

Umweltforschung in Baden-Württemberg

Abschlussbericht

ERMITTLUNG VON HCB-QUELLEN AM OBERRHEIN

Projektleitung

Regierungspräsidium Freiburg
Harald Schönberger

Projektbearbeitung:

DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW)
Michael Fleig, Frank Sacher

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und
Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW)
Markus Lehmann, Jens Stork

Förderkennzeichen: L75 24007

Laufzeit: 01.10.2004 – 30.04.2006

Die Arbeiten dieses Projekts wurden mit Mitteln
des Landes Baden-Württemberg durchgeführt.

April 2006

Inhalt

1	Einleitung/Anlass der Untersuchungen.....	3
2	Bestimmung von HCB in Schwebstoffen und Sedimenten.....	8
2.1	Entnahme von Schwebstoff- und Sedimentproben	8
2.1.1	<i>Sedimentprobenahme</i>	8
2.1.2	<i>Schwebstoffbeprobungen.....</i>	10
2.2	Analytische Bestimmung von HCB in Feststoffproben	17
2.2.1	<i>Gefriertrocknung.....</i>	18
2.2.2	<i>Siebung und Homogenisierung.....</i>	19
2.2.3	<i>Klassierungsexperimente/Sedimentationsversuche.....</i>	21
2.2.4	<i>Versuche zur Elution des HCB.....</i>	22
2.2.5	<i>Extraktion und analytischer Nachweis mittels GC/ECD-ECD.....</i>	22
2.2.6	<i>Bestimmung des TOC in Schwebstoffen und Sedimenten.....</i>	25
3	Ergebnisse	26
3.1	Vorkommen von HCB im Rhein.....	26
3.1.1	<i>Sedimentuntersuchungen.....</i>	26
3.1.2	<i>Oberflächensedimente (1995-2005).....</i>	27
3.1.3	<i>Schwebstoffe</i>	28
3.1.4	<i>Schlussfolgerungen aus den Sediment- und Schwebstoffuntersuchungen.....</i>	32
3.2	Ergebnisse der Laborexperimente	32
3.2.1	<i>Homogenitätsuntersuchungen an Sedimentproben.....</i>	32
3.2.2	<i>Homogenitätsuntersuchungen an Schwebstoffproben.....</i>	35
3.2.3	<i>Untersuchungen zur Korngrößenverteilung.....</i>	39
3.2.4	<i>Klassierungsexperimente/Sedimentationsversuche.....</i>	45
3.2.5	<i>Versuche zur Elution des HCB.....</i>	50
4	Zusammenfassung	53
5	Literatur	56
6	Anhang	57
6.1	Gehalte an HCB, Pentachlorbenzol und verschiedenen PCB in Teilproben von Sedimentproben aus dem Rhein bei Gamsheim, Weisweil und Iffezheim (Entnahme: 20.04.2005).....	57

6.2	Gehalte an HCB, Pentachlorbenzol und verschiedenen PCB in Teilproben von gefriergetrockneten Proben aus Sedimentationsbecken in Karlsruhe und Iffezheim.....	58
6.3	Verteilung der Gehalte an HCB, Pentachlorbenzol und verschiedenen PCB auf unterschiedliche Korngrößenfraktionen	59
6.4	Verteilung der Gehalte an HCB, Pentachlorbenzol und verschiedenen PCB auf unterschiedliche Fraktionen aus dem Klassierungsexperiment.....	61
6.5	Gehalte an HCB, Pentachlorbenzol und verschiedenen PCB für einen Sedimentkern	62

1 Einleitung/Anlass der Untersuchungen

Am Oberrhein besteht nach wie vor das drängende Problem der hohen Belastung von Fischen, Schwebstoffen und Sedimenten mit Hexachlorbenzol (HCB). Wegen der extrem niedrigen Wasserlöslichkeit und der daraus resultierenden Tendenz, an Feststoffe zu adsorbieren, ist HCB vorwiegend an Schwebstoffe, und somit, nach deren Sedimentation in strömungsberuhigten Bereichen, in den Sedimenten gebunden. Mengenmäßig bedeutsame Sedimentdepots sind in erster Linie in strömungsberuhigten Bereichen vor Stauhaltungen anzutreffen. Wegen seiner hohen Fettlöslichkeit reichert sich HCB extrem stark in Wasserorganismen an. Es wurden Anreicherungsfaktoren in der Größenordnung von 1:1 Million, definiert z.B. als Verhältnis der HCB-Konzentration in der Wasserphase und im Fischfett, bestimmt.

HCB zählt zu den prioritär gefährlichen Stoffen der Wasserrahmenrichtlinie [1] und stellt mit Abstand den relevantesten Schadstoff im Oberrhein dar. Auch mit Blick auf Sedimentbaggerungen in den Staustufen am Oberrhein ist HCB der zentrale Schadstoff.

Eine nach wie vor unbeantwortete Frage stellt die derzeitige Herkunft von HCB im Rhein dar. Es ist bekannt, dass HCB in den siebziger und achtziger Jahren bis Anfang der neunziger Jahre bei Rheinfeldern durch die Fa. Dynamit Nobel, später Hüls AG, in erheblichen Mengen bei Rhein-km 148,375 in den Rhein eingeleitet wurde. Seit 1993 sind die von dort emittierten HCB-Mengen praktisch auf Null reduziert worden (siehe Bild 1.1). Durch diese drastische Reduzierung der HCB-Einleitungen gingen auch die Belastungen in den Fischen und den Sedimenten deutlich zurück (Bilder 1.2 und 1.3).

Seit die HCB-Einleitungen bei der Hüls AG praktisch auf Null gebracht sind, gibt es auf deutscher Seite keine bekannten HCB-Einleitungen mehr. Da aber die Kontamination der Fische und Schwebstoffe nicht im erwarteten Umfang zurückgegangen sind, werden nach wie vor HCB-Einträge vermutet. Um diese Einträge zu identifizieren, sind im Juni 2002 die Faulschlämme aller direkt in den Oberrhein zwischen Weil und Offenburg einleitenden kommunalen Kläranlagen sowie Schlämme der Fa. BSW, Kehl beprobt und auf HCB untersucht worden. Um auch das Hinterland zu erfassen, sind zusätzlich Sedimente aus dem Mündungsbereich der Kander und der Möhlin entnommen worden. In den Abwasserbehandlungsanlagen wurden Faulschlämme deshalb untersucht, weil sich HCB hier besonders anreichern würde und wegen der langen Aufenthaltsdauer ein langer Zeitraum erfasst wird (Memorie-Effekt). In der Regel war die Umwälzleitung der Faultürme die geeignete Probenahmestelle. In Tabelle 1.1 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt.

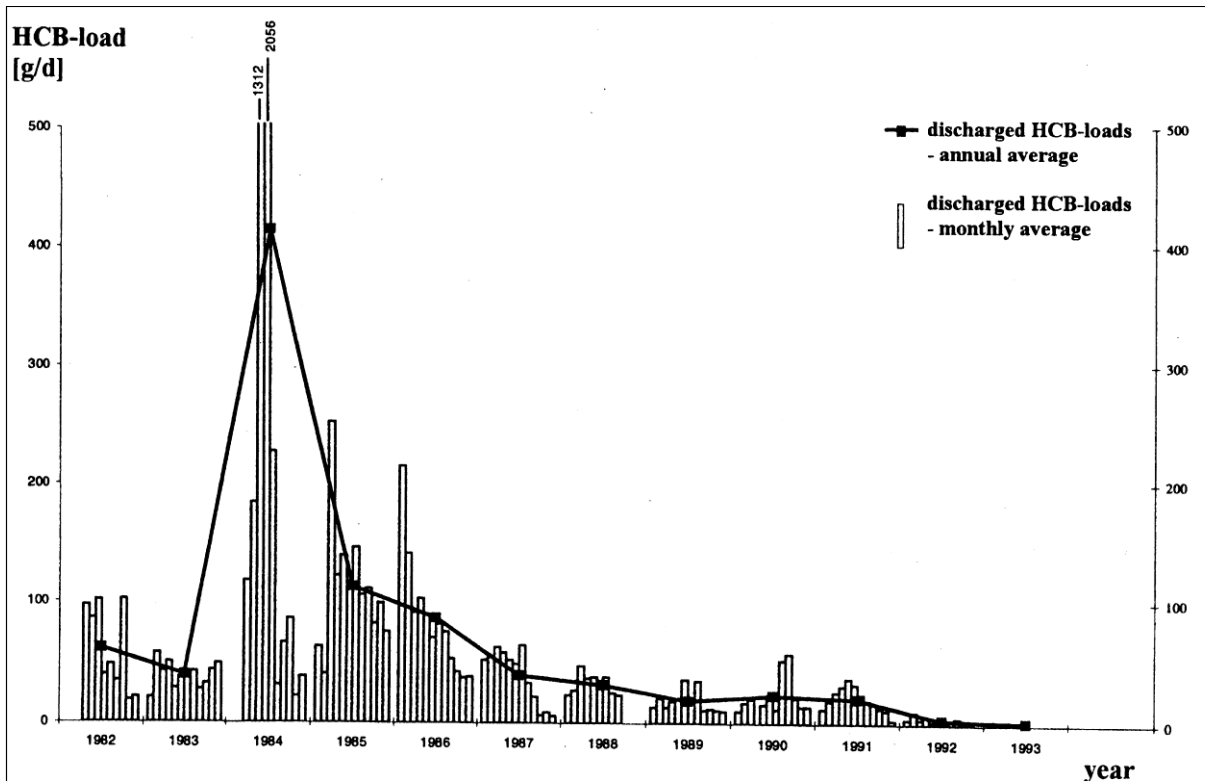


Bild 1.1: Bei Rhein-km 148,375 (Rheinfelden) von der Fa. Hüls AG 1982-1993 in den Rhein eingeleiteten HCB-Frachten; es sind Monatsmittelwerte dargestellt, die aus täglich mengenproportional entnommenen 24-h-Mischproben ermittelt wurden

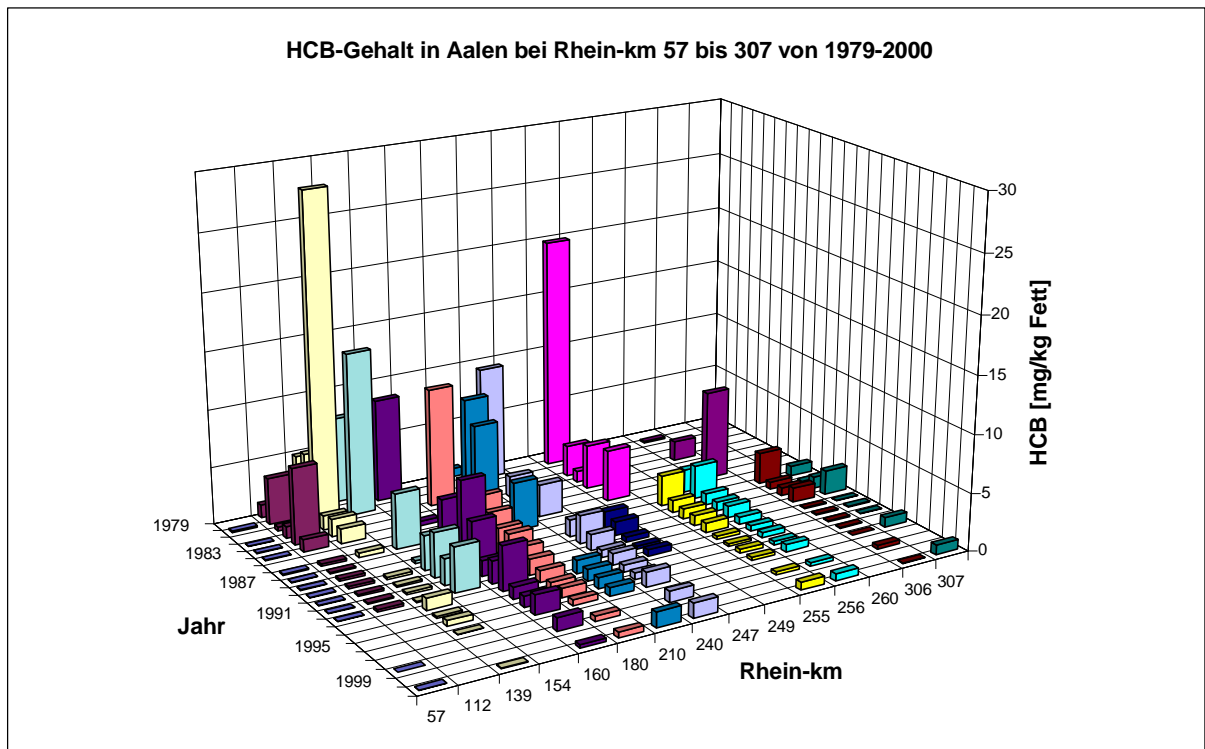


Bild 1.2: HCB-Belastung der Aale aus dem Hoch- und Oberrhein im Zeitraum 1979-2000

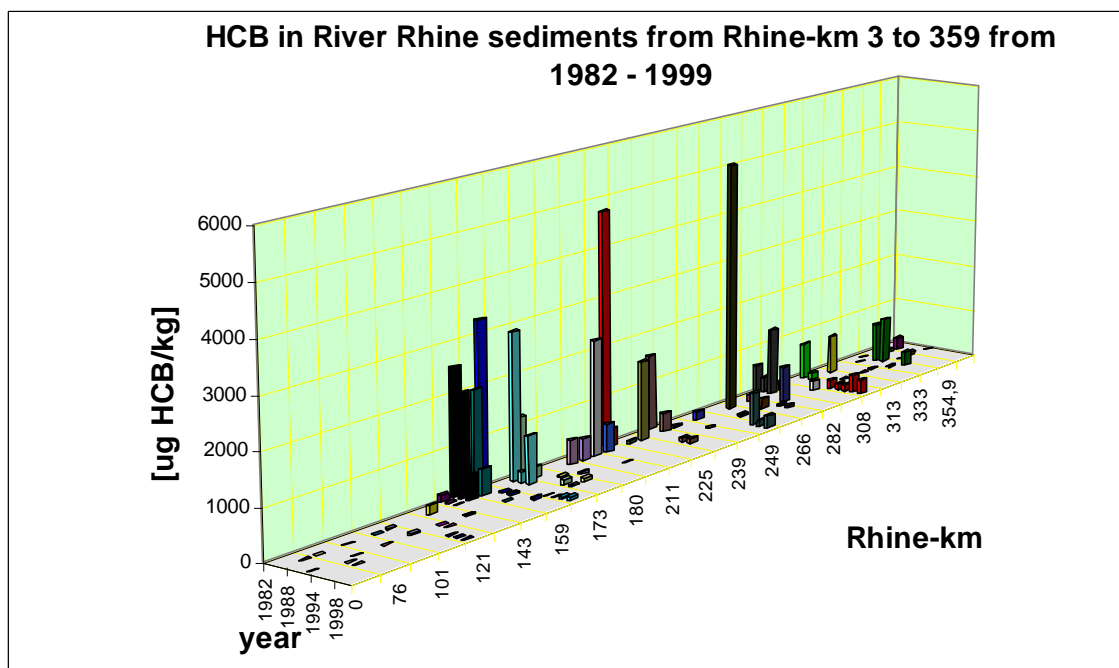


Bild 1.3: HCB-Belastung von Feinsedimenten aus dem Hoch- und Oberrhein 1982-1999

Tabelle 1.1: Ergebnisse der Untersuchungen von Faulschlamm aus den kommunalen Kläranlagen am Oberrhein sowie von Feinsedimenten aus dem Mündungsbereich der Kander und Möhlin und von der Fa. BSW auf HCB (EGW: Einwohnergleichwert; SKA: Sammelkläranlage; AZV: Abwasserzweckverband)

Name der Kläranlage	Lage der Kläranlage	EGW	HCB in µg/kg TS
Bändlegrund	Weil	380.000	< 10
SKA Bad Bellingen	Bad Bellingen	15.000	< 10
SKA AZV Hohlebachtal	Steinenstadt	16.300	< 10
SKA AZV Weilertal	Neuenburg	62.500	< 10
SKA AZV Sulzbach	Grießheim	40.000	< 10
SKA AZV Staufener Bucht	Grezhausen	118.000	< 10
SKA Breisach	Breisach	81.000	< 10
SKA Vogtsburg	Burkheim	18.000	< 10
SKA AZV Breisgauer Bucht	Forchheim	600.000	< 10
SKA AZV Raum Offenburg	Griesheim	200.000	< 10
Sediment aus Kander (direkt oberhalb Mündung)			< 2
Sediment aus Möhlin (direkt oberhalb Mündung)			< 2
Restrhein oberhalb Zusammenfluss mit Grand Canal bei Breisach			< 2
Badische Stahlwerke			< 10

Wie die Ergebnisse in Tabelle 1.1 belegen, konnten bei den Untersuchungen in den Jahren 2002 und 2003 keinerlei Hinweise auf aktuelle HCB-Einleitungen aus Baden-Württemberg gefunden werden. Gleichwohl treten immer noch relativ hohe HCB-Konzentrationen in Schwebstoffen und Sedimenten auf. Bei Niedrig- und Mittelwasserführung des Oberrheins geben die Schwebstoffe die aktuelle Belastung wieder. Dabei fällt auf, dass die HCB-Belastung der Schwebstoffe unterhalb von Basel starken Schwankungen unterliegt, die bislang nicht geklärt werden konnten. Seit 2002 werden am Oberrhein durch die WSV an fünf Stellen mittels so genannten Binnensammlern (Bisam, siehe Kapitel 2.1.2) Monatssammelproben von Schwebstoffen gewonnen und auf HCB untersucht. Die Probenahmestellen sind in Bild 1.4 zu sehen. Zusätzlich werden Schwebstoffproben an weiteren Stellen mittels Zentrifugen oder Schwebstoffkästen gewonnen und auf HCB untersucht.

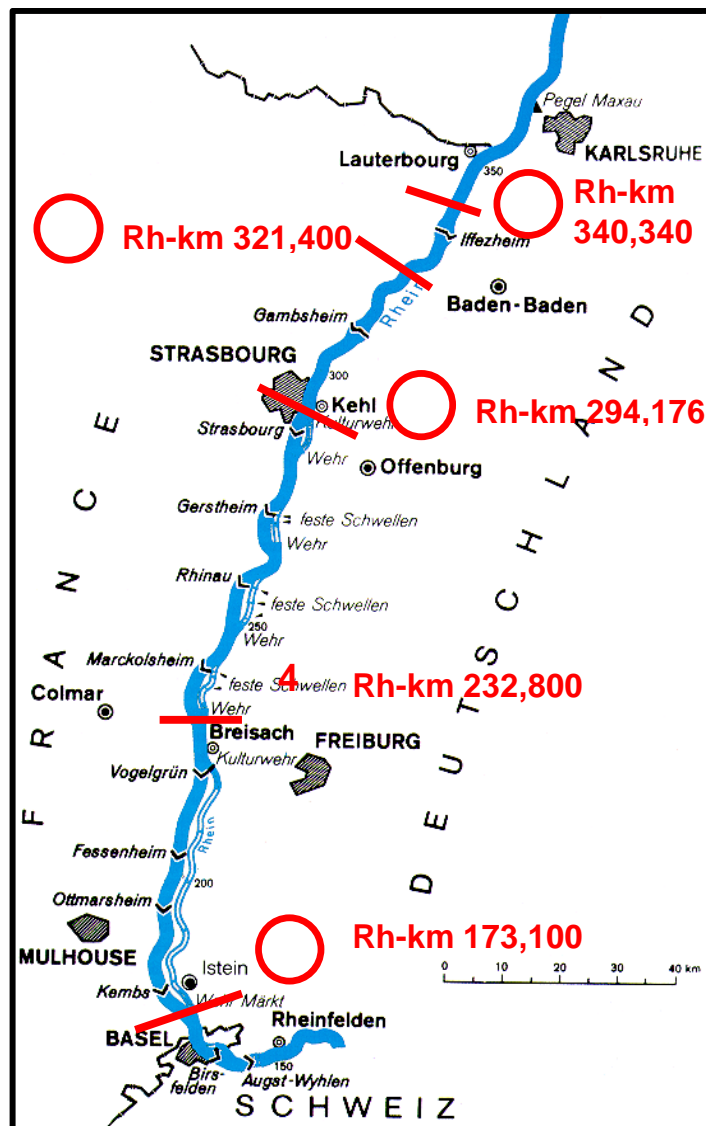


Bild 1.4: Stellen am Oberrhein, an denen mittels Bisams Schwebstoff-Monatssammelproben zur Untersuchung auf HCB entnommen werden

In Bild 1.5 sind die aus diesem Untersuchungsprogramm resultierenden HCB-Ergebnisse für die Jahre 2003 bis 2005 wiedergegeben.

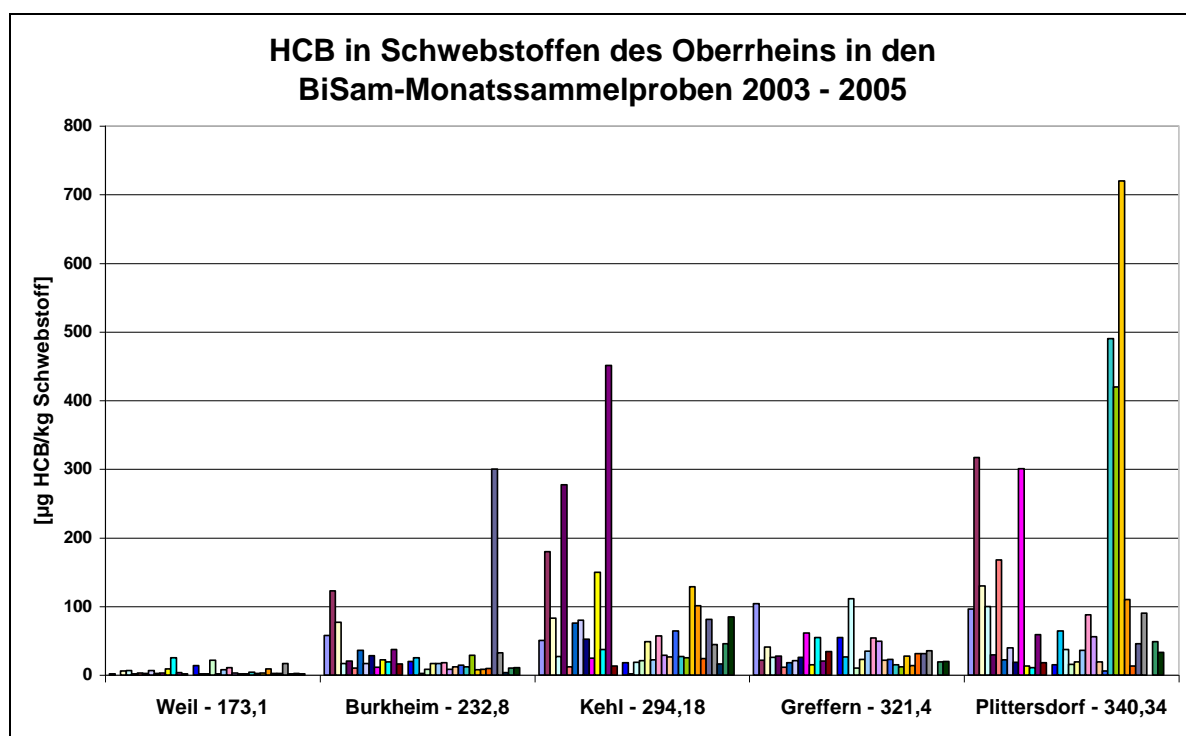


Bild 1.5: HCB-Belastung der Schwebstoffe, die an fünf Stellen am Oberrhein mit Bisams als Monatssammelprobe entnommen und auf HCB untersucht werden

Aus den Einzeldaten ist kein Belastungsprofil zu erkennen. Die Werte steigen und fallen scheinbar völlig unsystematisch und zusammenhanglos. Einzelne Messwerte und zusätzliche Untersuchungen deuteten jedoch immer wieder darauf hin, dass es zwischen den Staustufen Kembs und Marckolsheim möglicherweise noch HCB-Einträge gibt, möglicherweise als Abwassereinleitung oder durch Umlagerungen von Sedimenten. Um dieser Vermutung nachgehen zu können, wurde über das Umweltministerium Baden-Württemberg im Frühjahr 2004 die Durchführung des Projektes „Ermittlung von HCB-Quellen am Oberrhein“ vorgeschlagen und im Rahmen der Hausvergabe des Umweltministeriums genehmigt.

Die Ergebnisse aus diesem Projekt sowie weitere Resultate, die während der Projektlaufzeit zur Belastung von Schwebstoffen und Sedimenten im Rhein mit HCB erhalten wurden, sind in dem vorliegenden Bericht zusammengefaßt. Darüber hinaus wurden im Rahmen des Projekts methodische Untersuchungen durchgeführt, bei denen die Homogenität des Probenmaterials und die Repräsentativität von Einzelmessungen im Mittelpunkt standen. Auch die Ergebnisse dieser Laboruntersuchungen werden im Folgenden beschrieben und diskutiert.

2 Bestimmung von HCB in Schwebstoffen und Sedimenten

2.1 Entnahme von Schwebstoff- und Sedimentproben

2.1.1 *Sedimentprobenahme*

- *Oberflächensedimente*

Sedimentprobenahmen im Rhein werden durch die LUBW i.d.R. jährlich an ausgewählten Stellen (Albbruck-Dogern, Birsfelden, Weisweil, Gamsheim; siehe Tabelle 2.1) durchgeführt, an denen erfahrungsgemäß frisch abgelagerte, feinkörnige Sedimente vorgefunden werden. Die Sedimentproben im Hochrhein werden vom Ufer und in den schiffbaren Abschnitten des Oberrheins vom Messschiff Max Honsell aus mit Hilfe eines Sedimentgreifers vom Typ Van Veen an der oben anstehenden Sedimentoberfläche (Oberflächensediment bis ca. 10 cm Tiefe) entnommen (Bild 2.1).



Bild 2.1: Entnahme von Oberflächensediment mittels Handgreifer

Zur möglichst repräsentativen Erfassung des Belastungsniveaus werden je Probenahmestelle mehrere Einzelproben (i.d.R. mindestens vier) entnommen. Die Einzelproben werden in einer Plastikwanne zu einer Mischprobe vereinigt und mit Hilfe eines Löffels im feuchten Zustand von Hand homogenisiert. Ein Aliquot dieser optisch homogenen Probe wird in Probendosen aus Polypropylen mit einem Volumen von rund 1 L abgefüllt und in das Labor zur Analyse transportiert. Falls die Proben nicht unverzüglich bearbeitet werden können, werden sie bei -18°C gefroren aufbewahrt. Der komplette Vorgang der Probenhomogenisierung ist in Bild 2.2 dargestellt.



