



LAWA-AO

Rahmenkonzeption Monitoring

Teil B

Bewertungsgrundlagen und Methodenbeschreibungen

Arbeitspapier IV.4

Empfehlung für Schwebstoff- und Sedimentuntersuchungen
an Überblicksmessstellen
nach der Verordnung zum Schutz von Oberflächengewässern
vom 20. Juni 2016 (BGBl. I S. 1373)

Stand: 20. Juni 2016

Die LAWA-VV hat im Umlaufverfahren 09/2017 das vorliegende Arbeitspapier zur Kenntnis genommen und den Ländern zur Anwendung empfohlen.

1 Einleitung

Durch die Verordnung zum Schutz von Oberflächengewässern (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juni 2016 (BGBl. I S. 1373) [1] werden Anforderungen an die Überwachung, Bewertung und Trendermittlung von sediment- bzw. schwebstoffgebundenen Schadstoffen gestellt.

Hierbei werden in der OGewV vom 20. Juni 2016 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. Es sind auch die in der FGG Elbe erarbeiteten „Empfehlungen für Schwebstoffuntersuchungen an Überblicksmessstellen im Elbeeinzugsgebiet“ [3] berücksichtigt worden. Jedoch fehlt es in Teilaspekten an der notwendigen Konkretisierung, z. B. zu Vorgaben zur relevanten Korngrößenfraktion.

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 der OGewV vom 20. Juni 2016 dienen Untersuchungen von Schwebstoffen und Sedimenten

- nach §§ 3 und 5 der OGewV vom 20. Juni 2016 bzgl. bestimmter, stark akkumulierender Schadstoffe
 - a) zur Zustandsbewertung von Gewässern.

Zum einen sind in Anlage 6 der OGewV vom 20. Juni 2016 für zehn flussgebietsspezifische Schadstoffe Umweltqualitätsnormen (UQN) für die in Sedimenten bzw. Schwebstoffen bestimmten Konzentrationen vorgegeben (siehe Anlage 1a). Hiervon sind die drei flussgebietsspezifischen Schadstoffe Chrom, Kupfer und Zink ausschließlich über UQN mit Bezug Feststoffphase geregelt. Bei den übrigen sieben flussgebietsspezifischen Schadstoffen werden alternativ auf die Gesamtwasserprobe bezogene UQN genannt. Zum anderen ermöglicht Anlage 8 Tabelle 2 Fußnote 4 der OGewV vom 20. Juni 2016 für acht prioritär gefährliche Stoffe bzw. Stoffgruppen die Gesamtgehalte im Wasser alternativ aus Schwebstoffgehalten zu ermitteln (siehe Anlage 1b).
 - für die in § 15 der OGewV vom 20. Juni 2016 genannten 20 prioritären bzw. prioritär gefährlichen Stoffe (siehe Anlage 2)
 - b) zur Ermittlung langfristiger Trends nach § 15 Abs. 1 der OGewV vom 20. Juni 2016 und
 - c) als wichtiger Teil zur Erstellung einer Bestandsaufnahme nach § 4 Abs. 2 der OGewV vom 20. Juni 2016.

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

- Frachtab schätzungen 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 [6].
- 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 vom 20. Juni 2016 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 Monitoring-programmen der Länder, welche einen Überblick über die bestehenden Aktivitäten gab und als Einstieg der notwendigen Harmonisierung diene.

3 Empfehlungen zur Untersuchung von Schwebstoffen / Sedimenten nach der OGewV vom 20. Juni 2016

Schwebstoffe und **Sedimente** bieten sich als bevorzugte Matrices **zur langfristigen Trendermittlung** nach § 15 der OGewV vom 20. Juni 2016 an, da

- die Länder 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 vorrangig auf Fließgewässer und sind prinzipiell auch auf Seen übertragbar.

3.1 Entnahmetechniken

Grundsätzlich können Sedimente und Schwebstoffe für die nach der OGewV vom 20. Juni 2016 geforderten Fragestellungen herangezogen werden [4].

Die Untersuchung von Schwebstoffen bzw. „schwebstoffbürtigem Sediment“ bietet den be-

sonderen Vorteil, dass der zeitliche Bezug (Aktualität) und die Repräsentativität des gewonnenen Probengutes klar definiert werden können.

Soweit Sedimente für die Untersuchungsziele nach der OGewV vom 20. Juni 2016 herangezogen werden sollen, müssen diese Aspekte ggfs. erst eingehend überprüft und für jeden Standort (Einzugsgebiet) aufgrund unterschiedlicher Sedimentationsraten ggfs. spezifisch erkundet werden.

