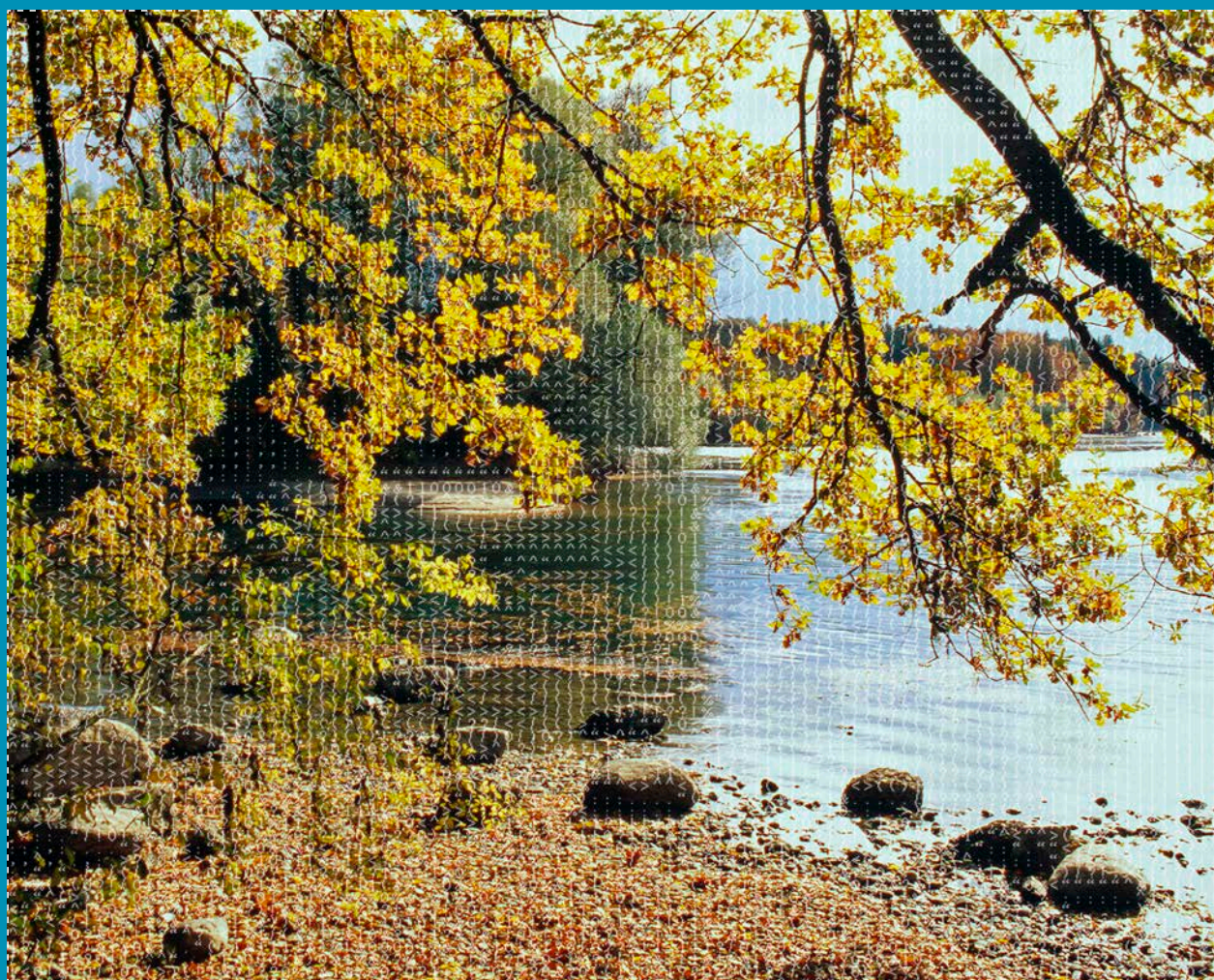


> Messung von PCB und Dioxinen in Fließgewässern

*Evaluation der Praxistauglichkeit von Sedimentanalysen und Messungen mittels
Passivsammlern in der Wasserphase zur Lokalisierung von Emissionsquellen*



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Bundesamt für Umwelt BAFU

> **Messung von PCB und Dioxinen in Fließgewässern**

*Evaluation der Praxistauglichkeit von Sedimentanalysen und Messungen mittels
Passivsammlern in der Wasserphase zur Lokalisierung von Emissionsquellen*

Impressum

Herausgeber

Bundesamt für Umwelt (BAFU)

Das BAFU ist ein Amt des Eidg. Departements für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK).

Autoren

Markus Zennegg, EMPA, Abt. Analytische Chemie, Dübendorf

Etiënne Vermeirssen, Eawag, Abt. Umweltchemie / Oekotoxizentrum
Eawag-EPFL, Dübendorf

Peter Schmid, EMPA, Abt. Analytische Chemie, Dübendorf

Begleitung

Loïc Constantin, Service de l'environnement, Section déchets et sites
pollués, Canton de Fribourg

Luiz Felipe De Alencastro, EPFL, IIE – Institut d'ingénierie de
l'environnement, Groupe CEL, Lausanne

Nicolas Estoppey, UNIL, Ecole des sciences criminelles; EPFL,
Laboratoire central environnemental

Elise Folly-Farine, Service de l'environnement, Section Protection des
eaux, Canton de Fribourg

Jacques Gerber, Office de l'environnement, Canton du Jura

Jean-Philippe Houriet, BAFU, Sektion Oberflächengewässer-Qualität

Marin Huser, Amt für Umweltschutz und Energie, Fachstelle

Oberflächengewässer, Liestal

Pius Niederhauser, AWEL, Sektion Oberflächengewässerschutz,
Kanton Zürich

Ueli Ochsenbein, Amt für Wasser und Abfall, Abteilung Gewässer- und
Bodenschutzlabor, Kanton Bern

Josef Tremp, BAFU, Sektion Industriechemikalien

Daniel Urfer, RWB Jura SA, Porrentruy

Christiane Wermeille, BAFU, Sektion Altlasten

Redaktionelle Bearbeitung BAFU

Andreas Buser, BAFU, Sektion Industriechemikalien

Zitierung

Zennegg M., Vermeirssen E., Schmid P. 2016: Messung von PCB und
Dioxinen in Fließgewässern. Evaluation der Praxistauglichkeit von
Sedimentanalysen und Messungen mittels Passivsammlern in der
Wasserphase zur Lokalisierung von Emissionsquellen. Bundesamt für
Umwelt, Bern. Umwelt-Wissen Nr. 1639: 54 S.

Gestaltung

Stefanie Studer, Künten

Bildnachweis

BAFU: Titelbild; übrige Fotos: Markus Zennegg, ausser wenn
anderweitig angegeben

PDF-Download

www.bafu.admin.ch/uw-1639-d

Eine gedruckte Fassung kann nicht bestellt werden.

> Inhalt

Abstracts	5	5 Methodenempfehlung	31
Vorwort	7	5.1 Probenahme aus Fließgewässern mittels	
Zusammenfassung	8	Passivsammlern	31
<hr/>		5.1.1 Sammlermaterial	31
1 Ausgangslage	11	5.1.2 Beladen der Passivsammler mit Performance	35
<hr/>		5.1.3 Einsammeln der exponierten PDMS-Sammler	38
2 Aufgabenstellung und Projektziele	12	5.1.4 Analytische Bestimmung von PCB	39
<hr/>		5.2 Probenahme von Sedimenten aus Fließgewässern	
3 Stoffeigenschaften und rechtliche		und Probenvorbereitung	41
 Rahmenbedingungen	13	5.2.1 Arbeitsschritte im Gewässer	42
3.1 Herkunft und Verwendung von Dioxinen und		5.2.2 Bestimmung des TOC-Gehaltes im Sediment	43
polychlorierten Biphenylen	13	5.2.3 Extraktion und Cleanup von Sedimentproben	44
3.2 Variabilität und Struktur	13	5.2.4 Säulenchromatographische Aufreinigung für	45
3.3 Umwelteigenschaften	15	die Bestimmung von PCB und Dioxine	
3.4 Reguliert unter dem Stockholmer Übereinkommen	17	<hr/>	
3.5 Regulierungen und Belastungstrends in der Schweiz	17	6 Schlussfolgerungen	46
<hr/>		Anhang	48
4 Methodische Grundlagen	18	Literatur	49
4.1 Sedimentuntersuchungen	18	Verzeichnisse	52
4.1.1 Eintrag von Umweltschadstoffen wie PCB und			
Dioxine in Gewässer und Sedimente	18		
4.1.2 Partikelgrösse und Sedimenttransport	19		
4.2 Beprobung von Sedimenten	20		
4.3 Passivsammler	23		
4.3.1 Historischer Hintergrund	23		
4.3.2 Verteilung von PCB zwischen Wasser und			
Passivsammler	23		
4.3.3 Kinetik der Aufnahme von PCB in			
Passivsammlern	25		
4.3.4 Effekte von Umweltfaktoren auf die Kinetik			
der passiven Probenahme	26		

> Abstracts

Elevated levels of polychlorinated biphenyls (PCBs) have been detected in some Swiss watercourses in the past. The emission sources responsible for the contamination were initially unknown. There was thus a need to evaluate an appropriate method to measure the concentrations of PCBs and dioxins in long flowing sections of watercourses. This report evaluates the practicality of using sediment analyses and passive samplers in the aqueous phase to localise sources of PCBs and dioxins. It concludes that PDMS passive samplers are well-suited to this purpose because they enable reproducible determination of mean concentrations in the water phase over a long period for a particular location of a watercourse and are simple to use. Sediment analysis, however, is less suitable because sediments are mobile and their composition can vary with time and space. The two methods are described in detail in the report.

In der Vergangenheit wurde in einzelnen Schweizer Fließgewässern eine erhöhte Belastung mit polychlorierten Biphenylen (PCB) festgestellt. Die dafür verantwortlichen Emissionsquellen waren zunächst unbekannt. Daraus ergab sich ein Bedarf für die Evaluation einer geeigneten Methode zur Messung der Konzentrationen von PCB und Dioxinen auf längeren Fließstrecken in Gewässern. In diesem Bericht wird die Praxistauglichkeit von Sedimentanalysen und Messungen mittels Passivsammlern in der Wasserphase zur Lokalisierung von PCB- und Dioxinquellen evaluiert. Es zeigte sich, dass sich PDMS-Passivsammler für diesen Zweck gut eignen, da sie an bestimmten Standorten in der Wasserphase eines Fließgewässers eine reproduzierbare Bestimmung einer mittleren Konzentration über einen längeren Zeitraum ermöglichen und einfach einzusetzen sind. Da Sedimente nicht standortgebunden sind und deren Zusammensetzung nach Ort und Zeit variiert, eignen sich Sedimentanalysen weniger. Die beiden Methoden werden im Bericht ausführlich beschrieben.

Ces dernières années, on a observé une contamination élevée de certains cours d'eau suisses par les polychlorobiphényles (PCB). Le fait que les sources d'émission n'aient pas immédiatement pu être établies a mis en évidence la nécessité de définir une méthode fiable permettant de mesurer les concentrations de PCB et de dioxines sur de longs tronçons. Le présent rapport évalue l'adéquation de l'analyse sédimentaire et de l'échantillonnage passif en milieu aqueux pour la détection des sources de PCB et de dioxines. L'expérience a montré que les capteurs passifs en PDMS sont particulièrement adaptés pour ce type d'analyses dans la mesure où ils sont simples à mettre en place et permettent de déterminer de manière fiable des concentrations moyennes sur une longue période, sur différents sites. Les analyses sédimentaires sont en revanche moins adaptées, les sédiments ne restant pas en place et leur composition variant selon le lieu et le moment considérés. Les deux méthodes sont décrites en détail dans le présent rapport.

Keywords:

polychlorinated biphenyls, PCBs, dioxins, PCDD/F, passive sampling, sediments, point sources, PCB contamination of water bodies, contaminated sites

Stichwörter:

polychlorierte Biphenyle, PCB, Dioxine, PCDD/F, Passivsammler, Sedimente, Punktquellen, PCB-Belastung von Gewässern, Altlasten

Mots-clés:

polychlorobiphényles, PCB, dioxines, PCDD/F, capteurs passifs, sédiments, sources ponctuelles, contamination des eaux par les PCB, sites contaminés

In passato si è constatato che alcuni corsi d'acqua svizzeri erano altamente contaminati da bifenili policlorurati (PCB). In un primo momento le fonti di emissione responsabili erano sconosciute, per cui si è reso necessario individuare un metodo adeguato per misurare le concentrazioni di PCB e di diossine su lunghi tratti di corsi d'acqua. Nel presente rapporto viene valutata l'idoneità pratica delle analisi dei sedimenti e delle misurazioni effettuate mediante campionatori passivi nella fase acquosa al fine di localizzare le fonti di PCB e di diossine. La conclusione è che i campionatori passivi PDMS, oltre a essere di facile impiego, sono adatti a questo scopo, dato che consentono una misurazione riproducibile di una concentrazione media su un lungo periodo in determinati punti di un corso d'acqua. Poiché i sedimenti sono mobili e la loro composizione varia a seconda dei luoghi e dei tempi, le loro analisi sono invece meno adatte. Il rapporto presenta una descrizione dettagliata di entrambi i metodi.

Parole chiave:

Parole chiave: bifenili policlorurati, PCB, diossine, PCDD/F, campionatori passivi, sedimenti, fonti puntuali, inquinamento da PCB delle acque, siti contaminati

> Vorwort

Polychlorierte Biphenyle (PCB) sind in der Umwelt langlebige Schadstoffe, die sich in der Nahrungskette anreichern können. Obwohl in der Schweiz seit fast dreissig Jahren ein Totalverbot gilt und der grösste Teil der einstmals in Verkehr gebrachten Menge von PCB entsorgt wurde, sind aus früheren Anwendungen in alten Elektroanlagen, Gebäuden, Farbanstrichen, Korrosionsschutzbeschichtungen und Altlasten auch heute noch schätzungsweise mehr als hundert Tonnen PCB vorhanden. Dank dem Verbot und den getroffenen Massnahmen zur Elimination von PCB hat die Belastung der Umwelt und des Menschen mit PCB in den letzten Jahrzehnten aber deutlich abgenommen. Dies zeigt sich beispielsweise anhand der Messreihen von PCB in Sedimentkernen von Schweizer Seen und in Muttermilch. Dennoch können PCB auch heute noch aus offenen Anwendungen und – in einzelnen Fällen – aus belasteten Standorten und Altlasten in die Umwelt freigesetzt werden.

Im Jahr 2007 wurden in Fischen aus der Saane im Kanton Freiburg stark erhöhte Gehalte an PCB gefunden. In einer Erhebung über die Belastung von Schweizer Gewässern mit PCB und Dioxinen zeigte sich hingegen, dass der Grossteil der Fische aus Schweizer Gewässern nicht übermässig belastet ist. Insbesondere ist die Belastung der in den Handel gelangenden Speisefische Egli (Flussbarsch) und Felchen aus Schweizer Mittellandseen unproblematisch. Im Verlauf der Untersuchungen wurden jedoch in Fischen aus weiteren Fließgewässern ebenfalls erhöhte PCB-Gehalte festgestellt. So wurden in Fischen aus der Birs im Abschnitt zwischen Choindez (Kanton Jura) und Münchenstein (Kanton Basel-Landschaft) stark erhöhte Konzentrationen gemessen. Im Gegensatz zur Situation in der Saane, wo die ehemalige Deponie «La Pila» als Kontaminationsquelle identifiziert worden war, war die PCB-Quelle im Bereich der Birs zunächst nicht bekannt.

Von den Kantonen, von Forschenden und vom BAFU wurde festgestellt, dass Bedarf für die Evaluation einer einfachen und zuverlässigen Methode zur Messung der Belastung von PCB und Dioxinen in Fließgewässern besteht, aber dass bislang keine in der Praxis bewährten Methoden zur Beprobung von Gewässersedimenten und zur Beprobung und Messung von PCB in Flusswasser existierten. Aus diesem Grund wurden im hier beschriebenen Projekt Methodenempfehlungen für Sedimentanalysen sowie für Messungen von PCB und Dioxinen in der Wasserphase mittels Passivsammlern erarbeitet und die Praktikabilität beider Methoden unter realen Bedingungen in Fließgewässern geprüft. Ziel war es, den kantonalen Fachstellen eine einfach einzusetzende und verlässliche Methode für die Identifikation von Punktquellen von PCB und Dioxinen zur Verfügung zu stellen. Die im vorliegenden Bericht vorgestellten Methodenempfehlungen sollen die Kantone dabei unterstützen, Fließgewässer auf erhöhte Belastungen mit PCB aus Punktquellen in Gewässernähe zu untersuchen, damit gegebenenfalls Sanierungsmassnahmen ergriffen werden können.

Josef Hess
Vizedirektor
Bundesamt für Umwelt (BAFU)

> Zusammenfassung

Polychlorierte Biphenyle (PCB) und Dioxine (Sammelbezeichnung für polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane), gehören wegen ihrer Toxizität und Verbreitung in der Umwelt zu den bekanntesten und am besten untersuchten organischen Umweltschadstoffen. PCB wurden ab den 1930er-Jahren unter anderem als Isolierflüssigkeiten in elektrischen Anlagen wie Transformatoren, Kondensatoren und Schaltern sowie als Hydrauliköle, als Weichmacher in elastischen Fugendichtungsmassen und in Korrosionsschutzanstrichen für Metallkonstruktionen sowie als Schneid- und Schmieröle für die Metallbearbeitung eingesetzt. 1972 wurde in der Schweiz ihr Einsatz in offenen Anwendungen verboten. 1986 folgte ein generelles Verbot der Herstellung, Einfuhr und Abgabe von PCB und PCB-haltigen Produkten. PCB-haltige Anlagen mussten bis spätestens 1998 fachgerecht saniert oder entsorgt sein. Dennoch können immer noch PCB in kontaminierten Abfällen, Deponien und Anlagen vorhanden sein. Im Gegensatz zu PCB wurden Dioxine nie industriell hergestellt. Sie können als Verunreinigungen von chlorierten Chemikalien wie Pflanzen- oder Holzschutzmitteln enthalten sein. Als Nebenprodukte von Verbrennungsprozessen können sie z. B. bei der illegalen Verbrennung von Abfall in Kleinf Feuerungen und Cheminées in die Umwelt entweichen.

PCB und Dioxine

In Fischen aus der Saane im Kanton Freiburg wurden im Jahr 2007 stark erhöhte Gehalte an dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) gemessen. Die Werte übertrafen die damals gültigen Höchstgehalte der Fremd- und Inhaltsstoffverordnung (FIV) für dl-PCB und Dioxine von 8 pg WHO-TEQ/g Frischgewicht (FG) zum Teil um mehr als das Zehnfache. Diese alarmierend hohen Gehalte waren Anlass für eine Erhebung über die Belastung von Schweizer Gewässern mit PCB und Dioxinen. In einer Analyse von 1300 Datensätzen zeigte sich zunächst, dass der Grossteil der Fische aus Schweizer Gewässern nicht übermässig mit PCB und Dioxinen belastet ist. Insbesondere ist die Belastung der in den Handel gelangenden Speisefische Egli (Flussbarsch) und Felchen aus Schweizer Mittellandseen unproblematisch. Im Verlauf der Untersuchungen wurden jedoch in Fischen aus weiteren Gewässern ebenfalls erhöhte PCB-Gehalte festgestellt. So wurden in Fischen aus der Birs im Abschnitt zwischen Choindez (Kanton Jura) und Münchenstein (Kanton Basel-Landschaft) Konzentrationen von bis zu 60 pg WHO-TEQ/g FG gemessen. Im Gegensatz zur Situation in der Saane, wo die ehemalige Deponie «La Pila» als Kontaminationsquelle bereits identifiziert worden war, war die PCB-Quelle im Bereich der Birs zu diesem Zeitpunkt noch nicht bekannt.

Ausgangslage

Da PCB von Fischen via Nahrungskette und über die Kiemen aus dem Wasser aufgenommen und angereichert werden, hat die Kontamination von Oberflächengewässern und Gewässersedimenten eine besondere Bedeutung. In der Schweiz war die Datenlage über die Kontamination von Sedimenten mit PCB und Dioxinen jedoch lückenhaft. Eine Arbeitsgruppe bestehend aus kantonalen Gewässerschutzfachstellen, Forschenden der Eawag und der Empa sowie dem BAFU stellte fest, dass Bedarf für weitere Untersuchungen zu den Ursachen der Belastung von Fließgewässern bestand, aber dass keine in der Praxis erprobten Methoden zur Beprobung und Messung von PCB und

Aufgabenstellung und
Projektziele

Dioxinen in Gewässersedimenten und der Wassersäule von Fließgewässern existierten. Es wurde daher beschlossen, geeignete Methoden für Sedimentanalysen sowie für Messungen von PCB und Dioxinen in der Wasserphase mittels Passivsammlern zu erarbeiten. Im Einzelnen wurden folgende Ziele definiert:

- > Evaluation einer geeigneten Methode zur Probenahme von Sedimenten in Fließgewässern und Bestimmung des Gehalts an PCB und Dioxinen mit dem Ziel der Identifikation von Punktquellen;
- > Evaluation einer geeigneten Methode zur Beprobung von Fließgewässern mittels Passivsammlern zur Messung von in der Wasserphase gelöst vorliegenden PCB in mit dem Ziel der Identifikation von Punktquellen;
- > Ausarbeitung einer Methodenempfehlung für die Probenahme und Analyse von PCB und Dioxine in Sedimenten und, je nach Ergebnis der Evaluation, in der Wasserphase von Fließgewässern.