Greiferinhalte in einer flachen Kunststoffwanne



Verrühren der einzelnen Sediment-Teilmengen mittels eines Metalllöffels



Verteilung der Sedimentproben auf drei Kunststoffbehälter

Bild 2.2: Homogenisierung frisch entnommener Rheinsedimente und Verteilung des Materials auf drei Gefäße

Tabelle 2.1: Probenahmestellen im Rhein für die Entnahme von Sedimenten

Probenahmestelle	Rhein-km	Lage
Albruck-Dogern	109	linkes Ufer
Birsfelden	162,8	linkes Ufer
Weisweil	248	rechts
Gambsheim	307,6	rechtes Ufer

- *Sedimentkerne*

Im Rahmen eines Forschungsprojektes der IKSR wurden in den Jahren 2000-2002 die Sedimente der Stauhaltungen Marckolsheim, Gerstheim, Strasbourg, Gambsheim und Iffezheim jeweils mittels mehrerer Tiefenkerne bis zu ca. 1 m Länge beprobt (siehe Tabelle 2.2) [2].

Tabelle 2.2: Im Rahmen der IKSR 2000-2002 untersuchte Stauhaltungen im Oberrhein (Tiefenprofile) [2]

Stauhaltung	Rhein-km	Anzahl Tiefenkerne
Marckolsheim	ca. 233,5 – 234,7	10
Gerstheim	ca. 267,5 – 268,6	4
Strasbourg	ca. 283 - 284	5
Gambsheim	ca. 307,5 - 309	4
Iffezheim	ca. 332 - 334	12

2.1.2 *Schwebstoffbeprobungen*

Die nachfolgenden Beschreibungen sowie die diskutierten Vor- und Nachteile der verschiedenen Schwebstoffgewinnungsverfahren sind weitgehend aus [3] entnommen.

- *Sedimentationsbecken in den Messstationen Iffezheim und Karlsruhe*

In den Messstationen Iffezheim (km 334, im Kraftwerkkanal der Stauhaltung) und Karlsruhe (km 359,2) sind Sedimentationsbecken installiert, die dem im Elbeeinzugsgebiet bereits langjährig eingesetzten Typ weitestgehend entsprechen.

- *Funktionsweise und Betrieb*

Ein Teilstrom des in die Messstationen geförderten Wassers wird über einen Wasserzulauf durch das Sedimentationsbecken geleitet (Bild 2.3). Über einen Zuflusshahn kann das Zustromvolumen und somit die Strömungsgeschwindigkeit reduziert werden. Auf der Fließstrecke sedimentiert ein Teil der Schwebstoffe auf der Schräge ab und rutscht in den Sammelraum im unteren Teil des Beckens. Am Ende des Sammelzeitraumes (i.d.R. monatlich) wird das überstehende Wasser abgelassen, das verbleibende Wasser-Schwebstoff-Gemisch wird mit Hilfe eines Rührers homogenisiert und direkt über den Ablasshahn in die vorbereiteten Probenahmekanister (10 L Kanister aus Polyethylen) abgefüllt. Im Labor wird das Schwebstoff-Wasser-Gemisch aus dem Kanister herausgespült und der Schwebstoff in mehreren Arbeitsschritten durch Abdekantieren abgetrennt. Der feuchte Schwebstoff wird bis zur weiteren Bearbeitung bei -18°C eingefroren.

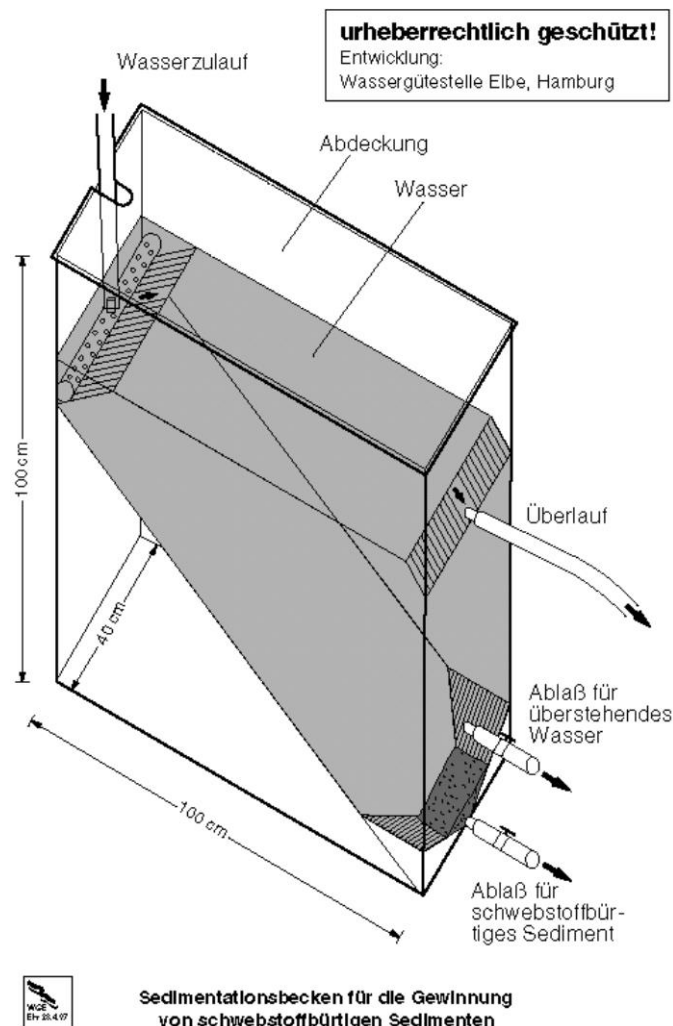


Bild 2.3: Darstellung der Funktionsweise eines Sedimentationsbeckens [3]

- *Vorteile:*

- Lückenlose, kontinuierliche Überwachung der Schwebstoffbelastung
- Vergleichsweise konstante Anströmungs- und Sedimentationsbedingungen (nach Sedimentation kein Austrag möglich)
- Vergleichsweise einfaches Verfahren zur Schwebstoffgewinnung (ausreichende Mengen für aufwändige Analytik)
- Ähnliches Absetzverhalten der Schwebstoffe wie in Hafenbecken und Bühnenfeldern
 - *Nachteile:*
- Es wird nur ein geringer Teil der Schwebstoffe erfasst (20-40%) je nach Schwebstoffführung und Krongrößenverteilung
- Keine direkte Frachtberechnungen möglich (gegebenenfalls über tägliche Untersuchung der Schwebstoffkonzentrationen und Abfluss)
- Mögliche Alterung der Schwebstoffe und Veränderung der Inhaltsstoffe im Laufe des Probenahmezeitraums (Bildung von Aggregaten, Biofouling).

- **BiSam (Binnensammler)**

Die Wasser- und Schifffahrtsverwaltung hat entlang des Oberrheins zwischen Weil (km 173,1) und Plittersdorf (km 340,3) an insgesamt 5 Stellen so genannte BiSam im Einsatz. Die Probennahme erfolgt i.d.R. im monatlichen Rhythmus. Tabelle 2.3 dokumentiert die genaue Lage der Probenahmestellen und die Beprobungszeiträume. Eine graphische Darstellung der Probenahmestellen zeigt die Karte in Bild 2.4.

Tabelle 2.3: Probenahmestellen der BISAM im Oberrhein (r = rechtsrheinisch)

Ausbringungsort	In Betrieb seit	Anmerkungen zur Probenahmestelle
Weil (km 173,1 r)	07/2002	Spundwand des Hafens des Motoryacht-Clubs in Weil
Burkheim (km 232,8 r)	07/2002	Dalben der BfG-Gütemessstelle in Burkheim
Kehl (km 294,2 r)	07/2002	Steiger beim Außenbezirk Kehl des WSA Freiburg
Greffern (km 321,4 r)	07/2001	Ehemalige Verladeanlage in Greffern
Plittersdorf (km 340,3 r)	05/2002	Ponton an der Fähre Seltz-Plittersdorf

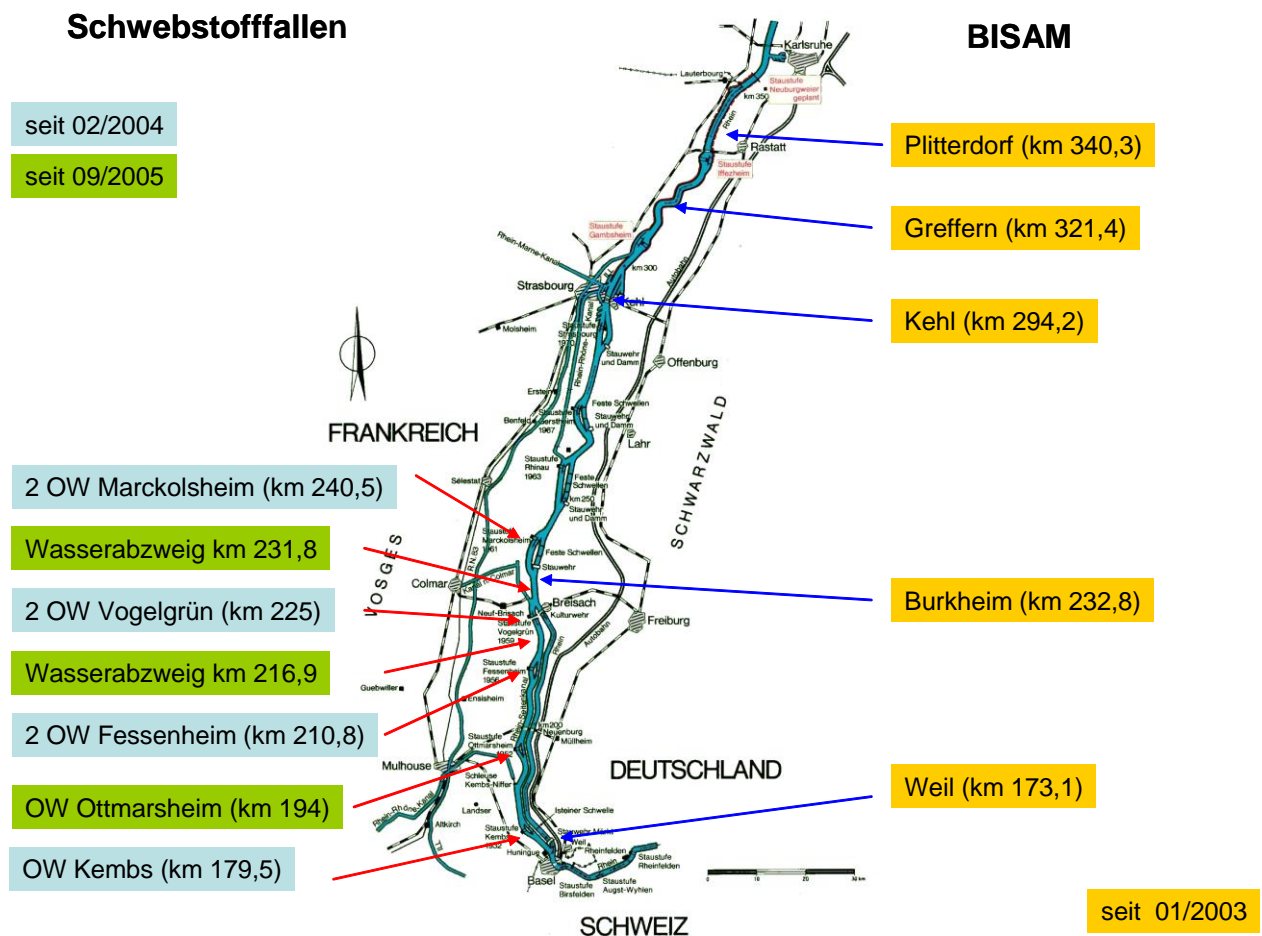


Bild 2.4: Probenahmestellen der BISAM und Schwebstofffallen im Oberrhein

▪ *Funktionsweise und Betrieb*

Die Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) in Koblenz hat die Schwebstoffsammler vom Typ BISAM zur kontinuierlichen Beprobung von Schwebstoffen aus Fließgewässern konzipiert. Die Konstruktion des Systems ist in Bild 2.5 dargestellt. Durch die Einlaufdüse, über die der Durchfluss variiert werden kann, strömt das Wasser in den trichterförmigen Innenraum, der als Sedimentationsbecken dient. Durch die Umlenkung der horizontalen in eine kreisförmige Fließbewegung wird die Verweil- bzw. Aufenthaltszeit erhöht. Ein Teil der mit dem Wasser transportierten Schwebstoffe sedimentiert in die Probenahmeflaschen, die als Auffangbehälter dienen. Die Auffangbehälter werden i.d.R. monatlich entleert.

▪ *Vorteile:*

- Lückenlose, kontinuierliche Überwachung der Schwebstoffbelastung
- Ähnliches Absetzverhalten der Schwebstoffe wie in Hafenbecken und Bühnenfeldern

▪ *Nachteile:*

- Weitgehend entsprechend den Nachteilen der Sedimentationsbecken
- Auch mit diesem System wird nur ein geringer Teil der insgesamt transportierten Schwebstoffe erfasst (ca. 35 %)

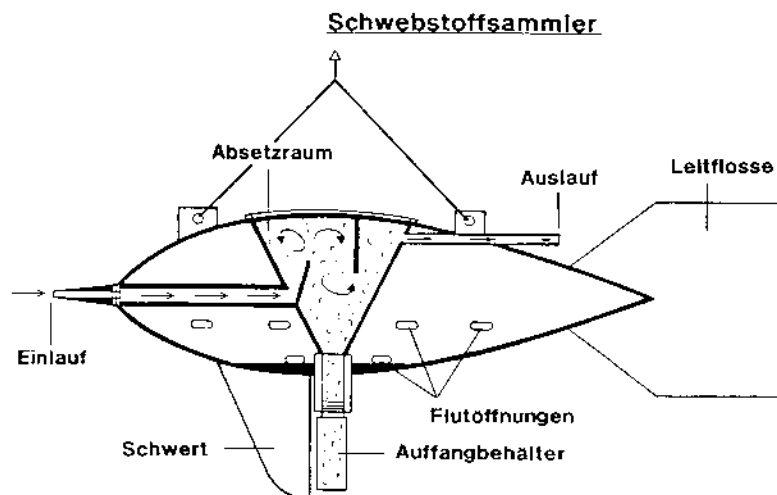


Bild 2.5: BISAM [3]

- *Schwebstofffallen (Sedimentationskästen)*

Zur örtlichen Verdichtung der Schwebstoffuntersuchungen im Streckenabschnitt Kembs (km 179,5, uh. Basel) bis Marckolsheim (km 240,5, unterhalb Grand Canal d'Alsace) wurden insgesamt 10 Schwebstofffallen ausgebracht (siehe Bild 2.6). Die genaue Lage und der Beprobungszeitraum können der Karte in Bild 2.4 sowie Tabelle 2.4 entnommen werden.



Bild 2.6: Ausbringung einer Schwebstofffalle im Oberrhein

Tabelle 2.4: Schwebstofffallen im Rhein zwischen Kembs und Marckolsheim

Ausbringungsort	In Betrieb seit	Anmerkungen zur Probenahmestelle
Kembs (km 179,5)	05/2004	Oberwasser Kraftwerk
Ottmarsheim (km 194)	10/2005	Oberwasser Kraftwerk
Fessenheim 1 (km 210,8)	05/2004	Oberwasser Kraftwerk
Fessenheim 2 (km 210,8)	10/2005	Oberwasser Kraftwerk
Wasserabzweig Geisswasser (km 216,9)	10/2005	
Vogelgrün 1 (km 225)	05/2004	Oberwasser Kraftwerk
Vogelgrün 2 (km 225)	10/2005	Oberwasser Kraftwerk
Wasserabzweig Kunheim (km 231,8)	10/2005	
Marckolsheim 1 (km 240,5)	05/2004	Oberwasser Kraftwerk
Marckolsheim 2 (km 240,5)	10/2005	Oberwasser Kraftwerk

- *Funktionsweise und Betrieb*

Konstruktion und Funktionsweise der eingesetzten Schwebstofffallen sind aus Bild 2.7 ersichtlich.

Sedimentationskasten

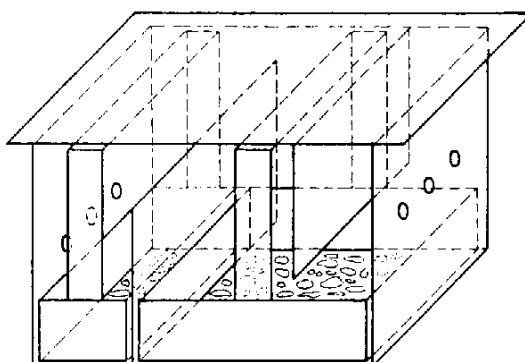


Bild 2.7: Sedimentationskasten (Schwebstofffalle) [3]

Die Schwebstofffallen mit den Maßen 0,5 x 0,3 x 0,4 m werden direkt in das Gewässer in rund 0,8 m Wassertiefe ausgebracht, sodass diese sicher kontinuierlich durchströmt werden. Durch mehrere Eintrittsöffnungen gelangt das Wasser in das Innere des Kastens, wird dort

durch senkrecht angebrachte Platten umgelenkt, sodass ein Teil der mit dem Wasser transportierten Schwebstoffe in den hierfür vorgesehenen zwei Absetzräumen sedimentiert. Das Wasser verlässt den Sedimentationskasten wieder durch die Austrittsöffnungen.

▪ *Vorteile:*

- Lückenlose, kontinuierliche Beprobung von Schwebstoffen
- Ähnliches Absetzverhalten der Schwebstoffe wie in Hafenbecken und Bühnenfeldern
- Einfaches System, bei dem ausreichende Schwebstoffmengen zur Spurenanalytik gewonnen werden kann.

▪ *Nachteile:*

- Weitgehend entsprechend den Nachteilen der Sedimentationsbecken
- Auch mit diesem System wird nur ein geringer Teil der insgesamt transportierten Schwebstoffe erfasst (Ausbeute allerdings nicht näher untersucht/bekannt)
- Z.T. besteht die Gefahr, dass bereits absedimentierter Schwebstoff wieder herausgespült wird (z.B. wenn sich Fische einnisten, Kasten bei Hochwasser stark bewegt wird, etc.)

- ***Durchlaufzentrifuge***

Die Gewinnung von Schwebstoffen mittels Durchlaufzentrifuge ist die Beprobungsmethode der Wahl und wird im Rahmen nationaler und internationaler Messprogramme zur Untersuchung der Schwebstoffbeschaffenheit eingesetzt. Am Oberrhein werden bei Weil am Rhein (km 171,5), bei Iffezheim (km 334), Lauterbourg (km 349,4) und im zweijährigen Turnus auch bei Mannheim (km 416,5) Schwebstoffbeprobungen mittels Durchlaufzentrifugen in zwei- bis vierwöchigem Rhythmus durchgeführt. Die Untersuchungsdaten reichen teilweise bis Anfang der 90er Jahre zurück.

▪ *Funktionsweise und Betrieb*

Flusswasser wird mit einer Pumpe aus ca. 0,8 m Wassertiefe durch einen Schlauch der Durchflusszentrifuge im unteren Teil zugeführt (Bild 2.8). Bei ca. 17.000 Umdrehungen/min werden die Feststoffteilchen durch Zentrifugalkraft an der Innenwand des Separators (Klärzylinder), der mit einer Teflonfolie ausgekleidet ist, abgeschieden und so von der flüssigen Phase getrennt. Im Regelbetrieb werden rund 900 L/h Flusswasser durchgesetzt. Die Zentrifugationszeit ist abhängig von der Schwebstoffführung des Rheins und beträgt in der Regel 4 bis 6 Stunden. Der gewonnene Schwebstoff wird quantitativ von der Teflonfolie mit Hilfe eines Teflonschabers abgekratzt und in ein luftdicht verschraubbares PP-Gefäß

überführt. Der Schwebstoff wird bis zur weiteren Verarbeitung vorerst bei -18°C eingefroren und vor Analyse gefriergetrocknet.

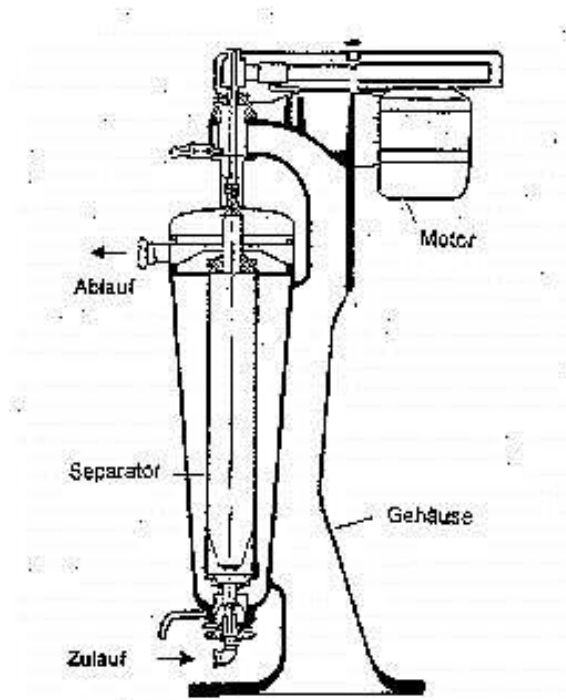


Bild 2.8: Durchlaufzentrifuge

▪ *Vorteile:*

- Zeitnahe Auflösung der Probenahme
- Direkter Bezug zum Abfluss
- Transporte für Zeitpunkt der Probenahme berechenbar (aus Abfluss, Schwebstoffgehalt, Gehalt im Schwebstoff)
- Gute Separierung zwischen Schwebstoff und Wasser, d.h. hohe Abscheideraten zwischen 91-98%

▪ *Nachteile:*

- Aufwand
- Hat keinen integrierenden Charakter, sondern die ermittelten Daten stellen nur Momentaufnahmen dar.

2.2 Analytische Bestimmung von HCB in Feststoffproben

Die für das Projekt gewählte Vorgehensweise bei der Bestimmung von HCB in Schwebstoff- und Sedimentproben entspricht in allen Einzelheiten dem Verfahren, das seit vielen Jahren am TZW zur routinemäßigen Untersuchung von Feststoffproben auf mittel- und schwerflüchtige

chlorierte Verbindungen angewendet wird (siehe z.B. [4]). Dieses Verfahren erlaubt neben der Analyse von HCB die gleichzeitige Bestimmung von Pentachlorbenzol, polychlorierten Biphenylen (PCB) sowie chlorierten Insektiziden wie Lindan oder DDT. Im Rahmen des Projekts wurden neben HCB stets Pentachlorbenzol und die PCB-Kongonere PCB28, PCB52, PCB101, PCB118, PCB138, PCB153 und P180 bestimmt. In einigen Feststoffproben wurde darüber hinaus mit einem separaten Analysenverfahren der Gesamtgehalt an organischen Verbindungen (TOC) ermittelt. Im Folgenden wird die Vorgehensweise bei der Gefriertrocknung, dem Sieben und dem Homogenisieren der Feststoffproben sowie der eigentlichen analytischen Bestimmung der Zielverbindungen beschrieben.

2.2.1 Gefriertrocknung

Die Trocknung der Feststoffproben erfolgte nach den Vorgaben der DIN 38414, Teil 22 [5]. Feuchte Feststoffproben wurden i.d.R. sofort nach dem Eintreffen im Labor in einer Tiefkühltruhe bei -18 °C eingefroren. War ein sofortiges Einfrieren nicht möglich, wurden die Proben in einer Kühlkammer bei 4 °C gelagert. Zur Gefriertrocknung wurde das gefrorene Material auf Flachschen aus Aluminium verteilt, wobei die Schalen maximal bis zu einer Höhe von 2 cm befüllt wurden (siehe Bild 2.9).



Bild 2.9: Verteilung von feuchten Sedimentproben auf Flachschen aus Aluminium

Die Gefriertrocknung erfolgte in einer Gefriertrocknungseinrichtung BETA 2-16 der Firma Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH, Osterode (Bild 2.10) und wurde in zwei Stufen durchgeführt. Zunächst erfolgte für zwei Tage die Haupttrocknung bei einem Druck zwischen 0,6 und 1 mbar, was einer Eistemperatur zwischen -20 und -25 °C entspricht. Anschließend wurde die Anlage noch für zwei Tage auf Nachtrocknung geschaltet. Hier wird dem Trockengut bei maximalem Vakuum, jedoch in jedem Fall bei einem Druck unter 0,01 mbar, die Restfeuchte entzogen, sodass der Restwassergehalt in der gefriergetrockneten Probe in jedem Fall unter 0,5% liegt.



Bild 2.10: Gefriertrocknungseinrichtung BETA 2-16 der Firma Martin Christ
Gefriertrocknungsanlagen GmbH, Osterode

Sofern das gefriergetrocknete Material nicht sofort gesiebt oder homogenisiert werden konnte, wurde es zumeist in Plastikgefäßen bei Raumtemperatur gelagert. Kleinere Mengen wurden alternativ in einem Exsikkator gelagert.

2.2.2 Siebung und Homogenisierung

Für die Bestimmung organischer Verbindungen wurden gefriergetrocknete Feststoffproben vor der Analyse in jedem Fall über ein 600 µm-Analysesieb aus rostfreiem Stahl (Fa. Retsch, Haan) gesiebt. Falls größere Anteile an gröberen Bestandteil erkennbar waren, wurden diese zuvor über ein 2 mm-Analysesieb (ebenfalls aus rostfreiem Stahl) abgetrennt. Beim Siebvorgang wurden erkennbare Konglomerate (Verbackungen) vorsichtig mit einem Spatel zerstört. Gleichzeitig erfolgte beim Siebvorgang eine Homogenisierung der Probe. Zusätzlich wurde das gesamte Siebgut vor der Entnahme von Teilproben noch einmal vorsichtig mit einem Spatel durchgerührt.

Falls eine Fraktionierung der Schwebstoff- oder Sedimentproben erforderlich war, wurde die Fraktion < 600 µm noch weiter bearbeitet. Zunächst wurde in einem weiteren Analysesieb aus rostfreiem Stahl die Fraktion < 200 µm abgetrennt. Aus dieser Fraktion wurden dann entsprechend eines Verfahrensvorschlags der BfG Koblenz durch Siebung im Ultraschallbad

die Fraktionen $< 60 \mu\text{m}$ und $< 20 \mu\text{m}$ gewonnen [6]. Für die Abtrennung dieser kleinen Korngrößen wurden Polyamidvliese der Fa. Verseidag Techfab GmbH in Geldern mit einer Nennweite von 60 bzw. 20 μm unter Plexiglasröhren gespannt (siehe Bild 2.11).

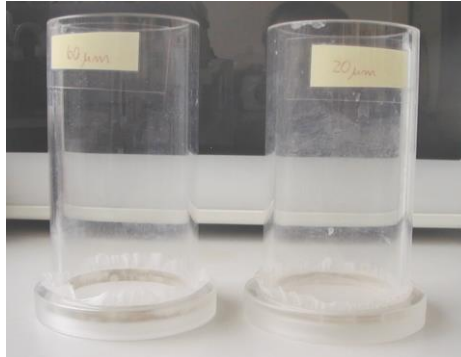


Bild 2.11: Vorrichtungen aus Plexiglasröhren und Polyamidvliesen zur Siebung der Fraktionen $< 60 \mu\text{m}$ und $< 20 \mu\text{m}$

Zunächst wurde das Material (Fraktion $< 200 \mu\text{m}$) in trockenem Zustand zusammen mit einigen Glaskugeln (Durchmesser ca. 5 mm) in eine oder mehrere Plexiglasröhren (je nach Menge des zu siebenden Materials) mit dem 60 μm -Vlies gefüllt. Anschließend wurden die Röhren in Bechergläser gestellt, die dann jeweils mit demineralisiertem Wasser befüllt wurden. Die eigentliche Siebung erfolgte in einem Ultraschall-Reiniger Bandelin Sonorex RK 255 H der Fa. Schalltech GmbH, Mörfelden-Walldorf, der mit ca. 4 L demineralisiertem Wasser befüllt wurde und in den die Bechergläser zusammen mit den Plexiglasröhren gestellt wurden (siehe Bild 2.12). Nach 15-minütiger Behandlung im Ultraschallbad wurden die Bechergläser entnommen.



