



LAWA-AO

Rahmenkonzeption Monitoring

Teil B

Bewertungsgrundlagen und Methodenbeschreibungen

Arbeitspapier IV.4

Empfehlung für Schwebstoff- und Sedimentuntersuchungen
an Überblicksmessstellen
nach der Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer

Stand: 10. Dezember 2013

Die LAWA hat im Umlaufverfahren 03/2014 das vorliegende Arbeitspapier zur Kenntnis genommen und es den Bundesländern zur Anwendung empfohlen.

1 Einleitung

Durch die Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429) [1] werden Anforderungen an die Überwachung, Bewertung und Trendermittlung von sediment- bzw. schwebstoffgebundenen Schadstoffen gestellt.

Hierbei werden in der OGewV in Bezug auf das Monitoring von Schwebstoffen und Sedimenten Empfehlungen des CIS-Leitfadens „Guidance Document No. 25 on Chemical Monitoring of Sediment and Biota under the Water Framework Directive“ [2] übernommen. Dadurch wird neben der angestrebten europäischen Harmonisierung erstmals auch ein bundesweit einheitlicher Rahmen für die Untersuchung in diesen Matrices vorgegeben. Allerdings fehlt es in Teilaspekten an der notwendigen Konkretisierung, und die Vorgaben zur relevanten Korngrößenfraktion weichen von der bisherigen Praxis in den meisten deutschen Bundesländern ab.

Daher beauftragte der ständige Ausschuss „Oberirdische Gewässer und Küstengewässer“ der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA-AO) auf seiner 33. Sitzung den Expertenkreis Stoffe auf Grundlage der in der FGG Elbe erarbeiteten „Empfehlungen für Schwebstoffuntersuchungen an Überblicksmessstellen im Elbeeinzugsgebiet“ [3],

- Vorgaben für Sediment-/Schwebstoffuntersuchungen, insbesondere im Bereich der Organik zu entwickeln sowie
- einen Abgleich der Länder-Vorgehensweise bei der Trendermittlung nach § 11 OGewV durchzuführen.

Ziel der vorliegenden Empfehlung ist die Sicherstellung der bundesweiten Vergleichbarkeit der Schwebstoff- und Sedimentuntersuchungen und die Gewährleistung eines koordinierten Vorgehens der Länder bei der Trendermittlung und Bewertung.

2 Rechtliche und fachliche Anforderungen an Schwebstoff- und Sedimentuntersuchungen

Nach OGewV dienen Untersuchungen von Schwebstoffen und Sedimenten

- nach §§ 3 und 5 OGewV bzgl. bestimmter, stark akkumulierender Schadstoffe
a) zur Zustandsbewertung von Gewässern.

Zum einen sind in Anlage 5 OGewV für 14 flussgebietsspezifische Schadstoffe Umweltqualitätsnormen (UQN) für die in Sedimenten bzw. Schwebstoffen bestimmten Konzentrationen vorgegeben (siehe Anlage 1a). Hiervon sind vier flussgebietsspezifische Schadstoffe ausschließlich über UQN mit Bezug Feststoffphase geregelt. Bei den übrigen zehn flussgebietsspezifischen Schadstoffen werden alternativ auf die Gesamtwasserprobe bezogene UQN genannt.

Zum anderen ermöglicht Anlage 7 Fußnote 3 OGewV für fünf prioritär gefährliche Stoffe bzw. Stoffgruppen die Gesamtgehalte im Wasser alternativ aus Schwebstoffgehalten zu ermitteln (siehe Anlage 1b).

- für die in §11 OGewV genannten 14 prioritären bzw. prioritär gefährlichen Stoffe (siehe Anlage 2)

b) zur Ermittlung langfristiger Trends nach § 11 Abs. 1 OGewV und

c) als wichtiger Teil zur Erstellung einer Bestandsaufnahme nach § 4 Abs. 2 OGewV.

Darüber hinaus ist die Untersuchung von Schwebstoffen und / oder Sedimenten für folgende spezifischen Fragestellungen ebenfalls von besonderer Bedeutung:

- Frachtabschätzungen für schwebstoffgebundene Schadstoffe (nur über Untersuchungen der Schwebstoffkonzentration im Wasser und ihrer Schadstoffkonzentration möglich).
- Erkundung von Quellen und Senken bestimmter Schadstoffe.
So ist z.B. im Elbeeinzugsgebiet bekannt, dass partikulär gebundene Schadstoffe für die Ziele des ersten Bewirtschaftungsplans eine dominierende Rolle spielen [10].
- Ereignisbezogenes Monitoring, wie z.B. Hochwasseruntersuchungen von Schwebstoffen zur Kontrolle möglicher Remobilisierungen von höher belasteten Altsedimenten.
- Verständnis für das Verteilungsgleichgewicht von Schadstoffen (gelöst / ungelöst) und hierdurch auch für die jeweils maßgeblichen Transportprozesse.

Die Untersuchung von Schwebstoffen und / oder Sedimenten ist somit wichtiger Bestandteil der Gewässerüberwachung und -bewertung.

Das vorliegende Papier soll die drei durch die OGewV vorgegebenen Anforderungen (siehe Nr. 2a–c) harmonisieren und praktikabel umsetzen. Hierzu wird im nachfolgenden Kapitel 3 der diesbezügliche konzeptionelle Rahmen dargelegt und die notwendigen Konkretisierungen getroffen. Vorausgegangen ist eine bundesweite Abfrage zu den Monitoringprogrammen der Länder, welche einen Überblick über die bestehenden Aktivitäten gab und als Einstieg der notwendigen Harmonisierung diente.

3 Empfehlungen zur Untersuchung von Schwebstoffen / Sedimenten nach OGewV

Die **Untersuchung von Schwebstoffen** und – bei Berücksichtigung entsprechender Randbedingungen – **auch von Sedimenten** bieten sich als bevorzugte Matrices **zur langfristigen Trendermittlung** nach §11 OGewV an, da

- die Bundesländer bereits langjährig diese Matrices als Bestandteil nationaler oder internationaler Messprogramme regelmäßig untersuchen, wodurch auf langjährige Datenreihen aus dieser Gewässerüberwachung zurückgegriffen wird,
- die Länderlabore bzw. die mit der Untersuchung beauftragten Stellen bereits langjährige Erfahrung mit der Analytik dieser Matrices besitzen und auf deren Untersuchung eingerichtet sind,
- Material an geeigneten Stellen in ausreichender Menge gewonnen werden kann,
- die Ergebnisse für das Gesamtsystem „Gewässer“ von besonderer Bedeutung sind (Quelle und Senke von Schadstoffen),
- hierdurch auch die UQN für stark akkumulierbare Schadstoffe überwacht werden,

Zur bundesweiten Harmonisierung der Untersuchung von Schwebstoffen und Sedimenten werden nachfolgende Konkretisierungen getroffen. Diese Konkretisierungen beziehen sich zunächst vorrangig auf Fließgewässer und nur teilweise auf Seen. In Absprache mit dem EK „Seen“ werden erst bei der Fortschreibung dieses Arbeitspapiers IV.4 Ergänzungen bei den entsprechenden Kapiteln durch den EK „Seen“ erarbeitet und eingefügt. Die entsprechenden Kapitel sind mit einem Hinweis auf die Arbeiten des EK „Seen“ markiert.

3.1 Entnahmetechniken

Grundsätzlich können Sedimente und Schwebstoffe für die nach OGewV geforderten Fragestellungen herangezogen werden [4].

Die Untersuchung von Schwebstoffen bzw. „schwebstoffbürtigem Sediment“ bietet den besonderen Vorteil, dass der zeitliche Bezug (Aktualität) und die Repräsentativität des gewonnenen Probengutes klar definiert werden können.

Soweit Sedimente für die Untersuchungsziele nach OGewV herangezogen werden sollen, müssen diese Aspekte ggfs. erst eingehend überprüft und für jeden Standort (Einzugsgebiet) aufgrund unterschiedlicher Sedimentationsraten ggfs. spezifisch erkundet werden.

In den Bundesländern werden zur Gewinnung von Schwebstoffen verschiedene Entnahmetechniken eingesetzt, die maßgeblichen Einfluss auf die Zusammensetzung (insbesondere Korngrößenverteilung) des gewonnenen Probengutes haben und daher näher betrachtet werden sollen. Die LAWA hat im Jahr 1996 eine ausführliche Beschreibung der verschiedenen Verfahren erstellt, in der die jeweiligen Vor- und Nachteile eingehend dargelegt sind [5].

Nachfolgend sollen die wesentlichen Entnahmetechniken lediglich zusammenfassend und schwerpunktmäßig auf die durch die OGewV aufgeworfenen Fragestellungen charakterisiert werden. Alle Techniken haben unter bestimmten Voraussetzungen und ggfs. mit bestimmten Einschränkungen ihre Berechtigung. Bei der Auswahl sind die Eigenschaften der Messstelle spezifisch zu berücksichtigen.

