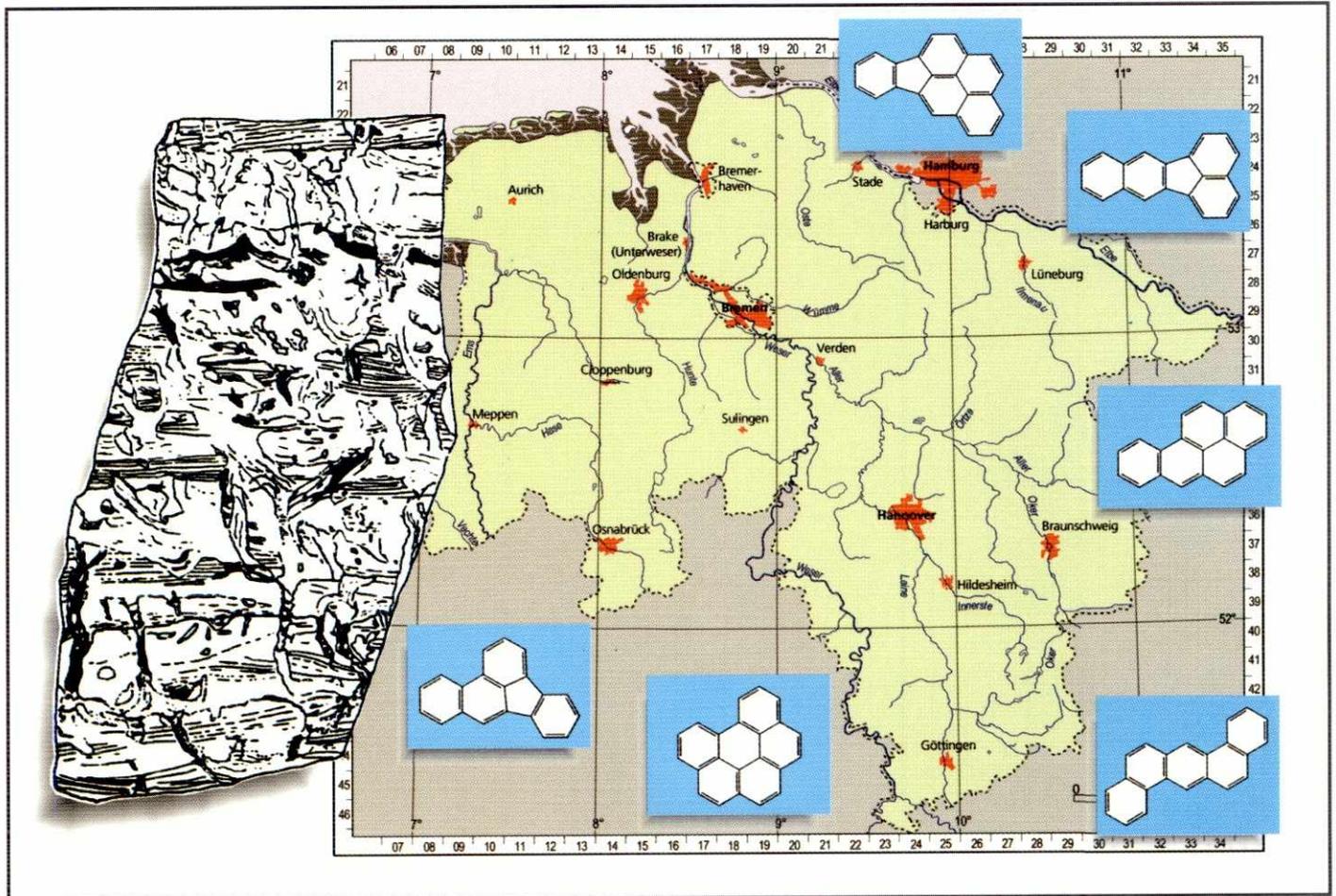




Niedersächsisches
Landesamt für
Ökologie



Guido Pelzer, Dieter Steffen und Günter Lach

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in Schwebstoffen und Sedimenten niedersächsischer Fließgewässer (1995 – 2000)



Niedersächsisches
Landesamt für
Ökologie

Guido Pelzer, Dieter Steffen und Günter Lach

**Polycyclische aromatische
Kohlenwasserstoffe in
Schwebstoffen und Sedimenten
niedersächsischer Fließgewässer
(1995 – 2000)**

Herausgeber:
Niedersächsisches Landesamt für Ökologie
Abt. 3: Wasserwirtschaft, Gewässerschutz
An der Scharlake 39
31135 Hildesheim

Hauptautor:
Dr. Guido Pelzer
Dr. Pelzer und Partner
Partnerschaft Diesing, Kumm, Dres. Pelzer, Strackenbrock-Gehrke, Türk
Beratende Ingenieure, Geologen, Geoökologen
Geologie, Umweltschutz, Bauwesen, Wasser- und Abfallwirtschaft
Lilly-Reich-Straße 5
31137 Hildesheim
E-Mail: Dr.Pelzer-und-Partner@t-online.de

Coautoren:
Dr. Dieter Steffen
Niedersächsisches Landesamt für Ökologie
An der Scharlake 39
31135 Hildesheim
E-Mail: dieter.steffen@nloe.niedersachsen.de

Dr. Günter Lach
Dr. Specht & Partner Chemische Laboratorien GmbH
Großmoorbogen 25
21079 Hamburg
E-Mail: Guenter.Lach@labor-specht.de

Titelseite: Gestaltung Peter Schader
Sedimentschicht, Abfolge von Besiedlungsphasen (Guido Pelzer)

1. Auflage: 2003, 750 Stück
ISSN: 1434 - 2499

Schutzgebühr: 7,50 € zuzügl. Versandkostenpauschale z. Z. 2,50 €

Bezug:
Niedersächsisches Landesamt für Ökologie
An der Scharlake 39
31135 Hildesheim
E-Mail: heinrich.klaholt@nloe.niedersachsen.de
<http://www.nloe.de>

Gedruckt auf 100 % Recyclingpapier

Verzeichnis der bisher erschienenen Hefte s. S. 31

Inhaltsverzeichnis

	Kurzfassung / Abstract	4
	Zusammenfassung / Summary	4
1	Einführung	7
2	Stoffeigenschaften und -quellen	8
	Physicochemie.....	8
	Typische Quellen und Spektren.....	9
3	Methodik	10
3.1	Probenahme.....	10
3.1.1	Sedimente.....	10
3.1.2	Schwebstoffe.....	10
	Durchlaufzentrifuge.....	10
	Absetzbecken.....	10
3.2	PAK-Analytik.....	11
	Parameterliste.....	11
	Chemikalien und Geräte.....	11
	Durchführung.....	11
4	Schwebstoffe	12
4.1	Farge/Weser.....	12
4.2	Verden/Aller.....	15
4.3	Herbrum/Ems.....	16
4.4	Drakenburg/Weser.....	17
4.5	Hemeln/Weser.....	18
4.6	Vergleich der Frachten Verden und Drakenburg.....	18
4.7	Bewertung der Schwebstoffuntersuchungen.....	20
5	Sedimente	22
5.1	Hoch belastete Sedimente.....	22
5.2	Zuordnung von PAK-Spektren.....	24
5.3	Regionale Betrachtungen.....	26
5.4	Bewertung der PAK-Belastung von Sedimenten.....	27
5.5	Zusammenfassende Bewertung der Sedimentuntersuchungen.....	28
6	Literatur	30
	Anhang / CD-Dokumentation (84 Seiten)	
	2.1 – 2.6 Ausgangsdaten, Typisierung, Normierung, Spektren und Dendogramme der PAK	
	4.0 – 4.5.1 Schwebstoffe	
	5.0 – 5.14 Sedimente	

Kurzfassung

Die Ergebnisse der vom Niedersächsischen Landesamt für Ökologie in den Jahren 1995 bis 2000 an Fließgewässern durchgeführten Sediment- und Schwebstoffuntersuchungen auf polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) werden vorgestellt. Die Schwebstoffproben wurden sowohl mittels stationärer Durchlaufzentrifugen, als auch Absetzbecken gewonnen. Die PAK-Belastung der Schwebstoffe weist im Mittel nur geringe Schwankungen auf. Die PAK-Muster sind mit denen von quasi unbelasteten Flächen und Böden vergleichbar. Sie belegen im Wesentlichen den ubiquitären Eintrag von Ruß, insbesondere während des Winters. Eine Korrelation der PAK-Gehalte mit Feinkornanteil oder TOC ist nicht gegeben. Die jährliche partikulär gebundene PAK-Fracht der Weser in Richtung Bremen (Unterweser) betrug etwa 590 kg. Die Beprobung mittels Durchlaufzentrifuge hat sich gegenüber der von Absetzbecken als überlegen erwiesen und erlaubt weitreichende Bilanzierungen.

Die Auswertung von 558 Sedimentanalysen ergab lediglich für etwa 3 % der Proben ökotoxikologisch wirksame PAK-Konzentrationen. Auch hier liegt keine Korrelation mit Feinkornanteil oder TOC vor. Die Sedimentuntersuchungen stellen ein relativ günstiges Instrument für flächendeckendes Langzeitmonitoring dar.

Schlüsselworte: Fließgewässer, Niedersachsen, PAK, Sedimente, Schwebstoffe, Durchlaufzentrifuge, Frachten, PAK-Muster

Abstract

The paper presents the results of analyses of sediment and suspended matter samples carried out by the Lower Saxony State Agency for Ecology between 1995 and 2000. The samples were analysed for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) using both stationary continuous-flow centrifuges and settling tanks. The PAH contamination of the suspended matter was relatively constant. The PAH patterns displayed by the samples were comparable with those of quasi uncontaminated areas and soils. This observation provides a general confirmation of the ubiquitous nature of soot dissemination, particularly during the winter. No correlation between the PAH content of the samples in their entirety and analyses of fine grain fractions or TOC was found. The yearly particulate PAH freight of the river Weser being transported in the direction of Bremen (in the lower reaches) was about 590 kg. The sampling by means of continuous-flow centrifuges proved to be more successful than by means of settling tanks and allowed for a wide-ranging comparative assessment.

558 sediment samples were analysed and of these only about 3% revealed an ecotoxicologically relevant PAH concentration. Here too no correlation between the fine grain fraction or TOC was established. The sediment analyses have proved to provide a relatively successful instrument for long-term, extensive monitoring.

Keywords: flowing waters, Lower Saxony, PAH, sediment, suspended matter, continuous-flow centrifuge, freight, PAH pattern

Zusammenfassung

In den Jahren 1995 bis 2000 sind vom Niedersächsischen Landesamt für Ökologie (NLO) Sediment- und Schwebstoffproben an ausgesuchten Messstellen niedersächsischer Fließgewässer entnommen und vom Handels- und Umweltschutzzaboratorium Dr. Wiertz - Dipl. Chem. Eggert - Dr. Jörissen (WEJ) auf PAK untersucht worden. Zur Gewinnung der Schwebstoffproben wurden sowohl stationäre Durchlaufzentrifugen als auch Absetzbecken verwendet. Aus den Untersuchungsergebnissen dieser Arbeit lassen sich die folgend aufgeführten wichtigsten Schlüsse zusammenfassen.

Hinsichtlich der Schwebstoffuntersuchungen hat sich gezeigt, dass

- die Belastung mit PAK im Vergleich zu den langjährigen Mitteln nur geringen Konzentrationsschwankungen unterworfen ist
- die PAK-Muster, die überwiegend mit denen von unbelasteten bzw. nur durch Hintergrundbelastung geprägten Wohngebieten, Wiesen und Böden sowie Ruß vergleichbar sind, ebenfalls nur geringe Schwankungen aufweisen
- die PAK-Konzentrationen im Wesentlichen auf den ubiquitären Eintrag von Ruß zurückzuführen sind
- die PAK-Konzentrationen im Winter überwiegend höher als im Sommer sind, was auf den Einfluss der intensiveren Heizung von Wohn-/Betriebsräumen

während der kalten Jahreszeit und den damit verbundenen erhöhten Emissionen zurückzuführen ist

- keine signifikante Korrelation der PAK-Gehalte zum Feinkornanteil und TOC abzuleiten war.

Da an den beiden Messstationen Verden/Aller und Drakenburg/Weser zur Schwebstoffprobenahme Durchlaufzentrifugen verwendet wurden, war hier auch die Errechnung von Frachten und die Bilanzierung in Abhängigkeit von den jeweiligen Einzugsgebieten möglich. Es zeigte sich, dass

- die partikulär gebundene PAK-Fracht in Drakenburg im Mittel (von 1999 und 2000) 430 kg/a und in Verden 160 kg/a betrug, so dass in diesem Zeitraum eine jährliche PAK-Fracht von insgesamt etwa 590 kg/a Richtung Unterweser (Bremen) transportiert wurde
- die PAK-Belastung – auf das Einzugsgebiet normiert, um die unterschiedlichen Einzugsgebietsgrößen zu berücksichtigen – in Drakenburg von im Mittel 19,6 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{a}$ etwa doppelt so hoch wie in Verden war (10,3 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{a}$)
- aufgrund einer orientierend durchgeführten Bilanzierung von Depositionseintrag und normierter PAK-Belastung davon auszugehen ist, dass etwa lediglich 1/10 der Depositionsemissionen im Gewässer ankommen.

Die Auswertung von insgesamt 558 Sedimentuntersuchungsbefunden hat ergeben, dass

- die PAK-Muster eine große Übereinstimmung mit denen der Schwebstoffe aufweisen
- bei einer Bewertung von Benz(a)pyren und Fluoranthen nach den Orientierungskriterien des Instituts für Umweltchemie Bremen etwa jeweils die Hälfte aller untersuchten Proben als »ökotoxikologisch unbedenklich« (Klasse 1) bzw. »ökotoxikologische Wirkungen möglich« (Klasse 2) einzustufen war, während lediglich etwa 3 % der Proben der Klasse 3 (»ökotoxikologische Wirkung zu erwarten«) zugeordnet werden mussten
- keine signifikante Korrelation der PAK-Gehalte zum Feinkornanteil und TOC abzuleiten war.

Es stellt sich die Frage, welche Schlüsse für künftige zu konzipierende PAK-Monitoringprogramme aus den Untersuchungen dieser Arbeit gezogen werden können. Da die betrachteten PAK innerhalb des aquatischen Systems praktisch vollständig partikulär gebunden vorliegen, ist eine Untersuchung der Feststoffe gegenüber der in der Wasserphase von Vorteil.

Schwebstoffuntersuchungen haben den Vorteil, dass neben einer Bewertung der Befunde eine zeitliche und dadurch abflussbezogene Zuordnung der Befunde möglich ist. Dabei hat sich gezeigt, dass die Probenahme mittels Durchlaufzentrifugen gegenüber der von Absetzbecken deutlich überlegen ist. Die quasi quantitative Auftrennung bei den Zentrifugen hat den Vorteil, dass hier Frachten formuliert werden können, die für eine detaillierte Bilanzierung (z. B. Verhältnis von Deposition zu Normierung der Frachten über das Einzugsgebiet) von großer Wichtigkeit sind. Der Nachteil beim Einsatz von Zentrifugen besteht darin, dass der finanzielle und personelle Aufwand relativ groß ist. Es wäre somit empfehlenswert, sie zumindest an strategisch wichtigen Stellen der größeren Gewässer einzusetzen, wie bereits in Drakenburg/Weser und Aller/Verden praktiziert. Zudem könnten die Anforderungen, die innerhalb der OSPAR-Untersuchungen (Stoffeinträge in die Nordsee) zu erwarten sind, methodisch einwandfrei erfüllt werden.

Das Instrument der Sedimentuntersuchungen lässt – im Gegensatz zu den Schwebstoffen – eine konkrete

Zuordnung zum Alter der entnommenen Proben nicht zu. Dafür haben Sedimentuntersuchungen den Vorteil, dass die Probenahme ohne einen allzu großen technischen Aufwand praktisch flächendeckend durchgeführt werden kann. Regionale Belastungsschwerpunkte können somit relativ problemlos erfasst werden. Es ist allerdings wichtig, hinsichtlich eines Monitorings, bei dem auch auf den Trend eingegangen werden soll, bei der Probenahme sorgfältigst darauf zu achten, rezente Sedimente (aus den obersten Sedimentschichten) zu entnehmen. Zudem muss bedacht werden, dass im Sediment bestimmte Organismen leben (wie z. B. Makrozoobenthos), so dass die im Sediment enthaltenen Schadstoffe einen unmittelbaren Einfluss auf diese Organismen haben können. Insofern ist auch aus diesen Gründen eine Untersuchung des Sediments auf seinen Schadstoffgehalt durchaus geboten.

Von weiterem Interesse ist die Frage, ob es sinnvoll ist, die Gesamtsedimentprobe – wie im vorliegenden Fall – oder eine bestimmte (Feinkorn-)Fraktion zu analysieren. Diese Arbeit gibt Hinweise darauf, dass nicht unbedingt der < 20 µm-Feinkornfraktionsanteil an der Gesamtprobe dominierend für die PAK-Belastung in der Gesamtprobe ist. Es scheint vielmehr so zu sein, dass der sogen. Korngrösseneffekt – wie bei den Schwermetallen beobachtet – bei den PAK eine eher untergeordnete Rolle spielt. Es ist durchaus denkbar, dass vielmehr unmittelbar im Sediment enthaltene Restpartikel von z. B. Asphalt, Teeranstrichen, behandelten Bauhölzern, wie sie in Schleusen, Häfen, Brücken, bestimmten Wasserbauwerken und zur Uferbefestigung verwendet werden, eine relevante Belastung darstellen. Eine PAK-Untersuchung in der < 20 µm-Feinkornfraktion könnte somit unter diesen geschilderten Bedingungen – im Gegensatz zu den Schwermetallen – eine geringere PAK-Belastung anzeigen, als bei einer Untersuchung in der Gesamtprobe, die diese o. a. PAK-haltigen Restpartikel enthält. Hier sind durch gezielte Beprobungen noch einige Wissenslücken zu schließen.

Zudem hat sich die Auswertung mit Hilfe von Clusteranalysen bewährt. Der Vergleich mit bestimmten, für gewisse Branchen/Bereiche spezifischen PAK-Spektren hat u. a. in einigen Fällen Hinweise auf evtl. in Frage kommende Emittenten gegeben.

Summary

From 1995 to 2000 the Lower Saxony State Agency for Ecology (Niedersächsisches Landesamt für Ökologie (NLÖ)) carried out a sampling programme involving sediment and suspended matter samples from selected measurement sites on rivers in Lower Saxony. The samples were analysed for PAH content at the Handels- und Umweltschuttlaboratorium Dr. Wiertz - Dipl. Chem. Eggert - Dr. Jörissen (WEJ). The suspended matter samples were obtained both by means of stationary continuous-flow centrifuges as well as settling tanks. The most important conclusions resulting from these investigations were as follows:

The analysis of the suspended matter samples revealed that

- the PAH contamination shows little variation from the long-term mean

- the PAH patterns, which are comparable with those from uncontaminated areas or from sites with low background concentrations such as residential areas, meadows, soils as well as those from soot samples, also show only small variations from the mean
- the PAH concentrations are mainly due to the ubiquitous dissemination of soot
- the PAH concentrations are generally higher in winter than in summer, which may be attributed to the influence of more intensive heating in living and working areas with consequently higher emissions
- there is no significant correlation between PAH content for entire samples and fine grain fractions or TOC.

At the measurement sites Verden on the river Aller and Drakenburg on the river Weser continuous-flow centrifuges were used to obtain suspended matter samples. By this means it was possible to measure freight loads and to perform comparative assessment in respect of the respective catchment areas. It could be shown that

- the particulate PAH freight averaged 430 kg/a in 1999 and 2000 in Drakenburg and 160 kg/a in Verden. This indicates a yearly PAH freight over this period of about 590 kg/a being transported into the lower reaches of the Weser (towards Bremen).
- the PAH contamination calculated in relation to the catchment area was approximately twice as high in Drakenburg (mean value 19.6 µg/m²a) as in Verden (10.3 µg/m²a)
- on the basis of a comparison between deposition loads, which was carried out as a supporting investigation, and the PAH contamination normed according to catchment area, it appears that only about one tenth of the deposition emissions make their way into the rivers.

The evaluation of a total of 558 sediment sample analyses revealed that

- the PAH patterns show a marked correspondence with those for suspended matter
- according to the orientation guidelines for Benz(a)pyren and fluoranthene issued by the Institute for Environmental Chemistry in Bremen, approximately half of the all the samples could be classified as »ecotoxicologically harmless« (class 1), approximately the same number belonged to the class 2 »ecotoxicological effects possible« and only about 3% of the samples were to be classified as »likely to cause ecotoxicological effects« (class 3)
- there is no significant correlation between PAH content for entire samples and fine grain fractions or TOC.

The question arises as to what conclusions are to be drawn for future PAH monitoring programmes on the basis of the results of these investigations. As the PAH under consideration within the aquatic system are to be found almost entirely in association with particulate matter, it is of advantage to investigate the solid matter fractions rather than the aqueous phase. Investigations of suspended matter have the advantage that in addition to the basic analysis of the samples it is possible to obtain a temporal correlation of the results and therefore a correlation with flow quantities is possible. Sampling by means of continuous-flow centrifuges proved to be considerably more valuable than sampling by means of settling tanks. The quasi quantitative separation which

takes place in the centrifuge means that it is possible to calculate freight loads, which in turn enables a detailed comparative assessment to be performed, for instance an assessment of the relationship between deposition loads and the measured freight within the catchment area. The disadvantages of the centrifuge method are the high costs and demands on manpower. Thus it is to be recommended that it be implemented at least at strategically important sites on the larger rivers, as was the case at Drakenburg on the river Weser and Verden on the river Aller. The centrifuge method also satisfies the demands specified in the OSPAR investigations (which concern substance input into the North Sea).

In the case of sediment analyses it is not possible to obtain concrete data concerning the age of individual samples - in contrast to suspended matter samples. On the other hand sediment analyses have the advantage that they can be performed practically anywhere without undue expenditure of resources. Thus it is possible to pinpoint regional contamination hot spots. However, with a view to conducting a monitoring programme designed to detect trends, it is important to make every effort to obtain recent sediments, i.e. samples from the upper sediment layers. Another factor to bear in mind is that sediments provide a habitat for certain organisms such as the macrozoobenthos: it is to be expected that contaminants in sediments may have a direct effect on such organisms, so that an assessment of the contaminant content of sediments is to be recommended.

Another aspect on which the investigations shed some light is the question as to whether it is better to analyse the sediment sample in its entirety, as was the case here, or a particular fine grain fraction. Apparently the < 20 µm fine grain fraction is not necessarily the decisive factor for the PAH contamination. On the contrary, the grain size effect observed in the case of heavy metal contamination appears to play rather an unimportant role as far as the PAH are concerned. It seems more likely that traces of building materials such as asphalt, tar coatings and treated timber which are used for constructing weirs, docks, bridges, reinforcement structures etc. represent a significant source of contamination. Therefore an analysis of PAH limited to the < 20 µm fine grain fraction could suggest a lower PAH contamination than an analysis of the total sample including those particles with high concentrations of PAH. In this respect there is scope for further specific investigations to clarify these points.