Bild 2.12: Siebung der Fraktionen $< 60 \mu\text{m}$ und $< 20 \mu\text{m}$ im Ultraschallbad

Die Fraktion $< 200 \mu\text{m}$ und $> 60 \mu\text{m}$ wurde aus den Plexiglasröhren in Flachschen aus Aluminium überführt und entsprechend der in 2.2.1 beschriebenen Vorgehensweise gefriergetrocknet. Die Fraktion $< 60 \mu\text{m}$ wurde aus den Bechergläsern in die Plexiglasröhren mit den 20 μm -Vliesen überführt und in der beschriebenen Weise einer weiteren

Ultraschallsiebung unterzogen. Anschließend wurden die Fraktionen $< 60 \mu\text{m}$ und $> 20 \mu\text{m}$ sowie $< 20 \mu\text{m}$ ebenfalls in Aluminiumschalen überführt und einer Gefrietrocknung unterzogen.

2.2.3 Klassierungsexperimente/Sedimentationsversuche

Als Alternative zur reinen Korngrößen-Trennung durch Siebung wurde ein Experiment durchgeführt, in dem der Auftrieb und das Sedimentationsverhalten der Partikel in Wasser zur Abtrennung verschiedener Fraktionen genutzt wurde (siehe Bild 2.13). Ein weiterer Vorteil dieser Methode gegenüber der reinen Trennung durch Siebung besteht darin, dass es sich hier um ein „zerstörungsfreies“ Verfahren handelt, d.h. es mechanische Verfahrensschritte, bei denen die Korngröße verändert werden könnte, spielen hier keine Rolle.

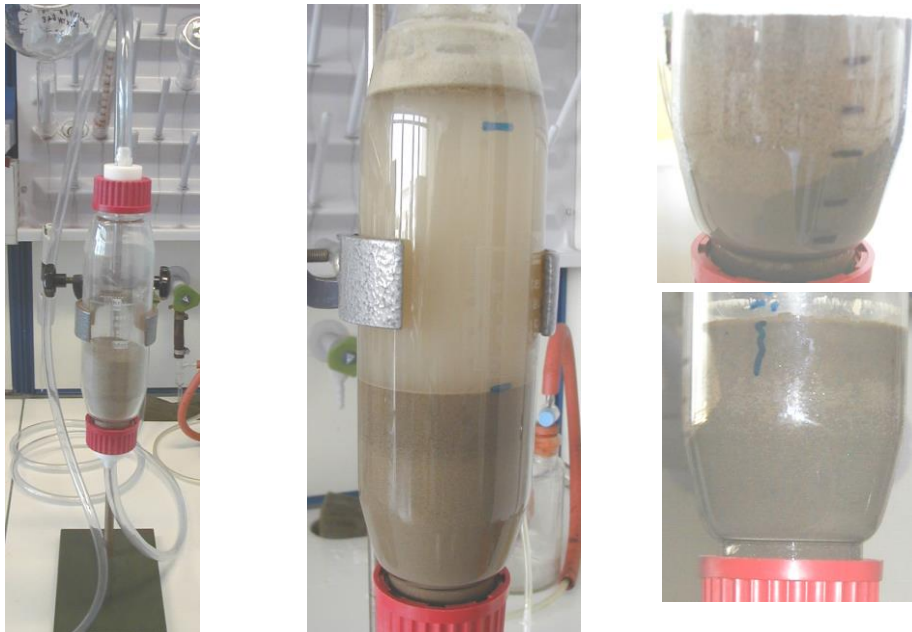


Bild 2.13: Experimenteller Ansatz zur Klassierung von Feststoffproben

In eine Glassäule, die üblicherweise für Elutionsversuche im Rahmen der sog. Sickerwasserprognose verwendet wird [7], wurden ca. 100 g gefriergetrocknetes Material gefüllt. Anschließend wurde die Säule mit Leitungswasser von unten „geflutet“, wobei darauf geachtet wurde, dass es zu keinem Austrag von Partikeln am oberen Säulenende kam. Nachdem die Säule vollständig mit Wasser gefüllt war, wurde der Wasserzufluss abgestellt. Dann wurde in Abständen von etwa 30 Minuten das gesamte Material für etwa zwei Minuten mit einem Glasstab aufgerührt, sodass das gesamte Festbett in Bewegung geriet. Nach zwei Minuten konnte sich das aufgewirbelte Material dann wieder absetzen. Diese Prozedur wurde über einen Zeitraum von insgesamt acht Stunden wiederholt. Anschließend wurde das überstehende Wasser mit einer Pipette weitgehend entnommen. Das feste Material verblieb für mehrere Tage in der Glassäule, bis das zurückgebliebene Wasser weitgehend verdunstet

war. Dann wurde die nahezu trockene Feststoffprobe in sechs gleich hohe Schichten eingeteilt und die einzelnen Schichten vorsichtig mit einem gebogenen Metalllöffel entnommen. Die Schichten wurden separat in Aluminiumschalen überführt und gefriergetrocknet.

2.2.4 Versuche zur Elution des HCB

In einem vergleichbaren Versuch wie dem Ansatz zur Klassierung der Feststoffproben wurde ein Experiment zur Elution des HCB aus belasteten Sedimenten durchgeführt. Hierzu wurde die in Kapitel 2.2.3 beschriebene Vorgehensweise in der Weise abgewandelt, dass nach jedem Absetzvorgang das überstehende Wasser aus der Glassäule entfernt und durch frisches Leitungswasser ersetzt wurde. Gleichzeitig wurde die Absetzzeit nach dem Aufrühren des festen Materials auf eine Stunde verlängert und bei der Entnahme des überstehenden Wassers darauf geachtet, dass keine Feststoffpartikel aus dem System entnommen wurden. Nach zwei Tagen wurde das feuchte Material entnommen und gefriergetrocknet.

2.2.5 Extraktion und analytischer Nachweis mittels GC/ECD-ECD

Die Vorgehensweise bei der Extraktion und beim analytischen Nachweis von Hexachlorbenzol (HCB), Pentachlorbenzol und polychlorierten Biphenylen aus gefriergetrockneten Schwebstoff- und Sedimentproben ist in Bild 2.14 schematisch dargestellt. Das sehr aufwändige Analysenverfahren beinhaltet die Ultraschall-Extraktion der Feststoffproben mittels eines n-Hexan/Aceton-Gemisches, die Aufreinigung des organischen Extraktes mit Tetrabutylammoniumsulfat-Lösung, die nachfolgende Trocknung über Natriumsulfat, die Abtrennung von Schwefel mittels Benzolsulfonsäurekartuschen sowie die analytische Bestimmung der Zielverbindungen mittels Gaschromatographie und Doppel-Elektroneneinfangdetektion (ECD/ECD, 2-Säulentchnik). Die Parameter der GC/ECD/ECD-Bestimmung sind in Tabelle 2.4 zusammengefasst.

Die Kalibrierung des Verfahrens beinhaltet die komplette Probenaufreinigung, d.h. die Kalibrierlösungen werden in einem n-Hexan/Aceton-Gemisch angesetzt und durchlaufen alle Schritte des Analysenverfahrens. Die Kalibrierung wird in zwei Teilbereiche zerlegt, die für jeden Einzelstoff von 2 µg/kg TS bis 20 µg/kg TS und von 20 µg/kg TS bis 200 µg/kg TS reichen. Werden in einer Probe höhere Einzelstoffkonzentrationen festgestellt, wird die Analyse mit einer geringeren Ausgangsmenge wiederholt. Für beide Teilbereiche werden quadratische Kalibrierfunktionen angesetzt.

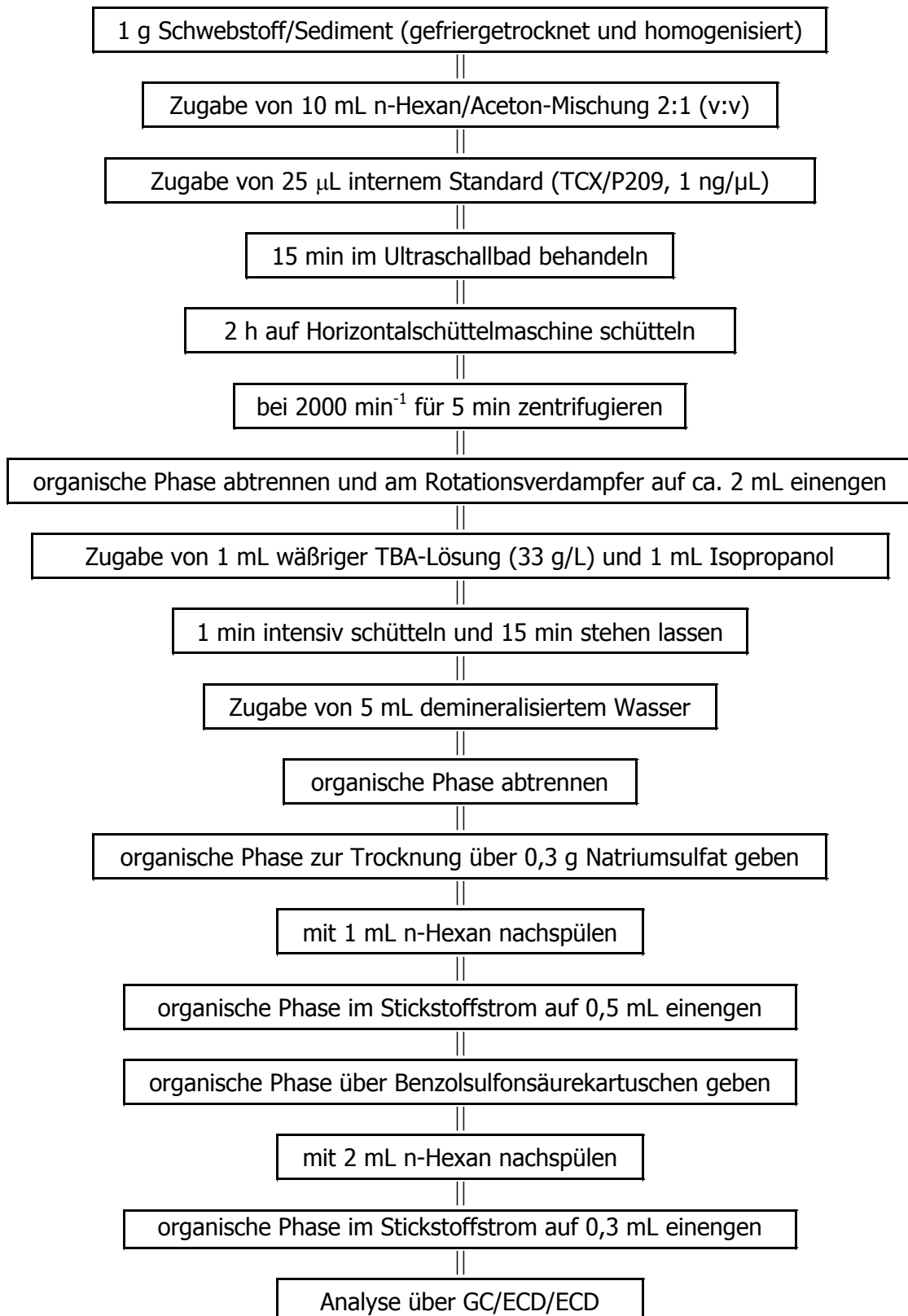


Bild 2.14: Vorgehensweise bei Bestimmung von Hexachlorbenzol (HCB), Pentachlorbenzol und polychlorierten Biphenylen aus gefriergetrockneten Schwebstoff- und Sedimentproben (TCX: 2,3,5,6-Tetrachlorxylo, TBA: Tetrabutylammoniumsulfat)

Tabelle 2.4: Parameter für die Bestimmung von HCB, Pentachlorbenzol und polychlorierten Biphenylen mittels GC/ECD/ECD

GC-System:	Perkin Elmer Autosystem XL
Injektor:	PSSI (programmierbarer split-splitless-Injektor)
Injektortemperatur:	50 °C, 300 °C/min bis 270 °C
Injektionsvolumen:	4 µL
Trennsäule A:	CLP (30 m x 0,5 mm x 0,32 µm), Fa. Restek
Trennsäule B:	DB5 (30 m x 0,25 mm x 0,32 µm), Fa. J&W Scientific
Trägergas:	Helium
Temperaturprogramm:	60 °C (1 min), 20 °C/min bis 180 °C, 3 °C/min bis 207 °C, 1,5 °C/min bis 260 °C (5 min)
Analysenzeit:	56,3 min
Detektor:	ECD
Detektortemperatur:	310 °C

Mit dem beschriebenen Verfahren lassen sich ausgehend von 1 g gefriergetrocknetem Material für Hexachlorbenzol, Pentachlorbenzol sowie die polychlorierten Biphenyle aus Schwebstoffen und Sedimenten Bestimmungsgrenzen von 2 µg/kg TS erreichen. Die Nachweisgrenzen für die Zielverbindungen liegen unter 1 µg/ kg TS. Steht weniger Material für die Analyse zur Verfügung, erhöhen sich die Bestimmungsgrenzen entsprechend.

Als Qualitätssicherungsmaßnahmen wird mit jedem Analysengang eine sog. QS-Probe analysiert. Es handelt sich hierbei um ein natürliches Sedimentmaterial, das in vergleichsweise hohen Konzentrationen mit verschiedenen Verbindungen (HCB, polychlorierte Biphenyle, chlorierte Insektizide) belastet ist. Von dem Material stehen größere Mengen zur Verfügung, die in einer aufwändigen Prozedur homogenisiert wurden. Die für diese QS-Probe erhaltenen Ergebnisse werden in Regelkarten dokumentiert. Bild 2.15 zeigt exemplarisch die Regelkarte für HCB im Jahr 2005. Bei auffälligen Befunden bzw. bei Überschreiten der oberen oder unteren Eingreifsgrenze wird versucht die Ursache zu ermitteln und den Fehler zu beheben. Gegebenenfalls wird die komplette Analysenserie verworfen und wiederholt.

Dabei ist zu beachten, dass die Schwankungen innerhalb einer Probenserie i.d.R. noch deutlich geringer sind, als dies durch die Regelkarte deutlich wird. Die Regelkarte beschreibt die Streuung zwischen verschiedenen Probenserien und insbesondere abhängig von der Qualität der Benzolsulfonsäurekartuschen (siehe Bild 2.14) ergeben sich zwischen den

einzelnen Probenserien größere Schwankungen als innerhalb einer Serie. Die im Rahmen dieses Projektes durchgeführten Versuchsreihen wurden – soweit möglich – immer innerhalb einer Probenserie gemessen, um diese größeren Schwankungen (bis zu 25%) zu vermeiden.

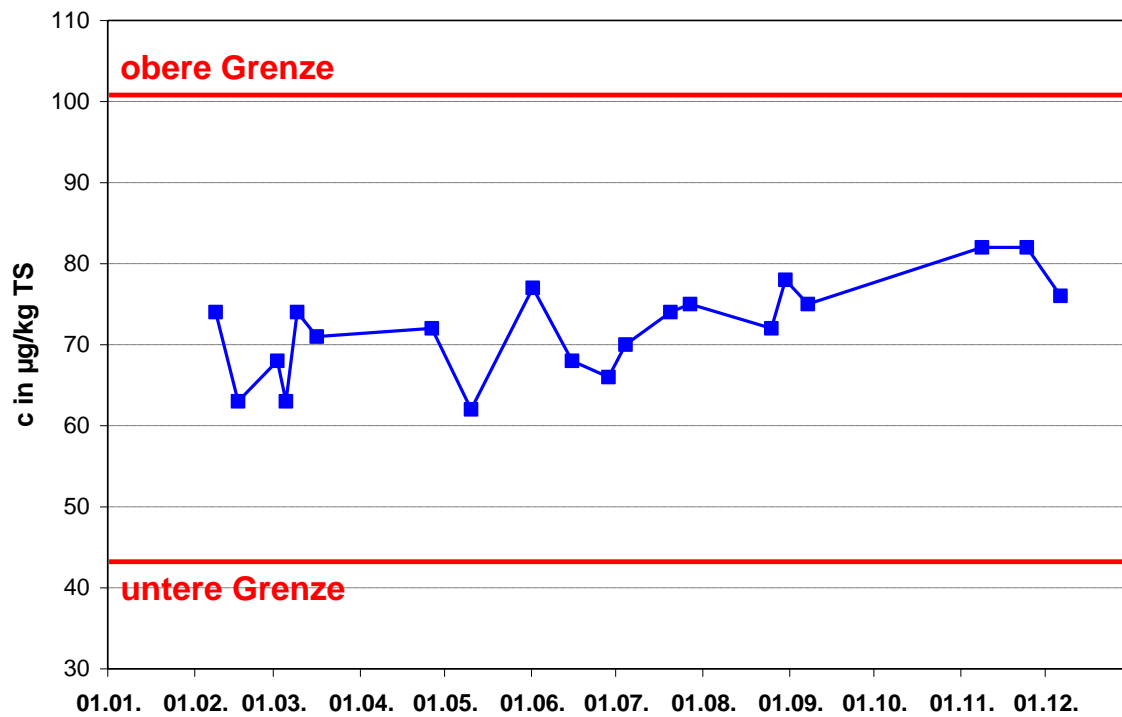


Bild 2.15: Mittelwertregelkarte für HCB in Schwebstoffen und Sedimenten für 2005

2.2.6 Bestimmung des TOC in Schwebstoffen und Sedimenten

Häufig wurde in den Sediment- und Schwebstoffproben neben den organischen Einzelstoffen der Gesamtgehalt an organischen Kohlenstoffverbindungen (TOC, total organic carbon) ermittelt. Die analytische Bestimmung des TOC in Feststoffproben erfolgte nach der europäischen Norm EN 1484 [8]. Der TOC wird nach diesem Verfahren als Differenz aus dem Gesamtkohlenstoffgehalt der Probe (TC, total carbon) und dem Gesamtgehalt an anorganischen Kohlenstoffverbindungen (TIC, total inorganic carbon) berechnet. Die Bestimmung von TC und TIC erfolgte mit einem Carbon-Analysator TOC-5000A der Fa. Shimadzu GmbH, Duisburg. Der TC wird bei diesem System durch Verbrennen der Probe im Sauerstoffstrom bei 900 °C, der TIC durch Ansäuern der Probe mit Phosphorsäure und Ausblasen des gebildeten Kohlendioxids bei 200 °C ermittelt. Die Detektion des Kohlendioxids erfolgt jeweils durch IR-Spektroskopie.

3 Ergebnisse

3.1 Vorkommen von HCB im Rhein

Nachfolgend werden die wesentlichen Ergebnisse zur HCB-Belastung der Schwebstoffe und Sedimente im Hoch- und Oberrhein zusammenfassend dargestellt, die in den letzten Jahren sowie im Projektzeitraum im Rahmen anderweitiger Überwachungsprogramme durch die LUBW, das Amt für Umwelt und Energie Basel-Stadt (AUE), der Wasser- und Schifffahrtsverwaltung des Bundes (BfG) sowie durch den Service de la Navigation Strasbourg (SNS) durchgeführt wurden. Diese Daten waren wesentliche Informationsquellen, um der Frage nach möglicherweise noch bestehenden „aktiven“ HCB-Einträgen nachzugehen. Im Rahmen des Projektes konnte man sich daher im Wesentlichen auf methodische Fragestellungen konzentrieren, die sich aus den ungewöhnlich hohen HCB-Gehalten ergaben (siehe Kapitel 3.2).

3.1.1 Sedimentuntersuchungen

Die Sedimente in den Stauhaltungen des Oberrheins sind deutlich bis sehr stark mit HCB angereichert. Es werden HCB-Gehalte in den Sedimenten vorgefunden, die über rund zwei Größenordnungen (10 – 1000 µg/kg) schwanken können.

- Tiefenprofil-Untersuchungen

Die in den letzten Jahren intensivsten Untersuchungen zur Belastungssituation der Sedimente im Oberrheingebiet wurden im Rahmen des IKSR-Projektes in den Jahren 2000/2002 durchgeführt [2]. Hierbei wurden die Sedimente aus fünf Stauhaltungen des Oberrheins (Marckolsheim, Gerstheim, Strasbourg, Gamsheim, Iffezheim) jeweils mittels mehrerer Sediment-Tiefen-Kerne bis zu einer Länge von rund 1 m tiefenhorizontiert u.a. auf HCB untersucht. Bereits in den Jahren 1997 und 1998 und somit vor den „Jahrhundert-Hochwässern“ 1999 hat die LfU Baden-Württemberg die Sedimente oberhalb des Wehres bei Weisweil bis zu einer Tiefe von rund 6 m mittels mehrerer Tiefenbohrungen tiefenhorizontiert untersucht.

Bei diesen Untersuchungen zeigte sich, dass die HCB-Gehalte in den Tiefenprofilen je nach Lage und Tiefe sehr stark schwanken.

▪ *Marckolsheim/Weisweil:*

In den Stauhaltungen Marckolsheim und Rhinau, die am weitesten stromaufwärts gelegen sind, werden die höchsten HCB-Gehalte mit z.T. mehreren 1000 µg/kg (Marckolsheim: max. 4000 µg/kg, Weisweil: max. 5800 µg/kg) vorgefunden. Im Gegensatz zu den anderen Stauhaltungen werden hier zumindest in Einzelkernen (z.B. in Marckolsheim in den am

weitesten stromauf entnommenen Kernen 1, 8, und 9 mit Randlage zur Strömung) zur Tiefe hin starke Konzentrationssprünge auf mehrere 1000 µg/kg vorgefunden (echte Altsedimente in einer Tiefe von 30 bis 90 cm). Im Kern 12 wurden an der dortigen „Erosionskante“ bis zur Oberfläche hin durchweg HCB-Konzentrationen deutlich über 1000 µg/kg vorgefunden. Auch in Weisweil ist ein deutlicher Konzentrationsanstieg zur Tiefe hin (Altsedimente) erkennbar gewesen. 1997/1998 waren die hoch belasteten Altsedimente von einer mindestens mehrere Dezimeter dicken, geringer belasteten Deckschicht überdeckt. In Einzelkernen wurden in mehreren Metern Tiefe die Horizonte höchster Konzentrationen durchstoßen und die Gehalte gingen zur weiteren Tiefe wieder deutlich zurück.

- *Gerstheim, Strasbourg und Gamsheim*

In Gerstheim, Strasbourg und in einzelnen Kernen aus Gamsheim werden mit die höchsten HCB-Gehalte dagegen an der Oberfläche vorgefunden (Gerstheim: maximal bis ca. 250 µg/kg, nur bei Kern 1 ein „Ausreißer“ bis 1500 µg/kg; Strasbourg: maximal 500 – 2300 µg/kg; Gamsheim: maximal 200 – 350 µg/kg). Zumindest bis zu einer Tiefe von rund 1 m nehmen in den dortigen Stauhaltungen die Gehalte nach unten tendenziell ab.

- *Iffezheim*

Die HCB-Gehalte in den Sedimenten der Stauhaltung Iffezheim weisen kein einheitliches Muster auf. Hier werden in den Sedimentkernen bis 1 m Tiefe unregelmäßig schwankende HCB-Gehalte zwischen < 50 µg/kg bis maximal 650 µg/kg vorgefunden.

3.1.2 Oberflächensedimente (1995-2005)

In Bild 3.1 sind die HCB-Gehalte der langjährig durch die LUBW untersuchten vier Probenahmestellen an Hoch- und Oberrhein für den Zeitraum 1995-2005 dargestellt (Ergebnisse für die Kornfraktion < 2 mm). Die Untersuchungsdaten lassen bei großer Schwankungsbreite keinen eindeutigen Trend erkennen. Die Kontrollstelle Albrück-Dogern noch oberhalb des bekannten, ehemaligen HCB-Einleiters gelegen, weist durchweg HCB-Gehalte < 2 µg/kg (entspricht der analytischen Bestimmungsgrenze) auf. Ab Birsfelden (unterhalb des ehemaligen Einleiters) sind die Sedimente auch heute noch deutlich mit HCB belastet. Die höchsten Gehalte werden allerdings weiter stromab in den Stauhaltungen Weisweil und Gamsheim vorgefunden. Hier werden oberflächlich in den Sedimenten in der Regel HCB-Gehalte deutlich über 100 µg/kg vorgefunden.

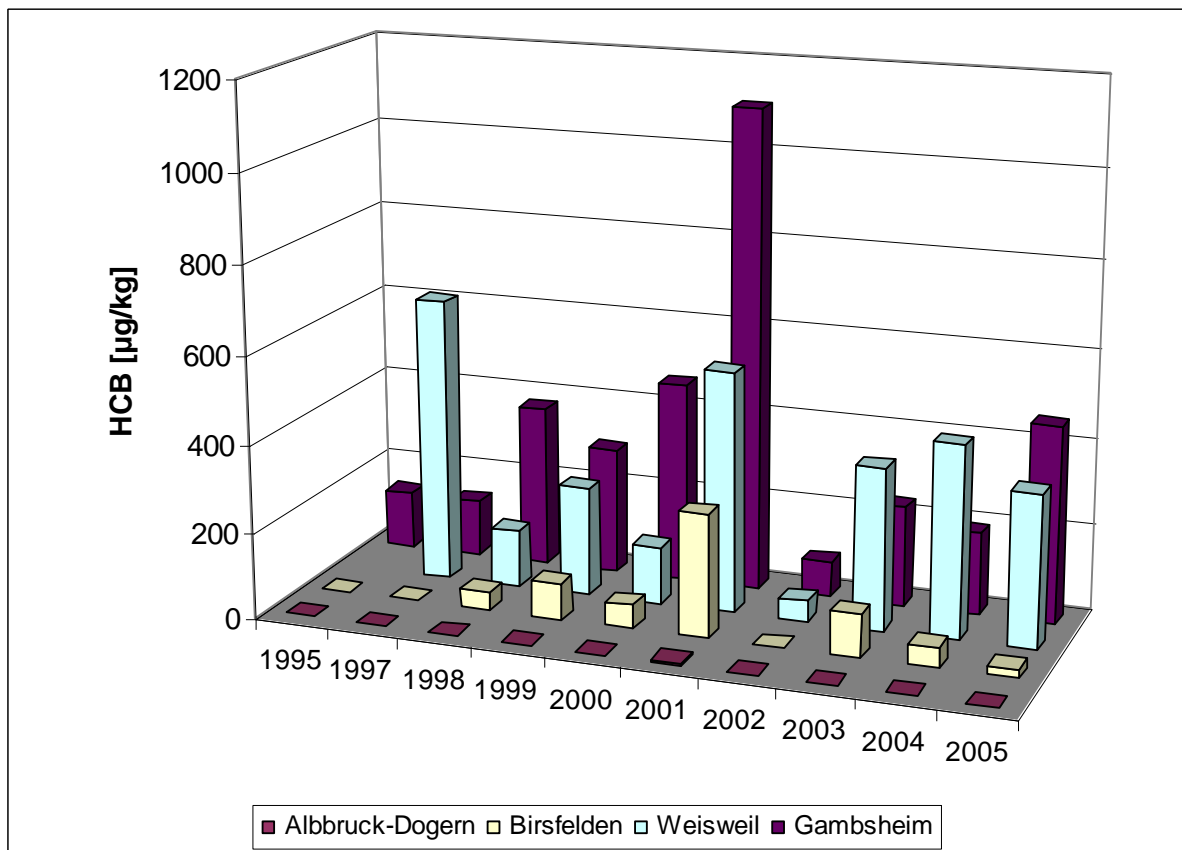


Bild 3.1: HCB-Gehalte jährlich entnommener Oberflächensedimente aus dem Rhein (Kornfraktion < 2 mm) [9]

3.1.3 Schwebstoffe

▪ *BISAM und Schwebstofffallen*

Da mit grundsätzlich ähnlichen Sedimentationsbedingungen in den eingesetzten BiSam und Schwebstofffallen zu rechnen ist (siehe auch Kapitel 2.1.2), werden die mittels dieser Systeme gewonnenen Schwebstoffdaten als weitgehend vergleichbar eingeschätzt und im Folgenden gemeinsam diskutiert. Zur besseren Übersicht erfolgt die Darstellung der gefundenen HCB-Gehalte anhand statistischer Kenngrößen. Hierdurch werden Konzentrationsänderungen im Längsverlauf deutlich und lassen zudem gegebenenfalls Hinweise auf mögliche Einträge oder Eintragsorte erkennen.