Die erarbeitete Methodenempfehlung sollte die künftige Beprobung von Oberflächensedimenten standardisieren und somit durch eine einheitliche Durchführung reproduzierbare Resultate liefern, so dass ein Vergleich der Sedimentbelastung von unterschiedlichen Standorten möglich ist. Die Erfassung der PCB-Belastung der Wasserphase sollte mittels Passivsammlern erfolgen, welche über einen längeren Zeitraum im Gewässer ausgesetzt werden und PCB akkumulieren. Bei der Methodenentwicklung sollte insbesondere auf eine einfache Handhabung der Passivsammler und aussagekräftige Messergebnisse hingearbeitet werden.

Es zeigte sich, dass Passivsammler aus Polydimethylsiloxan (PDMS) im Gewässer in kurzen oder auch längeren Flussabschnitten einfach einzusetzen sind und einen durchschnittlichen PCB-Gehalt über eine Zeitspanne von einigen Wochen liefern. Die generell tiefen PCB-Konzentrationen in Schweizer Fließgewässern setzen bei einer direkten Untersuchung der PCB-Konzentration in der Wasserphase voraus, dass – je nach Gewässer – zwischen 5 und mehr als 100 Liter Wasser gesammelt und aufgearbeitet werden, um eine ausreichende Nachweisstärke und Distanz zum Blindwert zu erreichen. Solche Untersuchungen sind demzufolge mit beträchtlichem Aufwand im Feld und im Labor verbunden. Bei der Verwendung von Passivsammlern ist dies nicht der Fall. Diese können pro Tag das Äquivalent von mehreren Litern Wasser sammeln und somit bei nur zwei Wochen Expositionszeit in einem Fluss ein Volumen von weit über 100 Litern beprobieren. Dies führt zu einer deutlich erhöhten Nachweisstärke und zu einem ausreichenden Abstand zum Blindwert. Zudem liefern Passivsammlerproben einen integrativen Wert über mehrere Wochen, während einzelne Wasserproben Momentaufnahmen darstellen. Der Zeitaufwand für das Aussetzen der Sammler richtet sich nach den hydrologischen und gewässermorphologischen Gegebenheiten. An einem Arbeitstag lassen sich über einen Flussabschnitt von ca. 50 Kilometer 10 bis 15 Sammler an verschiedene Stellen positionieren. Sind die Sammler sicher platziert, ist während der Expositionszeit normalerweise keine Betreuung mehr nötig.

Da Passivsammler fest stationiert sind, beziehen sich die Daten zur PCB-Gewässerkonzentration auf einen definierten Standort und seine unmittelbare Umgebung. Dies ist oft ein Vorteil gegenüber Resultaten, welche bei Sedimentproben aus Fließgewässern oder durch einen Biomonitor (z.B. Fische) erhalten werden. Zudem ist die

**Methodische Vorteile von
Passivsammlern**

**Passivsammler für
Quellenidentifikation geeignet**

Handhabung der Passivsammlerproben im Gewässer und im Labor vergleichsweise einfach und zeitsparend. Der Einsatz von PDMS-Passivsammlern zur Identifikation von PCB-Punktquellen in schweizerischen Fließgewässern hat sich in der vorliegenden Studie als ausgezeichnetes Werkzeug erwiesen. So konnte eine bisher unbekannte PCB-Punktquelle an der Birs eindeutig als Verursacherin eines erhöhten PCB-Eintrages identifiziert werden. In der Saane im Bereich der Deponie La Pila (Kanton Freiburg), sowie an der Aare zwischen Thun und dem Hagneckkanal konnten durch den Einsatz der Passivsammler neue, wichtige Erkenntnisse zur PCB-Gewässerbelastung gewonnen werden. Dabei war die Reproduzierbarkeit gut. So zeigten Untersuchungen in der Aare im Abstand von einem Jahr vergleichbare Resultate.

Im Gegensatz zu Passivsammlern liefern Sedimentuntersuchungen eher eine Aussage zur allgemeinen Belastung des Gewässers und über das in einem Gewässer insgesamt vorhandene «Reservoir» an PCB. Wie sich in der vorliegenden Studie zeigte, ist eine PCB-Quellenzuordnung anhand von Sedimentanalysen schwierig. Da Sedimente als Folge von unterschiedlicher Wasserführung remobilisiert und verfrachtet werden können, ist nicht immer gewährleistet, dass die gemessenen Sedimentkonzentrationen auch den Kontaminationsgrad eines bestimmten Gewässerabschnitts oder Probenahmestandorts widerspiegeln. Sedimente sind aber ein wichtiger Bestandteil eines Gewässerökosystems, indem sie ein Habitat für verschiedene benthische Organismen bilden, so dass Sedimentanalysen auch weiterhin zur Qualitätskontrolle von Gewässern herangezogen werden sollten. Die in der vorliegenden Untersuchung vorgestellte Methode zur Beprobung von Gewässersedimenten soll zu einer Harmonisierung und damit zu einer besseren Vergleichbarkeit beitragen, auch im Hinblick auf die Festlegung von Qualitätskriterien für Sedimente sowie entsprechende Überwachungsmassnahmen und Risikobewertungen.

**Sedimentuntersuchungen
dennoch wichtig**

PDMS-Passivsammler eignen sich für die Suche nach PCB- und Dioxin-Punktquellen an Fließgewässern, für die Erfolgskontrolle von getroffenen Massnahmen zur Reduktion des diesbezüglichen Eintrags in ein Gewässer oder zur Überprüfung der Gewässerbelastung im Rahmen eines Monitorings. Zur besseren Vergleichbarkeit der Resultate sollte bei mehreren Messkampagnen das gleiche PDMS-Material an denselben Koordinaten verwendet werden. Die Sammler eignen sich zusätzlich zur Erfassung von PCB auch für andere, ähnlich hydrophobe Substanzen bzw. Substanzklassen wie Chlorbenzole, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) oder bromierte Diphenylether mit niedrigem Bromierungsgrad. Ein weiteres Einsatzgebiet von Passivsammlern könnte auch das Screening nach unbekanntem, ökotoxikologisch relevanten Substanzen sein. Die Extrakte aus dem Passivsammlermaterial können in verschiedenen biologischen Testsystemen (z. B. ER-Calux, DR-Calux) auf ihre Aktivität überprüft werden. Bei vorhandener Aktivität besteht die Möglichkeit, den Extrakt analytisch genauer zu untersuchen, um die für den Effekt verantwortliche(n) Substanz(en) zu isolieren und zu identifizieren.

**Empfehlungen für die
Verwendung von Passivsammlern**

1 > Ausgangslage

Im Jahr 2007 wurden in Fischen aus der Saane im Kanton Freiburg stark erhöhte Gehalte an dioxinähnlichen polychlorierten Biphenylen (dioxin-like PCB, dl-PCB) gemessen. Die Werte übertrafen die Höchstgehalte der Fremd- und Inhaltsstoffverordnung (FIV; SR 817.021.23) für polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F oder Dioxine) und dl-PCB von damals 8 pg WHO-TEQ/g Frischgewicht (FG) zum Teil um mehr als das Zehnfache. Diese alarmierend hohen Gehalte waren Anlass für eine Erhebung über die Belastung von Schweizer Gewässern mit PCB und Dioxinen. Über 1300 Datensätze, welche in den letzten 20 Jahren aus Untersuchungen von Fischen aus schweizerischen Gewässern erhoben worden waren, bildeten die Grundlage für den Bericht «Polychlorierte Biphenyle (PCB) in Gewässern der Schweiz», welcher im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) verfasst und anfangs 2010 vom BAFU publiziert wurde (Schmid et al. 2010). Die vorliegenden Daten zeigen zunächst, dass der Grossteil der Fische aus Schweizer Gewässern nicht übermässig mit PCB und Dioxinen belastet ist. Insbesondere ist die PCB- und Dioxinbelastung der in den Handel gelangenden Speisefische Egli (Flussbarsch) und Felchen aus Schweizer Mittellandseen unproblematisch. Die entsprechenden Werte liegen im Bereich von 0,5 bis 4 pg WHO-TEQ/g FG.

Daneben wurden jedoch im Verlauf der Untersuchungen in Fischen aus weiteren Gewässern ebenfalls erhöhte PCB-Gehalte festgestellt. Neben leicht erhöhten Werten von 8 bis 10 pg WHO-TEQ/g FG in der Aare bei Steffisburg wurden in Fischen aus der Birs im Abschnitt zwischen Choindez (Kanton Jura) und Münchenstein (Kanton Basellandschaft) Konzentrationen bis zu 60 pg WHO-TEQ/g FG gemessen. Im Gegensatz zur Situation in der Saane, wo die PCB-Kontaminationsquelle bekannt war – es handelt sich um die ehemalige Deponie «La Pila» in Hauterive unmittelbar an der Saane, wo schätzungsweise 20 Tonnen PCB verteilt auf einer Fläche von 2 ha in rund 270 000 m³ Erdmaterial mit Industrie- und Gewerbeabfällen abgelagert worden waren – war die PCB-Quelle im Bereich der Birs zu diesem Zeitpunkt nicht bekannt. Unklar war ebenfalls, ob es sich beim PCB-Eintrag in die Birs um einen erhöhten diffusen oder punktuellen Eintrag handelte.

Der BAFU-Bericht «Polychlorierte Biphenyle (PCB) in Gewässern der Schweiz» zeigte zudem auf, dass über die Belastung von Sedimenten in Schweizer Fließgewässern mit PCB und polychlorierten Dioxinen nur wenige Daten vorliegen. Sedimentuntersuchungen der Saane und der Birs haben zum Teil Konzentrationswerte für PCB ergeben, welche verglichen mit Sedimenten anderer Fließgewässer hoch sind.

2 > Aufgabenstellung und Projektziele

Wegen der lückenhaften Daten über die Kontamination von Sedimenten mit PCB und Dioxinen entschied die Projektbegleitgruppe des Projekts «PCB in Gewässern und Fischen in der Schweiz», dass eine weitergehende Bearbeitung des Themas «PCB in Sedimenten» geprüft werden sollte. Zu diesem Zweck wurde eine Arbeitsgruppe bestehend aus Vertreterinnen und Vertretern der interessierten Fachstellen für Oberflächengewässer der Kantone Basel-Landschaft, Bern, Freiburg und Jura, Experten der Eawag und Empa sowie Vertreterinnen und Vertretern des BAFU gebildet. Diese Arbeitsgruppe hat die vorhandenen Daten über Sedimentuntersuchungen und die bestehenden Fragen über die Methodik und Aussagekraft von Sedimentuntersuchungen diskutiert und festgestellt, dass Bedarf für die Evaluation einer einfachen und zuverlässigen Methode zur Messung der Belastung von Fließgewässern mit PCB und Dioxinen besteht.

Folgende Ziele wurden definiert:

- > Evaluation einer geeigneten Methode zur Probenahme von Sedimenten in Fließgewässern und Bestimmung des Gehalts an PCB und Dioxinen mit dem Ziel der Identifikation von PCB-Punktquellen;
- > Evaluation einer geeigneten Methode zur Beprobung von Fließgewässern mittels Passivsammlern zur Messung von in der Wasserphase gelöst vorliegenden PCB in mit dem Ziel der Identifikation von PCB-Punktquellen;
- > Ausarbeitung einer Methodenempfehlung für die Probenahme und Analyse von PCB und Dioxine in Sedimenten und, je nach Ergebnis der Evaluation, in der Wasserphase von Fließgewässern;

Durch die Untersuchung von Sedimentproben sollte versucht werden, mögliche PCB-Kontaminationsquellen aufzuspüren. Hierzu sollte eine standardisierte Methode zum Einsatz kommen, damit die Beprobung der Oberflächensedimente an allen Probenahmestellen einheitlich durchgeführt werden konnte. Diese Methode sollte reproduzier- und vergleichbare Resultate liefern, so dass ein Vergleich der Sedimentbelastung von unterschiedlichen Probenahmestandorten möglich war.

Neben der Belastung der Sedimente sollte auch die PCB-Belastung der Wasserphase erfasst werden. Dies sollte mittels Passivsammlern erfolgen, welche über einen längeren Zeitraum (Wochen) im Gewässer ausgesetzt werden und PCB akkumulieren. Passivsammler stellen eine relativ einfache und integrative Probenahme der Wasserphase dar, da der Messwert einen gemittelten Konzentrationswert über die Expositionsdauer darstellt und kurzzeitige Konzentrationsschwankungen (z. B. durch Änderungen der Wasserführung eines Fließgewässers) ausgeglichen werden.

3 > Stoffeigenschaften und rechtliche Rahmenbedingungen

3.1 Herkunft und Verwendung von Dioxinen und polychlorierten Biphenylen

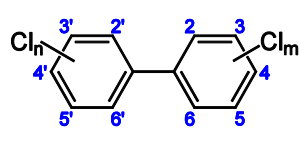
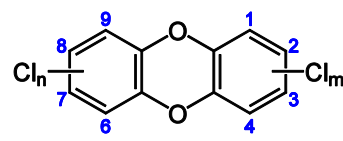
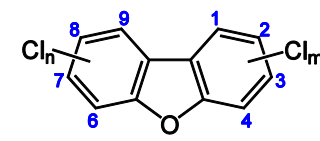
Polychlorierte Biphenyle (PCB) und Dioxine (Sammelbezeichnung für polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane), gehören wegen ihrer Toxizität und Verbreitung in der Umwelt zu den bekanntesten und am besten untersuchten organischen Umweltschadstoffen. Obwohl Dioxine nie industriell hergestellt wurden, gelangen sie als Verunreinigungen von chlorierten Industriechemikalien wie Pflanzen- oder Holzschutzmitteln in die Umwelt und in die Nahrungskette. Dioxine entstehen auch als unerwünschte Nebenprodukte bei Verbrennungsprozessen, z. B. bei der illegalen Verbrennung von Abfall in Kleinf Feuerungen und Cheminées. Im Gegensatz zu den Dioxinen wurden PCB seit den 1930er-Jahren in grossem Stil industriell hergestellt; die Weltproduktion zwischen 1929 und 1993 wird auf 1,5 Millionen Tonnen geschätzt. Weltweit sind schätzungsweise noch etwa 6,5 Millionen Tonnen an mit PCB kontaminierten Abfälle, Deponiematerialien und Anlagen vorhanden (UNEP, 2010). Aufgrund ihrer chemischen Beständigkeit, minimalen Wasserlöslichkeit, geringen Brennbarkeit und elektrischen Isolationseigenschaften eignen sich PCB für vielfältige Anwendungen. So wurden sie als Isolierflüssigkeiten in elektrischen Bauteilen wie Transformatoren, Kondensatoren und Schaltern sowie als Hydrauliköle eingesetzt. Neben diesem Einsatz in geschlossenen Systemen wurden rund 20 % der produzierten PCB in offenen Anwendungen eingesetzt, so z. B. als Weichmacher in elastischen Fugendichtungsmassen und in Korrosionsschutzanstrichen für Metallkonstruktionen sowie als Schneid- und Schmieröle für die Metallbearbeitung.

3.2 Variabilität und Struktur

In der Umwelt liegen PCB und Dioxine als komplexe Gemische von vielen verschiedenen Kongeneren vor. Theoretisch existieren 75 PCDD-, 135 PCDF- und 209 PCB-Kongeneren (Abb. 1). Die wichtigsten, d. h. in den höchsten Konzentrationen vorkommenden PCB werden als Indikatorkongeneren (i-PCB) bezeichnet. Da die Toxizität dieser drei Verbindungsklassen auf demselben Wirkmechanismus beruht, entspricht das toxische Potential eines Gemisches der Summe der Wirkungen der Einzelkongeneren. Gemäss diesem Konzept der Toxizitätsäquivalenz (TEQ) kann die Gesamtoxizität eines Gemisches durch Addition sämtlicher mit den jeweiligen Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF, vgl. Tab. 1) gewichteten Einzelkonzentrationen in einem einzigen Konzentrationenwert dargestellt werden. Als toxisch im Sinn der Toxizitätsäquivalenz gelten die 2,3,7,8-chlorsubstituierten Dioxine und die mono- und non-*ortho*-chlorsubstituierten PCB mit mindestens vier Chloratomen. Letztere werden auch als dioxinähnliche oder coplanare PCB bezeichnet, da die Abwesenheit von mindestens drei Chloratomen an den *ortho*-Positionen (2, 2', 6 und 6') eine coplanare und damit

dioxinähnliche Konformation der beiden Phenylkerne zulässt. Da alle i-PCB mit mindestens vier Chloratomen zwei chlosubstituierte *ortho*-Positionen aufweisen, wird ihnen keine Dioxintoxizität zugeschrieben (TEF = 0). Neben der charakteristischen Dioxintoxizität zeichnen sich die betreffenden Kongenere auch durch schlechte Abbaubarkeit aus, was wegen der Lipophilie dieser Substanzen zu Anreicherung (Bioakkumulation) im tierischen Organismus führt.

Abb. 1 > Strukturformeln von PCB und Dioxinen; Nummerierung der Positionen nach IUPAC

		
polychlorierte Biphenyle (PCB) $m + n = 1-10$ 209 Kongenere	polychlorierte Dibenzo- <i>p</i> -dioxine (PCDD) $m + n = 1-8$ 75 Kongenere	polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) $m + n = 1-8$ 135 Kongenere

Tab. 1 > Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) von PCB und Dioxinen nach WHO 1998

Verbindungsklasse	Name	Kurzbezeichnung	WHO-TEF (1998)
Indikator-PCB (i-PCB)	2,4,4'-TriCB	PCB 28	-
	2,2',5,5'-TetraCB	PCB 52	-
	2,2',4,5,5'-PentaCB	PCB 101	-
	2,2',3,4,4',5'-HexaCB	PCB 138	-
	2,2',4,4',5,5'-HexaCB	PCB 153	-
	2,2',3,4,4',5,5'-HeptaCB	PCB 180	-
coplanare, non- <i>ortho</i> -chlosubstituierte PCB	3,3',4,4'-TetraCB	PCB 77	0,0001
	3,4,4',5-TetraCB 81	PCB 81	0,0001
	3,3',4,4',5-PentaCB	PCB 126	0,1
	3,3',4,4',5,5'-HexaCB	PCB 169	0,01
coplanare, mono- <i>ortho</i> -chlosubstituierte PCB	2,3,3',4,4'-PentaCB	PCB 105	0,0001
	2,3,4,4',5-PentaCB	PCB 114	0,0005
	2,3',4,4',5-PentaCB	PCB 118	0,0001
	2',3,4,4',5-PentaCB	PCB 123	0,0001
	2,3,3',4,4',5-HexaCB	PCB 156	0,0005
	2,3,3',4,4',5'-HexaCB	PCB 157	0,0005
	2,3',4,4',5,5'-HexaCB	PCB 167	0,00001
	2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB	PCB 189	0,0001
	PCDD	2,3,7,8-TetraCDD	2378-TCDD
1,2,3,7,8-PentaCDD		12378-PeCDD	1
1,2,3,4,7,8-HexaCDD		123478-HxCDD	0,1
1,2,3,6,7,8-HexaCDD		123678-HxCDD	0,1
1,2,3,7,8,9-HexaCDD		123789-HxCDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD		1234678-HpCDD	0,01

Verbindungsklasse	Name	Kurzbezeichnung	WHO-TEF (1998)
	OctaCDD	OCDD	0,0001
PCDF	2,3,7,8-TetraCDF	2378-TCDF	0,1
	1,2,3,7,8-PentaCDF	12378-PeCDF	0,05
	2,3,4,7,8-PentaCDF	23478-PeCDF	0,5
	1,2,3,4,7,8-HexaCDF	123478-HxCDF	0,1
	1,2,3,6,7,8-HexaCDF	123678-HxCDF	0,1
	1,2,3,7,8,9-HexaCDF	123789-HxCDF	0,1
	2,3,4,6,7,8-HexaCDF	234678-HxCDF	0,1
	1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	1234678-HpCDF	0,01
	1,2,3,6,7,8,9-HeptaCDF	1234789-HpCDF	0,01
	OctaCDF	OCDF	0,0001

Quelle: van den Berg et al. 1998

3.3 Umwelteigenschaften

PCB und Dioxine sind persistent, also resistent gegenüber einer Transformation durch physikalisch-chemische und biologische Prozesse. In der Umwelt sind sie daher auch Jahrzehnte nach ihrer Freisetzung, wobei diese durch die Einstellung von Produktion und Verwendung abnehmend ist, ubiquitär anzutreffen. Dabei führt ihre Präferenz für Fettgewebe zur Bioakkumulation und zur Biomagnifikation (Anreicherung über die Nahrungskette). Je nach Chlorierungsgrad sind PCB und Dioxine mittel- bis schwerflüchtig, liegen demnach in der Luft nur teilweise gasförmig vor, sodass sie grösstenteils an organische Partikel gebunden vorliegen und in dieser Form verfrachtet und über trockene und nasse Deposition aus der Atmosphäre ausgewaschen werden. Bei starken Regenereignissen können die Schadstoffe aus Böden und Vegetation ausgewaschen und in Gewässer eingetragen werden. Da PCB und Dioxine eine sehr geringe Wasserlöslichkeit aufweisen, liegen diese hydrophoben Verbindungen auch in Gewässern hauptsächlich an Schwebstoffen gebunden vor.

