

**Belastung der Hamburger Elbe mit hydrophoben organischen
Schadstoffen. Untersuchung anhand von in- und ex-situ
Passivsammlern in Sediment und Schwebstoff.**

Bachelorarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades

Bachelor of Sciences (B. Sc.)

des Fachbereiches Umwelttechnik an der Hochschule für
Angewandte Wissenschaften in Hamburg

Vorgelegt von Stefan Rössel

Studiengang: Umwelttechnik

Schwerpunkt: Umweltbewertung

1. Gutachter: Prof. Dr. habil. Gesine Witt

Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg, Umweltchemie

2. Gutachter: Dr. habil. Michael Radke

Institut für Hygiene und Umwelt Hamburg, Umweltuntersuchungen

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe erstellt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

Hamburg, den 17.01.2018 Stefan Rössel

Kurzfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, an drei ausgewählten Messorten der Elbe innerhalb der Grenzen Hamburgs das Sediment und den Schwebstoff der Wasserphase zu sammeln und auf Hydrophobe-Organische-Verbindungen (HOC) zu untersuchen. Zudem wird anhand eines Vergleichs der eingesetzten Schadstoffsammler die Anwendbarkeit dieser gezeigt. Die drei Messorte liegen an Stationen des Wassergütemessnetzes in Hamburg und decken einen Messpunkt vor dem Hamburger Hafen und zwei Messpunkte hinter dem Hamburger Hafen ab. Der Einfluss des Hafens auf die Qualität des Sediments und des Schwebstoffes in Bezug auf HOC soll so gezeigt werden. Für diese Untersuchung werden Passivsammler über einen Zeitraum von drei Monaten eingesetzt. Diese Sammler können bestimmte Stoffe sammeln und befinden sich nach einer Einstellzeit mit dem umgebenden Medium in einem chemischen Gleichgewicht. Die Sammler in dieser Untersuchung bestehen aus mit Silikon ummantelten Glasfasern und werden im Feldversuch in Schwebstoffsammelbecken (in-situ) eingesetzt. Zusätzlich werden Proben des Schwebstoffes aus den Sammelbecken und Sediment vom Grund entnommen und im Labor ex-situ mit Hilfe der Festphasenmikroextraktion untersucht. Dafür werden ebenfalls Passivsammler eingesetzt.

Schadstoffe wie HOC akkumulieren in der Umwelt und können dort ein Risiko für Ökosystem und Menschen darstellen. Es werden zwei Gruppen von Schadstoffen untersucht. Zum einen Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) von denen 16 Environmental-Protection-Agency (EPA)-PAK für diese Untersuchung analysiert werden. Zum anderen Polychlorierte Biphenyle (PCB) von denen sieben Kongenere untersucht werden.

Speziell Sediment und Schwebstoff werden zur Untersuchung herangezogen, da diese eine Quelle und zugleich eine Senke für Schadstoffe darstellen. Die genannten Schadstoffe finden sich vorwiegend an organischem Material, wie an Sedimenten und können sich dort anlagern oder von dort remobilisieren und in die Wasserphase zurückgegeben werden.

Die Untersuchung stellt die einfache Handhabung der beiden Methoden dar. Als Ergebnis treten bei den ex-situ im Labor analysierten Proben hohen Abweichungen auf, weswegen nicht alle der 16-PAK für eine Bewertung herangezogen werden. Die Beurteilung des Risikos über die frei verfügbare Schadstoffkonzentration (C_{frei}) und die sich daraus ergebende Chemische-Aktivität (CA) zeigt, dass die Elbe weder kritisch belastet ist, noch, dass sich der Schwebstoff in großem Ausmaß vom Bodensediment unterscheidet. Der Vergleich der Stationen in Hamburg kommt zu dem Schluss, dass die Schadstoffkonzentration mit der Zeit leicht ansteigt, aber anhand der in dieser Untersuchung gewonnenen Daten kann kein Einfluss des Hamburger Hafens auf die Belastung der Sedimente und des Schwebstoffes mit PAK und PCB gezeigt werden.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	III
Diagrammverzeichnis.....	III
Tabellenverzeichnis.....	V
Abkürzungsverzeichnis.....	V
1. Einleitung.....	1
1.1. Die Elbe in Hamburg.....	3
1.2. Aufgabenstellung	4
2. Theoretischer Hintergrund.....	5
2.1. Passivsammler	5
2.2. Stoffgruppe: Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe	8
2.2.1. Was sind PAK?	8
2.2.2. Wie entstehen PAK und wie gelangen diese in die Umwelt?	8
2.2.3. Die Eigenschaften und das Gefährdungspotenzial von PAK	9
2.2.4. Welche PAK sind relevant für diese Untersuchung?.....	10
2.3. Stoffgruppe: Polychlorierte Biphenyle.....	10
2.3.1. Was sind PCB?	11
2.3.2. Wie entstehen PCB und wie kommen diese in die Umwelt?.....	11
2.3.3. Was macht PCB gefährlich?.....	11
2.3.4. Welche PCB werden untersucht?.....	12
2.4. Bioverfügbarkeit.....	12
2.4.1. Berechnung und freie Konzentration.....	12
2.4.2. Chemische-Aktivität	14
2.4.3. Basistoxizität	14
2.5. Total-Organic-Carbon (TOC) - Korrelation.....	15
2.6. Verteilung der Schadstoffe.....	15
2.7. Korrelation der Wassertemperatur in Bezug zu der Anreicherung der Schadstoffe	16
3. Methoden und Geräte	16
3.1. Untersuchungsgebiet und Probennahme	16
3.2. Anzahl an genommenen Proben	17
3.3. Passivsammler	19
3.3.1. In-Situ Passivsammler	19
3.3.2. Passivsammlergestell	19

3.3.3.	Sedimentationsbecken.....	20
3.3.4.	SPME – Ex-Situ Passivsammler.....	21
3.4.	IR-Spektrometer.....	21
3.5.	GC-MS.....	22
3.6.	Varianzanalyse.....	23
3.7.	Ausreißertest nach Grubbs und Standardabweichung.....	23
4.	Experimenteller Teil.....	24
4.1.	Aufbereitung und Untersuchung der TOC-Proben.....	24
4.2.	In-situ Passivsammler.....	25
4.2.1.	Passivsammlervorbereitung.....	25
4.2.2.	Aufbereitung der Fasern des Passivsammlers.....	25
4.3.	Ex-situ Passivsammler.....	26
4.3.1.	Probenahme.....	26
4.3.2.	Aufbereitung der Fasern für die Sedimentproben.....	27
4.3.3.	Gemeinsame Analyse mit GC-MS.....	28
5.	Ergebnisse und Diskussion.....	29
5.1.	Ausreißer-Test und Standardabweichung.....	29
5.2.	Freie Konzentration.....	31
5.3.	HOC Verteilung.....	36
5.4.	TOC- Korrelation.....	42
5.5.	Die Chemische-Aktivität.....	43
5.6.	Basistoxizität.....	48
5.7.	Varianzanalyse.....	50
6.	Schlussbetrachtung und Fazit.....	53
6.1.	Betrachtung des Elbabschnittes.....	53
6.2.	Vergleich von in- und ex-situ Passivsammlern.....	55
6.3.	Vorteile von Passivsammlern gegenüber anderen Methoden.....	58
7.	Literaturverzeichnis.....	I

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Aufnahmephase von Passivsammlern mit Darstellung des Linearen- und Gleichgewichtsbasierten- Aufnahmebereichs (Petersen, 2015)	5
Abbildung 2 Der Vergleich zwischen einer Konzentrationsänderung der Schöpfprobenahme und Passivsammler während der Sammelphase (Petersen, 2015).....	5
Abbildung 3 Darstellung verschiedener Glasfaserquerschnitte und einem Hohlfaserquerschnitt (Witt, et al., 2013).....	7
Abbildung 4 Das Verhalten einer PDMS-Faser in einer Wasser-/Sediment-Matrix (Stefan Rössel)...	7
Abbildung 5 Verschiedene PAK-Verbindungen als vereinfachte Strukturformel (Logos2012, 2017)...	8
Abbildung 6 Grundgerüst der PCB mit möglichen Verbindungen zu Chloratomen (lanuv.de, 2017).....	10
Abbildung 7 Zwei PCB-Verbindungen als vereinfachte Strukturformel mit Chloratomen (sauberes-grundwasser.de, 2017).....	10
Abbildung 8 Kartenausschnitt der Stadt Hamburg mit Elbverlauf und Markierung der Messstationen (google.de, 2017).....	16
Abbildung 9 Benutztes Passivsammlergestell aus Kupfer (Stefan Rössel).....	20
Abbildung 10 Schematische dreidimensionale Zeichnung der Hülle des Sammlergestells (Stefan Rössel).....	20
Abbildung 11 Schematische Zeichnung der Haltevorrichtung für die Fasern (rot). Innenansicht des Sammlers (Stefan Rössel).....	20
Abbildung 12 Technische Zeichnung des Sedimentationsbeckens in der Vorderansicht (Stefan Rössel).....	21
Abbildung 13 Technische Zeichnung des Sedimentationsbeckens in der Seitenansicht (Stefan Rössel).....	21
Abbildung 14 Dreidimensionale Zeichnung des Sedimentationsbeckens mit allen Bestandteilen (Stefan Rössel).....	21

Diagrammverzeichnis

Diagramm 1 Hohlfasermessung von 12 der untersuchten PAK.....	30
Diagramm 2 Hohlfasermessung mit allen sieben PCB. Einzelmessungen	31
Diagramm 3 Summe der freien Konzentrationen der Schwebstoffproben an PCB und PAK addiert über den Untersuchungszeitraum.	31
Diagramm 4 Summe der freien Konzentrationen an PCB und PAK zusammenaddiert. Sedimentproben über den Untersuchungszeitraum.	32

Diagramm 5 Gefundene freie Konzentration der PAK der Schwebstoffproben	33
Diagramm 6 Gefundene freie Konzentration der PCB der Sedimentproben.....	33
Diagramm 7 Gefundene freie Konzentration der PAK der Schwebstoffproben	34
Diagramm 8 Gefundene freie Konzentration der PCB der Schwebstoffproben	35
Diagramm 10 Alle PAK Messungen vom Schwebstoff in Seemannshöft über den Untersuchungszeitraum.....	36
Diagramm 9 Alle PCB Messungen vom Schwebstoff aus Seemannshöft über den Untersuchungszeitraum.....	37
Diagramm 11 Verteilung ausgewählter PAK zum Vergleich zwischen Sediment- und Schwebstoffprobe aus Seemannshöft vom 07.03.2017	38
Diagramm 12 Verteilung ausgewählter PCB zum Vergleich zwischen Sediment- und Schwebstoffprobe aus Seemannshöft vom 07.03.2017	39
Diagramm 13 Verteilung ausgewählter PAK zum Vergleich zwischen Sediment-/Schwebstoff- und Hohlfaserprobe aus Seemannshöft vom 24.05.2017.....	40
Diagramm 14 Verteilung ausgewählter PCB zum Vergleich zwischen Sediment-/Schwebstoff- und Hohlfaserprobe aus Seemannshöft vom 24.05.2017.....	41
Diagramm 15 Die Gesamte-organische-Kohlenstoffbelastung der drei Stationen über den Untersuchungszeitraum.....	42
Diagramm 16 Gesamte Chemische-Aktivität der Schwebstoffproben aller Messstationen über den Untersuchungszeitraum.....	44
Diagramm 17 Chemische-Aktivität der PAK der Schwebstoffproben aller Messstationen über den Untersuchungszeitraum.....	44
Diagramm 18 Chemische-Aktivität der PCB der Schwebstoffproben aller Messstationen über den Untersuchungszeitraum.	44
Diagramm 19 Vergleich der gefundenen freien Konzentration der PAK der Hohlfaser und der berechneten Chemischen-Aktivität	45
Diagramm 20 Vergleich der gefundenen freien Konzentration der PCB der Hohlfaser und der berechneten Chemischen-Aktivität	46
Diagramm 21 Vergleich der gefundenen freien Konzentration (C_{frei}) und der Chemischen-Aktivität (CA) von PAK der Schwebstoffprobe aus Seemannshöft vom 07.03.2017.....	47
Diagramm 22 Vergleich der gefundenen freien Konzentration (C_{frei}) und der Chemischen-Aktivität (CA) von PAK der Schwebstoffprobe aus Seemannshöft vom 24.05.2017.....	47
Diagramm 23 Darstellung der Basistoxizität der gesamten PAK und PCB aller Proben.	48
Diagramm 24 Darstellung der Basistoxizität der PAK aller Proben.	49
Diagramm 25 Darstellung der Basistoxizität der PCB aller Proben.	49

