sedimentabschnitte N-monoethoxylate und -diethoxylate, Octylphenole, Triclosan, Chlorophen sowie Bisphenol A und Methyltriclosan nur im Topkernsegment. Die im Anhang in Abbildung 6-4 dargestellte unbekannte Verbindung ist auch in den Kernsegmenten 3–6 cm, 9–12 cm und 21–24 cm detektierbar und zusätzlich sind die in Anhang Abbildung 6-3 dargestellte Verbindung und weitere bislang nicht identifizierte polyzyklische Moschusverbindungen (Anhang Abbildung 6-4) nachweisbar.

## 5.5.1.3 Festlegung der Probenahmefläche und Probenahmeverfahren

Die Probenahme von **Sedimenten** an der PNF Saale bei Wettin ist auf den Bereich vor dem Wehr mit dem  $LN_2$ -Gefrierverfahren festzulegen. Es findet keine Beeinträchtigung der Schifffahrt statt und die Sedimente werden nicht durch Baggermaßnahmen entfernt.

Die Probenahme von **Schwebstoffen** an der PNF sollte am Wehr auf dem Gelände des Wasserkraftwerkes Wettin stattfinden. Diese Stelle befindet sich 200 m flussabwärts der PNF für Brassen und Sedimente (km 70,7). Dreikantmuscheln werden an dieser PNF nicht exponiert.

## 5.5.2 GA Dübener Heide – PNF Mulde/Dessau

## 5.5.2.1 Gebietsbeschreibung und Probenahme

## Sediment

Die Mulde ist in Dessau durch grobes Material und Steinpackungen gekennzeichnet. Trotz intensiver Vorerkundung im Jahre 1997/98 im Rahmen eines Projektes der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU-AZ 06936) und einer Befahrung der Muldemündung Ende 2002 konnte kein geeignetes Material angetroffen werden. Die Sedimente waren durch sehr grobkörniges, teilweise kiesiges Material gekennzeichnet, das für die Fragestellung ungeeignet ist.

Auch die Jonitzer Mulde in Dessau, an deren Wehr 1997 ein Sedimentkern für die ARGE-Elbe entnommen und analysiert wurde (LÜSCHOW & RUNTE, 1998), wies wegen des Hochwassers 2002 keine geeigneten Sedimente auf. In den Buhnenfeldern der Elbe unterhalb der Muldemündung konnte nur sandiges Material angetroffen werden, die Sportboothäfen Wallwitzhafen (km 260, links) und Leopoldhafen (km 262, links) wurden ebenfalls besichtigt und beprobt. In den Häfen sind feinkörnige anoxische Sedimente anzutreffen, die unter Zugabe von HCI nach H<sub>2</sub>S riechen und als Sapropel anzusprechen sind. Eine Überschneidung der Kontamination durch den Hafenbetrieb kann nicht ausgeschlossen werden.

## Schwebstoff

Die **Schwebstoffbeprobung** an der PNF Mulde/Dessau wurde 2004 mit einem SK durchgeführt, der in der ARGE-Elbe Messstation in Dessau (Muldekilometer 7,9) für 14 Tage installiert war. Die Pumpe der Messstation entnimmt die Proben direkt in der Mulde sohlennah vor der Messstation. Das Material war sehr fein, flockig, olivgrün bis schwarz und geruchlos.

## 5.5.2.2 Ergebnisse

Die Gehalte an Schwermetallen und TOC/TIC weisen um den Faktor 2–3 niedrigere Konzentrationen gegenüber publizierten Daten der ARGE Elbe 2002 (ARGE-Elbe Daten 2002; http://www.arge-elbe.de) auf, wobei die TOC-Gehalte mit 6,6% denen von 2000 mit 6,8% gleichen. Die organischen Verbindungen sind in die ARGE-Elbe Güteklasse II-III einzustufen. Ausnahmen stellen  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH mit bis zu 310 µg/kg TS, DDD mit 305 µg/kg TS und HCB mit 110 µg/kg TS dar, die in die Klasse III-IV einzugliedern sind.



Abbildung 5.43: Schwermetall- und Kohlenstoffgehalte in Schwebstoffprobe Des F1 der PNF Mulde bei Dessau



Abbildung 5.66: Summe OCP und Summe PAH12 in der Schwebstoffprobe Des F1 (<2 mm) (PNF Mulde bei Dessau)

Die GC/MS-Nontargetuntersuchung (Anhang Tabelle 3-77) ergibt für die Probe der PNF neben biogenen Verbindungen, UCM, elementarem Schwefel und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen technische Additive Phthalate, Nonox A, Triphosporsäurester, DIPN, Dinaphthosulfone und Lineare Alkylbenzole. Duftstoffe (Galaxolid und Tonalid), Pentachlorbenzol, OCS sowie 4,4'-DDCN. Methyltriclosan, Bisphenol A sowie die Pestizide Promethryn, Methylparathion und Dimethoat sind nachgweisbar.

## 5.5.2.3 Festlegung der Probenahmefläche und Probenahmeverfahren

Eine Probenahme von **Sedimenten** an der PNF Dessau kann wegen des Mangels an geeigneten Sedimenten nicht stattfinden.

Die Probenahme von **Schwebstoffen** an der PNF sollte durch zwei in der ARGE-Elbe Messstation (Fluss-km 7,9) installierte SK erfolgen. Die Zuleitung befindet sich direkt vor der Messstation 5 m vom Ufer entfernt. Die Probenahme der Brassen findet bei km 3 - 7 statt, Dreikantmuschelplatten werden nicht exponiert.

## 6. Literatur

- APPLEBY, P. & OLDFIELD, F. (1978): The calculation of <sup>210</sup>Pb dates assuming a constant rate of supply of unsupported <sup>210</sup>Pb to the sediment; Catena 5, 1-8.
- APPLEBY, P.; RICHARDSON, N. & NOLAN, P.J. (1992): Self-absorption corrections for well-type germaniun detectors; Nucl Inst& Methods B 71, 228-233.

ARBEITSGEMEINSCHAFT BODEN (1996): Bodenkundliche Kartieranleitung; Hannover; 392 S.