Die Adsorptionsaffinität hängt einerseits vom Gehalt der Partikel an organischem Kohlenstoff und andererseits von der Lipophilie der im Wasser gelösten organischen Verbindungen ab. Ein Mass für die Lipophilie ist der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient K_{OW} . Er ist ein wichtiger ökotoxikologischer Parameter, welcher Auskunft über die Tendenz einer Substanz gibt, sich in organische Matrices wie Sediment oder Fettgewebe zu verteilen. Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, dass der K_{OW} mit dem Chlorierungsgrad von PCB zunimmt, während demgegenüber die Wasserlöslichkeit abnimmt. Obwohl die Wasserlöslichkeit gering ist, muss hier erwähnt werden, dass die in schweizerischen Gewässern gemessenen Konzentrationen immer noch weit tiefer liegen, nämlich im Bereich von 0,05 bis 0,5 ng/Liter für die Summe der sechs Indikator-PCB (i-PCB), also um einen Faktor von mehr als 1 000 000 unter der Wasserlöslichkeit von PCB 28. Solche Konzentrationen werden als Hintergrundbelastung betrachtet und würden bei einem angenommenen durchschnittlichen Biokonzentrationsfaktor (engl. BCF) von 100 000 zu einer Konzentration in Fisch von maximal 50 ng i-PCB/g Frischgewicht (FG) führen. Umgerechnet würde dies 5–6 pg WHO-TEQ/g FG entsprechen,

also weniger als die gemäss FIV in zu diesem Zeitpunkt maximal zulässige Konzentration von 8 pg WHO-TEQ/g FG.

Zwischen den an Partikeln sorbierten Chemikalien und der Wasserphase besteht ein dynamisches Gleichgewicht, welches im Fall von PCB und Dioxinen stark auf der Seite der Partikelphase liegt. Sedimentation führt zwar zu Elimination aus der Wasserphase und gleichzeitiger Anreicherung der Schadstoffe in Gewässersedimenten. Trotzdem können Sedimente und Schwebestoffe in Gewässern über Desorption Schadstoffe an die Wasserphase und aquatische Organismen abgeben. In Fließgewässern können kontaminierte Sedimente speziell bei Hochwasserereignissen resuspendiert und über weite Distanzen verfrachtet werden. Dies kann dazu führen, dass erhöhte Gehalte an PCB und Dioxinen unter Umständen weit entfernt von der ursprünglichen Kontaminationsquelle auftreten.

Tab. 2 > Umweltrelevante Stoffeigenschaften von Dioxinen und PCB

Wasserlöslichkeit, Dampfdruck, Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient ($\log K_{ow}$) und Biokonzentrationsfaktor in Fisch ($\log BCF$), zusammengestellt und geschätzt nach Crine, 1988 und Åberg et al. 2008. Trotz leicht variierenden Werten innerhalb von Isomerengruppen wird hier jeweils ein repräsentativer Wert pro Gruppe angegeben.

Isomerengruppe	Wasserlöslichkeit (mg/l)	Dampfdruck (Pa)	$\log K_{ow}$	$\log BCF$
Biphenyl	2,4		4,3	2,6
MonoCB	1,2	0,25	4,9	3,0
DiCB	0,45	0,16	5,1	3,7
TriCB	0,16	$4,0 \times 10^{-2}$	5,5	4,2
TetraCB	$5,8 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$	5,9	4,6
PentaCB	$1,3 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-3}$	6,3	5,1
HexaCB	$3,6 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	6,7	5,5
HeptaCB	$9,9 \times 10^{-4}$	$3,2 \times 10^{-4}$	7,1	5,8
OctaCB	$2,7 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	7,5	5,9
NonaCB	$4,6 \times 10^{-5}$	$3,2 \times 10^{-5}$	7,9	5,8
DecaCB	$1,6 \times 10^{-5}$		8,3	5,4
Dibenzo- <i>p</i> -dioxin	$5,0 \times 10^{-3}$	0,44	4,8	4,7
MonoCDD	$1,7 \times 10^{-3}$	$7,0 \times 10^{-2}$	5,1	5,1
DiCDD	$2,5 \times 10^{-4}$	$6,6 \times 10^{-3}$	5,6	5,4
TriCDD	$1,5 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-3}$	5,9	5,5
TetraCDD	$4,7 \times 10^{-5}$	$6,8 \times 10^{-4}$	6,6	5,6
PentaCDD	$3,7 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-4}$	7,1	5,4
HexaCDD	$1,0 \times 10^{-5}$	$6,2 \times 10^{-5}$	7,5	5,2
HeptaCDD	$6,7 \times 10^{-6}$	$2,2 \times 10^{-5}$	7,8	4,8
OctaCDD	$1,3 \times 10^{-6}$	$3,6 \times 10^{-6}$	8,3	4,4
Dibenzofuran	$1,6 \times 10^{-2}$	0,19	3,9	4,1
MonoCDF	$1,3 \times 10^{-2}$	0,65	5,2	4,5
DiCDF	$1,9 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-2}$	5,4	4,8
TriCDF	$3,1 \times 10^{-4}$	$3,4 \times 10^{-3}$	5,8	4,9
TetraCDF	$8,7 \times 10^{-5}$	$5,1 \times 10^{-4}$	6,0	4,9

Isomeregruppe	Wasserlöslichkeit (mg/l)	Dampfdruck (Pa)	log K_{OW}	log BCF
PentaCDF	$2,1 \times 10^{-5}$	$8,1 \times 10^{-5}$	6,6	4,7
HexaCDF	$2,3 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-5}$	7,0	4,7
HeptaCDF	$3,9 \times 10^{-7}$	$1,7 \times 10^{-6}$	7,4	4,3
OctaCDF	$6,6 \times 10^{-8}$	$2,1 \times 10^{-7}$	8,0	3,9

3.4 Reguliert unter dem Stockholmer Übereinkommen

Neben über zwanzig weiteren Chemikalien gehören PCB und Dioxine zu den persistenten organischen Schadstoffen (Persistent Organic Pollutants, POP), welche unter dem im Jahr 2004 in Kraft getretenen Stockholmer Übereinkommen (POP-Konvention) geregelt sind: Herstellung, Inverkehrbringen und Verwendung sind verboten, die Freisetzung aus verschiedensten Prozessen ist zu kontrollieren und zu minimieren. Bis im Jahr 2028 sollen weltweit alle noch vorhandenen Reservoirs auf umweltverträgliche Art und Weise entsorgt worden sein. Die Schweiz hat diese Konvention zusammen mit über 150 weiteren Staaten ratifiziert und sich somit verpflichtet, regelmässig über noch vorhandene PCB- und Dioxinquellen zu berichten und Anstrengungen zur fachgerechten Eliminierung bzw. Emissionsminderung zu unternehmen.

3.5 Regulierungen und Belastungstrends in der Schweiz

Bereits 1972 wurde in der Schweiz der Einsatz von PCB für offene Anwendungen durch die Verordnung über verbotene giftige Stoffe (SR 813.39) verboten. Damit durften diese Chemikalien nur noch in geschlossenen Systemen wie z. B. Kondensatoren und Transformatoren eingesetzt werden. 1986 folgte durch die Stoffverordnung (StoV, SR 814.013) ein generelles Verbot der Herstellung, des Inverkehrbringens und der Verwendung von PCB und PCB-haltigen Produkten. PCB-haltige Anlagen mussten bis spätestens 1998 entsorgt oder fachgerecht saniert werden.

Das Verbot der Herstellung, des Inverkehrbringens sowie der Verwendung von PCB sowie Massnahmen zur Emissionsminderung wie der Ausbau von Kläranlagen und die verbesserte Rauchgasreinigung in Kehrlichtverbrennungsanlagen haben in den letzten 30 Jahren einen deutlichen Rückgang der Dioxin- und PCB-Belastung der Umwelt herbeigeführt. Dieser Trend ist aus Untersuchungsergebnissen von Seesedimenten, Klärschlamm sowie Human- und Kuhmilch erkennbar (Schmid et al. 2002, Zennegg et al. 2007, Bogdal et al. 2008, Schmid et al. 2011). Trotzdem führt der diffuse Eintrag von PCB und Dioxinen durch atmosphärische Deposition, Siedlungsentwässerung und Abschwemmung von Böden zu einer Grundbelastung der Gewässer. Daneben können Punktquellen lokal zu deutlich erhöhten Einträgen dieser Schadstoffe in die Gewässer und somit auch in die aquatische Fauna führen, wie die folgenden in diesem Bericht erwähnten Beispiele zeigen.

4 > Methodische Grundlagen

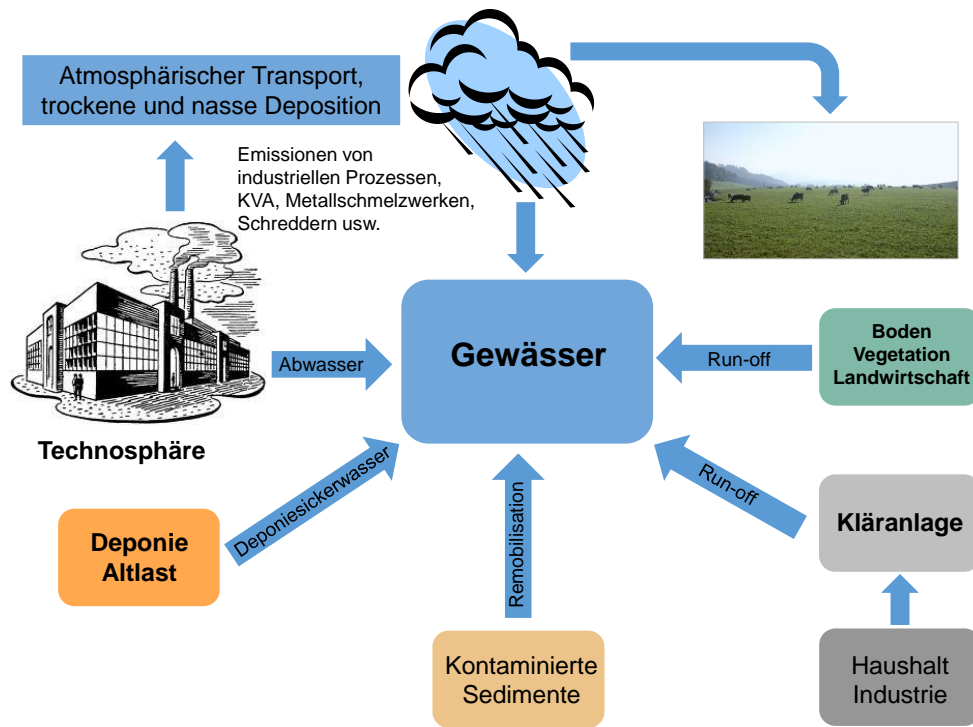
4.1 Sedimentuntersuchungen

4.1.1 Eintrag von Umweltschadstoffen wie PCB und Dioxine in Gewässer und Sedimente

Sedimentierende Schwebstoffe entstehen durch Ausflockung und Zersetzung von organischem Material (Detritus). Sie können auch als Geschiebeabrieb sowie durch Erosion von Böden und als atmosphärische Aerosolpartikel direkt ins Gewässer eingetragen werden. Im Gewässer liegt Sediment in abgelagerter und suspendierter Form vor. Abgelagertes Sediment liegt am Grund des Gewässers. Suspendiertes Sediment befindet sich in der Wassersäule und kann durch die Bewegung des Gewässers transportiert werden. Transport und Remobilisierung (Aufwirbelung) von Sedimenten spielen in Fließgewässern eine wichtige Rolle. So können je nach hydrologischen Gegebenheiten Sedimente über weite Distanzen verfrachtet und erst in stehenden Gewässern sedimentieren und dort eingelagert werden. Dieser Sedimenttransport ist ein dynamischer Prozess, da die hydrologischen Bedingungen eines Fließgewässers jahreszeitlich und witterungsbedingt äusserst variabel sein können.

Sedimente haben in einem Gewässer wesentlichen Anteil am Transport sowohl von Nährstoffen als auch von Kontaminanten wie Schwermetallen und POP. PCB, Dioxine und andere POP können durch trockene und nasse Deposition, Abschwemmung (Runoff), Sickerwasser von Deponien und über Einleitung von Kläranlagenabwässern in Oberflächengewässer gelangen. In Abbildung 2 sind die hauptsächlichen Eintragspfade von Umweltschadstoffen dargestellt. Aufgrund der hohen Sorptionsaffinität von PCB und Dioxinen stellen suspendierte Wasserbestandteile (Schwebstoffe) und entsprechende Sedimente Senken für solche Chemikalien dar und sind daher als Medium zum Gewässermonitoring geeignet. Der analytische Nachweis von Kontaminanten in Sedimenten ist eine geeignete Methode zur Überprüfung der Wasserqualität hinsichtlich der Belastung durch hydrophobe Schadstoffe. Regionale Unterschiede der Schadstoffbelastung können erkannt werden und liefern Hinweise für weiterführende detaillierte Abklärungen. Aus Langzeituntersuchungen und Untersuchungen von datierten Lagen von Sedimentbohrkernen kann der zeitliche Verlauf des Schadstoffeintrags rekonstruiert werden. In Langzeituntersuchungen werden in regelmässigen, z.B. jährlichen, Zeitabständen an denselben Stellen Sedimentproben erhoben und analysiert. Mit dem Einsatz von Sedimentfallen kann sowohl frisch sedimentiertes als auch suspendiertes Material erfasst werden.

Abb. 2 > Wichtige Eintragspfade von Umweltschadstoffen, wie z. B. POP, in aquatische Systeme



4.1.2 Partikelgröße und Sedimenttransport

Der Hauptteil von suspendiertem Sediment besteht aus Schlick- und Tonpartikeln mit einer Teilchengröße von $<0,063$ mm. Größere Partikel sedimentieren rasch und werden erst bei hohen Fließgeschwindigkeiten und turbulenter Strömung mobilisiert (Ongley 1996). Daher wird nur ein geringer Anteil an mittelfeinem bis gröberem Material suspendiert und transportiert. Die Beschaffenheit des Flussbettes hat ebenfalls einen Einfluss auf den Transport von Sedimentpartikeln: So verursacht ein rauher Untergrund mehr Verwirbelungen, welche die Sedimentation behindern. Da grössere Partikel rascher sedimentieren, sind im Oberlauf von Fließgewässern tendenziell grössere Partikel zu finden als im Unterlauf (Holler et al. 1996). Sedimentpartikel können z. B. gemäss der Wentworth-Skalierung (Tab. 3) nach ihrer Grösse klassiert werden (Ongley 1996, Jones & Taft 2001).

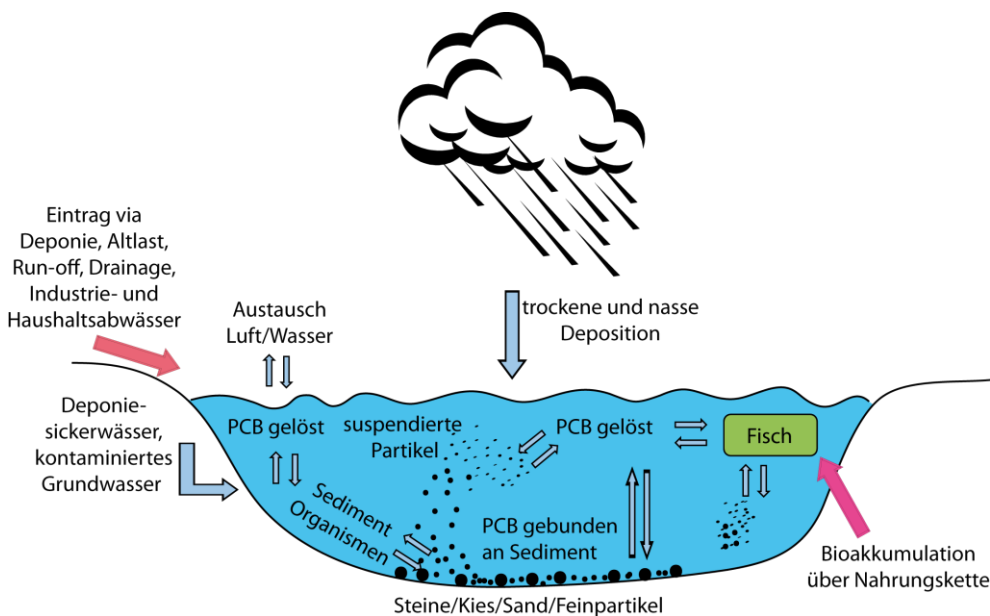
Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, dass die Adsorptionskraft von Sedimentpartikeln von der Partikelgröße abhängt. Während Steine, Kies und Sand kaum kohäsive Eigenschaften aufweisen, sind hauptsächlich Schlick-, Ton- und Lehmteilchen $<0,063$ mm bevorzugtes Ziel der Anreicherung hydrophober Schadstoffe. Auch die chemische Zusammensetzung der Partikel hat einen grossen Einfluss auf die Verteilung von schwer wasserlöslichen Chemikalien zwischen Wasser- und Partikelphase. So ist bekannt, dass Oxid- und Tonmineralien aufgrund spezifischer Wechselwirkungen hydrophobe Schadstoffe gut binden. Aus diesem Grund sollte, wenn die Konzentration an adsorbierten chemischen Stoffen im Fokus des Interesses liegt, die Fraktion $<0,063$ mm untersucht werden (Ongley 1996, Jones & Taft 2001).

Tab. 3 > Wentworth-Skalierung von Sedimenten

Partikelgröße (mm)	Bezeichnung	kohäsive Eigenschaften
64–256	Blockkies, Feldsteine	nicht kohäsiv
2–64	Kies	
1–2	sehr grober Sand	nicht kohäsives Sediment
0,5–1	grober Sand	
0,25–0,5	mittelfeiner Sand	
0,063–0,125	feiner Sand	
0,004–0,062	Schluff, Schluff	kohäsives Sediment
0,00024–0,004	Ton, Lehm	

Wie Abbildung 3 zeigt, liegen PCB in einem Gewässer nicht nur partikelgebunden, sondern auch in gelöster Form vor. Zwischen den Phasen laufen dynamische Verteilungsprozesse ab, welche durch kongenerenspezifisch unterschiedliche Gleichgewichtskonstanten charakterisiert werden.

Abb. 3 > Eintragspfade und Verteilungsgleichgewichte von PCB und ähnlich hydrophoben Substanzen in einem Gewässer



4.2

Beprobung von Sedimenten

Bis heute existiert in der Schweiz keine anerkannte und verbindliche Methode zur Beprobung von Gewässersedimenten. Eine solche Harmonisierung ist insbesondere im Hinblick auf die Festlegung von Qualitätskriterien für Sedimente sowie entsprechende Überwachungsmassnahmen und Risikobewertungen wünschenswert. Dies wurde in einem Bericht des Schweizerischen Zentrums für angewandte Ökotoxikologie aus-

drücklich festgehalten (Flück 2012). Auf europäischer Ebene wurde als Umsetzungshilfe für die Europäische Wasserrahmenrichtlinie (European Commission 2000) ein Leitfaden für das Gewässermonitoring von Sediment und Biota ausgearbeitet (European Commission 2010) («On chemical monitoring of sediment and biota under the water framework directive»). Diese Anleitung dient der Harmonisierung zum Zweck der Datenvergleichbarkeit innerhalb der EU. Um zukünftige methodische Anpassungen durch Weiterentwicklungen im Bereich des Gewässermonitorings zu ermöglichen, wurde der Leitfaden nicht als abgeschlossenes und bindendes Dokument abgefasst. Die zugrunde liegenden Konzepte und Empfehlungen wurden von Carere et al. (2012) diskutiert.