3.1.1 Zentrifugationsverfahren (Durchlaufzentrifuge) ¹

Mittels Zentrifugen können die in Schwebstoffe transportierten Feststoffe weitestgehend abgetrennt werden. Das gewonnene Probengut genügt in aller Regel den Anforderungen der OGewV in Bezug auf die Korngrößenzusammensetzung, so dass keine aufwändige Korngrößenfraktionierung für die Analytik notwendig ist. Durch die Untersuchung der mittels Durchlaufzentrifuge gewonnenen Schwebstoffe können für hochsorbierende Schadstoffe die Gesamtgehalte von Fließgewässerproben bestimmt werden. Damit können Probleme durch zu hohe Bestimmungsgrenzen bei Untersuchungen der Gesamtwasserprobe umgangen und nur so erst bestimmte UQN ausreichend empfindlich überwacht werden. Das Probengewinnungsverfahren erlaubt zudem auch Frachtabschätzungen für diese Stoffe durchzuführen.

Das Probenahmeverfahren ist sehr kostenintensiv und aufwändig (insbesondere wenn größere Probenmengen für die Analytik organischer Mikroverunreinigungen nötig sind) und für kleinere schwebstoffarme Fließgewässer nur schlecht geeignet. Da mittels Durchlaufzentrifuge letztendlich nur „Stichproben“ gewonnen werden, sind zur repräsentativen Erfassung des Gewässerzustandes mehrfache Beprobungen pro Jahr erforderlich.

In vielen Bundesländern ist die Probenahme von Schwebstoffen mittels Durchlaufzentrifuge seit vielen Jahren etabliert und wird zumindest in den meisten großen Strömen regelmäßig durchgeführt.

Für die Fragestellungen nach OGewV ist das Probengewinnungsverfahren mittels Durchlaufzentrifuge daher besonders geeignet und die Methode der Wahl, da auf langjährige Datenreihen für Zwecke der Trendermittlung zurückgegriffen werden kann.

¹ Ergänzung durch EK „Seen“ wird bei Fortschreibung erfolgen.

3.1.2 Absetzverfahren (Sedimentationsbecken / Sedimentationskästen)²

In bestimmten Bundesländern sind verschiedene Sedimentationsbecken bzw. -kästen im Einsatz, die als sogenannte Absetzverfahren zusammengefasst werden können und deren gewonnenes Probengut als „schwebstoffbürtiges Sediment“ bezeichnet wird. Insbesondere im Elbeeinzugsgebiet erfolgt die Probengewinnung von Schwebstoffen bereits langjährig mittels eines bestimmten Sedimentationsbeckentyps, der in Messstationen installiert ist.

All diesen Konstruktionen ist gemeinsam, dass mittels Strömungsberuhigung Sedimentationsprozesse initiiert werden und hierdurch ein gewisser Teil der mit dem Wasser transportierten Feststoffe abgeschieden werden kann. Von besonderem Vorteil hierbei ist, dass mit vergleichsweise geringem Aufwand ausreichende Probenmengen gewonnen werden, die quasi als „Mischproben“ für einen definierten längeren Zeitraum repräsentativ sind.

Die Abscheiderate und auch die Korngrößenzusammensetzung des Probengutes sind jedoch von der konkreten Konstruktion und den örtlichen Gegebenheiten abhängig. Kleinste mineralische Partikel und leichtes organisches Material werden nicht quantitativ erfasst und das Probengut kann daher auch bedeutende Anteile der Korngrößenfraktion > 63 µm enthalten. Nach OGeV kann hierdurch ggfs. eine Korngrößenkorrektur des Probengutes notwendig werden und ggf. ist eine Feinkornfraktion der Probe für die nachfolgenden Schadstoffanalysen abzutrennen. Nachteilig ist zudem, dass das Probengut bei langer Verweilzeit altern kann.

Die Einhaltung von UQN mit Bezug Gesamtwasserprobe sowie Frachten können grob abgeschätzt werden, wenn ergänzend für den gesamten Absetzzeitraum die Schwebstoffkonzentrationen im Wasser mittels zeitlich hoch aufgelöster Untersuchungen (z. B. tägliche Stichproben) parallel ermittelt werden [4].

3.1.3 Entnahme von Sedimenten²

Die mit wenigstem Aufwand verbundene Probengewinnung von Feststoffen ist die Probenahme von Sedimenten aus strömungsberuhigten Stellen geeigneter Gewässertypen. Die Auswahl geeigneter Stellen und auch die fachgerechte Entnahme von Sedimenten setzen jedoch ein hohes Maß an Erfahrung voraus.

Grundsätzlich geeignet sind Küstengewässer, Seen, Ströme und Flüsse sowie auch Bäche der Niederungen, welche nur eine geringe Fließgeschwindigkeit bzw. strömungsberuhigte Bereiche mit überwiegender Sedimentationstendenz aufweisen und in denen daher ausreichend feines Sedimentmaterial mit einem signifikanten Feinkornanteil < 63 µm vorgefunden werden kann.

Für die nach OGeV maßgeblichen Fragstellungen wird die zur Wasserphase oben anstehende Sedimentschicht herangezogen, da diese am ehesten den aktuellen Gewässerzustand repräsentiert. Die Dicke der konkret zu untersuchenden Sedimentschicht ist an der jährlichen Sedimentationsrate auszurichten und beträgt daher in aller Regel nur einige Zentimeter (nach Guidance Document No. 25 [2] obere 1–5 cm).

Bei regelmäßigen Beprobungen ist zudem darauf zu achten, dass diese bevorzugt zu Niedrigwasserzeiten und nach Möglichkeit zur gleichen Jahreszeit erfolgen.

² Ergänzung durch EK „Seen“ wird bei Fortschreibung erfolgen.

Die Untersuchung von Sedimenten kann allerdings mit gravierenden Nachteilen verbunden sein. So ist das gewonnene Probengut aus Fließgewässern mit hoher Dynamik in Bezug auf zeitlicher und räumlicher Repräsentativität am wenigsten gut definiert. Grundsätzlich besteht die Gefahr, dass in Gewässertypen mit geringer Sedimentationsrate oder bei Beprobung nach Hochwasserdurchgängen historische Kontaminationen erfasst werden, welche keinen Bezug zum eigentlich aktuellen Gewässerzustand haben.

Bei der Verwendung von Sedimenten ist daher besondere Sorgfalt bei der Auswahl einer repräsentativen Probenahmestelle erforderlich. Darüber hinaus sind Sedimente oft erst noch mittels Korngrößenfraktionierung aufzubereiten, da die Korngrößenfraktion > 63 µm bedeutende Anteile an der Gesamtfraktion ausmachen kann.

3.1.4 Fazit und zusammenfassende Bewertung der Entnahmetechniken³

Die Bewertung der Entnahmetechniken im Hinblick auf die maßgeblichen Kriterien ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tab. 1: Eignung der verschiedenen Entnahmetechniken für die Trendermittlung und zur Überwachung der UQN in Fließgewässern

	Zentrifugationsverfahren (Schwebstoffe)	Absetzverfahren (schwebstoffbütiges Sediment)	Entnahme von Sedimenten
Zeitliche / räumliche Repräsentativität	++	++	+
Probengut < 63 µm	++	+ bis -	+ bis -
Aufwand der Probengewinnung	-	+	++
Überprüfung von UQN mit Bezug Gesamtwasserprobe / Frachtabschätzung	++	+	-
Überprüfung UQN für Feststoffe	++	++	+

Einstufungen:

- ++ besonders geeignet
- + eingeschränkt geeignet
- wenig bis nicht geeignet bzw. nachteiliger Aspekt

Für die **Trendermittlung** sollten bevorzugt die mittels Durchlaufzentrifuge gewonnenen **Schwebstoffe oder schwebstoffbütiges Sediment** aus Sedimentationsbecken herangezogen werden. Aufgrund des hohen Aufwandes ist dies allerdings nur für größere Einzugsgebiete leistbar. Auch Sedimente sind unter Beachtung der unter Nr. 3.1.3 aufgeführten Aspekte geeignet.

³ Ergänzung durch EK „Seen“ wird bei Fortschreibung erfolgen.

Für **die Überwachung in der Fläche** (insbesondere zur Überwachung der UQN) wird man bevorzugt Sedimentuntersuchungen oder Untersuchungen mittels Sedimentationskästen heranziehen und hierbei die notwendige Korngrößenfraktionierung in Kauf nehmen.

3.2 Korngrößenfraktion ⁴

3.2.1 Zu untersuchende Korngrößenfraktion

Bei der Untersuchung von Sedimenten oder Schwebstoffen sind die zu untersuchende Korngrößenfraktion und deren Gewinnung von herausragender Bedeutung, da diese maßgeblich die erfassten Schadstoffgehalte bestimmt.