- ARBEITSGEMEINSCHAFT FÜR ELEKTRONENOPTIK (1998): Kursus-Buch; Arbeitsgemeinschaft für Elektronenoptik e.V. und des Instituts für Medizinische Physik der Universität Münster; 206 S.
- ARGE ELBE (2000): Protokoll einer Wiederholungsmessfahrt auf der Mittelelbe 10 Jahre nach der Wiedervereinigung Deutschlands; Hamburg; 43 S.
- ARGE ELBE (2004): Wassergütedaten der Elbe 2003; Hamburg; 33 S.
- BÖHMER, W.; RÜDEL, H.; WENZEL, A. & SCHRÖTER-KERMANI, C. (2004): Retrospective Monitoring of Triclosan and Methyl-triclosan in Fish: Results from the German Environmental Specimen Bank. Organohalogen Compounds 66, 1516-1521.
- BOETTCHER, G. & KLOSE, H. (2003): Sedimentationsproblem Iffezheim; In: Schwebstoffe und Schwebstofftransport in Binnenwasserstraßen (08.11.2001); BfG-Veranstaltungen 03/2003; Koblenz; 79-87.
- BOLLHÖFER, A.; MANGINI, A.; LENHARD, L.; WESSELS, M.; GIOVANOLI, F. & SCHWARZ, B. (1994): High resolution <sup>210</sup>Pb dating of lake constance sediments: stable lead in lake constance; Environ Geol 24, 267-274.
- BONNET, C.; BABUT, M.; FÉRARD, J.-F.; MARTEL, L. & GARRIC, J. (2000): Assessing the potential toxicity of resuspended sediment; Environ Sci Technol 19, 1290-1296.
- BREITUNG, V. (1999): Organische Schadstoffbelastung in Schwebstoffen des Rheins während Hochwasserwellen; Hydrologie und Wasserwirtschaft 43, 17-22.
- BROEKART, J.A.C.; SIEMENS, V.; KRUGMANN, T. & SCHLENKER, A. (2004): Schwermetall- und Arsenverlagerung in der Vereinigten Mulde; In: Schadstoffbelastung nach dem Elbe-Hochwasser 2002. Endbericht BMBF-FKZ PTJ 0330492 (Hrsg.: Geller, W.; Ockenfeld, K. & Knöchel, M.), 173-182.
- BUNDESANSTALT FÜR GEWÄSSERKUNDE (BFG) (1996): Geräte für die Probenahme von Gewässersedimenten, Böden und Gesteinen (Baggergut) - eine praxisorientierte Zusammenstellung; BfG 0974; Koblenz; 79 S.
- BUNDESMINISTERIUM FÜR BILDUNG UND FORSCHUNG (BMBF) (2000): Die Belastung der Elbe Teil 2: Hintergrundbelastungen der deutschen Nebenflüsse; Bonn; 192 S.
- BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT<sup>°</sup>(BMU) (Hrsg.) (2000): Umweltprobenbank des Bundes - Konzeption (Stand: August 2000); Berlin; 27 S.
- BÜSCHENFELD, J. (2000): Zur Umweltgeschichte der Pestizidanwendung in Deutschland seit 1945; Forschung an der Universität Bielefeld 22, 27-30.
- DIN 19684-3 (08.2000): Bodenuntersuchungsverfahren im Landwirtschaftlichen Wasserbau Teil 3: Bestimmung des Glühverlusts und des Glührückstands.
- DIN 38409-2 (03.1987): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) - Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe und des Glührückstandes (H2).
- DIN 4049-1 (12.1992): Hydrologie Grundbegriffe.
- DIN EN 14346 (02.2002): Charakterisierung von Abfällen Bestimmung des Trockenrückstandes und Wassergehaltes (Entwurf).
- DIN EN 1483 (08.1997): Wasserbeschaffenheit Bestimmung von Quecksilber.
- DIN EN ISO 11969 (11.1996): Wasserbeschaffenheit Bestimmung von Arsen Atomadsorptionsspektrometrie (Hydridverfahren).

- DIN EN ISO 5667-19 (01.2003): Wasserbeschaffenheit Probenahmeverfahren Teil 19: Anleitung zur Probenahme von Sedimenten in der marinen Umwelt (Entwurf).
- DIN ISO 10694 (06.1996): Bodenbeschaffenheit Bestimmung von organischem Kohlenstoff und Gesamtkohlenstoff nach trockener Verbrennung (Elementaranalyse).
- DIN ISO 11260 (05.1997): Bodenbeschaffenheit Bestimmung der effektiven Kationenaustauschkapazität und der Basensättigung unter Verwendung von Bariumchloridlösung.
- DIN ISO 11277 (06.1994): Bodenbeschaffenheit Bestimmung der Partikelgrößenverteilung in Mineralböden - Verfahren durch Sieben und Sedimentation nach Entfernen der löslichen Salze, der organischen Substanz und der Carbonate.
- DIN ISO 11466 (06.1997): Bodenbeschaffenheit Extraktion in Königswasser löslicher Spurenelemente.
- DIN ISO 11885 (04.1998): Wasserbeschaffenheit Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie.
- DIN ISO 15178 (02.2001): Bodenbeschaffenheit Bestimmung des Gesamtschwefels nach trockener Verbrennung.
- DVWK (1999): Methoden zur Erkundung, Untersuchung und Bewertung von Sedimentablagerungen und Schwebstoffen in Gewässern; DVWK Schriften 128; Bonn; 418 S.
- FENT, K. (2003): Ökotoxikologie. Umweltchemie, Toxikologie, Ökologie; Stuttgart, New York; 332 S.
- GARBE-SCHÖNBERG, C.-D.; WIETHOLD, J.; BUTENHOFF, D.; UTECH, C. & STOFFERS, P. (1998): Geochemical and paly-nological record in annually laminated sediments from Lake Belau (Schleswig-Holstein) reflecting pa-leoecology and human impact over 9000 a; Meyniana 50, 47-70.
- GELLER, W.; OCKENFELD, K.; BÖHME, M. & KNÖCHEL, A. (Hrsg.) (2004) Schadstoffbelastung nach dem Elbe-Hochwasser 2002 – Endbericht des Ad-hoc-Projekts: 'Schadstoffuntersuchungen nach dem Hochwasser vom August 2002 – Ermittlung der Gefährdungspotentiale an Elbe und Mulde'; BMBF-Förderkennzeichen PTJ 0330492; Magdeburg.
- HAAG, I.; KERN, U. & WESTRICH, B. (2000): Erosive Freisetzung von partikulären Stoffen aus Gewässersedimenten - Quantifizierung mit Hilfe der Quellkomponenten-Mischungsanalyse; Hydrologie und Wasserbewirtschaftung 44, 235-243.
- HEIM, S.; SCHWARZBAUER, J.; KRONIMUS, A.; LITTKE, R.; WODA, C. & MANGINI, A. (2004): Geochronology of anthropogenic pollutants in riparian wetland sediments of the Lippe River (Germany); Org Geochem 35, 1409-1425.
- HOFMANN, T.; BAUMANN, T.; BUNDSCHUH, T.; VON DER KAMMER, F.; LEIS, A.; SCHMITT, D.; SCHÄFER, T.; THIEME, J.; TOTSCHE, K.-U. & ZÄNKER, H. (2003): Aquatische Kolloide I: Eine Übersichtsarbeit zur Definition, zu Systemen und zur Relevanz; Grundwasser 8, 203-212.
- HOLLERT, H. (2001): Entwicklung eines kombinierten Untersuchungssystems für die Bewertung der ökotoxikologischen Belastung von Fließgewässersedimenten und -schwebstoffen; Dissertation Institut für Zoologie I, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 260 S.
- HOLLERT, H.; DÜRR, M.; HAAG, I.; WINN, N.; HOLTEY-WEBER, R.; KERN, U.; FÄRBER, H.; WESTRICH, B.; ERDINGER, L. & BRAUNBECK, T. (1999): Ein kombiniertes hydraulisches und ökotoxikologisches Untersuchungskonzept für die Beurteilung des Erosionsrisikos und des Schädigungspotentials von kontaminierten Sedimenten in staugeregelten Flüssen; In: Sedimentbewertung in europäischen Flussgebieten (12-14 April 1999 in Berlin); BfG-Mitteilungen 22; Koblenz, 156-160.
- HOLLERT, H.; DÜRR, M.; ISLINGER, M.; ERDINGER, L. & BRAUNBECK, T. (2000): Cytotoxicity of settling particulate matter and sediments of the Neckar River (Germany) during a winter flood; Environ Toxicol Chem 19, 528-534.
- Hollert, H.; Haag, I.; Dürr, M.; Wetterauer, B.; Holtey-Weber, R.; Kern, U.; Westrich, B.; Färber, H.; Erdinger, L. & Braunbeck, T. (2003): Untersuchungen zum ökotoxikologischen Schädigungspotentials und Erosionsrisikos von kontaminierten Sedimenten in staugeregelten Flüssen; UWSF - Z Umweltchem Ökotox 15, 5-12.
- IKSE (2003): Dritter Bericht über die Erfüllung des "Aktionsprogramms Elbe" im Zeitraum 2000 bis 2002; Magdeburg; 122 S.
- IKSMS (2004): Bilanz der Wasserqualität von Mosel und Saar 1990-1999; Trier, 42 S.