Da die Sedimentation durch hydrologische Schwankungen beeinflusst wird, stellen insbesondere Sedimente aus Fließgewässern eine inhomogene Probenmatrix mit variabler Zusammensetzung dar. Daher sollte die Methode der Probenahme auf die Fragestellung und die gewünschte Aussage der Untersuchung ausgerichtet sein. Ist die Bestimmung der Belastung eines Sedimentes mit persistenten organischen Schadstoffen (POP) das Untersuchungsziel und sollen anhand der Resultate Hinweise auf mögliche Ursachen einer Gewässerkontamination gewonnen werden, so ist mit Vorteil die Feinfraktion ($<0,063$ mm) zu beproben (Ongley 1996, Kralik 1999, Jones & Taft 2001). Steht jedoch eine ökotoxikologische Beurteilung von Effekten auf Sedimentorganismen wie z. B. Gammariden oder Chironomiden im Vordergrund, ist es wichtig, das Sediment so zu sammeln wie es dem Lebensraum dieser Organismen entspricht. Eine Fraktionierung in Feinpartikel und Sand ist in diesem Fall nicht notwendig und sogar nachteilig. Eine schnelle Methode zur Beprobung und Evaluation von kontaminierten Sedimenten wurde von Kralik (1999) beschrieben. Die entsprechenden Arbeitsschritte sind in Abbildung 4 schematisch dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass zur Untersuchung sowohl von anorganischen als auch organischen Verbindungen die Feinfraktion $<0,04$ mm verwendet wird, welche jedoch erst nach Trocknung des Sediments im Labor abgetrennt wird und nicht bereits im Feld bei der Probenahme. Eine weitere ausführliche Beschreibung der Planung und Methodik von Sedimentprobenahmen sowie der dafür geeigneten Gerätschaften ist ebenfalls der Literatur (Parker et al. 2007) zu entnehmen; auch der eingangs erwähnte Leitfaden (European Commission 2010) liefert nützliche Hinweise.

Auf dieser Basis wurde die im vorliegenden Bericht beschriebene Methode ausgearbeitet. Entsprechend der Fragestellung ist sie auf die Feinfraktion von Sedimenten ausgerichtet. Die für solche Untersuchungen geeignetste Fraktion ist auch unter Experten umstritten. Die vorliegende Methode folgt der Empfehlung, die Fraktion $<0,063$ mm zu untersuchen, da diese Korngröße in verschiedenen laufenden Monitoringprogrammen analysiert wird und die sich aus unterschiedlicher Sedimentgranulometrie ergebende Variabilität reduziert wird (OSPAR 1999, Carere et al. 2012). Die Methode, welche jedoch nicht als Referenzmethode zu betrachten ist, ist schematisch in Abbildung 5 dargestellt.

Abb. 4 > Sedimentbeprobung nach Kralik (1999)

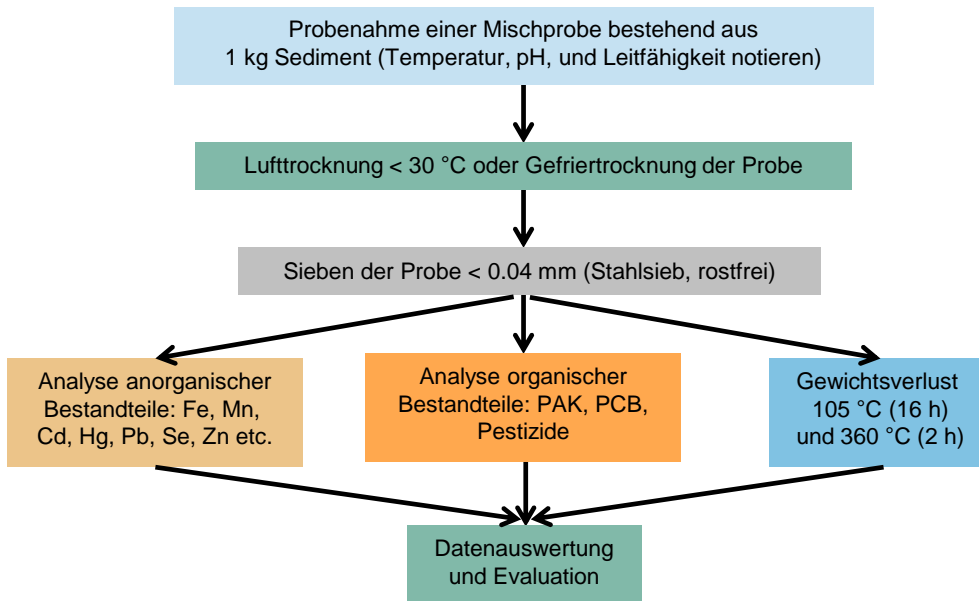
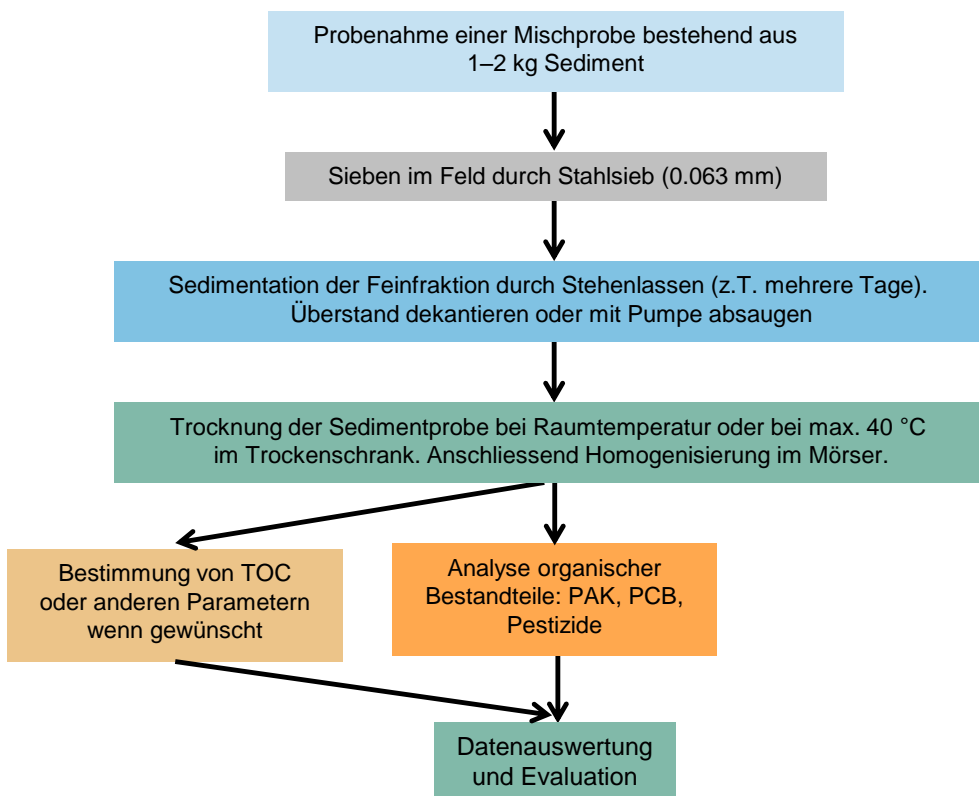


Abb. 5 > Sedimentbeprobung nach Vorschrift der Kantone BE/BL/JU wie in der vorliegenden Publikation beschrieben



4.3 Passivsammler

4.3.1 Historischer Hintergrund

Passivsammler für organische Verbindungen in Wasser wurden anfänglich als alternative Methode entwickelt, um die Biokonzentration in Biota nachzubilden, z. B. die Aufnahme von PCB in Gammariden (Södergren 1987) oder Fischen (Huckins et al. 1990). Weitere Anstöße für solche Entwicklungen entstammten Bedürfnissen, die Probenahme von PCB und anderen hydrophoben organischen Schadstoffen zu verbessern, zu vereinfachen und zu standardisieren. Das Biomonitoring von Fischen, Gammariden, Mollusken und anderen Wasserorganismen beinhaltet verschiedene Schwachpunkte. Da Fische oft nicht standorttreu sind und migrieren, widerspiegeln gemessene Schadstoffgehalte die Kontaminationssituation am Fangort nur bedingt. Zudem sind die Konzentrationen in Fischen abhängig von Alter, Geschlecht, Nahrungsgewohnheiten, Fettgehalt sowie der je nach Fischart unterschiedlichen Fähigkeit Schadstoffe zu metabolisieren. Dazu kommt der beträchtlich Aufwand, eine ausreichende Anzahl an Fischen einzufangen und zu charakterisieren sowie die vergleichsweise schwierige Matrix zur analytischen Bestimmung der Schadstoffe.

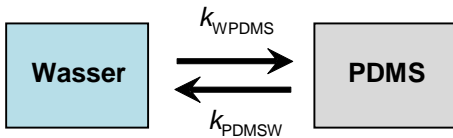
Zunächst wurden Passivsammlersysteme entwickelt, welche auf mit Lipiden (Huckins et al. 1993) oder Lösungsmitteln (Södergren 1987, Kwon et al. 2012) gefüllten Membranschläuchen basieren, welche meist aus Polyethylen (Low Density Polyethylene, LDPE) und Silikon (PDMS; Rusina et al. 2010a bzw. Rusina et al. 2010b) bestehen. Mit Triolein gefüllte Polyethylenschläuche (Semi-Permeable Membrane Device, SPMD, Huckins et al. 1990) werden seit etwa 25 Jahren verwendet, um PCB in der Umwelt zu bestimmen, und auch kommerziell vermarktet. Nachteile von SPMD sind jedoch ihre aufwändige Verarbeitung sowie die komplexe Modellierung der Aufnahme, da sich die Schadstoffe zwischen den Phasen Wasser, Membran und Fett verteilen. Zudem sind SPMD nicht sehr robust und benötigen zur Exposition im Gewässer zum Schutz eine zusätzliche Halterung (Käfig).

Es hat sich gezeigt, dass sich auch Membranen aus LDPE oder Silikon als Passivsammler eignen. Vorteile dieser Membransammler sind: (i) Aufnahmeprozesse lassen sich einfacher modellieren; (ii) die Probeverarbeitung ist einfacher und somit günstiger; (iii) geringere Materialkosten; (iv) robuster (wobei Silikon robuster ist als LDPE). Mittlerweile sind die Passivsammlereigenschaften von LDPE- und Silikonmembranen im Hinblick auf PCB auch gut erforscht (Vrana et al. 2005, Rusina et al. 2010a).

4.3.2 Verteilung von PCB zwischen Wasser und Passivsammler

Passive Probenahme basiert auf der Verteilung von gelösten Spurenstoffen zwischen der Wasserphase und einem Sammelmateriale. Bei hydrophoben Substanzen wie PCB und einem Sammelmateriale wie Silikon handelt es sich um einen Absorptionsprozess. Die PCB verteilen sich zwischen Wasser und Silikon, bis Gleichgewicht zwischen den Aufnahme- und Abgabeprozessen besteht. Diese Aufnahme- und Abgabeprozesse werden durch Aufnahme- und Abgabegeschwindigkeitskonstanten bestimmt ($k_{WP_{PDMS}}$ und k_{PDMSW} ; siehe Abb. 6).

Abb. 6 > PCB verteilen sich zwischen den Phasen Wasser und Passivsammler, wobei sowohl Aufnahme- wie auch Abgabegeschwindigkeitskonstanten (k_{WPDMS} und k_{PDMSW}) die Kinetik des Prozesses bestimmen



Zu Beginn dominiert die Aufnahme aus dem Wasser, in der Nähe des Gleichgewichts spielt auch die Abgabe eine wichtigere Rolle. Im Gleichgewicht kann ein Silikon-Wasser-Verteilungskoeffizient K_{PDMSW} berechnet werden, welcher sich aus der Gleichgewichtskonzentrationen in PDMS (eqC_{PDMS}) und Wasser (eqC_{Wasser}) ergibt:

$$K_{PDMSW} = \frac{eqC_{PDMS}}{eqC_{Wasser}} \quad (1)$$

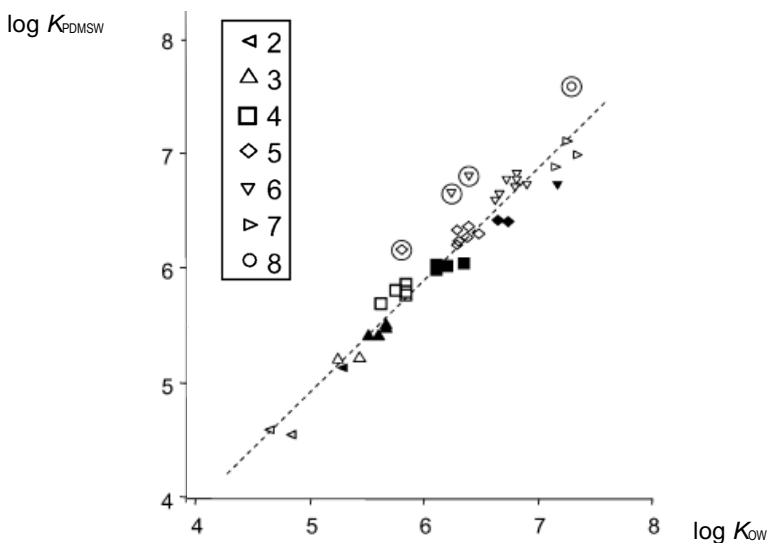
K_{PDMSW} kann auch aus den Konstanten k_{WPDMS} und k_{PDMSW} berechnet werden:

$$K_{PDMSW} = \frac{k_{WPDMS}}{k_{PDMSW}} \quad (2)$$

Diese Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und PDMS sind spezifisch und entsprechen ungefähr dem Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{OW} (Abb. 7).

Abb. 7 > Die Verteilungskoeffizienten von PCB zwischen den Phasen Wasser und Passivsammler K_{PDMSW} entsprechen bei PCB ungefähr den entsprechenden Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{OW}

Die Symbole bezeichnen Anzahl (siehe Legende) und Position der Cl-Atome.
Ausgefüllte Symbole: non-ortho und mono-ortho; umkreiste Symbole: tetra-ortho.



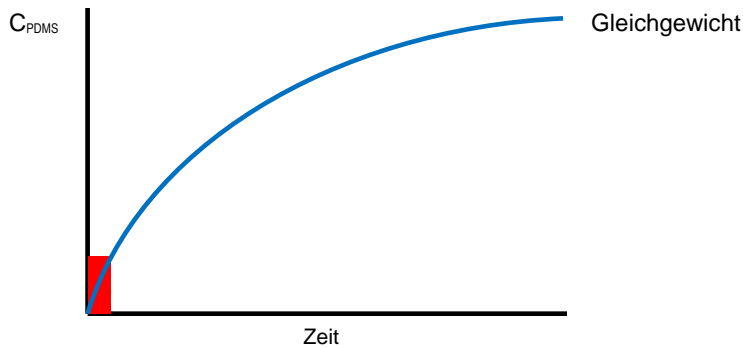
4.3.3 Kinetik der Aufnahme von PCB in Passivsammlern

Aufnahmekinetik von PCB und Konzentrationsänderungen im Passivsammler lassen sich mit einem Modell erster Ordnung beschreiben (Abb. 8, Vrana et al. 2005):

$$C_{PDMS} = C_W K_{PDMSW} (1 - e^{-k_{PDMSW} t}) \quad (3)$$

Abb. 8 > Kinetik der Verteilung von PCB zwischen Wasser und Passivsammler

Anfänglich dominiert der Transport in Richtung Sammler und die Konzentration im Sammler (C_{PDMS}) steigt schnell an; später fällt auch die Abgabe stärker ins Gewicht, bis sich Aufnahme und Abgabe im Gleichgewicht befinden und C_{PDMS} konstant bleibt.



Wenn der Passivsammler gut kalibriert und charakterisiert ist, kann aus einer C_{PDMS} , welche nach einer Feldexposition im PDMS bestimmt wird, eine C_W berechnet werden. Es ist jedoch zu beachten, dass dies nur im Idealfall mit annähernd 100 %-iger Genauigkeit möglich ist; das heisst, wenn die Feldbedingungen genau den Kalibrierungsbedingungen entsprechen. Es ist nämlich zu beachten, dass Umweltfaktoren wie Temperatur, Biofouling und Fliessgeschwindigkeit die Kinetik des Verteilungsprozesses stark beeinflussen können.

Weil die PCB sehr hohe K_{PDMSW} -Werte haben und ihre PDMS-Aufnahmegeschwindigkeiten nicht sehr hoch sind, kann erwarten werden, dass innerhalb eines typischen Probenahmefensters (z. B. 2 bis 4 Wochen) die Aufnahmeprozesse dominieren; dies trifft auf den linken Teil (rot) in Abbildung 8 zu. Wenn Passivsammler sich in dieser integrativen Phase befinden, eignen sie sich gut zur Beprobung bei fluktuierenden Wasserkonzentrationen. Zwei Versuche wurden durchgeführt, um herauszufinden, inwieweit die im Feld benutzten PDMS-Sheets sich als integrative Sammler verhalten (Abschnitte 7.1.2 und 7.1.3).

4.3.4 Effekte von Umweltfaktoren auf die Kinetik der passiven Probenahme

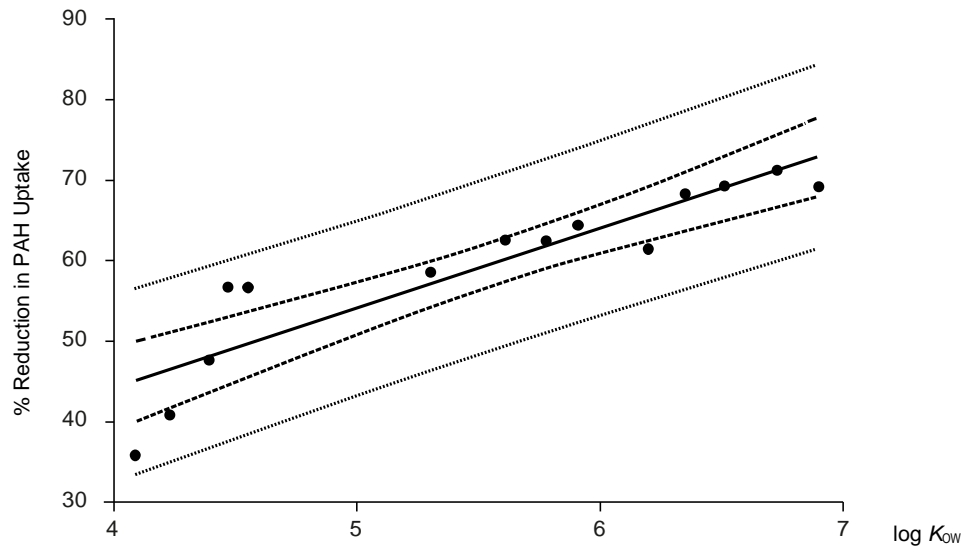
4.3.4.1 Temperatur

Die Temperatur hat einen direkten Effekt auf die Diffusionsgeschwindigkeit der PCB. Bei höheren Temperaturen wird das Gleichgewicht schneller erreicht. Diese Temperatureffekte sind jedoch nicht ausgeprägt. Für SPMD wurde berechnet, dass bei einem Temperatursprung von 10 °C nach 26 °C (Huckins et al. 1999) sich die Diffusionsgeschwindigkeit um den Faktor 1,6 erhöht. Dies wurde für SPMD experimentell bestätigt (Huckins et al. 1999); für Silikon dürfte dieser Temperatureffekt in einem ähnlichen Rahmen liegen. In der Praxis und im Vergleich mit anderen Umweltfaktoren kann erwartet werden, dass die Temperatur bei Probenahmekampagnen in Schweizer Gewässern mit den zwei folgenden Ausnahmen keine grosse Rolle spielen dürfte: Wenn Jahresprofile erstellt werden, d. h., wenn ein Standort sowohl im Winter wie auch im Sommer beprobt wird, muss damit gerechnet werden, dass allfällige Messwerte Schwankungen von bis zu einem Faktor 2 unterworfen sein können. Bei konstanter PCB-Konzentration im Wasser im Winter und Sommer beträgt die Konzentration im Passivsammler im Winter nur die Hälfte des Sommerwertes. Ähnliches gilt beim Vergleich von Gewässern mit unterschiedlichen durchschnittlichen Wassertemperaturen, also z. B. beim Vergleich von alpinen und im Mittelland gelegenen Gewässern. Für eine genauere Interpretation solcher Szenarien müssen demnach Temperatureffekte rechnerisch oder experimentell berücksichtigt werden.

4.3.4.2 Biofilm

Ein Biofilm auf dem Passivsammler kann als Diffusionsbarriere den Austauschprozess verlangsamen. Effekte von Biofilm auf Sammelraten von Silikon sheets wurden noch nicht erforscht. Für SPMD und Sammler für polare Substanzen gibt es jedoch einige Biofilm-Studien. Ein Biofilm auf SPMD, welcher über 6 Wochen erzeugt wurde (Exposition der Membrane in Teichen mit hoher biologischer Aktivität), führte zu einer 50 %-iger Reduktion in der Aufnahme von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) mit $\log K_{ow}$ -Werten höher als 5 (Abb. 9, Huckins et al. 2002). Huckins et al. (2006) beobachteten nach Exposition von SPMD zur Bildung eines Biofilms in einem Teich eine im Vergleich mit unbehandelten SPMD für Substanzen mit hohem K_{ow} eine um bis zu 70 % reduzierte Sammelrate. Eine dritte Studie mit SPMD bestätigte eine um bis zu 50 % reduzierte Aufnahme (Richardson et al. 2002); eine vierte Studie zeigte jedoch kaum einen Effekt eines Biofilms auf die Aufnahme bei SPMD und POCIS (Sammler für polare Substanzen; Harman et al. 2009). Die Datenlage bezüglich Effekten eines Biofilms ist somit nicht einheitlich, aber Effekte um einen Faktor 2 scheinen durchaus möglich. Es ist jedoch zu beachten, dass bei bisher in der Schweiz durchgeführten Passivsammlermesskampagnen mit Sammlern für polare Substanzen Biofilme keine grossen Probleme darstellten. Ein weit grösseres Problem hingegen sind Gegenstände und biologisches Material, welche flussabwärts driften und um die Sammler herum hängenbleibt.