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Vorverdünnung für die externe Standardreihe der externen Standards	13
Tabelle 2 Die Standardreihe aus drei verschiedenen Konzentrationen für den externen Standard	13
Tabelle 3 Darstellung aller Stationen mit Häufigkeiten der Probenahme	17
Tabelle 4 Materialien und Chemikalien für die Aufbereitung der Fasern der Sedimentproben	27
Tabelle 5 Eingesetzte Analysegeräte und eingesetzte Software für alle Untersuchungen	28
Tabelle 6 Errechnete P-Werte der abhängigen Stichproben. Angabe des Signifikanzniveaus der Vergleichenen Proben.....	51
Tabelle 7 Errechnete P-Werte der unabhängigen Stichproben mit Angabe des Signifikanzniveaus.	52

Abkürzungsverzeichnis

HOC	Hydrophobic-Organic-Compounds, Hydrophobe-Organische-Verbindungen
PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PDMS	Polydimethylsiloxan
SPME	Solid-Phase-Micro-Extraktion, Festphasenmikroextraktion
K_{SW} -Wert	Silikon zu Wasser Verteilungskoeffizient
PBT	Persistent-Bioakkumulativ-Toxisch
K_{PDMS}	Polydimethylsiloxan zu Wasser Verteilungskoeffizient
$C_{frei}/C_f/C_{free}$	frei verfügbare Schadstoffkonzentration
C_{PDMS}	Konzentration an Schadstoff in der PDMS-Faser
CA	Chemische-Aktivität
MV	Molare Masse von Wasser
M	Molare Masse des jeweiligen Stoffes
γ	Aktivitätskoeffizient zur Berechnung der Chemischen-Aktivität
K_{OW}	Octanol zu Wasser Verteilungskoeffizient
ZV	Zwischenverdünnung
GC/MS	Kopplung von einem Gaschromatographen und einem Massenspektrometer
TOC	Total-Organic-Carbon, Gesamter-Organische-Kohlenstoff
g	Ausreißertest nach Grubbs

<i>Xi</i>	Stichprobenwert
\bar{X}	Mittelwert der Proben
<i>S</i>	Standardabweichung
<i>n</i>	Anzahl an Messungen/Proben
<i>SH</i>	Messtation Seemannshöft
<i>BN</i>	Messtation Blankenese
<i>BH</i>	Messtation Bunthaus
<i>PCB28</i>	2,4,4'-Trichlorbiphenyl
<i>PCB52</i>	2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl
<i>PCB101</i>	2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl
<i>PCB118</i>	2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl
<i>PCB153</i>	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl
<i>PCB138</i>	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl
<i>PCB180</i>	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl
<i>Naph</i>	Naphthalin
<i>Acy</i>	Acenaphthylen
<i>Ace</i>	Acenaphthylen
<i>Fl</i>	Fluoren
<i>Phe</i>	Phenanthren
<i>Anth</i>	Anthracen
<i>Fluo</i>	Fluoranthren
<i>Pyr</i>	Pyren
<i>BaA</i>	Benzo[a]anthracen
<i>Chr</i>	Chrysen
<i>BbF</i>	Benzo[b]fluoranthren
<i>BkF</i>	Benzo[k]fluoranthren
<i>BaP</i>	Benzo[a]pyren
<i>InP</i>	Indeno[1,2,3-cd]pyren
<i>DBA</i>	Dibenzo[a,h]anthracen
<i>BghiP</i>	Benzo[g,h,i]peryl

1. Einleitung

Schadstoffe wie Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und Polychlorierte Biphenyle (PCB) sind seit mehreren Jahrzehnten bekannte Umweltschadstoffe, deren Untersuchung in der Umwelt nach wie vor von großer Bedeutung ist. Diese beiden Stoffgruppen gehören zu den hydrophoben-organischen-Schadstoffen und ähneln sich in ihrem Gefahrenpotenzial. Beide Klassen sind mittlerweile ubiquitär in der Umwelt verbreitet, auch in sehr weit von Emissionsquellen entfernt liegenden Regionen, wie zum Beispiel den Polargebieten. Die Hauptemissionsquellen können dabei sowohl anthropogener Natur sein als auch, im Fall der PAK, natürliche Ursachen haben. Die vielen positiven Eigenschaften, zum Beispiel die Feuerresistenz der PCB, sorgten vor Jahrzehnten zu einem Hoch der Produktion dieser Stoffe und sie erreichten dadurch die Umwelt. Die gefährlichen Nebenwirkungen waren damals nicht absehbar. Die Mehrheit der PCB und PAK sind toxisch und bergen deutliche Gefahren für Organismen, und auch für den Menschen. Diese Schadstoffe zeigen häufig ein erbgutveränderndes, toxisches Potenzial und verbleiben sehr lange in der Umwelt. Organismen im Wasser können die Stoffe durch die Nahrung aufnehmen, daraufhin werden diese im Organismus angereichert (akkumuliert) und landen in der Nahrungskette. Herkömmliche Untersuchungsmethoden für diese Art von Schadstoffen sind sehr zeitintensiv und unterschiedlich repräsentativ, bzw. stellen unterschiedliche Belastungssituationen dar. So wird bei einer Sedimentextraktion eine Gesamtschadstoffkonzentration dargestellt und damit eine andere Belastungssituation untersucht.

Passivsammler sind Materialien, die es aufgrund ihrer Beschaffenheit erlauben andere Substanzen zu sammeln. In dieser Arbeit werden hydrophobe Schadstoffe mit der Hilfe von Sammlern auf Polydimethylsiloxan(PDMS)-Basis gesammelt. Dabei werden mit PDMS ummantelte Glasfasern eingesetzt. Dieser Kunststoff hat aufgrund der dünnen Schichtdicken von 10µm bis 40µm die Eigenschaft verhältnismäßig schnell diese Schadstoffe zu sammeln, bis sich der Sammler mit dem Medium im chemischen Gleichgewicht befindet. Die Zielsubstanzen für diese Untersuchung sind PAK und PCB. Passivsammler sind bereits seit mehreren Jahren in der Anwendung, um alternative und effizientere Untersuchungsmethoden zu erproben. Die Entwicklung wird daher im europäischen Maßstab vorangetrieben, damit Passivsammler auf Schadstoffe wie PAK und PCB als standardisierte Überwachungsmethode eingesetzt werden können. Die einfache Herstellung, der geringere Zeitaufwand und der simple Einsatz legen die Basis für den Gebrauch dieser Sammler.

PAK und PCB kommen aufgrund der hydrophoben Eigenschaften mit hohem Anteil an organischem Material im Wasser vor. Bereiche mit hohem Anteil an organischen Material sind zum einen das Sediment vom Grund des Gewässers, zum anderen die im Wasser befindlichen Schwebstoffe. Mit

dem Schwebstoff werden die Schadstoffe in Fließgewässern transportiert und sammeln sich dann irgendwann am Grund, wo der Schwebstoff zum neuem Sediment wird. Durch Baggerarbeiten, wie sie im Hamburger Hafen stattfinden, kann dieses Sediment aufgewirbelt werden und die Schadstoffe gelangen erneut in die Wasserphase. Das Konzentrationspotenzial der Schadstoffe kann so häufig nicht durch eine einmalige Probenahme abgeschätzt werden, da sich die Schadstoffkonzentrationen je nach Einfluss durch Baggerarbeiten etc. verändern. Um die Schadstoffkonzentrationen in der Elbe zu bestimmen, kommen in dieser Arbeit Schwebstoffsammelbecken zum Einsatz. Diese sammeln dauerhaft den Schwebstoff, der in- und ex-situ mit Passivsammlern beprobt wird. Dabei ist die Beprobung mittels in-situ Anwendung der Sammler in einem Schwebstoffbecken neu und soll erprobt werden. Zusätzlich werden mit einem Sedimentgreifer Bodenproben entnommen und ex-situ über die Festphasenextraktionsmethode (SPME) untersucht. Diese Arbeit stellt die frei verfügbare Konzentration von PAK und PCB an drei Messorten an der Elbe innerhalb Hamburgs dar.

Über konventionelle Techniken kann oft keine Bewertung des Zustandes des Gewässers in Bezug auf Stoffe, wie PAK und PCB, vorgenommen werden. Es gilt dementsprechend neue ergänzende Methoden zur Schadstoffbestimmung in Fließgewässern zu erproben (2013/39/EU, 2013).

Passivsammler eignen sich als ergänzende Methode für die Bewertung der chemischen Wasserqualität. *„Nachhaltige Überwachungsmethoden wie passive Probenahme und andere Instrumente lassen eine erfolgreiche zukünftige Anwendung erwarten und ihre Entwicklung sollte daher vorangetrieben werden.“* (2013/39/EU, 2013)

Zusätzlich wird die Bioverfügbarkeit bestimmt und die Chemische-Aktivität berechnet. Die Bioverfügbarkeit sagt aus, in welcher Konzentration eine Substanz im Wasser so vorliegt, dass sie von den Organismen im Wasser akkumuliert werden kann. Es wird nicht die totale Konzentration an PAK und PCB nachgewiesen, sondern nur die frei verfügbare. Die Chemische-Aktivität ist eine konzentrationsabhängige Größe und berücksichtigt das Gefährdungspotenzial. Sie dient zur Risikoabschätzung. Ob und wie der Hafen Einfluss auf die hydrophoben-organischen-Schadstoffe hat, soll an einem Vergleich von drei verschiedenen Messorten in Hamburg am Elbverlauf dargestellt werden. Zudem wird die Methode der ex- und in-situ Passivsammler beschrieben und zwischen diesen verglichen.

Die Elbe in Hamburg

Die gesamte Elbe wurde bis heute morphologisch, für die Bewirtschaftung und Nutzung, sehr stark verändert. Gerade die Elbe in Hamburg ist so stark von Hafenanlagen und Aufschüttungen verändert, dass dieser Elbabschnitt als erheblich veränderter Wasserkörper gilt (Amt für Umweltschutz, 2005). Nicht nur die Schifffahrt zum und vom Hamburger Hafen stellt eine Belastung für das Sediment und den Schwebstoff in Bezug auf die biologischen und chemischen Komponenten dar. Zahlreiche Firmen, Kraftwerke und Umschlagsplätze mit direktem Wasseranschluss beeinflussen ebenfalls die Sedimentqualität. Bebauungen im Hafen und Sedimentverschleppungen sorgen für Umweltprobleme wie Sauerstofflöcher und Fischsterben.