In Bild 3.2 sind die HCB-Gehalte der mittels BiSam gesammelten Monats-Mischproben als 50-Perzentil (Median), Mittelwert und Spannbereite Minimum/Maximum für die Jahre 2003-2005 jahresweise aufgetragen.

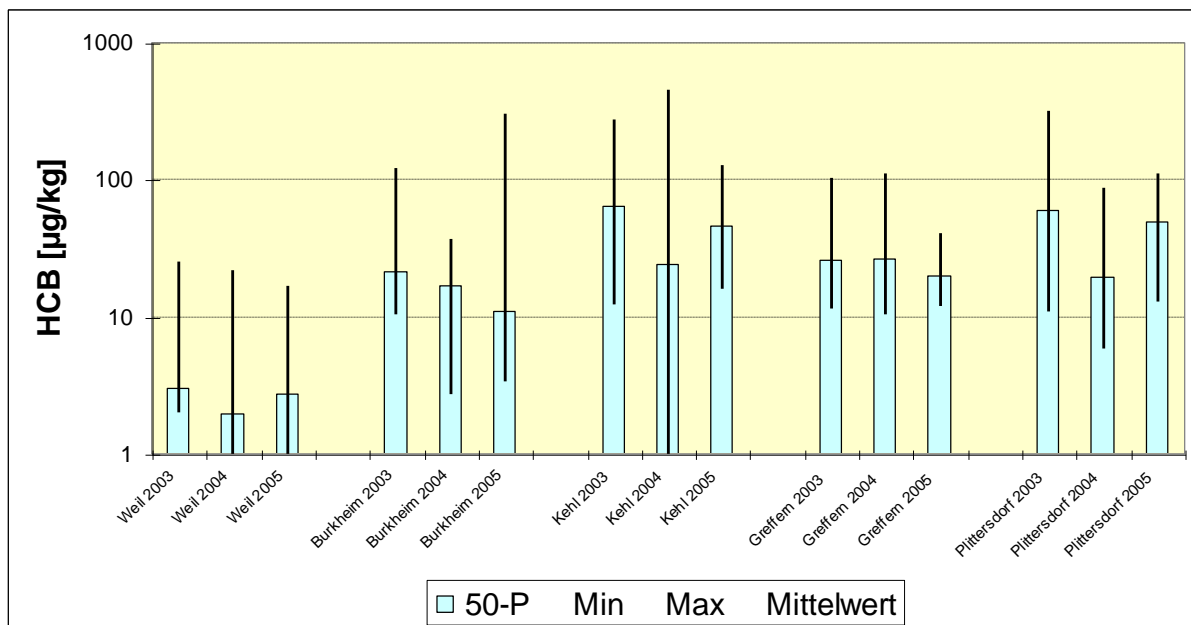


Bild 3.2: HCB-Gehalte der mittels BISAM gesammelten Schwebstoffproben (Monatsmischproben) [10]

Insgesamt werden in den Monatssammelproben der einzelnen Probenahmestellen stark schwankende HCB-Gehalte vorgefunden, die mit Ausnahme von Weil im Maximum 100 µg/kg deutlich übersteigen. Im Rhein-Längsverlauf zeigt sich deutlich ein Anstieg der HCB-Gehalte. So steigen die Median-Werte von etwa 2-3 µg/kg unterhalb von Basel bei Weil über Burkheim (unterhalb des Elsässer Kanals) mit 11-21 µg/kg bis auf 24-64 µg/kg bei Kehl an. Im weiteren Längsverlauf bleiben die HCB-Gehalte bis Plittersdorf auf weitgehend diesem Niveau. Die Mittelwerte sind bedingt durch einzelne stark erhöhte Gehalte durchweg deutlich höher als die Medianwerte.

Bereits in der Vergangenheit hatten durch die LfU Baden-Württemberg im Längsprofil durchgeführte Untersuchungen einen signifikanten Konzentrationsanstieg an HCB im Bereich Elsässer Kanal bis Marckolsheim ergeben. Dies und die nach wie vor hohen HCB-Gehalte in den oberflächennahen Sedimenten waren Anlass, die Untersuchungen zur Schwebstoffbeschaffenheit zusammen mit den französischen Behörden (SNS) auf der Fließstrecke zwischen Kembs und Marckolsheim ab Juni 2004 räumlich vorerst an vier Stellen, ab Oktober 2005 an weiteren drei Stellen zu verdichten. Aufgrund der hohen und nicht erkläraren HCB-Konzentrationen in einzelnen Monatsmischproben wurde ab Oktober 2005 zur Überprüfung der Repräsentativität der mittels Schwebstofffallen gewonnen Ergebnisse auch jeweils eine zweite Schwebstofffalle oberhalb der Kraftwerke Fessenheim, Vogelgrün und Marckolsheim ausgebracht.

Die Ergebnisse der monatlich zwischen Juni 2004 und Dezember 2005 durchgeführten Schwebstoffuntersuchungen sind zusammen mit den Resultaten der BiSam-Untersuchungen in Bild 3.3 wiederum als 50-Perzentil (Median), Mittelwert und Spannweite Minimum/Maximum aufgetragen.

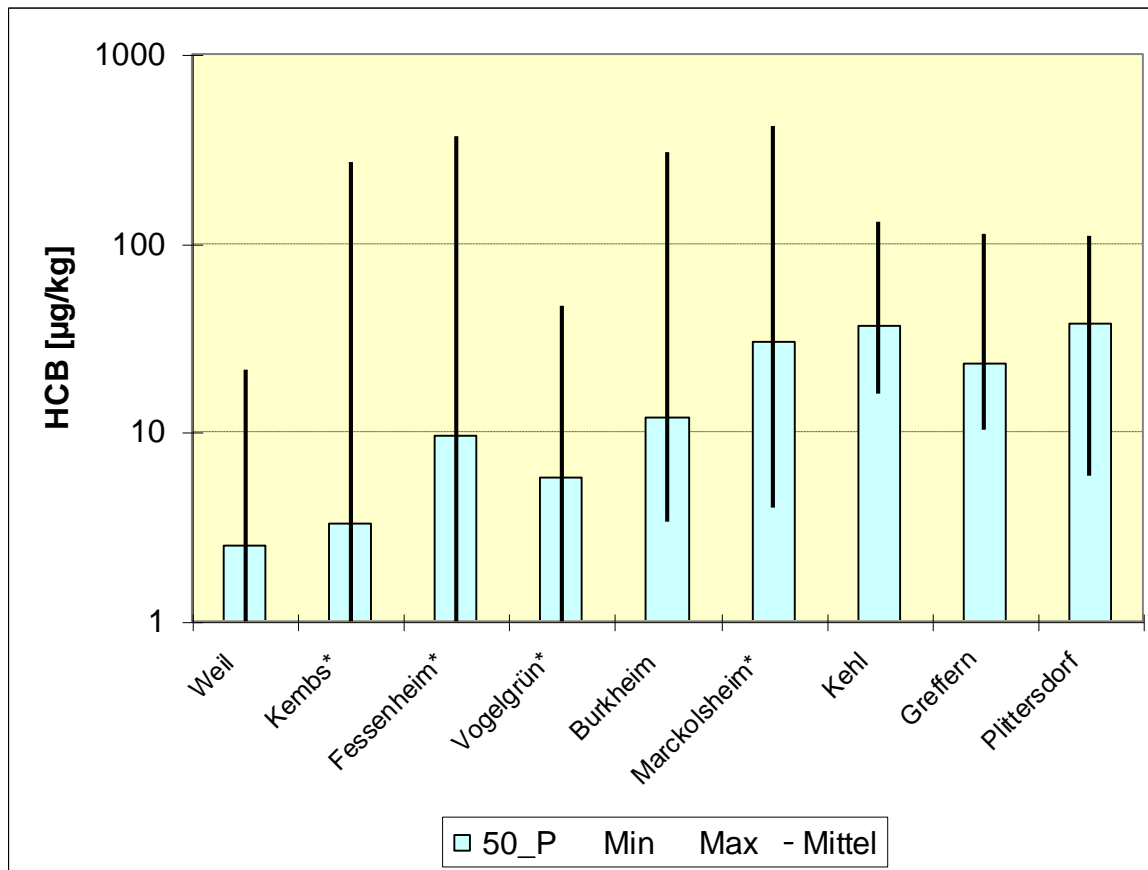


Bild 3.3: Medianwerte, Minimal- und Maximalwerte der HCB-Gehalte der mittels BISAM bzw. Schwebstofffallen (mit * gekennzeichnet) gesammelten Schwebstoffproben (Monatsmischproben) im Zeitraum Mai 2004 bis Dezember 2005 [10,11]; logarithmische Auftragung der HCB-Konzentrationen

Die durchgeführten Untersuchungen ergaben, dass bereits auf der Fließstrecke zwischen Kembs und Fessenheim der Medianwert für die HCB-Konzentration im Schwebstoff von 3 µg/kg auf 9,5 µg/kg signifikant ansteigt. Ein weiterer signifikanter Anstieg des Medianwertes auf 30 µg/kg ist dann im weiteren Längsverlauf unterhalb des Elsässer Kanals auf der Fließstrecke zwischen Vogelgrün und Marckolsheim feststellbar. Danach ändern sich die HCB-Gehalte bis zur Messstelle Plittersdorf nur noch wenig und verbleiben weitgehend auf diesem Konzentrationsniveau.

Betrachtet man die ebenfalls in Bild 3.3 dargestellten Maximalgehalte der HCB-Belastung anstelle der Medianwerte, so ergibt sich kein so einheitliches bzw. ein etwas abweichendes

Bild. Hier werden im Zeitraum Mai 2004 bis Dezember 2005 bereits ab Kembs durchgängig bis Plittersdorf Maximalwerte über 100 µg/kg (Ausnahme Vogelgrün mit Maximum von 47,1 µg/kg) vorgefunden, die allerdings nur sehr sporadisch und scheinbar unsystematisch – also ohne erkennbaren, einfachen Zusammenhang zu oberhalb liegenden Messstellen bzw. zum Abfluss – auftreten. Deutlich zeigt sich jedoch aber auch bei den Maxima, dass bereits ab französischem Gebiet (Kembs bis Marckolsheim) die insgesamt höchsten Maxima und die größte Spannbreite der HCB-Gehalte vorgefunden werden.

Zum Berichtszeitpunkt liegen für die Doppelbeprobungen in den Kraftwerken Fessenheim, Vogelgrün und Marckolsheim nur Werte über einen Zeitraum von drei Monaten (Oktober 2005 bis Januar 2006) vor. Diese Ergebnisse sind in Bild 3.4 dargestellt.

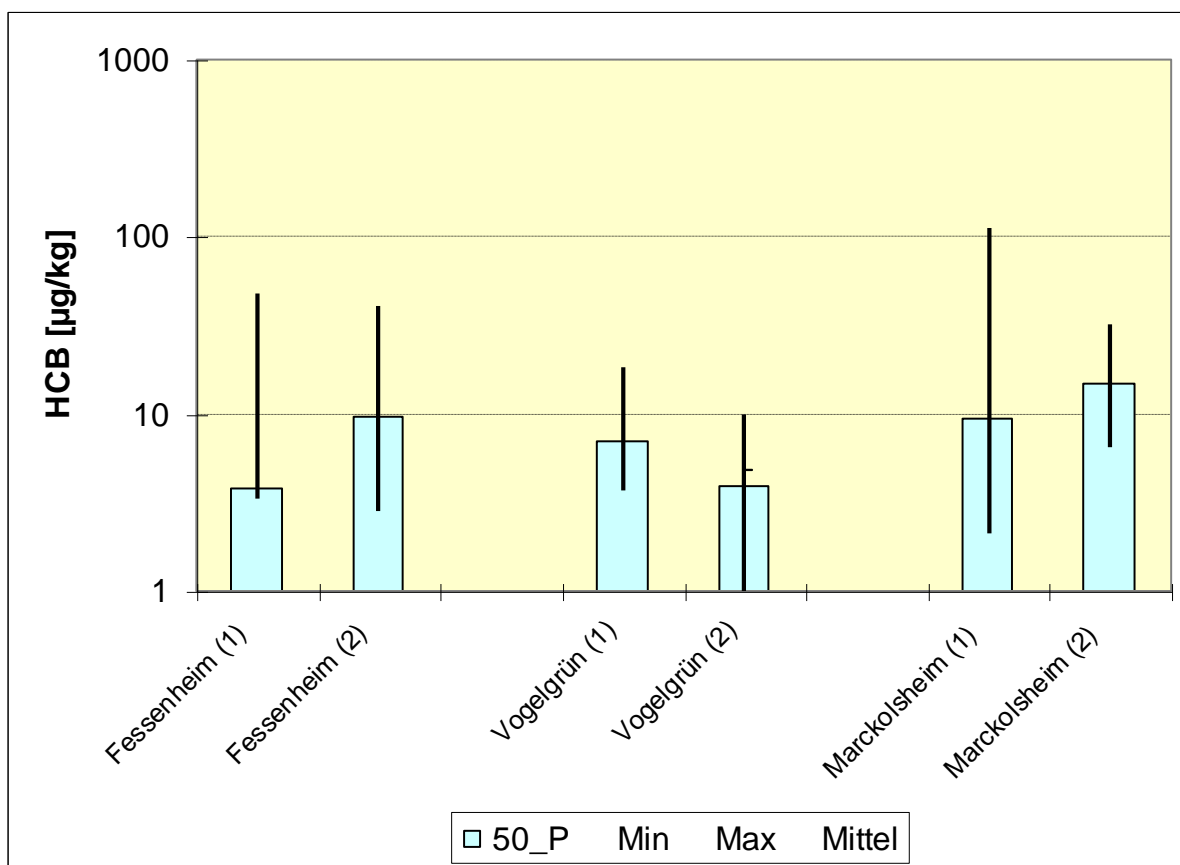


Bild 3.4: HCB-Gehalte in den doppelt ausgebrachten Schwebstofffallen im Zeitraum Oktober 2005 bis Januar 2006 [11]

Bei den wenigen für einen Vergleich zur Verfügung stehenden Werten lässt sich vorerst nur erkennen, dass die HCB-Gehalte innerhalb einer Probenahmestelle eine deutliche Variabilität aufweisen. Der stark erhöhte Einzel-Monatswert bei Marckolsheim 1 trat in der Schwebstoffprobe Marckolsheim 2 nicht auf. Weitergehende Schlussfolgerungen lassen sich aus den wenigen bislang vorliegenden Vergleichsbestimmungen nicht ableiten.

3.1.4 Schlussfolgerungen aus den Sediment- und Schwebstoffuntersuchungen

Die in den Kapiteln 3.1.1 bis 3.1.3 beschriebenen Ergebnisse der Auswertung von Sediment- und Schwebstoffuntersuchungen im Oberrhein lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Die sehr hohe Belastung älterer Sedimente durch HCB aufgrund historischer Einträge erschwert die Detektion aktueller Quellen außerordentlich stark.
- Wesentliche Verbesserungen in der Belastung der Sedimente im Oberrhein durch HCB konnten in den letzten Jahren nicht mehr beobachtet werden. Dieser Umstand ist vor allem deshalb erstaunlich, da keine aktuellen Einträge bekannt sind. Zudem werden in Schwebstoffproben aus BISAM und Schwebstofffallen vereinzelt außerordentlich stark erhöhte HCB-Gehalte vorgefunden.
- Die Ursache für die Konzentrationserhöhungen an HCB, die für aktuelle Schwebstoffproben aus dem Oberrhein zwischen Weil und Marckolsheim beobachtet werden, sowie für die hohen „Ausreißer“-Werte, die in einzelnen Proben gemessen werden, sind immer noch unklar. Aufgrund der derzeitigen Datenlage kann nicht unterschieden werden zwischen hoch belasteten Altsedimenten und einer aktuellen Einleitung als Ursache.
- Aufgrund der vorliegenden Immissionsdaten kann daher ein aktueller Eintrag an HCB nicht sicher ausgeschlossen werden.
- Die Repräsentativität von Schwebstoffbeprobungen mittels BISAM und Schwebstofffallen zur Bilanzierung (Frachtberechnung) ist äußerst fraglich. Es kann nach den vorliegenden Ergebnissen nicht von repräsentativen Monatsmischproben ausgegangen werden.

3.2 Ergebnisse der Laborexperimente

Im Folgenden werden die Ergebnisse der in Kapitel 2.2 beschriebenen Laborexperimente dargestellt. Dabei wird in jedem Unterkapitel zunächst kurz die Fragestellung, die durch die Untersuchungen beantwortet werden sollte, erläutert und nach einer ausführlichen Darstellung und Diskussion der Ergebnisse wird die wesentliche Schlussfolgerung, die sich aus den Ergebnissen ableiten lässt, präsentiert.

3.2.1 Homogenitätsuntersuchungen an Sedimentproben

Fragestellung: Überprüfung der Repräsentativität von Einzelproben; ist HCB homogen in entnommenen Sedimentproben verteilt?

Um die Homogenität der im Labor angelieferten Schwebstoff- und Sedimentproben zu überprüfen, wurden am 20.04.2005 Sedimentproben aus dem Rhein bei Gamsheim,

Weisweil und Iffezheim entnommen, bei der Entnahme in feuchtem Zustand durch mehrfaches Umrühren homogenisiert und auf jeweils drei Gefäße verteilt (siehe auch Kapitel 2.1.1).

Nach Ankunft des Materials im Labor wurde der Inhalt jedes Gefäßes noch einmal durch kräftiges Rühren homogenisiert. Anschließend wurden aus jedem Gefäß drei Teilproben von jeweils etwa 30 g entnommen, die getrennt voneinander gefriergetrocknet und auf HCB, Pentachlorbenzol und polychlorierte Biphenyle analysiert wurden. Nach der Entnahme geringer Mengen (ca. 1 g) für die analytischen Untersuchungen wurden die gefriergetrockneten Teilproben vereinigt und durch Umrühren mit einem Spatel homogenisiert. Von diesem vereinigten Material wurden wiederum drei Teilproben entnommen und auf die genannten Verbindungen analysiert. Für HCB sind die Ergebnisse aller Messungen für die drei Sedimentproben in den folgenden drei Bildern dargestellt. Die Einzeldaten für alle untersuchten Verbindungen sind im Anhang (Kapitel 6.1) zusammengefasst.

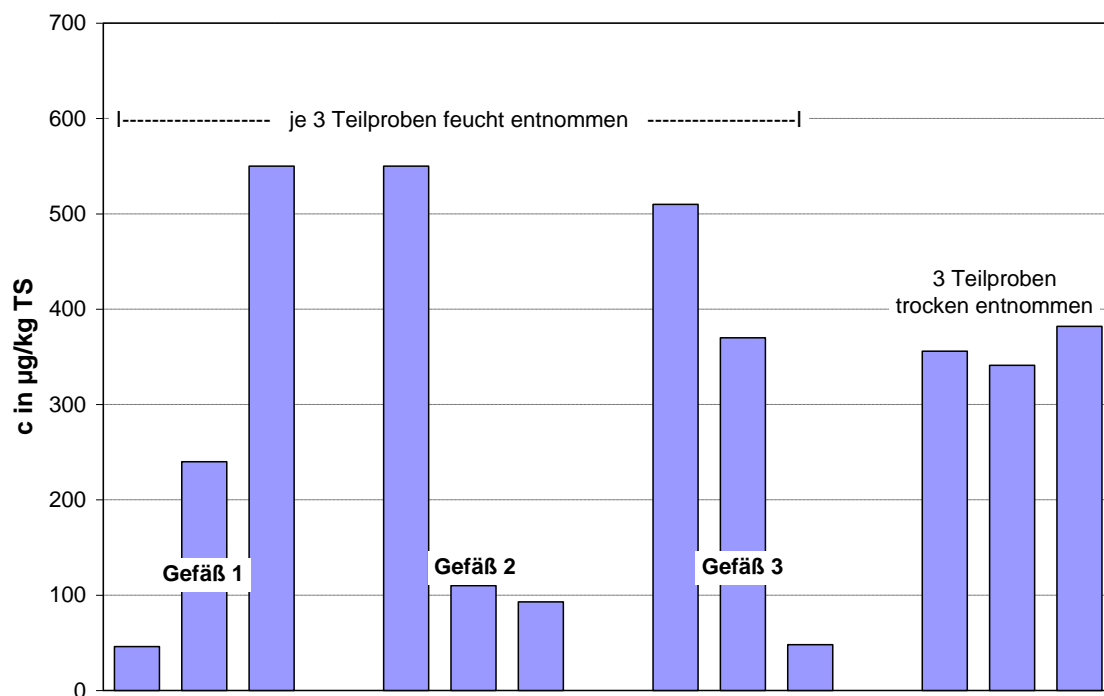


Bild 3.5: HCB-Gehalte in Teilproben einer Sedimentprobe aus dem Rhein bei Gamsheim

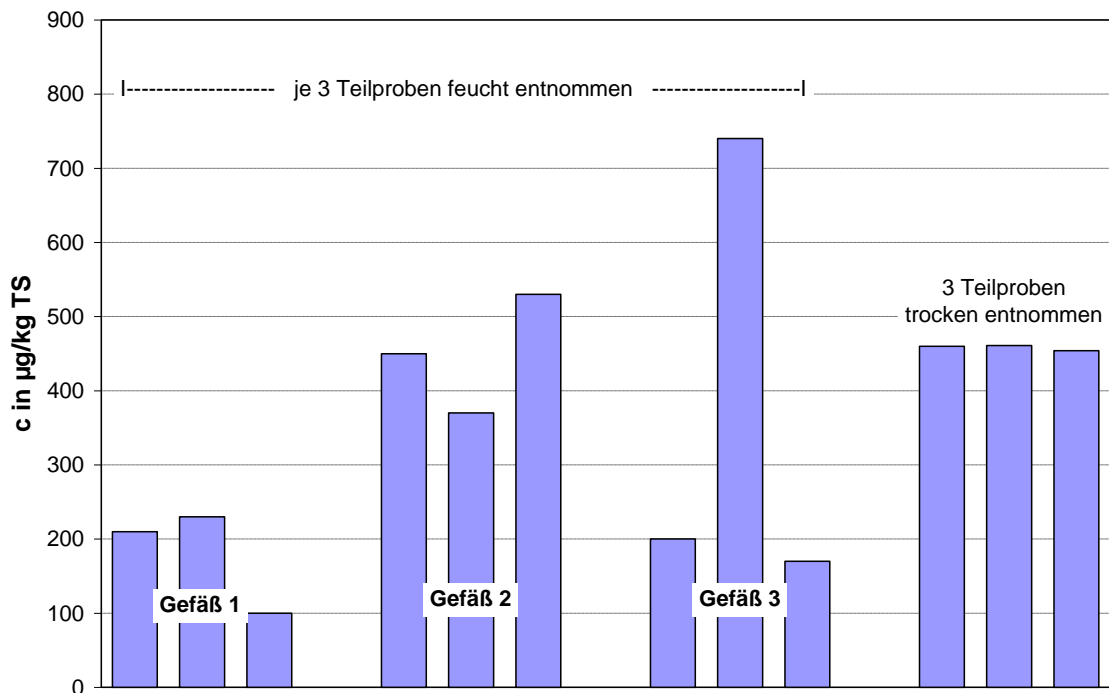


Bild 3.6: HCB-Gehalte in Teilproben einer Sedimentprobe aus dem Rhein bei Weisweil

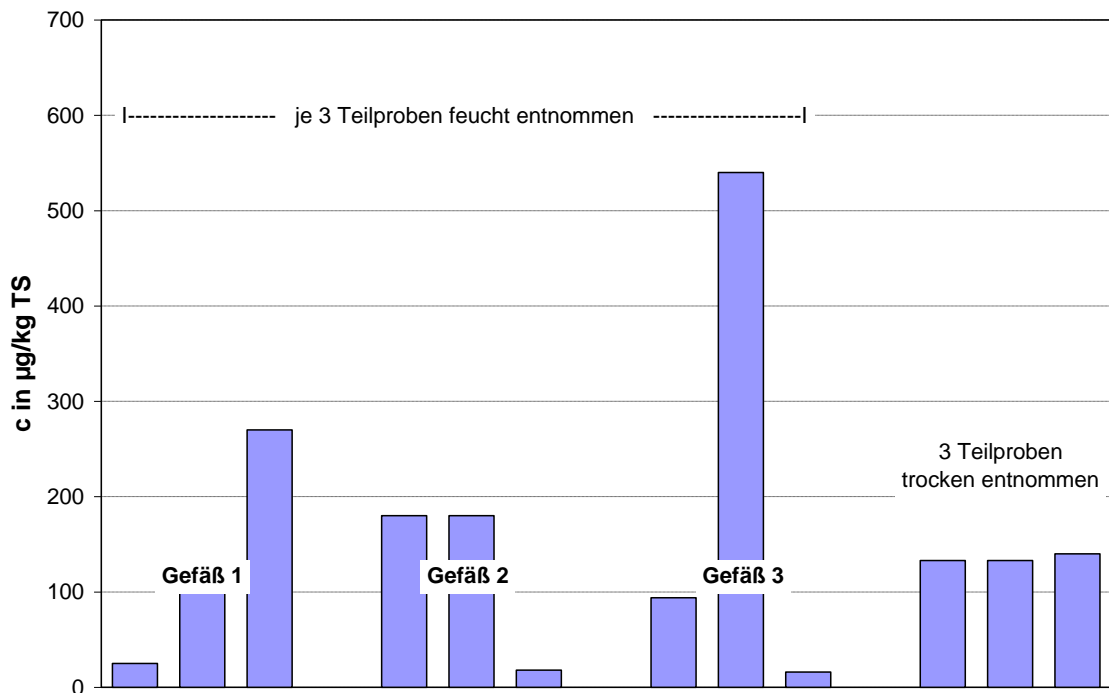


Bild 3.7: HCB-Gehalte in Teilproben einer Sedimentprobe aus dem Rhein bei Iffezheim

Die dargestellten Ergebnisse zeigen deutlich, dass die augenscheinliche Homogenität der Sedimentproben bezüglich der Verteilung der HCB-Belastung nicht gegeben war. Für alle drei untersuchten Sedimente waren die HCB-Gehalte weder in den Teilproben, die aus einem Gefäß entnommen worden waren, noch in den Teilproben aus verschiedenen Gefäßen

vergleichbar. Zwischen einzelnen Proben traten Unterschiede im HCB-Gehalt von mehr als einer Größenordnung auf, obwohl die Teilproben aus einem Gefäß entnommen worden waren und homogen aussahen.