Abb. 9 > Ein Biofilm auf einem Passivsammler (hier ein SPMD) kann dazu führen, dass sich die Aufnahme von hydrophoben Substanzen (hier PAK) stark reduziert



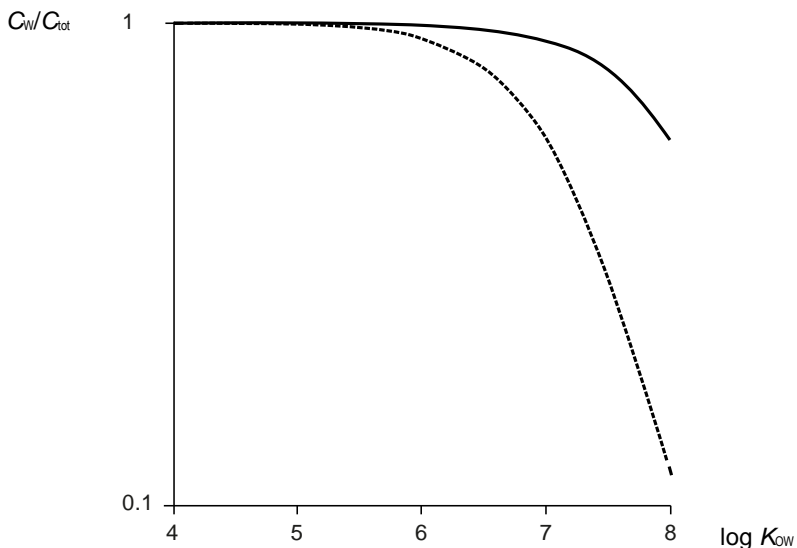
Quelle: Huckins et al. 2002

4.3.4.3 Gelöster organisch gebundener Kohlenstoff

Die Modellierung der Aufnahme (Abb. 8, Gleichung 3) befasst sich nur mit der gelösten Phase (C_w). Es stellt sich aber die Frage, inwieweit eine Aufnahme von gebundenen PCB eine Rolle spielt. In einer Studie mit SPMD (Gourlay et al. 2005) wurde gezeigt, dass die Aufnahme in den Sammlern bei einer steigenden Menge an gelöstem organisch gebundenen Kohlenstoff (DOC) sinkt. Eine Modellierungsarbeit (Abb. 10, Huckins et al. 2006) legt nahe, dass Substanzen mit $\log K_{ow} > 6$ zumindest bei höheren DOC-Konzentrationen meist gebunden vorliegen. Der Quotient C_w (gelöst) / C_{Tot} (Gesamtkonzentration) sinkt mit steigendem $\log K_{ow}$ und steigender Menge an DOC.

Abb. 10 > Verhältnis zwischen der gelösten Konzentration (C_w) und der Gesamtkonzentration (C_{tot}) in Relation zum Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{ow}$)

Bei zwei Konzentrationen von gelöstem organisch gebundenen Kohlenstoff (0,1 mg/Liter, durchgezogene Linie; 1 g/Liter gestrichelte Linie).



Quelle: Huckins et al. 2006

Studien mit PDMS deuten darauf hin, dass DOC bzw. Partikel die gelöste Fraktion sinken lassen. Gleichzeitig können sie aber auch den Transport zum Sammler beschleunigen (Mayer et al. 2005, Kramer et al. 2007, Mayer et al. 2007).

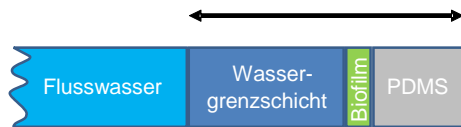
Diese Effekte von DOC spielen sicherlich bei der Kalibrierung von Passivsammlern und einer genauen Berechnung der C_w eine wichtige Rolle (Huckins et al. 2006). Es ist zu erwarten, dass für Probenahmekampagnen entlang eines Flusses die Effekte von DOC eher gering ausfallen. Inwieweit stark ändernde Wassertrübungen eine Rolle spielen, wie sie während Regenereignissen auftreten können, lässt sich im Moment nicht abschätzen.

4.3.4.4 Fließgeschwindigkeit

Für den Transport von PCB aus der Wasserphase in einen Passivsammler müssen verschiedene Widerstände überwunden werden, zunächst die Wassergrenzschicht auf der Oberfläche des Passivsammlers. In dieser Grenzschicht sinkt die Fließgeschwindigkeit des Wassers gegen die Sammleroberfläche hin. Transport von z. B. PCB findet dann nur noch über Diffusion statt. Je stärker der Sammler angeströmt wird, desto dünner wird diese Grenzschicht und desto geringer der Widerstand. Ein weiterer Widerstand nach der Wassergrenzschicht ist möglicherweise ein Biofilm. Letztendlich kann auch die Diffusion über oder in eine Membran (z. B. PDMS) einen bedeutenden Widerstand darstellen (Abb. 11).

Abb. 11 > Gesamt-Widerstand für die Aufnahme von PCB in PDMS

Der Widerstand für die Aufnahme von PCB aus Flusswasser in PDMS wird von den beteiligten Phasen bestimmt: der Dicke der Wassergrenzschicht, der Dicke eines Biofilms und dem Diffusionskoeffizienten in Wasser, Biofilm und PDMS.



Von links nach rechts: Bei zunehmender Fließgeschwindigkeit nimmt der von der Wassergrenzschicht bestimmte Widerstand ab, und somit steigt die Aufnahmerate.

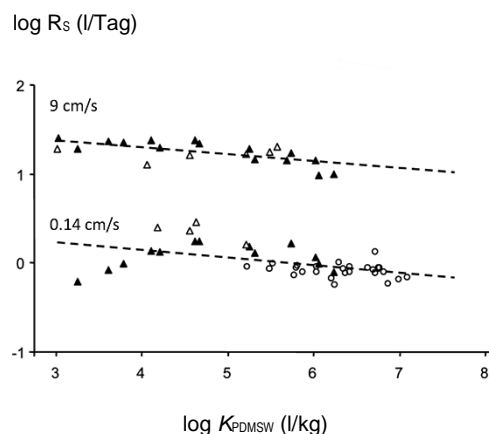
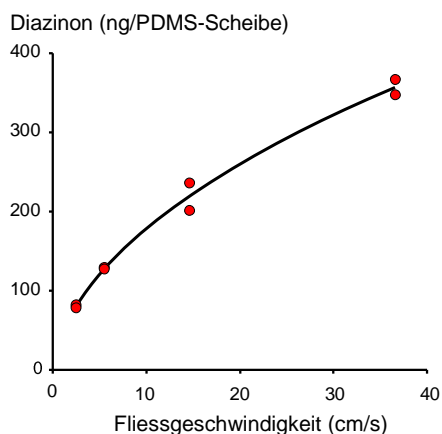


In verschiedenen Studien wurde schon gezeigt, dass die Fließgeschwindigkeit die Sammelrate eines Passivsammlers stark steigern lässt (Vermeirssen et al. 2008, Vermeirssen et al. 2009). Auch für PCB und PDMS wurden schon solche Effekte beobachtet (Abb. 12).

Abb. 12 > Fließgeschwindigkeit steigert die Sammelrate eines Passivsammlers

Bei steigender Fließgeschwindigkeit erhöht sich die Menge an gesammeltem Diazinon ($\log K_{OW} = 3,81$) in PDMS. Für Substanzen mit ähnlich hohem $\log K_{OW}$ wie etwa PCB kann ein ähnliches Verhalten erwartet werden.

Wenn die Fließgeschwindigkeit von 0,14 bis auf 9 cm/s zunimmt, steigt die PDMS-Sammelrate R_S von PAK und PCB etwa um das 15-fache.



Quelle: Rusina et al. 2010b

Entlang eines Fließgewässers können an verschiedenen Standorten höchst unterschiedliche Fließbedingungen herrschen, während Parameter wie Temperatur, Biofouling und DOC einigermaßen ähnlich sind. Da die Effekte der Fließgeschwindigkeit auf die Sammelrate beachtlich sein können, wurde im Rahmen dieses Projektes der Effekt der Fließgeschwindigkeit.

Verschiedene Umweltfaktoren können den Passivsammlerprozess beeinflussen. Wenn sich eine Studie auf ein einzelnes Gewässer fokussiert, spielen Umweltfaktoren wie Temperatur, DOC und Biofilm eine eher untergeordnete Rolle. Der wichtigste Parameter, welchen es zu beachten gilt, ist die Fließgeschwindigkeit. Dies wurde auch in diesem Projekt noch einmal bestätigt. Passivsammler sollten unter möglichst ähnlichen Fließbedingungen platziert und die Fließgeschwindigkeit im Feld gemessen werden. Diese Fließgeschwindigkeitsdaten machen es möglich, später die gemessenen PCB-Werte zu harmonisieren.

Eine bessere Methode, um Effekte von Umweltfaktoren auf den Sammelprozess herauszurechnen, ist die Anwendung von Performance Reference Compounds (PRC) (Huckins et al. 2002). PRC sind Substanzen, welche den PDMS-Sheets zugefügt werden, bevor sie im Gewässer ausgesetzt werden. Nach der Probenahme werden die Mengen an PRC im PDMS bestimmt. Der Verlust an PRC gibt Auskunft darüber, wie stark Umweltfaktoren die Aufnahme- und Abgabekinetiken bestimmt haben. Ein hoher Verlust von PRC weist z. B. auf eine relativ hohe Temperatur, wenig Biofilm und/oder eine hohe Fließgeschwindigkeit hin. Eine Integration von PRC in der Passivsammlermethode würde die Qualität und Interpretierbarkeit der Daten verbessern.

Der Versuchsansatz zur Bestimmung des integrativen Probenahmefensters von PDMS-Sheets wurde von der Tatsache, dass im Rinnensystem nicht viele PCB vorhanden sind, beeinträchtigt. Obwohl sich das Rinnensystem auch mit eher hydrophilen Chemikalien zuspitzen lässt (Vermeirssen et al. 2012), wurde dies für PCB nicht versucht, da Substanzen mit $\log K_{OW} > 5$ sehr schnell aus der Wasserphase verschwinden (van der Voet 2008). Trotzdem zeigen die Daten aus dem zweiten Versuch, dass die verwendeten PDMS-Sheets erwartungsgemäss während mindestens 44 Tagen integrativ zu sammeln scheinen.

5 > Methodenempfehlung

5.1 Probenahme aus Fließgewässern mittels Passivsammlern

5.1.1 Sammlermaterial

5.1.1.1 Eigenschaften

Als Material für Passivsammler zur Aufnahme von im Wasser im Spurenbereich gelösten vorliegenden hydrophoben Substanzen eignet sich Polydimethylsiloxan (PDMS). Hydrophobe organische Verbindungen (Hydrophobic Organic Compounds, HOC) reichern sich durch Diffusion im Polymer an. Das Gleichgewicht der Aufnahme und Abgabe ist nach mehrwöchiger Exposition erreicht, wobei das Gleichgewicht für weniger hydrophobe Stoffe schneller erreicht ist. Die Sammelrate von Passivsammlern wird von verschiedenen Umweltfaktoren beeinflusst, hauptsächlich von der Temperatur, der Fließgeschwindigkeit und der Bildung eines Biofilms (siehe Abschnitt 4.3.4). Höhere Temperaturen beschleunigen die Diffusion und somit die Sammelrate. Im Falle der im Rahmen des vorliegenden Berichts untersuchten Gewässer lagen die Temperaturunterschiede zwischen dem ersten und letzten Probenahmeort bei rund 4 °C. Diese geringe Differenz hat keinen wesentlichen Einfluss auf die Sammelrate. Ein weiterer Effekt, der die Sammelrate beeinflusst, ist die Bildung eines Biofilms auf der Polymeroberfläche, welcher sowohl die Diffusion ins Polymer behindert als auch zu einem biologischen Abbau von Zielsubstanzen führen kann. Erfahrungsgemäss ist Biofouling auf Passivsammlern in Schweizer Fließgewässern nicht sehr ausgeprägt. Effekte von Biofilmen auf die Sammelrate von HOC in PDMS-Passivsammlern können deshalb in den vorliegenden Untersuchungen als gering betrachtet werden. Grössere Probleme können hingegen durch Gegenstände wie Holz, Blätter, Plastik, Algen etc. verursacht werden, welche durch die Strömung an die Sammler herangetragen werden und sich in der Halterung oder Aufhängung verfangen. Dies kann zu einer veränderten Anströmung der Passivsammler und somit zu einer meist verminderten Sammelrate führen. Da die Aufnahme der Stoffe in den Passivsammler auf Diffusion beruht, ist sie neben der Temperatur stark von der Fließgeschwindigkeit des Gewässers abhängig. Bis zu einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 0,5 m/s steigt die Sammelrate proportional, flacht danach jedoch stark ab.

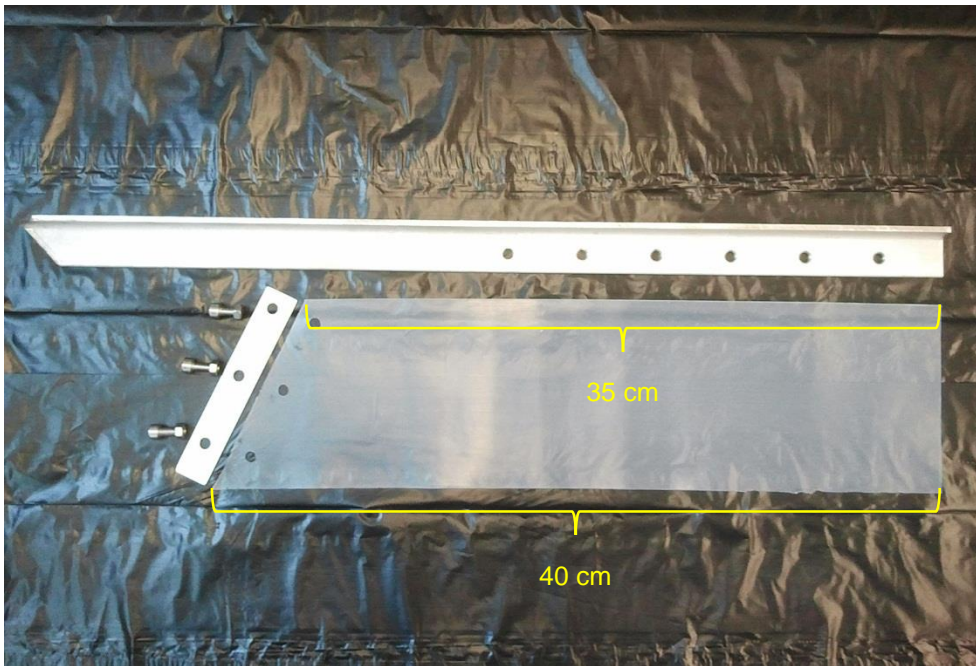
5.1.1.2 Vorbereitung der Passivsammler

Für die Passivsammler wurde PDMS-Folie von 1 mm Dicke verwendet. Dieses Material war bereits für andere HOC wie z. B. polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe erfolgreich eingesetzt worden (Smedes 2007). Wegen seiner höheren Reißfestigkeit wurde PDMS dem alternativen Polyethylen (LDPE) vorgezogen. Das als Rolle erhältliche Material (0,040“ Ultra-Thin Silicone Membrane SSPM823 12“× 20 ft with white virgin Teflon liner von J-Flex Rubber Products; www.J-Flex.com) wurde auf die gewünschte Grösse von 10 × 40 cm zugeschnitten. Alternativ kann auch ein identisches Material (100 % Methylsilikon) eines anderen Lieferanten verwendet werden. Ein

Vergleich zwischen PDMS der Firma J-Flex und PDMS der Firma Altecweb (www.altecweb.com; AlteSil™) hat gezeigt, dass bei gleicher Schichtdicke des Sammlers keine signifikanten Unterschiede in der Aufnahme der PCB bestehen. Zur Vorbereitung der Folie für die Befestigung an der Haltestange wurde das eine Ende des rechteckigen Sammlers in einem Winkel von 45° schräg abgeschnitten (Abb. 13). Dadurch kann der Sammler horizontal schwimmen, wenn die Haltestange schräg (entgegen der Fließrichtung) ins Flussbett eingerammt wird (Abb. 14). Der Vorteil liegt im besseren Schutz der Haltestange vor angeschwemmtem Material, welches sich bei dieser schrägen Platzierung weniger verfangen kann, da es durch die Strömung über die schräg platzierte Stange leichter abtransportiert wird. Aus der Folie wurden drei 6 mm grosse Löcher ausgestanzt und diese mit einer zusätzlichen Metallplatte mit Schrauben und Muttern an der mit denselben Löchern vorbereiteten Haltestange befestigt (Abb. 13).

Abb. 13 > 6-fach gelochte 50 cm lange Montagestange (Kanteisen) für maximal zwei Passivsammler

Gelochter, schräg abgeschnittener PDMS-Passivsammler ca. 10x40 cm (Oberfläche ca. 375 cm²). Befestigungsschrauben mit Metallplättchen zur reissfesten Befestigung des Sammlers an der Metallstange.



Die PDMS-Folien wurden mit Seifenwasser von anhaftendem Staub gereinigt. Nach Spülen mit deionisiertem Wasser wurde dieses abgeschüttelt und die Folien kurz an der Luft trocknen gelassen. Zur Vermeidung der Aufnahme von PCB aus der Luft und über Staub soll die Lufttrocknung nicht zu lange dauern, und die Folien können zusätzlich mit gereinigter Aluminiumfolie abgedeckt werden. Danach werden die Folien in einem grossen Soxhletextraktor während 96 Stunden mit Ethylacetat und anschliessend zusätzlich zur Entfernung von Ethylacetat aus dem Polymer während 48 Stunden mit Methanol extrahiert (Abb. 15). Die Folien sollen nicht aufgerollt, sondern gefaltet in den Extraktionsaufsatz gelegt werden, damit der Austausch zwischen der Folienoberfläche und dem Lösungsmittel nicht behindert wird. Im abgebildeten Soxhletextraktor

können bis zu sechs Folien in einem Durchgang extrahiert werden. Zur raschen Vorbereitung einer Serie von Sammlern sollten im Labor mindesten zwei solcher Extraktoren zur Verfügung stehen. Die so vorbereiteten Folien werden bis zur Verwendung in Methanol aufbewahrt. Von der Aufbewahrung in Wasser ist abzuraten, da je nach Lagerzeit mit Pilzbefall oder Algenwachstum gerechnet werden muss, wenn nicht steril gearbeitet wurde.

Abb. 14 > Zwei montierte PDMS-Passivsammler kurz vor dem Einsetzen im Gewässer



Abb. 15 > Grosse Soxhletapparatur mit 2-Liter-Rundkolben zur Vorextraktion von maximal sechs PDMS-Passivsammlern mit Ethylacetat und Methanol



In Ethylacetat quellen die Sammler etwas auf, ziehen sich bei der anschließenden Extraktion mit Methanol jedoch wieder zusammen.

Bei tiefem Wasserstand von nur 10–20 cm, eignet sich die abgebildete Stange nicht, da hierzu ein Wasserstand von >30 cm nötig ist. Ebenfalls wird es schwierig, die Passivsammler an dieser Konstruktion in einem Flussbett zu verankern, wenn der Untergrund aus relativ grobem Kies oder Gestein und wenig Sediment besteht. Zusätzlich kann diese Methode nicht in betonierten Kanälen verwendet werden, wie sie z. B. in Industrieanlagen anzutreffen sind. Die Sammler können unter diesen Umständen quer verankert an zwei Betonklötzen (Abb. 16 und 17) oder anderen schweren Gegenständen befestigt (Abb. 18) im Flussbett ausgebracht werden. Die folgenden Abbildungen dienen als Veranschaulichung wie vorgegangen werden kann, wenn die «Stangenmethode» im Gewässer nicht optimal angewandt werden kann. Die Betonklötze sind relativ leicht im Flussbett zu platzieren, da sie einfach nur niedergelegt werden müssen. Der Nachteil ist ihr relativ hohes Gewicht, welches einen guten Zugang zum Gewässer mit einem Fahrzeug voraussetzt.

Abbildung 19 zeigt, wie eine zusätzliche Metallstange, welche kurz vor dem Passivsammler montiert wird, diesen vor Treibgut wie z. B. Algen und Holz schützen kann. Diese Massnahme erwies sich in der Saane als sehr nützlich.

Abb. 16 > Betonklötze mit Querstange zur Befestigung von maximal zwei PDMS-Passivsammlern

Die in Methanol aufbewahrten Sammler werden kurz vor dem Aussetzen an der Stange befestigt.



Abb. 17 > PDMS-Passivsammler an einer an zwei Betonklötzen befestigten Metallstange in der Birs bei Courrendlin

Beispiel eines relativ groben Untergrundes, bei welchem eine Befestigung an in den Untergrund gerammte Metallstangen zu unsicher und nur schwierig realisierbar gewesen wäre.