Da die Elbe zudem als Erholungsgebiet genutzt wird und sich im Trinkwassereinzugsgebiet von Hamburg befindet, besteht eine besondere Brisanz in der Tatsache, dass in Untersuchungen sowohl die chemische Qualität der Elbe, als auch der ökologische Zustand, bzw. für die Elbe in Hamburg das ökologische Potenzial, als schlecht eingestuft worden sind (Geschäftsstelle der Flussgebietsgemeinschaft Elbe, 2015). Zahlreiche Schadstoffe, auch ubiquitäre Substanzen wie Quecksilber, überschreiten die Umweltqualitätsnorm (UQN) der EU-Wasserrahmenrichtlinie und deren deutsche Durchsetzung in der Oberflächengewässerverordnung (OGewV, 2016). Auch die UQN nach OGewV 2016 von PAK und PCB werden häufig überschritten (Geschäftsstelle der Flussgebietsgemeinschaft Elbe, 2015). Aufgrund der Ebbe- und Flutphasen werden Schadstoffe im Sediment oder im Schwebstoff nicht direkt von der Strömung in die Nordsee transportiert, sondern verbleiben aufgrund des Gezeitenwechsels sehr lange in den Hamburger Wasserabschnitten. Die Untersuchung dieser Schadstoffe ist daher für die Bewertung der Elbe von großer Bedeutung.

Nicht nur neu eingebrachte Schadstoffe spielen bei den Untersuchungen eine wichtige Rolle. Durch die Vertiefung der Elbe und Baggerarbeiten im Hafen werden Sedimente vom Boden umgewälzt und Schadstoffe aus früheren Perioden remobilisiert. Der Vergleich der Gehalte an PAK und PCB von Bodensediment und gesammeltem Schwebstoff aus der Wasserphase kann daher sehr unterschiedlich sein.

1.1. Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit ist es, einen Vergleich der Belastungen des Schwebstoffes der Wasserphase und des Sedimentes aus dem Grund der Elbe zu erstellen. Das Schwebstoffsediment wird in einer Sedimentfalle zum Sammeln von Schwebstoff beprobt und gesammelt. Das Sediment kann über die Jahre mehr Schadstoffe angereichert haben und kann, je weiter von der Oberfläche entfernt, anders als der Schwebstoff zusammengesetzt sein. Dadurch ist das Sediment anders strukturiert als der Schwebstoff. In älteren Perioden der Elbe, genauer Mitte des 20. Jahrhunderts, in denen wesentlich mehr PAK und PCB freigesetzt worden sind, haben sich höhere Konzentrationen dieser Stoffe im Sediment angereichert. Diese höhere Konzentration an Schadstoffen lässt sich ähnlich wie bei Jahresringen an Bäumen im immer tieferen Sediment beobachten. Proben aus dem Bodensediment spiegeln also nicht zwangsläufig die aktuelle Konzentration an Schadstoffen wider, sondern eher eine Konzentration der Schadstoffe von vor einigen Jahren. Das bedeutet jedoch nicht, dass die Schadstoffe dort für immer gebunden sind und sich 1:1-Rückschlüsse aus Sedimenttiefe und -alter ziehen lassen (Witt, Liehr, Borck, & Mayer, 2008).

Durch Baggerarbeiten oder starke Strömungen kann das Sediment aufgewirbelt und damit die daran gebundenen Schadstoffe wieder freigesetzt werden. Die Summe der Schadstoffe aus dem Schwebstoff und der freien Schadstoffe in der Wasserphase spiegelt die im Moment tatsächliche Schadstoffkonzentration im Wasser wider. Aufgabe ist es, die frei verfügbare Konzentration an Schadstoffen im Schwebstoff und aus dem Sediment zu vergleichen.

Weiter sollen die Schadstoffe der Schwebstoffe im Becken und im Passivsammler direkt miteinander verglichen werden. Aufgabe ist es festzustellen, ob sich diese beiden Untersuchungsmethoden gleichen oder unterscheiden. Dazu wird der Schwebstoff im Schwebstoffbecken untersucht und das Ergebnis mit den Schadstoffkonzentrationen des in-situ Passivsammlers verglichen.

Ein Vergleich der Bioverfügbarkeiten an Schadstoffen an verschiedenen Abschnitten der Hamburger Elbe soll den Einfluss des Hafens auf die Schadstoffsituation in Bezug auf die PAK und PCB darstellen. Es werden die Bioverfügbarkeiten an den einzelnen Messorten verglichen und analysiert. Eine Messstation befindet sich dafür vor dem Hafen, die anderen beiden jeweils dahinter.

2. Theoretischer Hintergrund

2.1. Passivsammler

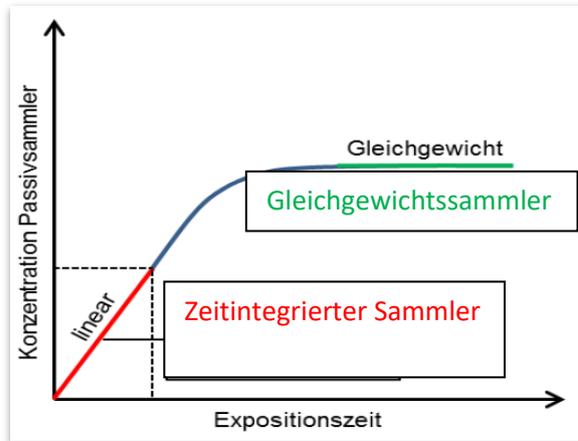


Abbildung 1 Aufnahmephase von Passivsammlern mit Darstellung des Linearen- und Gleichgewichtsbasierten Aufnahmebereichs (Petersen, 2015)

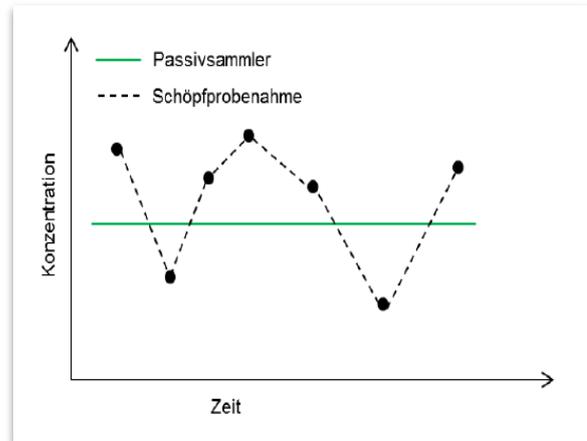


Abbildung 2 Der Vergleich zwischen einer Konzentrationsänderung der Schöpfprobenahme und Passivsammler während der Sammelphase (Petersen, 2015)

Grundlegend werden zwei verschiedene Sammlertypen unterschieden: gleichgewichtsbasierte Sammler und zeitintegrierte Sammler.

Der Zeitbasierte-Passivsammler (oder Sammler mit kinetischem Aufnahmemodus) arbeitet in der linearen Aufnahmephase (siehe Abbildung 1). Das heißt, dass die auf dem Sammler akkumulierte Menge an Analyt proportional zum Expositionszeitraum ist, da die Anreicherung der Analyten mit der Zeit zunimmt. Aus diesem Grund ist es möglich, mit Hilfe dieses Sammlertyps die zeitlich-gemittelte Durchschnittskonzentration zu bestimmen. Wichtig ist dabei, dass die Expositionszeit nur so lange ist, wie sich die Anreicherung im linearen Bereich befindet. Dieser Bereich ist in der Grafik rot dargestellt. Nach der Reinigung des Sammlers, vor der Exposition, werden hier, zur Bestimmung der Aufnahmezeit, dotierte Zielsubstanzen auf den Sammler aufgetragen. Die Aufnahmezeit wird mit Hilfe von Referenzverbindungen (Performance Reference Compounds, PRC), die über die Expositionsdauer ins Wasser abgegeben werden, bestimmt. Solche PRC sind zum Beispiel isotopen-substituierte/deuterisierte PCB oder PAK mit unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten zwischen einer hydrophoben und einer hydrophilen Phase und andere Schadstoffe, die sich über ihre Dotierung später wiederfinden lassen (Becker & Schäfer, 2014). So wird über die Abgabe der dotierten Substanzen das theoretisch beprobte Volumen an Wasser im Gewässer bestimmt. Das Ergebnis hängt bei dieser Methode sehr stark von der Fließgeschwindigkeit des Untersuchungsmediums ab, da sich dadurch die Exposition verändert. Diese Art von Sammlern wird für Sedimentuntersuchungen üblicherweise nicht verwendet und dient hier nur als Methodenvergleich zu dem verwendeten gleichgewichtsbasierten Sammler.

Mithilfe der gleichgewichtsbasierten Sammlermethode kann die Konzentration frei gelöster Stoffe in Sediment bestimmt werden. Diese freie Konzentration ist ein Maß für die Bioverfügbarkeit eines Stoffes. Wird der Sammler in Kontakt mit dem Sediment gebracht, reichert sich eine Sammelphase mit umgebenden Chemikalien an. Da eine Sedimentprobe üblicherweise eine Vielzahl an Stoffen enthält, die wiederum für die eigentliche Analyse der Zielsubstanzen störend sind, lassen sich über die Auswahl des richtigen Sammlers nur Stoffe mit bestimmten Eigenschaften sammeln. Als Gleichgewichtssammler bezeichnet man Passivsammlersysteme, die so lange exponiert werden, bis sich ein Verteilungsgleichgewicht zwischen dem Sammler und dem umgebenden Medium einstellt. Die Analyt-Konzentration im Sediment darf durch den Sammler aber nicht erschöpft werden (Depletion). In Abbildung 1 ist dieses Gleichgewicht an der grünen Markierung zu erkennen. Der Vorteil hier gegenüber einer Laboruntersuchung ist, dass sich der Sammler über die Zeit mit Zielsubstanzen anreichert. Aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften reichern sich Schadstoffe wie PAK und PCB in lipophilen Medien, z.B. im Fettgewebe von Organismen, an. Die Sammler für diese Arbeit bestehen aus diesem Grund aus PDMS, einem Silikon, in dem sich diese Art von hydrophoben Schadstoffen anreichern können (Becker & Schäfer, 2014).

Diese untersuchten Schadstoffe weisen zwar ein ähnliches Gefahrenpotenzial auf, dennoch unterscheiden diese sich in ihren physiko-chemischen Eigenschaften, die in der Untersuchung berücksichtigt werden müssen. Auf Grund des Passivsammlermaterials ist insbesondere der K_{sw} -Wert, der den Silikon-zu-Wasser-Verteilungskoeffizienten darstellt, von besonderer Bedeutung. Jeder zu untersuchende Schadstoff weist eine andere Verteilung zwischen dem Silikon des Sammlers und dem umfließenden Wasser auf. Da der Verteilungskoeffizient von dem Molgewicht der Substanzen abhängig ist, verbleiben einige Substanzen eher am Sammler als andere (Becker & Schäfer, 2014). Diese Art von Sammlern gehört zu den einphasigen Systemen. Bei diesen ist der Silikon-zu-Wasser-Koeffizient der Schadstoffe von großer Bedeutung (Pintado-Herrera, Martin, & Pablo A., 2016).

Passivsammler können aus unterschiedlichen Materialien bestehen und besitzen dadurch unterschiedliche Sammlereigenschaften. Es gibt Sammler für Schwermetalle und andere Zielsubstanzen, wie hier hydrophobe Substanzen. Passivsammler bieten so das Potential unterschiedlichster Anwendungen. Hierbei sammeln die eingesetzten Fasern aber nicht nur PAK und PCB, es werden alle hydrophoben Substanzen gesammelt, die sich in der Faser anlagern können. Weitere Vorteile der Passivsammler ist, dass keine Stichproben von Gewässern genommen werden, sondern sich die Schadstoffe über den Expositionszeitraum bis zu einem Gleichgewicht anreichern und ermittelt werden können. In Abbildung 2 ist dargestellt, wie sich eine Schöpfprobenahme von einer Passivsammlerprobe unterscheidet. Der Sammler sammelt die

Schadstoffe, die über den gesamten Untersuchungszeitraum auftreten. Am Ende der Exposition befindet sich die Schadstoffkonzentration im Gleichgewicht mit der Umgebung. Punktuelle Probennahmen werden durch Ereignisse wie das Wetter beeinflusst und lassen weniger Rückschluss auf die langfristige Belastung des Wassers zu. Zudem können durch Schöpfprobenahme wechselnde Schadstoffkonzentration leicht unberücksichtigt bleiben, z.B. wenn ein Konzentrationshoch oder -tief nicht mit einem Messzeitpunkt übereinstimmt.