Furthermore, the evaluation on the basis of cluster analyses has proved to be effective. The comparison of certain PAH spectra corresponding to specific industrial or other areas enabled conclusions to be drawn in some cases regarding possible pollutant sources.

1 Einführung

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) stellen eine der am weitesten verbreiteten organischen Schadstoffgruppen dar. Sie entstehen immer dort, wo unvollständige Verbrennung von organischer Substanz erfolgt und kommen daher auch unter natürlichen Bedingungen vor. Die anthropogen bedingte PAK-Emission begann mit der Nutzung des Feuers und nahm schließlich mit der Industrialisierung sprunghaft zu. Durch die menschlichen Aktivitäten ist es inzwischen zu einer global messbaren Verteilung dieser Schadstoffe gekommen. Damit besteht auch die Gefahr der verstärkten Einwirkung auf die Biosphäre und der Akkumulation in Nahrungsketten.

Die Stoffgruppe der PAK umfasst mehrere hundert verschiedene Einzelsubstanzen, von denen in der Regel nur ein Bruchteil durch die Routineanalytik erfasst wird. Zumindest für einen Teil der PAK sind kanzerogene und mutagene, teilweise auch östrogene Wirkungen beschrieben.

Die Analytik der PAK beschränkte sich in den achtziger Jahren häufig noch auf die in der Trinkwasserverordnung genannten sechs Einzelstoffe: Fluoranthen, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(a)pyren, Benzo(ghi)perylen und Indeno(1,2,3-cd)pyren. Seit den neunziger Jahren folgte man dem Beispiel der US-amerikanischen Environmental Protection Agency (EPA) und erfasst standardmäßig sechzehn PAK. Es handelt sich um die am häufigsten in Steinkohlenteer auftretenden PAK. Auf diese Konvention beziehen sich derzeit nahezu alle Vergleichsmessungen und Formulierungen von Grenzwerten. Als wichtigste Einzelsubstanzen werden außerdem Benzo(a)pyren, wegen seines hohen krebserregenden Potentials, sowie Naphthalin aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit in vielen Fällen einer gesonderten Betrachtung unterzogen (vgl. BBodSchV 1999).

Unter natürlichen Bedingungen werden PAK durch Waldbrände und Vulkane in die Atmosphäre emittiert. Gleichzeitig entstehen PAK beim Abbau organischer Substanz, im Verlauf der Torf- und Kohlenentstehung sowie der Bildung von Erdöl im Zuge der Inkohlungsprozesse. Vor allem Kohlen und je nach Genese auch Rohöle, enthalten daher nennenswerte PAK-Anteile. Als geogene Quelle von PAK werden außerdem Vulkanausbrüche genannt. Auch sind Minerale beschrieben, in denen PAK vorkommen (BLUMER 1975 in ROTHER & FRIESE 2001).

Die wichtigsten anthropogenen Quellen für PAK sind Industrien der Kohle- und Rohölverarbeitung wie Verkokung, Verschwelung und Vergasung sowie Raffination. Hinzu kommen vor allem Emissionen aus der Stahl- und Aluminiumschmelze, der Energiegewinnung im Bereich von Kraftwerken, aber auch durch Hausbrand. Besonders in der Vergangenheit waren auch gezielte Brände auf landwirtschaftlichen Flächen von Bedeutung. Dagegen sind die PAK-Freisetzung über den Verkehr, insbesondere von Kraftfahrzeugen, nach wie vor relevant. Neben der Emission über den Luftpfad findet auch eine Verteilung der PAK durch Teer und Teerölprodukte statt, die auch Böden und Grundwasser betrifft. Es sei außerdem daran erinnert, dass noch zahlreiche Asphaltdecken von Straßen Teer bzw. PAK enthalten, da Teer bis 1980 im Straßenbau eingesetzt

wurde (NIEDERSÄCHSISCHES LANDESAMT FÜR ÖKOLOGIE 1994).

Eine Folge des zweiten Weltkrieges sind PAK-belastete Trümmerschuttböden in zahlreichen Großstädten (WEBER 1997). Die PAK sind hier insbesondere durch die Brände (Ruß) entstanden.

Einige PAK wie Naphthalin, aber auch Acenaphthen, Anthracen, Phenanthren, Fluoranthen und Pyren, werden gezielt als Ausgangsstoffe z. B. für die Herstellung von Pharmazeutika, Farbstoffen oder Herbiziden hergestellt. Seit Jahrzehnten wird Ruß z. B. auch in der Reifenindustrie als Färbemittel eingesetzt.

Der Mensch nimmt PAK im Wesentlichen über die Atemwege aber auch über die Nahrung auf. Quellen sind Abgase, Stäube, das Rauchen sowie z. B. geräucherter oder gegrillter Lebensmittel.

Die Hydrosphäre und Geosphäre sind von den PAK-Emissionen vor allem durch den Eintrag über die Atmosphäre betroffen. Er erfolgt aufgrund der geringen Flüchtigkeit der PAK über Staub oder Niederschläge. Eine Ausnahme bilden die Einträge von Teerölen über Imprägnierungen und Anstriche, insbesondere von Hölzern, sowie durch kontaminierte Standorte oder Altablagerungen.

Der Eintrag der PAK in die Gewässer erfolgt diffus durch den Oberflächenzufluss sowie durch die Einleitungen gereinigter Abwässer über Kläranlagen, aber in Einzelfällen auch über Direktleitungen.

Innerhalb der Gewässer können vor allem niedere aquatische Organismen wie z. B. Algen, Würmer und Weichtiere PAK akkumulieren. Die Aufnahme kann über das Wasser und seine Schwebstoffe, das Sediment und die Nahrung erfolgen. Bei höheren Organismen werden dagegen PAK eher metabolisiert, so dass keine gravierende Anreicherung stattfindet.

Vor dem Hintergrund der ubiquitären Verteilung der PAK gewinnt die Erfassung der Belastung der Fließgewässer und der mit ihnen erfolgenden Stoffströme an Bedeutung. Bestimmte Ablagerungsbereiche innerhalb des fluvialen Systems können außerdem als bevorzugte Senken für die PAK fungieren. Das Niedersächsische Landesamt für Ökologie (NLÖ) führt daher seit 1995 Sedimentuntersuchungen auf PAK an niedersächsischen Fließgewässern durch. An einzelnen Messstellen erfolgt zudem auch die Erfassung der PAK-Konzentrationen der Schwebstoffe. Die Untersuchungen erfolgten in Zusammenarbeit mit dem Handels- und Umweltschuttlaboratorium Dr. Wiertz – Dipl.Chem. Eggert – Dr. Jörisen GmbH (WEJ). Die Wichtigkeit von PAK-Untersuchungen im aquatischen System wird auch dadurch verdeutlicht, dass die PAK 2001 als prioritäre Stoffe (EU-WRRRL 2001) in die EU-Wasserrahmenrichtlinie (EU-WRRRL 2000) übernommen wurden.

In dieser Arbeit werden die Ergebnisse der Schwebstoff- und Sedimentuntersuchungen aus den Jahren 1995 bis 2000 vorgestellt und bewertet. Es stellte sich vor allem die Frage, inwieweit aufgrund des Monitorings Rückschlüsse auf konkrete Eintragsquellen möglich sind, so dass eventuell gezielte Eingriffe zur Emissionsminderung möglich werden. Daneben ist aber auch die generelle Tendenz in der Entwicklung der PAK-Frachten, also der Einträge in die Nordsee von Interesse.

2 Stoffeigenschaften und -quellen

Physicochemie

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe sind solche Verbindungen, die aus mindestens zwei und mehr kondensierten Benzolringen bestehen. Von den mehr als dreihundert polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen werden in der Regel nur eine Auswahl von Einzelstoffen untersucht. Die vorliegenden Untersuchungen umfassten neben den von der Trinkwasserverordnung und der amerikanischen EPA genannten PAK das Benzo(e)pyren und die zweikernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe Naphthalin, 1-Methyl- und 2-Methylnaphthalin, also insgesamt 19 Stoffe (Tab. 1).

Die PAK besitzen Schmelzpunkte zwischen -22 und 266°C und ihre Siedepunkte liegen zwischen 218 und 536°C. Grundsätzlich sind PAK daher als schwer flüchtig zu bezeichnen. Den höchsten Dampfdruck weisen die Naphthaline sowie Acenaphthylen und Acenaphthen mit Werten von wenigen Pascal auf. Wie Tabelle 1 zeigt, ist auch die Wasserlöslichkeit bei den Naphthalinen am höchsten. Auch Acenaphthen, Acenaphthylen sowie Fluoren und Phenanthren sind noch vergleichsweise mobil. Die Dichte der betrachteten PAK liegt etwa zwischen Werten um 0,9 und 1,3. Aus diesem Grund können bestimmte Teeröle z. B. an der Sohle von Grundwasserleitern Schwerphasen bilden.

Die Sorptionsfähigkeit der PAK ist generell sehr hoch und wird durch entsprechende K_{oc} -Werte für Boden und Sediment belegt. Löslichkeit und Mobilität nehmen mit zunehmender Zahl der aromatischen Ringe ab, während die Sorbierbarkeit zunimmt. Gleichzeitig ist auch eine Abnahme der biologischen Abbaubarkeit zu beobachten.

Anhand der in der Tabelle 1 zusammengetragenen physico-chemischen Parameter wurde mit Hilfe einer Clusteranalyse eine Gruppierung von PAK mit ähnlichen Eigenschaften vorgenommen. Ziel ist es, mit Hilfe der entstehenden Gruppierungen eine theoretische abgeleitete Einteilung in »mobile« und »sorptivere« PAK vorzunehmen und diese mit den in den Schwebstoffen und Sedimenten beobachteten PAK-Spektren zu vergleichen.

Für die analysierten 19 PAK sind insgesamt folgende sechs Charakteristika in die Ähnlichkeitsanalyse einbezogen worden:

- Molekulargewicht
- Schmelzpunkt
- Siedepunkt
- $\log P_{ow}$ (Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient)
- Löslichkeit
- Halbwertszeit biologischen Abbaus

Das Dendrogramm in Abb. 1 zeigt erwartungsgemäß die Naphthaline als eine Gruppe und Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Fluoranthren und Phenanthren in einer zweiten Gruppe. Sie bilden zusammen den Zweig der relativ mobilen PAK.

Üblicherweise wird bei der routinemäßigen PAK-Analytik auf die so genannten 16 PAK n. EPA analysiert. Dabei handelt es sich um die im Kap. 3.2 genannten EPA-PAK ohne das Benzo(e)pyren, aber mit dem Naphthalin. Die für die 16 PAK durchgeführte Ähnlichkeitsanalyse berücksichtigte als siebte Eigenschaft zusätzlich den Dampfdruck. Das entsprechende Dendrogramm zeigt die bereits erwähnte Gruppe der mobileren PAK

Tab. 1: Eigenschaften der untersuchten PAK

Übersicht von ausgewählten Stoffeigenschaften der untersuchten PAK

	Molekulargewicht	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Dampfdruck in Pa bei 20°C	Dampfdruck mm Hg bei 20°C	Henry-Koeffizient KAW CLuft/CWasser	Koc (Boden und Sediment)	Dichte	log Pow	Wasserlöslichkeit dest. Wasser 25°C in mg/l	Halbwertszeiten biolog. Abbaus in Boden in Jahren
Naphthalin	128,16	80,2	217,9	6,60E+00	1,00E+00	1,90E-02	360-3200	1,15	3,32	32,5	0,6
2-Methylnaphthalin	142,19	34	241,5	9,00E+00				0,99	3,84	24,6	0,1
1-Methylnaphthalin	142,19	-22	241,5	7,20E+00				1,025	3,84	27	0,1
Acenaphthylen	152,2	81,5	280	3,90E+00		6,20E-03		0,899	4,07	3,93	0,3
Acenaphthen	154,21	92,5	279	2,70E+00	2,70E-03	4,10E-03	4,60E+03	1,07	4,17	5,3	0,5
Fluoren	166,2	116	293	9,60E-02	1,30E-02	1,20E-03	7,30E+03	1,203	4,28	1,9	0,3
Phenanthren	178,22	100	340	2,20E-02	6,80E-04	2,20E-03	1400-23000	1,02	4,46	0,82	1,1
Anthracen	178,23	216,3	340	2,60E-02	1,96E-04	4,80E-04	1,40E+04	1,25	4,45	1,29	1,5
Fluoranthren *)	202	107	250	1,30E-03	6,00E-06	1,40E-04	10000-20000	1,252	5,33	0,265	2,4
Pyren	202,26	150	360	8,20E-02	6,85E-07	2,30E-02	6,30E+04	1,271	5,32	0,16	10,4
Benzo(a)anthracen	228	158	437	6,70E-07	5,00E-09		20000-190000	1,226	5,61	0,0265	3,8
Chrysen	228,2	254	488	8,40E-05	6,30E-07			1,27	5,61	0,006	7,0
Benzo(b)fluoranthren *)	252	167	357	6,70E-05	5,00E-07				6,57	0,0012	3,4
Benzo(k)fluoranthren *)	252	217	480	6,70E-05	5,00E-07				6,84	0,00055	11,7
Benzo(e)pyren	252	178	492	6,70E-05	5,00E-07			1,35	6,04	0,004	3,0
Benzo(a)pyren *)	252,3	179	495	6,70E-05	5,00E-07	<0,001	390000-580000	1,351	6,04	0,003	4,0
Indeno(1,2,3,-cd)pyren *)	276,3	161,5	536	1,30E-08	1,00E-10				7,66	0,062	5,2
Dibenzo(ah)anthracen	278,35	266,5	524	1,30E-08	1,00E-10	5,90E-07	2,00E+05	1,282	5,97	0,0005	3,6
Benzo(ghi)perylene *)	276	222	500	1,30E-08	1,00E-10			1,329	7,23	0,00026	9,1

*) PAK nach Trinkwasserverordnung

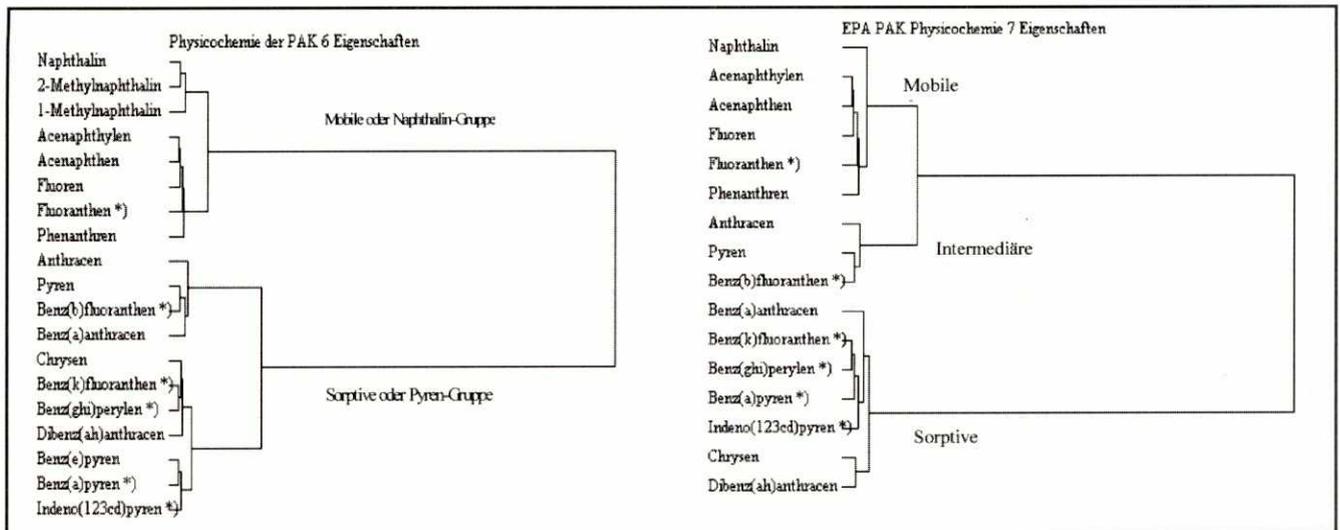


Abb. 1: Ähnlichkeitsanalyse (Dendrogramm) von PAK

mit dem besonders hervorgehobenen Naphthalin. Im Unterschied zu der ersten Ähnlichkeitsanalyse zeigt hier eine Gruppe aus Anthracen, Pyren und Benz(b)fluoranthren eine größere Übereinstimmung mit den mobilen PAK, als mit den übrigen hochsiedenden PAK. Wie Tabelle 1 zeigt, besitzen alle drei Substanzen einen Siedepunkt um 350°C und liegen damit in einem intermediären Bereich.

Typische Quellen und Spektren

Die Anteile der einzelnen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe an der Summe der jeweils analysierten PAK sind von der Art der Emissionsquelle abhängig. Aus den verschiedenen Anteilen der Einzel-PAK ergibt sich das für eine Quelle oder eine Kontamination typische Stoffspektrum. So kann eine Beziehung typischer PAK-Muster zu Standorten bestimmter Branchen hergestellt werden (STRUPP und PÜTTMANN 2001).

Eine wesentliche Fragestellung bei der Untersuchung der Schwebstoffe und Sedimente ist die, inwieweit einzelne PAK-Quellen entlang von Flussläufen vorhanden sind. Bei der Identifizierung konkreter Einträge können die PAK-Muster im Sinne eines Fingerprints herangezogen werden. Aus diesem Grund wurde aus einer Sammlung von insgesamt 96 PAK-Mustern (Anlage 2.1), die

aus eigenen Untersuchungen sowie aus der Literatur stammen, mit Hilfe von Clusteranalysen eine Reihe von Typspektren zusammengestellt (Anlage 2.2 bis 2.5). Dabei wurden nicht nur PAK-Quellen wie z. B. Gaswerke und Kokereien betrachtet, sondern auch die Deposition aus der Atmosphäre oder Senken wie z. B. marine Sedimente mit einbezogen. Ergab die Ähnlichkeitsanalyse für bestimmte Quellen größere Gruppen, so wurden die entsprechenden Typspektren durch Mittelwertbildung erstellt (Anlage 2.4). Dies gilt insbesondere auch für die Ableitung von PAK-Mustern für »unbelastete« und »belastete« Wohngebiete, die im Wesentlichen auf den Daten von STENZ (1997) basiert. Während im Fall der belasteten Wohngebiete eine zusätzliche Beeinflussung durch Altlasten oder Ascheaufbringung in Gärten gegeben ist, zeigen die unbelasteten Wohngebiete lediglich die Hintergrundbelastung. Die Clusteranalyse ergab außerdem Gruppen, in denen vor allem Gaswerksspektren, Spektren von Asphalt und Teer, Teeröl und Kokereiprodukten oder Kohlen charakteristisch sind (Anhang 2.5 u. 2.6). Die anhand der Typisierung gewonnenen PAK-Muster wurden bei der Auswertung der Schwebstoff- und Sedimentuntersuchungen eingesetzt.

3 Methodik

Die Sediment- und Schwebstoffproben sind vom Niedersächsischen Landesamt für Ökologie, Hildesheim, entnommen, die Untersuchungen auf PAK vom Handels- und Umweltschutzlaboratorium Dr. Wiertz – Dipl.Chem. Eggert – Dr. Jörissen (WEJ), Hamburg durchgeführt worden.

Da sich bestimmte Schadstoffe überwiegend an den Feststoffpartikeln eines Gewässers anlagern und dort akkumulieren, kann nach einer chemischen Analyse von Sedimenten bzw. Schwebstoffen eine Aussage über die Belastung eines Gewässers mit diesen Substanzen gemacht werden (STEFFEN & LACH 2000). Während die Sedimente (wegen ihrer integrierenden Funktion auch als »Langzeitgedächtnis« bezeichnet), die üblicherweise ein bis zwei mal pro Jahr entnommen werden, in der Regel die durchschnittliche Belastung widerspiegeln, beinhalten Schwebstoffe wesentlich aktuellere Informationen. Die Schwebstoffuntersuchungen erlauben zudem eine relativ konkrete zeitliche Zuordnung der Befunde, so dass den Untersuchungsbefunden entsprechende Abflüsse zugeordnet werden können. Die Schwebstoffproben wurden nach zwei unterschiedlichen Verfahren entnommen, nämlich mit Hilfe von in Messstationen installierten Durchlaufzentrifugen und Absetzbecken. Während Absetzbecken eine Abscheidungsrate von lediglich etwa 20 – 30 % aufweisen (die besonders feinkörnigen Schwebstoffe werden nicht erfasst), erfolgt dagegen die Auftrennung in leistungsfähigen Durchlaufzentrifugen nahezu quantitativ. Somit erlauben die über Durchlaufzentrifugen ermittelten Schwebstoffuntersuchungen die Berechnung von Frachten, wenn die gewonnene Schwebstoffmenge und das Durchflussvolumen mit gemessen wurde. Dies erlaubt dann die Aufstellung von Stoffbilanzen, bei denen z. B. die Stofffrachten in Relation zu den jeweiligen Gewässereinzugsgebieten gesetzt werden können (s. u.).

Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass sich bestimmte Schadstoffe, wie z. B. bei Schwermetallen nachgewiesen, bevorzugt an feinkörnigen Feststoffpartikeln anreichern (sogen. Korngrösseneffekt). Bei der Untersuchung der Gesamt-Sedimentprobe können somit, je nach der zufälligen Korngrößenzusammensetzung bei der Probenahme, gewisse »Unschärfen« auftreten: Bei einem hohen Feinkornanteil der entnommenen Sedimentprobe sind u. U. auch erhöhte Schadstoffgehalte zu erwarten. Im Fall der organischen Problemstoffe, zu denen insbesondere auch die PAK gehören, sind solche Korngrößenabhängigkeiten noch nicht eindeutig geklärt. Diese Arbeit geht auch auf diese Problematik ein.

3.1 Probenahme

3.1.1 Sedimente

Die Sedimentproben wurden mit Hilfe eines Bodengreifers (van Veen) oder eines Edelstahlöffels aus den oberen Sedimentschichten (bis ca. 5 cm Tiefe) des Gewässers entnommen, um möglichst rezente Proben zu erhalten. Im tidebeeinflussten Bereich erfolgte die Probenahme

bei Tideniedrigwasser, so dass die Messstellen über die Wattgebiete zu Fuß aus erreicht werden konnten. Bei der Probenahme wurde sehr darauf geachtet, dem Gewässer möglichst feinkörniges Sedimentmaterial zu entnehmen. Mehrere innerhalb eines bestimmten Gewässerabschnittes entnommene Einzelproben wurden in einer Edelstahlschale gesammelt, mittels eines Edelstahlöffels gut durchmischt und in eine 500 ml fassende Aluminiumschale (mit Deckel) abgefüllt und zwecks Konservierung möglichst rasch tiefgekühlt (bei etwa –20°C) (STEFFEN 1994).