Wie die im Anhang zusammengestellten Ergebnisse für Pentachlorbenzol und die polychlorierten Biphenyle zeigen, sind die Inhomogenitäten für diese Parameter deutlich geringer ausgeprägt als für HCB. Dabei ist auch zu beachten, dass die PCB-Gehalte in den Proben deutlich geringer sind als die HCB-Konzentrationen, sodass schon aus diesem Grund die Streuung der Daten für die PCB größer sein sollte als für HCB. Bild 3.8 zeigt exemplarisch die Gehalte an PCB153 in verschiedenen Teilproben der Sedimentprobe aus dem Rhein bei Gamsheim.



Bild 3.8: Gehalte an PCB153 in Teilproben einer Sedimentprobe aus dem Rhein bei Gamsheim

Fazit: HCB liegt im Sediment äußerst inhomogen verteilt vor!!

3.2.2 Homogenitätsuntersuchungen an Schwebstoffproben

Im Vergleich zu den im feuchten Zustand homogenisierten Sedimentproben deuten die Ergebnisse für die in trockenem Zustand homogenisierten Proben eine größere Übereinstimmung der Einzelergebnisse für HCB an. Um diesen Sachverhalt weiter zu untersuchen, wurden verschiedenen Proben, die aus den Sedimentationsbecken der LUBW in Iffezheim und Karlsruhe gewonnen wurden (siehe Kapitel 2.1), gefriergetrocknet und durch Siebung über ein

600 µm-Sieb homogenisiert. Anschließend wurden jeweils 10 Teilproben entnommen und auf HCB, Pentachlorbenzol und polychlorierte Biphenyle analysiert. Die Ergebnisse für HCB sind in den folgenden Bildern dargestellt, die kompletten Ergebnisse im Anhang (Kapitel 6.2).

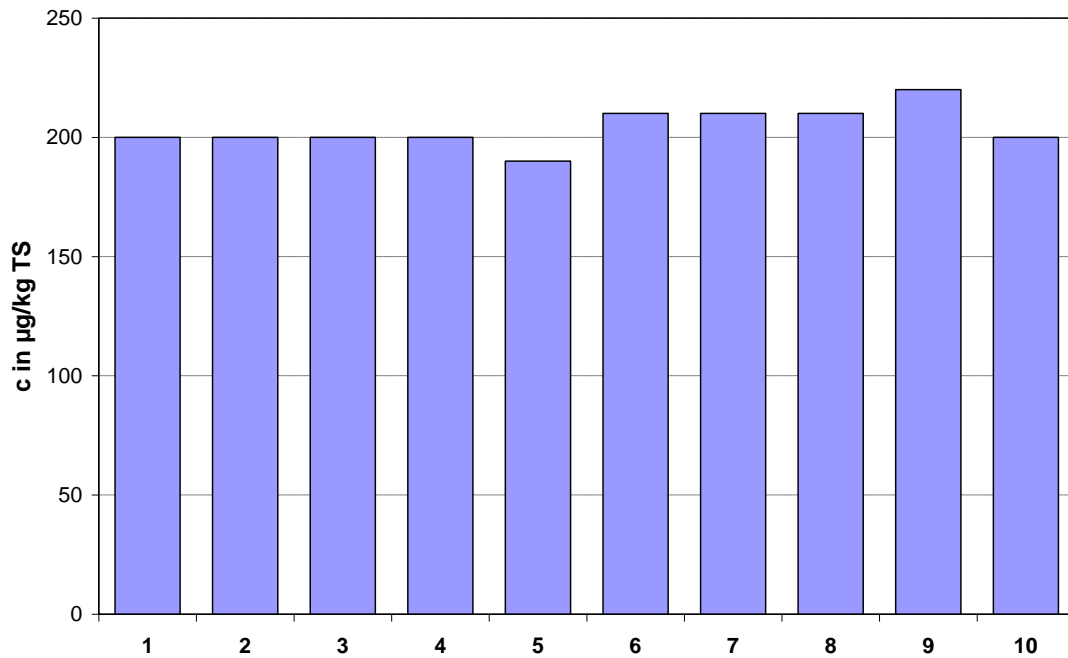


Bild 3.9: HCB-Gehalte in Teilproben einer gefriergetrockneten Probe aus dem Sedimentationsbecken in Karlsruhe (Entnahme: 23.01.-24.02.2004)

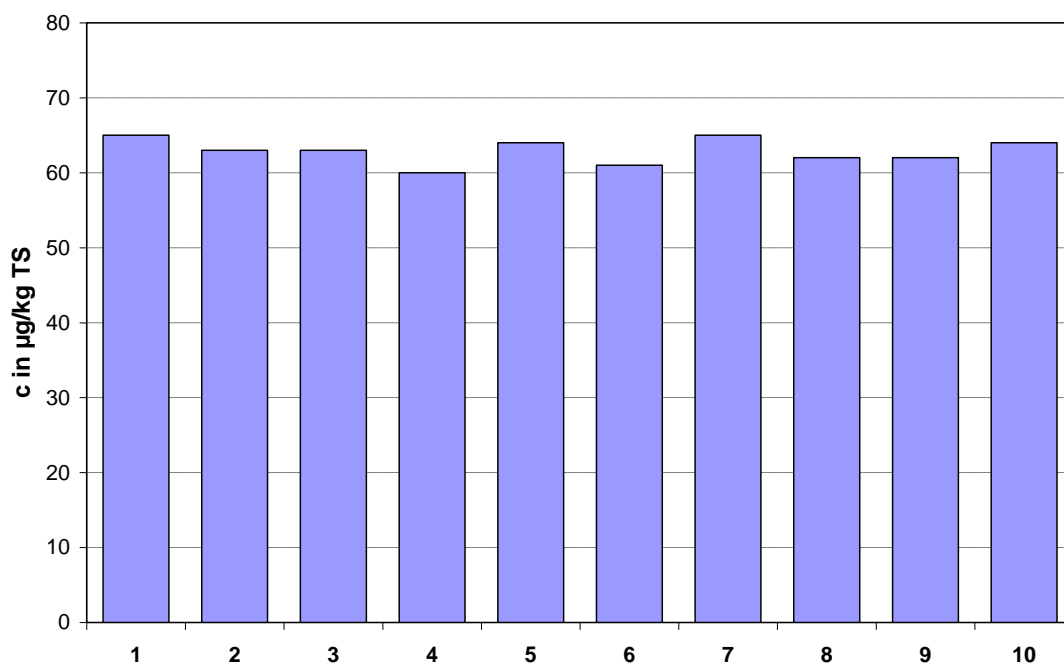


Bild 3.10: HCB-Gehalte in Teilproben einer gefriergetrockneten Probe aus dem Sedimentationsbecken in Iffezheim (Entnahme: 22.01.-25.02.2004)

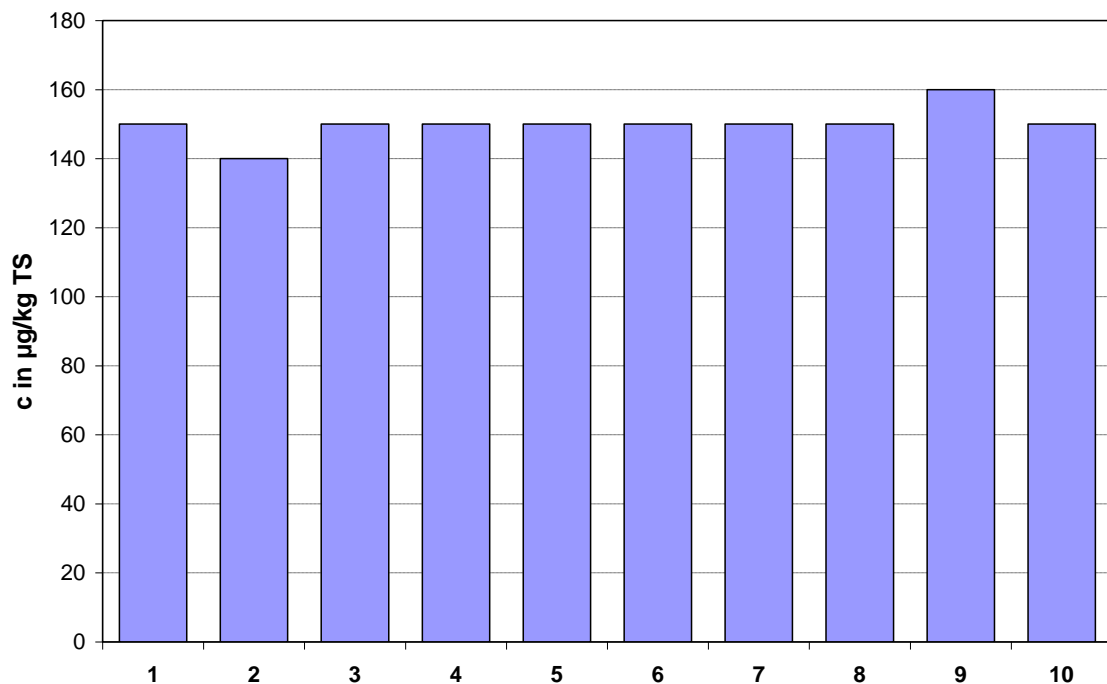


Bild 3.11: HCB-Gehalte in Teilproben einer gefriergetrockneten Probe aus dem Sedimentationsbecken in Iffezheim (Entnahme: 25.02.-30.03.2004)

Man erkennt aus allen drei Bildern, dass die gefriergetrockneten Feststoffproben bezüglich ihrer HCB-Gehalte eine hohe Homogenität aufwiesen. Die Streuung der Ergebnisse für die Einzelproben ist deutlich geringer als dies für die in feuchtem Zustand „homogenisierten“ Proben der Fall war. Ein vergleichbares Bild ergab sich auch für die anderen Parameter. Bild 3.12 zeigt exemplarisch die Gehalte an PCB153 in 10 Teilproben einer Probe aus dem Sedimentationsbecken in Karlsruhe. Die Streuung der Einzelergebnisse ist zwar etwas höher als bei HCB, allerdings sind die absoluten Konzentrationen der PCB in den untersuchten Proben deutlich geringer als die HCB-Gehalte, sodass die analytische Unsicherheit für die PCB entsprechend größer ist.

In Tabelle 3.1 schließlich sind die Resultate einer statistischen Auswertung der Einzeldaten zusammengestellt, bei welcher für jeden Parameter der Mittelwert und die relative Standardabweichung aus den zehn Einzelbestimmungen berechnet wurden. Man erkennt, dass die relativen Standardabweichungen für alle Parameter i.d.R. bei 10% oder darunter lagen, d.h. in der Größenordnung der analytischen Messunsicherheit. Nur für die letzte Probe (Iffezheim 2) ergaben sich für Pentachlorbenzol und die PCB höhere Werte. Wie eine genaue Betrachtung der Einzelergebnisse (siehe Anhang 7.2) allerdings zeigt, sind diese vergleichsweise hohen Werte auf einen einzelnen „Ausreißer“ zurückzuführen. Würde man diesen eliminieren, lägen die relativen Standardabweichungen der einzelnen Parameter bei dieser Probe ebenfalls bei ca 10%.

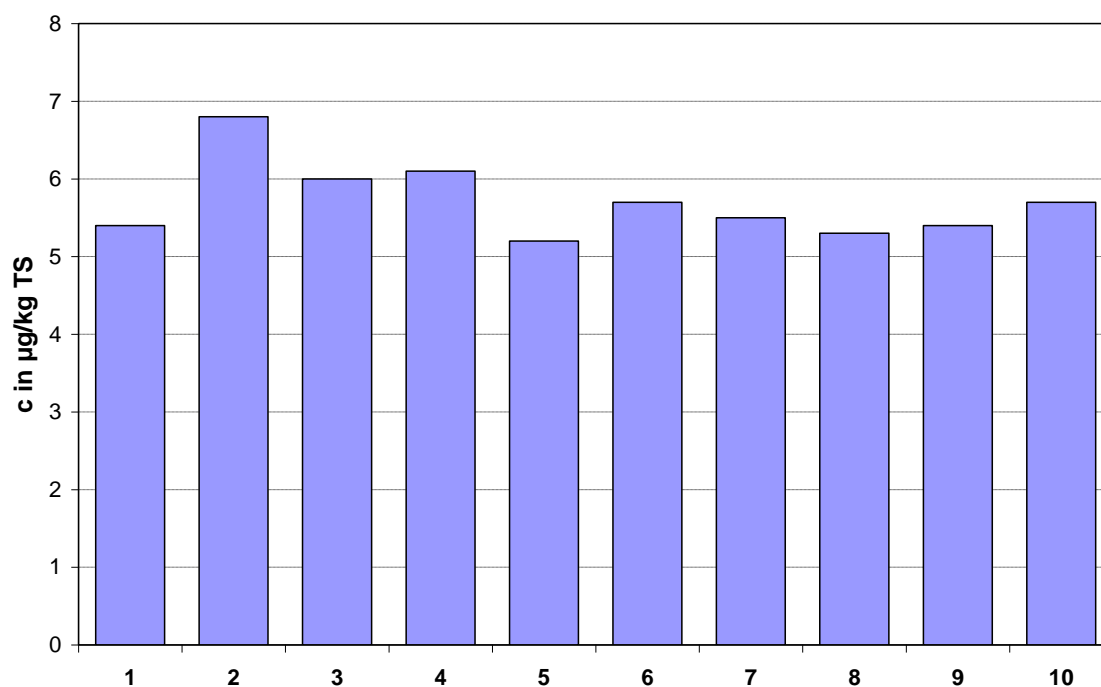


Bild 3.12: Gehalte an PCB153 in Teilproben einer Probe aus dem Sedimentationsbecken in Karlsruhe (Entnahme: 23.01. - 24.02.2004)

Tabelle 3.1: Mittelwerte MW und relative Standardabweichungen ST_{rel} bei der Bestimmung von HCB, Pentachlorbenzol und polychlorierte Biphenyle aus jeweils 10 Teilproben von gefriergetrockneten Feststoffproben aus Sedimentationsbecken

	Karlsruhe		Iffezheim 1		Iffezheim 2	
	MW in µg/kg	ST_{rel} in %	MW in µg/kg	ST_{rel} in %	MW in µg/kg	ST_{rel} in %
HCB	204	4,1	63	2,6	150	3,1
Pentachlorbenzol	< 2	-	2,3	15	2,7	32
PCB28	< 2	-	< 2	-	< 2	-
PCB52	< 2	-	< 2	-	< 2	-
PCB101	3,0	8,8	< 2	-	< 2	-
PCB118	< 2	-	< 2	-	< 2	-
PCB138	6,2	9,3	4,7	9,6	5,6	17
PCB153	5,7	8,4	4,5	8,4	5,5	16
PCB180	3,2	11	2,8	8,0	3,6	19

3.2.3 Untersuchungen zur Korngrößenverteilung

Fragestellung: Ist HCB an eine bestimmte Korngrößenfraktion gebunden?

Ein Hinweis auf die Ursache festgestellten Inhomogenitäten der HCB-Gehalte in Schwebstoffen und Sedimenten im Rhein könnte sich aus der Verteilung der HCB-Belastung auf verschiedene Korngrößenfraktionen ergeben. Wäre beispielsweise das HCB überwiegend an größere Partikel gebunden, dann ließen sich die beobachteten Inhomogenitäten besser verstehen. Aus diesem Grund wurden Schwebstoff- und Sedimentproben nach der in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Verfahrensweise in die Fraktionen $> 600 \mu\text{m}$, $< 600 \mu\text{m}$ und $> 200 \mu\text{m}$, $< 200 \mu\text{m}$ und $> 60 \mu\text{m}$, $< 60 \mu\text{m}$ und $> 20 \mu\text{m}$ sowie $< 20 \mu\text{m}$ geteilt. Mit Ausnahme der Fraktion $> 600 \mu\text{m}$ wurde anschließend in jeder Fraktion der Gehalt an HCB, Pentachlorbenzol und polychlorierten Biphenylen bestimmt. Der Anteil der Fraktion $> 600 \mu\text{m}$ war i.d.R. zu gering, um ausreichend Material für eine analytische Untersuchung zur Verfügung zu haben.

Insgesamt wurden sieben Sediment- bzw. Schwebstoffproben nach Korngrößenklassen fraktioniert und auf HCB-Gehalte hin untersucht. In den Bildern 3.13 und 3.14 sind zunächst die prozentualen Anteile der einzelnen Korngrößenfraktionen, die sich durch Auswiegen der einzelnen Fraktionen nach dem Sieben ergeben, dargestellt.

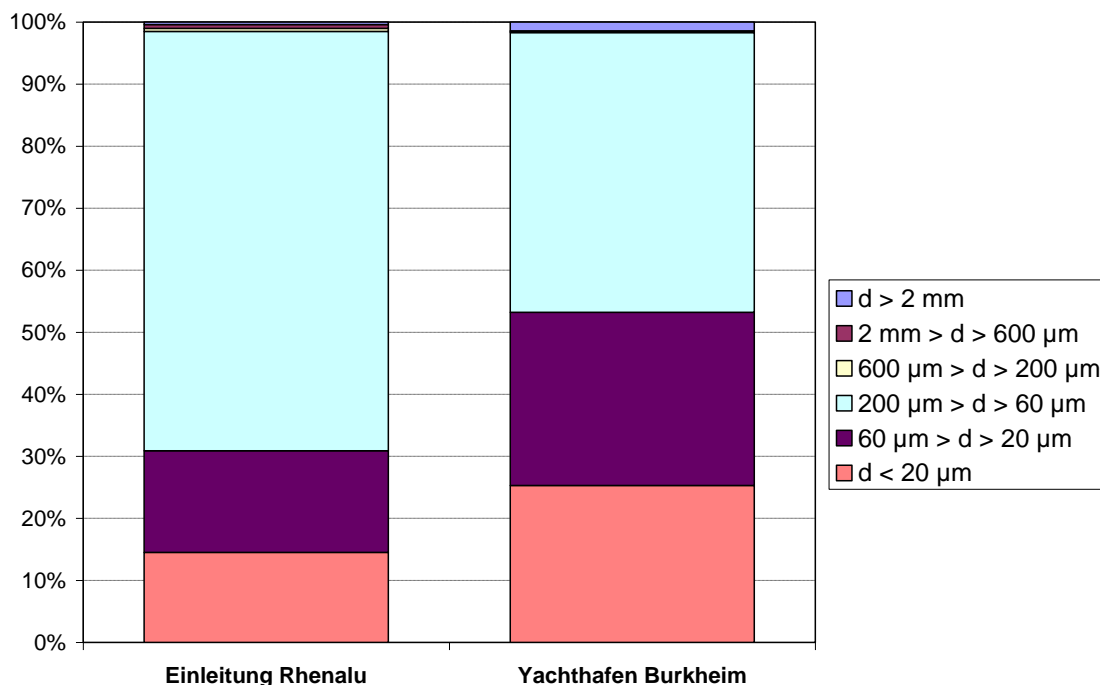


Bild 3.13: Prozentuale Anteile einzelner Korngrößenfraktionen für zwei Sedimentproben aus dem Rhein (Entnahmestellen: Einleitungsstelle der Fa. Rhenalu sowie Yachthafen Burkheim; Entnahmedatum: jeweils 02.12.2004)

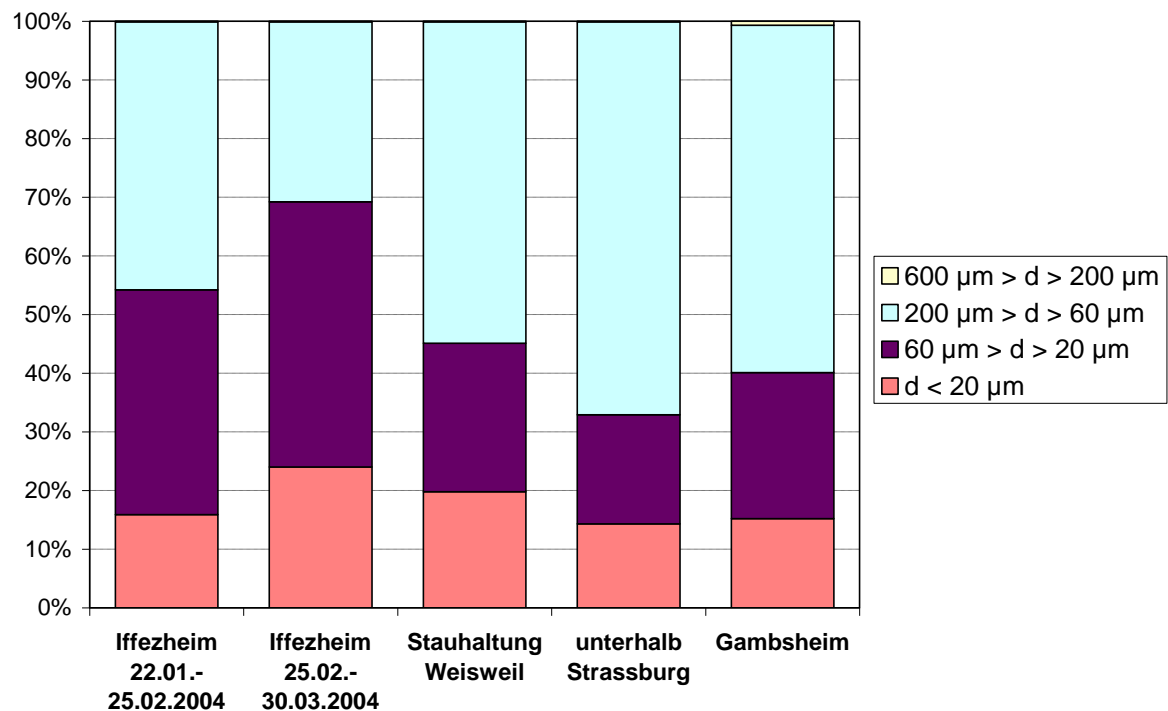


Bild 3.14: Prozentuale Anteile einzelner Korngrößenfraktionen für verschiedene Schwebstoffe (Entnahmestelle Iffezheim) und Sedimente (Entnahmestellen Stauhaltung Weisweil, unterhalb Strassburg und Gambsheim) aus dem Rhein

Man erkennt, dass die Grobfraktionen ($> 600 \mu\text{m}$ sowie $< 600 \mu\text{m}$ und $> 200 \mu\text{m}$) stets nur einen sehr geringen Anteil an der Gesamtprobe ausmachen, während die feineren Fraktionen den Hauptteil bilden. Für die beiden Schwebstoffproben aus dem Sedimentationsbecken in Iffezheim sind die Anteile der Feinfraktionen ($< 60 \mu\text{m}$ und $> 20 \mu\text{m}$ sowie $< 20 \mu\text{m}$) erwartungsgemäß etwas höher als für die Sedimentproben. Für die beiden Sedimentproben aus der Einleitungsstelle der Fa. Rhenalu sowie aus dem Yachthafen in Burkheim wurde zusätzlich der Anteil der Fraktion $> 2 \text{ mm}$ bestimmt. Da der Anteil dieser groben Fraktion ebenso wie der Anteil der $> 600 \mu\text{m}$ -Fraktion allerdings sehr gering war, wurde bei allen weiteren Fraktionierungen nur die Fraktion $> 600 \mu\text{m}$ abgetrennt.

In den Bildern 3.15 bis 3.21 sind für die sieben untersuchten Proben die HCB-Gehalte in den einzelnen Korngrößenfraktionen dargestellt. Neben den Konzentrationen für die einzelnen Fraktionen zeigen die Bilder auch die HCB-Konzentrationen in der Gesamtprobe („gemessene“ Konzentration) sowie eine berechnete HCB-Konzentration, die sich aus den HCB-Gehalten der einzelnen Fraktionen und dem Anteil der jeweiligen Fraktion an der Gesamtprobe ergibt. Im Anhang 6.3 sind die kompletten Datensätze für alle untersuchten Parameter zusammengestellt.