IKSMS (2004): Bilanz der Wasserqualität von Mosel und Saar – 1990-1999; Trier, 61 S.

- IKSR (1997): Aktionprogramm Rhein. Statusbericht Rhein 1995. Sedimentqualität im Längsprofil des Rheins. Teil A. Internationale Messaktionen. Zusammenfassung; Echternach, 61 S.
- IKSR (1999): Statusbericht Rhein 1995 Sedimentqualität im Längsprofil des Rheins Nationale Messaktionen; IKSR-Bericht 105; Echternach; 115 S.
- IKSR (2003): Untersuchungen zum Resuspensionsrisiko von Sedimentablagerungen in ausgewählten Staustufen des Rheingebietes. Abschlussbericht in Vorbereitung.
- IKSR (2004): Vergleich des Istzustandes des Rheins 1990 bis 2001 mit den Zielvorgaben; IKSR-Bericht 143d; Koblenz; 22 S.
- ISO 5667-12 (12.1995): Water quality Sampling Part 12: Guidance on sampling of bottom sediments.
- ISO 5667-15 (08.1999): Water Quality Sampling Part 15: Guidance on preservation and handling of sludge and sediment samples.
- ISO 5667-17 (07.2000): Water quality Sampling Part 17: Guidance on sampling of suspended sediments.
- ISO 5667-19: Wasserbeschaffenheit Teil 19: Anleitung zur Probenahme von Sedimenten in der marinen Umwelt - Probenahmeverfahren.
- JACKSON, B.A.; RANVILLE, J.F.; BERTSCH, P. & SOWDER, A.G. (2005): Characterization of colloidal and humic-bound Ni and U in the "dissolved" fraction of contaminated sediment extracts; Environmental Science & Technology 39, 2478-2485.
- JAHNEL, J.; ZWIENER, C.; GREMM, T.; ABBT-BRAUN, G.; FRIMMEL, F.H.; KUSSATZ, C.; SCHUDOMA, D. & ROCKER, W. (2001): Zielvorgaben für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und andere Schadstoffe in Oberflächengewässern; Acta hydrochim hydrobiol 29, 246-253.
- KELLER, M.; ZINDLER, J.A. & WILTING, A. (1997): Aktionsprogramm Rhein. Statusbericht Rhein 1995. Auswertung des Internationalen Schwebstoffmeßprogramms; IKSR-Bericht 90; Echternach; S.
- KRONIMUS, A.; SCHWARZBAUER, J.; DSIKOWITZKY, L.; HEIM, S. & LITTKE, R. (2004): Anthropogenic organic contaminants in sediments of the Lippe river, Germany; Water Res 38, 3473-3484.
- KUDRYAVTSEV, A.V.; PERMINOVA, I.V. & PETROSYAN, V.S. (2000): Size-exclusion chromatographic descriptors of humic substances; Anal Chim Acta 407, 193-202.

KULLENBERG, B. (1947): The piston core sampler; Svensk Hydrografisk-Biologiska Komm Skrser 3 1.

- LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER (LAWA) (1999): Fließgewässer der Bundesrepublik Deutschland - Schwebstoffuntersuchungen - Bestandsaufnahme 1996, Empfehlungen; Berlin; 87 S.
- LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER (LAWA) (2002): Probenahme von Schwebstoffen und Sedimenten; AQS-Merkblatt P-8/4.
- LANDESAMT FÜR NATUR UND UMWELT DES LANDES SCHLESWIG-HOLSTEIN (LANU) (2001): Chemische Untersuchungen ausgewählter Seensedimente in Schleswig-Holstein; Flintbek; 46 S.
- LANGENFELD, F.; MOHAUPT, V.; VAN DEN ROOVAART, J.; SIEBER, U. & VERSTAPPEN, G. (1999): Bestandsaufnahme der Einträge prioritärer Stoffe 1996; Koblenz.
- LIMBERG, P. (2000): Molekularbiologische Untersuchungen einer Daphnia-Population im Belauer See: Entstehung, Einfluß und Entwicklung der Dauereibank; Dissertation Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät, Universität Kiel; Plön, 137 S.
- LOTTER, A.F.; RENBERG, I.; HANSSON, H.; STÖCKLI, R. & STURM, M. (1997): A remote controlled freeze corer for sampling unconsolidated surface sediments; Aqua Sci 59, 295-303.
- LÜSCHOW, R. & RUNTE, K.-H. (1998): Dokumentation über die Entnahme und Untersuchung eines Sedimentkerns an der Mulde im Dezember 1997, teilveröffentlichter Bericht zum 8. Magdeburger Gewässerschutzseminar; an; pp.
- MAAß, V.; SCHMIDT, C.; LÜSCHOW, R. & LEITZ, T. (1997): Sedimentuntersuchungen im Hamburger Hafen 1994/95; Ergebnisse aus dem Baggergutuntersuchungsprogramm Heft 6; Hamburg; 150 S.
- MERKT, J. & STREIF, H. (1970): Stechrohr-Bohrgeräte für limnische und marine Lockersedimente; Geol Jb 88, 137-148.