Der Matrix-Effekt, also dass andere für die Laboruntersuchung störende Substanzen ebenfalls bei der Schöpfprobenahme gesammelt werden, ist ein Nachteil dieser Art von Probenahme, der sich bei den in-situ Sammlern nur auf die hydrophoben Substanzen bezieht (Emelogu, Pollard, Robinson, & Webster, 2013).

In dieser Arbeit werden Sammler auf Silikonbasis eingesetzt, welche ein breites Spektrum an Zielanalyten aufnehmen können und gut erprobte Sammeleigenschaften besitzen. Als Silikon dient Polydimethylsiloxan von Fiberguide Industry, Stirling, NJ.

In Abbildung 3 sind die Faserquerschnitte der Passivsammler zu sehen. Die Länge dieser PDMS Fasern mit Glaskern beträgt 10cm. Der 10µm Faserquerschnitt ist ganz links zu sehen, in der Mitte eine 30µm Glasfaser und ganz rechts eine Hohlfaser ohne Glaskern mit 40µm Manteldicke. Der dunkle Kreis zeigt die Silikonbeschichtung auf die sich der Querschnitt bezieht. Die Hohlfaser hat in dieser Untersuchung eine Manteldicke von 10µm und wird ergänzend eingesetzt (Petersen, 2015). In Abbildung 4 wird veranschaulicht, wie die freie Konzentration an Schadstoffen in die Faser gelangt. Die braunen Vieflecke stellen organische Partikel dar, die in der Regel mit Schadstoffen belastet sind. Die Schadstoffe, hier als blaues Naphthalin dargestellt, können sowohl in die Wasserphase übergehen, also ungebunden auftreten, als auch an Partikel gebunden. Die Konzentration in der ungebundenen Phase entspricht der frei verfügbaren Konzentration an Schadstoffen. Die Schadstoffe können durch die Porosität und Unpolarität des Fasermaterials in diesem absorbiert werden und gehen ein Gleichgewicht mit den frei verfügbaren Schadstoffen in der Umgebung ein.

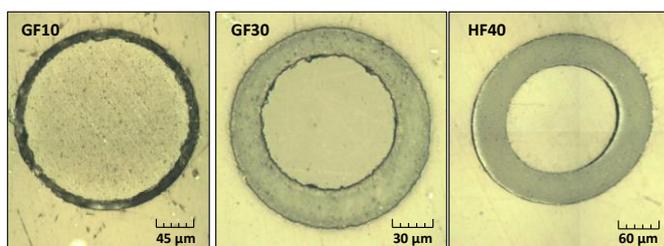


Abbildung 3 Darstellung verschiedener Glasfaserquerschnitte und einem Hohlfaserquerschnitt (Witt, et al., 2013)

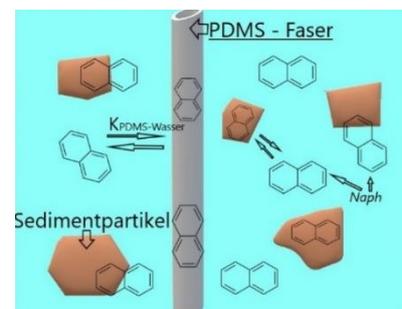


Abbildung 4 Das Verhalten einer PDMS-Faser in einer Wasser-/Sediment-Matrix (Stefan Rösse)

2.2. Stoffgruppe: Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe

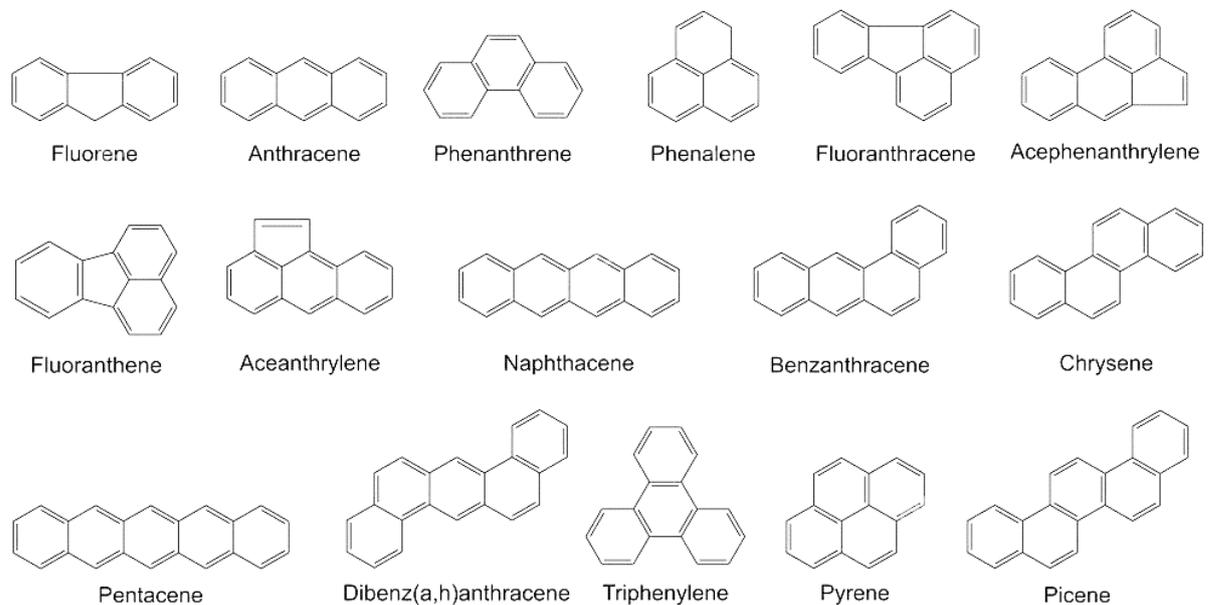


Abbildung 5 Verschiedene PAK-Verbindungen als vereinfachte Strukturformel (Logos2012, 2017)

2.2.1. Was sind PAK?

Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe, kurz PAK, sind Kohlenwasserstoffe, die aus mehreren aromatischen Ringen bestehen. Die Elektronen der Atome liegen in keiner Einzel- oder Doppelbindung vor, sondern in einem delokalisierten Ringschluss. Abbildung 5 zeigt mehrere verschiedene PAK, auf diese in dieser Arbeit untersucht wird. Die angesprochenen Sechsringe finden sich in jedem PAK wieder. Der einfachste PAK ist Naphthalin und besteht aus 2 Ringen, die miteinander anelliert sind. Durch diesen Aufbau und weitere hinzugefügte Seitenketten sind zahlreiche Variationen möglich, sodass mehrere 10.000 PAK bekannt sind.

2.2.2. Wie entstehen PAK und wie gelangen diese in die Umwelt?

Generell entstehen PAK bei einer unvollständigen Verbrennung von organischem Material wie Holz, Kohle, Zellulose und Öl. Je geringer die Verbrennungstemperatur und je geringer der Sauerstoffanteil, der der Verbrennung zur Verfügung steht, desto mehr PAK entstehen. Zudem kommen PAK mit einem Anteil von 0,2% bis 7% in fossilen Stoffen wie Kohle und Öl vor (Fiedler, Mertens, & Morgenstern, 1997). PAK sind nicht anthropogener Natur, natürlich entstehen diese bei Verbrennungen in der Industrie, im Verkehr und sogar im Tabakrauch, aber sind auch in der

Vergangenheit durch Waldbrände und Vulkanausbrüche in die Natur gelangt (Fiedler, Mertens, & Morgenstern, 1997). Da ein Teil des Erdöls für Weichmacher eingesetzt oder zu Kunststoff umgewandelt wird, gelangen PAK so nicht nur in die Luft, sondern auch in alltägliche Gegenstände. Beim Abbau von Kohle, Unfällen bei der Förderung und Transport oder Verbrennungen gelangen die PAK-Stäube in die Atmosphäre und werden dann durch Regen und Nebel auf die Erdoberfläche atmosphärisch deponiert. Die PAK lagern sich am Boden oder an Pflanzen an und gelangen ins Oberflächenwasser. Auch Kläranlagen und weitere diffuse Quellen emittieren PAK ins Wasser. Eine Studie des Umweltbundesamtes von 2010 (Umweltbundesamt, 2016) „ergab, dass in diesem Jahr allein in Deutschland über 190 Tonnen der vier PAK Benzo[a]pyren, Benzo[b]fluoranthren, Benzo[k]fluoranthren und Indeno[1,2,3-cd]pyren in die Luft emittiert worden. Weltweit werden ca. 530.000 Tonnen jährlich emittiert“. PAK sind so weit verbreitet in der Umwelt vorhanden, dass sie mittlerweile als ubiquitär gelten und zu den berichtspflichtigen Stoffen im deutschen Schadstofffreisetzungregister gehören. Die europaweite REACH Verordnung (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) regelt ebenfalls den Umgang mit Erzeugnissen, die PAK enthalten. Die Hauptursachen für die Einträge ins Wasser hat das Umweltbundesamt aufgelistet. Die Haupteinträge sind demnach die Abfall- und Abwasserbewirtschaftung, der Energiesektor und die Metallverarbeitung (Umweltbundesamt, 2016).

2.2.3. Die Eigenschaften und das Gefährdungspotenzial von PAK

Die einzelnen Verbindungen treten häufig in Gemischen aus mehreren PAK auf und haben aufgrund ihrer chemischen Ähnlichkeit auch ähnliche Eigenschaften. Im Allgemeinen sind PAK lipophil und sind in Fett mit ansteigender Zahl an Kohlenwasserstoffringen umso besser löslich. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass je mehr Ringe ein PAK hat, eine desto schlechtere Wasserlöslichkeit weist er auf. Nicht nur für den Menschen, sondern auch für sämtliche Umweltorganismen haben die PAK eine gefährdende Bedeutung. Viele PAK sind persistent, bioakkumulativ und toxisch (PBT). Aufgrund ihrer persistenten Eigenschaften verbleiben diese sehr lange in der Umwelt, ohne abgebaut zu werden. Aufgrund der Bioakkumulation werden diese Stoffe leicht von Organismen aufgenommen und reichern sich in diesen, beispielhaft im Fettgewebe, an. Die hohe Toxizität der Stoffe ist in vielerlei Hinsicht zu beachten. PAK sind beispielsweise erbgutverändernd, krebserregend und fortpflanzungsgefährdend für jegliche Organismen. Diese Eigenschaften wurden in Laboruntersuchungen bestätigt (Umweltbundesamt, 2016).

2.2.4. Welche PAK sind relevant für diese Untersuchung?

Für diese Arbeit wurden die 16 EPA PAK als Grundlage für die Untersuchung herangezogen. Die EPA (Environmental Protection Agency) ist die amerikanische Umweltbehörde und hat 1977 diese PAK festgelegt. Da nicht alle PAK bestimmt werden können und hauptsächlich in Gemischen vorkommen, werden diese 16 PAK stellvertretend für alle untersucht. In Tabelle 43, im Anhang, sind die 16 EPA-PAK mit Molmasse aufgelistet (Fiedler, Mertens, & Morgenstern, 1997).

Die Elbe im Hamburger Hafen wird durch die Schifffahrt und verschiedenste Einleitungen von Abwässern zusätzlich belastet. Nach dem Bericht der *Geschäftsstelle FG, 2015* ist die schlechte chemische Qualität auch auf den Nachweis von PAK zurückzuführen.