3.1.2 Schwebstoffe

Die Schwebstoffproben wurden auf zwei unterschiedliche Arten gewonnen. Während an den Messstationen Drakenburg/Weser und Verden/Aller stationäre Durchlaufzentrifugen eingesetzt wurden, erfolgte die Probenahme an den Messstationen Hemeln/Weser, Farge/Weser und Herbrum/Ems mit Hilfe stationärer Absetzbecken.

Durchlaufzentrifuge

Ein Teilstrom des mittels einer Tauchpumpe in die Messstationen Drakenburg und Verden geförderten Wassers wird dem Zulauf (unten) der Durchlaufzentrifuge zugeführt, durchströmt den Separator (Klärzylinder) und verläßt die Zentrifuge (oben) durch den Ablauf. Um Kontaminationen der Schwebstoffproben zu vermeiden, ist der Klärzylinder mit einer Teflonfolie ausgekleidet [BREITUNG 1997]. Die eingesetzten Durchlaufzentrifugen der Fa. Padberg vom Typ Z 61 weisen bei etwa 17.000 Umdrehungen/min. einen Durchsatz von etwa 1.000 l/h auf. Bei einer kontinuierlichen Laufzeit der Zentrifugen von i. d. R. 48 Stunden konnte unter den verschiedensten Abflussbedingungen immer die für eine Untersuchung erforderliche Probenmenge gesammelt werden (mindestens 500 g Frischgewicht) (STEFFEN 1997). Die mittels der Zentrifugen gewonnenen Schwebstoffproben wurden – wie bei den Sedimenten beschrieben – in 500 ml-Aluminiumschalen abgefüllt und tiefgekühlt. Um Schwebstofffrachten errechnen zu können, wurde zudem das jeweilige Durchflussvolumen gemessen und die gewonnene Schwebstoffmenge direkt vor Ort ausgewogen.

Absetzbecken

Bei der Probenahme mit Hilfe stationärer Absetzbecken wurde ein Teilstrom des mittels einer Tauchpumpe in die Messstationen geförderten Wassers über Sedimentationsbecken (Material besteht aus Kunststoff) geleitet. Die Absetzbecken sind dermaßen konzipiert, dass in ihnen die Strömungsgeschwindigkeit reduziert wird, so dass sich ein Teil der Schwebstoffe im Sammelraum absetzen kann (LAWA 1999). Um eine ausreichende Probenmenge zu erhalten, werden bei diesem System i. d. R. Monatsmischproben erstellt. Die abgesetzten Schwebstoffe werden, nachdem eine Homogenisierung mittels eines Edelstahlöffels stattgefunden hat, in 500 ml-Aluminiumschalen abgefüllt und tiefgekühlt.

3.2 PAK-Analytik

Parameterliste

Wie schon einleitend ausgeführt, werden bei der Erfassung der Stoffgruppe der PAK verschiedene Substanzenlisten zugrunde gelegt. Die beiden wichtigsten Listen sind der Übersicht halber in Tabelle 2 aufgeführt.

Tab. 2: PAK Listen nach TrinkwV und US-EPA

PAK nach Trinkwasser-Verordnung (TrinkwV)	PAK nach US-EPA
	Naphthalin, Acenaphtylen
	Acenaphten, Fluoren
Fluoranthen	Phenanthren, Anthracen
	Fluoranthen, Pyren
Benzo(b)fluoranthen	Benz(a)anthracen, Chrysen
Benzo(k)fluoranthen	Benzo(b)fluoranthen
Benzo(a)pyren	Benzo(k)fluoranthen
Indeno(1,2,3-cd)pyren	Benzo(a)pyren
	Indeno(1,2,3-cd)pyren
	Dibenz(ah)anthracen
Benzo(ghi)perylen	Benzo(ghi)perylen

Zusätzlich wurden noch die leichtflüchtigen zweikernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe 1-Methylnaphthalin und 2-Methylnaphthalin sowie Benzo(e)pyren in das Untersuchungsprogramm mit aufgenommen. Die Proben werden tiefgefroren (ca. -20 °C) in Aluminiumschalen im Labor angeliefert. Danach schließen sich folgende Schritte an:

- Gefriertrocknung des Probenmaterials
- Soxhletextraktion mit Toluol
- Entschwefelung des Toluolextrakt mit pyrogenem Kupfer
- Aliquotierung der Probe; Austausch der Toluolphase durch Isooctan
- Aufreinigung mittels 1g Kieselgel – deaktiviert mit 1,5 % H₂O
- Auftrennung der PAK durch Kapillar-GC an HP-5MS
- Bestimmung und Quantifizierung mittels Massenspektrometrie.

Chemikalien und Geräte

Es werden Chemikalien der Qualitätsstufe z.R./Pestanal eingesetzt.

- Lösungs- u. Extraktionsmittel: n-Hexan, Toluol Pestanal (Fa. Riedel de Hean)
- Kieselgel 60 (Fa. Merck)
- Standard-Referenzmaterial der Fa. Promochem: 1647c
- Glassäulen
- TurboVap 500 (Fa. Zymark)
- Gaschromatograph HP 5890 II (Fa. Hewlett Packard)
- GC-Trennsäule HP 5 MS (Fa. Hewlett Packard)
- Massenselektiver Detektor HP 5792 (Fa. Hewlett Pa.).

Durchführung

a) Trocknung

Das Probenmaterial wird in Aluminium-Schalen gefriergetrocknet. Mit einem Gerät der Firma Heto (CD 8, Vertrieb durch die Firma Radiometer Deutschland GmbH) wird der Vorgang der Gefriertrocknung bei folgendem Programm durchgeführt:

Programm 1 der Gefriertrocknung

PRE FREEZE Shelf Temp. innerhalb von 5 Stunden auf -35°C, isotherm bei -35°C für 3 Stunden

PRIMARY DRY	Stufe 1: Shelf Temp.: -20°C für 3 Stunden Stufe 2: Shelf Temp.: -10°C für 2 Stunden Stufe 3: Shelf Temp.: 0°C für 1 Stunde Stufe 4: Shelf Temp.: 10°C für 1 Stunde Stufe 5: Shelf Temp.: 20°C für 1 Stunde (Set Pressure wurde mit 4 hPa, der Alarm Pressure mit 7 hPa gewählt)
SECONDARY DRY	Stufe 1: Shelf Temp.: 20°C für 99 Stunden (Abbruch nach Erreichen der Produkttemperatur von 20°C)

b) Extraktion

30 – 50 g der getrockneten Probe werden in einer Extraktionshülse (Schleicher & Schüll 35 x 150 mm) abgewogen, sowie ca. 2 g Natriumsulfat zugefügt. Die Soxhlet-Extraktion wird mit 200 ml Toluol für 6 – 8 Stunden durchgeführt. Der abgekühlte Toluolextrakt wird abschließend über Glaswatte filtriert.

c) Aufreinigung des Extraktes zur PAK-Analyse

Der Toluolextrakt wird mit pyrogenem Kupfer im Ultraschallbad entschwefelt und auf ca. 0.5 – 1 g Sediment / ml Extrakt aliquotiert. Für die anschließende Kieselgelaufreinigung wird Toluol durch Isooctan ersetzt. Eine Glassäule wird mit 1 Gramm Kieselgel (desaktiviert mit 1,5 % H₂O) gefüllt und mit 20ml n-Hexan gewaschen. Zur Aufgabe auf die Kieselgelsäule wird das Lösungsmittel des Aliquotes bis auf ein Volumen von 0,5 ml eingengt (TurboVap 500). Die Elution der PAK erfolgt mit 15 ml n-Hexan/Toluol (65 : 35 v/v). Das Eluat wird in einem TurboVap 500 auf 1 ml eingengt.

d) Chromatographiebedingungen

Die Trennung erfolgt an einer 30 m HP 5 MS Kapillarsäule, mit einem Kapillar-ID von 0,25 mm und einer Filmdicke von 0,25 µm. Das Injektionsvolumen beträgt 1 µl. Als Trägergas wird Helium mit konstantem Fluss von 1 ml/min verwendet.

GC – Temperaturprogramm

Temperatur	°C / min	Zeit	Modus
100°C	0	3 min	isotherm
210°C	12	–	linear
300°C	7	–	linear
300°C	–	5 min	isotherm

Die massenspektrometrische Detektion geschieht im SIM-Mode. Die substanzspezifischen Fragmentionen sind nachfolgend aufgeführt :

Substanz	Zeit [min]	Fragmention [m/z]
Naphthalin	4	128
Methylnaphthaline	7	142
Acenaphthylen, Acenaphthen	8.5	152,153,154
Fluoren	10	166
Phenanthren, Anthracen	12	178
Fluoranthen, Pyren	14.5	202
Benz(a)anthracen, Chrysen	18.5	228
Benzo(b)fluoranthen, Benz(a)pyren	21	252
Indeno(1,2,3-cd)pyren,	25	276
Benzo(ghi)perylen		
Dibenz(ah)anthracen	25	278
d ₁₀ -Chrysen, (interner Standard)	18.5	240

Die Bestimmungsgrenze der Methode beträgt 1 µg/kg TS, lässt sich jedoch durch entsprechende Variation der Methodenparameter noch deutlich verbessern.

4 Schwebstoffe

Schwebstoffanalysen über ein oder mehrere Jahre liegen von den Messstellen Boffzen, Drakenburg, Farge, Hemeln, Herbrum und Verden vor. Die insgesamt 331 Datensätze verteilen sich aufgrund unterschiedlicher Beobachtungszeiträume ungleichmäßig auf die Standorte (Anlage 4.0). Der Schwebstoffgehalt wurde nur im Fall der Durchlaufzentrifugen Drakenburg und Verden bestimmt. Die nachfolgende Tabelle 3 gibt einen Überblick der Untersuchungen.

Aufgrund der langen Beobachtungsintervalle sind die Messreihen von Farge/ Weser, Verden/ Aller und Herbrum/ Ems von besonderer Bedeutung, wenn man zeitabhängige Rhythmen und Tendenzen in der PAK-Belastung erkennen will. Für die Bilanzierung der Frachten sind die mit der Durchlaufzentrifuge gewonnenen Daten von Verden/ Aller und Drakenburg/ Weser geeignet. Die Befunde dieser Messstellen werden daher im Einzelnen diskutiert.

Im Rahmen der Untersuchung von Beziehungen und Abhängigkeiten der einzelnen Parameter wurden zahlreiche Diagramme angelegt, die jeweils im Anhang aufgeführt sind. Teilweise wurden Trendlinien angelegt und im Fall von Korrelationsdiagrammen das Bestimmtheitsmaß R^2 ermittelt (Microsoft Excel 97). Der Vergleich von PAK-Spektren erfolgte synoptisch anhand von Diagrammen sowie, aufgrund der hohen Probenzahl, mit Hilfe von Clusteranalysen (Clustan Graphics4).

(Die Clusteranalyse ist eine Methode zur Datenanalyse und Mustererkennung. Sie stellt z. B. für Merkmalsträger (Objekte, im vorliegenden Fall Proben) mit einer Vielzahl von Eigenschaften (Merkmalen) einen Ähnlichkeitsvergleich her. Sie nimmt eine Gruppenbildung (Klassifizierung) der Merkmalsträger vor, wobei diejenigen der selben Klasse (Cluster) einander möglichst ähnlich und Objekte verschiedener Klassen möglichst unähnlich sein sollen. Die graphische Darstellung im Dendrogramm (Baumdiagramm) gibt in einem hierarchischen System anhand des Abstandes der Verzweigungen zwischen den Klassen bzw. einzelnen Merkmalsträgern deren Ähnlichkeit an. Je weiter die Verzweigung im Dendrogramm von der Y-Achse entfernt ist, um so weniger Ähnlichkeit ist vorhanden. – Die Ähnlichkeitsanalysen wurden von Dr. Pelzer und Partner durchgeführt.)

4.1 Farge / Weser

Die Messstelle Farge befindet sich unterhalb des Weser-Tidewehres und damit in dem bereits durch Gezeiten beeinflussten Abschnitt der Weser. Das Einzugsgebiet der Weser umfasst bis Farge eine Fläche von 41.730 km² und damit genau 90 % des gesamten Einzugsgebietes. Für den betrachteten Zeitraum von 1996 bis 2000 betrug der mittlere Abfluss 345 m³/s. Der geringste

Abfluss lag bei 139 m³/s und der höchste bei 1450 m³/s. Die durchschnittliche PAK-Belastung des Schwebstoffes lag bei 2058 µg/kg TS (Min. 1191 µg/kg, Max. 3168 µg/kg). Die Belastung des Schwebstoffes mit PAK entsprach damit einer Verunreinigung, wie sie gemäß der LAGA-Richtlinie bei der Wiederverwertung von Böden für den eingeschränkten offenen Einbau (Z1.1: >1000 bis 5000 µg/kg) zugelassen ist.

Die Diagramme in der Anlage 4.1.1 geben einen Überblick des zeitlichen Verlaufs der PAK-Gehalte sowie der ebenfalls bestimmten Rahmenbedingungen. Die Darstellung für den Abfluss dokumentiert erwartungsgemäß eine in den Wintermonaten deutlich erhöhte Wasserführung bzw. Hochwässer.

(Im Winterhalbjahr 1997/98 ist die Datendichte sehr gering. Das Abflussgeschehen ist annähernd mit dem des Vorjahres vergleichbar – vergl. Abfluss Verden.)

Stellt man den Abfluss dem PAK-Gehalt im Schwebstoff gegenüber, so zeigt sich im Winterhalbjahr jeweils ein deutlicher Anstieg der Belastung (Abb. 2).

Dieser Anstieg kann nicht unmittelbar auf einen höheren Schwebstofftransport zurückzuführen sein, der bei erhöhtem Abfluss zu erwarten ist, da es sich um die PAK-Konzentration (µg/kg TS) im Schwebstoff handelt. Insofern überrascht es auch nicht, dass keine eindeutige Korrelation zwischen Abfluss und PAK-Gehalt im Schwebstoff herstellbar ist (vgl. Anlage 4.1.1).

Auch innerhalb der Gruppe der PAK sind für die Einzelstoffe Unterschiede im Konzentrationsverlauf zu beobachten. Auffällig ist die gute Übereinstimmung der Ganglinien der Konzentrationen der 19 gemessenen PAK mit denjenigen der 6 PAK lt. TrinkwV. oder auch Benz(a)pyren. Der Anteil der PAK lt. TrinkwV. beträgt etwa 49 % ($R^2=0,958$) und der des Benz(a)pyrens etwa 7 % ($R^2=0,847$). Diese gute Korrelation betrifft allerdings nicht alle Einzelstoffe, wie zum Beispiel die Konzentrationsganglinie von Naphthalin veranschaulicht. Eine Betrachtung der PAK-Spektren von 19 Einzelstoffen zeigt eine Gruppierung in 11PAK, die jeweils einen Anteil in der Größenordnung von mehr als 5 % bis um 10 % ausmachen und einer Gruppe von 8 PAK, welche zusammen nur einen Anteil von etwa 10 % bilden (Anlage 4.1.1). Zur ersten Gruppe, die 90 % der PAK-Masse stellt, gehören alle PAK der TrinkwV. und auch Benz(a)pyren. Es handelt sich ausschließlich um vier- und fünfkernige PAK, während die zweite Gruppe mit Ausnahme des Dibenzo(a,h)anthracens nur zwei- und dreikernige PAK umfasst. Die Differenzierung in die beiden Gruppen entspricht damit weitgehend der

Tab. 3: Überblick der durchgeführten Schwebstoffuntersuchungen

Messstelle	Messzeitraum	Probenahmeintervall	Probenahmezeitraum	Technik
Boffzen/ Weser	1995	unregelmäßig: 14 Tage bis 3 Monate	2 Tage	Durchlaufzentrifuge
Hemeln/ Weser	1998–1999	etwa monatlich	etwa 1 Monat	Absetzbecken
Drakenburg/ Weser	1999–2000	ca. alle 14 Tage	2 Tage	Durchlaufzentrifuge
Farge/ Weser	1996–2000	etwa monatlich	etwa 1 Monat	Absetzbecken
Verden/ Aller	1996–2000	ca. alle 14 Tage	2 Tage	Durchlaufzentrifuge
Herbrum/ Ems	Mitte 1997– 2000	etwa monatlich	etwa 1 Monat	Absetzbecken

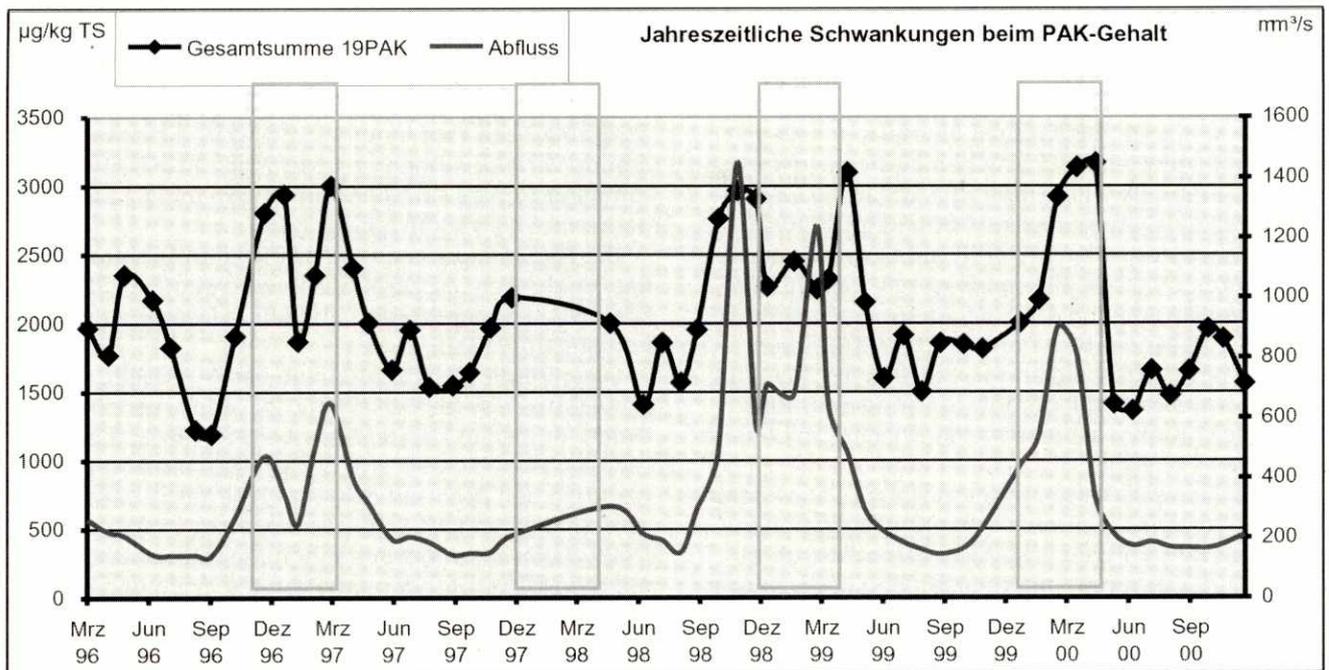


Abb. 2: Abfluss und PAK-Gehalt im Schwebstoff, Messstelle Farge.

Tab. 4: Vergleich von Gruppierung der PAK nach Stoffeigenschaften und nach Fraktionen im Schwebstoff und Sediment: + = 10 %-Fraktion; * = 90 %-Fraktion

Gruppierungen der PAK nach Stoffeigenschaften und Verteilungsmuster						
	19 untersuchte PAK	Stoffeigenschaften	Schwebstoffe Farge	Verden	Herbrum	Sedimente
Naphthalin-Gruppe	Naphthalin	X	+	+	+	+
	2-Methylnaphthalin	X	+	+	+	+
	1-Methylnaphthalin	X	+	+	+	+
Symbol X	Acenaphthylen	X	+	+	+	+
	Acenaphthen	X	+	+	+	+
	Fluoren	X	+	+	+	+
	Fluoranthen*)	X	*	*	*	*
	Phenanthren	X	*	*	*	*
Pyren-Gruppe	Anthracen	O	+	+	+	+
Symbol O	Pyren	O	*	*	*	*
	Benz(b)fluoranthen*)	O	*	*	*	*
	Benz(a)anthracen	O	*	*	*	*
	Chrysen	O	*	*	*	*
	Benz(k)fluoranthen*)	O	*	*	*	*
	Benz(ghi)perylene*)	O	*	*	*	*
	Dibenz(ah)anthracen	O	+	+	+	+
	Benz(e)pyren	O	*	*	*	*
	Benz(a)pyren*)	O	*	*	*	*
	Indeno(1,2,3-cd)pyren*)	O	*	*	*	*

*) PAK n. TrinkwV.

Einordnung der PAK aufgrund ihrer Stoffeigenschaften. Wie Tabelle 4 zeigt, fallen lediglich die dreikernigen PAK Fluoranthen und Phenanthren in die Gruppe der häufig vorkommenden PAK. Die »Naphthalin-Gruppe« ist damit im wesentlichen mit der Gruppe der untergeordnet auftretenden PAK identisch. Im Gegenzug entspricht die sogenannte »Pyren-Gruppe« weitgehend der Gruppe der vorherrschenden PAK. Hier bilden lediglich Anthracen und Dibenz(ah)anthracen eine Ausnahme. Die Tabelle 4 zeigt im Vorgriff auf die Diskussion der anderen Messstellen sowie der Sedimente, dass diese

Gruppierung der Einzelstoffe durchgehend anzutreffen ist. Sie ist mithin für Schwebstoffe und Sedimente typisch.

Aus dieser Beobachtung lässt sich ableiten, dass es keine signifikante Abhängigkeit von PAK-Spektrum und Korngröße geben kann. Für die Messstelle Farge zeigen die Ganglinien des Schwebstoffanteils < 20 µm und der PAK-Konzentrationen, dass hier ebenfalls keine Korrelation besteht ($R^2 = 0,211$). Die höchsten prozentualen Gehalte der Fraktion < 20 µm treten dabei in der Regel während des Sommers, also in Phasen geringen Abflusses und Sedimenttransportes auf.

Etwas stärker deutet sich eine Beziehung zwischen PAK-Gehalt und TOC des Schwebstoffes an ($R^2 = 0,58$). Das Korrelationsdiagramm zeigt aber, dass gerade bei geringeren PAK-Gehalten die TOC-Konzentrationen teilweise sehr hoch sein können. Insofern ist kein verlässlicher Zusammenhang zwischen diesen beiden Parametern herzustellen. Eine mögliche Erklärung wäre in diesem Fall eine jahreszeitliche Abhängigkeit, die im Wesentlichen durch den höheren Anteil von Biomasse in der warmen Jahreshälfte bedingt sein könnte. Die Diagramme im Anhang 4.1.1 zeigen für die Summe der PAK in der Regel deutlich höhere Konzentrationen während des Winterhalbjahres, während der TOC, dessen prozentualer Anteil im Untersuchungszeitraum relativ gleichförmig ist, tendenziell einzelne Spitzen im Spätsommer erreicht.