- MEYER, C. (2001): Screening, Identifizierung und enantioselektive Analytik organischer Substanzen in Oberflächengewässern; Fachbereich Chemie, Universität Hamburg; Hamburg, 196 S.
- MÜLLER, M.B.; SCHMITT, D. & FRIMMEL, F.H. (2000): Fractionation of natural organic matter by size exclusion chromatography - properties and stability of fractions; Environ Sci Technol ASAP.
- MURAWSKI, H. (1992): Geologisches Wörterbuch; Stuttgart, 250 S.
- NAUMANN, S.; BÖGOHOLD, M. & WIEPRECHT, S. (2003) In Schwebstoffe und Schwebstofftransport in Binnenwasserstraßen; Vol. 03/2003 (Ed, Bundesanstalt°für°Gewässerkunde) Bundesanstalt°für°Gewässerkunde, Koblenz, pp. 43-53.
- NEUMANN-HENSEL, H.; RICKING, M.; HOLLERT, H. & AHLF, W. (2000): Empfehlungen zur Bewertung von Sedimentbelastungen; Bodenschutz 4, 111-117.
- OEBIUS, H. (2000): Charakterisierung der Einflussgrößen Schiffsumströmung und Propellerstrahl auf die Wasserstraßen; Mitteilungsblatt der Bundesanstalt für Wasserbau 82, 7-22.
- PACHUR, H.-J. & AHRENS, M.J. (1991): Verbreitung, Mächtigkeit subhydrischer Sedimente, Kontamination mit Schwermetallen und Umweltchemikalien u.a. am Beispiel Berliner Seen; Bericht an; Berlin, pp. 155.
- PACHUR, H.-J. & RÖPER, H.-P. (1987): Zur Paläolimnologie Berliner Seen; Berliner Geographische Abhandlungen 44; Berlin; 150 S.
- REINECK, H.-E. (1984): Aktuogeologie klastischer Sedimente; Frankfurt / M.; S.
- RICKING, M. & SCHULZE, T. (2003) In Contaminated Sediments: Characterization, Evaluation, Mitigation/Restoration, and Management Strategy Performance (Eds, Locat, J.; Galvez-Cloutier, R.; Chaney, R. C. & Demars, K. R.) ASTM International, pp. 28-35.
- RICKING, M.; VARLEMANN, R.; PACHUR, H.-J.; SOMMERFELDT, B.; BAKKER, J. & SMEDES, F. (1998): Geoakkumulation von Umweltchemikalien in subhydrischen Böden am Beispiel der Ems; DGM 2, 14-16.
- RÖPER, H.-P. & SCHWARZ, S. (2003): Late pleistocene and holocene sediment characteristics of Lake Stechlin, with particular reference to manganese enrichment; Archives for Hydrobiology Special Issues Advances in Limnology 58, 247–279.
- SCHWARZBAUER, J. & FRANKE, S. (2003): Identification and quantitation of dinaphthylsulfones in particulate matter of the Elbe river, Germany. Part VI of organic compounds as contaminants of the Elbe river and its tributaries; Chemosphere 51, 973–981.
- SCHWEDT, G. (1995): Analytische Chemie. Grundlagen, Methoden und Praxis; Stuttgart
- SCHWOERBEL, J. (1993): Einführung in die Limnologie; 7. Auflage; Stuttgart
- SPEER, W. (2003): Schadstoffverhalten beim Spülversuch Iffezheim; In: Schwebstoffe und Schwebstofftransport in Binnenwasserstraßen (08.11.2001); BfG-Veranstaltungen 03/2003; Koblenz, 105-117.
- ULRICH, M.; SCHULZE, T.; LEIST, E.; GLAß, B.; MAIER, M.; MAIER, D.; BRAUNBECK, T. & HOLLERT, H. (2002): Führt die Prüfung von acetonischen Extrakten von belasteten Sedimenten im Biotest (Bakterienkontakttest, Fischeitest) zu einer Überbewertung der ökotoxikologischen Gefährdung von Trinkwasser?; UWSF - Z Umweltchem Ökotox 14, 132-137.
- UMWELTBUNDESAMT (2004): Relevante Stoffe für den Rhein, http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/stoffhaushalt/rhein.htm (accessed September 2004).
- WALTER, R. (1992): Geologie von Mitteleuropa; Stuttgart; 561 S.
- WENZEL, A.; MÜLLER, J.; BÖHMER, W.; BERNHARDT, T. & LEPPER, P. (2003): Verfolgung von Umweltbelastungen durch Moschusverbindungen in repräsentativen Umweltproben. http://www.umweltprobenbank.de/Publications/ESB Research Reports (German Language, English abstract available).
- WIEPRECHT, S. (2003): Morphologische Prozesse beim Spülversuch Iffezheim, Schwebstoffe und Schwebstofftransport in Binnenwasserstraßen; In: Schwebstoffe und Schwebstofftransport in Binnenwasserstraßen (08.11.2001); BfG-Veranstaltungen 03/2003; Koblenz, 89-103.

## 7. Abkürzungen

ARGE Elbe	Arbeitsgemeinschaft Elbe		(low condensed polycyclic aroma-
BfG	Bundesanstalt für Gewässerkun-		tic compounds)
	de	MBT	Monobutylzinn
CBs	Chlorierte Benzole	NCI	Negative chemische Ionisation
DBT	Dibutylzinn		(negative chemical ionization)
DIPN	Diisopropylnaphtalin	OCS	Octachlorstyrol
EI	Elektronenstoßionisation (e-	PAH	Polyzyklische Aromatische Koh-
	lectron impact ionization)		lenwasserstoffe (polycyclic aro-
EPA-PAH	PAH nach der EPA-Liste		matic hydrocarbons)
FAM	Fettsäuremethylester	PCB	Polychlorierte Biphenyle
FI-AAS	Flammen-Atom-Adsorptions-	PCP	Pentachlorphenol
	Spektrometrie	PFA	Perfluoralkoxy-Copolymer
FUB	Freie Universität Berlin	PNF	Probenahmefläche
GA	Gebietsauschnitt	PNG	Probenahmegebiet
GC-MS	Gaschromatografie-	PP	Polypropylen
	Massespektrometrie	PSM	Pflanzenschutzmittel
GF-AAS	Grafitrohr-Atom-Adsorptions-	REE	Seltene Erdelemente (rare earth
	Spektrometrie		elements)
GPNP	Gebietsbezogener Probenah-	REM	Rasterelektronenmikroskop
	meplan	SIM	Einzelionmonitoring (single ion
HCB	Hexachlorbenzol		monitoring)
HCH	Hexachlorcyclohexan	SK	Sedimentationskasten
ICP-OES	Induktiv gekoppeltes Plasma-	SOP	Standard Operation Procedure,
	Atom-Emissions-Spektrometrie		Verfahrensrichtlinie
	(inductive coupled plasma - opti-	TBT	Tributylzinn
	cal emission spectrometry)	TIC	Gesamter anorganischer Kohlen-
IKSE	Internationale Kommission zum		stoff (total inorganic carbon)
	Schutz der Elbe	TS	Trockensubstanz
IKSMS	Internationale Kommission zum	TOC	Gesamter organischer Kohlen-
	Schutz der Mosel und der Saar		stoff (total organic carbon)
IKSR	Internationale Kommission zum	TPT	Triphenylzinn
	Schutz des Rheins	TTBT	Tetrabutylzinn
IME	Fraunhoferinstitut für Molekular-	UPB	Umweltprobenbank
	biologie und Angewandte Ökolo-	WSA	Wasser- und Schifffahrtsamt
	gie	XRD	Röntgendiffraktrometrie (X-ray
KAK	Kationenaustauschkapazität		diffractrometry)
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft Was-		
	ser		
LOI	Glühverlust (loss of ignition)		
LPAC	Einfachkondensierte Polyzykli-		

sche Aromatische Verbindungen

## 8. Glossar

#### Akkumulation

Anreicherung einer chemischen Substanz in einer belebten (Bioakkumulation) oder unbelebten (Geoakkumulation) Komponente des Ökosystems

#### Alluvial

angeschwemmt, abgelagert (im Bereich von Fluss- oder Seeufern und Meeresküsten)

#### **Anorganische Spezies**

Bindungsform und Oxidationszustand von Elementen, meist für Metalle bzw. Metalloide verwendet

#### Benthos

Sammelbegriff für alle am Boden von Gewässern lebenden Pflanzen und Tiere

#### Bestimmungsgrenze

Geringste Quantität (Menge) eines Stoffes, die mit einem definierten Verfahren bestimmt werden kann; die Bestimmungsgrenze liegt oberhalb der →Nachweisgrenze (qualitative Erfassung eines Stoffes) und ist spezifisch für den zu analysierenden Stoff, die Matrix und das Verfahren