In Bezug auf die relevante Korngrößenfraktion ist zur Überprüfung von UQN nach Anlage 5 Fußnote 3 OGeWV sowie zur Ermittlung langfristiger Trends nach Anlage 11 OGeWV wie folgt zu untersuchen:

- in der Gesamtprobe bei Schwebstoffproben gewonnen mit Durchlaufzentrifugen und
- in einer Fraktion < 63 µm bei schwebstoffbürtigem Sediment aus Absetzbecken bzw. Sammelkästen oder bei Sedimenten.

Dies bedeutet, dass aus Durchlaufzentrifugen gewonnene Schwebstoffproben den Anforderungen direkt genügen und keine weitere Korngrößenfraktionierung durchgeführt werden muss. Aller Erfahrung nach beträgt der Korngrößenanteil > 63 µm nur wenige Gewichtsprozent der mittels Durchlaufzentrifugen gewonnenen Schwebstoffproben (i.d.R. < 10%). Es wird empfohlen, bei der Auswahl von Messstellen jeweils grundsätzlich zu prüfen, ob der Anteil der < 63 µm-Fraktion größer als 80% ⁵ ist.

Bei allen anderen eingesetzten Entnahmetechniken, bei denen mehr oder weniger feinkörniges Sediment oder schwebstoffbürtiges Sediment gewonnen wird, ist dagegen immer eine Überprüfung der Korngrößenzusammensetzung notwendig. Es ist sicherzustellen, dass die o.g. Randbedingung in Bezug auf die Korngrößenfraktion eingehalten ist.

Bei Sedimenten aus Fließgewässern wird in der Regel die Abtrennung einer Feinkornfraktion erforderlich sein.

Hierbei sind folgende Aspekte besonders zu berücksichtigen:

- Die Gewinnung von Feinkornfraktionen aus Sedimenten/Schwebstoffen ist aufwändig und birgt insbesondere bei organischen Mikroverunreinigungen viele Fehlermöglichkeiten in sich (wie z.B. unvollständige Gewinnung der organischen Bestandteile bei der Abtrennung der Feinkornfraktion, Verluste oder Kontamination der zu untersuchenden Schadstoffe).

⁴ Kapitel 3.2 wird zeitnah auf Basis der laufenden Vergleichsuntersuchungen zur Korngrößenwahl und unter Berücksichtigung der fachlichen Stellungnahmen des LAWA-AO (Informationsverfahren 2013/26) fortgeschrieben.

⁵ Der Wert 80% enthält folgenden Prüfvorbehalt: Anhand von Messungen soll geprüft werden, ob der Prozentsatz von 80 auf einen niedrigeren Wert (z.B. 70, 65 oder 60) gesenkt werden kann.

- Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten und unplausible Minderbefunde zu vermeiden, ist eine effektive Methode zur Gewinnung der Fraktion < 63 µm aus Sedimenten bzw. schwebstoffbürtigem Sediment unerlässlich.
- Für organische Schadstoffe lassen sich die Konzentrationen in der Feinkornfraktion < 63 µm bei Anteilen von > 20% der Fraktion < 63 µm (bezogen auf die Probe < 2 mm) alternativ auch durch eine rechnerische Korngrößenkorrektur der in der Probe < 2 mm gemessenen Konzentrationen, d.h. durch eine Normierung auf den Anteil der Fraktion < 63 µm, ermitteln [6]. Dabei wird angenommen, dass sich die organischen Schadstoffe nicht in den Sandfraktionen befinden. Da die Sorption der meisten lipophilen organischen Schadstoffe an Sedimente im Wesentlichen durch die Menge und die Zusammensetzung des partikulären organischen Materials bestimmt wird, sollte für die rechnerische Korngrößenkorrektur der Anteil der Fraktion < 63 µm verwendet werden (siehe Anlage 4, Teil A). Abweichend von der Empfehlung in Abs. 5.1.5 des CIS-Leitfadens No. 25 [2] wird empfohlen, die rechnerische Korngrößenkorrektur erst ab einem Feinkornanteil von 20% statt 10 % durchzuführen. Bei Feinkornanteilen < 20% kann aufgrund der größeren Messunsicherheiten sowohl bei der Ermittlung des Feinkornanteils als auch der Konzentrationen in der Gesamtprobe < 2 mm, die bei geringen Feinkornanteilen oft sehr gering sind, hoch werden.

Für Schwermetalle ist eine entsprechende Normierung nicht möglich, da sie stets auch in den Sandfraktionen mineralisch gebunden vorliegen. Eine rechnerische Korngrößenkorrektur erfordert daher die Kenntnis der Schwermetallgehalte in den Sandfraktionen.

- Die UQN beziehen sich auf die Korngrößenfraktion < 63 µm. Die bislang von vielen Bundesländern für die Bestimmung der Schwermetallgehalte herangezogene Kornfraktion < 20 µm liefert keine direkt vergleichbaren Ergebnisse zur Kornfraktion < 63 µm. Die durch einzelne Bundesländer bislang durchgeführten Paralleluntersuchungen beider Korngrößenfraktionen zeigt, dass in der Kornfraktion < 63 µm i.d.R. signifikant niedrigere Schwermetallgehalte bestimmt werden (siehe Anlage 3 und [7]). Sollen historische Daten bei der Trendermittlung berücksichtigt werden, bedeutet ein Umstieg auf die Korngrößenfraktion < 63 µm ggfs. einen Widerspruch zu den Anforderungen nach Anlage 11 OGeV, dass die zur Untersuchung eingesetzten Matrices, Methoden und Verfahren über den gesamten Beobachtungszeitraum konstant oder vergleichbar sein sollen.

Diese Probleme mit der zu untersuchenden Korngrößenfraktion wurden in der Begründung zur OGeV berücksichtigt. Dort wird dargelegt, dass die Formulierung „in einer Fraktion kleiner 63 µm“ ermöglichen soll, dass auch weiterhin die Fraktion < 20 µm für die Überwachung der Umweltqualitätsnorm herangezogen werden kann. Bei der Untersuchung von Sedimenten und „schwebstoffbürtigem Sediment“ ist also in Bezug auf die zu untersuchende Korngrößenfraktion eine Abwägung der Vorgehensweise zu treffen.

Bei organischen Schadstoffen, die bisher in der Probe < 2 mm gemessen wurden, lassen sich die bisherigen Daten bei Kenntnis des Gewichtsanteils der Fraktion < 63 µm und ausreichend hohem Feinanteil die Konzentrationen in der Fraktion < 63 µm auch nachträglich ermitteln, um aktuelle Daten mit bestehenden Zeitreihen vergleichen zu können.

Die Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) hat auf Grundlage ihrer langjährigen Erfahrungen eine geeignete Methodenvorschrift zur Gewinnung von Feinkornfraktionen aus Sedimenten entwickelt, welche in Anlage 4, Teil B, aufgeführt ist. Bei der Untersuchung organischer Mikroverunreinigungen hat sich ein spezifischer Umgang mit der im Sediment enthaltenen organischen Fraktion als notwendig erwiesen, um reproduzierbare und repräsentative Ergeb-

nisse zu erhalten. Die Methode sieht vor, dass für die Analytik der organischen Mikroverunreinigungen zur Korngrößenfraktion < 63 µm der organische Anteil der größeren Korngrößenfraktion (63–2000 µm) zugeschlagen wird, d.h. es wird eine Fraktion < 63 µm + organische Substanz gewonnen. Andernfalls kann es zu unplausiblen Minderbefunden organischer Mikroverunreinigungen in der Korngrößenfraktion < 63 µm kommen. Dieser hohe Zusatzaufwand mit besonderer Berücksichtigung der organischen Fraktion ist bei alleiniger Bestimmung der Schwermetallgehalte (Teil A) nicht erforderlich, da diesbezüglich keine gravierenden Unterschiede bzw. unrepräsentative Minderbefunde beobachtet wurden.