Abb. 18 > Befestigung eines PDMS-Passivsammlers an einer Metallstange und zwei Metallfüssen (ehemalige Bremsklötze von Eisenbahnwagen) mit reissfesten Schnüren

Diese Methode wurde im Birskanal unterhalb des Industriebetriebs in Choindéz verwendet, wo der Kanaluntergrund streckenweise betoniert war und zeitweise nur eine geringe Wassertiefe herrschte.



Abb. 19 > Zum Schutz des Passivsammlers vor Algen und Treibgut kann in einem Abstand von ca. 30–50 cm vor dem Sammler eine Stange platziert werden

Diese Massnahme erwies sich in der Saane als hilfreich.



5.1.2 Beladen der Passivsammler mit Performance Reference Compounds

Performance Reference Compounds (PRC) sind Substanzen, welche vor dem Aussetzen im zu untersuchenden Gewässer auf die Passivsammler geladen werden. Anhand der Desorptionskinetik der PRC können die Messwerte der Zielverbindungen an den verschiedenen Probenahmestandorten korrigiert werden. Als PRC geeignet sind Substanzen, die sich im wässrigen Milieu möglichst ähnlich wie die Zielverbindungen verhalten, also insbesondere einen ähnlichen K_{OW} aufweisen. Am besten sind dies Kongenere, die nicht in der Umwelt vorkommen, oder mit stabilen Isotopen markierte Analoge, ^{13}C im Fall von PCB, 2H im Fall von PAK. Um den $\log-K_{OW}$ -Bereich von Tri- bis Nonachlorbiphenyl (5–8) abzudecken, sind mehrere PRC notwendig. Bei der Verwendung von PAK als PRC ist zu beachten, dass bei der Probenvorbereitung aufgrund der Gefahr von Verlusten durch Oxidation keine konzentrierte Schwefelsäure verwendet werden sollte. Da ^{13}C -markierte PCB sehr teuer sind, ist die Verwendung von in der Umwelt kaum anzutreffenden, so genannten non-Aroclor-Kongeneren wie z. B. PCB 30, 43, 55, 58, 76, 109, 112, 120, 159, 186 und 192 eine kostengünstigere Lösung.

Die PRC werden in einem grossen Rundkolben (3–4 Liter) in Methanol gelöst und auf die PDMS-Sammler geladen. Die angestrebte PRC-Konzentration in den Sammlern sollte ungefähr der nach mehrwöchiger Exposition im Gewässer erwarteten PCB-Konzentration entsprechen. Dabei sollte ein Verlust von PRC während der Exposition von bis zu 90 % quantitativ immer noch problemlos messbar sein. Für Verbindungen mit einem $\log K_{OW}$ von $>6-7$ sollte der Verlust unter normalen Bedingungen jedoch nicht sehr hoch sein. Die vorextrahierten PDMS-Passivsammler werden zur gespikten Methanollösung gegeben und auf einer Schüttelmaschine gut geschüttelt (Abb. 20). Das Massenverhältnis zwischen Methanol und Passivsammler sollte maximal 1:1 betragen. Jeweils nach 24 Stunden wird schrittweise Wasser zugegeben, bis die Methanol-Konzentration noch 50 % beträgt; es kann nach dem in Tabelle 4 vorgeschlagenen Schema gearbeitet werden. Nachdem die PDMS mit PCB beladen sind, wird für die quantitative Bestimmung der erreichten PCB-Konzentration ein kleiner Streifen abgeschnitten. Danach werden die Sammler aufgerollt und bis zur Exposition im Gewässer in trockenem Zustand (ohne Lösungsmittel) einzeln in 250-ml-Sovirelflaschen mit Drehverschluss bei $-20\text{ }^{\circ}C$ aufbewahrt.

Folgende Beladung diene hier als Beispiel: 300 μl zu 10 $ng/\mu l$ einer PCB-Mischung mit den nativen PCB-Kongeneren 30, 43, 55, 58, 76, 109, 112, 120, 159, 186 und 192 wurden in Methanol gelöst zu einem Liter Methanol zugegeben. Nach kurzem, kräftigem Schütteln wurden die PDMS-Passivsammler (12 Stück à 25 g) zur Lösung gegeben und mit dem Beladen auf der Schüttelmaschine begonnen. Die in den einzelnen Konzentrationsschritten aufgeführte Schüttelzeit variiert je nach Wochentagen; so kann es vorkommen, dass es übers Wochenende nicht möglich ist, exakt nach 24 Stunden weiter mit Wasser zu verdünnen und fortzufahren. Dies stellt jedoch kein Problem dar, da sich eine längere Austauschzeit positiv auf das Resultat auswirkt. Es reicht aus, wenn die Wasserkonzentration am Ende 50 % beträgt. Die wässrige Lösung enthält noch PCB und muss entsprechend gehandhabt und entsorgt werden.

Es können auch niederchlorierte PCB-Kongenere wie z. B. Mono- und Dichlorbiphenyle als PRC verwendet werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von Monofluor-polychlorbiphenylen als PRC, da diese wie ^{13}C -markierte PCB nur als

Referenzverbindungen für den Laborgebrauch (GC/MS) hergestellt wurden und in der Umwelt entsprechend nicht nachweisbar vorkommen.

Abb. 20 > Beladen von PDMS-Passivsammlern mit PRC auf einer Schüttelmaschine

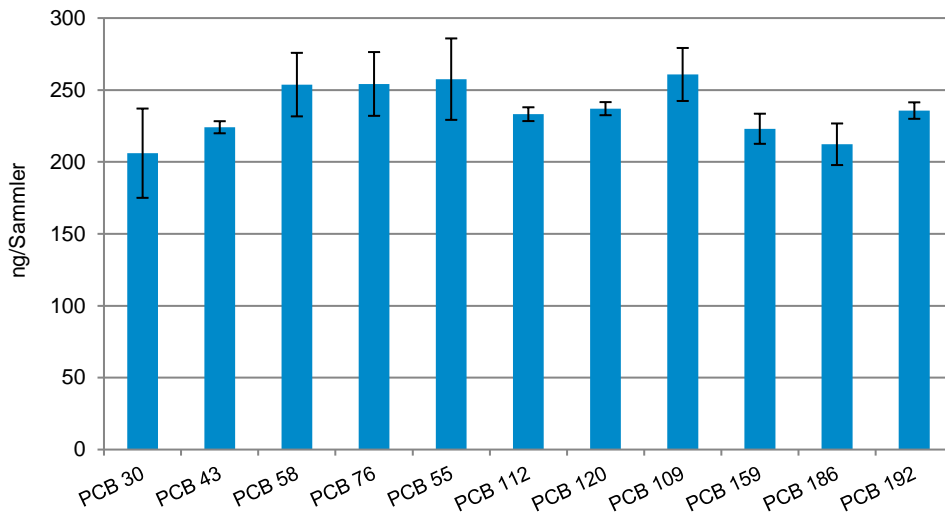


Tab. 4 > Verdünnungsschema zum Beladen von PDMS-Passivsammlern mit PRC

Zeit [h]	% Wasser	Volumen Methanol [ml]	Zugegebenes Wasser [ml]	Volumen Wasser total [ml]	Volumen total [ml]	Schüttelzeit [h]
0	0	1 000	0	0	1 000	24
24	11	1 000	125	125	1 125	24
48	20	1 000	125	250	1 250	24
72	27	1 000	125	375	1 375	24
96	33	1 000	125	500	1 500	24
144	38	1 000	125	625	1 625	48
168	43	1 000	125	750	1 750	24
192	47	1 000	125	875	1 875	24
216	50	1 000	125	1 000	2 000	24
240	56	1 000	250	1 250	2 250	48

Von jedem Sammler wurde an beiden Enden jeweils ein Streifen von ca. 1×8 cm abgetrennt, extrahiert und mittels GC/HRMS analysiert. In Abbildung 21 sind der mittlere Gehalt der PRC auf den beladenen Passivsammlern sowie die Fehlerindikation als einfache Standardabweichung angegeben. Maximal möglich wäre eine Konzentration von 250 ng/Sammler. Alle Konzentrationen der als PRC gewählten PCB-Kongenerere von Tri- bis Heptachlorbiphenyl liegen zwischen 200 und 250 ng/Sammler. Die meisten Sammler kommen der maximal möglichen Beladung von 250 ng/Sammler sehr nahe. Auch die relativ geringe Standardabweichung zeigt, dass die Beladung mit der oben erwähnten Methode reproduzierbare Resultate liefert.

Abb. 21 > Mittlerer Gehalt der PRC auf den beladenen Passivsammlern in ng/Sammler



Im vorliegenden Bericht wurde auf eine Beladung der PDMS-Passivsammler mit PRC vor dem Aussetzen der Sammler verzichtet. Spezielles Augenmerk wurde hingegen darauf gerichtet, dass die Sammler an den verschiedenen Probenahmestandorten bei möglichst gleicher Fließgeschwindigkeit platziert wurden. Die Fließgeschwindigkeit und die Gewässertemperatur wurden mit dem unten abgebildeten Flügelrad-Anemometer der Firma Schiltknecht Messtechnik AG, 8625 Gossau, bestimmt (Abb. 22).

Abb. 22 > Anemometer «Mini Air 20» der Firma Schiltknecht Messtechnik AG, 8625 Gossau



Abb. 23 > PDMS-Passivsammler nach der Probenahme verstaubt und beschriftet in 250-ml-Sovirelflaschen

Die Farbunterschiede stammen von unterschiedlicher Belastung der Sammler mit Biofilm (Algenbewuchs) und Partikeln.



5.1.3 Einsammeln der exponierten PDMS-Sammler und Lagerung bis zur Analyse

Die im Gewässer platzierten PDMS-Passivsammler werden nach Abschluss der Expositionsphase, welche zwischen zwei und sechs Wochen dauern kann, von der Halterung mit einem scharfen Messer abgeschnitten. Auf einer sauberen Unterlage z. B. einer Glas- oder Metalloberfläche wird der Sammler auf beiden Seiten von Verunreinigungen in Form von Partikeln, Biofilm, Mückenlarven etc. befreit. Dies kann durch Abstreifen des Sammlers mit der Hand oder einer sauberen Bürste erfolgen. Wird letztere verwendet ist darauf zu achten, dass nicht zu viel Druck ausgeübt wird, damit nur der Schmutz entfernt wird und die Polymeroberfläche nicht beschädigt wird, was ansonsten zum Verlust von gesammelten PCB führen könnte. Die gereinigten Sammler werden durch kurzes Schütteln weitgehend vom Wasserfilm befreit, zusammengerollt und in gut beschrifteten 250-ml-Sovirelflaschen mit Drehverschluss luftdicht verpackt (Abb. 23). Idealerweise werden Braunglasflaschen verwendet, um vor UV-Licht und einer möglichen Transformation der Zielverbindungen hierdurch zu schützen. Aber auch Klarsichtflaschen können bei raschem und vorsichtigem Verpacken der Sammler verwendet werden. Eine Kühlung der Sammler während dem Transport ins Labor ist nicht unbedingt nötig. Sollten die Sammler nach Ankunft im Labor nicht direkt der Extraktion unterworfen werden, können sie bei -20°C im Tiefkühler problemlos über mehrere Monate aufbewahrt werden, ohne dass mit Verlusten der Analyten zu rechnen ist, vorausgesetzt die Sovirelflaschen sind luftdicht verschlossen. Doppelbestimmungen mit Sammlern, welche direkt nach den Probenahmen bzw. nach über 10 Monaten Lagerung bei -20°C untersucht wurden, zeigten, dass keine Verluste an PCB während der Lagerung bei -20°C stattgefunden hatten. Tiefgekühlte Sammler werden bei Raumtemperatur aufgetaut und anschliessend extrahiert.

Abb. 24 > Besiedlung eines Passivsammlers im Juni 2010 an der Birs mit – vermutlich – Kriebelmückenlarven (Simuliidae) und ihrer Behausung



5.1.4 Analytische Bestimmung von PCB

5.1.4.1 Extraktion der PDMS-Passivsammler

Die Extraktion der PDMS-Passivsammler kann mittels Soxhletextraktion oder ASE-Extraktion durchgeführt werden. Im Folgenden wird nur die Soxhletextraktion beschrieben, da diese für die vorliegende Studie und Methodenevaluation eingesetzt wurde. Es ist jedoch bekannt, dass andere Laboratorien ihre Passivsammler mittels ASE extrahieren. Dass womöglich unter erhöhter Temperatur und Druck, welche beim ASE zum Einsatz kommen, zusätzlich unerwünschte Polymerbestandteile aus dem Sammler extrahiert werden, kann nicht ausgeschlossen werden. Die Soxhletextraktion stellt eine einfache, robuste und in vielen Laboratorien zur Verfügung stehende Extraktionsmethode dar. Die Passivsammler werden in gefaltetem Zustand (nicht gerollt) in eine 250 ml Soxhletapparatur mit einem 500-ml-Rundkolben gestellt und nach Zugabe der internen Standards ($^{13}\text{C}_{12}$ -markierte PCB-Mischungen) mit Methanol während 24 Stunden heiss extrahiert (Abb. 25 und 26). Die farblosen bis teilweise tief grünen (Chlorophyll der Algen) Methanolextrakte werden mit etwas wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und anschliessend am Rotationsverdampfer bei 200 mbar und 50 °C bis auf ca. 0,5–1 ml aufkonzentriert. Wird der Extrakt nicht mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, muss am Rotationsverdampfer bis auf <0,5 ml eingeeengt werden, nicht aber bis zur Trockene. Restwasser und Methanol aus der Extraktion wird durch Stehenlassen bei Raumtemperatur eliminiert. Der Rundkolben wird hierzu zum Schutze vor Laborkontaminationen mit etwas Aluminiumfolie abgedeckt, welche auf der einen Seite leicht offen gelassen wird, ähnlich einem Hut. Der Rückstand im Rundkolben wird anschliessend mit 1–2 ml *n*-Hexan gelöst und in 8-ml-Sovirel-Zentrifugenglas transferiert. Anschliessend wird der Rundkolben mit 1–2 ml *n*-Hexan nachgespült. Der Extrakt wird nun zur Elimination von Matrix- und extrahierten Silikonbestandteilen mit 1–2 ml konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Hierzu wird nach Zugabe der Schwefelsäure der Extrakt kräftig auf einem Vortex-Mixer geschüttelt. Zur besseren Phasentrennung der Suspension wird kurz zentrifugiert (3000–5000 rpm, 2–3 Minuten). Die überstehende klare *n*-Hexanphase wird abpipettiert und in einem 10 ml Spitzkolben gesammelt. Die Säurephase wird zusätzlich noch zweimal mit 2 ml *n*-Hexan, auf die oben beschriebene Weise, ausgeschüttelt. Die im Spitzkolben vereinigte *n*-He-

xanphasen werden am Rotationsverdampfer bei 300 mbar und 50 °C bis auf 0,5 ml aufkonzentriert und anschliessend auf einer Minikieselgelsäule chromatographiert.

Abb. 25 > Soxhletextraktion von PDMS-Passivsammlern, die z. T. grün gefärbten Extrakte (Chlorophyll aus Algenbewuchs) sind gut sichtbar

Ganz rechts auf dem Foto ist ein Blindwertextrakt als Vergleich.



Abb. 26 > PDMS-Passivsammler im 250-ml-Soxhletextraktor

In gewölbter Form eingefüllt um eine möglichst grosse Kontaktfläche zum Lösungsmittel zu gewährleisten.



5.1.4.2 Chromatographie auf Minikieselgelsäule

Der säurebehandelte und aufkonzentrierte *n*-Hexanextrakt (0,5 ml) wird auf eine Minikieselgelsäule aufgetragen. Diese besteht aus einer Pasteurpipette gefüllt mit 0,5 g aktiviertem Kieselgel (aktiviert bei 130 °C), überschichtet mit 0,5 g schwefelsaurem Kieselgel (44% konz. H₂SO₄ auf Kieselgel KG60) und einer Spatelspitze wasserfreiem Natriumsulfat. Der Spitzkolben wird mit 1 ml *n*-Hexan nachgespült und das Lösungsmittel wird ebenfalls auf die Säule aufgetragen und einziehen gelassen. Anschliessend wird die Säule mit 10 ml *n*-Hexan eluiert und das gesamte Eluat in einem 25 ml Spitzkolben aufgefangen. Zur einfacheren Handhabung wird der Pasteurpipette ein 10 ml Lösungsmittelreservoir aus Teflon aufgesetzt. In Abbildung 27 ist die säulenchromatographische Aufreinigung dargestellt.

Das Eluat mit den PCB wird am Rotationsverdampfer bei 300 mbar und 50 °C bis auf 0,5–1 ml aufkonzentriert und anschliessend quantitativ in ein Mini-GC-Vial transferiert. Unter leichter Begasung mit Stickstoff wird das Volumen bis auf ca. 20 µl reduziert und der Wiederfindungsstandard (z. B. ¹³C₁₂-PCB-70) zugegeben. Die Probe ist nun zur quantitativen Bestimmung der PCB mittels GC/MS bereit. Zu jeder Serie von ca. 10 PDMS-Proben soll parallel auch eine Blindwertprobe untersucht werden.

Abb. 27 > Parallele chromatographische Aufreinigung auf gemischten Mini-Kieselgelsäulen mit 10 ml Lösungsmittelreservoir

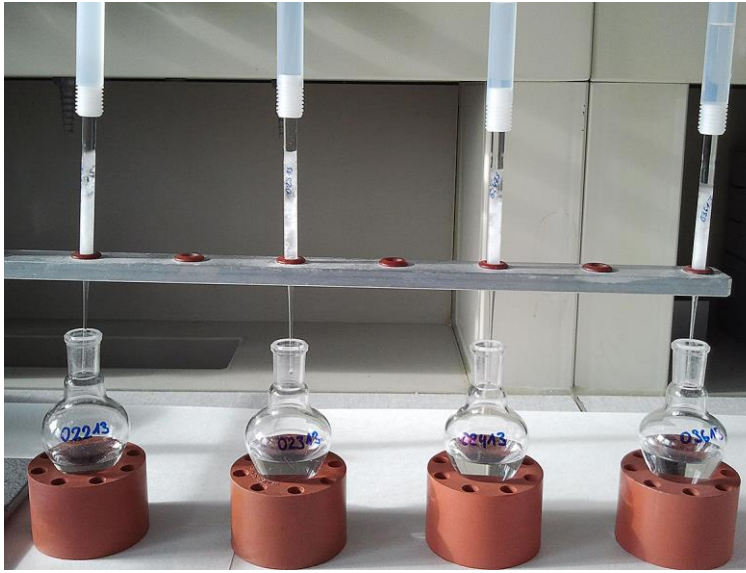


Abb. 28 > Aschekübel verzinkt (Bauhaus)



5.1.4.3 Quantitative Bestimmung der PCB

Die quantitative Bestimmung der PCB erfolgte anhand der $^{13}\text{C}_{12}$ -isotopenmarkierten PCB mittel GC/HRMS bei einer Massenauflösung von 8000–10 000. Sie muss jedoch nicht zwingend mittels eines sehr sensitiven, hochauflösenden Massenspektrometers erfolgen; niederauflösende GC/MS-Systeme oder GC/ECD können problemlos verwendet werden. Auf eine detaillierte Beschreibung der Bestimmungsmethode wird hier verzichtet, da ausführliche Methodenempfehlungen zur Bestimmung von PCB existieren (Oehme 2000, 2003; Bühler & Gloor 2010). Auch wenn sich die Methodenempfehlungen auf eine andere Matrix wie Boden beziehen, sind viele Angaben von allgemeiner Gültigkeit und können auf andere Matrices übertragen oder angepasst werden.

5.2 Probenahme von Sedimenten aus Fließgewässern und Probenvorbereitung

Die im folgenden Abschnitt beschriebene Vorschrift zu Probenahme von Sedimentproben aus Fließgewässern stammt von den kantonalen Fachstellen für Gewässerschutz der Kantone Bern (AWA/GBL), Basel-Landschaft und Jura. Sie wurde speziell für die Probenahme von PCB angepasst, weshalb auf die Verwendung von Materialien aus Kunststoff verzichtet wurde. Das Sieben der Flusssedimente auf eine Korngrösse von $<0,063\text{ mm}$ wurde aus der Sedimentprobenahme für die Bestimmung von Schwermetallen übernommen. Eine Standardisierung der Probenahme auf eine bestimmte Partikelgrösse (Siebfraction) führt zu einer besseren Vergleichbarkeit der Resultate. Zusätzlich kann bei einer Partikelgrösse unter $0,063\text{ mm}$ von einer homogenen Verteilung der Analyten in der Probe ausgegangen werden, d. h. eine kleine Probeneinwaage zur Analyse (Extraktion) sollte ebenso repräsentativ sein, wie wenn eine grössere Menge verwendet würde.