#### Bioindikator

Organismus oder Organismengemeinschaft, dessen/deren Gehalte an bestimmten Elementen bzw. Verbindungen und/oder ihre morphologische, histologische oder zelluläre Struktur, ihre stoffwechsel-physiologischbiochemischen Abläufe, ihr Verhalten oder ihre Populationsstruktur(en) sowie Veränderungen dieser Parameter Informationen über die Qualität der Umweltveränderungen ergeben

#### Biomethylierung

Anlagerung eines Methylrestes an eine Verbindung oder ein Element im Zuge von Stoffwechselreaktionen der Lebewesen, z. B. Synthese von Methylquecksilber aus anorganischem Quecksilber

#### Biotop →Biozönose

#### Biotransformation

durch enzymgesteuerte Reaktionen in Organismen erfolgende chemische Umwandlung von Stoffen, durch die Substanzen in wirksame Form überführt oder entgiftet werden

#### Bioverfügbarkeit

Als bioverfügbar werden die Anteile externer Stoffe bezeichnet, die in den Stoffwechsel von Organismen und damit an mögliche Wirkorte gelangen. Der Expositionspfad führt zu unterschiedlicher Bioverfügbarkeit, je nachdem, ob er über Haut, Atmungsorgane oder den Verdauungstrakt geht.

#### Biozönose

Lebensgemeinschaft von Pflanzen und Tieren in einem bestimmten Lebensraum (Biotop). In einer Biozönose sind die einzelnen Arten aufeinander angewiesen, so dass der Ausfall einzelner Arten empfindliche Störungen im Gleichgewicht der Biozönose bewirken kann. Solche einseitigen Ausschaltungen bestimmter Lebensformen können z. B. durch übermäßigen Einsatz von →Pestiziden oder Anlegen von Monokulturen erfolgen.

#### Deposition

Ablagerung eines Stoffes aus der Atmosphäre im Boden, in Gewässern oder auf Pflanzen und anderen Oberflächen. Luftschadstoffe können direkt (Trockendeposition) auf Materialien und Lebewesen abgelagert oder als Lösung aus der Luft ausgewaschen oder ausgeregnet werden (Naßdeposition).

#### Destruent

Totmaterialverzehrer (Bestandsabfallverzehrer, Saprophage), ernähren sich von Bestandsabfall in Form von Falllaub, abgestorbenen Ästen, toten Bäumen, Kot, Leichen (Aas) oder Leichenteilen (Haare, Federn, Fett, Knochen). Zu den Destruenten werden Regenwürmer gerechnet, aber auch Pilze und Bakterien (=Reduzenten), die Kohlehydrate, Fette, Eiweiße und die verschiedensten Abbauprodukte verarbeiten und für den Abbau von Bestandsabfällen von überragender Bedeutung sind. Durch ihre enzymatische Ausstattung sind sie in der Lage, schwer aufschließbare  $\rightarrow$ Substrate wie Cellulose und Lignin zu verarbeiten. Die Destruenten überführen beim Abbau organische in anorganische Verbindungen (Mineralisation). Sie sind an der biologischen Selbstreinigung

von Gewässern beteiligt und bilden die Destruentennahrungskette, die wiederum die Basis für andere Nahrungsketten darstellt.

#### Deuteriert

Verbindungen, in denen der normale Wasserstoff durch schweren Wasserstoff (Deuterium) ersetzt wurde

#### Diffusion

auf der Wärmebewegung der Moleküle beruhende, selbständige Vermischung von Gasen, Lösungen oder mischbaren Flüssigkeiten und Festkörpern

#### Dimiktisch-holomiktisch

See mit zweimaligem Wechsel von  $\rightarrow$ Zirkulation und  $\rightarrow$ Stagnation, wobei bei mindestens einer Zirkulation die gesamte Wasserrmasse umgewälzt wird.

#### Emission

als Emission bezeichnet man die von einer Anlage oder einem Produkt ausgehenden Luftverunreinigungen, Geräusche, Strahlen, Wärme, Licht, Erschütterungen oder ähnliche Erscheinungen

#### **Epilimnion (SCHWOERBEL, 1993)**

Oberflächenschicht eines Sees während der →Stagnation. Epilimnion ist ein Begriff aus der Thermik eines Sees und daher nicht identisch mit der tropholytischen Zone.

#### Eutrophierung

Zunahme der Primärproduktion aufgrund anthropogener Zunahme der Pflanzennährstoffe durch häusliche und industrielle Abwässer sowie durch Abschwemmen von Dünger aus landwirtschaftlichen Nutzflächen. In Gewässern steigern die hohen Stickstoff- und Phosphatmengen das Wachstum des Planktons und damit die Menge der organischen Substanz, dessen Zersetzung dann im folgenden zu überhöhtem Sauerstoffverbrauch und Faulschlammbildung führt. Im Extremfall drohen Gewässer wegen akutem Sauerstoffmangel "umzukippen" (tote Gewässer).

#### Exposition

Belastung von Individuen, Populationen und komplexen ökologischen Systemen, die der Wirkung von Stoffen (Schadstoffen) oder Energie ausgesetzt sind. Die Art der Exposition bestimmt maßgeblich die Umweltgefährlichkeit. Wichtige Messgrößen sind Menge, Wege und zeitlicher Verlauf des Eintrags in die Umwelt sowie Verweildauer, Abbaubarkeit und →Akkumulierbarkeit.

#### Faulschlamm (→Sapropel)

#### Frischgewicht

Bezugsgröße für Schadstoffgehalt, auf die Frischsubstanz bezogen

#### **GC-MS Nontarget-Untersuchung:**

Qualitative Untersuchung und Identifizierung organischer Verbindungen in einer → Probenart oder → Matrix mit Hilfe der Gaschromatografie / Massenspektrometrie durch Strukturaufklärung und Vergleich mit Referenzverbindungen, Spektrenbibliotheken und Literaturwerten

#### Gebietsausschnitt

Teilraum in einem Probenahmegebiet der Umweltprobenbank des Bundes, der eine klar abgrenzbare funktionelle Einheit der Landschaft darstellt (z. B. Wassereinzugsgebiet). In ihm liegen die Probenahmeflächen für die Probenahme der Umweltprobenbank des Bundes.

#### Gewässergüteklassen

Biologisches Beurteilungssystem der Wasserqualität in vier Stufen (mit drei Zwischenstufen) auf der Basis des Saprobiensystems (→Destruenten), das das Auftreten und die Häufigkeit von Saprobionten als →Bioindikatoren für leicht abbaubare Stoffe bestimmt. Darüber hinaus können chemische und physikalische Messungen zur Stützung des biologischen Befundes herangezogen werden, wie Biochemischer Sauerstoffbedarf, Belastungen mit Salzen, Schwermetallen, Abwärme und schwer abbaubaren Stoffen. Die Länder veröffentlichen Jahresberichte mit der Gewässergüte ihre Flüsse und Seen.

#### Hauptvorfluter

Offenes Gewässer, das abfließendes Wasser aus Gerinnen niedriger Ordnung, aus Grundwasserkörpern, Hangwasser- oder Oberflächenabflußsystemen aufnimmt. Praktisch jedes Gewässer erfüllt gegenüber anderen Wasservorkommen Vorfluter-Funktion.