In den Ländern werden zur Gewinnung von Schwebstoffen verschiedene Entnahmetechniken eingesetzt, die maßgeblichen Einfluss auf die Zusammensetzung (insbesondere Korngrößenverteilung) des gewonnenen Probengutes haben können 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 vom 20. Juni 2016 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)

Mittels Zentrifugen können die in Schwebelösung transportierten Feststoffe weitestgehend abgetrennt werden. Das gewonnene Probengut genügt in aller Regel den Anforderungen der OGewV vom 20. Juni 2016 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 hochsorbierte 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 Gewässer schlecht geeignet. Da mittels Durchlaufzentrifuge letztendlich nur „Stichproben“ gewonnen werden, sind zur repräsentativen Erfassung des Gewässerzustandes mehrfache Beprobungen pro Jahr erforderlich.

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

Für die Fragestellungen nach der OGewV vom 20. Juni 2016 ist das Probengewinnungsverfahren mittels Durchlaufzentrifuge daher besonders geeignet und die Methode der Wahl, da auf langjährige Datenreihen für Zwecke der Trendermittlung zurückgegriffen werden kann.

3.1.2 Absetzverfahren (Sedimentationsbecken / Sedimentationskästen)

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 $> 63 \mu\text{m}$ enthalten. Nach der OGewV vom 20. Juni 2016 soll in den Proben der Feinkornanteil $< 63 \mu\text{m}$ für die Bewertung der organischen Stoffe über 50 % liegen. 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 Sedimenten

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 $< 63 \mu\text{m}$ vorgefunden werden kann.

Für die nach der OGewV vom 20. Juni 2016 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). Die Probenahme erfolgt je nach Sedimentationsrate mittels Sedimentgreifer, Stechrohr oder in Wattgebieten und kleineren Gewässern direkt mit Hilfe von Spateln oder Löffeln.

Bei regelmäßigen Beprobungen ist zudem darauf zu achten, dass diese bevorzugt zu Niedrigwasserzeiten und nach Möglichkeit zur gleichen Jahreszeit erfolgen. Im tidebeeinflussten Küstenbereich erfolgt sie bei Tideniedrigwasser, so dass in bestimmten Regionen die trocken gefallenen Wattgebiete direkt beprobt werden können.

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. Für weitergehende Fragestellungen 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 Entnahmetechniken

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 (schwebstoffbürtiges Sediment)	Entnahme von Sedimenten
Zeitliche / räumliche Repräsentativität	++	++	+
Probengut < 63 µm	++	+ bis -	+ bis -
Aufwand der Probengewinnung	-	+	++
Überprüfung von UQN mit Bezug Gesamtwasserprobe / Frachtab-schätzung	++	+	-
Überprüfung UQN für Feststoffe	++	++	+

Einstufungen:

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

Für Seen wird die Entnahme von Sedimenten bereits eingesetzt und ist besser geeignet als die Entnahme von Schwebstoffen.

Für die **Trendermittlung** sollten die mittels Durchlaufzentrifuge gewonnenen **Schwebstoffe oder das schwebstoffbürtige 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.

Für **die Überwachung in der Fläche** (insbesondere zur Überwachung der UQN) wird man bevorzugt Sedimentuntersuchungen oder Untersuchungen mittels Sedimentationskästen heranziehen.

3.2 Korngrößenfraktion

3.2.1 Zu untersuchende Korngrößenfraktion

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

In Bezug auf die relevante Korngrößenfraktion ist zur Überprüfung von UQN nach Anlage 6 Fußnote 3 der OGewV vom 20. Juni 2016 sowie zur Ermittlung langfristiger Trends nach Anlage 13 der OGewV vom 20. Juni 2016 wie folgt zu untersuchen:

- In der Gesamtprobe bei Schwebstoffproben gewonnen mit Durchlaufzentrifugen und
- in der Fraktion < 63 µm bei schwebstoffbürtigem Sediment aus Absetzbecken bzw. Sammelkästen oder bei Sedimenten bei Metallen.
- In der Fraktion < 2 mm bei schwebstoffbürtigem Sediment aus Absetzbecken bzw. Sammelkästen oder bei Sedimenten, wenn bei organischen Stoffen die UQN-Einhaltung überprüft wird. Der Feinkornanteil < 63 µm in der Probe muss dabei größer als 50% sein.
- In der Fraktion < 2 mm bei schwebstoffbürtigem Sediment aus Absetzbecken bzw. Sammelkästen oder bei Sedimenten, wenn bei organischen Stoffen der Trend ermittelt wird. Der Anteil der Fraktion < 63 µm muss dazu dokumentiert werden und bei den einzelnen Proben im betrachteten Zeitraum jeweils eine vergleichbare Größenordnung aufweisen.