5.2.1 Arbeitsschritte im Gewässer

Da PCB hauptsächlich an Feinpartikeln adsorbiert vorliegen, wird visuell möglichst feines Sediment gesucht. Die Probenahme erfolgt mit einem geeigneten Metallgefäß, z. B. einer Metallschaufel mit einer Verlängerung in Stielform. Die Sedimentprobe wird in ein Metallgefäß mit einer grossen Öffnung gegeben (Abb. 28). Die Probe wird durch Rühren, z. B. mit einer kleinen Metallschaufel, aufgeschlämmt (wenn nötig wird etwas Flusswasser zugegeben). Grössere Steine und Kies sedimentieren rasch, während die Feinpartikel in der überstehenden Wasserphase verbleiben. Das überstehende feinstpartikelhaltige Wasser wird über das <math><0,063\text{-mm}</math>-Sieb in ein genügend grosses, verschliessbares Gefäß abgefüllt (eventuell mit einem Trichter, oder über die abgebildete «Auffangwanne aus Edelstahl mit Ausguss» gemäss Abbildungen 30–32).

Zur Beschleunigung kann das Siebgut mit einem geeigneten Werkzeug (z. B. Metallspachtel) durch das Sieb gepresst werden. Es muss darauf geachtet werden, nicht zu stark zu drücken, da sonst das sehr feine Metallsieb beschädigt werden kann. Aus diesem Grunde ist es auch sinnvoll, die Metallspachtel an den Kanten abzurunden (Abb. 29).

Abb. 29 > Metallsieb (63 μm) mit an den Kanten abgerundeten Metallspachteln



Abb. 30 > Metallsieb (63 μm) auf Trichteraufsatz mit Ausguss und 5-Liter-Auffanggefäß



Einmachglas «Fido» von Landi

Dem Sediment wird nach Bedarf weiteres Wasser zum Aufschlämmen zugegeben. Von Zeit zu Zeit (Abnahme der Feinpartikel im überstehenden Wasser), wird die ganze Prozedur mit neuem Sediment wiederholt. Je nach Gehalt an Partikeln <math><0,063\text{ mm}</math> muss entsprechend viel Wasser gesiebt werden. (Erfahrungen bei der Sedimentprobenahme für Schwermetalle haben gezeigt, dass ca. 10–15 Liter sedimenthaltiges Wasser ausreichen, um genügend Sediment <math><0,063\text{ mm}</math> zu erhalten (ca. 10–20 g Trockensubstanz). Die abgefüllten Gefässe werden im Labor, zur besseren Sedimentation der Feinpartikel, während mehreren Stunden stehen gelassen (z. B. über Nacht nach erfolgter Probenahme). Das «klare» Wasser wird abgezogen und der Rückstand im Trockenschrank getrocknet. Bei einer Trocknungstemperatur von 40 °C im Trockenschrank

unter leichter Belüftung des Trockenraumes ist nicht mit Verlusten von PCB zu rechnen.

Nach dem Trocknen werden die Proben vereint und in einem Mörser oder einer Mühle (z. B. Schwingmühle) homogenisiert. Die trockenen und fein gemahlene Proben können in Aluminiumschalen transportiert oder aufbewahrt werden. Für eine längere Lagerung der Proben sind Glasgefäße mit einem gut dichtenden Schraubverschluss vorzuziehen. Zur Vermeidung von Kontaminationen wird ein Stück Alufolie zwischen Gefäß und Schraubverschluss gelegt. Um die Proben vor einem UV-induzierten Abbau zu schützen, sind Braunglasgefäße zu verwenden. Die Proben können in getrocknetem Zustand vor Licht geschützt bei Raumtemperatur oder noch besser bei -20 °C im Tiefkühler aufbewahrt werden. Alle bei der Probenahme verwendeten Materialien und Glasgefäße sollten vor Gebrauch gründlich mit Aceton und *n*-Hexan gespült werden. Bei der Probenahme an verschiedenen Standorten ist, nach dem Verdachtsfall, so vorzugehen, dass das wahrscheinlich am niedrigsten mit PCB belastete Sediment zuerst und das vermutlich am stärksten kontaminierte zuletzt beprobt wird. Die bei der Probenahme verwendeten Gefäße sind vor der nächsten Beprobung gründlich von Sedimentpartikeln zu reinigen, um eine Querkontamination in nachfolgende Proben zu verhindern.

Abb. 31 > Filtration einer Sedimentprobe durch das $<0,063\text{-mm}$ -Sieb direkt in ein 5-l-Glasgefäß



Abb. 32 > Größere Sedimentrückstände im $<0,063\text{-mm}$ -Sieb nach beendiger Filtration der Feinpartikel



5.2.2 Bestimmung des TOC-Gehaltes im Sediment

Die Bestimmung des TOC-Gehaltes eines Sedimentes ist, wie in der Einführung beschrieben, wichtig da stark hydrophobe Stoffe wie PCB und Dioxine an Partikel adsorbieren und die Adsorptionsfähigkeit eines Sedimentes vom Gehalt an organischem Kohlenstoff abhängen kann. Dem gegenüber können aber auch mineralische Fraktionen wie z. B. Tonminerale auf Basis von Aluminium- oder Magnesiumoxiden PCB

und Dioxine adsorptiv binden. Auf eine morphologische und chemische Bestimmung dieser Sedimentbestandteile wurde verzichtet, da dies den Aufwand der Untersuchung wesentlich erhöht hätte. Die Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffes (TOC) erfolgte auf einem Shimadzu-TOC-Analyzer «SSM 5000A» in drei Schritten:

1. Bestimmung des totalen Kohlenstoffes (TC) mittels einer Verbrennung im Sauerstoffmedium bei 980 °C unter der Verwendung von Vanadiumpentoxid als Oxidationshilfe und anschließender Detektion mittels nichtdispersivem Infrarotsensor (NDIR) von CO₂.
2. Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffes (IC) durch das Austreiben des carbonatgebundenen Kohlenstoffes als CO₂ mit Phosphorsäure bei 200 °C und anschließender NDIR-Detektion.
3. Berechnung des totalen organischen Kohlenstoffes (TOC) als Differenz von TC und IC.

5.2.3 Extraktion und Cleanup von Sedimentproben

Ca. 10 g getrocknetes und homogenisiertes Sediment werden mit Toluol während 24 h extrahiert (Soxhletextraktion). Der Extrakt wird in einem Messkolben auf ein bestimmtes Volumen mit Toluol ergänzt. Ein Aliquot dieser Lösung wird mit den ¹³C₁₂-isotopenmarkierten PCB und Dioxine versetzt und anschliessend am Rotationsverdampfer (70 mbar, 50 °C) bis auf ca. 1 ml eingengt. Der meist leicht gelb gefärbte Toluolextrakt wird quantitativ durch Spülen mit 2–3 ml *n*-Hexan in ein 8-ml-Sovirel-Reagenzglas transferiert. Zur Zerstörung von Matrixbestandteilen werden 1–2 ml konz. Schwefelsäure zugegeben. Auf einem Vortexschüttler wird die Suspension während 1 Minute kräftig geschüttelt. Zur besseren Phasentrennung kann kurz bei 5000 rpm zentrifugiert werden. Der nun klare *n*-Hexanüberstand, der die Analyten enthält, wird mit einer Pasteurpipette abgesogen und in einem 8-ml-Sovirel-Reagenzglas gesammelt. Der saure Rückstand wird nochmals zweimal mit 1–2 ml *n*-Hexan – wie oben beschrieben – extrahiert. Um elementaren Schwefel, der bei der Gaschromatographie empfindlich stören würde, aus dem Extrakt abzutrennen, kommen – da die Verwendung von Quecksilber aus ökotoxikologischen Gründen nicht mehr empfohlen werden kann – zwei Methoden in Frage: Die Abtrennung kann elegant mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) erfolgen oder durch die Zugabe von fein verteiltem Kupfer zum Extrakt, welches zuvor mit etwas Salzsäure aktiviert wurde. Nachteile der GPC sind der relativ grosse Lösungsmittelverbrauch und die Laufzeit von rund einer Stunde pro Probenextrakt. Bei der Verwendung von fein verteiltem Kupfer ist die Effizienz der Schwefelentfernung nicht immer gleich hoch, da die Reaktivität von der oben beschriebenen Aktivierung mit Salzsäure abhängt. Ebenfalls besteht die Möglichkeit, dass sich organische Kupferverbindungen bilden, die teilweise schwer aus dem Extrakt abtrennbar sind. Der von Schwefel befreite Extrakt wird auf jeden Fall weiteren chromatographischen Aufreinigungsschritten unterzogen, welche im Folgenden beschrieben werden.

5.2.4 Säulenchromatographische Aufreinigung für die Bestimmung von PCB und Dioxine

Die nachfolgend beschriebene säulenchromatographische Reinigung wird dann angewandt, wenn im Sediment neben den PCB auch die Dioxine bestimmt werden sollen. Da die Dioxine in deutlich geringeren Konzentrationen im Sediment vorhanden sind und deren Bestimmung störungsanfälliger ist, muss ein viel effizienterer und aufwändigerer Cleanup angewandt werden, um möglichst viele Störverbindungen und Matrixbestandteil abzutrennen. Sind nur die PCB im Sediment von Interesse, kann auf die weniger aufwändige Reinigung mittels einer Minikieselgelsäule, wie sie bereits im Abschnitt der PDMS-Passivsammler beschrieben wurde, ausgewichen werden.

Der Probenextrakt wird in einem ersten Schritt auf eine gemischte Kieselgelsäule bestehend aus saurem, neutralem und basischem Kieselgel geladen. Die PCB und Dioxine werden mit *n*-Hexan auf eine nachfolgende Aluminiumoxidsäule gespült. Von dieser Säule werden in einem ersten Schritt die mono-*ortho*-PCB (105, 114, 118, 123, 156, 157, 167 und 189) und di-*ortho*-PCB (i-PCB 28, 52, 101, 138, 153 und 180) durch Elution mit 2–4 % Dichlormethan in *n*-Hexan heruntergespült und aufgesammelt. In einem nachfolgenden Elutionsschritt werden die coplanaren PCB (77, 81, 126 und 169) und die Dioxine mit 50 % Dichlormethan in *n*-Hexan von der Aluminiumoxidsäule auf eine Aktivkohlesäule (8 % Aktivkohle AX21 auf Celite 545) gespült. Die Aktivkohlesäule wird nach Flussumkehr mit Toluol eluiert und sowohl die Dioxine als auch die coplanaren PCB als Fraktion gesammelt. Die Fraktionen werden am Rotationsverdampfer bis auf 1 ml eingengt und anschliessend quantitativ in GC-Vials transferiert. Das Volumen wird unter leichter Begasung mit Stickstoff bis auf ca. 20 µl reduziert und der entsprechende Recoverystandard (¹³C₁₂-PCB 70 und ¹³C₁₂-1,2,7,8-TCDF) wird zugegeben. Die quantitative Bestimmung der i-PCB, dl-PCB (mono-*ortho*-PCB und non-*ortho*-PCB) und Dioxine erfolgt mittels GC/HRMS bei einer Auflösung von 8000–10000 über die ¹³C₁₂ isotopenmarkierten internen Standards. Der Vorteil der oben beschriebenen Fraktionierung der coplanaren PCB 77, 81, 126 und 169 von den di-*ortho*- und mono-*ortho*-PCB liegt darin, dass diese vier Kongenere in wesentlich geringeren Konzentrationen in den Proben vorkommen und die finalen Extrakte auf ein kleineres Volumen aufkonzentriert werden können. Der wesentliche Vorteil ist jedoch, dass sie störungsfrei, von im Gaschromatographen co-eluierenden PCB, quantitativ bestimmt werden können. Eine saubere Bestimmung der hochtoxischen coplanaren PCB ist sehr wichtig, da z. B. PCB 126 mit seinem hohen Toxizitätsäquivalenzfaktor (TEF) von 0,1 in den meisten Umweltproben (auch im Sediment) den Hauptbestandteil am WHO-TEQ einer Probe ausmacht. Deshalb muss eine korrekte Bestimmung dieses dl-PCB-Kongenens prioritär sein.

Auch in diesem Abschnitt wird auf eine detaillierte Beschreibung der Bestimmungsmethode verzichtet, da ausführliche Methodenempfehlungen zur Bestimmung von PCB und Dioxinen existieren (Oehme 2000, 2003; Bühler & Gloor 2010). Auch wenn sich die Methodenempfehlungen auf eine andere Matrix wie Boden beziehen, sind viele Angaben von allgemeiner Gültigkeit und können auf andere Matrices übertragen oder angepasst werden. Nützliche Angaben zur quantitativen Bestimmung von Dioxinen können auch in der Fachliteratur nachgeschlagen werden (Ballschmiter & Bacher, 1996, Oehme 1998). Zur Qualitätssicherung im Bereich der Umweltanalytik von persistenten organischen Schadstoffen können weitere Fachbücher beigezogen werden (Barceló 1993, Quevauviller et al. 1995).

6 > Schlussfolgerungen

Aus Fallstudien können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

Der Einsatz von PDMS-Passivsammlern zur Quellenidentifikation von PCB-Punktquellen in schweizerischen Fließgewässern hat sich als ausgezeichnetes Werkzeug erwiesen. So konnte eine bisher unbekannte PCB-Punktquelle an der Birs eindeutig als Verursacherin eines erhöhten PCB-Eintrages identifiziert werden. Ob es sich dabei um die einzige PCB-Punktquelle an der Birs handelt oder ob weitere kleinere Punktquellen zu einem erhöhten PCB-Eintrag in die Birs beitragen, lässt sich noch nicht abschliessend beurteilen.

Auch in der Saane im Bereich der Deponie La Pila (Kanton Freiburg), sowie an der Aare zwischen Thun und dem Hagneckkanal, konnten durch den Einsatz der Passivsammler neue, wichtige Erkenntnisse zur PCB-Gewässerbelastung gewonnen werden.

Des Weiteren ist hervorzuheben, dass die Reproduzierbarkeit der passiven Probenahme sehr gut ist. So zeigten Untersuchungen in der Aare im Abstand von einem Jahr sehr ähnliche Resultate (Abschnitte 7.2.2 und 7.2.3).

Passivsammler sind im Gewässer sowohl über einen kurzen (wenige Kilometer) als auch über einen längeren Flussabschnitt (10 bis >100 km) einfach einzusetzen und liefern einen durchschnittlichen PCB-Gehalt über eine Zeitspanne von einigen Wochen. Die generell tiefen PCB-Konzentrationen in Schweizer Fließgewässern (Summe der i-PCB 0,02–0,5 ng/Liter) setzen bei einer direkten Untersuchung der PCB-Konzentration in der Wasserphase zusätzlich voraus, dass mehrere Liter Wasser (je nach Gewässer 5 bis >100 Liter) gesammelt und aufgearbeitet werden müssen. Die hohen Volumina sind nötig, um eine ausreichende Nachweisstärke und Distanz zum Laborblindwert zu erreichen. Die Untersuchung ist demzufolge mit beträchtlichem Aufwand im Feld und im Labor verbunden. Dies ist bei den Passivsammlern nicht der Fall. Diese können pro Tag das Äquivalent von mehreren Litern Wasser sammeln und somit innerhalb von nur zwei Wochen Expositionszeit in einem Fluss problemlos ein Volumen von weit über 100 Liter beproben. Dies führt zu einer deutlich erhöhten Nachweisstärke und zu einem signifikanten Abstand zum Laborblindwert.

Der Zeitaufwand für das Aussetzen der Sammler richtet sich nach den hydrologischen und geomorphologischen Gegebenheiten. An einem Arbeitstag lassen sich über einen Flussabschnitt von ca. 50 Kilometern gut 10 bis 15 Sammler an verschiedene Stellen positionieren. Sind die Sammler sicher platziert, ist während der Expositionszeit normalerweise keine Betreuung mehr nötig. Bei extremen Hochwasserereignissen ist es hingegen ratsam nachzusehen, ob die Sammler noch gut befestigt an Ort und Stelle aufzufinden sind.

Da PDMS-Passivsammler im Vergleich zu einem Biomonitor (z.B. Fisch) fest stationiert sind, resultieren Daten zur PCB-Gewässerkonzentration für einen definierten Standort und seine unmittelbare Umgebung. Dies ist auch der grosse Vorteil gegenüber Resultaten, welche von Sedimentproben aus Fliessgewässern erhalten werden. Zusätzlich ist die Handhabung der Passivsammler sowohl im Gewässer, als auch im Labor, im Vergleich zur relativ aufwändigen Probenahme und Aufbereitung von Sedimentproben, einfach und zeitsparend. Die Sedimentuntersuchungen zeigen im Gegensatz zu den Passivsammlern eher das Bild der allgemeinen Belastung des Gewässers und über das in einem Gewässer insgesamt vorhandene «Reservoir» von PCB. Eine PCB-Quellenzuordnung anhand von Sedimentanalysen ist, wie Beispiele zeigen, eher schwierig. Da Sedimente als Folge von unterschiedlicher Wasserführung remobilisiert und verfrachtet werden können, ist nicht immer gewährleistet, dass die gemessenen PCB- oder Dioxin-Sedimentkonzentrationen auch den Kontaminationsgrad eines bestimmten Gewässerabschnitts oder Probenahmestandorts widerspiegeln. Sedimente sind ein wichtiger Bestandteil eines Gewässerökosystems, indem sie ein Habitat für verschiedene benthische Organismen bilden, so dass Sedimentanalysen auch weiterhin zur Qualitätskontrolle von Gewässern herangezogen werden sollten. Die in der vorliegenden Untersuchung vorgestellte Methode zur Beprobung von Gewässersedimenten soll zu einer Harmonisierung und damit zu einer besseren Vergleichbarkeit beitragen, auch im Hinblick auf die Festlegung von Qualitätskriterien für Sedimente sowie entsprechende Überwachungsmassnahmen und Risikobewertungen.

Für die Suche nach PCB- und Dioxin-Punktquellen an Fliessgewässern, bei der Erfolgskontrolle von getroffenen Massnahmen zur Reduktion des diesbezüglichen Eintrags in ein Gewässer oder zur Überprüfung der Gewässerbelastung im Rahmen eines Monitorings eignen sich PDMS-Passivsammler. Zur besseren Vergleichbarkeit der Resultate sollte bei mehreren Messkampagnen dasselbe Sammlermaterial an denselben Koordinaten verwendet werden. Die Sammler eignen sich zusätzlich zur Erfassung von PCB auch für andere, ähnlich hydrophobe Substanzen bzw. Substanzklassen (z.B. Chlorbenzole (HCB), polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), bromierte Diphenylether mit niedrigem Bromierungsgrad). Ein weiteres Einsatzgebiet von Passivsammlern ist auch das Screening nach unbekanntem, ökotoxikologisch relevanten Substanzen. Die Extrakte aus dem Passivsammlermaterial können in verschiedenen biologischen Testsystemen (z.B. ER-Calux, DR-Calux) auf ihre Aktivität überprüft werden. Bei vorhandener Aktivität besteht die Möglichkeit, den Extrakt analytisch genauer zu untersuchen, um die für den Effekt verantwortliche(n) Substanz(en) zu isolieren und zu identifizieren.

> Anhang

Kapitel 7

- 7.1 Experimente in einem Rinnensystem – zur Unterstützung der Probenahme im Feld
 - 7.1.1 Rinnenversuch 1: Fließgeschwindigkeit und PCB-Sammelraten
 - 7.1.2 Rinnenversuch 2: Integrative Probenahmefenster von PDMS-Sheets
 - 7.1.3 Rinnenversuch 3: Integrative Probenahmefenster von PDMS-Sheets
- 7.2 Fallstudie Aare
 - 7.2.1 Situation an der Aare
 - 7.2.2 Resultate zu den PDMS-Passivsammlern der Aare
 - 7.2.3 Resultate zu den Sedimentproben der Aare
- 7.3 Fallstudie Saane
 - 7.3.1 Resultate zu den PDMS-Passivsammlern der Saane
 - 7.3.2 Resultate zu den Sedimentproben der Saane
- 7.4 Fallstudie Birs
 - 7.4.1 Resultate zu den PDMS-Passivsammlern der Birs
 - 7.4.2 Resultate zu den Sedimentproben der Birs
 - 7.4.3 Erweiterte Messungen mit Passivsammlern rund um Choindez
 - 7.4.4 Erweiterte Messungen mit Passivsammlern in der kanalisierten Birs
 - 7.4.5 Untersuchung von Wasserproben aus Rohrleitungen (Einleitern) im Kanal
 - 7.4.6 Erweiterte Untersuchung von Wasserproben und Passivsammlern im Kanal
 - 7.4.7 Ursache der PCB-Kontamination
 - 7.4.8 Erfolgskontrolle der getroffenen Massnahmen zur Reduktion des PCB-Eintrages in die Birs mittels PDMS-Passivsammlern
 - 7.4.9 Erweiterte Erfolgskontrolle in der Birs (Juni/Juli 2012)
 - 7.4.10 Erweiterte Erfolgskontrolle in der Birs (November/Dezember 2012)
 - 7.4.11 Spätere Messungen in der Birs (2014/2015)

Siehe separates PDF: www.bafu.admin.ch/uw-1639-d

> Literatur

Åberg A., MacLeod M., Wiberg K. 2008: Physico-Chemical Property Data for Dibenzo-*p*-dioxin (DD), Dibenzofuran (DF), and Chlorinated DD/Fs: A Critical Review and Recommended Values. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 37, 1997–2008.