2.3. Stoffgruppe: Polychlorierte Biphenyle

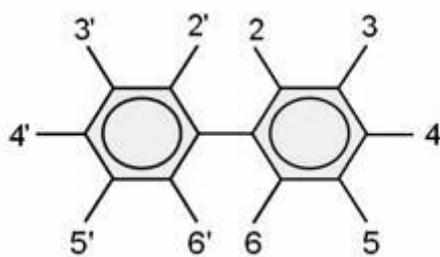
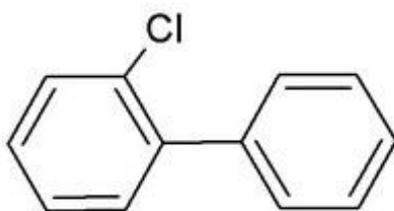
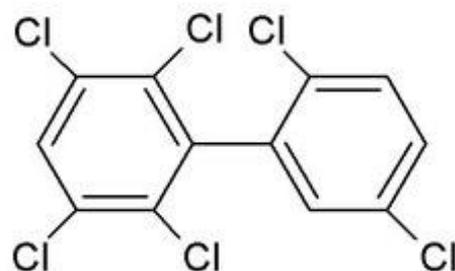


Abbildung 6
Grundgerüst der PCB
mit möglichen
Verbindungen zu
Chloratomen
(lanuv.de, 2017)



PCB 1

Beispiel für ein
niederchloriertes Biphenyl



PCB 151

hochchloriertes Biphenyl
mit 6 Chloratomen

Abbildung 7 Zwei PCB-Verbindungen als vereinfachte Strukturformel mit Chloratomen (sauberes-grundwasser.de, 2017)

2.3.1. Was sind PCB?

Als Polychlorierte Biphenyle, kurz PCB, werden Verbindungen bezeichnet, die aus zwei Phenylringen bestehen und bei denen die Chloratome substituiert sind. In Abbildung 6 ist das Grundgerüst der PCB zu erkennen. Die allgemeine Formel für diese Ringe lautet $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, wobei n für die Anzahl an Chloratomen, mit einer maximalen Anzahl von zehn und minimal einem, steht. So gibt es für jeden Ring eine maximale Anzahl von fünf Chloratomen. Die beiden Ringe werden mit einer Einfachbindung zusammengehalten und lassen sich frei gegeneinander drehen. Abbildung 7 stellt zwei PCB mit einer unterschiedlichen Anzahl an Chloratomen dar. Nach diesem Schema sind alle PCB aufgebaut. Anders als bei den PAK gibt es keine anderen Seitenketten. Aufgrund der unterschiedlichen Stellungen der Chloratome sind heute 209 Kongenere der PCB möglich. PCB sind ebenfalls wie die PAK sehr lipophil veranlagt. Die Lipophilie nimmt mit steigender Anzahl an Chloratomen zu (Dr. Heidelore Fiedler, 1995).

2.3.2. Wie entstehen PCB und wie kommen diese in die Umwelt?

Im Gegensatz zu den PAK kommen die PCB nicht natürlich vor und wurden vom Menschen erschaffen bzw. hergestellt. PCB wurden für verschiedene Anwendungen zweckbestimmt produziert. Ihre Eigenschaften, kein Feuer zu fangen und keinen Strom zu leiten, waren von besonderem Interesse. Eingesetzt wurden diese in Weichmachern, sowie Brandverzögerern für Lacke, Farben, Klebstoffe und Dichtungsmassen. In Transformatoren wurden sie als Kühlflüssigkeit verwendet und auch in Hydrauliköl hinzugegeben. Der Mensch nimmt diese Stoffe hauptsächlich aus der Nahrung auf. PCB lassen sich in Milch, Fleisch, Eier, Fisch, und weiteren Nahrungsmitteln nachweisen. Durch die universelle Verwendung gelangten die PCB in die Umwelt und lassen sich dort wiederfinden. Seit 1980 werden diese Stoffe nicht mehr produziert (Bundesinstitut für Risikobewertung, 2006).

2.3.3. Was macht PCB gefährlich?

PCB gehören zu den gefährlichsten Umweltgiften. Sie sind ebenfalls persistent, bioakkumulativ, und toxisch (PBT) und aufgrund dessen und ihrem Verteilungsverhalten ubiquitär in der Umwelt vorhanden. Die Gefährlichkeit in Bezug auf Schilddrüseneffekte, Leberveränderungen, neuronale Effekte, Immuntoxizität sowie endokrine Veränderungen und reproduktionstoxikologische Effekte wurde in mehreren Tierversuchen bestätigt (Umweltbundesamt, 2016).

2.3.4. Welche PCB werden untersucht?

Für diese Untersuchung sind die sieben Indikator-Kongeneren herangezogen worden. Diese wurden von dem „*International Council for the Exploration of the Sea*“ (ICES) ausgewählt und gelten als repräsentativ in Laboruntersuchungen.

Die sieben PCB Kongeneren sind *PCB28*, *PCB52*, *PCB101*, *PCB118*, *PCB153*, *PCB138* und *PCB180* (Bundesinstitut für Risikobewertung, 2006). Nach dem Bericht der *Geschäftsstelle FGG, 2015* wurden diese sieben ausgewählten PCB in der Elbe nachgewiesen.

2.4. Bioverfügbarkeit

2.4.1. Berechnung und freie Konzentration

C_{frei} ist die freigelöste Konzentration der Schadstoffe im Porenwasser, also der Teil, der nicht fest an organische Partikel gebunden ist. Die gebundene Konzentration an Schadstoffen im Sediment wird nicht berücksichtigt. Die Schadstoffe reichern sich in den Fasern wie beschrieben an und geben Aufschluss über die Konzentration der Schadstoffe im Sediment. Nur der Teil an Schadstoffen, der effektiv von Organismen frei aufgenommen werden kann, wird hier angegeben. Berechnet wird C_{frei} aus der Konzentration in der Faser (C_{PDMS}) mit einem Verteilungskoeffizienten K_{PDMS} (PDMS zu Wasser). Die Berechnung erfolgt spezifisch pro Schadstoff. Dieser Parameter wird benötigt, um die Chemische-Aktivität und die Basistoxizität zu berechnen (Witt, Liehr, Borck, & Mayer, 2008).

Berechnung der frei gelösten Konzentration: $C_{frei} = C_{PDMS} : K_{PDMS}$

Um die Konzentration in den PDMS-Fasern (C_{PDMS}) zu bestimmen, wird eine eigene Kalibriergrade für jede Substanz erstellt. Die kompletten Berechnungen werden anhand von Excel-Sheets erstellt. Die ‚Response‘ der jeweiligen Messungen werden als Rohdaten von der GC/MS-Software in ‚Excel‘ übertragen. Die Kalibrierkurven werden aus dem mitgemessenen Externen-Standards, der PCB-MIX 3 und der PAK-MIX 9 von Dr. Ehrendorfer, erstellt und auf die Rohdaten angewandt. Die angewendete Verdünnungsreihe in Tabelle 1 und Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 1 Vorverdünnung für die externe Standardreihe der externen Standards

Vorverdünnungen	Hexan	PAK-MIX 9	PCB-MIX 3	ZV1
Zwischenverdünnung (ZV) 1 für 1ng/μL	800μL	100μL	100μL	-
Zwischenverdünnung 2 für 100ng/μL	1800μL	-	-	200μL

Tabelle 2 Die Standardreihe aus drei verschiedenen Konzentrationen für den externen Standard

Standardreihe	Hexan	Zwischenverdünnung 1	Zwischenverdünnung 2
10pg/μL	900μL	-	100μL
80pg/μL	200μL	-	800μL
160pg/μL	840μL	160μL	-

Die sogenannte absolute Konzentration, mit der Einheit pg/μL, muss mit der Faserlänge in cm verrechnet werden. Dazu dient das Volumen einer 10μL-Fasern in μL/cm als Umrechnungsfaktor. Dieser beträgt 0,0877μL/cm (Witt, et al., 2013).

$$C_{PDMS}(pg) = \frac{\text{Absolute Konzentration (pg/}\mu\text{L)}/\text{Faserlänge(cm)}}{\text{Volumen der 10}\mu\text{L Faser}(\mu\text{L/cm)}}$$

Die entstehende Konzentration an C_{PDMS} wird wie oben beschrieben mit einem Verteilungskoeffizienten und einem Temperaturkoeffizienten, der in Kapitel 2.7. näher beschrieben wird, verrechnet um die freie verfügbare Konzentration zu errechnen. Die Berechnungsschritte bis zur C_{PDMS} -Konzentration sind in Anhang Teil A für jede Messung aufgeführt. Die weiteren Berechnungen sind im Anhang Teil B gelistet.

Die Besonderheit der Hohlfaser ist, dass diese schwierig in eine Längeneinheit zu schneiden ist. Deshalb liegen die Hohlfasern nicht in Längeneinheiten, sondern in Gewichtseinheiten vor. Die Hohlfaser muss demnach nicht mit der Faserlänge verrechnet werden, sondern mit dem Gewicht. Die Umrechnung von Gewicht in Zentimeter wird in folgender Formel beschrieben. Dichte-PDMS = 0,98g/cm³ (Stoffdatenbank, 2018).

Hohlfaser Umrechnung in Zentimeter

$$= \left(\text{Gewicht der Hohlfaser (g)} * \text{Dichte von PDMS} \left(\frac{0,98g}{cm^3} \right) \right) * \frac{1}{\text{Volumen der 10}\mu\text{L Faser}(0,0877\mu\text{L/cm})}$$

2.4.2. Chemische-Aktivität

Eine andere Aussagekraft als die frei gelöste Konzentration an Schadstoffen im Wasser hat die Chemische-Aktivität (a). Diese beschreibt das Verhalten einer Substanz in Bezug zur Bioakkumulation und damit das Bestreben zu spontanen physiochemischen Prozessen. Die Chemische-Aktivität (CA) beschreibt die Aufnahme von lipophilen organischen Substanzen in Membranen, im Prinzip das Bestreben der Substanz zu einer Aktion. Über die Molare Masse (M), dem Molvolumen von Wasser (MV) und einen Aktivitätskoeffizienten (γ), die von Substanz zu Substanz unterschiedlich sein können, kann die Chemische-Aktivität über die freie Konzentration berechnet werden. Damit ist die frei verfügbare Konzentration an Schadstoff proportional zu der Chemischen-Aktivität. Die Chemische-Aktivität kann von Schadstoff zu Schadstoff sehr unterschiedlich sein (Witt, Liehr, Borck, & Mayer, 2008).

$$\text{Formel Chemische – Aktivität } CA = 10^y \cdot MV \cdot C_f : M$$

2.4.3. Basistoxizität

PAK und PCB können durch biologische Membranen diffundieren oder von diesen ab- oder adsorbiert werden. Dadurch kann die Struktur und Funktion dieser Strukturen gestört werden. Die Basistoxizität bezeichnet diesen Prozess und addiert die einzelnen geringsten Toxizitäten der jeweiligen Stoffe auf und bewertet das gesamte Gemisch. Hier ist es so, dass PAK und PCB für die Basistoxizität herangezogen werden, aber diese Stoffe alleine nicht die Basistoxizität ausmachen. Für eine gesamte Bewertung müssten alle Schadstoffe herangezogen werden. Die Basistoxizität hat die Funktion, das Risiko, das von der Gesamtheit der Schadstoffe innerhalb einer Probe ausgeht, zu bestimmen. Zur Berechnung werden die Chemischen-Aktivitäten addiert und verglichen. Dabei darf eine Obergrenze, ab der die Basistoxizität direkt Einfluss auf die Prozesse im Wasser hat, nicht überschritten werden, da Organismen in dem Fall direkt Schaden nehmen würden. Oberhalb dieser Grenze gelten untersuchte Gemische als akut gefährlich für Wasserorganismen. (Witt, Liehr, Borck, & Mayer, 2008).