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 50% 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 ist bei der Untersuchung von Metallen die Abtrennung der Feinkornfraktion erforderlich.

Hierbei sind folgende Aspekte besonders zu berücksichtigen:

- Die UQN für Schwermetalle gemäß Anlage 6 der OGewV vom 20. Juni 2016 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 Länder bislang durchgeführten Paralleluntersuchungen beider Korngrößenfraktionen zeigen, 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 13 der OGewV vom 20. Juni 2016, dass die zur Untersuchung ein-

gesetzten Matrices, Methoden und Verfahren über den gesamten Beobachtungszeitraum konstant oder vergleichbar sein sollen.

Bei der Untersuchung von Sedimenten und „schwebstoffbütigem Sediment“ ist also in Bezug auf die zu untersuchende Korngrößenfraktion eine Abwägung der Vorgehensweise zu treffen.

- Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten und unplausible Minderbefunde zu vermeiden, ist eine effektive Methode zur Gewinnung der Fraktion < 63 µm aus Sedimenten bzw. schwebstoffbütigem Sediment unerlässlich.
- Für die Gewinnung von Feinkornfraktionen aus Sedimenten/Schwebstoffen wird ein AQS-Merkblatt erarbeitet (s. Anlage 4).

Bei organischen Schadstoffen, die weiter in der Probe < 2 mm gemessen werden, lassen sich die bisherigen Daten bei Kenntnis des Gewichtsanteils der Fraktion < 63 µm und ausreichend hohem Feinanteil mit aktuellen Daten vergleichen.

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. schwebstoffbütigen Sedimenten erfordert die Bestimmung der Korngrößenzusammensetzung oder zumindest eine Überprüfung des Korngrößenanteils < 63 µm.
 - Die Schwermetallgehalte werden grundsätzlich in der Fraktion < 63 µm bestimmt.
 - Bei einem Gewichtsanteil der Fraktion < 63 µm größer als 50% ist für die Gehalte der organischen Stoffe keine weitere Probenaufarbeitung erforderlich – die Messung erfolgt in der Gesamtprobe < 2 mm.
 - Für die Trendermittlung bei organischen Stoffen muss gewährleistet sein, dass der Anteil der Fraktion < 63 µm in den Proben im betrachteten Zeitraum jeweils eine vergleichbare Größenordnung aufweist. Der Anteil der Fraktion < 63 µm muss dokumentiert werden.
- 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.
- Muss ein Wechsel der untersuchten Korngrößenfraktion erfolgen, sollten an wenigen ausgewählten Trendmessstellen für eine Übergangszeit von einigen Jahren Paralleluntersuchungen in den beiden Kornfraktionen < 63 µm und < 20 µm für Metalle durchgeführt werden, um die mögliche Abweichung in den langjährigen Datenreihen zu dokumentieren.

3.3 Räumliche Bezugseinheiten für die Trendermittlung

Nach § 4 Abs. 2 der OGeWV vom 20. Juni 2016 ist **für jede Flussgebietseinheit** eine Bestandsaufnahme der Emissionen, Einleitungen und Verluste aller prioritären Stoffe und bestimmter anderer Schadstoffe einschließlich der Konzentrationen der in § 15 Abs. 1 der OGeWV vom 20. Juni 2016 genannten prioritären Stoffe in Biota, Schwebstoffen oder Sedimenten zu erstellen. Nach § 15 Abs. 1 der OGeWV vom 20. Juni 2016 sind die nach § 10 der OGeWV vom 20. Juni 2016 erhobenen Monitoringdaten heranzuziehen.

Damit diesbezüglich in Deutschland auf eine homogene und repräsentative Datengrundlage zurückgegriffen werden kann, werden nachfolgend Eckpunkte für ein bundesweit harmonisiertes Messnetz für Schwebstoff- bzw. Sedimentuntersuchungen festgelegt. Dieses langfristig ausgerichtete Messnetz stellt die Basis für die Trendermittlung nach § 15 der OGeWV vom 20. Juni 2016 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 Länder 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 10 der OGeWV vom 20. Juni 2016 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 8 der OGeWV vom 20. Juni 2016 bei Einleitung oder Eintrag
- Messverpflichtung bei flussgebietsspezifischen Schadstoffen nach Anlage 6 der OGeWV vom 20. Juni 2016 und bestimmten anderen Schadstoffen nach Anlage 8 der OGeWV

vom 20. Juni 2016 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 der Rahmenkonzeption zur Aufstellung von Monitoringprogrammen und zur Bewertung des Zustands von Oberflächengewässern (RaKon A), Stand: 17.10.2017.