Ein ähnliches Verhalten ist beispielsweise auch beim Naphthalin zu beobachten, dessen Konzentrationen jeweils eher im Sommer ansteigen. Dieses Muster ist besonders für die zwei- und dreikernigen in der »Naphthalin-Gruppe« zusammengefassten PAK typisch.

Für die PAK der »Pyren-Gruppe« und damit auch für die Gesamtbelastung durch PAK ist dagegen eine erhöhte Belastung in den Wintermonaten zu konstatieren.

Im Hinblick auf die Entwicklung der untersuchten Parameter im Beobachtungszeitraum zeigen die Ganglinien (Anlage 4.1.1) nur geringfügige Tendenzen. Innerhalb des Zeitraumes von fünf Jahren ist bei leicht zunehmendem Abfluss und gleichzeitig geringfügig

sinkendem Anteil von TOC und Schwebstoffen $< 20 \mu\text{m}$ quasi eine Konstanz der PAK-Konzentrationen im Schwebstoff festzustellen.

Vergleicht man die PAK-Spektren der Proben von der Messstelle Farge auf innerhalb des Zeitraumes vorkommende Veränderungen, so lassen sich mit Hilfe der Clusteranalyse einige Gruppen von Proben bilden, die für bestimmte Zeiträume typisch sind.

Die Abbildung 3 zeigt die gemittelten Spektren für die verschiedenen Zeiträume. Es wird deutlich, dass alle Spektren sehr ähnlich sind und nur in Details Schwankungen aufweisen.

Die geringe Varianz innerhalb der PAK-Spektren der Schwebstoffe wird noch deutlicher, wenn man die Daten mit den in Kapitel 2 erarbeiteten Referenzspektren vergleicht. Es stellt sich heraus, dass die Ähnlichkeit zwischen den Spektren der Messstelle Farge in Relation zu den anderen PAK-Spektren sehr hoch ist (Abb. 4). Außerdem weisen sie eine sehr hohe Übereinstimmung mit dem Mittelwert der unbelasteten Wohngebiete, also der terrestrischen Hintergrundbelastung, auf. Eine weitere große Ähnlichkeit besteht mit einem der beiden PAK-Spektren aus marinen Sedimenten. Auch die Übereinstimmung mit dem Mittelwert belasteter Wohngebiete sowie mit einem einfachen Rußspektrum ist sehr hoch.

Sieht man von dem für ein Stahlwerk charakteristischen PAK-Spektrum ab, so zeigen alle anderen Referenzspektren untereinander größere Ähnlichkeiten, als mit den vorliegenden Schwebstoffproben.

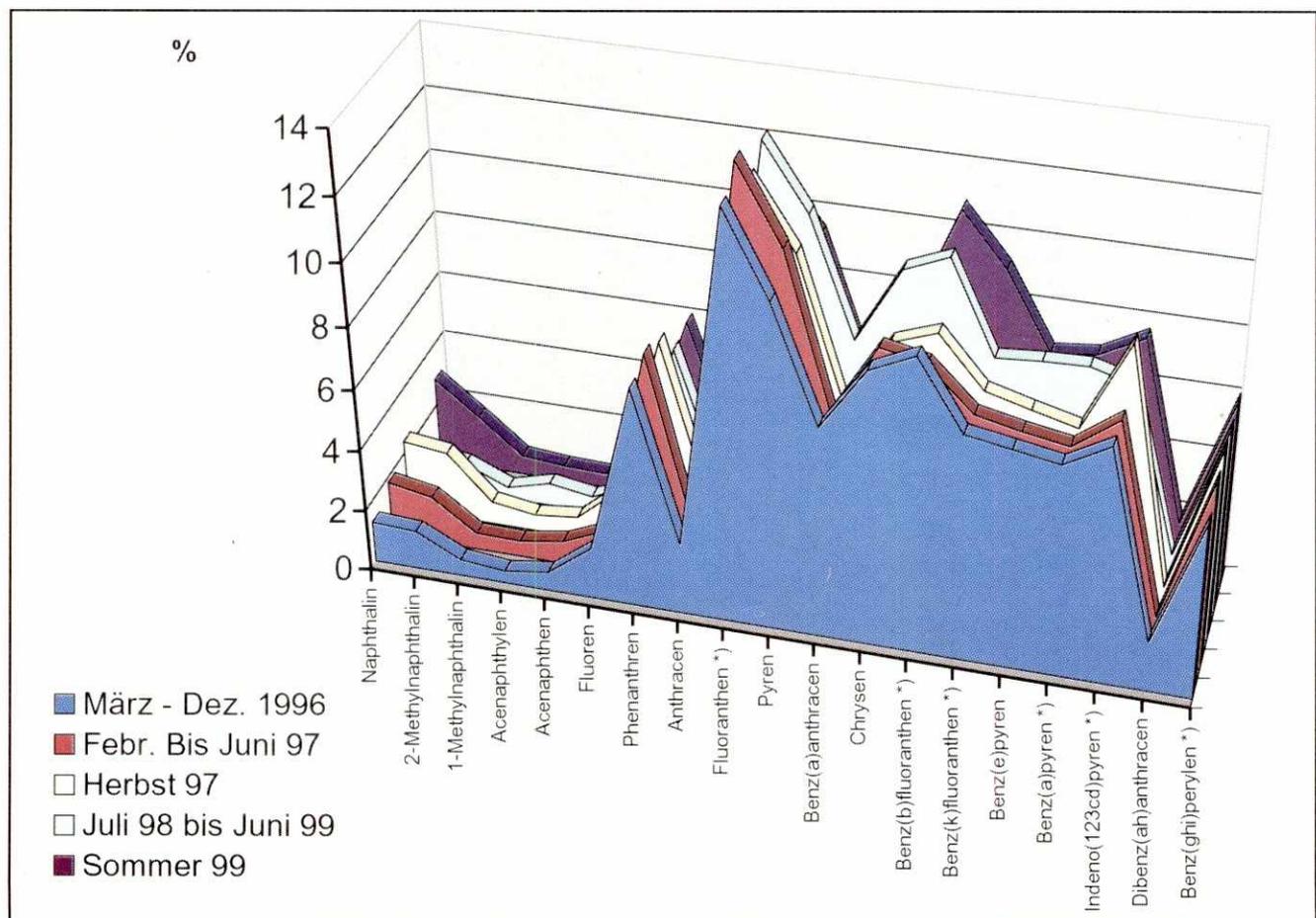


Abb. 3: Vergleich von PAK-Spektren bestimmter Zeiträume, Messstelle Farge

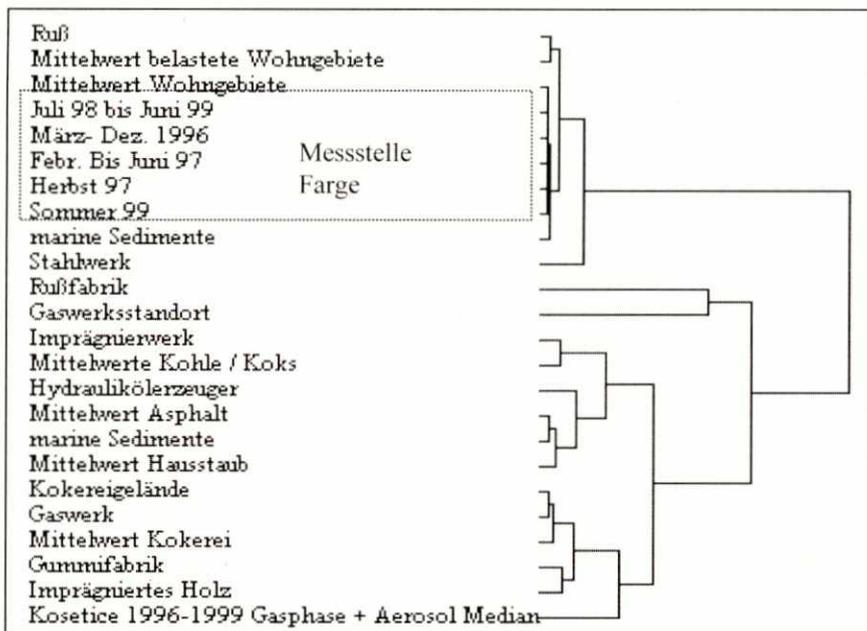


Abb. 4: Vergleich der PAK-Spektren verschiedener Zeiträume mit Referenzspektren

4.2 Verden/ Aller

Die Probenahmestation Verden erfasst den gesamten Zustrom aus der Aller und ihren Zuflüssen in die Weser (vgl. Abb. 18). Das Einzugsgebiet besitzt eine Größe von 15.220 km².

Die in Anlage 4.2.1 aufgeführten Diagramme geben die Ganglinien des Abflusses sowie der PAK-Konzentrationen wider. Der mittlere Abfluss lag in dem betrachteten Zeitraum bei 104 m³/s. Das Abflussdiagramm zeigt deutlich die Phasen der Winter- und Frühjahrshochwasser. Auch im Fall der Summe der 19 untersuchten PAK deutet sich ein jahreszeitlicher Zusammenhang an, wie die Abbildung 5 zeigt, aber statistisch ist eine Korrelation mit dem Abfluss nicht belegbar ($R^2 = 0,042$).

Insgesamt ist die Ganglinie der PAK-Konzentrationen im Schwebstoff deutlich unruhiger, was vor allem als Effekt der gegenüber der Messstelle Farge abweichenden Probenahme angesehen werden kann. Die auf zwei Tage beschränkte Beprobung mit der Durchlaufzentrifuge ist im Vergleich zu der integrierenden, über einen Monat laufenden Probenahme im Sedimentationsbecken als Stichprobe anzusehen.

Die in der Abb. 5 gewählte Darstellung der Ganglinie mit Hilfe eines gleitenden Durchschnitts soll diese Schwankungen nivellieren. Allerdings zeigen sich neben den jahreszeitlichen Maxima im Winter auch im Frühjahr 1997 und vor allem im Sommer 1999 hohe PAK-Gehalte.

Vor diesem Hintergrund wurde mit Hilfe der Clusteranalyse geprüft, ob eine jahreszeitliche Differenzierung der PAK-Spektren auftritt. Auf der Basis der erhaltenen typischen Gruppierungen wurden für die verschiedenen Jahreszeiten typische Spektren ausgewählt. Das Übersichtsdiagramm im Anlage 4.2.1 zeigt, dass es kaum Unterschiede zwischen den Spektren gibt. Die Differenzierung, vor allem zwischen Winter- und Sommerhalbjahr wäre demnach nur durch wenige Einzelstoffe wie Pyren, Benz(a)pyren, Indeno(1,2,3-cd)pyren und Benz(ghi)perylen, sowie Fluoranthren und Phenanthren, begründet. Höhere Werte von Fluoranthren und Pyren, sowie Phenanthren sind dabei für das Sommerhalbjahr charakteristisch.

Der Vergleich mit den Referenzspektren zeigt hier ein vergleichbares Bild wie bei der Messstelle Farge, das heißt, die größte Übereinstimmung besteht zu den



Abb. 5: Ganglinie des PAK-Gehaltes im Schwebstoff, Messstelle Verden

PAK-Mustern unbelasteter Wohngebiete, gefolgt von belasteten Wohngebieten und Ruß.

Für die Jahre 1999 und 2000 liegen Daten über die Gesamt-Schwebstoffgehalte an der Messstelle Verden vor. Anhand der daraus erstellten Ganglinien für die Schwebstofffracht sowie die PAK-Fracht kommen die jahreszeitlichen Schwankungen noch stärker zum Ausdruck. Legt man für die beiden Jahre jeweils das arithmetische Mittel der Konzentration an, so betrug die mittlere PAK-Fracht im Schwebstoff 1999 182 kg/a und im Jahr 2000 131 kg/a. Der mittlere Abfluss verringerte sich in der selben Zeit von etwa 115 m³/s auf 91 m³/s und die Schwebstofffracht von durchschnittlich 144 t/d auf 101 t/d. Die Abnahme der PAK-Fracht um 28 % korreliert damit deutlich mit derjenigen der Schwebstoffbelastung (30 %). Ein genereller, statistisch belegbarer Zusammenhang zwischen Schwebstoffgehalt und PAK-Konzentration besteht allerdings nicht (vgl. Anlage 4.2.1).

Wie im Fall der Messstelle Farge ist auch in Verden über den betrachteten Zeitraum von fünf Jahren der PAK-Gehalt im Schwebstoff praktisch konstant geblieben. Der Mittelwert lag bei 3379 µg/kg TS (Min. 1376 µg/kg TS; Max. 5422 µg/kg TS), also etwa 60 % über dem mittleren PAK-Gehalt bei Farge und auch noch deutlich über dem dortigen Maximalwert von 3168 µg/kg TS.

Eine Korrelation des PAK-Gehaltes mit dem TOC-Gehalt oder dem Anteil der Schwebstoffe < 20 µm ist wie auch an der Messstelle Farge nicht zu konstatieren. Dieser Befund scheint sich damit unabhängig vom Probenahmeverfahren zu ergeben.

Wie bereits in der Tabelle 4 gezeigt, ist auch in der Aller (Verden) das PAK-Spektrum in den Schwebstoffen durch die PAK der »Pyren-Gruppe« geprägt. Unterschiede zwischen den Spektren lassen sich nur bei relativ hoher Auflösung erkennen und sind insofern kaum relevant. Dies gilt insbesondere im Vergleich zur hohen Variationsbreite der Referenzspektren. – Um hier die Grenzen der Deutungsmöglichkeiten auszuloten, wurde ein deutlicher Peak innerhalb der Ganglinie des Naphthalins im April 1998 herangezogen, der möglicherweise den temporären Einfluss einer zusätzlichen

Quelle markiert. Zu diesem Zweck wurde das Spektrum vom Maximum am 07.04.98 mit den Referenzspektren verglichen. Das Dendrogramm der Clusteranalyse zeigt eine Einordnung, die mit derjenigen der anderen Proben identisch ist, das heißt, die größte Ähnlichkeit besteht zu den Wohngebieten und Ruß. Ein Hinweis auf eine mögliche Quelle für dieses Ereignis ist daher nicht abzuleiten. Es ist jedoch denkbar, dass in Einzelfällen eine orientierende Zuordnung bei geringerer Verdünnung und unter Abzug der »normalen« Spektren möglich ist (vgl. Dendrogramme in Anlage 4.2.1).

4.3 Herbrum / Ems

Die Schwebstoffuntersuchungen an der Messstelle Herbrum erstrecken sich über einen Zeitraum von dreieinhalb Jahren. Diese Messstelle befindet sich unmittelbar oberhalb des Tidewehres.

Die Diagramme im Anlage 4.3.1 zeigen für den Abfluss die typische jahreszeitlich bedingte Ganglinie. Dagegen sind für die anderen Parameter, also insbesondere die PAK, keine jahreszeitlich gesteuerten Zusammenhänge erkennbar (Abb. 6).

Der PAK-Gehalt im Schwebstoff war auch an der Messstelle Herbrum während des Untersuchungszeitraumes innerhalb seines Schwankungsbereiches praktisch konstant und zeigte kaum abnehmende Tendenz. Der Mittelwert der Summe der 19 PAK lag bei 3084 µg/kg TS und schwankte zwischen 860 µg/kg TS und 5877 µg/kg TS.

Der Schwebstoffgehalt < 20 µm und der TOC lassen keine Korrelation mit dem Abfluss oder dem PAK-Gehalt im Gesamtschwebstoff erkennen. Diese beiden Parameter zeigen aber innerhalb des Untersuchungszeitraumes eine leicht abnehmende Tendenz.

Auch hier ist das Verteilungsmuster der einzelnen PAK innerhalb des Spektrums grundsätzlich mit dem an Weser und Aller identisch. Dies zeigt sich wiederum an der weitgehenden Ähnlichkeit mit den Ganglinien der PAK n. TrinkwV. oder z. B. Benz(a)pyren und Benz(b)fluoranthen. Die Ganglinie der Naphthalinkonzentration weicht dagegen deutlich ab (Anlage 4.3.1).

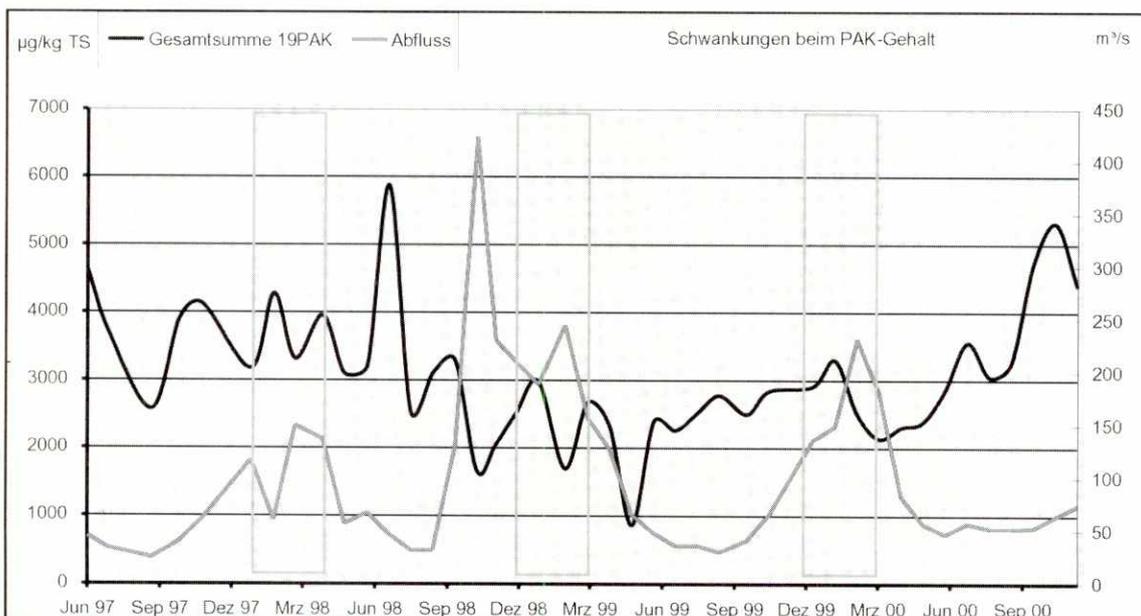


Abb. 6: Ganglinien von PAK-Gehalt und Abfluss; Messstelle Herbrum

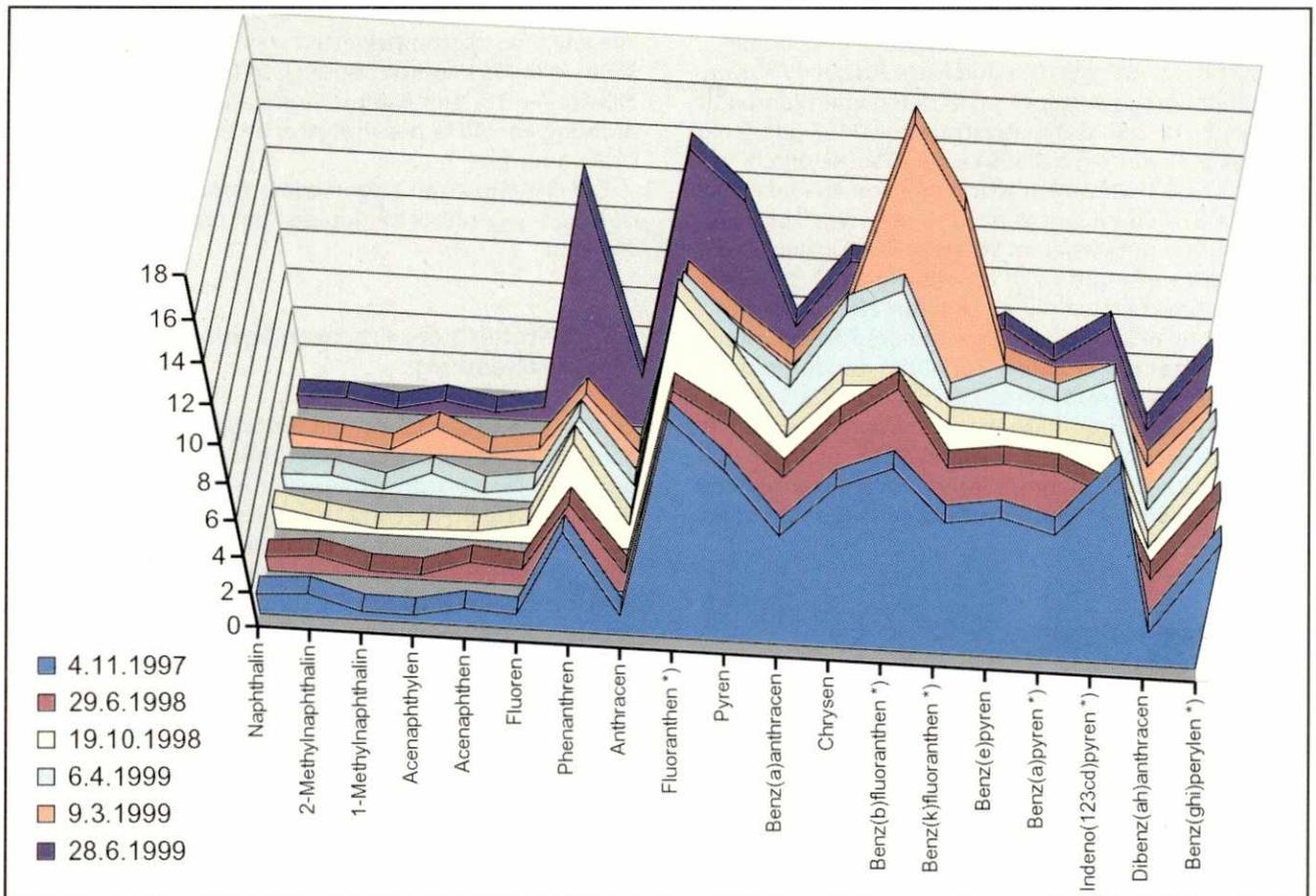


Abb. 7: Schwankungen im PAK-Spektrum der Schwebstoffproben, Messstelle Herbrum

Da keine jahreszeitlichen Zusammenhänge bei der PAK-Konzentration erkennbar waren, wurde mit Hilfe der Clusteranalyse sowohl nach typischen als auch nach abweichenden PAK-Spektren gesucht. Es zeigt sich, dass die Ähnlichkeit der PAK-Muster sehr hoch ist und deutlichere Schwankungen im Extremfall drei Einzelstoffe betreffen (Abb. 7). Es kommen aber, wie auch an den anderen Messstellen, keine grundsätzlichen Abweichungen vor. Entsprechend ergibt der Vergleich der Spektren der Messstelle Herbrum mit den Referenzspektren wieder eine sehr hohe Ähnlichkeit mit dem Muster von unbelastetem und belastetem Wohngebiet sowie Ruß. Die Probe vom 28.06.1999 fällt dabei besonders auf, weil sie größere Ähnlichkeiten mit dem Muster von belasteten Wohngebieten und Ruß aufweist.

Einzugsgebieten von Weser und Aller anzustellen.