2.5. Total-Organic-Carbon (TOC) - Korrelation

Der TOC, zu Deutsch: der Gesamte-organische-Kohlenstoff, bezeichnet die totale Menge an organischem Material in einer Probe. Organische Partikel bestehen zu dem größten Teil aus Kohlenstoff und weisen meist einen wesentlich höheren Anteil an Schadstoffen auf (G. Witt, 1999). Sedimentproben bestehen zu einem großen Teil aus organischem Kohlenstoff und sind deshalb belasteter als beispielweise Wasserproben. Der TOC ist indirekt ein Maß dafür, wie viele Schadstoffe gebunden in der Probe vorliegen, ohne diese direkt auf die gebundenen Schadstoffe zu untersuchen. Diese Konzentration unterscheidet sich dann von der freien gemessenen Schadstoffkonzentration. Versuche zeigten, dass es eine positive lineare Korrelation zwischen PAK und PCB gibt. Das bedeutet, dass hohe Konzentrationen von PAK und PCB in Sedimenten mit einem hohen TOC-Anteil auftreten (Witt, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Sediment of the Baltic Sea, 1995). Diese Art von Wechselwirkung zwischen dem organischem Material und den Schadstoffen ist unter anderem durch Adsorptionsprozesse an aktiven biologischen Oberflächen, als auch durch Bioakkumulation zu erklären. Daher sollte für eine vollständige Gewässerbeurteilung die Randbedingung der Gewässerschwebstoffe für eine Beurteilung auf Schadstoffe herangezogen werden (Dr. Dieter Busch, 2007). Alle Werte sind auf das Trockengewicht in mg/g angegeben.

2.6. Verteilung der Schadstoffe

Der Verteilungskoeffizient beschreibt das Verhalten der einzelnen Schadstoffe, sich entweder stärker an eine hydrophobe oder hydrophile Oberfläche zu binden. Das bedeutet, je höher der Koeffizient, desto mehr wird die Substanz ans Sedimente gebunden. Der K_{ow} -Wert (K_{ow} -Wert = Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient) beschreibt wie hydrophob bzw. hydrophil die Substanz ist. Nach der Größe des Koeffizienten streben die Stoffe eher in die Wasserphase oder in eine lipophile Phase überzugehen. Ein hoher Koeffizient bedeutet demnach, dass die Substanz eher dazu geneigt ist sich in eine lipophilere Phase zu bewegen. Stoffe mit einem niedrigeren Molgewicht von unter 202g/mol lassen sich in erhöhter Konzentration im Wasser nachweisen, wohingegen Stoffe mit höherem Molgewicht (> 202g/mol) eher in höheren Konzentrationen im Sediment zu finden sind (Gesine Witt, 2001).

2.7. Korrelation der Wassertemperatur in Bezug zu der Anreicherung der Schadstoffe

Die Verteilung in Wasser der Schadstoffe, hier apolare Gruppen wie PAK und PCB, verändert sich je nach Temperatur. Es gibt einen Temperatureffekt, der, je nachdem bei welcher Temperatur die Proben gezogen wurden, die Konzentration dieser Stoffe beeinflusst. Die Chemische-Aktivität kann über diesen Effekt um den Faktor 1,2 pro 10°C verändert werden (Witt, et al., 2013). Um diesen Effekt auszugleichen und die Proben vergleichbar zu machen, wurde die Temperatur bei jeder Probenahme notiert. Die Temperaturkorrelationen, sowie die Temperaturen zum Zeitpunkt der Probenahme sind in im Anhang *Teil B/Weiterführende Berechnung mit STD und Grubbs* nachzuschlagen. Die Tabelle und die Berechnungen richten sich nach (Barry Muijs, 2009).

3. Methoden und Geräte

3.1. Untersuchungsgebiet und Probennahme

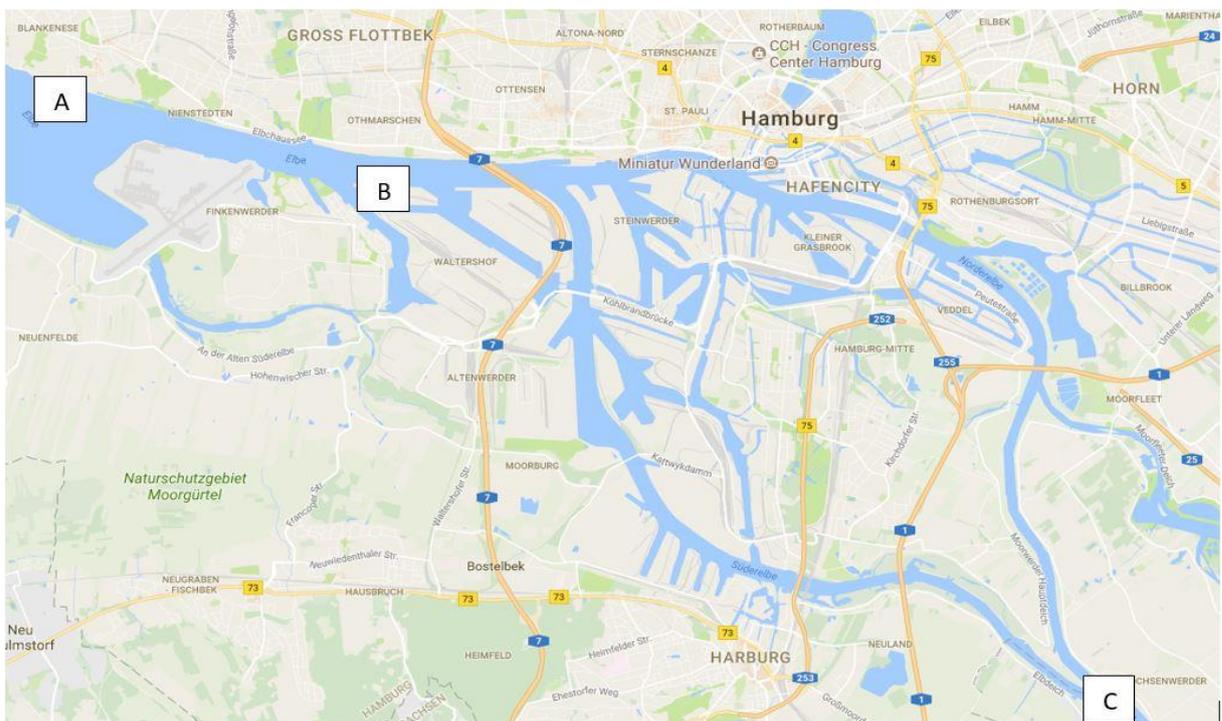


Abbildung 11 Kartenausschnitt der Stadt Hamburg mit Elbverlauf und Markierung der Messstationen (google.de, 2017)

Die drei Stationen, in denen die Sedimentationsbecken standen, sind auf der Abbildung 8 kenntlich gemacht. Alle Stationen befinden sich auf einem Ponton im Wasser in der Hamburger Elbe und werden von dem Wassergütemessnetz (WGMN) des Instituts für Hygiene und Umwelt betreut. Station A befindet sich auf dem Fähranleger in Blankenese. Station B bei dem Lotsenhaus in Seemannshöft und Station C bei dem Wohnmobilstellplatz in Bunthaus. Die Fließrichtung ist von Station C zu Station A. Es liegen also zwei Stationen hinter und eine Station vor dem Hamburger

Hafen. Dies ist für den späteren Vergleich der Bioverfügbarkeiten von Bedeutung, bei dem der Einfluss des Hafens ausgemacht werden kann. Das Wasser aus der Elbe wird in den Stationen angesaugt und auf verschiedene Parameter des WGMN untersucht. Für diese Arbeit wird Wasser aus dem Pumpensystem innerhalb der Station abgenommen und durch Becken geleitet. Es werden wöchentlich Proben aus dem Becken mit dem Schwebstoffsediment genommen. Zudem wird bei der Station in Seemannschaft ebenfalls wöchentlich eine Sedimentprobe vom Boden direkt unter der Station genommen. Dafür stehen Sedimentsammler, die ins Wasser fallengelassen werden und auf dem Grund aufschlagen, mit einer Art Greifer zur Verfügung. Die Sedimentproben können aufgrund der Gezeiten nicht von derselben Stelle entnommen werden, deshalb wird der Greifer immer an dem gleichen Punkt ins Wasser gelassen. Da der Greifer aber durch die Strömung unterschiedlich weit vom Wasser mitgenommen wird, ist nicht davon auszugehen, dass alle Sedimentproben von einer Station exakt nebeneinanderliegen. In der Station A in Blankenese werden wöchentlich für etwa die Hälfte des Zeitraums von drei Monaten Bodenproben genommen. In der Station in Bunthaus ist es sehr schwer Proben vom Grund zu entnehmen, sodass es dort keine Bodenproben gibt. Zudem befindet sich dort auch sehr wenig Schwebstoffsediment, sodass es nur zwei Proben aus dem Becken gibt.

3.2. Anzahl an genommenen Proben

Tabelle 3 Darstellung aller Stationen mit Häufigkeiten der Probenahme

Stationen	Seemannshöft	Blankenese	Bunthaus
Datum			
07.03.2017	x	x	x*
22.03.2017	x	x	keine
29.03.2017	x	x	keine
12.04.2017	x	keine	keine
19.04.2017	x*	keine	keine
26.04.2017	x	keine	keine
09.05.2017	x	keine	keine
17.05.2017	x	keine	keine
24.05.2017	x	x*	x*

Über die drei Monate im Feldversuch werden an neun Tagen Proben für die Ex-Situ Untersuchung aus den einzelnen Stationen entnommen. Über den gesamten Zeitraum befinden sich die In-Situ Sammler in den Becken. Die neun Tage sind in der Tabelle 3 unter ‚Datum‘ aufgeführt. An den mit x'-gekennzeichneten Felder werden an dem zugehörigen Datum an dieser Station sowohl eine Beckenprobe, als auch eine Sedimentprobe, genommen. Die mit ‚x*‘-gekennzeichneten Felder

entsprechen nur einer Probenahme aus dem Becken. An den anderen Tagen werden keine Proben genommen. Bei der Station in Seemannshöft liegen also neun Beckenproben und acht Sedimentproben vor. In Blankenese vier Beckenproben und drei Sedimentproben. In Bunthaus liegen aufgrund des geringen Schwebstoffes- und Sedimentanteils nur zwei Beckenproben vor. Insgesamt werden 26 Proben entnommen, davon elf Proben aus dem Sediment und 15 Proben aus dem Sedimentationsbecken. Wie in Tabelle 3 zu sehen ist, liegen nicht alle Proben für jeden Probenahme-Tag vor.

Die fehlenden Proben im Ergebnisteil lassen sich folgendermaßen erklären. Die Sedimentprobe vom 19.04.2017 aus Seemannshöft wurde genommen, ist aber bei der Lagerung beschädigt und so kontaminiert worden. In Blankenese ist nach der dritten Probenahme das Becken unbenutzbar gewesen. Aus dem Sedimentationsbecken trat über dem gesamten weiteren Zeitraum Wasser in hoher Menge aus und der Zufluss zu dem Becken musste abgestellt werden. Das Becken konnte nicht repariert werden. Der gesammelte Schwebstoff aus diesem Becken ist daher nur bis zu dem Datum am 19.04.2017 untersucht. Am Ende des Untersuchungszeitraumes wurde für die Vergleichbarkeit noch einmal eine Schwebstoffprobe entnommen. Die Station in Bunthaus war sehr schwierig zu beproben, da der Schwebstoffanteil im Wasser so gering ist, dass in dem Becken kaum Sediment anfiel. So konnten nur zwei Schwebstoffproben entnommen werden, je eine am Anfang und am Ende der Untersuchung. Des Weiteren war es nicht möglich Sedimentproben vom Grund der Elbe zu nehmen. Der Boden ist hier von der Beschaffenheit sehr fest und der Sedimentgreifer hatte keinen Erfolg. Es wurden zudem verschiedene Sedimentgreifer ausprobiert, alle ohne Erfolg.