Das **Überwachungsintervall** nach der OGewV vom 20.10.2016 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 nach der OGewV vom 20. Juni 2016 sowie den Empfehlungen des RaKon 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

Nach § 15 Abs. 1 der OGewV vom 20. Juni 2016 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 13 Nr. 5 der OGewV vom 20. Juni 2016 zumindest Werte aus fünf Untersuchungsjahren vorliegen müssen. Ausgangszustand für die Bestandsaufnahme der bisherigen 33 prioritären Stoffe war das Jahr 2010 und der Pflanzenschutzmittel die Jahre 2008–2010. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die OGewV erstmals in 2011 mit den neuen und einschlägigen Vorgaben veröffentlicht wurde und daher nicht gewährleistet ist, dass bereits entsprechende Daten für das Referenzjahr 2010 vorlagen. Für die sechs neuen prioritären Stoffe/Stoffgruppen Dicofol, PFOS, Quinoxifen, Dioxine und dioxinähnliche Verbindungen, Hexabromcyclododecan, Heptachlor und Heptachlorepoxyd ist das Referenzjahr 2016.

In Bezug auf die **Untersuchungsfrequenz** sind nach Anlage 13 der OGewV vom 20. Juni 2016 **Schwebstoffe bzw. schwebstoffbürtiges Sediment mindestens viermal 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 Folgendes empfohlen:

- Festlegung der Untersuchungsintervalle in Abhängigkeit des gewonnenen Kenntnistanandes zur Belastungssituation (jährliche Schwankungen) und der möglichen Entwicklungen.

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.
- 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 jeweiligen Bewirtschaftungszeitraum herangezogen werden kann.
- Ausrichtung der Untersuchungsfrequenz an den Erfahrungen zu den auftretenden Konzentrationsschwankungen im Jahresverlauf.
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.
- Durchführung – in Anlehnung an die Bewirtschaftungszyklen – einer Trendermittlung für die letzten zwölf Jahre (langfristiger Trend); bei darüber hinausgehenden Zeiträumen werden ggfs. aktuelle Entwicklungen nicht ausreichend sensitiv erfasst.

3.5 Kenngrößen für die Trendermittlung

In Anlage 8 zu § 15 Abs. 1 der OGewV vom 20. Juni 2016 sind die konkret für die Trendermittlung heranzuziehenden 20 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 der OGewV vom 20. Juni 2016 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. 47– 52 PCB, Nr. 66 Triphenylzinn, Nr. 16 Chrom, Nr. 32 Kupfer, Nr. 67 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
Dicofol	mg/kg	z. Zt. unbekannt
Perfluoroktansulfansäure und ihre Derivate (PFOS)	mg/kg	z. Zt. unbekannt
Quinoxifen	mg/kg	z. Zt. unbekannt
Dioxine und dioxinähnliche Verbindungen	mg/kg	z. Zt. unbekannt
Hexabromcyclododecan (HBCDD)	mg/kg	z. Zt. unbekannt
Heptachlor und Heptachlorepoxyd	mg/kg	z. Zt. unbekannt

Tab. 2: Mindestens anzustrebende analytische Bestimmungsgrenzen

3.7 Statistische Verfahren zur langfristigen Trendermittlung

Die Ermittlung langjähriger Trends soll nach Anlage 13 der OGewV vom 20. Juni 2016 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“ vom 20. Juni 2016 hingewiesen.

3.8 Nutzung von Schwebstoffuntersuchungen zur Bestimmung der Gesamtgehalte im Wasser

Nach Anlage 8 der OGewV vom 20. Juni 2016 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 8 Tabelle 2 Fußnote 3 der OGewV vom 20. Juni 2016 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 [kg/L])
- der für den Schadstoff maßgebliche Verteilungskoeffizient ($K_d = C_{\text{Fest}} / C_{\text{gelöst}}$ in [L/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 8 der OGewV vom 20. Juni 2016 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 K_{oc} -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 K_{oc} -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/Umrrechnung unter der Annahme einer 100 % Adsorption zu einer Überschreitung der UQN führt, so bedeutet dies eine definitive Überschreitung der UQN – eine Ermittlung des „richtigen“ K_{oc} -wertes erübrigt sich damit.