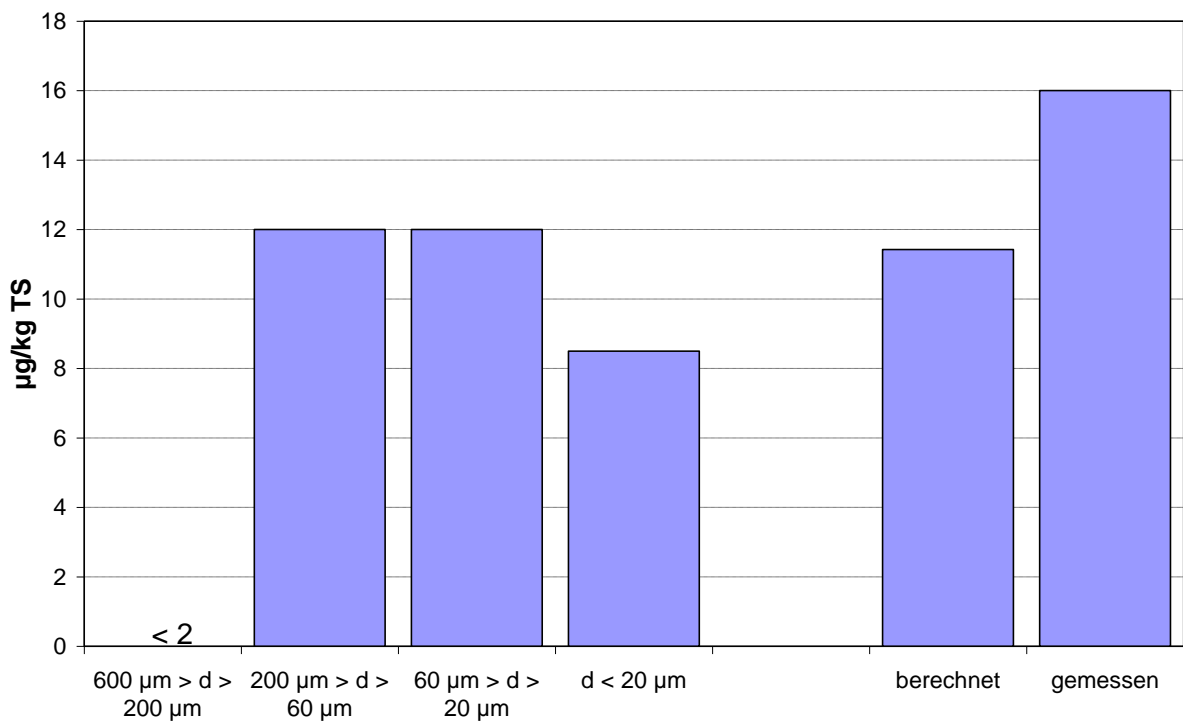


Bild 3.15: Verteilung der HCB-Gehalte auf unterschiedliche Korngrößenfraktionen für eine Sedimentprobe aus dem Rhein an der Einleitestelle der Fa. Rhenalu (Entnahme: 02.12.2004)

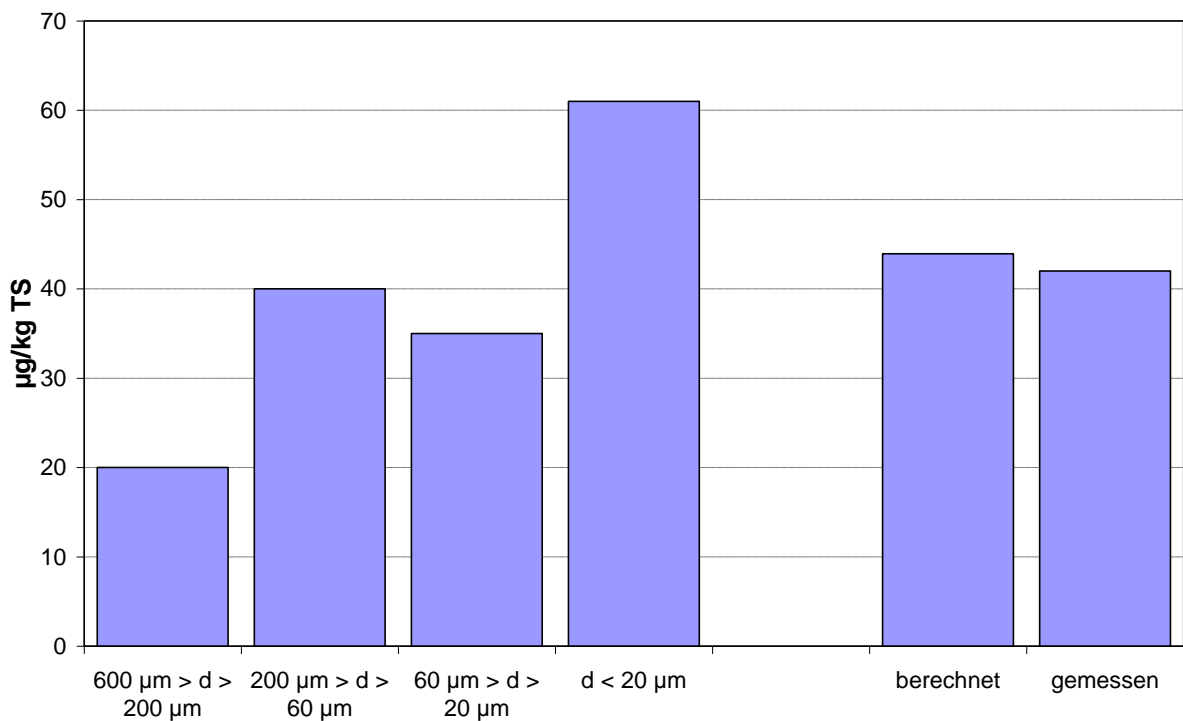


Bild 3.16: Verteilung der HCB-Gehalte auf unterschiedliche Korngrößenfraktionen für eine Sedimentprobe aus dem Yachthafen Burkheim (Entnahme: 02.12.2004)

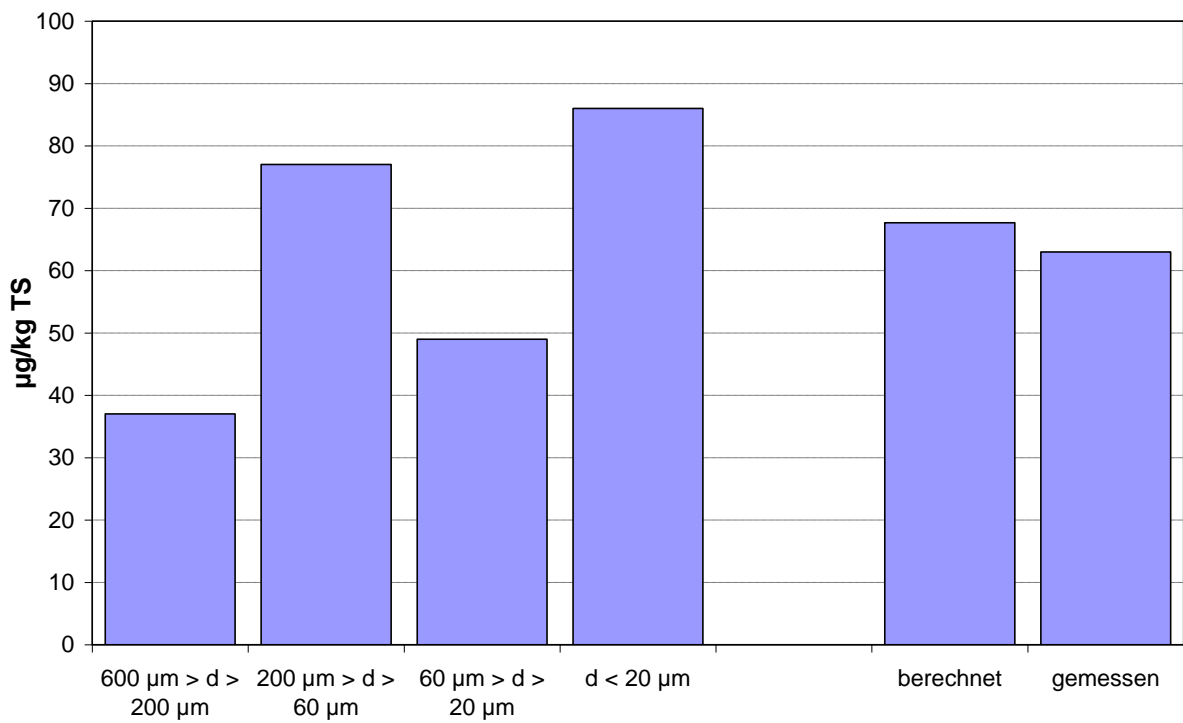


Bild 3.17: Verteilung der HCB-Gehalte auf unterschiedliche Korngrößenfraktionen für eine Schwebstoffprobe aus dem Sedimentationsbecken bei Iffezheim (Entnahme: 22.01.-25.02.2004)

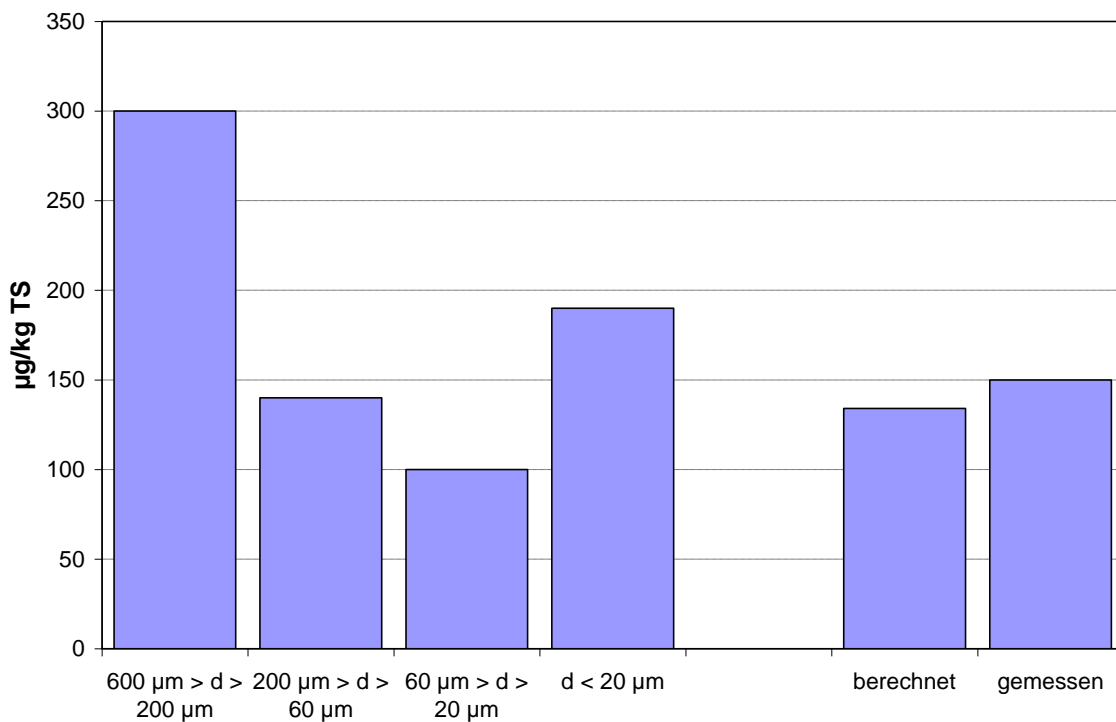


Bild 3.18: Verteilung der HCB-Gehalte auf unterschiedliche Korngrößenfraktionen für eine Schwebstoffprobe aus dem Sedimentationsbecken bei Iffezheim (Entnahme: 25.02.-30.03.2004)

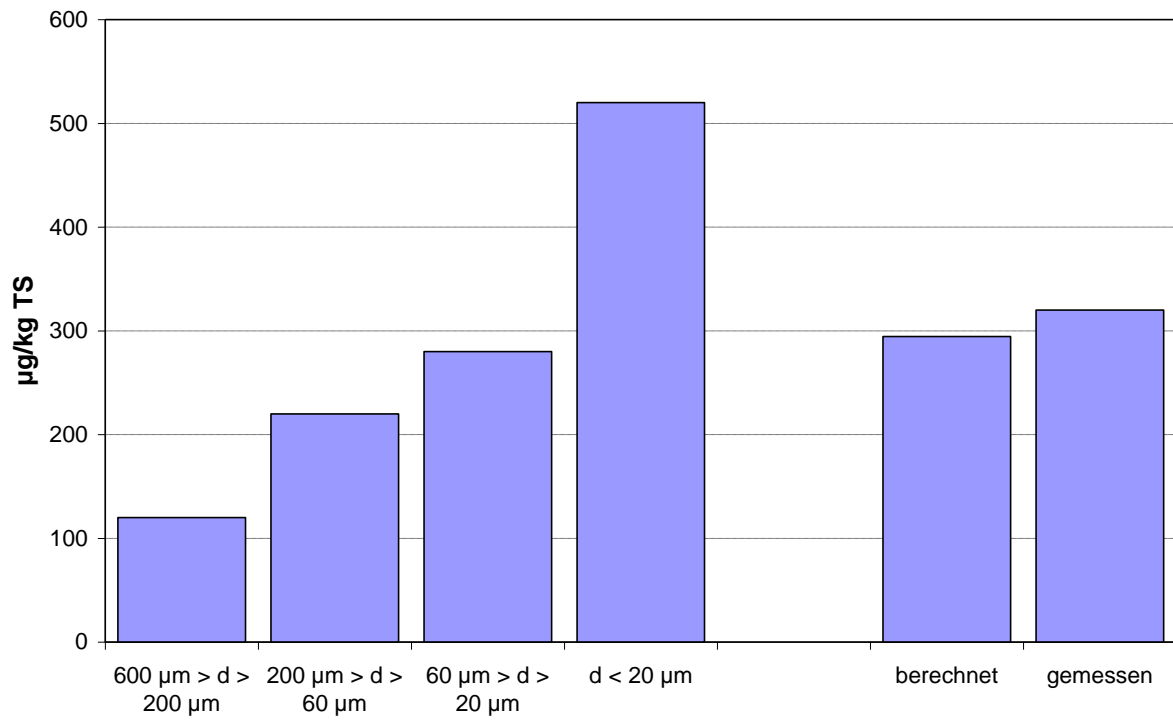


Bild 3.19: Verteilung der HCB-Gehalte auf unterschiedliche Korngrößenfraktionen für eine Sedimentprobe aus der Stauhaltung bei Weisweil (Entnahme: 08.12.2004)

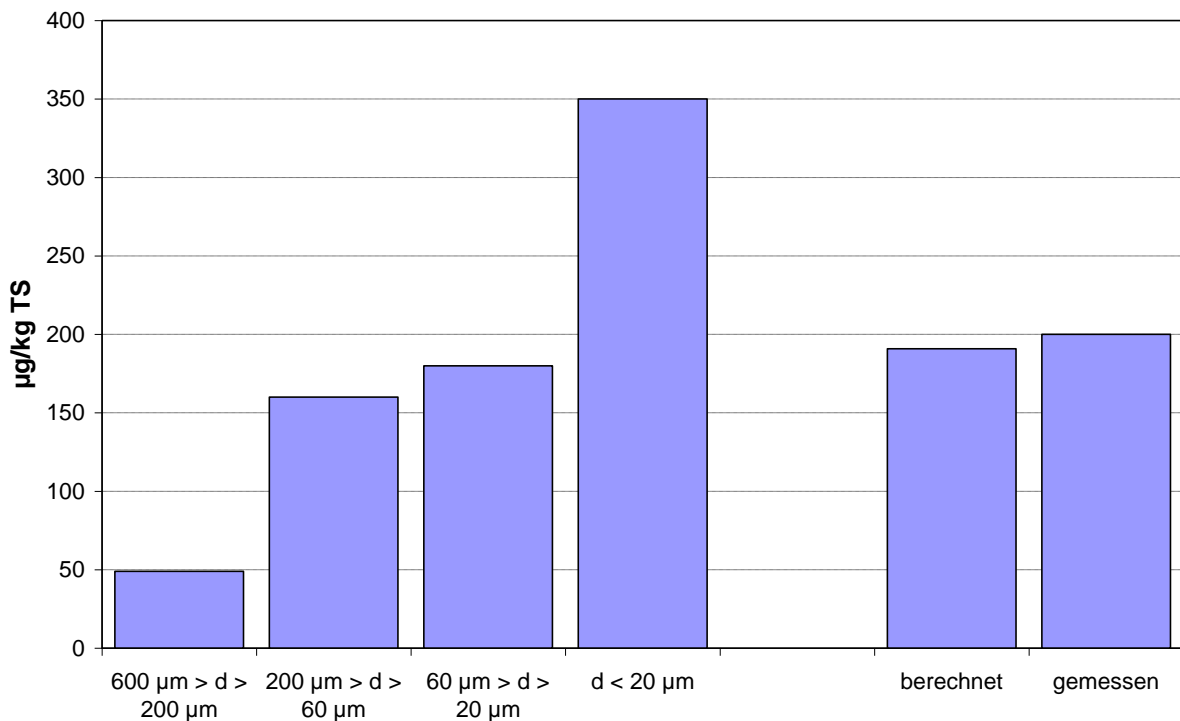


Bild 3.20: Verteilung der HCB-Gehalte auf unterschiedliche Korngrößenfraktionen für eine Sedimentprobe aus dem Rhein unterhalb von Straßburg (Entnahme: 08.12.2004)

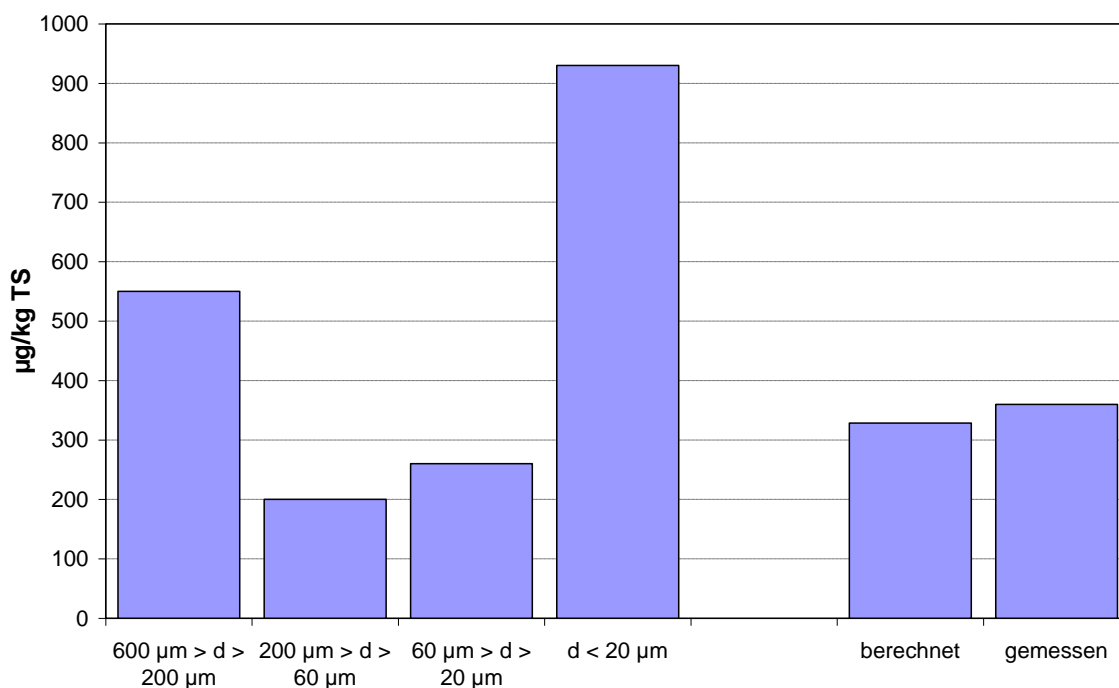


Bild 3.21: Verteilung der HCB-Gehalte auf unterschiedliche Korngrößenfraktionen für eine Sedimentprobe aus dem Rhein bei Gamsheim (Entnahme: 20.04.2005)

Die Daten zeigen, dass bei den untersuchten Proben kein einheitlicher Zusammenhang zwischen Korngrößenfraktion und HCB-Gehalt besteht. Zwar werden häufig die höchsten HCB-Gehalte in der Fraktion $< 20 \mu\text{m}$ gefunden und für einige Proben lässt sich auch eine stetige Zunahme der HCB-Konzentration mit abnehmendem Korndurchmesser beobachten (beispielsweise für die Sedimentproben aus der Stauhaltung bei Weisweil und unterhalb von Strassburg), jedoch lässt sich dieser Sachverhalt nicht verallgemeinern. Es gibt auch Proben, bei denen die höchsten HCB-Gehalte in der Fraktion $200 - 600 \mu\text{m}$ auftreten (z.B. in der Probe aus dem Sedimentationsbecken bei Iffezheim vom 25.02.-30.03.2004) bzw. für die überhaupt kein Zusammenhang zwischen Korngröße und HCB-Gehalt zu existieren scheint (z.B. bei der Probe aus dem Sedimentationsbecken bei Iffezheim vom 22.01.-25.02.2004). Dabei muss berücksichtigt werden, dass es durch den Siebvorgang zu einer Veränderung der Probe kommen kann, indem größere Aggregate zu kleineren aufgebrochen werden, was zu einer Veränderung in der Verteilung der HCB-Belastung führen würde.

Auffällig ist, dass sich für alle Proben eine gute Übereinstimmung zwischen den für die Gesamtprobe gemessenen Konzentrationen und den aus den Gehalten der einzelnen Fraktionen berechneten Werten ergibt. Dies zeigt, dass die analytisch ermittelten Werte für eine Probe in sich konsistent sind und Ungenauigkeiten oder Fehler bei den analytischen Bestimmungen als Ursache für den nicht nachweisbaren Zusammenhang zwischen Korngröße und HCB-Gehalt ausgeschlossen werden können.

Fazit: Ein Zusammenhang zwischen Korngrößenfraktion und HCB-Gehalt besteht in gesiebten Proben nicht. In einzelnen Proben werden auch in der Fraktion 200 – 600 μm hohe HCB-Gehalte vorgefunden. Sind möglicherweise Aggregate, die bei der Siebung zerstört werden, Ursache der Inhomogenität?

3.2.4 Klassierungsexperimente/Sedimentationsversuche

Fragestellung: Welches ist die Ursache der inhomogenen Verteilung von HCB?

Da sich aus den in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Versuchen kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Korngröße und HCB-Gehalt ergeben hat, wurden wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben zusätzliche Klassierungsexperimente mit einer weitgehend zerstörungsfreien Methode durchgeführt. Hierfür wurden drei Sedimentproben aus dem Rhein verwendet, die am 20.04.2005 bei Gamsheim, bei Weisweil und bei Iffezheim entnommen wurden.

Jede einzelne Schicht, die aus den Klassierungsexperimenten resultierte, wurde zunächst gefriergetrocknet, dann durch mechanisches Rühren homogenisiert und anschließend dreifach auf die Parameter HCB, Pentachlorbenzol und PCB untersucht. Daneben wurde in jeder Schicht aus den Sedimenten von Weisweil und Iffezheim der TOC bestimmt. Die Bilder 3.22 bis 3.24 zeigen für die drei Proben die Resultate für HCB. Die Ergebnisse für alle Parameter sind im Anhang 6.4 zusammengestellt.

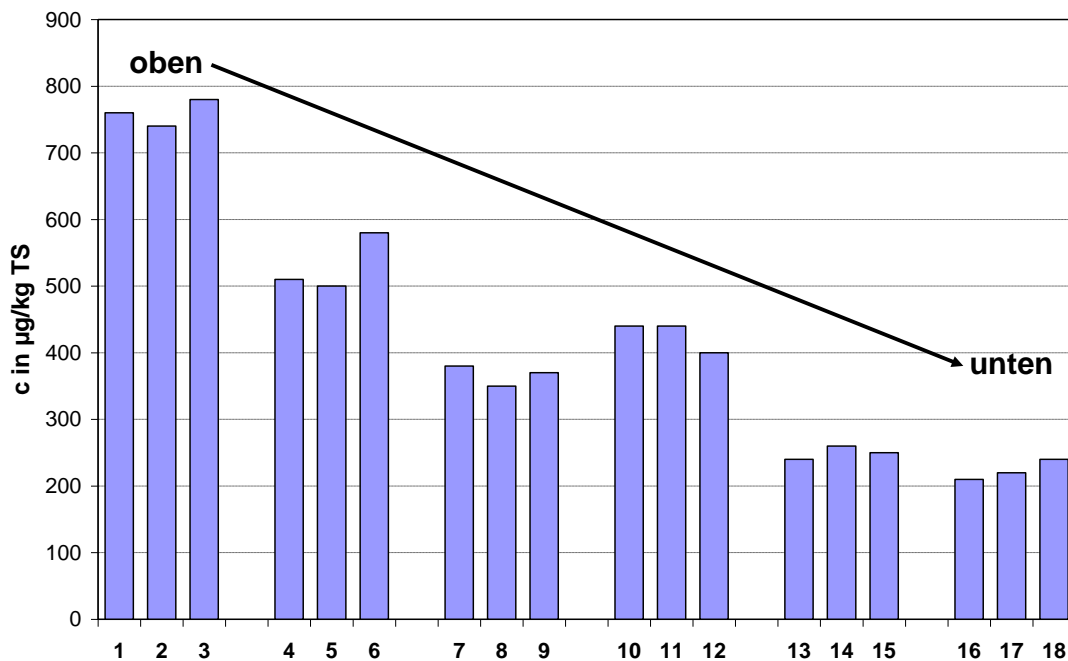


Bild 3.22: HCB-Gehalte in verschiedenen Schichten aus dem Klassierungsexperiment für ein Sediment aus dem Rhein bei Gamsheim (Entnahme: 20.04.2005)

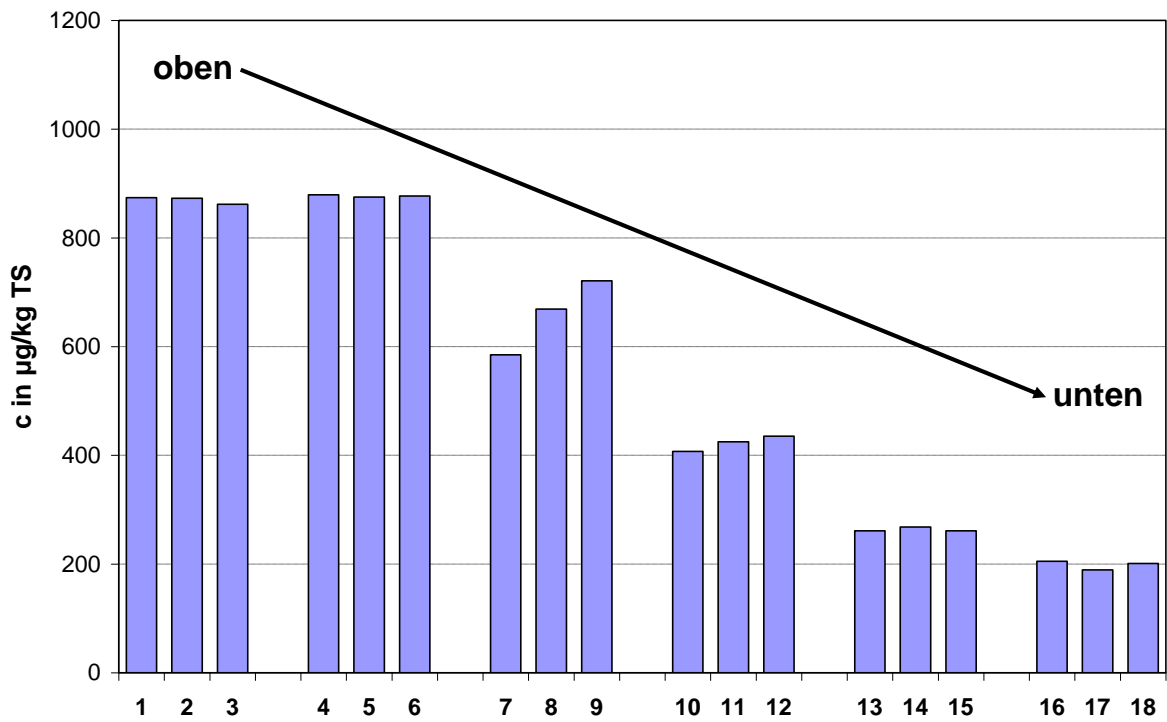


Bild 3.23: HCB-Gehalte in verschiedenen Schichten aus dem Klassierungsexperiment für ein Sediment aus dem Rhein bei Weisweil (Entnahme: 20.04.2005)

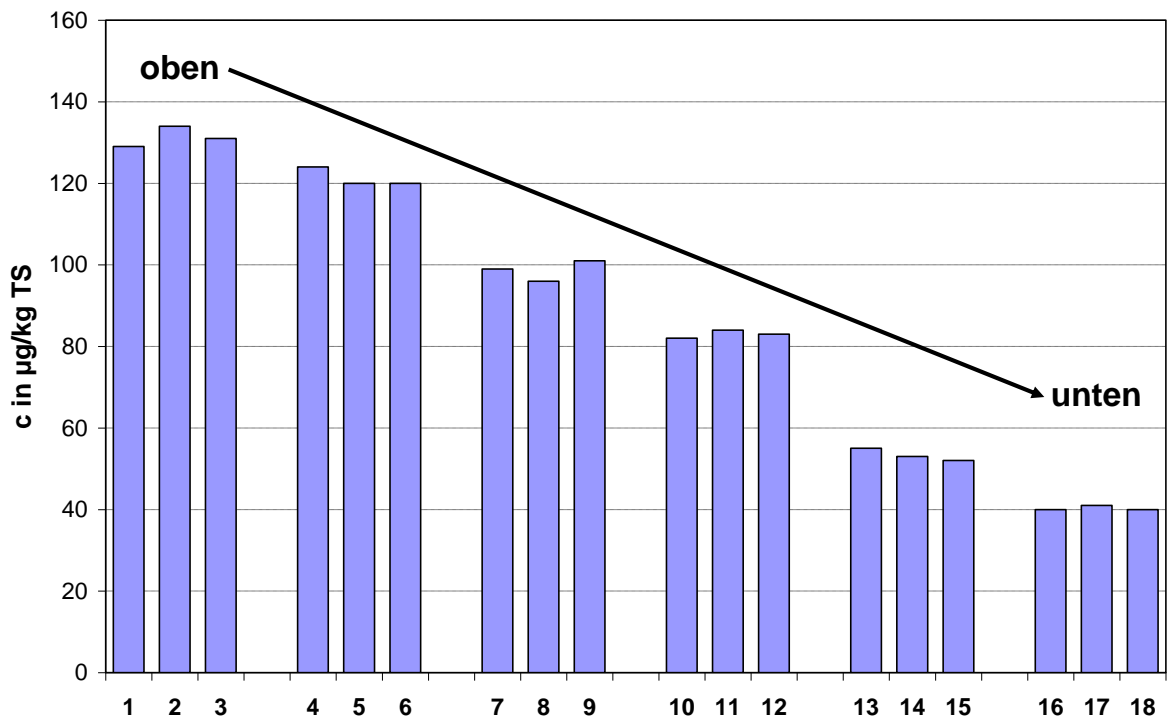


Bild 3.24: HCB-Gehalte in verschiedenen Schichten aus dem Klassierungsexperiment für ein Sediment aus dem Rhein bei Iffezheim (Entnahme: 20.04.2005)

Für die drei untersuchten Proben ergibt sich nach diesen Ergebnissen ein einheitlicher Zusammenhang zwischen der Schichthöhe und dem HCB-Gehalt. Die oberste Schicht wies stets die höchste HCB-Konzentration auf und die unterste die geringste, während für die mittleren Schichten eine kontinuierliche Abnahme der HCB-Belastung zu beobachten war. Innerhalb der einzelnen Schichten ergaben sich nur relativ geringe Unterschiede im HCB-Gehalt, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die gewählte Vorgehensweise eine gute Trennschärfe besitzt. Ursächlich für eine Anreicherung im Sedimentationsversuch können grundsätzlich Korngröße, Dichte bzw. Teilchenform des HCB-Trägers sein. Die Korngröße allein kann allerdings nicht ausschlaggebend sein, da bei der Korngrößenfraktionierung durch Siebung beispielsweise für die Sedimentprobe aus dem Rhein bei Gamsheim keine eindeutige Abhängigkeit der HCB-Belastung von der Korngröße erhalten wurde (siehe Bild 3.21).