#### Homogenat

entsteht durch Zusammenführung aller Proben einer →Matrix und anschließender Vermahlung zu einem feinkörnigen homogenen Material

#### Hydrophil

Wasserlöslich

#### Hydrophob →Lipidlöslichkeit

#### Hypolimnion (SCHWOERBEL, 1993)

Tiefenwasserbereich eines Sees unterhalb der Sprungschicht (→Metalimnion).

#### Immission

Übergang von Emissionen auf Menschen, Tiere, Pflanzen und Sachgüter; Eintrag

#### lon

positiv oder negativ geladenes Teilchen oder Verbindung

#### Kanzerogen, Karzinogen

Krebs verursachend, Karzinom: bösartiger Tumor

#### Klastisch (MURAWASKI, 1992)

Bezeichnung für Sedimente, deren Material aus der mechanischen Zerstörung anderer Gesteine stammt.

#### Kompartimente

bezeichnet Umweltmedien (Boden, Luft, Sediment, Schwebstoffe und Wasser) in ihrer Eigenschaft als Reaktionsräume für Stoffe.

#### Kongener

Einzelne Verbindungen der polychlorierten Biphenyle (PCB); PCB-Kongenere 1 bis 209

#### Konsument (im ökologischen Sinn)

ernährt sich von lebender Biomasse; Glied einer Nahrungs- oder Fraßkette, deren erstes Glied vom →Primärproduzenten gebildet wird;

<u>K. 1. Ordnung</u>: Ernährt sich von energiehaltiger organischer Substanz, um daraus eigene Körpersubstanz aufzubauen (Pflanzenfresser); <u>K. 2. Ordnung</u>: Ernährt sich von K. 1. Ordnung (Fleischfresser, Räuber 1. Ordnung); <u>K. 3. Ordnung</u>: Ernährt sich von Konsument 2. Ordnung (=Räuber 2. Ordnung)

#### Kryobehälter

griechisch *kryos*=Kälte; Behälter aus Edelstahl, der mit Flüssigstickstoff auf einer Temperatur von höchstens -150°C gehalten wird. Die Umweltproben werden in Glas-, PE- oder Metallgefäße abgefüllt und diese in die Kryobehälter zum Transport und zur Lagerung gestellt.

#### Kühlkette

Kältekette; der Transport, die Aufarbeitung und die Lagerung der Umweltproben ohne Unterbrechung unter kryogenen Bedingungen (bei Temperaturen von -150°C). Die ununterbrochene Kältekette von der Probenahme bis zur Lagerung verhindert die chemische Veränderung der Proben.

#### Lakustrin (→ limnisch)

lateinisch lacus=See

#### Lebermudde

gummiartig elastische  $\rightarrow$ Mudde mit hohem Anteil unvollständig zersetzter organischer Reste.

#### Lipidlöslichkeit

Lipophilie, lipophil; Fähigkeit von Stoffen, sich in Fetten oder in der abiotischen organischen Substanz (Boden, Sediment, Schwebstoff) zu lösen.

#### Limnisch (→lakustrin)

griechisch limnos=See; Binnen- bzw. Süßgewässer betreffend.

#### Marker

Anorganische oder organische Substanz oder Verbindung, die als typischer Indikator für einen anthropogenen Eintrag (anthropogener Marker, z. B. →PAH-Profil, PCB, Bor), geogenen Eintrag (Geomarker) oder für die ökotoxikologische Belastung von Organismen (Biomarker, z. B. Vitellogenin, CYP1A) verwendet wird.

#### Matrix

Probenmaterial, z. B. Brassenleber, Brassenmuskulatur, Weichkörper von Muscheln

#### Median

in der nach ihrer Größe geordneten Rangreihe der Messwerte ist der Median der Wert, der die Reihe halbiert (=Zentralwert)

#### Mengenelement

Massenelement, besonders Alkali- bzw. Erdalkalielemente, die in einer Probe in relativ hohen Konzentrationen vorkommen

#### Metabolismus

enzymatisch gesteuerte auf- und abbauende Stoffwechselprozesse eines Organismus; Metabolit: Produkt im Stoffwechselprozess

#### Metalimnion → Stagnation

#### Metalloid

auch Halbmetalle genannte Elemente, die nur in einigen Wertigkeitsstufen metallische Eigenschaften von Metallverbindungen aufweisen, während sie in anderen Wertigkeitsstufen Eigenschaften von Nichtmetallen haben (z. B. Selen, Arsen, Tellur)

#### Monitoring

Eine das gesamte Untersuchungsobjekt umfassende Überwachung einer Eigenschaft oder eines Prozesses, z. B. Konzentrationsverlauf bestimmter Chemikalien in abiotischen und biotischen Umweltproben. Werden das Vorkommen bestimmter Organismen oder aber die Eigenschaften dieser Organismen (Metallbelastung, Tumorentstehung) als Indikator für das Vorhandensein und Wirken schädlicher Stoffe in der Umwelt eingesetzt, spricht man von Biomonitoring und bei den entsprechenden Organismen von Monitorarten.

#### Mudde

feinkörnige bis tonige, überwiegend organische Seesedimente grau-grüner bis brauner Farbe und plastischelastischer Konsistenz, die oft unter Sauerstoffabschluss →Sapropele ausbilden. Je nach dem überwiegenden anorganischen Anteil liegt Kalkmudde oder Tonmudde, in Moorseen auch Torfmudde vor.

#### Mutagen

Stoffe oder Strahlung, die im Erbgut eine Veränderung (Mutation) herbeiführen können. Dabei wird oft eine Schwellenwertdosis angegeben, nach deren Überschreitung erst Mutationen auftreten sollen. Mutagene können somatische Mutationen hervorrufen, bei denen Körperzellen (Bedeutung bei Tumorentstehung, Alterungsprozessen) und generative Mutationen, bei denen Keimzellen (Erbkrankheiten, gehäufte Fehlgeburten) betroffen sind.

#### Nachweisgrenze

Geringste Menge eines Stoffes, die mit einem definierten Verfahren analytisch nachweisbar ist. Die Nachweisgrenze liegt unterhalb der  $\rightarrow$ Bestimmungsgrenze (quantitative Erfassung eines Stoffes) und ist spezifisch für den zu analysierenden Stoff, die  $\rightarrow$ Matrix und das Verfahren.

#### Naßdeposition →Deposition

#### Ökosystem

Abgrenzbare funktionelle Einheiten, die als Wirkungsgefüge aus verschiedenen Organismenarten und unbelebten Bestandteilen aus deren Umwelt aufzufassen sind. Die Organismen stehen untereinander und mit den unbelebten Bedingungen des Lebensraumes durch allseitige Wechselwirkungen in enger Beziehung, so dass ein übergeordnetes Ganzes entsteht. Die verschiedenen Ökosysteme der Erde können miteinander in Kontakt treten und eine globales Ökosystem bilden. Die Ökosysteme werden nach ihren Merkmalen und ihrer Ausstattung bestimmten Ökosystemtypen zugeordnet. Sie besitzen eine gewisse Regenerationsfähigkeit; bei Versagen kann der Gesamtcharakter des Ökosystems verändert, Teile oder die Gesamtheit zerstört werden.