3.2.2 Fazit und Empfehlungen zur Korngrößenfraktion

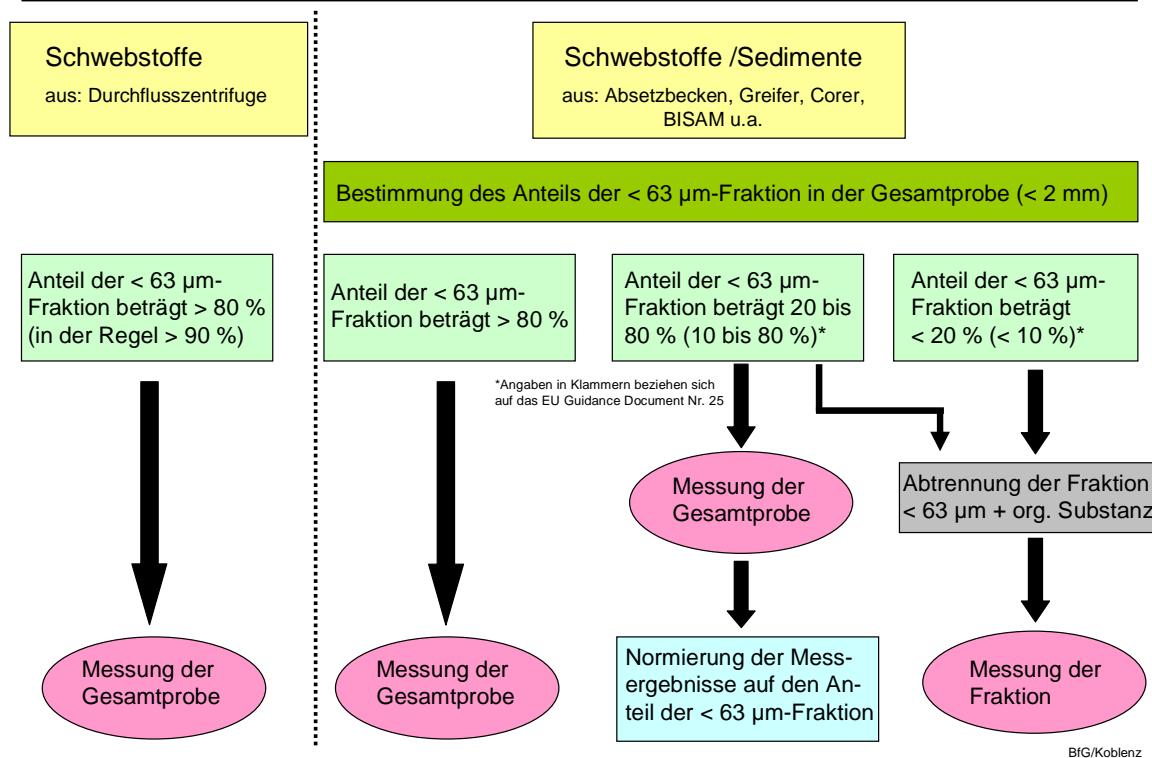
- Die Korngrößenfraktion < 63 µm ist grundsätzlich zu Zwecken der Trendermittlung und zur Überprüfung von Umweltqualitätsnormen heranzuziehen.
- Die mittels Durchlaufzentrifugen gewonnenen Schwebstoffproben erfüllen i. d. R. direkt diese Anforderung und machen keine weiteren Probenaufbereitungsschritte erforderlich. Hierdurch ist auch die Vergleichbarkeit mit langjährigen Datenreihen gegeben.
- Die Untersuchung von Sedimenten bzw. schwebstoffbürtigen Sedimenten erfordert die Bestimmung der Korngrößenzusammensetzung oder zumindest eine Überprüfung des Korngrößenanteils < 63 µm.
 - Bei einem Gewichtsanteil der Fraktion < 63 µm größer als 80%⁶ ist ebenfalls keine weitere Probenaufarbeitung erforderlich – die Messung erfolgt in der Gesamtprobe < 2 mm.
 - Bei einem Gewichtsanteil der Fraktion < 63 µm von mindestens 20% bis 80%⁶ kann für organische Schadstoffe alternativ auch eine rechnerische Korngrößenkorrektur der in der Probe < 2 mm ermittelten Konzentrationen erfolgen. D.h. liegt in einer Probe der Anteil der Fraktion < 63 µm zwischen 20% und 80%, dann werden die organischen Schadstoffe in der Gesamtfraktion gemessen und das Ergebnis rechnerisch auf die Fraktion < 63 µm korrigiert.
 - Bei einem Gewichtsanteil der Fraktion < 63 µm von weniger als 20% an der Gesamtprobe ist eine Gewinnung der Feinkornfraktion für die nachfolgenden Schadstoffanalysen notwendig. Diese Empfehlung, welche in Anlehnung zu dem CIS-Leitfaden „Guidance No.25“ [2] getroffen wird, erfolgt nach Abwägung zwischen einerseits dem zu berücksichtigenden Korngrößeneffekt und andererseits den mit der Korngrößenfraktionierung einhergehenden Problemen (Fehlermöglichkeiten). Das Guidance Document No. 25 lässt hingegen schon eine rechnerische Korrektur der Ergebnisse aus der Gesamtprobe ab einem Anteil der < 63 µm-Fraktion von 10 % zu.
- Soweit notwendig, muss ein Verfahren eingesetzt werden, das neben der Gewinnung der mineralischen Feinkornfraktion auch die Gewinnung des organischen Materials (als Hauptträger der organischen Schadstoffe) gewährleistet. Die Gewinnung der Korngrößenfraktion < 63 µm aus Sedimenten bzw. schwebstoffbürtigem Sediment kann gemäß der von der BfG entwickelten Methodenvorschrift (siehe Anlage 4) erfolgen. Diese Vorgehensweise wird auch empfohlen, wenn sich z. B bei einem Anteil der < 63 µm-Fraktion von 20 (bis 80%⁶) für einen Schadstoff in der Gesamtfraktion ein Ergebnis „klei-

⁶ Der Wert 80% enthält folgenden Prüfvorbehalt: Anhand von Messungen soll geprüft werden, ob der Prozentsatz von 80 auf einen niedrigeren Wert (z.B. 70, 65 oder 60) gesenkt werden kann.

ner Bestimmungsgrenze“ ergibt und danach beim Umrechnen auf die Feinkornfraktion ein Wert ermittelt wird, der größer als die zu überprüfende UQN ist

- Bei der Untersuchung von Sedimenten wird aufgrund o.g. Vorgaben an Untersuchungsstellen mit entsprechend geringerem Feinkornanteil i.d.R. ein Neuanfang von Datenreihen erforderlich, da früher teilweise andere Kornfraktionen bzw. Methoden zur Untersuchung herangezogen wurden. Bei Datenauswertungen und -darstellungen sind die methodischen Brüche zu berücksichtigen (ggfs. getrennt auszuwerten) und zu kennzeichnen.
- Wird ein Wechsel der untersuchten Korngrößenfraktion in Erwägung gezogen, sollten an wenigen ausgewählten Trendmessstellen für eine Übergangszeit von einigen Jahren Paralleluntersuchungen in den beiden Kornfraktionen $< 63 \mu\text{m}$ und $< 20 \mu\text{m}$ für Metalle bzw. $< 2 \text{ mm}$ für organische Mikroverunreinigungen durchgeführt werden, bevor über eine endgültige Umstellung der Methode entschieden wird oder um die Möglichkeit der Umrechnung für eine Zusammenführung der verschiedenen Messreihen zu prüfen.

Abb. 1: Entscheidungsschema zur Berücksichtigung von Kornfraktionen für die Untersuchung organischer Schadstoffe in Schwebstoffen und Sedimenten



3.3 Räumliche Bezugseinheiten für die Trendermittlung

Nach § 4 Abs. 2 OGeWV ist **für jede Flussgebietseinheit** eine Bestandsaufnahme der Emissionen, Einleitungen und Verluste aller prioritären Stoffe und bestimmter anderer Schadstoffe einschließlich der Konzentrationen der in § 11 Abs. 1 OGeWV genannten prioritären Stoffe in Biota, Schwebstoffen oder Sedimenten zu erstellen. Nach § 11 Abs. 1 OGeWV sind die nach § 9 OGeWV erhobenen Monitoring-Daten heranzuziehen.

Damit diesbezüglich in Deutschland auf eine homogene und repräsentative Datengrundlage zurückgegriffen werden kann, werden folgende Eckpunkte für ein bundesweit harmonisiertes Messnetz für Schwebstoff- bzw. Sedimentuntersuchungen festgelegt. Dieses langfristig ausgerichtete Messnetz stellt die Basis für die Trendermittlung nach §11 OGewV dar.

Das bundesweit harmonisierte Messnetz umfasst ausgewählte Überblicksmessstellen, die als „Bilanzmessstellen“ bereits langjährig betrieben werden und mindestens untersucht werden an:

- den großen Strömen der zehn Flussgebietseinheiten mit deutscher Beteiligung wie Donau, Eider, Elbe, Ems, Maas, Oder, Rhein, Schlei-Trave, Warnow-Peene, Weser. Diese Ströme sollen nach Möglichkeit an repräsentativen Messstellen im Längsverlauf (Oberlauf, Mittellauf und Unterlauf) und zumindest im Bereich der nationalen Grenzen untersucht werden.
- wichtigen Zuflüssen mit einem Einzugsgebiet > 10.000 km², wie z.B. Main, Mosel, Neckar, Saale, etc.