Um weitere Hinweise über die Natur und Zusammensetzung der einzelnen Schichten zu erhalten, wurde die oberste, eine mittlere und die unterste Schicht, die bei der Klassierung der Probe aus dem Rhein bei Gamsheim erhalten wurden, durch die LUBW unter dem Durchlichtmikroskop näher betrachtet. Die mikroskopischen Aufnahmen (Bilder 3.25 bis 3.27) lassen in der obersten Schicht zum einen feinkörniges Material erkennen, darüber hinaus aber auch lockeres, „flockenartiges“ Material. Während es sich bei dem feinkörnigen Material um anorganische Bestandteile, möglicherweise Quarzkörner, handeln könnte, können über die Natur der Flocken derzeit keine Aussagen getroffen werden. Die Tatsache, dass der Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff stets in der obersten Schicht am größten war, führt allerdings zu der Vermutung, dass es sich bei den Flocken um organisches Material oder zumindest Material mit einem hohen Anteil an organischen Bestandteilen handelt. In der mittleren und der untersten Schicht fehlt dieses lockere Material weitgehend. In diesen Schichten nehmen dafür die Partikelgrößen der Bestandteile kontinuierlich zu, d.h. die größten Partikel wurden in der untersten Schicht gefunden.

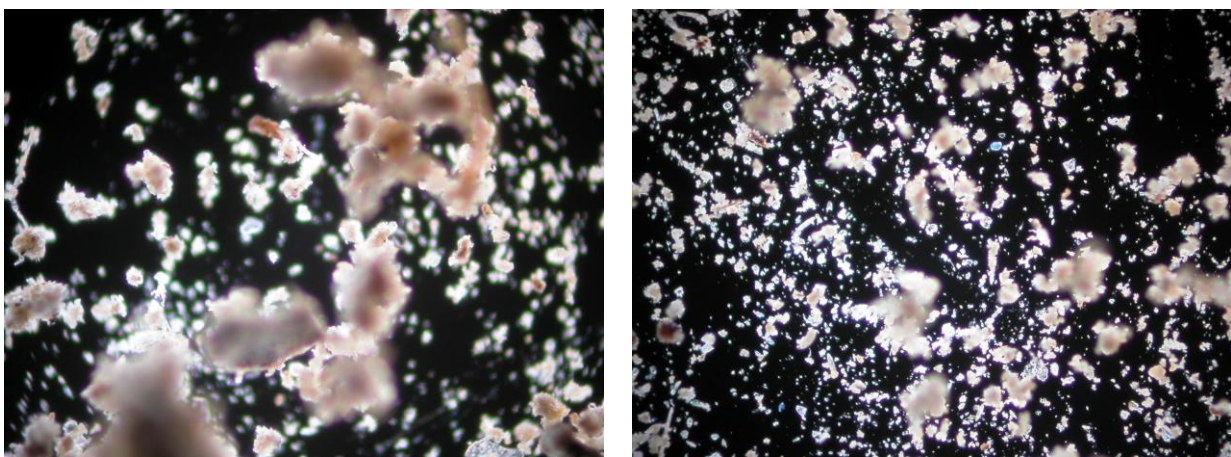


Bild 3.25: Durchlichtmikroskopische Aufnahmen der obersten Schicht

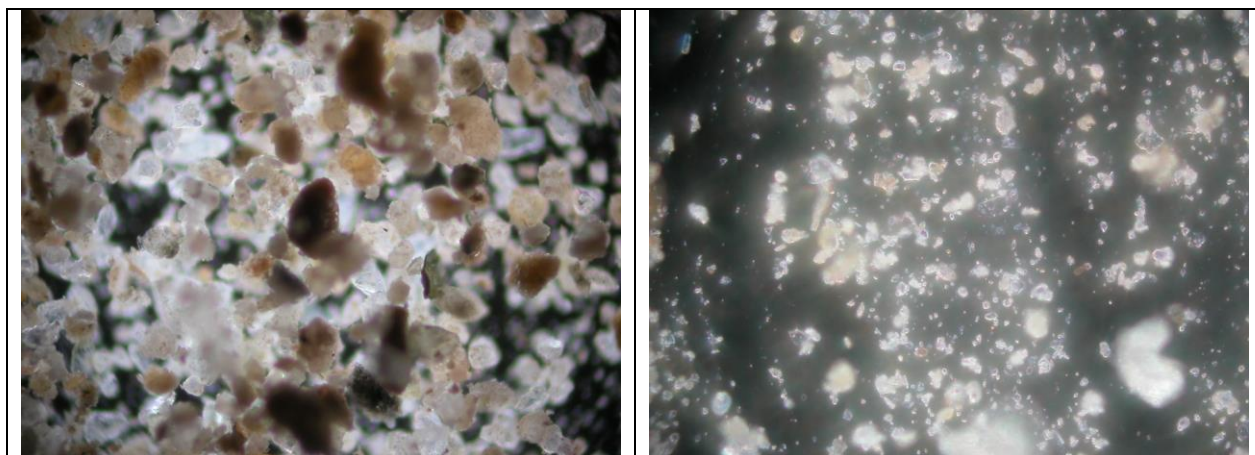


Bild 3.26: Durchlichtmikroskopische Aufnahmen der mittleren Schicht

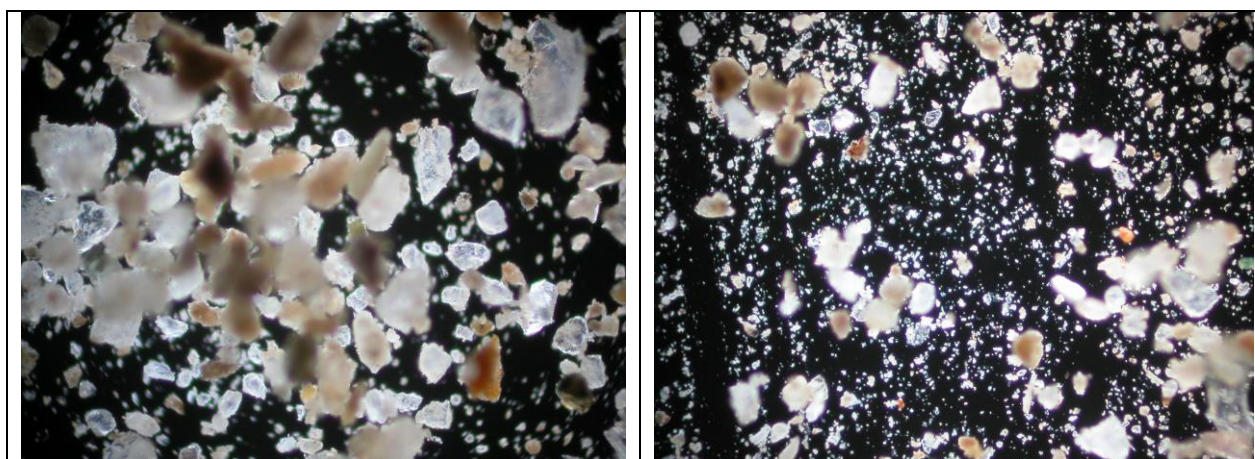


Bild 3.27: Durchlichtmikroskopische Aufnahmen der untersten Schicht

Um den vermuteten Zusammenhang zwischen Schichthöhe und Korngröße zu belegen, wurden die drei Schichten aus dem Klassierungsexperiment, die mittels Durchlichtmikroskopie untersucht wurden, durch die BfG Koblenz einer Korngrößenfraktionierung unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt.

Tabelle 3.2: Ergebnisse der Korngrößenfraktionierung für drei Schichten aus dem Klassierungsexperiment (Sediment aus dem Rhein bei Gamsheim; Untersuchungen durch BfG Koblenz)

	obere Schicht	mittlere Schicht	untere Schicht
Anteil 60 – 200 µm in %	0,7	9,0	55,8
Anteil 20 – 60 µm in %	4,2	61,8	26,5
Anteil < 20 µm in %	91,7	26,3	15,7
HCB-Gehalt in µg/kg TS	760	367	223

Die Daten lassen einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Schichthöhe und den Anteilen der verschiedenen Korngrößenfraktionen erkennen. Während in der oberen Schicht die Bestandteile mit einer Korngröße $< 20 \mu\text{m}$ bei weitem überwiegen, nimmt diese Korngrößenfraktion in der unteren Schicht nur einen vergleichsweise geringen Anteil ein. Hier überwiegt die gröbere Fraktion mit einer Korngröße zwischen 60 und $200 \mu\text{m}$. Die mittlere Schicht zeichnet sich durch einen hohen Anteil von Bestandteilen mit einer „mittleren“ Korngröße zwischen 20 und $60 \mu\text{m}$ aus. Diese Resultate belegen die Eindrücke aus der mikroskopischen Untersuchung, wonach die oberste Schicht im Wesentlichen aus feinen Partikeln bestand. Wie bereits zuvor erläutert, konnte bei allen Proben aus dem Klassierungsexperiment ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Schichthöhe und HCB-Gehalt festgestellt werden. Zudem lässt sich aus den Ergebnissen in Tabelle 3.2 ableiten, dass mit zunehmendem Anteil der $< 20 \mu\text{m}$ -Fraktion auch der HCB-Gehalt ansteigt.

Um dies zu überprüfen, wurden abschließend die einzelnen Fraktionen, die bei der Korngrößenanalyse der BfG Koblenz angefallen waren, auf ihren HCB-Gehalt untersucht. Die Ergebnisse dieser analytischen Untersuchungen zeigt Tabelle 3.3.

Wie man an den Daten erkennen kann, wurden in jeder Schicht die höchsten HCB-Gehalte tatsächlich in der $< 20 \mu\text{m}$ -Fraktion gefunden, d.h. die zuvor getroffenen Vermutungen über den Zusammenhang zwischen dem Anteil der $20 \mu\text{m}$ -Fraktion und dem HCB-Gehalt der Gesamtprobe werden durch die analytischen Untersuchungen bestätigt. Auffällig ist allerdings, dass in der obersten Schicht für die Korngrößenfraktionen $20 - 60 \mu\text{m}$ und $60 - 200 \mu\text{m}$ deutlich höhere HCB-Gehalte gefunden wurden als in der mittleren und unteren Schicht. Eine Erklärung für diesen Sachverhalt kann derzeit nicht gegeben werden.

Tabelle 3.3: HCB-Gehalt in $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS in den einzelnen Korngrößenfraktionierung der drei Schichten aus dem Klassierungsexperiment (Sediment aus dem Rhein bei Gamsheim)

	obere Schicht	mittlere Schicht	untere Schicht
Fraktion $60 - 200 \mu\text{m}$	130	46	14
Fraktion $20 - 60 \mu\text{m}$	760	45	21
Fraktion $< 20 \mu\text{m}$	760	770	730

Berechnet man aus den Zahlenwerten in Tabelle 3.3 den Mittelwert über alle neun Einzelproben, so ergibt sich eine HCB-Konzentration von $364 \mu\text{g}/\text{kg}$. Der Mittelwert aller Proben aus dem Klassierungsexperiment betrug $328 \mu\text{g}/\text{kg}$, der Wert für die Originalprobe $360 \mu\text{g}/\text{kg}$, sodass die Werte insgesamt konsistent sind.

Fazit: Aufgrund der Bindungsform bzw. aufgrund der Eigenschaften des HCB-Trägers kommt es im Experiment zu einer deutlichen Anreicherung von HCB in den oberen Sedimentschichten.

3.2.5 *Versuche zur Elution des HCB*

Fragestellung: Liegt in den Sedimenten und Schwebstoffen HCB in reiner Form vor?

In Arbeiten holländischer Kollegen, in denen ebenfalls versucht wurde, die Ursachen der beobachteten Inhomogenitäten bei der Bestimmung von HCB in Schwebstoffen und Sedimenten zu ergründen, wurde das Vorliegen von reinem Hexachlorbenzol als möglichen Grund für die ungleichmäßige Verteilung der HCB-Belastung diskutiert [12,13]. Um auch diese, nach aktueller Einschätzung sehr unwahrscheinliche Begründung näher zu beleuchten, wurden Versuche zur Elution des HCB aus dem belasteten Material durchgeführt. Trotz seiner geringen Wasserlöslichkeit sollte sich reines HCB relativ rasch durch reines Wasser von dem Feststoff eluieren lassen, was dann zu einer Reduzierung der Belastung des Feststoffs mit HCB führen sollte.

Für die Versuche wurde Material aus einem Sedimentbohrkern, der bei Weisweil aus dem Rhein entnommen wurde, herangezogen, das sich durch einen sehr hohen HCB-Gehalt auszeichnet. Diese Probe wurde zum einen direkt auf HCB, Pentachlorbenzol und polychlorierte Biphenyle analysiert (Originalprobe). Daneben wurde sie in einer Achatmühle für ca. 30 Sekunden aufgemahlen, um möglicherweise vorhandene Überzüge über dem reinen Hexachlorbenzol zu entfernen. Auch die aufgemahlene Probe wurde auf die genannten Parameter analysiert. Anschließend wurden beide Proben dem in Kapitel 2.2.4 beschriebenen Elutionsversuch unterzogen. Nach Beendigung des Elutionsversuchs wurden beide Materialien gefriergetrocknet und ebenfalls auf HCB, Pentachlorbenzol und polychlorierte Biphenyle analysiert. Alle Analysen wurden dreifach durchgeführt, d.h. es wurden jeweils aus dem trockenen Material drei Teilproben entnommen und separat analysiert. Die bei diesen Untersuchungen für HCB erhaltenen Ergebnisse sind in Bild 3.28 dargestellt. Bild 3.29 fasst die Mittelwerte der drei Einzelbestimmungen noch einmal zusammen. Die Ergebnisse für alle untersuchten Parameter sind im Anhang 6.5 zusammengestellt.

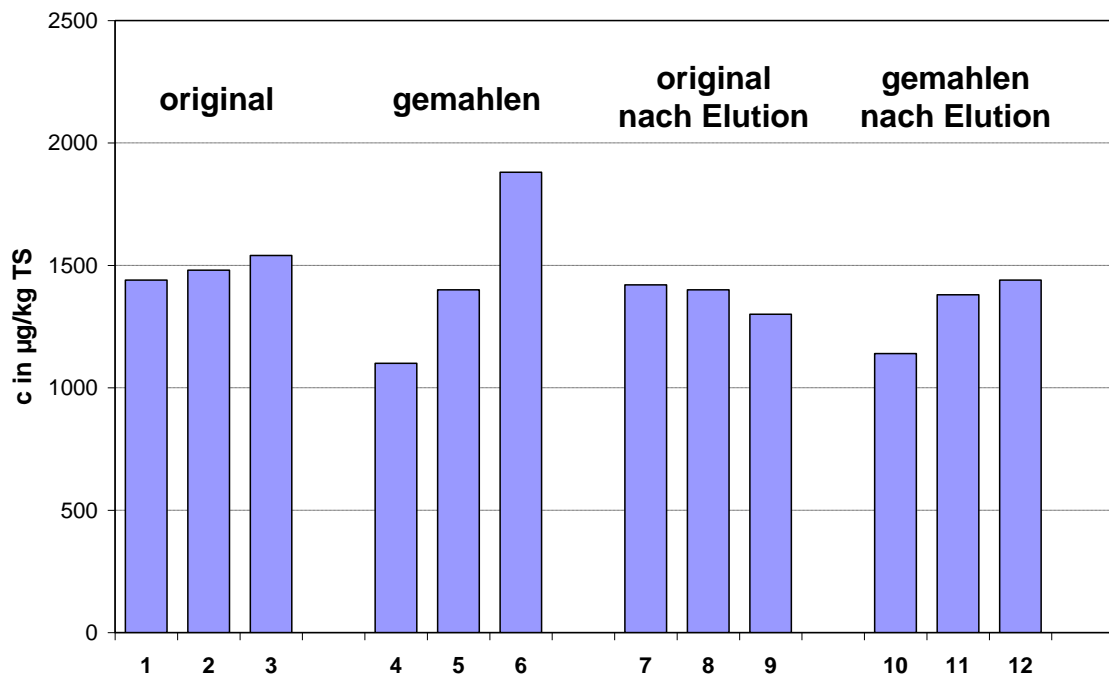


Bild 3.28: HCB-Gehalte für einen Sedimentkern vor und nach dem Elutionsversuch (Messwerte der Einzelbestimmungen)

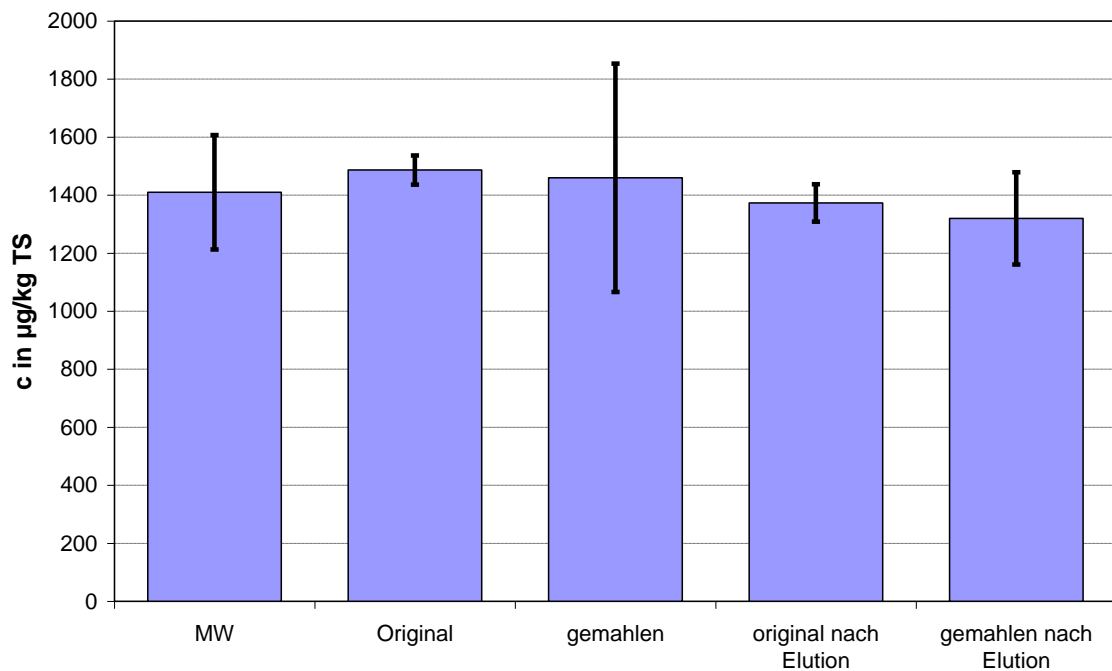


Bild 3.29: HCB-Gehalte für einen Sedimentkern vor und nach dem Elutionsversuch (Mittelwerte)

Man erkennt, dass sich weder durch das Aufmahlen der Originalprobe noch durch die Elution eine Veränderung in den HCB-Gehalten ergeben hat. Dies zeigt, dass das HCB in den untersuchten Feststoffproben nicht in einer Form vorliegt, die ein einfaches Auswaschen

ermöglichen würde. Auch durch das Aufmahlen der Partikel, durch welches mögliche schützende Überzüge entfernt oder zerstört werden würden, kommt es zu keiner signifikanten Veränderungen in den HCB-Gehalten nach dem Elutionsversuch. Aufgrund der Ergebnisse dieser Versuche kann das Vorliegen von freiem Hexachlorbenzol in den untersuchten Feststoffen nahezu sicher ausgeschlossen werden.

Ein vergleichbares Ergebnis wie für HCB wurde auch für die anderen untersuchten Verbindungen erhalten, wie Bild 3.30 am Beispiel des PCB153 zeigt.

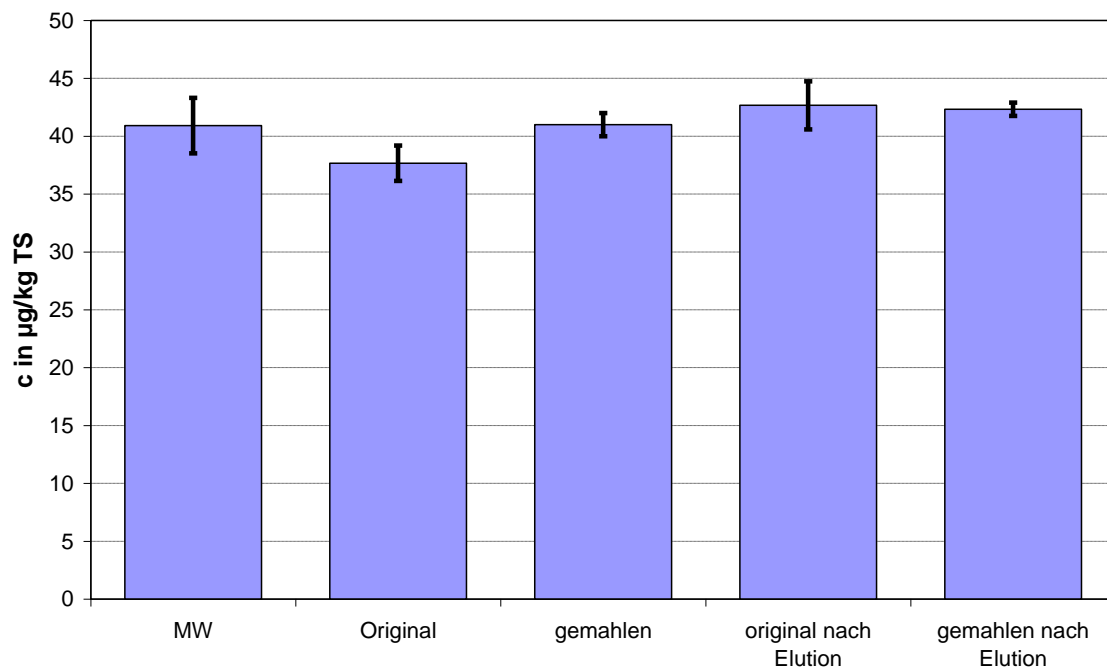


Bild 3.30: Gehalte an PCB153 für einen Sedimentkern von und nach dem Elutionsversuch (Mittelwerte)

Fazit: Das Vorliegen von freiem Hexachlorbenzol in den Sedimenten und Schwebstoffen kann nahezu sicher ausgeschlossen werden.

4 Zusammenfassung

Ziel des Projektes „Ermittlung von HCB-Quellen am Oberrhein“ war es die Ursachen der immer noch sehr hohen Belastungen der Sedimente und Schwebstoffe mit Hexachlorbenzol (HCB) im Oberrhein aufzuklären. Hierzu wurden zwei Lösungsansätze verfolgt: Zum einen wurde versucht durch Auswertung von Daten aus zurückliegenden bzw. laufenden Messprogrammen, die durch zusätzlichen Messungen im Rahmen des Projekts ergänzt wurden, Hinweise auf aktuelle Quellen, aus denen HCB noch heute in den Oberrhein eingeleitet wird, zu erhalten. Daneben wurden aber auch methodische Untersuchungen durchgeführt, um die Homogenität des Probenmaterials und damit die Repräsentativität von Einzelmessungen besser beurteilen zu können.

Die Ergebnisse der Auswertung von Sediment- und Schwebstoffuntersuchungen im Oberrhein lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Die sehr hohe Belastung älterer Sedimente durch HCB aufgrund historischer Einträge erschwert die Detektion aktueller Quellen außerordentlich stark.
- Wesentliche Verbesserungen in der Belastung der Sedimente im Oberrhein durch HCB konnten in den letzten Jahren nicht beobachtet werden. Dieser Umstand ist vor allem deshalb erstaunlich, da keine aktuellen Einträge bekannt sind. Auch in Schwebstoffproben aus BISAM und Schwebstofffallen werden vereinzelt außerordentlich stark erhöhte HCB-Gehalte vorgefunden.
- Die Ursache für die Konzentrationserhöhungen an HCB, die für aktuelle Schwebstoffproben aus dem Oberrhein zwischen Weil und Marckolsheim zeitweise beobachtet werden, sowie für die hohen „Ausreißer“-Werte, die in einzelnen Proben gemessen werden, sind immer noch unklar. Aufgrund der derzeitigen Datenlage kann nicht unterschieden werden zwischen hoch belasteten Altsedimenten und einer aktuellen Einleitung als Ursache.
- Aufgrund der vorliegenden Immissionsdaten kann ein aktueller Eintrag an HCB in den Oberrhein nicht sicher ausgeschlossen werden. Zwar liegen keine gesicherten Erkenntnisse über einen solchen Eintrag vor, jedoch findet der wesentliche Konzentrationsanstieg auf der Strecke zwischen Kembs bis Marckolsheim statt. Größere Sedimentdepots sind dort bislang nicht bekannt sodass eine Remobilisierung aus Altsedimenten aus diesem Bereich als mögliche Ursachen nicht sehr wahrscheinlich erscheint. Allerdings scheinen zusätzliche Untersuchungen zu dieser Fragestellung angebracht.
- Die Repräsentativität von Schwebstoffbeprobungen mittels BISAM und Schwebstofffallen zur Bilanzierung (Frachtberechnung) ist äußerst fraglich. Es kann nach den vorliegenden Ergebnissen nicht von repräsentativen Monatsmischproben ausgegangen werden.