#### PAH-Profil

Verhältnis der einzelnen PAH-Konzentrationen untereinander (in der Regel normiert auf eine ausgewählte Komponente, z. B. Benzo(e)pyren)

#### Persistenz

Eigenschaft von Stoffen, sehr lange Zeiträume unverändert in der Umwelt zu verbleiben. Besonders die chlorierten Kohlenwasserstoffe zeichnen sich dadurch aus, dass sie in der natürlichen Umwelt sehr schwer abgebaut werden können. Halbwertszeiten von rund 10-120 Jahren konnten bei Temperaturen von 20°C im Boden nachgewiesen werden.

#### Perzentil →Box-Whisker-Diagramm

#### Pestizid

Schädlingsbekämpfungsmittel; <u>Algizid</u>: Pflanzenschutzmittel zur Tötung von Algen; <u>Fungizid</u>: Pflanzenschutzmittel zur Vernichtung von Pilzen (=Fungi, pl.); <u>Insektizid</u>: chemisches Mittel zur Insektenbekämpfung

#### Population

die Gesamtheit der Individuen einer Organismenart ("Spezies") in einem bestimmten Raum

#### Primärproduzent

Organismus der ersten Produktionsebene innerhalb von Organismengemeinschaften; bildet aus anorganischen Bausteinen unter Speicherung von Strahlungsenergie Körpermasse bzw. organisches energiehaltiges Material, das als Existenzgrundlage für andere Organismengruppen dient

#### Probenahmefläche

Gesamtheit oder Teil eines  $\rightarrow$ Gebietsausschnitts innerhalb eines  $\rightarrow$ Probenahmegebiets. Sie stellt die Bezugsfläche für eine bestimmte Probenart dar, innerhalb derer alle Entnahmestellen der Probenarten zufällig ausgewählt werden (Summe aller potentiellen Entnahmestellen einer Probenart in einem Probenahmegebiet).

#### Probenahmegebiet

Teil des Netzes derjenigen Gebiete, aus denen Proben für die Umweltprobenbank des Bundes als Vertreter eines Hauptökosystemtyps der Bundesrepublik Deutschland gewonnen werden.

#### Probenart

Probenarten sind Organismenarten (Mensch, Tier, Pflanze) oder Medien (z. B. Boden), die den Eignungskriterien für die Umweltprobenbank entsprechen. Von diesen Probenarten werden bestimmte  $\rightarrow$  Matrizes untersucht.

#### Qualitätssicherung (analytische)

Mehrstufiges Verfahren, das die Richtigkeit von Analysenergebnissen sicherstellen und damit die Vergleichbarkeit der Daten gewährleisten soll; dazu gehören u.a. die Verwendung von internen und externen Referenzmaterialien sowie die Teilnahme an Ringversuchen.

#### Resistenz

individuelle Widerstandsfähigkeit von Lebewesen gegenüber Umwelteinflüssen (Klima, Giftstoffe, Infektionen); Fähigkeit von Mikroorganismen oder Tumorzellen, unempfindlich gegenüber vorher wirksame Medikamente zu werden (durch Mutation, Übertragung von Erbgut durch Viren usw.)

#### Saprobiensystem

Ein →Bioindikatorsystem, das mit Hilfe von verschiedenen im Wasser lebenden Organismen (Bakterien, Algen, Insektenlarven, Kleinkrebse, Würmer u.a.) anhand ihres Vorkommens oder Nicht-Vorkommens sowie ihrer Häufigkeit zur Ermittlung der organischen Belastung eines Gewässers dient.

#### Sapropel

Faulschlamm; feinkörniges,  $\rightarrow$ limnisches Sediment, unter Sauerstoffabschluss biochemisch umgesetzte organische Reste in Gewässern, oft mit Metallsulfiden, daher meist grau bis tief schwarz und Geruch nach Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S).

#### Screening

Voruntersuchung zur Erstellung eines Probenahmedesigns für eine langfristige, kontinuierliche Probenahme. Hierbei wird eine vergleichsweise hohe Anzahl von Stichproben innerhalb der ausgewählten →Probenahmegebiete bzw. der →Gebietsausschnitte zur Festlegung der konkreten →Probenahmefläche erhoben. Das Screening dient (1) der Charakterisierung der Gebietsausschnitte hinsichtlich ihrer Homogenität in Bezug auf Umweltchemikalien und Nährstoffe; (2) der Abgrenzung von Teilflächen innerhalb der Gebietsausschnitte, die in sich durch eine relativ hohe Homogenität ökologischer und umweltchemischer Parameter gekennzeichnet sind; (3) der Festlegung der für die Routine notwendigen Stichprobenzahl und Probenahmefrequenz.

#### Signifikanz

Bedeutender, wahrer Unterschied zwischen den Mittelwerten bzw. →Medianen zweier Datenreihen; Die Prüfung auf signifikante (wahre, bedeutende) Unterschiede zwischen Datenreihen mit Hilfe mathematischer Funktionen wird als Test auf Signifikanz bezeichnet. Dazu werden zwei Hypothesen aufgestellt, erstens die Nullhypothese (H<sub>0</sub>=Annahme, dass kein Unterschied zwischen den Mittelwerten besteht) und zweitens eine Alternativhypothese (H<sub>1</sub>=Annahme, dass ein bedeutender Unterschied zwischen den Mittelwerten besteht). Das Ergebnis des Tests ist der p-Wert, der das Wahrscheinlichkeitsniveau für die Richtigkeit angibt. Ist p=0,05, so kann davon ausgegangen werden, dass die Alternativhypothese mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% richtig ist. Der Unterschied der Mittelwerte ist in diesem Fall signifikant. Ein p-Wert von 0,01 wird als hoch signifikant und einer von 0,001 als höchst signifikant bezeichnet.

#### Sorption

Adsorption: Anlagerung von Gasen oder gelösten Stoffen an die Oberfläche eines anderen Stoffes (physikalisch); <u>Resorption:</u> Fähigkeit von Organismen, fremde Stoffe (Schadstoffe, Staub, Nahrungskette) in die körpereigenen Flüssigkeiten aufzunehmen. Bei Pflanzen erfolgt die Resorption meist über Wurzel oder Blatt, bei Tieren und Menschen über die Haut, Lunge und Magen-Darm-Trakt.

#### Speziation (chemische)

Bestimmung der Zustands- und Bindungsform eines Elements: Wertigkeit, kovalente Bindung zu organischen Resten bzw. ionische Bindung an Gegenionen sowie Komplexbildungen und Fixierung an Grenzflächen

#### Sprungschicht (→Metalimnion)

#### Spurenelement

Mikronährstoff; Nährstoff der nur in sehr geringen Mengen benötigt wird (z. B. Mangan, Bor, Cobalt); Pflanzen und Tiere sind auf verschiedene Spurenelemente angewiesen; z. B. brauchen Kieselalgen Silicium und Braunalgen Jod

#### Stagnation (SCHWOERBEL, 1993)

Energetischer Stabilitätszustand horizontal übereinander geschichteter, meist in der Temperatur unterschiedlicher Wassermassen eines Sees. Durch Wind- und Luftdruckeinwirkungen können die horizontalen Schichten schräg gestellt werden und pendeln, bleiben aber als solche erhalten. Die Stagnation wird von einer  $\rightarrow$ Zirkulation abgelöst.