Bei den In-Situ Passivsammlern verliefen die drei Monate im Feldversuch problemlos. Die Sammler lagen über den gesamten Zeitraum im gesammelten Schwebstoff der Sedimentationsbecken und konnten ohne Probleme für die spätere Untersuchung gelagert werden. Dennoch kann bei den Ergebnissen nur Bezug auf die Hohlfaser aus dem Becken in Seemannshöft genommen werden. Alle Fasern der in-situ Sammler wurden untersucht, dennoch trat ein schwerwiegender Fehler während der GC/MS Analyse auf. Alle Proben in den insgesamt vier Untersuchungen mit Fehlermeldung sind verloren. Damit ist die Vergleichbarkeit zwischen Becken und Sammler nur noch bei der Station Seemannshöft und nur ausschließlich über die Analyse der Hohlfaser validierbar. Die Hohlfaser wurde erst später untersucht, der Fehler im GC war zu diesem Zeitpunkt behoben.

Für die TOC-Untersuchung wurden insgesamt 13 Proben genommen. Beim Auftauen der Proben wurde die Beschriftung von drei Proben entfernt, sodass keine Rückschlüsse auf die Beschriftung oder Zugehörigkeit der Probe gemacht werden konnten. Alle Proben stammen aus den Sedimentationsbecken und sind mit Einwaage, Bezeichnung und Leergewicht im Anhang unter *Teil B/TOC_Schwebstoffproben* aufgeführt.

3.3. Passivsammler

Für die In-Situ Passivsammler werden Schwebstoffbecken/Sedimentationsbecken aufgestellt, in denen über drei Monate Schwebstoff aus der Wasserphase der Elbe gesammelt wird. Diese Sammler werden direkt in die Sedimentationsbecken gegeben. Für die ex-situ Sammler werden Sedimentproben regelmäßig entnommen und im Labor auf Schadstoffe getestet. Die hierfür verwendeten Passivsammler werden in diesem Fall erst im Labor mit dem Sediment in Berührung gebracht. Die Sedimente werden dafür als klassische Proben entnommen und für die spätere Untersuchung eingefroren.

Um die beiden Untersuchungsmethoden zu vergleichen, werden die Proben der Schöpfprobenahme wöchentlich aus den Sedimentationsbecken entnommen und im Labor mittels Ex-Situ Passivsammlern untersucht. Der eigentliche Sammler liegt über den gesamten Untersuchungszeitraum im Becken. Am Ende der Untersuchung sollten alle Proben gemittelt annähernd Konzentration wie der Sammler vorweisen.

3.3.1. In-Situ Passivsammler

Für die In-Situ Sammler wurde von der HAW Hamburg, unter der Leitung von Prof. Dr. Witt, eine Halterung für Fasern entworfen, siehe folgendes Kapitel. Diese wurden in die Sedimentbecken, siehe Kapitel Sedimentationsbecken, eingesetzt.

3.3.2. Passivsammlergestell

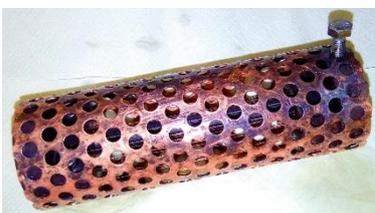


Abbildung 9 Benutztes Passivsammlergestell aus Kupfer (Stefan Rössel)

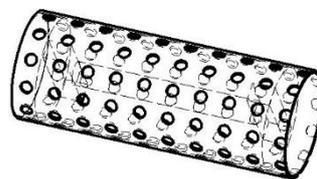


Abbildung 12 Schematische dreidimensionale Zeichnung der Hülle des Sammlergestells (Stefan Rössel)

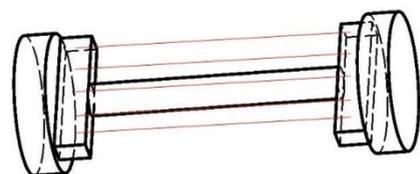


Abbildung 11 Schematische Zeichnung der Haltevorrichtung für die Fasern (rot). Innenansicht des Sammlers (Stefan Rössel)

Die eigentlichen Passivsammler sind die Fasern, die in eine Vorrichtung zur Aufnahme von mehreren Fasern eingebracht werden, sie ist in Abbildung 9 zu sehen. Diese kommt mit den eingesetzten Fasern dann ins Sediment. Die Fasern, zur Schadstoffanreicherung im Sediment, sind

hier die Glasfasern mit einer 10µm dicken Silikonschicht aus PDMS und als Referenz, die anzeigt, dass das Gleichgewicht der Fasern erreicht wurde, eine 10µm Hohlfaser. Die Hohlfaser wurde über mehrere Bahnen auf der Vorrichtung gespannt. Die Vorrichtung besteht im Wesentlichen aus einem gelochten Rohr Abbildung 10, in das eine Haltevorrichtung (Abbildung 11) mit den Glasfasern mit Silikonbeschichtung, die zur Untersuchung dienen, eingebracht wird. Dazu werden diese in 10cm lange Fasern geschnitten, in die Vorrichtung gebracht und festgeschraubt. In Abbildung 9 ist eine typische Vorrichtung für Passivsammler zu sehen. Abbildung 10 zeigt diese Vorrichtung skizziert und Abbildung 11 zeigt nur den Teil ohne das Schutzrohr, der die Fasern (rot) aufnimmt. Die Länge der Vorrichtung beträgt ca. 12cm. Abbildung 11 veranschaulicht, wie die Fasern auf der Vorrichtung angebracht werden. Die Fasern sind Rot dargestellt und befinden sich nur auf einer der beiden Seiten, auf denen die Fasern angebracht werden können. Diese Schiene wird später in das Rohr geschoben und festgeschraubt. Pro Seite können jeweils fünf Fasern Platz finden. Das Material der gesamten Vorrichtung ist, mit der Ausnahme der Schrauben, Kupfer. Die Fasern werden in dieser Vorrichtung vor schädlichen Einflüssen, z.B. Steine und Muscheln im Wasser und vor Sediment geschützt. Diese Sammler werden ins Sediment gebracht und liegen dann dort für drei Monate. Wichtig ist, dass die Sammler komplett bedeckt sind. Es sollen keine Schadstoffe aus der Wasserphase abgetragen oder eingebracht werden. Zudem würde sich die Anreicherung in der Wasserphase zeitlich gegenüber den anderen Sammlern in der Sedimentphase verändern.

3.3.3. Sedimentationsbecken

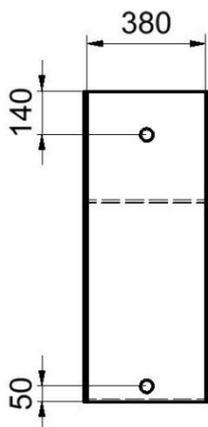


Abbildung 12 Technische Zeichnung des Sedimentationsbeckens in der Vorderansicht (Stefan Rössel)

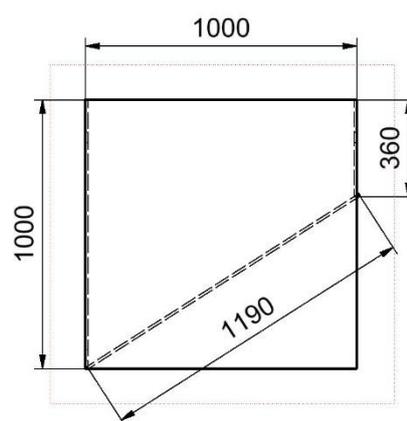


Abbildung 13 Technische Zeichnung des Sedimentationsbeckens in der Seitenansicht (Stefan Rössel)

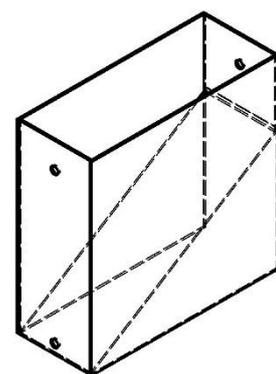


Abbildung 14 Dreidimensionale Zeichnung des Sedimentationsbeckens mit allen Bestandteilen (Stefan Rössel)

Die eingesetzten Sedimentationsbecken sind aus Kunststoff und dienen dazu Schwebstoff zu sammeln, um so Schwebstoffproben zu gewinnen. Es wurden drei baugleiche Becken verwendet.

Diese Art von Becken werden häufiger benutzt, um Schwebstoffsediment zu sammeln. Abbildung 12 zeigt die Vorderansicht der Becken. Erkennbar sind die Ein- und Auslässe für den Wasserdurchfluss. Die Abbildung 13 stellt die Seitenansicht eines Beckens dar. Die Becken haben eine Größe von einem Meter mal einem Meter mit einer Schrägen von etwas über einem Meter. Abbildung 14 ist eine 3D-Ansicht eines Beckens und dient zur besseren Vorstellung des Aufbaus. Alle Bemaßungen sind in Millimeter angegeben. Die Becken haben eine Schräge eingebaut, an der das Wasser hinunterläuft und sich am Boden sammelt. Der untere Abfluss an der Unterseite des Beckens ist verschlossen. Hier wurden die Sammler vor dem verschlossenen Abfluss eingebracht. Das Becken füllt sich mit Wasser und fließt über dem oberen Ausfluss wieder hinaus. Der Schwebstoff, der mit dem Wasser ins Becken gelangt, sammelt sich unten an der Schrägen, wo sich der Sammler befindet und bedeckt diesen vollständig. Über den gesamten Zeitraum von drei Monaten sammelt sich so immer wieder neuer Schwebstoff im Becken an. Die Schwebstoffproben aus dem Becken wurden aus dem unteren Abfluss genommen.

3.3.4. SPME – Ex-Situ Passivsammler

Die Schadstoffe in den Sedimenten und Schwebstoffproben wurde mittels Festphasenmikroextraktion (SPME) ermittelt. Die mit PDMS beschichteten Fasern mit Glaskern sind die am häufigsten verwendeten Materialien für diese Art von Extraktion. Die Faser wird im Labor mit Sediment in Kontakt gebracht. Dies erfolgt über Glasküvetten, in denen Sediment eingewogen wurde. Die Fasern werden jeweils zu dritt in eine Glasküvette eingebracht und verbleiben dort für zwei Wochen in einem Überkopfschüttler. Der Analyt reichert sich in der Faser an und wird später im Gaschromatograph (GC) durch Thermosorption wieder gelöst und analysiert (Witt, Liehr, Borck, & Mayer, 2008). Diese Methode beinhaltet den Vorteil, dass sich die Zielanalyten und nur Stoffe mit ähnlichen Eigenschaften wie die PAK und PCB, auf der Faser anlagern. Es werden nicht alle Stoffe im Wasser gesammelt und deshalb ist bei der Untersuchung mit weniger Querempfindlichkeiten zu rechnen.

3.4. IR-Spektrometer

Die Infrarot(IR)-Spektroskopie ist eine qualitativ sowie quantitativ eingesetzte Methode für Laboruntersuchungen. Dabei wird ein bestimmtes Lichtspektrum im Wellenlängenbereich von Infrarotlicht verwendet. Dieses Licht wird durch eine Probe geworfen und fällt auf einen Detektor, der die Lichtstärke misst. Zum Vergleich für die Abnahme der Lichtintensität wird einer der Lichtstrahlen ohne Probe auf den Detektor geworfen. Da das Licht durch die Probe fällt und

spezifische Moleküle mit derselben Aktivierungsenergie von der Wellenlänge des Lichtes dieses Licht aufnehmen, nimmt die Lichtintensität ab. Diese Abnahme der Lichtintensität, bzw. die verbleibende Intensität: auch Transmission genannt, wird gemessen und ist ein direktes Maß der Konzentration an organischem Material in der Probe (Günzler & Gremlich, 2003).