4 Literatur

- [1] Oberflächengewässerverordnung vom 20. Juni 2016 (BGBl. I S. 1373)
- [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-elbe.de/hintergrundinformationen.html?file=tl_files/Downloads/EG_WRRL/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] FGG Elbe (2009): Hintergrundpapier zur Ableitung der überregionalen Bewirtschaftungsziele für die Oberflächengewässer im deutschen Teil der Flussgebietseinheit Elbe für den Belastungsschwerpunkt Schadstoffe
- [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.ilmatieltenlaitos.fi/makesens>
- [9] Götz, R: Chemodynamische Verteilung lipophiler organischer Schadstoffe in Gewässern. UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 12 (6) 331 -336 (2000)

Anlage 1a

Liste der spezifischen Schadstoffe nach Anlage 6 der OGewV vom 20. Juni 2016, deren Umweltqualitätsnormen (UQN) in der OGewV vom 20. Juni 2016 mit Bezug Schwebstoff bzw. Sediment festgelegt sind:

Nr.	CAS-Nr.	Stoffname	Umweltqualitätsnorm	
			Wasserphase ¹ (µg/l)	Schwebstoff/ Sediment (mg/kg)
47	7012-37-5	PCB 28	0,0005	0,02
48	35693-99-3	PCB 52	0,0005	0,02
49	37680-73-2	PCB 101	0,0005	0,02
50	35065-28-2	PCB 138	0,0005	0,02
51	35065-27-1	PCB 153	0,0005	0,02
52	28655-71-2	PCB 180	0,0005	0,02
66	668-34-8	Triphenylzinn-Kation	0,0005	0,02
16	7440-47-3	Chrom		640
32	7440-50-8	Kupfer		160
67	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 8 der OGewV vom 20. Juni 2016, deren Gesamtgehalt in der Wasserprobe auch aus Messung des am Schwebstoff adsorbier- ten Anteils ermittelt werden kann:

Nr.	CAS-Nr.	Stoffname	Umweltqualitätsnorm		
			JD-UQN Wasserphase ¹ (µg/l)	ZHK-UQN Wasserphase ¹ (µg/l)	Schwebstoff/ Sediment (mg/kg)
5	32534-81-9	Bromierte Diphenylether		0,14 bzw. 0,014 (in Über- gangsgewässern)	
16	118-74-1	Hexachlorbenzol		0,05	
26	608-93-5	Pentachlorbenzol	0,007 bzw. 0,0007 (in Über- gangsgewässern)		
28		Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe			
	50-32-8	Benzo(a)pyren	0,00017	0,027 bzw. 0,027 (in Über- gangsgewässern)	
	205-99-2	Benzo(b)fluoranthen		0,017	
	207-08-9	Benzo(k)fluoranthen		0,017	
	191-24-2	Benzo(g,h,i)perylen		0,0082 bzw. 0,00082 (in Über- gangsgewässern)	
	193-39-5	Indeno(1,2,3-cd)pyren			
30	36643-28-4	Tributylzinn-Kation	0,0002	0,0015	

¹ Als Gesamtkonzentration in der gesamten Wasserprobe ausgedrückt.

Anlage 2

20 prioritäre Schadstoffe bzw. -gruppen zur Trendermittlung nach Anlage 8 zu § 15 Abs. 1 der OGewV vom 20. Juni 2016

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
31	Dicofol
35	Perfluoroktansulfansäure und ihre Derivate (PFOS)
36	Quinoxifen
37	Dioxine und dioxinähnliche Verbindungen 9
43	Hexabromcyclododecan (HBCDD)
44	Heptachlor und Heptachlo- reoxid

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

Für die Methode zur Bestimmung des Anteils und der Gewinnung von Feinkornfraktionen aus Feststoffproben wird ein AQS-Merkblatt erarbeitet.

Zurzeit liegt ein Methodenvorschlag zur Gewinnung von Feinkornfraktionen aus Sedimenten von der Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) (siehe nachfolgend) vor, die sie auf Grundlage ihrer langjährigen Erfahrungen entwickelt hat und die für weitergehende Fragestellungen hinsichtlich organischer Stoffe genutzt werden kann. Nach Erarbeitung des AQS-Merkblattes entfällt die Anlage 4.

Optionale 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 abgeseibte 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 oder < 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 (für weitergehende wissenschaftliche Fragestellungen)

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 8 OGeV-E 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