In Anlage 5 sind die für das bundesweit harmonisierte Messnetz durch die Bundesländer benannten Stellen aufgeführt und als Karte dargestellt. Hierbei ist auch differenziert dargestellt, welche Entnahmetechnik jeweils zum Einsatz kommt.

Darüber hinaus betreiben die Länder ggfs. weitere Untersuchungsstellen für regionale oder lokale Betrachtungen.

3.4 Untersuchungsintervall und Untersuchungsfrequenzen, Referenzjahr

Das Untersuchungsintervall (also Untersuchungen alle x Jahre) und die maßgeblichen Untersuchungsfrequenzen (d.h. Untersuchungen pro Jahr) richten sich nach Untersuchungszweck und / oder Matrix.

3.4.1 Untersuchungen zur Überwachung von UQN

In Anlage 9 OGewV werden grundsätzlich Vorgaben zu Überwachungsintervallen und Überwachungsfrequenzen für die überblicksweise und operative Überwachung gemacht. Diese Vorgaben werden differenziert nach Zuordnung der Stoffe wie folgt gegeben:

- Messverpflichtung bei prioritären Stoffen der Anlage 7 OGewV bei Einleitung oder Eintrag
- Messverpflichtung bei flussgebietsspezifischen Schadstoffen nach Anlage 5 OGewV und bestimmten anderen Schadstoffen nach Anlage 7 OGewV bei signifikantem Eintrag (d.h. es ist zu erwarten, dass die halbe Umweltqualitätsnorm überschritten wird).

Spezifische Hinweise für die Matrix Schwebstoffe bzw. Sedimente werden nicht gemacht. Grundsätzlich sind die Überwachungsfrequenzen und -intervalle so zu wählen, dass ein hinreichender Grad der Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Bewertung des Zustands sowie der langfristigen Veränderungen erreicht wird. Diesem Grundsatz folgen die Empfehlungen des RAKON, Teil A „Eckpunkte zum Monitoring und zur Bewertung von Oberflächengewässern“, Stand: 22.8.2012.

Das **Überwachungsintervall** nach OGewV beträgt für die überblicksweise Überwachung mindestens einmal in 6 Jahren (gemäß RaKon A jährlich bei Bedarf) , für die operative Überwachung mindestens einmal in 3 Jahren. Im Rahmen der operativen Überwachung empfiehlt RaKon A eine jährliche Überwachung der Schadstoffe, die die Belastung kennzeichnenden Parameter der empfindlichsten Qualitätskomponente darstellen.

In Analogie zu den Vorgaben gemäß OGewV sowie den Empfehlungen des RAKON, Teil A, und nach fachlicher Einschätzung sind folgende **Überwachungsfrequenzen** zur Überwachung der UQN zu empfehlen:

- für Schwebstoffe bzw. schwebstoffbürtiges Sediment mindestens 4 Untersuchungen pro Jahr (besser sind 12 Untersuchungen pro Jahr),
- für Sedimente an geeigneten Stellen und bei günstigen Randbedingungen mindestens 1 Untersuchung / Jahr.

3.4.2 Untersuchungen zur Trendermittlung ⁷

Nach § 11 Abs. 1 OGewV sollen ausgewählte prioritäre Stoffe im Regelfall alle drei Jahre in Schwebstoffen oder Sediment untersucht werden, es sei denn, die zuständige Behörde legt auf Grund des aktuellen Wissensstandes ein anderes Intervall fest. Ergänzend ist grundsätzlich bei der Festlegung der Untersuchungsintervalle zu berücksichtigen, über welchen Zeitraum die Trendermittlung erfolgen soll, da hierfür nach Anlage 11 Nr. 5 OGewV zumindest Werte aus fünf Untersuchungsjahren vorliegen müssen. Die OGewV gibt für die Bestandsaufnahme der prioritären Stoffe als Referenzjahr (Ausgangszustand) grundsätzlich das Jahr 2010 vor, für Pflanzenschutzmittel die Jahre 2008–2010. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die OGewV erst in 2011 mit den neuen und einschlägigen Vorgaben veröffentlicht wurde und daher nicht gewährleistet ist, dass bereits entsprechende Daten für das Referenzjahr 2010 vorliegen.

In Bezug auf die **Untersuchungsfrequenz** sind nach Anlage 11 OGewV **Schwebstoffe bzw. schwebstoffbürtiges Sediment mind. 4 mal pro Jahr** zu beproben. Für Sedimentuntersuchungen werden dagegen keine konkreten Untersuchungsfrequenzen vorgegeben.

Auf Grundlage der vorliegenden Vorgaben wird für die ausgewählten Überblicksmessstellen nach Kapitel 3.3 empfohlen, dass

- die Untersuchungsintervalle in Abhängigkeit des gewonnenen Kenntnistanandes zur Belastungssituation (jährliche Schwankungen) und der möglichen Entwicklungen festgelegt werden.
Das Untersuchungsintervall von drei Jahren stellt für die in der Flussgebietseinheit als relevant identifizierten Verbindungen (siehe auch Kapitel 3.5) das Minimum dar, vorteilhaft wäre, dass
 - an den „Mündungsstellen“ der Ströme jährlich fortlaufende Untersuchungen durchgeführt werden. Dagegen reicht es aus fachlicher Sicht, wenn die als nicht relevant identifizierten prioritären Schadstoffe (also, deren Gehalte i.d.R. unterhalb des quantifizierbaren Bereiches liegen) zumindest einmal im Bewirtschaftungszeitraum (alle sechs Jahre) überprüft werden. Hierbei ist zu empfehlen, dass diese Untersuchungen in den jeweiligen Flussgebietseinheiten zeitlich harmonisiert werden.

⁷ Ergänzung durch EK „Seen“ wird bei Fortschreibung erfolgen.

- bei Neubeginn von Datenreihen in den ersten Jahren möglichst jährlich fortlaufende Untersuchungen durchgeführt werden. Hierdurch wird eine belastbare Datenbasis zur „Ausgangssituation“ ermittelt, die dann für die Trendermittlung im 2. Bewirtschaftungszeitraum herangezogen werden kann.
- die Untersuchungsfrequenz an den Erfahrungen zu den auftretenden Konzentrationschwankungen im Jahresverlauf ausgerichtet wird.
Die für Schwebstoffe und schwebstoffbürtiges Sediment vorgegebene Untersuchungsfrequenz von vier Untersuchungen pro Jahr stellt das absolute Minimum für eine belastbare Trendermittlung und auch für die Überprüfung der UQN dar. Für weitergehende Fragestellungen (wie z. B. Frachtabschätzung) ist diese in aller Regel jedoch nicht ausreichend. Besser wären hierfür mindestens 12 Untersuchungen pro Jahr (ggfs. ergänzt um Untersuchungen bei ausgeprägten Hochwässern). Bei der Untersuchung von Sedimenten an geeigneten Stellen und bei günstigen Randbedingungen reichen dagegen generell eine bis wenige Untersuchungen pro Jahr.
- spätestens bis 2012 / 2013 die Kenntnisse zur Belastung und Relevanz der in § 11 OGewV genannten prioritären Schadstoffe in Schwebstoffen bzw. Sedimenten nach den neuen Vorgaben der OGewV vorhanden und die ggfs. notwendigen Untersuchungen abgeschlossen sein sollten⁸.
- in Anlehnung an die Bewirtschaftungszyklen eine Trendermittlung für die letzten zwölf Jahre (langfristiger Trend) durchgeführt werden sollte. Bei darüber hinausgehenden Zeiträumen werden ggfs. aktuelle Entwicklungen nicht ausreichend sensitiv erfasst.
- eine erste Trendermittlung im Rahmen der bis Ende 2013 geforderten Bestandsaufnahme auf Grundlage der ggfs. bis einschließlich 2012 erhobenen Untersuchungsdaten erfolgen soll. Hierbei wird man nur für einen Teil der in § 11 OGewV genannten Schadstoffe auf verfügbare Datenreihen zurückgreifen können, die langjährig mit vergleichbaren Methoden erhoben wurden.
Ggfs. sind die vorliegenden Untersuchungen von Sedimenten bzw. schwebstoffbürtigem Sediment zwar noch nicht in allen Aspekten konform mit den neuen Vorgaben der OGewV (z.B. in Bezug auf relevante Korngrößenfraktion und zur Überprüfung der UQN), aber zu Zwecken der Trendermittlung durchaus geeignet.

⁸ Dies gilt nicht für die Stoffgruppe der C10-C13-Chloralkane, für die noch keine genormte Analyse-methode zur Bestimmung in Schwebstoffen / Sedimenten vorliegt.

3.5 Kenngrößen für die Trendermittlung

In Anlage 7 zu § 11 Abs. 1 OGewV sind die konkret für die Trendermittlung heranzuziehenden 14 prioritären Schadstoffe bzw. Schadstoffgruppen benannt (siehe Anlage 2).