Aus den im Labor durchgeführten methodischen Untersuchungen lassen sich die folgenden Schlussfolgerungen ziehen:

- HCB liegt in den Sedimenten des Oberrheins extrem inhomogen verteilt vor.
- Vor diesem Hintergrund muss – was sich bereits aus der zuvor beschriebenen Auswertung aktueller Daten zur HCB-Belastung von Schwebstoffen und Sedimenten im Oberrhein angedeutet hat – auch die Repräsentativität von entnommenen Sediment-Einzelproben in Frage gestellt werden. Die repräsentative Erfassung des durchschnittlichen Belastungsniveaus der Sedimente durch HCB ist nur mit äußerst hohem Aufwand bei Probennahme (repräsentative Probennahme) und Probenaufbereitung (große Mengen müssen getrocknet werden) möglich.
- Gefriergetrocknete Proben sind homogen, d.h. Schwebstoff- und Sedimentproben, die zunächst gefriergetrocknet und dann mechanisch (durch Rühren oder durch Siebung über ein grobes Sieb) homogenisiert wurden, zeigen bezüglich der HCB-Belastung eine homogene Verteilung.
- Ein einheitlicher und eindeutiger Zusammenhang zwischen Korngröße und HCB-Gehalt lässt sich nicht herstellen. Die These, dass HCB bevorzugt an größeren Partikeln gebunden ist, konnte nicht bestätigt werden. Vielmehr werden häufig die höchsten Gehalte in der Fraktion $< 20 \mu\text{m}$ gefunden. Allerdings ist hierbei zu beachten, dass durch die Siebung Aggregate möglicherweise mechanisch zerstört werden.
- Klassierungsexperimente bzw. Sedimentationsversuche ergeben einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Schichthöhe und HCB-Gehalt. In allen Proben ist eine ausgeprägte Konzentrationsabnahme von der oberen zur unteren Schicht feststellbar. Mikroskopische Untersuchungen ergaben für die oberste Schicht einen hohen Anteil an feinem Material aber auch Hinweise auf flockige Bestandteile. Eine Korngrößenanalyse bestätigte die Aussage, dass sich in den obersten Schicht des Klassierungsexperiments überwiegend feine Bestandteile ($< 20 \mu\text{m}$ Korndurchmesser) wieder finden. Die Feinkornfraktion $< 20 \mu\text{m}$ war durchweg die am höchsten belastete Kornfraktion und wies zwischen den Schichten kaum Konzentrationsunterschiede auf. Dagegen waren die übrigen Kornfraktionen in der obersten Schicht signifikant höher mit HCB belastet als in den darunter liegenden Schichten.
- Versuche zur Elution von HCB aus hoch belasteten Sedimenten führten zu keiner nachweisbaren Verringerung der HCB-Gehalte, sodass das Vorliegen von freien oder ummantelten Hexachlorbenzol-Kristallen weitgehend ausgeschlossen werden kann.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass durch das Projekt die Ursache der nach wie vor hohen HCB-Gehalte in den Sedimenten des Oberrheins, die zeitweise auch in Schwebstoffen vorgefunden werden, nicht aufgeklärt werden konnte. Jedoch wurden wichtige Erkenntnisse zur Repräsentativität von Einzelproben und Einzelergebnissen gewonnen. Diese sind bei zukünftigen Untersuchungen von Schwebstoffen und Sedimenten zu berücksichtigen.

Darüber hinaus lieferte das Projekt wertvolle Erkenntnisse hinsichtlich möglicher Ansatzpunkte für weitere Untersuchungen, die zur Bestimmung der HCB-Bindungsverhältnisse bzw. zur Klärung der diesbezüglich am Oberrhein vorzufindenden Anomalien unbedingt weiter erforderlich sind. Möglicherweise lässt sich die im Experiment gefundene Fraktionierungsmethode von HCB durch Sedimentation zu einer Behandlungstechnik HCB-kontaminierter Sedimente weiter entwickeln.

5 Literatur

- [1] Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (Wasserrahmenrichtlinie). Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft L327/1-72 (2000).
- [2] Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR): unveröffentlichte Daten, 2006.
- [3] Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA): Fließgewässer der Bundesrepublik Deutschland, Schwebstoffuntersuchungen - Bestandsaufnahme Stand 1996. Empfehlungen. Reihe: Oberirdische Gewässer: Empfehlungen. Kulturbuchverlag Berlin 1999.
- [4] H.-J. Brauch, M. Lucas, F. Sacher: Untersuchungen zum Vorkommen von Xenobiotika in Schwebstoffen und Sedimenten Baden-Württembergs. Schriftenreihe „Oberirdische Gewässer, Gewässerökologie“ der LfU Baden-Württemberg **67**, Karlsruhe 2001.
- [5] Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung: DIN 38414, Teil 22: Bestimmung des Gefriertrockenrückstandes und Herstellung der Gefriertrockenmasse eines Schlammes (S22), 2000.
- [6] Bundesanstalt für Gewässerkunde: Vorschlag zur Abtrennung der „< 20 µm-Fraktion“, Koblenz 1986.
- [7] Normenausschuss Wasserwesen (NAW): DIN V 19736: Bodenbeschaffenheit – Ableitung von Konzentrationen organischer Stoffe im Bodenwasser, 1998.
- [8] Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung: EN 1484: Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC), deutsche Fassung 1997.
- [9] Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW): unveröffentlichte Daten, Karlsruhe 2006.
- [10] Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG): unveröffentlichte Daten, Koblenz 2006.
- [11] Service de la Navigation (SNS): unveröffentlichte Daten, Strasbourg 2006.
- [12] F. Smedes, K. Groen, W. Riesenkamp; J. F. Bakker: Monitoring hexachloorbenzeen in het Zeehavenkanaal Delfzijl – Vergelijking van homogenisatie technieken. Werkdocument RIKZ/IT-97.607x des Rijksinstituut voor Kust en Zee/RIKZ, 1997.
- [13] M. Eggens: Monitoring HCB-gehalten in het sediment en zwevend materiaal van het Zeehavenkanaal te Delfzijl (1996-2001). Bericht des Rijksinstituut voor Kust en Zee/RIKZ, 2002.

6 Anhang

6.1 Gehalte an HCB, Pentachlorbenzol und verschiedenen PCB in Teilproben von Sedimentproben aus dem Rhein bei Gamsheim, Weisweil und Iffezheim (Entnahme: 20.04.2005)

Sedimentprobe Rhein bei Gamsheim (20.04.2005)

c in µg/kg TS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	MW	STAB	A	B	C	MW	STAB
HCB	46	240	550	550	110	93	510	370	48	280	218	356	341	382	360	20,7
Pentachlorbenzol	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	-	< 2	< 2	< 2	< 2	-
PCB28	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	-	< 2	< 2	< 2	< 2	-
PCB52	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	-	< 2	< 2	< 2	< 2	-
PCB101	2,1	1,9	2,2	2,1	2,7	2,5	2,8	2,1	2,6	2,3	0,3	1,6	1,5	1,6	1,6	0,1
PCB118	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	-	< 2	< 2	< 2	< 2	-
PCB138	3,8	3,6	3,5	4,1	4,8	5,8	4,9	3,6	5,1	4,4	0,8	3,4	3,4	5,4	4,1	1,2
PCB153	4,0	3,8	3,6	4,9	5,3	5,8	5,6	3,9	5,2	4,7	0,9	3,4	3,3	4,9	3,9	0,9
PCB180	3,1	2,4	2,8	3,6	3,7	4,0	3,6	2,6	3,2	3,2	0,5	2,4	2,1	2,4	2,3	0,2

Sedimentprobe Rhein bei Weisweil (20.04.2005)

c in µg/kg TS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	MW	STAB	A	B	C	MW	STAB
HCB	210	230	100	450	370	530	200	740	170	333	207	460	461	454	458	3,8
Pentachlorbenzol	14	13	15	15	11	14	19	17	16	14,9	2,3	13	14	14	13,7	0,6
PCB28	3,4	3,3	3,3	5,1	3,4	3,2	5,0	3,9	4,5	3,9	0,8	3,2	4,0	3,8	3,7	0,4
PCB52	2,6	2,9	3,6	4,1	2,5	2,7	8,5	4,8	4,7	4,0	1,9	4,4	3,8	3,9	4,0	0,3
PCB101	4,4	4,2	4,4	5,6	3,7	4,0	8,3	4,4	5,4	4,9	1,4	4,2	4,6	5,0	4,6	0,4
PCB118	2,2	2,3	2,5	2,8	1,9	2,0	5,9	3,4	3,4	2,9	1,2	3,5	3	3,1	3,2	0,3
PCB138	10	9,6	11	12	8,1	8,4	19	9,6	10	10,9	3,3	11	11	12	11,3	0,6
PCB153	12	11	12	13	9,3	9,7	19	12	11	12,1	2,8	13	11	12	12,0	1,0
PCB180	10	8,7	10	11	7,8	8,1	12	7,5	7,6	9,2	1,6	9,5	9,8	10	9,8	0,3

Sedimentprobe Rhein bei Iffezheim (20.04.2005)

c in µg/kg TS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	MW	STAB	A	B	C	MW	STAB
HCB	25	99	270	180	180	18	94	540	16	158	168	133	133	140	135	4,0
Pentachlorbenzol	2,0	2,1	2,1	2,2	2,6	2,2	2,0	16	2,1	3,7	4,6	2,9	2,8	2,8	2,8	0,1
PCB28	2,5	2,8	2,5	3,2	3,1	2,4	2,6	2,7	3,6	2,8	0,4	2,3	2,0	2,4	2,2	0,2
PCB52	2,8	3,3	2,5	2,7	2,9	2,4	2,7	3,0	4,4	3,0	0,6	2,6	2,2	2,5	2,4	0,2
PCB101	3,2	3,7	3,0	3,5	3,3	3,2	3,8	3,3	5,6	3,6	0,8	2,8	2,8	2,7	2,8	0,1
PCB118	2,0	2,2	2,0	1,8	2,0	1,9	2,2	2,0	3,7	2,2	0,6	2,1	2,1	1,7	2,0	0,2
PCB138	6,3	6,8	5,3	5,5	5,4	5,6	6,6	5,6	7,7	6,1	0,8	5,5	5,3	5,4	5,4	0,1
PCB153	6,1	6,8	5,2	5,4	5,6	5,7	6,6	6,2	7,5	6,1	0,7	5,2	5,3	5,6	5,4	0,2
PCB180	3,6	4,0	3,3	3,3	3,3	3,4	4,5	3,1	3,7	3,6	0,4	3,2	3,0	3,6	3,3	0,3

6.2 Gehalte an HCB, Pentachlorbenzol und verschiedenen PCB in Teilproben von gefriergetrockneten Proben aus Sedimentationsbecken in Karlsruhe und Iffezheim

Sedimentprobe aus LfU-Sedimentationsbecken an der Messstelle Karlsruhe (23.01.04-24.02.04)

c in µg/kg TS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	MW	STABW
HCB	200	200	200	200	190	210	210	210	220	200	204	8,4
Pentachlorbenzol	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	-
PCB28	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	-
PCB52	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	-
PCB101	2,7	3,5	2,9	3,4	2,8	3,3	2,9	2,9	3,0	3,0	3,0	0,3
PCB118	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	-
PCB138	5,7	7,3	6,6	6,6	5,4	6,1	5,8	5,7	5,9	6,4	6,2	0,6
PCB153	5,4	6,8	6,0	6,1	5,2	5,7	5,5	5,3	5,4	5,7	5,7	0,5
PCB180	3,3	4,0	3,6	3,4	2,9	3,0	2,9	3,0	3,0	3,1	3,2	0,4

Sedimentprobe aus LfU-Sedimentationsbecken an der Messstelle Iffezheim (22.01.04-25.02.04)

c in µg/kg TS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	MW	STABW
HCB	65	63	63	60	64	61	65	62	62	64	62,9	1,7
Pentachlorbenzol	2,2	2,1	2,2	2,2	2,3	2,2	2,3	3,3	2,2	2,2	2,3	0,3
PCB28	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	-
PCB52	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	-
PCB101	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	-
PCB118	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	-
PCB138	4,6	4,2	4,9	4,1	5,6	5,0	4,5	5,1	4,4	4,8	4,7	0,5
PCB153	4,4	4,0	4,8	3,9	4,1	5,1	4,5	4,5	4,5	4,7	4,5	0,4
PCB180	2,7	3,0	2,9	2,5	2,6	3,3	2,8	2,9	2,9	2,7	2,8	0,2

Sedimentprobe aus LfU-Sedimentationsbecken an der Messstelle Iffezheim (25.02.04-30.03.04)

c in µg/kg TS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	MW	STABW
HCB	150	140	150	150	150	150	150	150	160	150	150	4,7
Pentachlorbenzol	2,4	2,4	2,6	2,3	2,8	2,2	2,4	2,3	5,1	2,3	2,7	0,9
PCB28	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	-
PCB52	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	-
PCB101	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	-
PCB118	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	-
PCB138	7,9	4,6	5,0	5,1	5,6	5,3	5,3	6,6	5,6	5,2	5,6	1,0
PCB153	7,6	4,6	4,9	5,0	5,6	5,3	5,1	6,1	5,5	5,0	5,5	0,9
PCB180	5,2	3,1	3,1	3,3	3,7	3,3	3,2	4,3	3,7	3,1	3,6	0,7

6.3 Verteilung der Gehalte an HCB, Pentachlorbenzol und verschiedenen PCB auf unterschiedliche Korngrößenfraktionen

Einleitung Rhenalu (02.12.2004)

	Gesamtprobe ($< 600 \mu\text{m}$)	$d > 2 \text{ mm}$	$2 \text{ mm} > d > 600 \mu\text{m}$	$600 \mu\text{m} > d > 200 \mu\text{m}$	$200 \mu\text{m} > d > 60 \mu\text{m}$	$60 \mu\text{m} > d > 20 \mu\text{m}$	$d < 20 \mu\text{m}$
KGV (%)		0,4	0,6	0,5	67,6	16,4	14,5
TOC (%)	6,4	*	*	*	4,7	3,8	5,4
HCB ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	16	*	< 2	< 2	12	12	8,5
Pentachlorbenzol ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	< 2	*	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
PCB28 ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	< 2	*	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
PCB52 ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	< 2	*	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
PCB101 ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	< 2	*	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
PCB118 ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	< 2	*	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
PCB138 ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	2,7	*	< 2	< 2	2,3	2,9	4,1
PCB153 ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	2,5	*	< 2	< 2	2,4	2,7	3,8
PCB180 ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	2,0	*	< 2	< 2	1,7	2,2	3,5

Yachthafen Burkheim (02.12.2004)

	Gesamtprobe ($< 600 \mu\text{m}$)	$d > 2 \text{ mm}$	$2 \text{ mm} > d > 600 \mu\text{m}$	$600 \mu\text{m} > d > 200 \mu\text{m}$	$200 \mu\text{m} > d > 60 \mu\text{m}$	$60 \mu\text{m} > d > 20 \mu\text{m}$	$d < 20 \mu\text{m}$
KGV (%)		1,4	0,1	0,2	45,1	27,9	25,3
TOC (%)	1,9	*	2,5	13	0,9	0,4	1,6
HCB ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	42	*	< 2	20	40	35	61
Pentachlorbenzol ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	< 2	*	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
PCB28 ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	< 2	*	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
PCB52 ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	< 2	*	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
PCB101 ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	< 2	*	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
PCB118 ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	< 2	*	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
PCB138 ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	2,2	*	< 2	2,6	1,8	2,4	2,9
PCB153 ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	2,3	*	< 2	2,6	1,9	2,1	2,7
PCB180 ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	2	*	< 2	< 2	1,7	2,2	3,5

Iffezheim (22.01.-25.02.2004)

	Gesamtprobe ($< 600 \mu\text{m}$)	$600 \mu\text{m} > d > 200 \mu\text{m}$	$200 \mu\text{m} > d > 60 \mu\text{m}$	$60 \mu\text{m} > d > 20 \mu\text{m}$	$d < 20 \mu\text{m}$	berechneter Mittelwert
KGV (%)	-	0,1	45,7	38,3	15,9	-
HCB ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	63	37	77	49	86	68
Pentachlorbenzol ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	2,3	< 10	2,5	< 2	< 2	< 2
PCB28 ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	< 2	< 10	< 2	< 2	< 2	< 2
PCB52 ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	< 2	< 10	< 2	< 2	< 2	< 2
PCB101 ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	3,0	< 10	3,5	2,4	4,7	3,3
PCB118 ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	< 2	< 10	< 2	< 2	2,1	< 2
PCB138 ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	4,7	< 10	5,8	4,2	7,4	5,4
PCB153 ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	4,5	< 10	5,6	4,0	7,2	5,2
PCB180 ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	2,8	< 10	3,7	3,0	4,9	3,6

Iffezheim (25.02.-30.03.2004)

	Gesamtprobe ($< 600 \mu\text{m}$)	$600 \mu\text{m} > d > 200 \mu\text{m}$	$200 \mu\text{m} > d > 60 \mu\text{m}$	$60 \mu\text{m} > d > 20 \mu\text{m}$	$d < 20 \mu\text{m}$	berechneter Mittelwert
KGV (%)	-	0,1	30,7	45,2	24,0	-
HCB ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	150	300	140	100	190	134
Pentachlorbenzol ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	2,7	< 10	2,5	1,5	1,9	1,9
PCB28 ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	< 2	< 10	< 2	< 2	< 2	< 2
PCB52 ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	< 2	< 10	< 2	< 2	< 2	< 2
PCB101 ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	< 2	< 10	5,5	3,2	5,7	4,5
PCB118 ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	< 2	< 10	2,2	1,6	2,8	2,1
PCB138 ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	5,6	< 10	7,7	5,0	9,3	6,9
PCB153 ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	5,5	< 10	7,4	4,7	8,8	6,5
PCB180 ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	3,6	< 10	5,0	3,3	5,9	4,4

...

Sedimentprobe unterhalb Strassburg (08.12.2004)

	Gesamtprobe ($< 600 \mu\text{m}$)	$600 \mu\text{m} > d >$ $200 \mu\text{m}$	$200 \mu\text{m} > d >$ $60 \mu\text{m}$	$60 \mu\text{m} > d >$ $20 \mu\text{m}$	$d < 20 \mu\text{m}$	berechneter Mittelwert
KGV (%)	-	0,1	67,0	18,6	14,3	-
HCB ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)	200	49	160	180	350	191
Pentachlorbenzol ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)	2,5	< 5	2,4	1,9	2,7	2,3
PCB28 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)	< 2	< 5	< 2	< 2	< 2	< 2
PCB52 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)	< 2	< 5	< 2	< 2	< 2	< 2
PCB101 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)	2,0	< 5	3,0	3,9	6,7	3,7
PCB118 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)	< 2	< 5	< 2	< 2	< 2	< 2
PCB138 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)	4,3	< 5	5,4	5,3	10,2	6,1
PCB153 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)	4,5	< 5	5,1	5,6	9,7	5,8
PCB180 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)	2,9	< 5	3,5	4,2	6,8	4,1

Sedimentprobe Stauhaltung Weisweil (08.12.2004)

	Gesamtprobe ($< 600 \mu\text{m}$)	$600 \mu\text{m} > d >$ $200 \mu\text{m}$	$200 \mu\text{m} > d >$ $60 \mu\text{m}$	$60 \mu\text{m} > d >$ $20 \mu\text{m}$	$d < 20 \mu\text{m}$	berechneter Mittelwert
KGV (%)	-	0,1	54,8	25,3	19,8	-
HCB ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)	320	120	220	280	520	294
Pentachlorbenzol ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)	3,6	10	2,5	2,1	3,6	2,6
PCB28 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)	< 2	< 5	< 2	< 2	< 2	< 2
PCB52 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)	2,4	< 5	< 2	< 2	< 2	< 2
PCB101 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)	4,3	< 5	2,1	2,1	4,3	2,5
PCB118 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)	4,1	< 5	1,2	< 2	2,0	< 2
PCB138 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)	6,1	< 5	4,6	2,8	6,0	4,4
PCB153 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)	5,1	< 5	4,3	2,7	6,1	4,2
PCB180 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)	< 2	< 5	3,2	1,9	4,1	3,0

Gambsheim (20.04.2005)

	Gesamtprobe ($< 600 \mu\text{m}$)	$600 \mu\text{m} > d >$ $200 \mu\text{m}$	$200 \mu\text{m} > d >$ $60 \mu\text{m}$	$60 \mu\text{m} > d >$ $20 \mu\text{m}$	$d < 20 \mu\text{m}$	berechneter Mittelwert
KGV (%)	-	0,7	59,2	24,9	15,2	-
HCB ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)	360	450	200	260	930	328
Pentachlorbenzol ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)	< 2	7,0	< 2	5,6	7,8	2,6
PCB28 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)	< 2	3,7	< 2	< 2	2,6	< 2
PCB52 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)	< 2	4,0	< 2	< 2	4,8	< 2
PCB101 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)	< 2	5,1	< 2	< 2	5,5	< 2
PCB118 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)	< 2	8,3	< 2	< 2	6,3	< 2
PCB138 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)	4,1	8,5	2,6	3,8	14	4,7
PCB153 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)	3,9	9,8	2,8	3,9	16	5,1
PCB180 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)	2,3	6,9	< 2	2,3	8,6	1,9

6.4 Verteilung der Gehalte an HCB, Pentachlorbenzol und verschiedenen PCB auf unterschiedliche Fraktionen aus dem Klassierungsexperiment

Sedimentprobe Rhein bei Gamsheim (20.04.2005)

c in µg/kg TS	oben																	unten
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
HCB	760	740	780	510	500	580	380	350	370	440	440	400	240	260	250	210	220	240
Pentachlorbenzol	7,2	7,8	11	27	6,8	7,8	2,8	2,8	3,3	2,2	2,1	2,1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
PCB28	3,4	1,2	2,1	<1	2,3	7,6	<1	<1	2,9	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
PCB52	3,6	1,5	2,7	3,9	5,9	6,9	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
PCB101	5,4	3,4	4,7	8,8	31	6,0	2,3	1,5	5,4	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
PCB118	4,9	2,3	4,0	8,8	11	4,1	<1	<1	2,9	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
PCB138	9,4	5,9	11	15	71	9,6	5,9	3,3	14	1,9	1,7	3,6	<1	<1	<1	<1	<1	<1
PCB153	9,8	5,8	11	13	73	9,5	6,0	3,6	14	2,1	1,9	3,8	<1	<1	<1	<1	<1	<1
PCB180	6,3	3,3	8,8	6,9	51	7,0	3,9	1,8	9,7	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

Sedimentprobe Rhein bei Weisweil (20.04.2005)

c in µg/kg TS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
HCB	874	873	862	879	875	877	585	669	721	407	425	435	261	268	261	205	189	201
Pentachlorbenzol	31	31	29	31	32	31	24	24	24	13	16	13	8,5	8,5	8,5	6,5	6,5	4,8
PCB28	6,8	5,8	6,3	5,6	6,8	5,7	5,0	4,2	4,4	2,4	2,5	3,1	<1	2,0	3,0	<1	<1	<1
PCB52	6,8	6,7	6,4	6,5	6,4	6,2	4,6	4,6	4,6	2,1	2,6	2,6	<1	<1	<1	<1	<1	<1
PCB101	8,1	8,0	8,1	7,4	7,8	7,7	6,4	6,5	6,2	3,5	4,2	5,3	2,0	2,1	2,1	1,8	<1	<1
PCB118	4,5	4,0	4,2	3,6	4,0	3,9	3,2	3,5	3,2	1,6	2,0	2,3	<1	<1	<1	<1	<1	<1
PCB138	15	15	15	13	14	14	12	12	11	6,3	7,6	10	3,9	4,4	3,7	3,0	2,3	3,5
PCB153	17	16	16	15	15	16	13	13	12	7,4	8,8	11	4,7	5,2	4,7	3,7	3,4	2,6
PCB180	13	13	12	11	11	12	9,6	9,1	9,1	5,7	5,9	8,4	3,3	3,8	3,3	2,3	3,7	2,1
TOC in %		3,4			3,6			2,7			0,9			0,5			0,3	

Sedimentprobe Rhein bei Iffezheim (20.04.2005)

c in µg/kg TS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
HCB	129	134	131	124	120	120	99	96	101	82	84	83	55	53	52	40	41	40
Pentachlorbenzol	4,5	9,0	4,9	4,5	3,7	4,5	3,8	3,9	3,9	3,2	3,3	3,0	2,2	2,5	2,1	1,7	1,6	1,7
PCB28	4,0	6,3	4,2	3,5	3,5	4,2	3,2	3,9	3,0	2,8	2,6	3,3	4,6	2,5	1,4	<1	1,1	4,0
PCB52	5,1	5,8	5,8	4,8	4,5	4,7	4,1	4,1	4,0	3,1	3,3	2,9	3,0	1,7	1,5	<1	<1	1,5
PCB101	4,6	4,6	4,3	3,4	4,6	3,9	3,1	3,2	3,2	2,6	2,7	3,1	2,2	1,8	1,6	<1	1,1	1,6
PCB118	3,2	3,4	3,5	2,5	2,8	2,6	2,4	2,4	2,2	1,8	1,9	2,4	1,2	1,1	1,1	<1	<1	<1
PCB138	7,7	7,9	8,6	7,2	8,0	7,3	7,8	6,2	6,7	5,2	5,7	5,7	3,5	3,6	3,6	2,4	2,6	2,5
PCB153	7,9	8,0	8,7	7,2	8,4	7,5	7,9	6,6	7,0	5,4	6,0	6,0	3,6	3,8	3,8	2,3	2,5	2,5
PCB180	4,3	4,3	5,1	3,9	4,4	3,8	5,5	3,3	3,9	2,9	3,2	3,1	1,6	2,1	2,0	1,0	1,2	1,2
TOC in %		5,1			5,2			4,1			2,9			1,2			0,3	

6.5 Gehalte an HCB, Pentachlorbenzol und verschiedenen PCB für einen Sedimentkern

Bohrkern Weisweil (Entnahme August 1998)

Konzentrationen in µg/kg TS	vor Elution						nach Elution					
	1	Original 2	3	4	aufgemahlen 5	6	7	Original 8	9	10	aufgemahlen 11	12
HCB	1440	1480	1540	1100	1400	1880	1420	1400	1300	1140	1380	1440
Pentachlorbenzol	250	240	250	230	240	250	220	220	220	220	220	230
PCB28	20	19	18	18	18	19	18	19	17	18	18	18
PCB52	23	24	22	22	23	24	23	23	23	21	24	23
PCB101	26	27	26	26	28	28	28	30	28	27	29	28
PCB118	18	18	18	18	19	18	19	20	19	19	19	19
PCB138	41	41	42	43	45	44	44	47	44	46	46	45
PCB153	36	38	39	40	42	41	42	45	41	42	43	42
PCB180	22	22	22	24	24	23	24	26	24	25	25	25