Im Fall der Ganglinien der Station Drakenburg lassen sich schon aufgrund des kurzen Beobachtungszeitraumes keine Tendenzen ablesen (vgl. Anlage 4.4.1). Im Hinblick auf die PAK-Spektren bestätigen sich aber die Befunde der Messstellen Farge und Verden sowie Herbrum.

Auffällig ist die jahreszeitliche Schwankung des TOC-Gehaltes, der jeweils im Frühjahr bis Fröhsommer deutliche Anstiege aufweist. Er erreicht wie an der Messstelle Verden Spitzenwerte bis um 25 %, während in Herbrum und Farge nur jeweils bis um 10 % erreicht werden. Vergleicht man die TOC-Ganglinie mit derjenigen Summe der 19 PAK, so zeigt sich eine negative Korrelation, das heißt, bei einem hohen TOC ist ein geringer PAK-Gehalt im Schwebstoff zu beobachten (Abb. 8).

4.4 Drakenburg / Weser

Mit der Messstelle Drakenburg wird seit Anfang 1999 vor dem Zusammenfluss von Weser und Aller auch die Schwebstofffracht der Weser mit Hilfe einer Durchlaufzentrifuge ermittelt. Das Einzugsgebiet der Weser besitzt bis Drakenburg eine Größe von 21.940 km², umfasst mit 47 % also knapp die Hälfte des Gesamtgebietes. Auch wenn hier erst Daten aus zwei Jahren vorliegen, besteht die Möglichkeit, Vergleiche zwischen den beiden

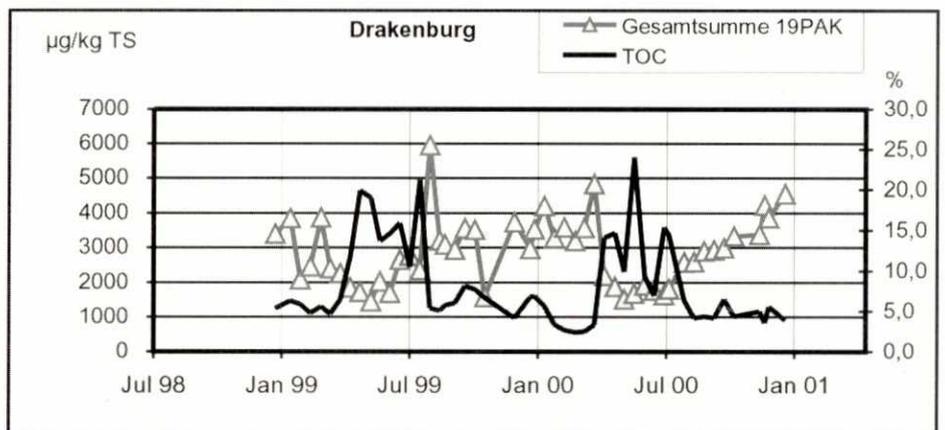


Abb. 8: Ganglinien von PAK- und TOC-Gehalt im Schwebstoff, Messstelle Drakenburg

Der mittlere Abfluss war in den beiden Jahren an der Messstelle Drakenburg nahezu identisch und lag bei 196 m³/s bzw. 191 m³/s. Die durchschnittliche PAK-Konzentration im Schwebstoff lag in den beiden Jahren bei 2888 µg/kg TS. Der Minimalwert betrug 1457 µg/kg und der Maximalwert lag bei 5954 µg/kg TS. Die durchschnittliche Schwebstofffracht nahm von 465 t/d im Jahr 1999 auf 324 t/d im Jahr 2000, also um etwa 30 %, ab. Auch die von der Weser im Schwebstoff transportierte PAK-Fracht verringerte sich von 480 kg/a auf 379 kg/a. Die Abnahme beträgt damit aber nur etwa 21 %, so dass effektiv in 2000 eine etwas höhere PAK-Belastung vorlag. Dies entspricht einer Zunahme der durchschnittlichen PAK-Konzentration um ca. 5 % von 2805 µg/kg TS auf 2960 µg/kg TS. Ähnliche Schwankungen sind auch in den anderen Ganglinie vorhanden. Sie gleichen sich offensichtlich über mehrere Jahre hinweg weitgehend aus, wie am Beispiel der Messstelle Farge zu erkennen ist.

4.5 Hemeln / Weser

Die Messstelle Hemeln wird hinsichtlich der Schwebstoffuntersuchungen seit 1998 betrieben. Ihre Daten sind vor allem im Hinblick auf mögliche Eigenheiten der Belastung im Oberlauf der Weser von Bedeutung. So ist vor allem ein Vergleich mit den Werten der Messstelle Drakenburg naheliegend.

Bei charakteristischem Jahresgang des Abflusses zeigen die Diagramme im Anlage 4.5.1 für die PAK-Konzentrationen im Schwebstoff keine jahreszeitlichen Schwankungen. Während dies auch für den Schwebstoffgehalt < 20 µm gilt, ist im Fall des TOC eine deutliche Erhöhung der Werte im Sommer bzw. Spätsommer erkennbar. Dieser Jahresgang ist mit dem an der Messstelle Drakenburg beobachteten vergleichbar. Allerdings fällt auf, dass der TOC in Hemeln mit durchschnittlich 6 % im Vergleich zu Drakenburg relativ gering ist.

Die PAK-Konzentrationen sind an der Messstelle Hemeln mit Jahresdurchschnittswerten von 3192 µg/kg TS bis 3656 µg/kg TS deutlich höher als in Drakenburg (2812 – 2960 µg/kg TS). Der Abfluss liegt dabei in einer Größenordnung von 60 % des Abflusses an der Messstelle Drakenburg.

Die PAK-Spektren zeigen keine signifikanten Abweichungen gegenüber denjenigen der anderen Messstellen.

4.6 Vergleich der Frachten Verden und Drakenburg

Verden und Drakenburg sind die beiden Messstellen vor dem Zusammenfluss von Weser und Aller. Zusammen umfassen ihre Einzugsgebiete 80 % des Einzugsgebietes der Weser. Da an beiden Messstellen aufgrund der Probenahme mit einer Durchlaufzentrifuge Daten über Schwebstoffgehalte vorliegen, ist hier nicht nur ein Vergleich von Konzentrationen, sondern auch von Frachten möglich. Die Summen der jeweiligen Frachten von Verden und Drakenburg ergeben zudem die PAK-Frachten, die in Richtung Bremen transportiert werden (STEFFEN 1997).

Die Tabelle 5 zeigt, dass der mittlere Abfluss der Aller etwa halb so groß ist wie derjenige der Weser, obwohl das Einzugsgebiet nur etwa 30 % kleiner ist. Die Schwebstofffracht der Weser beträgt sogar etwa das Dreifache derjenigen der Aller. Dagegen sind die PAK-Konzentrationen im Schwebstoff der Weser geringer als in dem der Aller. Hauptursache dürfte eine Verdünnung durch die höheren Schwebstoffgehalte der Weser sein. Aus diesem Grund ist es für einen Vergleich hilfreich, die Schwebstoffkonzentrationen und die PAK-Gehalte im Schwebstoff zu betrachten. Wie in der Tabelle 5 zusammengestellt, liegt der Schwebstoffanteil im Wasser der Weser etwa 30 % bis 50 % über dem der Aller. Bezogen auf einen Kubikmeter Flusswasser ist die

Tab. 5: Vergleich von Abfluss, Frachten und Einzugsgebieten der Messstellen Verden/Aller und Drakenburg/ Weser

Einzugsgebiet	Verden 15220 33 % des Einzugsgebietes		Drakenburg 21940 47 % des Einzugsgebietes		Summen 37160 80 % des Einzugsgebietes		km ²
	1999	2000	1999	2000	1999	2000	
Jahr	1999	2000	1999	2000	1999	2000	
mittlerer Abfluss	115	91	196	191			m ³ /s
Jahresabfluss	3626640000	2869776000	6181056000	6023376000	9807696000	8893152000	m ³ /a
mittlere Schwebstofffracht	144	101	465	324	609	425	t/d
Schwebstofffracht	52560	36865	169725	118260	222285	155125	t/a
mittlere PAK-Konzentration	3462	3337	2806	2881			µg/kg TS
PAK-Fracht	182	131	480	379	662	510	kg/a
mittlerer Schwebstoffanteil	14,5	12,8	27,5	19,6			g/m ³ [mg/l]
PAK im Schwebstoff je m ³ Wasser	50,2	45,6	77,7	62,9			µg/m ³ [ng/l]
Abfluss pro m ² Einzugsgebiet	0,238	0,189	0,282	0,275			m ³ /m ² a
mobilisierte PAK-Last pro m ² Einzugsgebiet	12,0	8,6	21,9	17,3			µg/m ² a

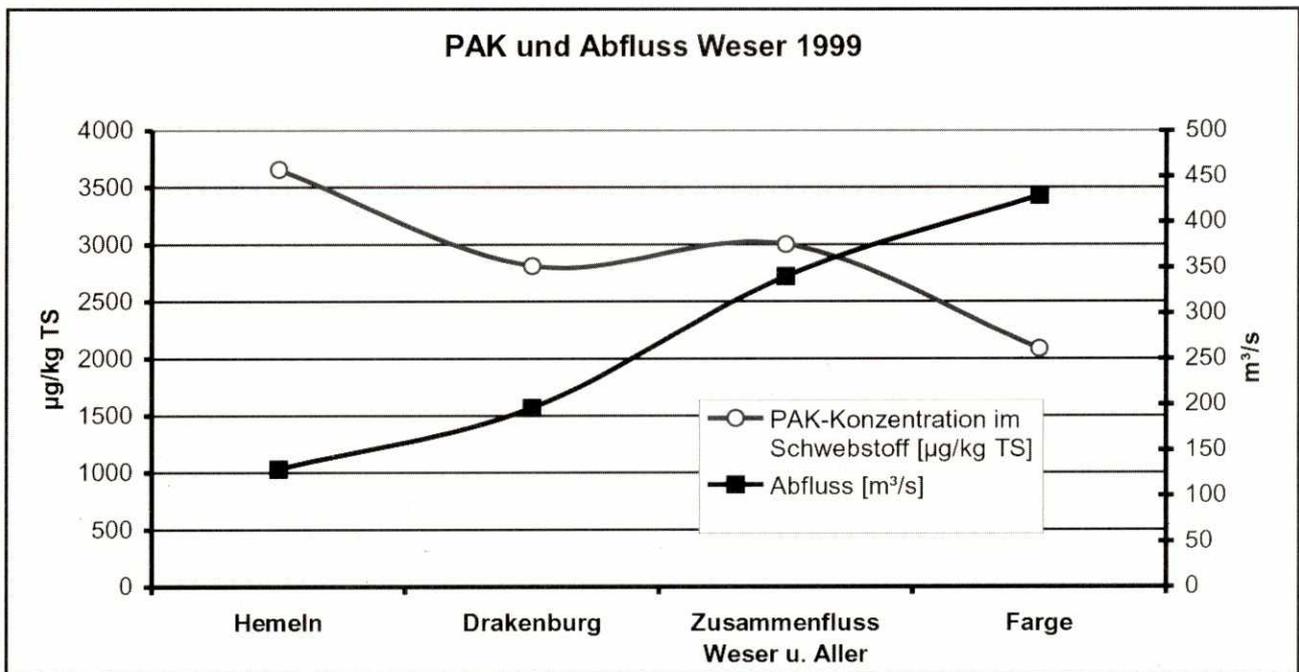


Abb. 9: Entwicklung von Abfluss und PAK-Konzentrationen von Hemeln bis Farge

Belastung der Weser mit PAK im Schwebstoff damit etwa 20 % bis 25 % höher als im Fall der Aller. Es kann daher festgestellt werden, dass die Weser, trotz geringerer PAK-Konzentrationen im Schwebstoff, höher mit partikulär gebundenen PAK belastet ist als die Aller.

Die Abbildung 9 zeigt die Entwicklung der PAK-Konzentration entlang der Weser von Hemeln bis Farge im Verhältnis zum Abfluss. Erwartungsgemäß nimmt der Abfluss stetig zu, während die PAK-Konzentrationen im Schwebstoff – insgesamt betrachtet – einen Trend zu geringer werdenden Gehalten aufweisen. Allerdings ist im Mündungsbereich der Aller ein deutlicher Anstieg der PAK-Konzentrationen zu verzeichnen.

PAK liegen im Wasser zum ganz überwiegendem Teil partikulär gebunden vor. Nach Heiningner & Claus (2000) liegen die $\log K_D$ -Werte für den Verteilung zwischen Schwebstoff und Wasserphase zwischen 3,8 und 6,7. Für die Summe der PAK kann aufgrund der bekannten PAK-Muster ein $\log K_D$ -Wert um 6 angenommen werden. Zur Abschätzung der Bedeutung des mittleren gelösten Anteils (C_w) kann z. B. bei einer PAK-Konzentration (C_{ss}) von 3000 $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ und einem $\log K_D$ -Wert von 6 nach der Formel

$$C_w [\mu\text{g}/\text{t}] = C_{ss} [\mu\text{g}/\text{t}] / K_D$$

berechnet werden.

Mit $3000000 \mu\text{g}/\text{t} / 1000000 = 3 \mu\text{g}/\text{t}$ ergibt sich somit eine Konzentration von in etwa 3 ng/l an gelöst vorliegenden PAK.

Unter weitgehender Vernachlässigung des geringfügigen Anteils gelöst vorhandener PAK läge die PAK-Konzentration in der Aller bei etwa 50 ng/l (Verden) und in der Weser bei 70 bis 80 ng/l (Drakenburg).

Dieses Ergebnis erscheint insofern interessant, als die Aller mit ihrem Einzugsgebiet die Region Hannover, sowie den süd- und ostniedersächsischen Raum mit dem Ballungsraum Braunschweig- Salzgitter- Peine und den Großstädten Hildesheim und Göttingen umfasst. Es ist damit im Vergleich zum Einzugsgebiet der Weser sowohl industrieller strukturiert, als auch dichter besiedelt. Darüber hinaus zeigen die PAK-Spektren in den

Schwebstoffen auch, dass es keine Hinweise auf signifikante Einzelquellen gibt, die diesen Unterschied erklären könnten.

Aufgrund der für alle Messstellen feststellbaren Zuordnung der PAK-Muster in die Kategorie der unbelasteten Wohngebiete, ist davon auszugehen, dass die wesentliche PAK-Belastung im Gewässer auf Immissionen aus der Atmosphäre zurückzuführen ist. Dafür spricht auch die Ähnlichkeit der PAK-Spektren mit Ruß und den zum Vergleich herangezogenen Gesamtdepositionen nach STENZ (1997).

In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, in welchem Verhältnis der Eintrag in die Fließgewässer zur Immission über Staub und Regen steht. Anhand der Größe des Einzugsgebietes für die Messstellen Verden und Drakenburg lässt sich mit den vorliegenden Daten die jährliche PAK-Mobilisierung pro Quadratmeter Geländeoberfläche bestimmen. Für diese mobilisierte PAK-Last ergeben sich Werte von 8,6 bis 21,9 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{a}$.

Vergleicht man hiermit orientierend die Ergebnisse der Depositionsmessungen¹⁾ von STENZ (1997), so ergibt sich, bei einer durchschnittlichen Immission von 649 $\text{ng}/\text{m}^2\text{d}$, ein Wert von 237 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{a}$. Dies würde bedeuten, dass in etwa nur ein Zehntel der PAK-Last in die Gewässer gelangt. Zu einem ähnlichen Bild kommt man bereits bei einem Vergleich mit den PAK-Konzentrationen im Regenwasser. Die Messungen von atmosphärischen Nassdepositionen durch das UBA in den Stationen Westerland, Zingst und Kehl zeigen für das Niederschlagswasser mittlere Konzentrationen von 49,1 bis 197,2 ng/l (siehe Abb. 10, Berichtsjahr 1998). Entsprechend den jeweiligen Niederschlägen ergeben sich Depositionen von 36 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{a}$ in Kehl, 107,1 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{a}$ in Zingst bis 146 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{a}$ in Westerland. Auch diese Zahlen liegen teilweise Mehrfach über den für die Mobilisierung durch den Abfluss errechneten Werten.

¹⁾ Gemessen im Sommerhalbjahr in Tübingen und Anduze (ländliche Region). – Messungen aus dem Spätherbst in Reutlingen ergaben etwa 8-fach höhere Werte.

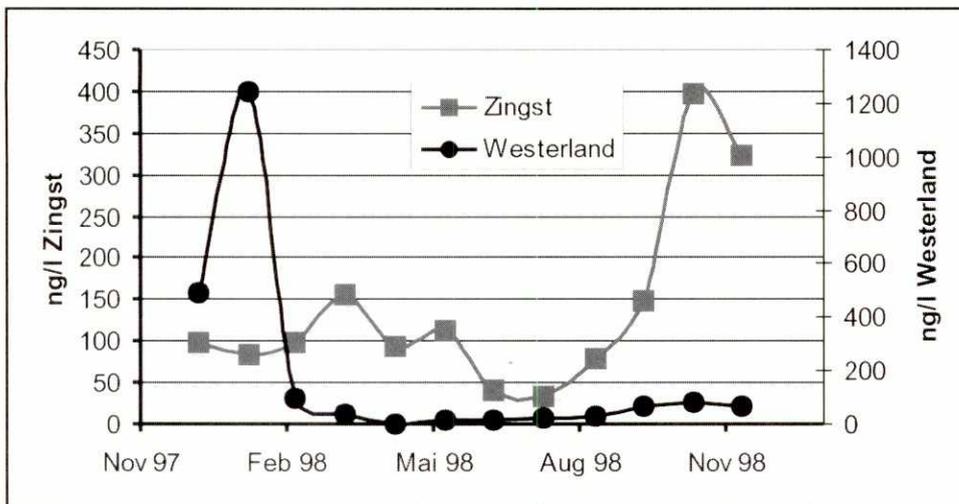


Abb. 10: Jahresgang der PAK-Konzentration im Niederschlag

4.7 Bewertung der Schwebstoffuntersuchungen

Die Auswertung zeigt, dass die Belastung der Schwebstoffe mit PAK im langjährigen Mittel nur sehr geringen Konzentrationsschwankungen unterworfen ist. Auch die PAK-Muster weisen nur geringfügige Schwankungen auf.

An einigen Messstellen waren jahreszeitliche Abhängigkeiten zu erkennen. So ist für PAK in der Regel im Winterhalbjahr eine höhere Konzentration im Schwebstoff zu verzeichnen. Da auch die Abflüsse in diesem Zeitraum erhöht sind, resultiert entsprechend auch eine Zunahme der PAK-Frachten. Diese Beobachtung stimmt mit den Befunden von Heiningering & Claus (2000) überein. Der TOC zeigt dagegen eher bei einigen Stationen im Sommer und bei geringen Abflüssen ein Maximum. Ursache ist hier mit großer Wahrscheinlichkeit die erhöhte biologische Produktion während des Sommers (HEININGER & CLAUS 2000). Eine Korrelation zwischen Abfluss und PAK-Gehalt im Schwebstoff ist nur undeutlich vorhanden und beruht im Wesentlichen auf der

oben beschriebenen jahreszeitlichen Koinzidenz. Dagegen gab es keine Hinweise für Korrelationen von TOC, Schwebstoffgehalt oder Schwebstoffanteil < 20 µm mit dem PAK-Gehalt (Abb. 11 und 12).

Das für Schwebstoffe typische PAK-Muster findet sich unabhängig von den hier betrachteten Gewässern immer wieder. Es ist mit den Mustern in unbelasteten Wohngebieten, Wiesen und Waldböden sowie Ruß und der Gesamtdosition vergleichbar. Insofern besteht auch eine Ähnlichkeit zu Wohngebieten, die durch Hausbrand und Aschen (z. B. Aschenaufbringung in Gärten) belastet sind. Die Belastung der Schwebstoffe ist also im Wesentlichen auf den ubiquitären atmosphärischen Eintrag von Ruß zurückzuführen. Das PAK-Muster zeigt auch noch eine gewisse Ähnlichkeit zu dem Spektrum, das einem Stahlwerk zuzuordnen wäre. Möglicherweise besteht hier tatsächlich ein Zusammenhang zwischen den höheren PAK-Konzentrationen im Schwebstoff der Aller. Hierin könnten sich die Industrieräume Peine-Salzgitter mit ihren Stahlwerken widerspiegeln. Die Mobilisierung der Pak ist allerdings im Einzugsgebiet der Weser doppelt so hoch wie in dem der Aller.