Es wird empfohlen, dass:

- in Bezug auf die bromierten Diphenylether möglichst ergänzend zu den in Anlage 5 OGewV konkret aufgeführten Einzelverbindungen auch BDE 209 zu Zwecken der Trendermittlung untersucht werden sollte. Die aufgeführten Diphenylether entstehen insbesondere auch durch Abbau des BDE 209.
- die Untersuchung für die in der Flussgebietseinheit als nicht relevant identifizierten Schadstoffe (d.h. auf Grundlage belastbarer Datengrundlage i.d.R. mit Gehalten kleiner analytischer Bestimmungsgrenze und in Flussgebietseinheit ohne bekannte Einträge) zeitlich ausgesetzt werden kann, aber auch hierbei ein Überwachungsintervall von 6 Jahren nicht überschritten werden sollte (also mindestens ein Untersuchungsjahr im jeweiligen Bewirtschaftungszeitraum).
- soweit auch Trendermittlungen zu spezifischen Schadstoffen der Anlage 1a) (wie z. B. Nr. 2 Arsen, Nr. 52 Dibutylzinn, Nr. 102 – 108 PCB, Nr. 113 Tetrabutylzinn, Nr. 129 Triphenylzinn, Nr. 138 Chrom, Nr. 142 Kupfer, Nr. 149 Zink) durchgeführt werden sollen, dies nach gleichen Grundsätzen wie für die in Anlage 1 b) aufgeführten prioritären Schadstoffe erfolgt.

3.6 Anzustrebende Bestimmungsgrenzen zur Trendermittlung

Damit Trends für die zuvor genannten Stoffe im niedrigen, aber für die Gewässerbeschaffenheit noch relevanten Konzentrationsniveau adäquat erfasst werden können, wird empfohlen, die in Tabelle 2 angegebenen analytischen Bestimmungsgrenzen mindestens anzustreben.

Stoffname	Einheit	Bestimmungsgrenze (min) bei Schwebstoff / Sediment
Anthracen	mg/kg	0,02
BDE 28	mg/kg	0,0002
BDE 47	mg/kg	0,0002
BDE 99	mg/kg	0,0002
BDE 100	mg/kg	0,0002
BDE 153	mg/kg	0,0002
BDE 154	mg/kg	0,0003
BDE 209	mg/kg	0,002
Cd	mg/kg	0,1
C10-13-Chloroalkane	mg/kg	0,1
DEHP	mg/kg	0,06
Fluoranthren	mg/kg	0,02
Hexachlorbenzol	mg/kg	0,002
Hexachlorbutadien	mg/kg	0,003
a-HCH	mg/kg	0,002
b-HCH	mg/kg	0,002
g-HCH	mg/kg	0,002
d-HCH	mg/kg	0,002
Blei	mg/kg	2
Quecksilber	mg/kg	0,05
Pentachlorbenzol	mg/kg	0,002
Benzo(a)pyren	mg/kg	0,02
Benzo(b)fluoranthren	mg/kg	0,02
Benzo(k)fluoranthren	mg/kg	0,02
Benzo(ghi)perylen	mg/kg	0,02
Indeno(1,2,3-cd)pyren	mg/kg	0,02
Tributylzinn	mg/kg	0,001

Tab. 2: Mindestens anzustrebende analytische Bestimmungsgrenzen

3.7 Statistische Verfahren zur langfristigen Trendermittlung

Die Ermittlung langjähriger Trends soll nach Anlage 11 der OGewV auf Grundlage von mindestens 5 untersuchten Jahren anhand der 50-Perzentile der Messwerte eines Jahres prinzipiell mittels folgender zwei statistischer Verfahren überprüft werden (bei Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$):

- lineare Regression (bei Normalverteilung der Messergebnisse) oder
- Mann-Kendall-Trendtest (keine Normalverteilung).

Es wird auf Grundlage bisheriger Erfahrungen empfohlen, dass vorzugsweise der Mann-Kendall-Trendtest zur Trendermittlung herangezogen wird, da die Normalverteilung der Untersuchungsergebnisse nicht immer gegeben ist.

Hierfür steht z.B. das Werkzeug „MAKESENS“ unter <http://en.ilmatietaenlaitos.fi/makesens> zur Verfügung (Basis: Excel; Entwickler: Finnish Meteorological Institute) [8]. Zur Anwendung von MAKESENS wird auf das Kapitel 2.5. des RAKON Teil B Arbeitspapiers IV.2 „Empfehlungen zur langfristigen Trendermittlung“ hingewiesen.

3.8 Nutzung von Schwebstoffuntersuchungen zur Bestimmung der Gesamtgehalte im Wasser

Nach Anlage 7 der OGewV können für bestimmte Stoffe die auf den Gesamtgehalt im Wasser bezogenen UQN auch mittels Schwebstoffuntersuchungen überwacht werden (siehe Anlage 1b).

Grundsätzlich möglich ist dies für die mittels Durchlaufzentrifuge durchgeführten Schwebstoffuntersuchungen. Darüber hinaus ist in der Anlage 7 Fußnote 3 der OGewV ergänzend die Möglichkeit über die Gewinnung mittels Absetzbecken oder Sedimentationskästen angeführt. Aus fachlicher Sicht ist dies jedoch weniger belastbar, da beim „schwebstoffbürtigen Sediment“ nur eine sehr unvollständige Abscheidung des insgesamt transportierten Schwebstoffes stattfindet und für den Bezugszeitraum ein repräsentativer Schwebstoffgehalt ermittelt werden muss.

Für die Berechnung des Gesamtgehaltes der Wasserprobe aus Schwebstoffuntersuchungen werden benötigt [9]:

- der im Schwebstoff bestimmte Schadstoffgehalt (C_{Fest} in $[\mu\text{g}/\text{kg}]$),
- der Schwebstoffgehalt bei der Beprobung (C_{Schweb} in $[\text{kg}/\text{L}]$)
- der für den Schadstoff maßgebliche Verteilungskoeffizient ($K_d = C_{\text{Fest}} / C_{\text{gelöst}}$ in $[\text{L}/\text{kg}]$)
- der organische Kohlenstoffgehalt, da $K_d = K_{\text{oc}} * f_{\text{oc}}$ (wobei K_{oc} der auf den organischen Kohlenstoffgehalt in der Feststoffprobe normierte Verteilungskoeffizient ist, f_{oc} der Anteil des organischen Kohlenstoffes in der Feststoffprobe ist)

Der Gesamtgehalt im Wasser (C_{Wges}) ist die Summe aus dem gelösten Anteil des Schadstoffes (C_{Wgel} in $\mu\text{g/L}$) und des partikulär gebundenen Schadstoffs (C_{Wpart} in $\mu\text{g/L}$):

$$C_{Wges} = C_{Wgel} + C_{Wpart} \quad \text{wobei} \quad C_{Wpart} = C_{Fest} * C_{Schweb}$$

Für f_{gel} , den Anteil des gelösten Schadstoffes im Wasser, gilt:

$$f_{gel} = 1 / (1 + K_{oc} * f_{oc} * C_{Schweb})$$

In Anlage 6 sind die relevanten Schadstoffe der Anlage 7 OGewV und die für diese in der Literatur angegebenen Verteilungskoeffizienten ($\log K_{oc}$) aufgeführt.

Die geschilderte Berechnung der gelösten Gehalte ist streng genommen nur für lipophile organische Schadstoffe zulässig. Bei Schadstoffen, die ionisch vorliegen können (wie z.B. Tributylzinn), ist ergänzend zu berücksichtigen, dass deren Verteilung zwischen Schwebstoff- und Wasserphase stark durch die Salinität und auch den pH-Wert beeinflussbar ist.

Für alle Schadstoffe, deren Verteilungskoeffizienten in der Literatur um mehrere Größenordnungen schwanken (wie z. B. bei Tributylzinn), wird daher eine abgestufte Vorgehensweise empfohlen:

Zunächst wird gemäß einem konservativen Ansatz ein niedriger Koc-Wert (z. B. aus EU-Datenblättern) gewählt und damit die Ergebnisse der letzten zwei bis drei Jahre für die ausgewählte Messstelle erprobt. Ist dabei die UQN deutlich unterschritten (20% der UQN), so sollte dieser Koc-Wert für die Messstelle beibehalten werden.

Wenn sich als Ergebnis der Erprobung ein Wert in der Nähe der UQN (mindestens 50% der UQN) oder eine Überschreitung der UQN ergibt, so ist die tatsächliche Verteilung des Stoffes zwischen Feststoffphase und Wasserphase durch geeignete Feldmessungen zu ermitteln.

Wenn das Ergebnis der Erprobung/Umrechnung unter der Annahme einer 100 % Adsorption zu einer Überschreitung der UQN führt, so bedeutet dies eine definitive Überschreitung der UQN – eine Ermittlung des „richtigen“ Koc-Wertes erübrigt sich damit.