Ballschmiter K., Bacher R. 1996: Dioxine: Chemie, Analytik, Vorkommen, Umweltverhalten und Toxikologie der halogenierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.

Barceló D. (Ed.) 1993: Environmental Analysis. Techniques, Applications and Quality Assurance. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.

Bogdal C., Schmid P., Kohler M., Müller C.E., Iozza S., Bucheli T.D., Scheringer M., Hungerbühler K. 2008: Sediment record and atmospheric deposition of brominated flame retardants and organochlorine compounds in Lake Thun, Switzerland: lessons from the past and evaluation of the present. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6817–6822.

Bühler F., Gloor R. 2013: Analysenmethoden im Abfall- und Altlastenbereich. Stand 2013. In: Bundesamt für Umwelt BAFU (Hrsg.), Bern. Umwelt-Vollzug Nr. 1334: 72 S.

Carere M., Dulio V., Hanke G., Polesello S. 2012: Guidance for sediment and biota monitoring under the Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 36, 15–24.

Crine J.-P. (Ed.) 1988: Hazards, Decontamination and Replacement of PCB a Comprehensive Guide. Plenum Press, New York and London.

Estoppey N., Omlin J., Schopfer A., Esseiva P., Vermeirssen E.L.M., Delémont O., De Alencastro L.F. 2015: Low density polyethylene (LDPE) passive samplers for the investigation of PCBs point sources in rivers. *Chemosphere* 118, 268–276.

European Commission 2000: Council directive 2000/60/EC establishing a framework for Community action in the field of water policy.

European Commission 2010: WFD-CIS Guidance Document No. 25 Guidance on chemical monitoring of sediment and biota under the Water Framework Directive. p. 74.

Flück R. 2012: Qualitätsüberwachung von Sedimenten in der Schweiz. Aktueller Stand der verfügbaren Methoden und Einsetzung von Empfehlungen. Schweizerisches Zentrum für angewandte Ökotoxikologie, Lausanne.

Gourlay C., Miede C., Noir A., Ravelet C., Garric J., Mouchel J.-M. 2005: How accurately do semi-permeable membrane devices measure the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons to *Daphnia magna*? *Chemosphere* 61, 1734–1739.

Harman C., Bøyum O., Thomas K.V., Grung, M. 2009: Small but different effect of fouling on the uptake rates of semipermeable membrane devices and polar organic chemical integrative samplers. *Environ. Toxicol. Chem.* 28, 2324–2332.

Holler S., Schäfers C., Sonnenberg J. 1996: Umweltanalytik und Ökotoxikologie. Springer Verlag Berlin-Heidelberg.

Huckins J.N., Manuweera G.K., Petty J.D., Mackay D., Lebo J.A. 1993: Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2489–2496.

Huckins J.N., Petty J.D., Booij K. 2006: Monitors of organic chemicals in the environment: semipermeable membrane devices. Springer, New York.

Huckins J.N., Petty J.D., Lebo J.A., Almeida F.V., Booij K., Alvarez D.A., Cranor W.L., Clark R.C., Mogensen B.B. 2002: Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices. *Environ. Sci. Technol.* 36, 85–91.

Huckins J.N., Petty J.D., Orazio C.E., Lebo J.A., Clark R.C., Gibson V.L., Gala W.R., Echols K.R. 1999: Determination of uptake kinetics (Sampling rates) by lipid-containing semipermeable membrane devices (SPMDs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3918–3923.

Huckins J.N., Tubergen M.W., Manuweera G.K. 1990: Semipermeable membrane devices containing model lipid: a new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. *Chemosphere* 20, 533–552.

Jones C.J., Taft R.A. 2001: Sediment Sampling Guide and Methodologies. OHIO EPA, 1–36.

Kralik M. 1999: A rapid procedure for environmental sampling and evaluation of polluted sediments. *Appl. Geochem.* 14, 807–816.

Kramer N.I., van Eijkeren J.C.H., Hermens J.L.M. 2007: Influence of albumin on sorption kinetics in solid-phase microextraction: consequences for chemical analyses and uptake processes. *Anal. Chem.* 79, 6941–6948.

Kwon J.H., Kim M.J., Kim S.J. 2012: Development of a new time-integrative sampler using in situ solvent extraction. *Chemosphere* 86, 190–197.

Mayer P., Fernqvist M.M., Christensen P.S., Karlson U., Trapp S. 2007: Enhanced Diffusion of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Artificial and Natural Aqueous Solutions. *Environ. Sci. Technol.* 41, 6148–6155.

- Mayer P., Karlson U., Christensen P.S., Johnsen A.R., Trapp, S. 2005: Quantifying the effect of medium composition on the diffusive mass transfer of hydrophobic organic chemicals through unstirred boundary layers. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6123–6129.
- Neumann J. 1941: Distribution of the ratio of the mean square successive difference to the variance. *The Annals of Mathematical Statistics* 13, 445–447.
- Oehme M. 1998: Handbuch Dioxine: Quellen, Vorkommen, Analytik. Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg – Berlin.
- Oehme M. 2001: Wegleitung. Bestimmung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Böden mittels GC/MS. Methodenempfehlung. In: Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft BUWAL (Hrsg.), Bern, 27 S.
- Oehme M. 2003: Wegleitung. Bestimmung von polychlorierten Biphenylen in Böden mittels GC/MS. Methodenempfehlung. In: Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft BUWAL (Hrsg.), Bern, 26 S.
- Ongley E. 1996. Chapter 13 – Sediment Measurements. In: Bartram J., Balance R. (Hrsg.). *Water Quality Monitoring – A Practical Guide to the Design and Implementation of Freshwater. Quality Studies and Monitoring Programmes.* UNEP/WHO.
- OSPAR 1999: JAMP Guidelines for Monitoring Contaminants in Biota. OSPAR Commission.
- Parker A., Bergmann H., Heininger P., Leeks G.J., Old G.H. (Eds.) 2007: Sampling of sediments and suspended matter. Sustainable Management of sediments Resources: Sediment Quality and Impact Assessment of Pollutants. Elsevier.
- Quevauviller P., Maier E.A., Griepink B. (Eds.) 1995: Quality Assurance For Environmental Analysis. Method Evaluation within the Measurements and Testing Programme (BCR). Elsevier Science B.V. Amsterdam, Amsterdam.
- Richardson B.J., Lam P.K.S., Zheng G.J., McClellan K.E., De Luca-Abbott S.B. 2002: Biofouling confounds the uptake of trace organic contaminants by semi-permeable membrane devices (SPMDs). *Marine Pollution Bulletin* 44, 1372–1379.
- Robertson L.W., Hansen L.G. (Editors, 2001): PCBs: Recent Advances in Environmental Toxicology and Health Effects. University Press of Kentucky, ISBN 0-8131-2226-0.
- Rusina T.P., Smedes F., Klanova J. 2010a: Diffusion coefficients of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in polydimethylsiloxane and low-density polyethylene polymers. *Journal of Applied Polymer Science* 116, 1803–1810.
- Rusina T.P., Smedes F., Koblizkova M., Klanova J. 2010b: Calibration of Silicone Rubber Passive Samplers: Experimental and Modeled Relations between Sampling Rate and Compound Properties. *Environ. Sci. Technol.* 44, 362–367.
- Schmid P., Bogdal C., Blüthgen N., Anselmetti F.S., Zwyssig A., Hungerbühler K. 2011: The missing piece: sediment records in remote mountain lakes confirm glaciers being secondary sources of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 45, 203–208.
- Schmid P., Gujer E., Degen S., Zennegg M., Kuchen A., Wüthrich C. 2002: Levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in food of animal origin. The Swiss dioxin monitoring program. *J. Agric. Food Chem.* 50, 7482–7487.
- Schmid P., Zennegg M., Holm P., Pietsch C., Brühshweiler B., Kuchen A., Staub E., Tremp J. 2010: Polychlorierte Biphenyle (PCB) in Gewässern der Schweiz. Daten zur Belastung von Fischen und Gewässern mit PCB und Dioxinen, Situationsbeurteilung. In: Bundesamt für Umwelt BAFU, Bern. Umwelt-Wissen Nr. 1002: 103 S.
- Smedes F. 2007: Chapter 19 – Monitoring of chlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons by passive sampling in concert with deployed mussels. In: Greenwood R., Mills G., Vrana B. (Hrsg.). *Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring.* Comprehensive Analytical Chemistry 48: 407–448.
- Smedes F., Geertsma R.W., Van der Zande T., Booij K. 2009: Polymer-Water Partition Coefficients of Hydrophobic Compounds for Passive Sampling: Application of Cosolvent Models for Validation. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7047–7054.
- Södergren A. 1987: Solvent-filled dialysis membranes simulate uptake of pollutants by aquatic organisms. *Environ. Sci. Technol.* 21, 855–859.
- UNEP 2010: Inventories of PCBs the place to start. PEN Magazine. UNEP.
- Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld A.T.C., Brunstrom B., Cook P., Feeley M., Giesy J.P., Hanberg A., Hasegawa R., Kennedy S.W., Kubiak T., Larsen J.C., Van Leeuwen, F.X.R., Liem, A.K.D., Nolt C., Peterson R.E., Poellinger L., Safe S., Schrenk D., Tillitt D., Tysklind M., Younes M., Waern F., Zacharewski T. 1998: Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ. Health Perspect.* 106, 775–792.
- Van der Voet J. 2008: Passive sampling of polar compounds: development of a performance reference system. Department of Environmental Chemistry, Department of Environmental Toxicology. ETH, Zürich, p. 64.
- Vermeirssen E.L.M., Asmin J., Escher B.I., Kwon J.H., Steimen I., Hollender J. 2008: The role of hydrodynamics, matrix and sampling duration in passive sampling of polar compounds with Empore™ SDB-RPS disks. *J. Environ. Monit.* 10, 119–128.
- Vermeirssen E.L.M., Bramaz N., Hollender J., Singer H., Escher B.I. 2009: Passive sampling combined with ecotoxicological and chemical analysis of pharmaceuticals and biocides – evaluation of three Chemcatcher™ configurations. *Water Research* 43, 903–914.

Vermeirssen E.L.M., Dietschweiler C., Escher B.I., van der Voet J., Hollender J. 2012: Transfer kinetics of polar organic compounds over polyethersulfone membranes in the passive samplers POCIS and Chemcatcher. *Environ. Sci. Technol.* 46, 6759–6766.

Vrana B., Mills G.A., Allan I.J., Dominiak E., Svensson K., Knutsson J., Morrison G., Greenwood R. 2005: Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 24, 845–868.

Zennegg M., Kohler M., Hartmann P.C., Sturm M., Gujer E., Schmid P., Gerecke A.C., Heeb N.V., Kohler H.-P.E., Giger W. 2007: The historical record of PCB and PCDD/F deposition at Greifensee, a lake of the Swiss plateau, between 1848 and 1999. *Chemosphere* 67, 1754–1761.

> Verzeichnisse

Abkürzungen

AWA/GBL

Amt für Wasser und Abfall des Kantons Bern / Gewässer- und Bodenschutzlabor

Ah-Rezeptor (AhR)

Aryl Hydrocarbon Receptor; Protein im Cytosol von Wirbeltier-Zellen, das als Transkriptionsfaktor bei der Regulation der Genaktivität beteiligt ist. Nach Bindung des PCDD/F- oder dl-PCB-Kongeners und Abspaltung anderer mit dem Ah-Rezeptor assoziierten Proteine wandert der Dioxin-Rezeptor-Komplex in den Zellkern, bindet an bestimmte DNA-Sequenzen, sogenannte Dioxin Responsive Elements (DRE) und führt dort zu einer Aktivierung der DNA-Transkription und damit zu erhöhter Expression verschiedener Proteine wie das Cytochrom-P-450-Enzym 1A1 oder 1B1.

ASE

Accelerated Solvent Extraction (beschleunigte Extraktion mit Lösungsmitteln unter Druck und Hitze)

BAFU

Bundesamt für Umwelt

BCF

Biokonzentrationsfaktor

DOC

Dissolved Organic Carbon (gelöster organischer Kohlenstoff)

dl-PCB

dioxin-like PCB (dioxinähnliche PCB), in der Fachliteratur auch als coplanare PCB bezeichnet (PCB 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169 und 189)

Eawag

Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz

Empa

Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt

EU-Höchstgehalt

Bis 2011: 8 pg WHO-TEQ₁₉₉₈/g FG für Fisch generell bzw. 12 pg WHO-TEQ₁₉₉₈/g FG für Aal; seit 2012: 6.5 bzw. 10 pg WHO-TEQ₂₀₀₅/g FG. Diese Werte stimmen mit den in der Schweiz gültigen Höchstkonzentrationen überein.

FG

Frischgewicht

FIV

Fremd- und Inhaltsstoffverordnung (Verordnung des EDI über Fremd- und Inhaltsstoffe in Lebensmitteln, SR 817.021.23)

GC/HRMS

Gas-Chromatographie / hochauflösende Massenspektrometrie (High-Resolution Mass Spectrometry)

GC/MS

Gas-Chromatographie/Massenspektrometrie

GPC

Gelpermeations-Chromatographie

HK

Höchstkonzentration für Dioxine und dioxinähnliche Verbindungen in Fisch gemäss FIV. Die Werte stimmen mit den EU-Höchstgehalten überein (siehe oben).

HOC

Hydrophobic Organic Compound (schwer wasserlösliche organische Verbindung)

HRMS

Hochauflösende Massenspektrometrie (High-Resolution Mass Spectrometry)

IKSR

Internationale Kommission zum Schutz des Rheins

i-PCB

Indikator-PCB (PCB 28, 52, 101, 138, 153 und 180 bzw. deren Summenwert)

Kongener

Einzelne durch Anzahl und Position der Chlorsubstituenten charakterisierte Verbindung innerhalb einer Klasse mit derselben Grundstruktur, z. B. PCB, PCDD, PCDF

K_{ow}

Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient

LDPE

Low Density Polyethylen (Weichpolyethylen)

ng

Nanogramm (1 ng = 10⁻⁹ g = 0,00000001 g)

OC

Organic Carbon (organischer Kohlenstoff)

PAK

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

PCB

Polychlorierte Biphenyle

<p>PCDD Polychlorierte Dibenzo-<i>p</i>-dioxine</p> <p>PCDD/F Polychlorierte Dibenzo-<i>p</i>-dioxine und Dibenzofurane, im allgemeinen Sprachgebrauch auch zusammengefasst als «Dioxine» bezeichnet</p> <p>PCDF Polychlorierte Dibenzofurane</p> <p>PDMS Polydimethylsiloxan (Methylsilikon)</p> <p>pg Picogramm (1 pg = 10⁻¹² g = 0,000000000001 g)</p> <p>POCIS Polar Organic Chemical Integrative Sampler</p> <p>POP Persistent Organic Pollutants (persistente organische Schadstoffe)</p> <p>PRC Performance Reference Compound</p> <p>SPMD Semipermeable Membrane Device</p> <p>TC Total Carbon (totaler Kohlenstoff)</p> <p>TCDF Tetrachlordibenzofuran</p> <p>TEF Toxicity Equivalent Factor, Toxizitätsäquivalenzfaktor</p> <p>TEQ Toxicity Equivalent (Toxizitätsäquivalent bzw. Toxizitätsäquivalenzkonzentration), berechnet als Summe der gemessenen Konzentrationen der einzelnen Kongenere von PCDD und PCDF bzw. PCDD, PCDF und dl-PCB, jeweils multipliziert mit den WHO-TEF</p> <p>TOC Total Organic Carbon (totaler organischer Kohlenstoff)</p> <p>TS Trockensubstanz</p> <p>UNEP United Nations Environment Programme (Umweltprogramm der Vereinten Nationen)</p> <p>WHO World Health Organization (Weltgesundheitsorganisation)</p>	<p>WHO-TEQ (oder WHO-TEQ₁₉₉₈) Von der WHO vorgeschlagene TEQ für PCDD, PCDF und dl-PCB (van den Berg et al. 1998)</p> <p>WHO-TEQ₂₀₀₅ Auf die 2005 von der WHO überarbeiteten TEF basierende TEQ, seit 2012 zur Festlegung des Höchstgehalts herangezogen</p> <p>Abbildungen</p> <hr/> <p>Abb. 1 Strukturformeln von PCB und Dioxinen; Nummerierung der Positionen nach IUPAC 14</p> <p>Abb. 2 Wichtige Eintragungspfade von Umweltschadstoffen, wie z. B. POP, in aquatische Systeme 19</p> <p>Abb. 3 Eintragungspfade und Verteilungsgleichgewichte von PCB und ähnlich hydrophoben Substanzen in einem Gewässer 20</p> <p>Abb. 4 Sedimentbeprobung nach Kralik (1999) 22</p> <p>Abb. 5 Sedimentbeprobung nach Vorschrift der Kantone BE/BL/JU wie in der vorliegenden Publikation beschrieben 22</p> <p>Abb. 6 PCB verteilen sich zwischen den Phasen Wasser und Passivsammler, wobei sowohl Aufnahme- wie auch Abgabegeschwindigkeitskonstanten ($k_{WP_{DMS}}$ und k_{PDMSW}) die Kinetik des Prozesses bestimmen 24</p> <p>Abb. 7 Die Verteilungskoeffizienten von PCB zwischen den Phasen Wasser und Passivsammler K_{PDMSW} entsprechen bei PCB ungefähr den entsprechenden Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{OW} 24</p> <p>Abb. 8 Kinetik der Verteilung von PCB zwischen Wasser und Passivsammler 25</p> <p>Abb. 9 Ein Biofilm auf einem Passivsammler (hier ein SPMD) kann dazu führen, dass sich die Aufnahme von hydrophoben Substanzen (hier PAK) stark reduziert 27</p> <p>Abb. 10 Verhältnis zwischen der gelösten Konzentration (C_w) und der Gesamtkonzentration (C_{tot}) in Relation zum Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{OW}$) 28</p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Abb. 11	Gesamt-Widerstand für die Aufnahme von PCB in PDMS	29	Abb. 25	Soxhletextraktion von PDMS-Passivsammlern, die z. T. grün gefärbten Extrakte (Chlorophyll aus Algenbewuchs) sind gut sichtbar	40
Abb. 12	Fließgeschwindigkeit steigert die Sammelrate eines Passivsammlers	29	Abb. 26	PDMS-Passivsammler im 250-ml-Soxhletextraktor	40
Abb. 13	6-fach gelochte 50 cm lange Montagegestange (Kanteisen) für maximal zwei Passivsammler	32	Abb. 27	Parallele chromatographische Aufreinigung auf gemischten Mini-Kieselgelsäulen mit 10 ml Lösungsmittelreservoir	41
Abb. 14	Zwei montierte PDMS-Passivsammler kurz vor dem Einsetzen im Gewässer	33	Abb. 28	Aschekübel verzinkt (Bauhaus)	41
Abb. 15	Grosse Soxhletapparatur mit 2-Liter-Rundkolben zur Vorextraktion von maximal sechs PDMS-Passivsammlern mit Ethylacetat und Methanol	33	Abb. 29	Metallsieb (63 µm) mit an den Kanten abgerundeten Metallspachteln	42
Abb. 16	Betonklötze mit Querstange zur Befestigung von maximal zwei PDMS-Passivsammlern	34	Abb. 30	Metallsieb (63 µm) auf Trichteraufsatz mit Ausguss und 5-Liter-Auffanggefäss	42
Abb. 17	PDMS-Passivsammler an einer an zwei Betonklötzen befestigten Metallstange in der Birs bei Courrendlin	34	Abb. 31	Filtration einer Sedimentprobe durch das <0,063-mm-Sieb direkt in ein 5-l-Glasgefäss	43
Abb. 18	Befestigung eines PDMS-Passivsammlers an einer Metallstange und zwei Metallfüßen (ehemalige Bremsklötze von Eisenbahnwagen) mit reissfesten Schnüren	34	Abb. 32	Größere Sedimentrückstände im <0,063-mm-Sieb nach beendeter Filtration der Feinpartikel	43
Abb. 19	Zum Schutz des Passivsammlers vor Algen und Treibgut kann in einem Abstand von ca. 30–50 cm vor dem Sammler eine Stange platziert werden	34	Tabellen		
Abb. 20	Beladen von PDMS-Passivsammlern mit PRC auf einer Schüttelmaschine	36	Tab. 1	Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) von PCB und Dioxinen nach WHO 1998	14
Abb. 21	Mittlerer Gehalt der PRC auf den beladenen Passivsammlern in ng/Sammler	37	Tab. 2	Umweltrelevante Stoffeigenschaften von Dioxinen und PCB	16
Abb. 22	Anemometer «Mini Air 20» der Firma Schildknecht Messtechnik AG, 8625 Gossau	38	Tab. 3	Wentworth-Skalierung von Sedimenten	20
Abb. 23	PDMS-Passivsammler nach der Probenahme verstaut und beschriftet in 250-ml-Sovirelflaschen	38	Tab. 4	Verdünnungsschema zum Beladen von PDMS-Passivsammlern mit PRC	36
Abb. 24	Besiedlung eines Passivsammlers im Juni 2010 an der Birs mit – vermutlich – Kriebelmückenlarven (Simuliidae) und ihrer Behausung	39			