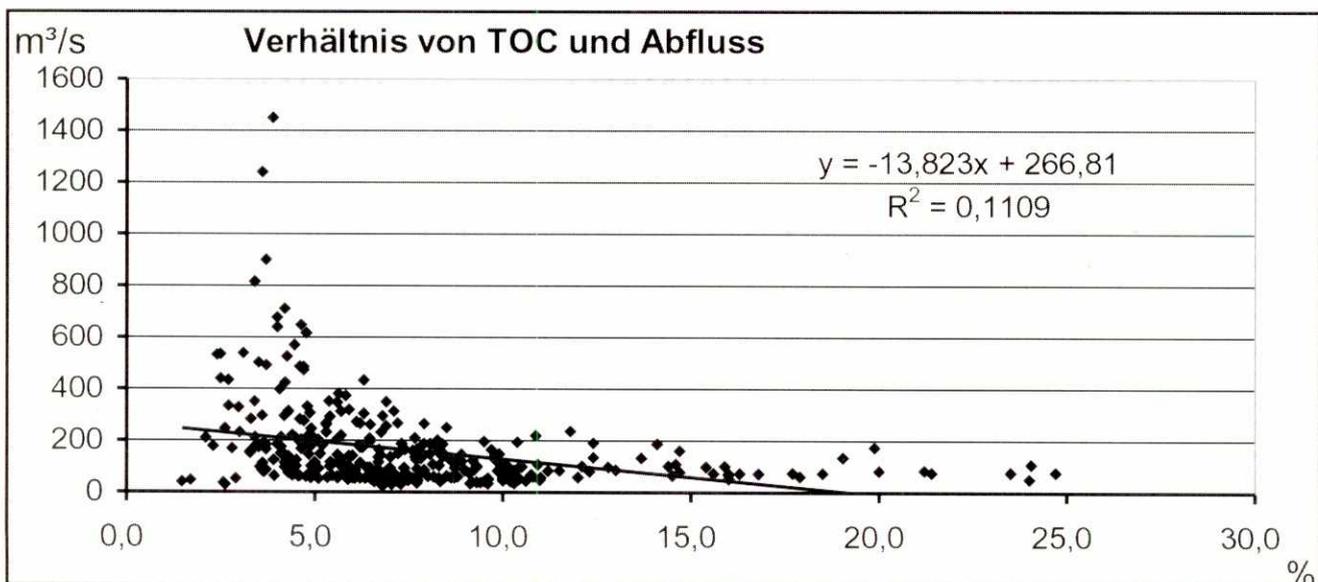


Abb. 11: Korrelation zwischen TOC-Gehalt im Schwebstoff und Abfluss

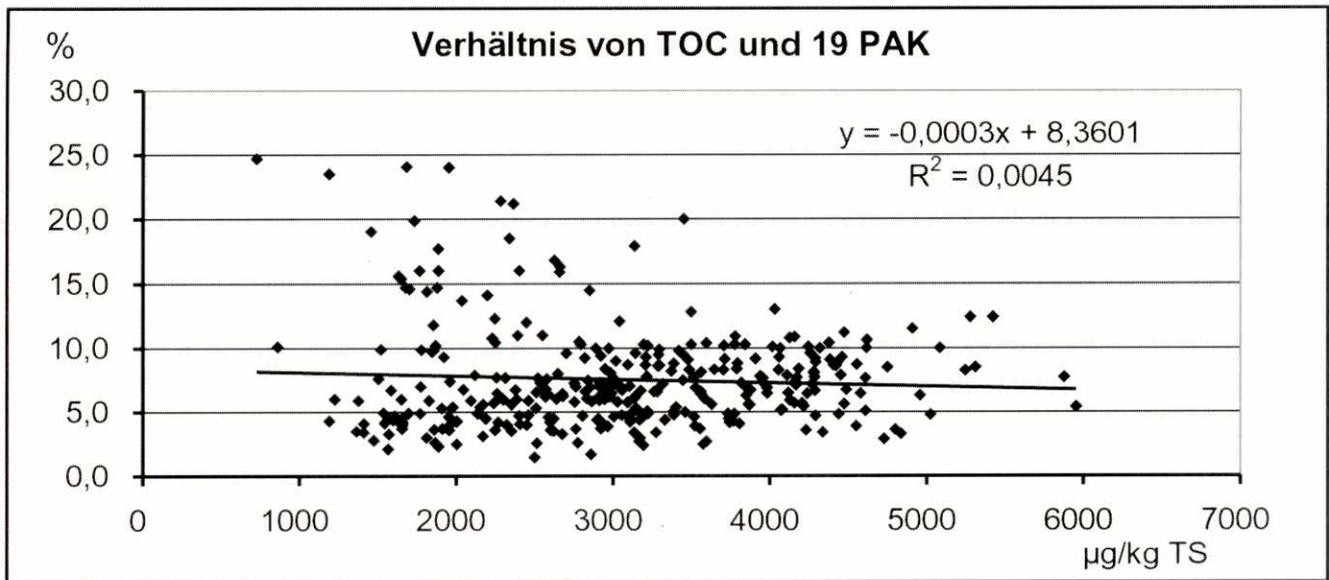


Abb. 12: Korrelation zwischen TOC- und PAK-Gehalt im Schwebstoff

Betrachtet man die verhältnismäßig geringe Variationsbreite von Spektren und Konzentrationen, so zeigt sich, dass gerade die Schwebstoffuntersuchungen an Proben die aus Absetzbecken gewonnen wurden nur eine begrenzte Information liefern. Es ist nicht zu erwarten, dass, außer bei Störfällen, signifikante Änderungen in den PAK-Mustern auftreten werden. Auch die PAK-Konzentration wird sich im langjährigen Mittel nur ganz allmählich verringern, sofern umweltpolitisch weiterhin eine Verringerung der Rußemission verfolgt wird. Inwieweit sich tatsächlich Einträge und Belastung verändern ist letztlich nur anhand der Frachten und vor allem anhand der Bilanzierung bezogen auf die Fläche des Einzugsgebietes erkennbar. Dieser Bilanzierungsansatz ermöglicht eine vergleichende Betrachtung der Belastungssituation, auch wenn deren Größen sehr unterschiedlich sind. Es ist daher vorteilhaft, Schwebstoffuntersuchungen an Proben vorzunehmen, die mittels Durchlaufzentrifugen gewonnen wurden, da diese eine Frachtbetrachtung ermöglichen. Hinzu kommt, dass die Schwebstoffe in ihrem gesamten Spektrum, inklusive der Feinkornanteile, erfasst werden. Die Messstationen sind so zu wählen, dass möglichst charakteristische Einzugsgebiete beobachtet und bilanziert werden können.

Da sich zeigt, dass der Eintrag über die Deposition der wesentliche Faktor für die Belastung der Gewässer mit PAK ist, sollten in diesen Gebieten routinemäßig entsprechende Depositionsmessungen vorgenommen werden. Auf diese Weise ließe sich die Bilanzierung auch auf den Eintrag in den Boden bzw. Untergrund ausdehnen, der sich aus der Differenz von Deposition und Abfluss ergibt. Mit diesem Vorgehen könnten die Auswirkungen von emissionsmindernden Maßnahmen auf die Gewässer räumlich differenziert nachvollzogen werden. Schließlich stellt sich die Frage, inwieweit und in welchem Zeitraum sich – aufgrund der Pufferwirkung der Geländeoberfläche – eine weitere Emissions- bzw. Immissionsverringering in Deutschland positiv auf die Belastung der Gewässer auswirkt.

Letztlich zeigen auch im vorliegenden Fall die Ähnlichkeiten der PAK-Muster von Deposition und marinen Sedimenten, dass eine Verringerung der Belastung der Meeressedimente ebenso wie der entfernten »Reinluftregionen« wie z. B. Arktis nur durch eine Verringerung der Emissionen in die Atmosphäre erreicht werden kann.

5 Sedimente

Für den Zeitraum von 1995 bis 1999 liegen Analysen von 558 Sedimentproben aus zeitweilig bis zu 109 Messstellen pro Jahr vor (vgl. Anlage 5.0). Der Umfang des Messstellennetzes variierte dabei, da neben den regelmäßig beprobten Messstellen auch eine ganze Reihe von Messstellen nur sporadisch bzw. einmalig beprobt wurde. Auf diese Weise wurden insgesamt 158 Messstellen an 89 Gewässern in die Untersuchungen einbezogen.

Die Tabelle 6 zeigt die prozentuale Verteilung der PAK-Konzentrationen für den betrachteten Zeitraum von fünf Jahren in verschiedene Konzentrationsbereiche. Anhand der Einteilung in diese Konzentrationsbereiche und des Vergleichs der einzelnen Jahre sollte geprüft werden, ob eine Tendenz zur Verschiebung der Hauptbelastung erkennbar wird. Der gewählte Konzentrationsbereich bis 1000 µg/kg entspricht dabei einem relativ unbelastetem Niveau, das sich auch an dem Z0-Wert der LAGA für uneingeschränkt verwertbare Böden orientiert. Sein Anteil liegt in der Größenordnung von 30 % (24 – 36 %). Der Konzentrationsbereich von 1000 µg/kg bis 5000 µg/kg umfasst Sedimente, deren Belastung der LAGA-Kategorie Z1.1 für Boden entsprechen würde. Er beinhaltet mit etwa 50 % (45 – 57 %) den Hauptanteil der untersuchten Sedimentproben. Geht man zunächst davon aus, dass mit 5000 µg/kg die Obergrenze einer unmittelbar tolerierbaren Belastung markiert ist, so liegen etwa 80 % (71 – 86 %) der Werte unterhalb dieser Grenze.

Tab. 6: Prozentuale Verteilung der PAK-Belastung von Sedimenten

Konzentrationsbereich [µg/kg]	1995 %	1996 %	1997 %	1998 %	1999 %
< 1000	27,37	32,11	24,24	27,63	36,49
1000 – 5000	56,84	45,87	46,46	53,95	50,00
5000 – 10000	10,53	10,09	16,16	13,16	6,76
10000 - 50000	5,26	9,17	10,10	3,95	5,41
> 50000	0,00	2,75	3,03	1,32	1,35
n=	95	109	99	76	99

Etwa die Hälfte der mit mehr als 5000 µg/kg belasteten Sedimentproben, also etwa 10 %, entfällt auf den Konzentrationsbereich von 5000 bis 10000 µg/kg (Tab. 6). PAK-Belastungen des Sedimentes mit mehr als 10000 µg/kg beschränken sich auf insgesamt 22 der 158 Messstellen. Wie die Tabelle zeigt, liegt der Anteil der Proben in dem Intervall von 10000 bis 50000 µg/kg noch

Tab. 7: Sedimente mit PAK-Gehalten von mehr als 50000 µg/kg

Messstelle	Gewässer	Datum	Summe PAK [µg/kg]	< 20 µm Anteil in %	TOC in %
Hohenberge	Jade	1997-07-23	191.836	15	5
Hohenberge	Jade	1996-08-12	210.600	2	3
Hohenberge	Jade	1998-07-09	295.729	3	8
Oldau	Aller	1999-09-29	61.491	6	6
Oldersum	Fehntjer Tief	1997-07-14	216.850	0,1	1
Oldersum	Fehntjer Tief	1996-08-07	227.578	31	3
Otterndorf	Medem	1997-09-11	105.228	0,1	5
Ströhen	Große Aue	1996-08-16	118.788	3	1

zwischen 4 % und 10 %. Das Diagramm der Abb. 13 mit der Werteverteilung in den Untersuchungsjahren 1995 bis 1999 zeigt ebenso wie die Tabelle, dass über die fünf Jahre pauschal weder ein Trend zu niedrigeren, noch zu höheren Belastungen erkennbar ist.

Dies wird auch anhand der Übersichtskarten in Anlage 5.0.1 bis 5.0.5 deutlich, die jeweils für die einzelnen Jahre die räumliche Verteilung der PAK-Konzentrationen zeigen. Das Diagramm und vor allem die Karten deuten bei einem synoptischen Vergleich darauf hin, dass die Belastungen in den Jahren 1996 und 1997 deutlich stärker waren, als in den übrigen Jahren. Dies ist aber zum überwiegenden Teil darauf zurückzuführen, dass 1998 zusätzliche Messstellen in das Programm aufgenommen und später nicht mehr berücksichtigt wurden. Betrachtet man die räumliche Verteilung über den Gesamtzeitraum, so zeigen sich keine regionalen Schwerpunkte im Sinne zusammenhängender hoch belasteter Gewässerabschnitte.

Ein Zusammenhang zwischen dem Gehalt an organischer Substanz in den Sedimenten, der als TOC bestimmt wurde, und den PAK-Konzentrationen ist nicht nachweisbar (vgl. Anhang).

5.1 Hoch belastete Sedimente

Für eine genauere Betrachtung der zeitlichen Entwicklung der Konzentrationen wurden von den Messstellen mit Werten über 10000 µg/kg diejenigen ausgewählt, die über den gesamten Zeitraum untersucht wurden (Anlage 5.1). Konzentrationen von mehr als 50000 µg/kg wurden nur an fünf Messstellen festgestellt, die in der Tabelle 7 aufgeführt sind. Die auffälligste Messstelle ist Hohenberge an der Jade.

Das entsprechende Diagramm zeigt für die Summe der PAK, den Feinstkornanteil sowie den TOC keinerlei Korrelation (Abb. 14). Die PAK-Konzentrationen stiegen von 38164 µg/kg in 1995 auf eine Größenordnung von 200000 bis 300000 µg/kg im Zeitraum 1996 bis 1998 und sanken danach auf 18523 µg/kg. Dieser über drei Jahre anhaltende Anstieg auf das Fünf- bis Zehnfache ist zu deutlich, als dass er auf zufällige Unterschiede bei der Probenahme zurückzuführen sein könnte. Die Beobachtung kann daher nur als temporärer Befund innerhalb der untersuchten Sedimentschicht gedeutet werden, die durch Erosion, Umlagerung und Ablagerung zeitweilig stärkeren Veränderungen unterworfen ist.

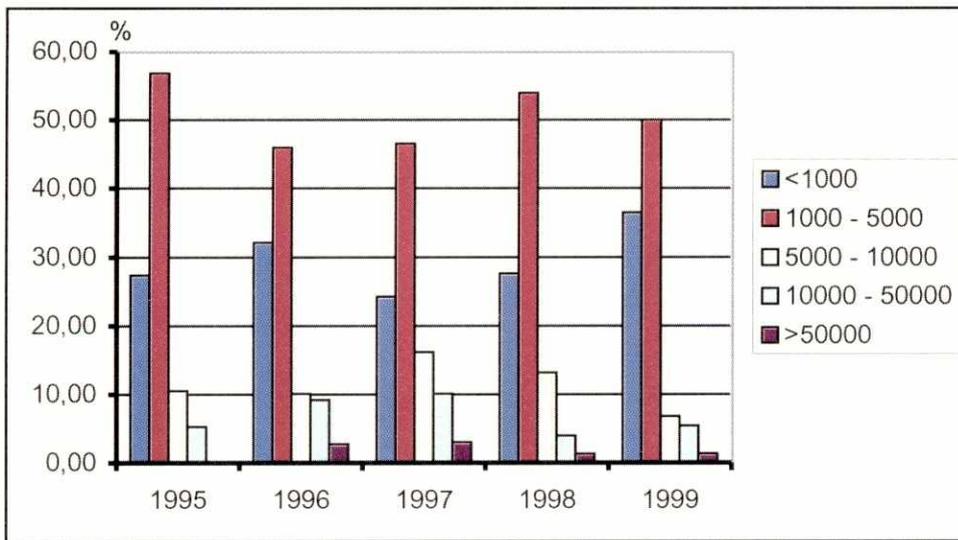


Abb. 13: Verteilung der Sedimentproben auf Konzentrationsintervalle (19 PAK in µg/kg)

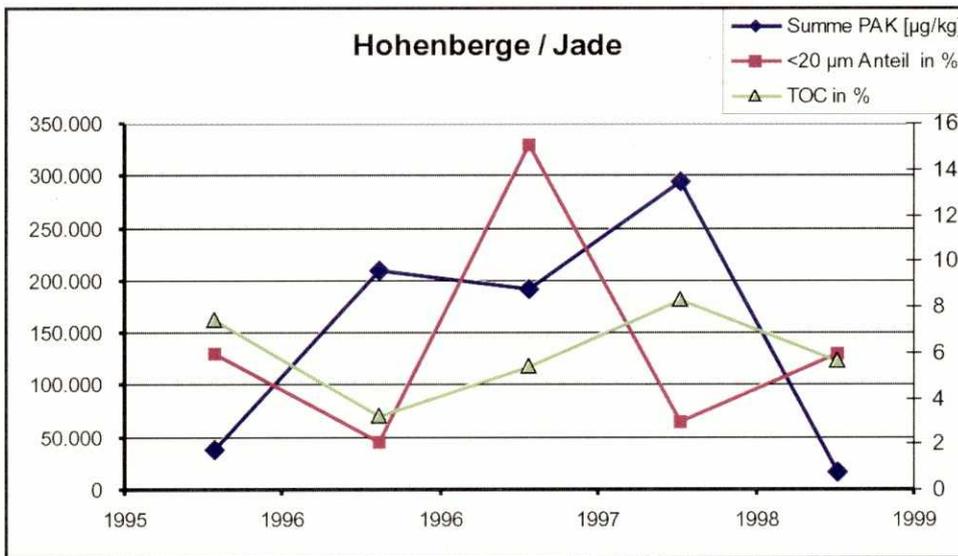


Abb. 14: Verlauf von PAK-Gehalt, Feinstkornanteil und TOC an der Probenahmestelle Hohenberge

Die Diagramme der Messstellen Ströhen (Goße Aue) oder Oldau (Aller), aber auch die der anderen Messstellen in der Anlage 5.1 zeigen, dass auch in diesen Fällen die Variationsbreite der Konzentrationen das Fünf- bis Zsigfache (Ströhen) der Basiswerte erreicht. Meist handelt es sich um Einzelwerte, die bereits bei der folgenden Messung wieder deutlich geringer ausfielen. Lediglich im Fall der Messstellen Langelsheim (Innerste) und Geesthacht (Elbe) treten wiederholt stark erhöhte Einzelwerte auf.

Vergleicht man die in den Schwebstoffen gefundenen Konzentrationen mit denjenigen in den Sedimenten, so ist zunächst der Anteil der Fraktion < 20 µm im Sediment zu berücksichtigen. Geht man für die Schwebstoffe von einer durchschnittlichen PAK-Konzentration von 3000 µg/kg aus, so würde bei einem durchschnittlichen Feinkornanteil von 12 % ein möglicher Hintergrundwert für die betrachteten Fließgewässer (Weser, Aller, Elbe, Ems) von etwa 360 µg/kg PAK resultieren. Eine Korrelation zwischen Feinkornanteil und PAK-Gehalt ist allerdings in keiner Weise gegeben, so dass ein nennenswerter Teil der PAK an mittelkörniges Material gebunden sein könnte. Betrachtet man die Verteilung der Proben in der Abbildung 13, so zeigt sich, dass die anthropogen bedingte Grundbelastung in einer Größenordnung von bis zu 5000 µg/kg liegt. Bei den sehr

viel höheren Konzentrationen, also von 10000 µg/kg und mehr, muss es sich demnach um die Folge kleinräumiger Einträge vor allem größerer Materials oder um Umlagerungen älterer Ablagerungen handeln. Mehrfache Messungen sehr hoher Konzentrationen an einer Messstelle deuten, wie in den Fällen Hohenberge, Langelsheim und Geesthacht, auf ein größeres Schadstoffpotential hin. Dagegen deuten vereinzelt in den Sedimenten gemessene erhöhte PAK-Gehalte eher auf temporäre Einträge bzw. Ablagerungsereignisse hin.

Auffällig ist dabei, dass im Gegensatz zu Hohenberge im Fall von Langelsheim und Geesthacht eine Korrelation mit dem TOC besteht. Dies ist unter den stärker belasteten Proben sonst nur noch im Fall der Messstelle Reithörne (Hunte) der Fall. Die Korrelation kann dann auf die unmittelbare Ablagerung organischer oder Corg.-reicher Substanzen mit PAK-Belastungen hinweisen. In den meisten Fällen fehlt aber jede Korrelation obwohl auch der TOC-Gehalt ebenso wie der Anteil der Feinkornfraktion teilweise starken Schwankungen unterliegt. Sehr starke Änderungen des Feinkornanteils können, wie im Beispiel Stotel (Lune) oder Reckershausen (Leine) als Hinweis auf eine Umlagerung von Sedimenten gedeutet werden, die auch die Veränderung der PAK-Belastung erklären kann (Abb. 15, Anlage 5.1).

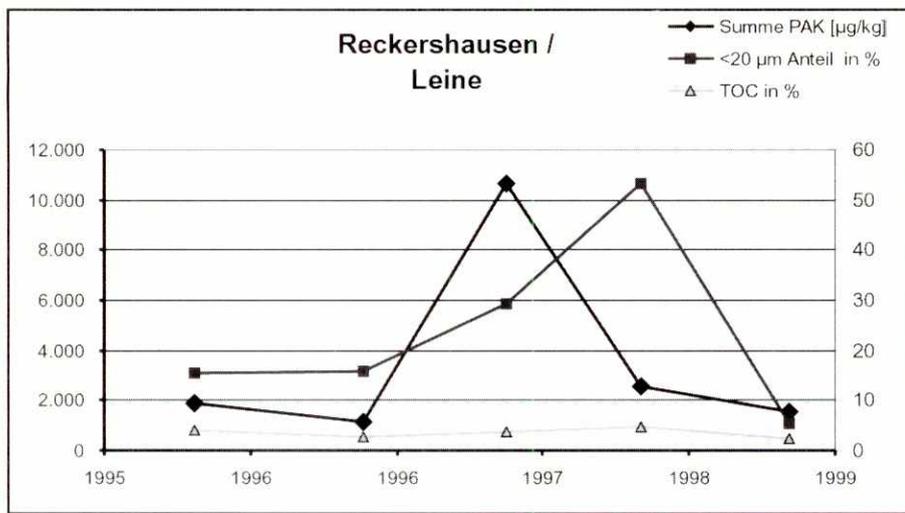


Abb. 15: Verlauf von PAK-Gehalt, Feinstkornanteil und TOC an der Probenahmestelle Reckershausen

Betrachtet man für die auffälligen Messstellen die PAK-Spektren in den Diagrammdarstellungen der Anlage 5.2, so könnte man erwarten, dass die einzelnen herausstechenden Konzentrationen durch abweichende PAK-Muster charakterisiert sind. Dies ist auch tatsächlich für die Messstellen Stotel, Boffzen, Reckershausen, Langelsheim, Elvershausen und Ströhen erkennbar. Allerdings sind die Abweichungen sehr unterschiedlich und beschränken sich im Wesentlichen auf die Pyren-Gruppe, also vor allem die vier- und fünfkernigen PAK.

Wie im Beispiel der PAK-Muster der Messstelle Stotel (Lüne) können darüber hinaus, ähnlich wie im Fall der PAK-Spektren in den Schwebstoffen, innerhalb einer bestimmten Schwankungsbreite verschiedene Muster auftreten (Abb. 16).

Dagegen zeigt die über drei Jahre extrem belastete Messstelle Hohenberge (Jade) für den gesamten Zeitraum von fünf Jahren ein äußerst konstantes PAK-Muster (Abb. 17).

Es stellte sich die Frage, inwieweit die Ähnlichkeit der PAK-Muster untereinander variiert und ob Parallelen zu dem Befund bei den Schwebstoffen vorliegen oder sogar im Einzelfall Quellen für die Sedimentbelastungen erkennbar sind. Die unter Verwendung der zusammengestellten Vergleichsspektren und der PAK-Muster aller Messstellen mit Werten von mehr als 10000 µg/kg durchgeführte Clusteranalyse zeigt tatsächlich eine vergleichbare Ähnlichkeitsverteilung wie bei den Schwebstoffen (Anlage 5.3). Die größte Gruppe von Sedimentproben korreliert mit dem für unbelastete Wohngebiete typischen Muster. Dazu gehört überraschend auch die am höchsten belastete Messstelle Hohenberge (Jade), die bei der Ähnlichkeitsanalyse innerhalb ihrer fünf Proben, unabhängig von den starken Konzentrationsunterschieden, eine hohe Übereinstimmung aufweist.

Eine zweite Gruppe umfasst Sedimentproben, die eine hohe Ähnlichkeit mit den PAK-Mustern belasteter Wohngebiete und Ruß bzw. von Depositionen aus der Atmosphäre aufweisen. Diese beiden Gruppen sind somit in ihren Mustern auch mit den Schwebstoffen vergleichbar. Hinweise auf eine Fraktionierung der PAK zwischen Schwebstoffen und Sedimenten liegen daher nicht vor. Die PAK-Muster entsprechen also dem quasi ubiquitärem Stoffspektrum diffuser Quellen bzw. Einträge, das die größte Nähe zu Ruß aufweist.

Darüber hinaus ergab die Clusteranalyse noch eine sehr kleine Gruppe von Sedimentproben bzw. Messstellen, die mit einer Ausnahme zur Gruppe der fünf besonders belasteten Messstellen gehören. Diese Gruppe zeigt vor allem eine Übereinstimmung mit den Mustern von Asphalt und Hausstaub sowie eine Ähnlichkeit mit den Spektren eines Stahlwerkes, bzw. von imprägniertem Holz. Im Fall der Messstellen Langelsheim (Innerste) und Ströhen (Große Aue), Oldersum (Fehntjer Tief) und Schöpfwerk Wangerl. (Hohens Tief) handelt es sich gleichzeitig um die Spektren der jeweils am höchsten belasteten Proben. Auch die Messstelle Oldau (Aller) fällt mit zwei Proben (1995 u. 1998) in diese Gruppe, aber die am höchsten belastete Probe zeigt ein unauffälliges Muster.