4 Literatur

- [1] Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20.07.2011. BGBl. I S. 1429
- [2] European Union (2010): Technical Report – 2010 – 041. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC. Guidance Document No. 25 on Chemical Monitoring of Sediment and Biota under the Water Framework Directive. Veröffentlicht unter: <https://circabc.europa.eu/sd/d/7f47ccd9-ce47-4f4a-b4f0-cc61db518b1c/Guidance%20No%2025%20-%20Chemical%20Monitoring%20of%20Sediment%20and%20Biota.pdf>
- [3] Expertengruppe „Schwebstoffe“ der Ad-hoc AG AQS der AG OW der FGG Elbe: Empfehlungen für Schwebstoffuntersuchungen an Überblicksmessstellen im Elbeinzugsgebiet. 2010. Veröffentlicht unter: http://www.fgg-el-be.de/hintergrundinformationen.html?file=tl_files/Downloads/EG_WRRRL/hgi/hgd/empfehlung_schwebstoffuntersuchungen_2010.pdf
- [4] Schubert, B. et al.: Monitoring of contaminants in suspended particulate matter as an alternative to sediments. Trends Anal. Chem. 36, 58-70 (2012)
- [5] LAWA (Hrsg., 1999): Fließgewässer der Bundesrepublik Deutschland – Schwebstoffuntersuchungen – Bestandsaufnahme Stand 1996 Empfehlungen. Reihe: Oberirdische Gewässer. Empfehlungen
- [6] OSPAR Commission, JAMP Guidelines for the Monitoring of Sediments. Ref. No. 2002-16, 2002, updated in 2009, 2010, 2011
- [7] Ackermann, F., H. Bergmann, U. Schleichert (1983): Monitoring of heavy metals in coastal and estuarine sediments – a question of grain-size: <20 µm versus <60 µm; Environ.Techn. Lett. 4, pp. 37 7-328
- [8] MAKESENS Version 1.0; Freeware, Finnish Meteorological Institute (2002) <http://en.ilmatieteenlaitos.fi/makesens>
- [9] Götz, R: Chemodynamische Verteilung lipophiler organischer Schadstoffe in Gewässern. UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 12 (6) 331 -336 (2000)
- [10] FGG Elbe (2009): Hintergrundpapier zur Ableitung der überregionalen Bewirtschaftungsziele für die Oberflächengewässer im deutschen Teil der Flussgebietseinheit Elbe für den Belastungsschwerpunkt Schadstoffe

Anlage 1a

Liste der spezifischen Schadstoffe nach Anlage 5 OGeWV, deren Umweltqualitätsnormen (UQN) in der OGeWV mit Bezug Schwebstoff bzw. Sediment festgelegt sind:

Nr.	CAS-Nr.	Stoffname	Umweltqualitätsnorm	
			Wasserphase ¹ (µg/l)	Schwebstoff/ Sediment (mg/kg)
2	7440-38-2	Arsen	-	40
52	14488-53-0	Dibutylzinn-Kation	0,01	0,1
102	7012-37-5	PCB 28	0,0005	0,02
103	35693-99-3	PCB 52	0,0005	0,02
104	37680-73-2	PCB 101	0,0005	0,02
105	31508-00-6	PCB 118	0,0005	0,02
106	35065-28-2	PCB 138	0,0005	0,02
107	35065-27-1	PCB 153	0,0005	0,02
108	28655-71-2	PCB 180	0,0005	0,02
113	1461-25-2	Tetrabutylzinn	0,001	0,04
129	668-34-8	Triphenylzinn-Kation	0,0005	0,02
138	7440-47-3	Chrom		640
142	7440-50-8	Kupfer		160
149	7440-66-6	Zink		800

¹ ersatzweise für fehlende Schwebstoff- oder Sedimentdaten; als Gesamtkonzentration in der gesamten Wasserprobe ausgedrückt.

Anlage 1b

Prioritäre Stoffe nach Anlage 7 OGeV, deren Gesamtgehalt in der Wasserprobe auch aus Messung des am Schwebstoff adsorbierten Anteils ermittelt werden kann:

Nr.	CAS-Nr.	Stoffname	Umweltqualitätsnorm	
			Wasserphase ¹ (µg/l)	Schwebstoff/ Sediment (mg/kg)
5	32534-81-9	Bromierte Diphenylether	0,0005 bzw. 0,0002 (in Übergangsgewässern)	
16	118-74-1	Hexachlorbenzol	0,01	
26	608-93-5	Pentachlorbenzol	0,007 bzw. 0,0007 (in Übergangsgewässern)	
28		Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe		
	50-32-8	Benzo(a)pyren	0,05	
	205-99-2	Benzo(b)fluoranthren	Σ = 0,03	
	207-08-9	Benzo(k)fluoranthren		
	191-24-2	Benzo(g,h,i)perylen	Σ = 0,002	
	193-39-5	Indeno(1,2,3-cd)pyren		
30	36643-28-4	Tributylzinn-Kation	0,0002	

¹ Als Gesamtkonzentration in der gesamten Wasserprobe ausgedrückt.

Anlage 2

14 prioritäre Schadstoffe bzw. -gruppen zur Trendermittlung nach Anlage 7 zu § 11 Abs. 1 OGewV

Nr.	Schadstoff / -gruppen
2	Anthracen
5	bromierte Diphenylether
6	Cadmium
7	C10-C13-Chloralkane
12	DEHP
15	Fluoranthen
16	HCB
17	Hexachlorbutadien
18	HCH
20	Blei
21	Quecksilber
26	Pentachlorbenzol
28	PAK
30	Tributylzinn

Anlage 3

Ergebnisse vergleichender Untersuchungen in den Sediment-Korngrößenfraktionen < 20 µm bzw. < 63 µm [±]



BW_Vergleich_Sedimente_FRaktion_20_63

[±] Ergänzung durch Ergebnisse / Erfahrungen aus Mecklenburg-Vorpommern wird bei Fortschreibung erfolgen.

Anlage 4

Methoden der Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) zur Bestimmung des Anteils und Gewinnung von Feinkornfraktionen aus Feststoffproben

Die Korngrößenfraktionierung kann direkt aus der nassen Originalprobe oder aus der gefriergetrockneten Originalprobe erfolgen.

A) Bestimmung des Anteils der Feinkornfraktion < 63 µm an der Gesamtprobe

A.1 Aus der ungetrockneten Originalprobe

Je nach Korngrößenverteilung in der ungetrockneten Originalprobe und der gewünschten Menge der zu gewinnenden Fraktion < 63 µm werden ca. 5–20 g der Probe zusammen mit einigen Achat- oder Zirkonoxidkugeln (Durchmesser ca. 10 mm) auf ein geeignetes Sieb 63 µm gegeben, welches sich seinerseits in einem 600-ml-Becherglas im Ultraschallbad befindet. Bei Proben mit hohem Sandanteil (z. B. > 50 %) ist eine Vorsiebung mit dem gröberen Sieb 200 µm, ebenfalls im Ultraschallbad, empfehlenswert. Ansonsten könnte die bei sandigen Proben notwendige erhöhte Aufgabemasse das Sieb zusetzen. Da sich das Wasser durch die Behandlung mit Ultraschall erwärmt, sollte die Temperatur des Ultraschallbades z.B. mit durchlaufendem Leitungswasser auf Umgebungstemperatur gekühlt werden.

Ca. 30–50 ml deionisiertes Wasser werden zur Probe in das Sieb / Becherglas gegeben und ca. 1–2 Minuten mit Ultraschall behandelt. Während der Überführung des Durchgangs, d. h. der abzutrennenden Fraktion, in einen ca. 300-ml-Zentrifugenbecher, wird das Becherglas ständig geschwenkt. Der vorgenannte Schritt wird mit der Probe so oft wiederholt, bis sich die Fraktion < 63 µm vollständig im Zentrifugenbecher befindet.

Der Siebdurchgang wird ca. 30 Minuten bei mindestens 2000 g abzentrifugiert. Der Überstand wird vorsichtig abgegossen und verworfen. Der Rückstand wird gefriergetrocknet (über Nacht bei $T_{\max} = -25^{\circ}\text{C}$) und gewogen.

Die Siebrückstände sind ebenfalls zu sammeln, zu trocknen und auszuwägen. Aus den durch Wägung ermittelten Massen ist der Anteil der Fraktion < 63 µm an der Gesamtprobe zu ermitteln.

Soll die Fraktion < 63 µm auf Inhaltsstoffe analysiert werden, ist die gewonnene Feinkornfraktion durch Mahlen sorgfältig zu homogenisieren.