#### Standardabweichung

Die Standardabweichung ist die Quadratwurzel aus der Varianz. Die Varianz ist die Summe der Abweichungsquadrate aller Messwerte einer Verteilung von ihrem arithmetischen Mittel, dividiert durch die um eins verminderte Anzahl der Messungen.

#### Standardarbeitsanweisung/SOP

SOP=Standard Operating Procedure; "Verfahrensrichtlinien für Probenahme, Transport, Aufarbeitung, Lagerung und chemische Charakterisierung von Umwelt- und Human-Organproben der Umweltprobenbank des Bundes". Die SOPs wurden als Loseblattsammlung 1996 durch das Umweltbundesamt veröffentlicht.

#### Substrat

Art des Untergrundes, den ein Lebewesen bevorzugt, z. B. bevorzugen Miesmuscheln Hartsubstrat

#### Toxisch, Toxizität

Giftigkeit eines Stoffes; Man unterscheidet zwischen akuter (Wirkung, die nach einmaliger oder kurzzeitiger →Exposition auftritt), subakuter bzw. subchronischer (Wirkung, die nach Exposition über eine begrenzten Zeitraum von z. B. 1-3 Monaten auftritt) und chronischer Toxiziät (Giftwirkung tritt nach Expositionsdauer von über sechs Monaten auf); <u>neurotoxisch</u>: Stoffe, die giftig auf das Nervensystem wirken; <u>genotoxisch</u>: Substanzen oder Umwelteinflüsse, die verändernd auf das genetische Erbmaterial der Zellen einwirken; <u>immunotoxisch</u>: Substanzen, die schädlich auf das Abwehrsystem (Immunsystem) wirken

#### Transekt

Nach bestimmten Kriterien festgelegter Ausschnitt aus der Landschaft oder einem Probenahmegebiet

#### $Trockendepositon \rightarrow Deposition$

#### Trockengewicht

Bezugsgröße für Schadstoffgehalt, auf die Trockensubstanz (TS) bezogen

#### Trophieebene

umfasst alle Organismen einer trophischen (=Nahrungs-) Funktionsgruppe in einem  $\rightarrow$ Ökosystem; aufeinanderfolgende Trophieebenen ( $\rightarrow$ Primärproduzenten,  $\rightarrow$ Konsumenten 1. Ordnung,  $\rightarrow$ Konsumenten 2. Ordnung) können schematisch in der Nahrungspyramide dargestellt werden

#### Ubiquitär

Weltweit verbreitet; bei Schadstoffen ist auch das Vorkommen in praktisch allen Umweltmedien und - kompartimenten gemeint

#### Varianz →Standardabweichung

#### Variationskoeffizient/Variabilitätskoeffizient

Streuwert in Prozenten des arithmetischen Mittels. (Berechnung: Standardabweichung x 100 dividiert durch arithmetischen Mittelwert); kurz: Variabilität

#### Warve

Jahresschicht der Sedimentation in einem See oder im Meer. Warven umfassen mehrere, unterscheidbare Teilschichten unterschiedlicher pedologischer und chemischer Zusammensetzung. Sie können unter bestimmten Bedingungen zur Altersdatierung der Sedimente verwendet werden.

#### Wassereinzugsgebiet

Klar abgrenzbare geographische Einheit der Landschaft, die eine Quantifizierung von Materialtransport und -umwandlung ermöglicht (Ein- und Austrag). Wassereinzugsgebiete werden u.a. als Gebietsausschnitte für die Probenahmen der Umweltprobenbank des Bundes zugrundegelegt.

#### Zertifizierung

a) Verfahren zur Ermittlung von Stoffgehalten in Referenzmaterialien (Vergleichsmaterialien) durch eine staatlich bzw. international anerkannte Einrichtung;

b) Nachweis der Übereinstimmung des →Qualitätssicherungssystems eines Labors in Organisation und Ablaufsteuerung (Konformitätsfeststellung) mit den Vorgaben einer Norm

#### Zirkulation (SCHWOERBEL, 1993)

Großräumige Umwälzung der Wassermasse eines Sees von der Oberfläche zur Tiefe bei Temperaturgleichheit durch den Wind als Antriebsenergie

## 9. Danksagung

Wir danken insbesondere den vier studentischen Mitarbeiterinnen Muna Al-Samir, Jeannette Rümmler, Anja Löhe und Anne Seebach und den Laborantinnen Kathleen Müller, Elke Weiß, Barbara Alberts und Silke Meier, sowie dem Laborant Joachim Bartels, die mit vielen hervorragenden Ideen und entschlossener Tatkraft zum Erfolg des Projektes beigetragen haben.

Wir danken ebenso Hr. Prof. Dr. Appleby (Universität Liverpool, UK), Hr. Prof. Dr. Mangini und Clemens Woda (Universität Heidelberg) für die Durchführung der Datierungen, Hr. Dr. Denner (Fachbereich Physik, FU Berlin) für die Beratung bei Konzeption und Bau der Stickstoffgefrierlanze, Dr. Hans-Peter Röper (FU Berlin) für die Durchführung der Röntgendiffraktometrie, Hr. Stenzel und Hr. Dr. Pracejus für die Bedienung des Rasterelektronenmikroskopes, Manuela Burmeister für die Bestimmung der Seltenen Erdelemente, Fr. Eichhorst für die Kohlenstoffbestimmung, Dietrich Lange und allen anderen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Prof. Pekdeger und des Fachbereiches Geowissenschaften der FU Berlin, die fragend, beratend oder praktisch zum Projekt beigetragen haben.

Weiterhin sind wir folgenden Personen, Firmen und Institutionen aufgrund Ihrer freundlichen Unterstützung und Beratung des Projektes zu besonderem Dank verpflichtet:

Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz (Dr. Evelyn Claus, Hr. Dr. Peter Heininger, Prof. Dr. Wolfgang Manz, Dr. Martin Keller, Hr. Walter Rätz und Herr Gerd Henke); FhG-IME, Schmallenberg (Fr. Lämmerhirt, Dr. Werner Kördel, Dr. Heinz Rüdel, Karl-Heinz Weinfurthner); Firma Pajong & Müller Umwelttechnik, Berlin; Firma Björn Boes Metallbau, Berlin; Hr. Thielsen, Belau, Hr. Weiss, Weil am Rhein; Landesumweltamt Nordrheinwestfalen (Hr. Gerke, Hr. Willemsen); Senatsverwaltung für Stadtentwicklung Berlin (Fr. Olbricht); Strom- und Hafenbau Hamburg (Dr. Vera Maaß und Rolf Lüschow); Umweltbehörde Hamburg (Hr. Dr. Blohm); Universität Trier, FB Biogeographie (insbesondere PD Martin Paulus, PD Roland Klein, Bernd Fontaine); WSA Berlin; WSA Bingen (Hr. Braunroth, Hr. Schmidt und die Besatzung der "Rheinperle"); WSA Duisburg-Rhein (Hr. Beckert, Hr. Burbaum und die Besatzung des VSS "Grieth"); WSA Freiburg (Hr. Ströhlein, Hr. Rosenbaum und Besatzung der "Drohn"); WSA Saarbrücken (Hr. Weber, Hr. Schmitt, Fr. Lergon, Hr. Lergon, Hr. Krämer, Hr. Maurer)