In allen Beispielen dieser dritten Gruppe kann es sich daher um Einflüsse aus Quellen teerhaltiger Stoffe handeln, die wahrscheinlich schon einer gewissen Alterung unterlagen. So ist zum Beispiel für Langelsheim bekannt, dass dort Teeröle bei der Erzaufbereitung eingesetzt wurden und auch entsprechende Boden- und Grundwasserunreinigungen entstanden. Als konkrete Bestandteile des Sediments mit hohem PAK-Potential kommen vor allem Asphaltreste sowie Hölzer und andere Materialien mit Teer- oder Teerölansatz in Frage.

5.2 Zuordnung von PAK-Spektren

Hinweise auf die Quellen der PAK-Belastung in den Sedimenten sollten auch unabhängig von der Höhe der Konzentration durch Ähnlichkeitsanalysen von Sedimentproben mit den Referenzspektren gewonnen werden, die für jeweils ein Untersuchungs Jahr durchgeführt wurden. Die Anlagen 5.7 bis 5.12 veranschaulichen, dass die überwiegende Zahl der Sedimentproben mit ihren Spektren den PAK-Mustern von Wohngebieten bzw. Ruß und belasteten Wohngebieten zuzuordnen ist.

Die Auswertung für 1995 zeigt beispielsweise für die Probe Büntelsweg eine eindeutige Zuordnung zu imprägniertem Holz. Die Proben Hilter (Ems), Liethe (Westaue), Harxbüttel (Schunter), Oldau (Aller), Roydorf (Luhe) und Lachtehausen (Lachte) lassen sich den Mustern von Asphalt (bzw. Hausstaub) zuordnen. Eine entsprechende Ähnlichkeit liegt auch noch im Vergleich zu Mustern der Probenahmestellen Königreich (Este),

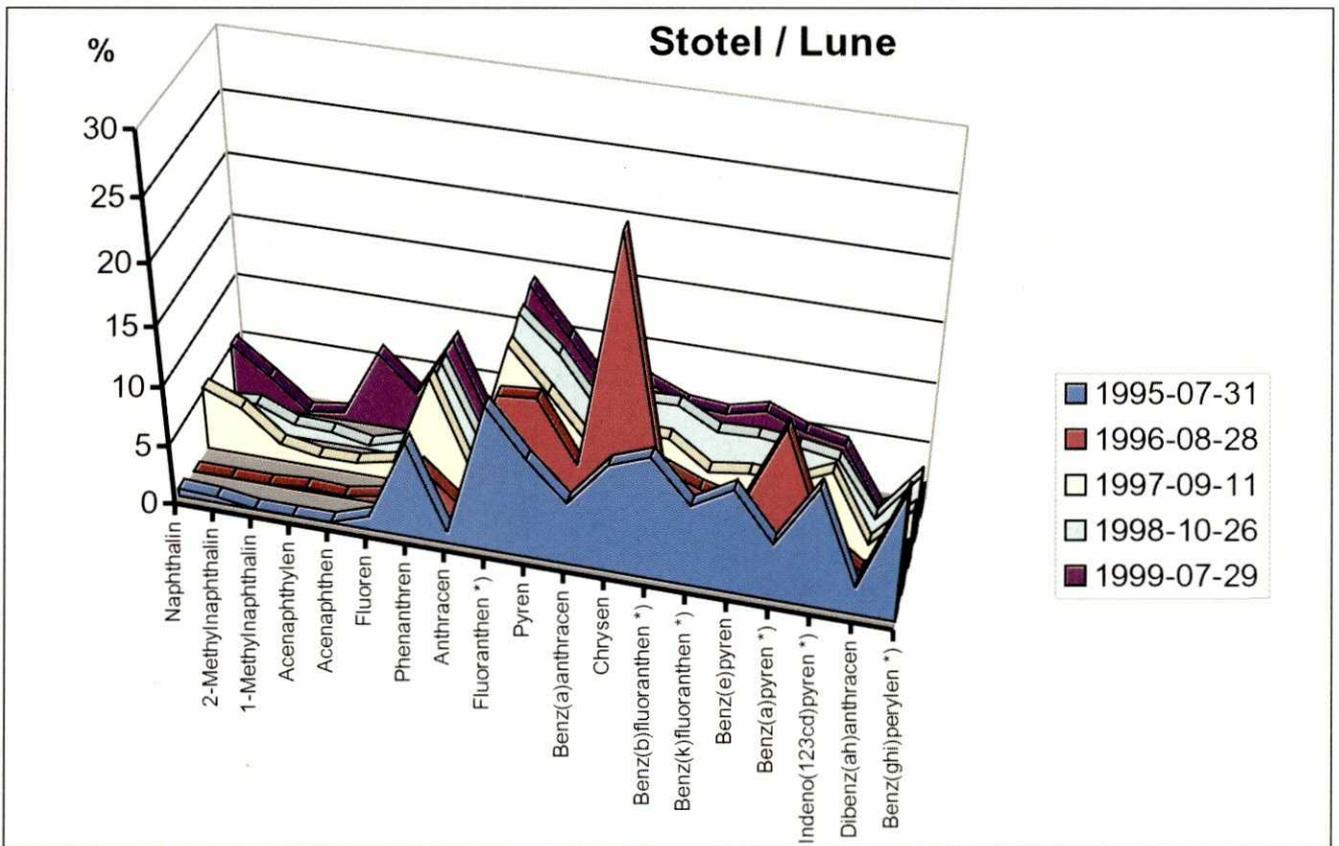


Abb. 16: Bandbreite der PAK-Muster an der Probenahmestelle Stotel

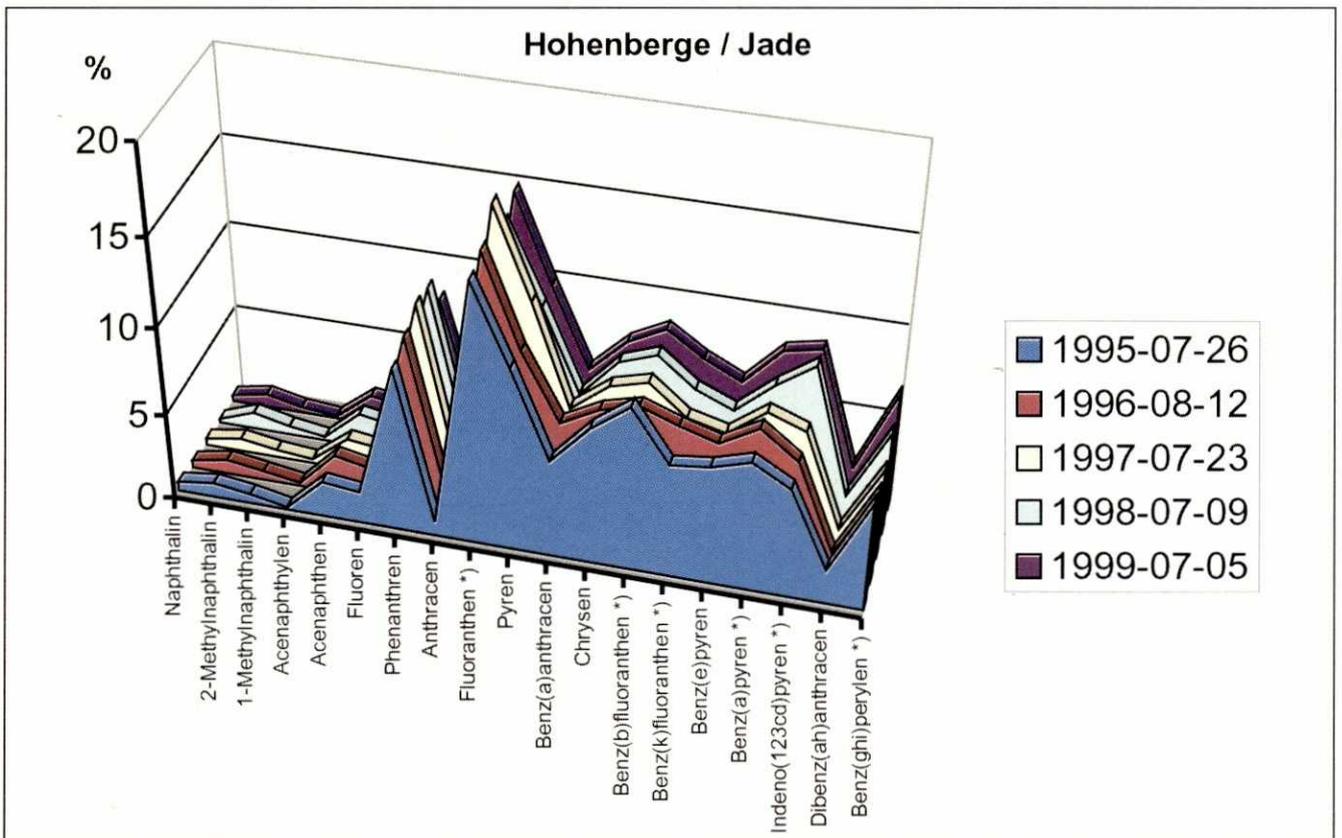


Abb. 17: Bandbreite der PAK-Muster an der Probenahmestelle Hohenberge

Boffzen sowie den drei Proben aus den deutsch-niederländischen Grenzgewässern vor (Anlage 5.7). Für die folgenden Jahre lassen sich allerdings nur wenige der Sedimentproben spezielleren Mustern zuordnen. Lediglich die Proben aus Lachtehausen zeigen in jedem Jahr eine charakteristische Übereinstimmung mit dem PAK-Muster von Asphalt.

Nur in einem Fall wurde eine Ähnlichkeit mit dem Muster eines Gaswerksstandortes festgestellt (Anlage 5.14). Im Jahr 1999 zeigte die Probe aus Hess. Oldendorf (Weser) ein solches Muster, das vor allem durch einen hohen Naphthalinanteil geprägt ist.

5.3 Regionale Betrachtungen

Die Sedimente der Weser und Aller wurden einer detaillierteren Betrachtung unterzogen, da für diese beiden Flüsse über den gesamten Zeitraum relativ viele Daten zur Verfügung stehen. Außerdem sind diese beiden Flüsse auch durch die Schwebstoffuntersuchungen erfasst, aus denen ggf. Rückschlüsse gezogen werden können. Im Fall der Aller wurden auch die weiteren Zuflüsse einbezogen, da in ihrem Einzugsgebiet Emissionsquellen wie z. B. Stahlwerke vorhanden sind. Abbildung 18 zeigt schematisch die Verteilung der Probenahmepunkte.

Ein Vergleich der PAK-Belastungen in den Sedimenten während des Untersuchungszeitraumes von 1995 bis 1999 zeigt für die Aller, dass im Fall der Fuhse bei Peine und der Aller bei Grafhorst ein ähnliches Belastungsniveau von 1000 bis 3000 µg/kg vorliegt. Höhere PAK-Konzentrationen sind dagegen mit Werten bis um 7000 µg/kg in den Zuflüssen Leine (Neustadt) und vor allem Oker (Groß Schwülper) vorhanden (Anlage 5.6). Innerhalb des Einzugsgebietes der Aller wurden die mit Abstand höchsten PAK-Werte im Sediment der Messstelle Oldau/ Aller gemessen. Hier lagen die Konzentrationen in der Regel um 10000 µg/kg, erreichten aber 1999 mehr als 60000 µg/kg. Diese Belastung ist in keiner Weise aus den Befunden an den im Oberstrom befindlichen Messstellen nachzuvollziehen, da dort lediglich Werte von 1000 bis 2000 µg/kg gemessen wurden. Auch im weiteren Abstrom (Hodenhagen und Verden) sind keine ähnlich hohen Werte zu beobachten. Die Ursache für die hohen Werte ist dort, wo es nur in einem Jahr zu einem deutlichen Anstieg der Konzentration kommt, eher in lokalen und temporären Einflüssen zu suchen. So wäre in Oldau zum Beispiel ein Einfluss aus dem Bereich der Schleuse bzw. Schifffahrt denkbar.

Auch im Verlauf der Weser ist zwischen den einzelnen Messstellen weder räumlich noch zeitlich eine Beziehung zwischen den PAK-Werten im Sediment erkennbar. Der synoptische Vergleich der Darstellungen

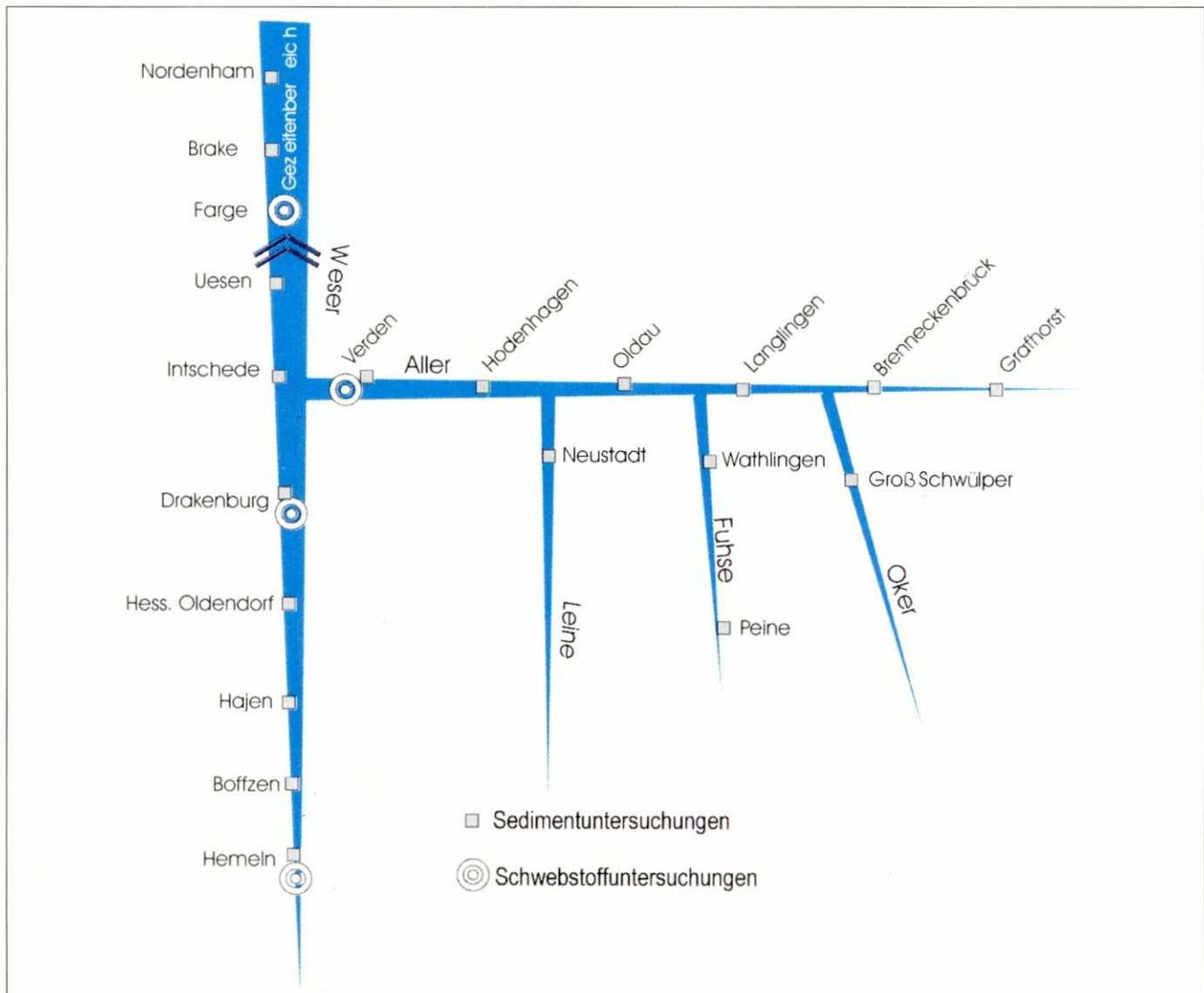


Abb. 18: Lage der Probenahmepunkte von Weser und Aller sowie den Allerzuflüssen Leine Fuhse und Oker

in Anlage 5.6 zeigt, dass die Belastung der Sedimente in der Weser etwas stärker ist als in der Aller. Lediglich im durch Gezeiten beeinflussten Abschnitt der Unterweser ist an den Messstellen Brake und insbesondere Nordendam eine deutliche Verringerung der mittleren PAK-Konzentrationen gegeben.

Zeitliche Tendenzen im Sinne einer Konzentrationszu- oder abnahme sind nicht erkennbar. Es lässt sich lediglich in einigen Fällen ein relativ gleichbleibendes Belastungsniveau konstatieren, das gelegentlich durch Ausreißer überprägt wird.

5.4 Bewertung der PAK-Belastung von Sedimenten

Zur Beurteilung der in den Sedimenten vorgefundenen PAK-Belastungen liegen keine Regelwerke mit Grenzwerten vor. Im Auftrag des Bremer Senators für Umweltschutz und Stadtentwicklung wurde aber eine Studie zur ökotoxikologischen Bewertung der Sedimentbelastung bremischer Gewässer durch organische Schadstoffe erstellt (Institut für Umweltchemie Bremen GmbH 1994). In diesem Rahmen wurde auch eine Schwelle für die Ausbringung von Sediment auf Böden ermittelt. In ihr wurden Orientierungswerte und Belastungsklassen erarbeitet, die sich an den Kenntnissen über die chronische Wirkung von PAK auf Organismen der Wasserphase orientieren, weil entsprechende Kenntnisse im Hinblick auf Sedimentbewohner fehlen. Da über die Summe der PAK bzw. ihre synergistische Wirkung keine toxikologischen Aussagen möglich sind, wurden exemplarisch zwei Stoffe zur Ableitung von Belastungsklassen für Sedimente herangezogen. Dabei handelt es sich um das, aufgrund seiner kanzerogenen Wirkung gut untersuchte Benz(a)pyren, sowie das in seiner akuten Toxizität für den Menschen (Säuger) relevante Fluoranthen, das in höherem Maß wasserlöslich und bioverfügbar ist. Beide Substanzen gelten auch als mutagen.

Die vom Institut für Umweltchemie Bremen GmbH (1994) erstellten Orientierungswerte und Belastungsklassen sind in der Tabelle 8 aufgeführt.

Demnach gelten Werte von bis zu 180 µg/kg Benz(a)pyren bzw. 250 µg/kg Fluoranthen als ökotoxikologisch unbedenklich (Belastungsklasse 1), wenn auch nicht als unbelastet. Konzentrationen in diesem Bereich können aber bereits auf anthropogene Einflüsse zurückzuführen sein. Werden die Orientierungswerte im Fall eines der Stoffe überschritten, so wird empfohlen die möglichen Eintragsquellen zu betrachten und ggf. eine Minimierung der Einträge zu erreichen. Bis zum Zehnfachen des Orientierungswertes wird dabei davon ausgegangen,

dass »ökotoxische Wirkungen insbesondere bei empfindlichen Organismen bei langfristiger Einwirkung« möglich sind. Liegt der Wert für Benz(a)pyren über 1800 µg/kg und der Fluoranthen-Wert über 2500 µg/kg, oder wird einer der beiden Werte um mehr als 30 % überschritten, so gelten »bei langfristiger Einwirkung auf aquatische Organismen Schädwirkungen« als wahrscheinlich (Belastungsklasse 3).

Die Werte der Belastungsklasse 4 sollen die Ausbringung von Sediment auf nichtaquatische Böden regeln. Der von der Studie genannte Ausschlusswert von 500 µg/kg für Benz(a)pyren liegt noch um den Faktor vier unter den Anforderungen der Bundesbodenschutzverordnung (sensibelste Nutzung 2000 µg/kg), so dass mit diesem Wert sogar Vorsorgekriterien erfüllt wären. Der Wert von 500 µg/kg entspricht im Übrigen dem LAGA-Zuordnungswert Z1.1 (Feststoff / Boden), während die für andere Flächen vorgeschlagenen 1000 µg/kg mit dem Z1.2-Wert übereinstimmen.

Generell lässt sich feststellen, dass die durchschnittliche Belastung der Sedimente bei 5400 µg/kg PAK n. EPA liegt. Der durchschnittliche Anteil von Fluoranthen liegt bei 916 µg/kg und der von Benz(a)pyren bei 426 µg/kg. Aufgrund der in aller Regel ähnlichen PAK-Muster lassen sich auch charakteristische Prozentanteile für Fluoranthen (17 %) und Benz(a)pyren (8 %) ableiten. Betrachtet man die Medianwerte, die nach den in der Abb. 13 vorgestellten Daten eher einen Hinweis auf die Größenordnung der Hintergrundbelastung geben dürften, so ergibt sich für Fluoranthen ein Wert von 231 µg/kg bzw. 102 µg/kg für Benz(a)pyren und 1524 µg/kg für die Summe PAK n. EPA. Die Werte liegen damit noch in der Belastungsklasse 1, wobei aber im Fall von Fluoranthen bereits eine annähernde Übereinstimmung vorliegt. Insgesamt fallen 53 % der Sedimentproben aus fünf Jahren in die Belastungsklasse 1, 44 % in die Belastungsklasse 2 und 3 % in die Belastungsklasse 3.