A.2 Aus gefriergetrocknetem Sedimentmaterial

Bei bereits gefriergetrocknetem Sedimentmaterial kann die Vorabtrennung einer Fraktion < 200 µm auch mittels Trockensiebung erfolgen. Für die weitere Abtrennung der Feinkornfraktionen < 63 µm sollte stets eine Nasssiebung durchgeführt werden. Dazu wird die gewogene, getrocknete Originalprobe oder die daraus abgesiebte Fraktion < 200 µm aufgeschlämmt und die Feinkornfraktion < 63 µm wie unter A.1 beschrieben gewonnen und zur Bestimmung des Anteils der Feinkornfraktion herangezogen.

B) Gewinnung der Feinkornfraktionen < 63 µm bzw. < 20 µm (betrifft Metallanalytik)

B.1 Aus der Originalprobe

Verfahrensweise wie unter A.1 beschrieben, wobei für die Gewinnung der Fraktion < 20 µm ein Sieb 20 µm zu verwenden ist.

B.2 Aus gefriergetrocknetem Sedimentmaterial

Bei bereits gefriergetrocknetem Sedimentmaterial kann die Vorabtrennung der Fraktion < 200 µm auch mittels Trockensiebung erfolgen. Für die weitere Abtrennung der Feinkornfraktionen < 63 µm bzw. < 20 µm sollte stets eine Nasssiebung durchgeführt werden. Dazu wird die getrocknete Probe oder die Fraktion < 200 µm bzw. ein Aliquot dieser Fraktion aufgeschlämmt und die Feinkornfraktion < 63 µm oder < 20 µm wie unter A.1 beschrieben gewonnen und zur Bestimmung der Metallgehalte in der Feinkornfraktion herangezogen.

C) Gewinnung der Einzelfraktion < 63 µm und der organischen Substanz für die organische Analytik

Im Zuge der Siebung nach den unter Abschnitt A) beschriebenen Verfahren wird in den meisten Fällen bereits ein großer Teil der organischen Substanz in die Feinfraktion überführt. Da die organische Substanz häufig ein breites Größenspektrum aufweist, verbleibt oft ein Teil dieses Materials in der Fraktion > 63 µm. Daher ist bei der Gewinnung von Feinkornfraktionen für die organische Analytik ergänzend darauf zu achten, dass die organische Substanz aus der grobkörnigen Fraktion jeweils dem Siebdurchgang zugeschlagen wird, da es sonst zu unplausiblen Minderbefunden bei organischen Mikroverunreinigungen kommen kann.

Bei der Untersuchung der Fraktion < 63 µm auf organische Schadstoffe ist daher bei der Gewinnung der Feinkornfraktion die organische Substanz der 63–2000 µm-Fraktion der < 63 µm-Fraktion zuzuschlagen, d. h. es ist eine Fraktion < 63 µm und die organische Substanz zu gewinnen. Stöckchen, Blattreste und sonstige gröbere organische Anteile, die in der Regel auf den grobmaschigen Sieben hängen bleiben, werden jedoch verworfen. Auch für die Gewinnung der Fraktion <63 µm für nachfolgende Analysen organischer Schadstoffe wird bei Proben mit hohem Sandanteil (z. B. > 50 %) eine Vorsiebung mit dem gröberen Sieb < 200 µm, ebenfalls im Ultraschallbad, empfohlen.

Zur Gewinnung der organischen Substanz wird die 63–2000 µm- Fraktion bzw. die zuvor abgetrennten 200–2000 µm- und 63–200 µm-Fraktionen in ein 50-ml-Becherglas überführt und 40 ml deionisiertes Wasser zugegeben. Diese Fraktionen werden jeweils aufgerührt, und nach einer Sedimentationszeit von 10 Sekunden (siehe nachfolgende Tab. 1) wird das überstehende Wasser, welches die organische Substanz enthält, abdekantiert und in ein Zentrifugenglas oder Becherglas überführt. Die Fraktion 200–2000 µm enthält oft weniger organische Substanz als die Fraktion 63–200 µm. Es kann erforderlich sein, die Prozedur mehrfach zu wiederholen, um die organische Substanz weitestgehend von den mineralischen Bestandteilen mit höherer Dichte zu trennen.

Das Wasser, welches die organische Substanz aus allen Fraktionen enthält, wird gesammelt. Die organische Substanz wird dann durch Zentrifugation erhalten. Alternativ kann nach einer Sedimentationszeit von 2–3 Stunden das überstehende Wasser durch vorsichtiges Dekantieren

oder durch Abpipettieren entfernt werden. Die so gewonnene organische Substanz wird gefriergetrocknet und der Kornfraktion < 63 µm für die weitere Analysen beigefügt.

Vor der Verwendung der Proben für weitere Analysen ist die Fraktion < 63 µm + die organische Substanz durch Mahlen sorgfältig zu homogenisieren.

Zur Überprüfung der weitgehenden Abtrennung der organischen Substanz wird empfohlen, den TOC-Gehalt in der Probe < 63 µm + organische Substanz und in der Fraktion < 2000 µm zu bestimmen. Außerdem sollte der Gewichtsanteil der Fraktion < 63 µm + organische Substanz sowie der übrigen Korngrößenfraktionen bestimmt und eine Massenbilanz durchgeführt werden.

Tab. 1: Sedimentationszeiten

Fraktion	Sedimentationszeit
20 – 63 µm	90 Sekunden
63 – 200 µm	10 Sekunden
Andere	Keine Sedimentationszeit erforderlich

Bemerkungen:

Die Siebe für die Ultraschall-Siebung können aus Plexiglasrohr und Gewebe aus der Mühlenindustrie (z. B. Fa. Verseidag in 47608 Geldern oder Gleichwertiges) selbst hergestellt werden. Eine regelmäßige Überprüfung des Siebgewebes auf Löcher/Brüche, z. B. alle 10–30 Proben, mittels Fadenzähler ist vorzunehmen. Beschädigte Siebfolien sind durch neue zu ersetzen.

Anlage 5

Bundesweit koordiniertes Messnetz zur langfristigen Trendüberwachung

Die Anlage 5 wird als gesondertes Dokument „living document“ geführt.

Anlage 6

Berechnung der Gesamtgehalte von Wasserproben für ausgewählte Schadstoffe

Anlage 7 OGeV enthält folgende Kenngrößen, bei denen die Gesamtgehalte von Wasserproben über Schwebstoffuntersuchungen berechnet werden können, wobei folgende K_{oc} -Werte aus Literaturdaten zu Grunde gelegt werden:

Nummer	Stoffname	log K_{oc}
5	Bromierte Diphenylether:	
	BDE 28 (tri-BDE)	
	BDE 47 (tetra-BDE)	
	BDE 99 (penta-BDE)	5,75 (penta-BDE) ³
	BDE 153 (hexa-BDE)	
	BDE 154 (hexa-BDE)	
16	Hexachlorbenzol	3,48 - 6,08 ³ / 7,26 ¹ / 4,06 ²
26	Pentachlorbenzol	3,5 - 5,1 ³
28	PAK	
	Benzo(a)pyren	6,84 (exp. av.) ³ / 8,3 ¹ / 5,82 ²
	Benzo(b)fluoranthen	7,00 ¹ / 5,34 ²
	Benzo(k)fluoranthen	6,81 (exp. av.) ³ / 6,24 ²
	Benzo(g, h,i)perylene	7,38 (exp. av.) ³ / 7,40 ¹ / 6,43 ²
	Indeno(1,2,3-cd)pyren	7,52 (exp. av.) ³ / 8,00 ¹ / 6,02 ²
30	Tributylzinn	2,5 - 6,2 ³ / 4,80 ¹

Darüber hinaus ist aus fachlicher Sicht z. B. eine Umrechnung (oder Abschätzung) auch möglich für folgende Kenngrößen:

Nummer	Stoffname	log K_{oc}
12	DEHP	4,80 - 5,95 (exp.) ³ / 7,30 ¹
9a	Cyclodien Pestizide	
	Aldrin	5,03 ⁴
	Dieldrin	4,03 ⁴
	Endrin	4,03 ⁴
	Isodrin	5,0 ⁴
9b	DDT insges.	
	Para-para DDT	5,04-5,54 (exp.) ⁴ / 6,16 ¹ 5,58 ²

¹ Götz, R: Chemodynamische Verteilung lipophiler organischer Schadstoffe in Gewässern. UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 12 (6) 331 -336 (2000)

² RIVM report 711701021, March 2001

³ EQS substance data sheets, Final version, Brussels, January/July 2005

⁴ Strategie für ein stoffangepasstes Gewässermonitoring (Machbarkeitsstudie); Österreichisches Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Wien 2007.

http://www.lebensministerium.at/publikationen/wasser/archiv/strategie_fuer_ein_stoffangepasstes_gewaessermonitoring-machbarkeitsstudie.html

Im Folgenden ist am Beispiel von HCB und TBT eine Berechnung für den Rhein bei Koblenz durchgeführt worden.



BfG_log
K-Umrechnung.xls