Die Tabelle in Anlage 5.13 listet diejenigen Sedimentproben bzw. Messstellen auf, die im Verlauf der fünfjährigen Untersuchungen Fluoranthen- bzw. Benz(a)pyren-Werte über der Belastungsklasse 2 aufwiesen. Der Wert für Fluoranthen (2500 µg/kg) ist dabei in allen Fällen überschritten, während dies für Benz(a)pyren nur bei gut der Hälfte der Proben der Fall ist. Nach den vorgestellten Kriterien der Belastungsklasse 3 fallen 18 Proben in die Belastungsklasse 3, die sich auf 11 Messstellen verteilen. Erwartungsgemäß ist Hohenberge (Jade) auch nach diesem Kriterium in vier Jahren als besonders belastet einzustufen. Auch das Grenzgewässer Radewijker Bach, sowie die Messstellen Nordholz, Ottern-dorf und Oldersum sind mehrfach in dieser höchsten Belastungsklasse vertreten. Die Tabelle 9 gibt

Tab. 8: Belastungsklassen für PAK im Sediment (Angaben in µg/kg) (Institut für Umweltchemie Bremen GmbH 1994)

Substanz	Orientierungswert Sediment	Ökotoxische Schädwirkungen – in situ –			Bewertung bei Verbrin- gung: empfohlener Ausschlusswert
		Nicht zu erwarten Klasse 1	möglich Klasse 2	zu erwarten Klasse 3	
Benz(a)pyren	180	< 180	< 1800 oder	> 1800 und > 2340	> 500* > 1000**
Fluoranthen	250	< 250	< 2500	> 2500 > 3250	> 2500

* bei sensibler Nutzung (direkter oraler Pfad möglich)

** bei anderer Nutzung

Tab. 9: Sedimente mit zu erwartender ökotoxischer Schädigung

Belastungsklasse 3 gemäß Orientierungswerten des Bremer Senators für Umweltschutz und Stadtentwicklung (Institut für Umweltchemie Bremen GmbH 1994)

Messstelle	Gewässer	Datum	Fluoranthen *)	Benz(a)pyren *)	Gesamt-Summe	
Hohenberge	Jade	26.7.95	5700	2850	38164	µg/kg
Geesthacht	Elbe	7.8.95	5100	1600	26509	µg/kg
Misburg	Mittellandkanal	17.8.95	4400	2700	44710	µg/kg
Oldersum	Fehntjer Tief	7.8.96	40000	14600	227578	µg/kg
Hohenberge	Jade	12.8.96	32200	16750	210600	µg/kg
Nordholz	Mittellandkanal	16.8.96	2975	2635	18693	µg/kg
Ströhen	Große Aue	16.8.96	25400	4480	118788	µg/kg
Otterndorf	Medem	10.9.96	6009	4385	41950	µg/kg
Boffzen	Weser	14.10.96	3730	1919	19196	µg/kg
D/NL-Grenzw. Gew.	Radewijkerbach	7.11.96	4316	1219	20363	µg/kg
Oldersum	Fehntjer Tief	14.7.97	44638	15604	216850	µg/kg
Hohenberge	Jade	23.7.97	31805	14416	191836	µg/kg
Nordholz	Mittellandkanal	28.8.97	2992	1936	23049	µg/kg
Otterndorf	Medem	11.9.97	14018	10545	105228	µg/kg
D/NL-Grenzw. Gew.	Radewijkerbach	6.11.97	3992	1957	25733	µg/kg
Hohenberge	Jade	9.7.98	42566	22768	295729	µg/kg
Elvershausen/North.	Rhume	9.9.99	2868	1820	19445	µg/kg
Oldau	Aller	29.9.99	8689	5423	61491	µg/kg

eine chronologisch geordnete Übersicht der Sedimente mit zu erwartender ökotoxischer Schädigung. Die Anlagen 5.4.1 bis 5.4.5 zeigen darüber hinaus in Karten die Einordnung der niedersächsischen Sedimente in die drei Belastungsklassen.

Es gibt dabei keinen Hinweis auf regionale Schwerpunkte im Bereich der Belastungsklasse 2. Die Zahl der Sedimente in der Belastungsklasse 3 liegt je nach Untersuchungsjahr zwischen eins und sieben, was etwa ein bis sechs Prozent aller Proben entspricht. Wie Tabelle 9 zeigt, lagen die höchsten bzw. häufigsten Belastungen 1996 und 1997 vor, während sich die Verhältnisse 1998 und 1999 deutlich verbesserten (vgl. Abb. 13).

Das Diagramm in der Abbildung 19 zeigt eine hohe Korrelation zwischen Fluoranthen und Benzo(a)pyren, die vor allem auf der hohen Übereinstimmung aller PAK-Muster in den Sedimenten beruht. Sie belegt, dass der Anteil von Fluoranthen etwa um den Faktor 2,3 über dem des Benz(a)pyrens liegt. Da der Orientierungswert für Fluoranthen nur um den Faktor 1,68 über dem des Benz(a)pyrens höher ist, ergibt sich zwangsläufig, dass Fluoranthen bei den in dieser Arbeit festgestellten PAK-Spektren der entscheidende Parameter ist (vgl. Anlage 5.13).

Aufgrund der extrem guten Korrelation von Fluoranthen mit Benz(a)pyren und der Summe PAK n. EPA lassen sich die Bremer Klassifizierungen für die Praxis auch als PAK-Summenwerte veranschaulichen (Abb. 20). Geht man von dem Wert von 2500 µg/kg Fluoranthen aus (Abb. 21), so ergibt sich aus der Korrelation ein Wert von 14100 µg/kg PAK (EPA). Er entspricht damit nahezu dem Z1.2 Wert der LAGA für Boden, der 15000 µg/kg beträgt und bei Überschreitung nur noch den Einbau von Boden mit definierten technischen Sicherungsmaßnahmen gestattet. Unter Berücksichtigung der 30-prozentigen Schwelle könnte daher in Niedersachsen zur ersten Orientierung mit einem PAK-Wert von 15000 µg/kg gearbeitet werden.

Eine Überprüfung ergab, dass bei einer Anwendung dieses Wertes alle der in der Tabelle 9 in die Belastungsklasse 3 gestellten Sedimente erfasst wurden. Außerdem

lagen nur noch zwei der insgesamt 559 Proben über dem Orientierungswert von 15000 µg/kg PAK (EPA), nämlich Intschede (Weser, 1996) und Lohnde (Mittellandkanal, 1996).

Als Obergrenze für eine Einstufung als relativ unbelastet bzw. ubiquitäre Hintergrundbelastung könnte nach dieser Ableitung und in Anlehnung an die Orientierungswerte aus Bremen ein Wert von 1500 µg/kg PAK herangezogen werden, der außerdem auch dem Medianwert aller untersuchten Proben entspricht.

5.5 Zusammenfassende Bewertung der Sedimentuntersuchungen

Die Untersuchung von Sedimenten dokumentiert im Wesentlichen einen Querschnitt der Ablagerungsschicht aus einem oder mehreren Jahren und die daraus resultierende Belastung. In der Regel wird sich dabei aufgrund der vier Prozesse Akkumulation, Umlagerung, Verdünnung und Abbau der PAK ein bestimmtes Belastungsniveau einstellen, dass durch konkrete Einträge oder starke Hochwasserereignisse aus dem Gleichgewicht geraten kann. Diese Dynamik spiegelt sich sowohl in den weitestgehend einheitlichen PAK-Mustern als auch in den Ganglinien der Konzentrationen im Sediment wider.

Vor diesem Hintergrund sind Unterschiede, die durch Effekte bei der Probenahme (»Korngrößeneffekt«) entstehen, nicht überzubewerten (siehe auch Kap. 3). Entscheidender sind wahrscheinlich die verzerrenden Auswirkungen durch einzelne Materialkomponenten, die unmittelbar im Sediment enthalten sein können. Dazu gehören Reste von Asphalt, Teeranstrichen oder imprägnierten, wassergesättigten Hölzern, wie sie gerade auch im Bereich von Gewässern vorkommen. In diesem Zusammenhang sind Schleusen, Häfen, Brücken und andere Bauwerke zu nennen. Vor allem stellen aber auch die »Uferbefestigungen« durch Bauschutt, die häufig auch teerhaltiges Material enthalten, eine

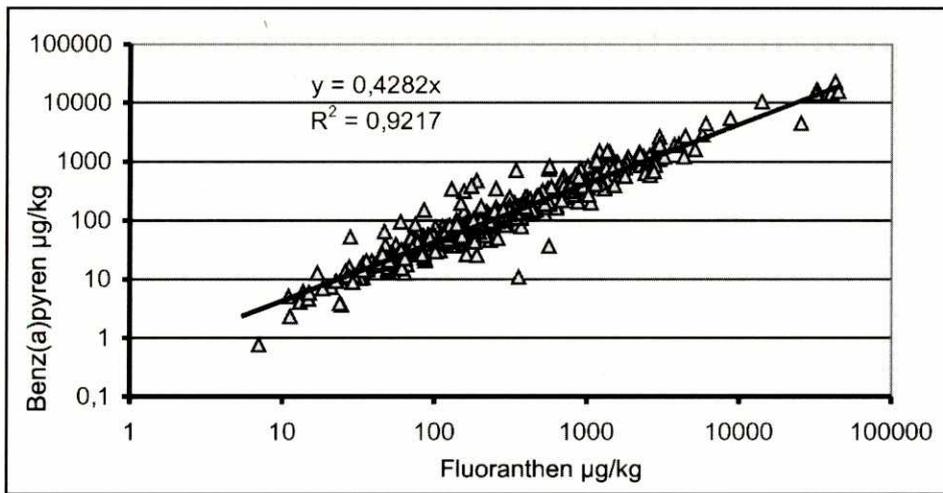


Abb. 19: Korrelation zwischen Benz(a)pyren und Fluoranthen (n = 558)

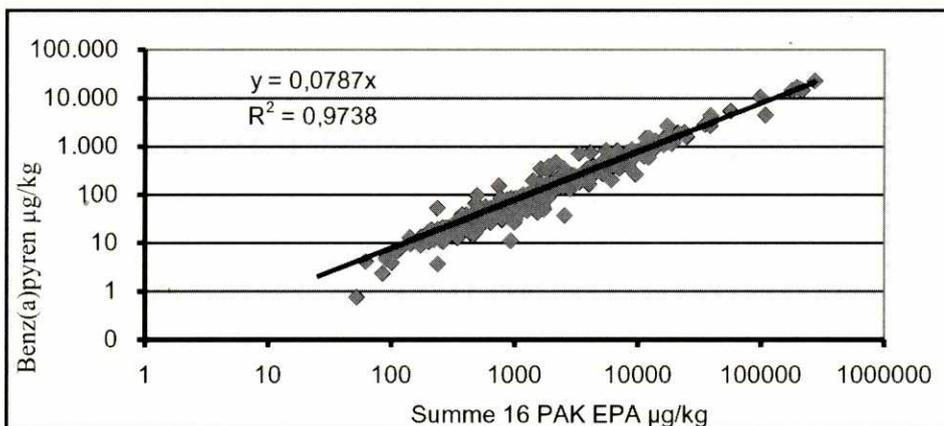


Abb. 20: Korrelation zwischen Benz(a)pyren und Summe PAK (n = 558)

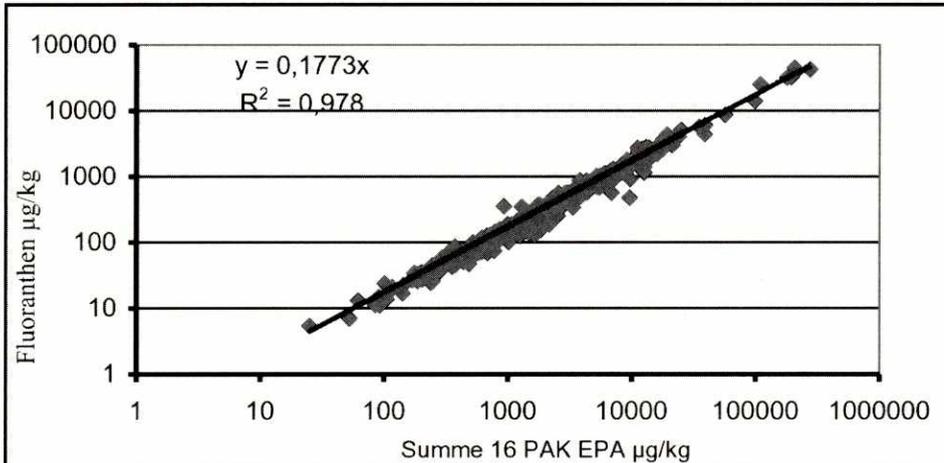


Abb. 21: Korrelation zwischen Fluoranthen und Summe PAK (n = 558)

Eintragsquelle für stark PAK-haltige Partikel dar. Zumindest in einigen wenigen Fällen sind solche Effekte anhand der PAK-Spektren zu erkennen.

Es konnte kein Zusammenhang zwischen PAK-Belastung und Feinkornanteil oder Gehalt an organischer Substanz nachgewiesen werden.

Die Belastung der Sedimente war in den Jahren 1996 und 1997 am höchsten und haben danach deutlich abgenommen. Trotzdem lassen sich aus der fünfjährigen Untersuchungsreihe keine nachhaltigen Trends ableiten. Folgt man den Kriterien der in Bremen erarbeiteten Orientierungswerte so erweist sich lediglich die Hälfte der Sedimente in ihrer Belastung als ökotoxikologisch unbedenklich. Allerdings fällt nur ein Bruchteil

von etwa drei Prozent der Proben in die höchste Belastungskategorie, die eine langfristige Gefährdung erwarten lässt. In diesen Fällen sollte vor Ort eine genauere Prüfung der möglichen Ursachen vorgenommen werden.

Generell zeigen die PAK-Muster eine große Übereinstimmung untereinander und mit den Spektren der Schwebstoffe. Sie entsprechen wie diese den PAK-Spektren der Hintergrundbelastung in Böden von Wohngebieten bzw. von Ruß. Da die PAK-Belastungen aber nicht nur an die Feinstkornfraktion < 20 µm gebunden sind, ist davon auszugehen, dass die PAK auch an größere Partikel gebunden sind und hier die Zusammensetzung z. B. mit der von Trümmerschuttböden zu vergleichen ist.

6 Literatur

- ARGUK UMWELTLABOR GmbH (1997): PAK im Innenraum. – Info-Reihe Schadstoffe im Innenraum 5/97.
- BREITUNG, V. (1997): Probenahme mit einer Durchlaufzentrifuge zur Gewinnung von Schwebstoffen für die Schadstoffanalyse aus fließenden Gewässern.- DGM 41, Heft 3, 113-117.
- EU-WRRL (2000): EU-Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23.10.2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für die Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik.
- EU-WRRL (2001): Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20.11.2001 zur Festlegung der Liste der prioritären Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EWG.
- FRIJUS-PLESSEN, N. & KALBERLAH, F. (1999): Benzo(a)pyren. – In: EIKMANN, T. et al. [Hrsg.]: Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. Band 1, Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- GRIMMER, G., HILGE, G. & NIEMITZ, W. (1980): Vergleich der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff-Profile von Klärschlammproben aus 25 Kläranlagen. – Vom Wasser, 54, 255-272. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr.
- GRIMMER, G., JACOB, J. & HILDEBRANDT, A. (1972): Kohlenwasserstoffe in der Umgebung des Menschen. Z. Krebsforsch. 78, 65-72.
- HEININGER, P. & CLAUS, E. (2000): Pilotstudie zur Erarbeitung einer harmonisierten Methodik zur Bestimmung der wasserseitigen Einträge von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK's) in die Nordsee. – Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit -Wasser- Forschungsbericht 29722529 UBA-FB 000006, Bundesanstalt für Gewässerkunde Koblenz und Berlin.
- HERTEL, R. F., ROSNER, G., KIELHORN, J. (1998): Selected Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. – xxii, 883 S., World Health Organization, Geneva.
- INSTITUT FÜR UMWELTCHEMIE BREMEN (1994): Ökotoxikologische Bewertung von Chlor- und Phosphororganika sowie PAK in Sedimenten bremischer Gewässer. – Studie im Auftrag des Senators für Umweltschutz und Stadtentwicklung.
- KREIN, A. & NIEBES, D. (2001): Die Fraktionierung von Kolloiden aus künstlich remobilisierten Fließgewässersedimenten mit Hilfe der Ultrafiltration und deren Bedeutung für den Transport polyzyklisch aromatischer Kohlenwasserstoffe. Hydrologie und Wasserbewirtschaftung: 45.2001, H.5 S. 201-207.
- LACH, G. & STEFFEN, D. (1997): Sedimentbelastung niedersächsischer Fließgewässer mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. – Wasser & Boden, 49. Jahrg. 12/1997.
- LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT ABFALL (1997): Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen / Abfällen – Technische Regeln – ; Mitteilungen der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) 20.
- LAWA (1999): Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Fließgewässer der Bundesrepublik Deutschland, Schwebstoffuntersuchungen, Bestandsaufnahme und Empfehlungen, Kulturbuch-Verlag, Berlin, 87 S.
- NIEDERSÄCHSISCHES LANDESAMT FÜR ÖKOLOGIE / LANDESAMT FÜR STRAßENBAU (1994): Hinweise zur umweltverträglichen Verwertung von teerhaltigen Straßenausbaustoffen in Niedersachsen (5/1994).
- OSPAR: OSLO AND PARIS KOMMISSION, CONVENTION FOR THE PREVENTION OF MARINE POLLUTION FROM LAND-BASED SOURCES FIFTH MEETING OF THE AD HOC WORKING GROUP ON INPUT DATA, LONDON, 11-13 MAY 1993.
- ROTHER, A. & FRIESE, K. (2001): PAK-Muster in Böden ehemaliger Bauschuttdeponien. – Z. dt. geol. Ges. 152/1: 99-107, Stuttgart.
- STEFFEN, D. (1994): Die Belastung niedersächsischer Fließgewässer mit Schwermetallen und organischen Problemstoffen – Sedimentuntersuchungen im Zeitraum von 1986 – 1992,- NLÖ, Gewässerschutz, Hildesheim, 107 S.
- STEFFEN, D. (1997): Schadstoffuntersuchungen im Seson von Weser und Aller – Probengewinnung mittels einer stationären Durchlaufzentrifuge.- NLÖ. Oberirdische Gewässer Bericht 2/97, Hildesheim, 78 S.
- STEFFEN, D. & LACH, G. (2000): Phthalate und Triclosan in Sedimenten und Schwebstoffen niedersächsischer Gewässer, – NLÖ, Oberirdische Gewässer Bericht 10/2000, Hildesheim, 24 S.
- STENZ, G. (1997): Orientierende Erkundungen zur ubiquitären Belastung von Böden mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK). – Diplomarbeit, Fakultät für Chemie und Pharmazie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 136 S.; Internetveröffentlichung.
- STRUPP, H.D. & PÜTTMANN, W. (2001): Migrationsverhalten von PAK in Grundwasserleitern. – altlastenspektrum 3/2001, 128-136.
- TEBAAY, R. (1994): Untersuchungen zu Gehalten, zur mikrobiellen Toxizität und zur Adsorption und Löslichkeit von PAKs und PCBs in verschiedenen Böden Nordrhein-Westfalens. – www.boden.uni-bonn.de/bbakurz/Bbad14.htm.
- VERSCHUEREN, K. (1996): Handbook of environmental data on organic chemicals. 3. Auflage. 2064 S. John Wiley & Sons, Inc.
- WEIGAND, H., TOTSCHKE, K.U., KÖGEL-KNABNER, I. & HUWE B. (1998): Heterogenität der Bodeneigenschaften und der Schadstoffbelastung eines ehemaligen Gaswerkstandortes. – Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie 4/98: 175-182.
- WILBERS, A. & FELIX-HENNINGSSEN, P. (1994): Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe in Böden von Rieselfeldern am Beispiel der Stadt Münster. – Wasser & Boden 12/1994, 14-18.
- WEBER, K. (1997): Verbreitung und Belastung mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen von trümmerschutthaltigen Böden in Hannover-Linden – Bestandsaufnahme und Bedeutung für die planerische Praxis -. – Diplomarbeit am Geographischen Institut der Universität Hannover, Abteilung physische Geographie und Landschaftsökologie, 1997 (unveröffentlicht).

Verzeichnis der bisher in dieser Reihe erschienenen Berichte

Das Ziel der Schriftenreihe »Oberirdische Gewässer« des NLÖ besteht darin, möglichst kurzfristig über aktuelle Themen sowie aus Sonderprojekten resultierende Ergebnisse aus dem weit gefächerten Bereich der Hydrologie zu berichten. Diese Berichte erscheinen in unregelmäßigen Zeitabständen, die Nummerierung, z. B. »14/2001«, setzt sich aus der insgesamt fortlaufenden Nummer (hier 14) und dem Erscheinungsjahr (hier 2001) zusammen. Bisher sind die folgend aufgeführten Berichte erschienen:

- Nr. 1/96: Pflanzenschutzmittel und Nitromoschusverbindungen in ausgewählten niedersächsischen Fließgewässern, 2. Auflage 1997, von D. Steffen, 13 S., 2,50 €.
- Nr. 2/97: Schadstoffuntersuchungen im Seston von Weser und Aller - Probengewinnung mittels einer stationären Durchlaufzentrifuge, 1997, von D. Steffen, 78 S., 5,00 €.
- Nr. 3/97: Orientierende Untersuchungen von Gewässersedimenten auf Nitro-/Polymoschusverbindungen und die Flammschutzmittel TCEP und TCPP, 1997, von G. Lach und D. Steffen, 13 S., 2,50 €.
- Nr. 4/97: Untersuchung der Wasserstands-Durchfluß-Beziehung, 1997, von D. Tegtbauer et al., 57 S., 5,00 €.
- Nr. 5/98: Abflußmessungen im 19. Jahrhundert, 1998, von H. Berger, 28 S., 5,00 €.
- Nr. 6/98: Hydrologische Landschaften im Raum Niedersachsen, 1998, von M. Elsholz und H. Berger, 26 S., 5,00 €.
- Nr. 7/98: Trendbetrachtung über die Belastung von Gewässersedimenten mit Schwermetallen im Zeitraum von 1986-1996, 1998, von D. Steffen und D. Rischbieter, 88 S., 5,00 €.
- Nr. 8/99: Anwendungen der Wasserstands-Durchfluß-Beziehung, 1999, von M. Elsholz und H. Berger, 28 S., 2,50 €.
- Nr. 9/2000: Aktuelles von niedersächsischen Flachseen - Großes Meer / Hieve / Steinhuder Meer, 2000, von J. Poltz, 33 S., 2,50 €.
- Nr. 10/2000: Phthalate und Triclosan in Sedimenten und Schwebstoffen niedersächsischer Gewässer, 2000, von D. Steffen und G. Lach, 24 S., 2,50 €.
- Nr. 11/2000: Schwermetallfrachten der Aller und deren Auswirkung auf die Weser - Bilanzierung auf der Basis von Schwebstoffuntersuchungen des Jahres 1999, 2000, von D. Steffen, 22 S., 2,50 €.
- Nr. 12/2000: Pegel an kleineren Fließgewässern - Anforderungen aus hydraulischer und fließgewässerökologischer Sicht, 2000, von M. Elsholz und P. Sellheim, 18 S., 2,50 €.
- Nr. 13/2001: Gewässergütebericht 2000, 40 S. und diverse Karten, einschl. CD-ROM, 7,50 €.
- Nr. 14/2001: Zinnorganische Verbindungen im Bioindikator Fisch, 2001, von D. Steffen, H. Wunsch, M. Kämmerer, J. Kuballa, 2001, 19 S., 7,50 €.
- Nr. 15/2002: Triphenylzinn in Gewässern Niedersachsens - Betrachtung der Kompartimente Wasser, Schwebstoff, Sediment und aquatische Organismen - sowie ein Vergleich zu Butylzinnverbindungen, 2002, von D. Steffen, 170 S., 10,00 €.
- Nr. 16/2002: Gewässerüberwachungssystem Niedersachsen - GÜN - Pegelmessnetz, Messnetzkonzeption, Messstrategie, 2002, von M. Elsholz und H. Berger, 28 S., 5,00 €.
- Nr. 17/2003: Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in Schwebstoffen und Sedimenten niedersächsischer Fließgewässer (1995 - 2000), 2003, von G. Pelzer, D. Steffen und G. Lach, 31 S., einschl. CD-ROM, 7,50 €.