3.5. GC-MS

Eine GC-MS ist eine Kopplung von einem Gaschromatographen (GC) und einem Massenspektrometer (MS). Dabei wird die Probe bzw. das Stoffgemisch im GC verdampft und getrennt. Im MS wird die Probe identifiziert und quantifiziert. Prinzipiell hat der GC einen Ofen, in dem sich die Trennsäule befindet in der das Stoffgemisch verdampft wird. Der GC besitzt eine dünne Trennsäule oder Kapillare mit einer stationären Phase. Anders als bei einem High-Performance-Liquid-Chromatographie (HPLC) ist diese Trennsäule nicht gepackt. Die stationäre Phase ist an der inneren Säulenwand gebunden und befindet sich nicht gefüllt in der Säule. Mithilfe einer mobilen Phase, bzw. einem inerten Gasmisch, wird diese Säule durchströmt. Für unterschiedliche Stoffgemische gibt es unterschiedliche stationäre, sowie mobile Phasen. Das Stoffgemisch/ die Probe wird verdampft in diese Trennsäule gegeben und von der mobilen Phase durch diese getragen. Dort wird das Stoffgemisch je nach Affinität zu Trennsäule (stationäre Phase) und Lösemittelphase (mobile Phase) getrennt und die Substanzen verlassen, mit unterschiedlichen Retentionszeiten, die Säule. Dabei ist die Auftrennung von jeder einzelnen Komponente im Gemisch abhängig von seinen spezifischen chemischen Eigenschaften. Jede Substanz hat eine andere Laufgeschwindigkeit. So wird das Stoffgemisch in die einzelnen Komponenten aufgetrennt (Hübschmann, 2001).

Ein MS besteht im Wesentlichen aus drei Bauteilen. Einer Ionenquelle, einen Analysator und einem Detektor. Nach dem Durchlaufen der Trennsäule werden die getrennten Stoffe mit Hilfe einer Ionenquelle im MS ionisiert. Dabei gibt es verschiedene Arten von Ionisierungsquelle. Die gebräuchlichste Art in Verbindung mit einem GC ist die Elektronen-Stoß-Ionisation (EI, Electron impact, Elektronenstoß). Bei der Ionisation einer Komponente aus dem GC fragmentiert diese in ein vorhersehbares Ionen-Muster. Die Einzelsubstanzen werden so entweder zertrümmert oder protoniert. Im Analysator werden diese Ionen dann nach ihrem Masse/Ladungsverhältnis getrennt. Der danach geschaltete Detektor kann dann aus den Massenzahlen der Peaks, der charakteristischen Bruchstücke und eventuell vorhandenen Isotopenmustern auf die Struktur- und Summenformel der Substanzen schließen (Hübschmann, 2001).

3.6. Varianzanalyse

Eine Varianzanalyse wird durchgeführt, um die gesammelten Proben auf signifikante Unterschiede hin zu testen. Der Test wird angewandt, um zu überprüfen, wie zufällig die Werte der Proben sind. Als Null-Hypothese wird der Zustand bezeichnet, in dem der Zufall alleine in etwa dasselbe Ergebnis produzieren würde. Im Prinzip nach der Fragestellung: Wie wahrscheinlich ist es das Ergebnis des Testes zu erhalten, wenn nur der Zufall entscheiden würde. Dabei gibt das Signifikanzniveau die Grenze an, in der sich zwei Stichproben signifikant voneinander unterscheiden. In den üblichen Grenzen liegt dieses Niveau bei unter 5%. Dieses Niveau wird in der Literatur als ein Stern (*) gekennzeichnet und gilt als signifikant. Der *Student-t-Test* ist die Grundlage der Berechnung und gibt ein Ergebnis, das in den Signifikanzwert, den p-Wert, umgerechnet werden kann. Bei der Berechnung wird unterschieden zwischen abhängigen Stichproben, also Stichproben aus einer und derselben Station, und unabhängigen Stichproben von Proben aus unterschiedlichen Stationen (Rasch, Friese, Hofmann, & Naumann, 2010, S. 44-60).

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2) - (\mu_1 - \mu_2)}{\sigma_{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}} \quad t = \frac{\text{empirische Mittelwertsdifferenz} - \text{theoretische Mittelwertsdifferenz}}{\text{geschätzter Standardfehler der Mittelwertsdifferenz}}$$

3.7. Ausreißertest nach Grubbs und Standardabweichung

Der Ausreißertest, der hier angewendet wird, ist der Ausreißertest nach Grubbs von 1969. Der Test überprüft die Normalverteilung der Stichproben auf Ausreißer. Dabei wird der Wert, der sich am weitesten vom Mittelwert entfernt hat, getestet. Ist das Resultat größer als die gegebene Kritische Schranke, liegt ein Ausreißer vor. Für die Berechnung werden alle Werte pro Probe als Wert (x_i) minus den Mittelwert der Stichproben (\bar{x}) und durch die Standardabweichung (s) der Probe gerechnet (Grubbs, 1974). Wobei g für den Schrankenwert in Gramm steht. Bei diesen Ausreißern handelt es sich um Extremwerte, die von den anderen Werten innerhalb der Probe abweichen. Diese Werte sollten für die spätere Beurteilung herausgerechnet werden, da diese den Mittelwert der Probe zu ihren Gunsten beeinflussen. Die Tabelle mit den Richtwerten für einen Ausreißer nach dem Grubbs-Test ist erfolgt nach (Grubbs, 1974) und ist im Anhang unter *Teil B/ Grubbs_Schrankenwerte* aufgeführt.

$$\text{Ausreißertest nach Grubbs: } g = \frac{x_i - \bar{x}}{s}$$

Die Standardabweichung trifft eine Aussage über die Streuung der Werte innerhalb einer Probe. Diese kann sowohl in der relativen Abweichung als auch in der absoluten Abweichung angegeben werden. Der Wert trifft eine Aussage darüber, wie weit die einzelnen Werte im Durchschnitt vom Mittelwert abweichen. Dabei bezeichnet die einfache Standardabweichung mit dem Kürzel s , dass alle Werte innerhalb einer Streuung von 68% um den Mittelwert herumstreuen (Koschack, 2008, S. 258 ff.). Die Standardabweichung wurde mithilfe der Software Microsoft Excel 2016 als Funktion der Standardabweichung „STABWN“ durchgeführt und bildet sich nach der folgenden Formel.

$$\text{Standardabweichung: } s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

4. Experimenteller Teil

4.1. Aufbereitung und Untersuchung der TOC-Proben

Nach jeder Probenahme wurde ein Aliquot an Sediment bei minus 18°C für die TOC-Untersuchung in Braunglasfläschchen mit ausgeheizter Aluminiumfolie eingefroren. Die müssen für die weitere Untersuchung im Institut für Hygiene und Umwelt gefriergetrocknet werden. Gefriergetrocknet bedeutet, dass die Probe gleichzeitig eingefroren als auch getrocknet wird. Der die Untersuchung verfälschende Wasseranteil wird über ein Gerät zur Gefrier Trocknung entfernt. Dazu werden die aufgetauten Proben homogenisiert und in kleine Aluminiumschalen mit maximal 50g pro Schale eingewogen. Die Aluminiumschalen werden mit einem Deckel verschlossen und beschriftet. Die Probe kommt so für ca. 24 Stunden in den Gefrietrockner. Das Einfrieren der Proben verhindert ungewollte Abbauprodukte oder Veränderungen des Sedimentes aufgrund von Bakterien. Nach dem Gefrietrocknen werden die Proben für den weiteren Transport in den Exsikkator gestellt. Dieser gewährleistet, dass die Proben kein Wasser aus der Umgebungsluft ziehen.

Die Proben werden im Institut für Hygiene und Umwelt der Stadt Hamburg im Direktverfahren über die Verbrennungsmethode untersucht. Dabei wird die Probe getrocknet und bei 1150 °C im Sauerstoffstrom verbrannt. Die Bestimmung des dabei entstehenden Kohlendioxids erfolgt IR-Spektrometer.

4.2. In-situ Passivsammler

4.2.1. Passivsammlervorbereitung

Für das Einsetzen der Fasern in die Vorrichtung werden die Fasern auf ausgeheizte Aluminiumfolie ausgelegt. Ausgeheizt werden sie, um eine mögliche Kontamination zu verhindern. Die Fasern werden mit einem Keramikschnaider und einer Pinzette, die jeweils vorher mit Hexanol gewaschen werden, auf 10cm Länge geschnitten und in die Vorrichtung der Sammler gelegt. Jeder Sammler hat Einschnitte, in die die Fasern gelegt werden. Pro Seite haben mehrere Fasern Platz. Zur Befestigung werden alle Fasern zusammen mit einer kleinen Kupferplatte, die mit zwei Schrauben auf die Vorrichtung gedreht werden, fixiert. Das Schutzrohr mit den Löchern wird über die Faserhalter geschoben und ebenfalls mit einer Schraube fixiert. Bei einem Sammler wird zusätzlich eine 10µm elastische Hohlfaser über mehrere Bahnen gespannt. Diese dient zur Gleichgewichtsbestimmung der anderen Fasern. Die so bestückten Sammler kommen in die Sedimentationsbecken.

4.2.2. Aufbereitung der Fasern des Passivsammlers

Nachdem die Sammler aus den Sedimentationsbecken entnommen wurden, werden diese in einer Kühlbox in die Hochschule für angewandte Wissenschaften (HAW) transportiert. Die Arbeitsfläche wird mit ausgeheizter Aluminiumfolie ausgelegt, um eine Kontamination der Fasern zu vermeiden. Die 10µm Glasfasern mit PDMS Beschichtung, sowie die 10µm Hohlfaser werden aus dem Sammler mit einer mit Hexan gereinigten Pinzette und einem ebenfalls gereinigten Keramikschnaider aus dem Sammler geschnitten. Die Faserhalterung wird nicht aufgeschraubt, da die Teile der Fasern, die sich unter der Halterung befinden, sich nicht mit Schadstoffen anreichern konnten. Diese verbleiben als Müll für die spätere Reinigung in den Sammlern. Die Fasern werden einzeln nacheinander auf ein Stück ausgeheizte Alufolie ausgelegt. Dabei wird für jede Probe ein neues Stück Alufolie verwendet. Die Glasfasern mit PDMS aus einem Sammler werden wieder auf demselben Stück Aluminium platziert. Ein neues Aluminiumstück wird für die 10µm Hohlfaser eingesetzt. Da die 10µm Hohlfaser vermutlich die Schadstoffe nicht wie die Glasfasern aufgenommen hat, kann sie nicht mit den anderen Glasfasern desselben Sammlers zusammen gelagert werden. Die vier Aluminiumstücke werden verschlossen, indem sie mehrfach geknickt werden. Dabei darf keine Faser brechen und die Fasern dürfen sich nicht berühren. Die vier Proben werden beschriftet und für die Untersuchung eingefroren.

4.3. Ex-situ Passivsammler

4.3.1. Probenahme

Die Probenahmen fanden im Abstand von einer bis zwei Wochen regelmäßig statt. Dabei wurden nicht immer alle Stationen angefahren. Da das Becken in Bunthaus kaum Schwebstoff aufwies und der Sammler gerade so bedeckt war, konnten dort keine Proben für die Untersuchung auf Schadstoffe oder auf den TOC-Gehalt genommen werden. Hier wurden die Proben einmal am Anfang und einmal am Ende der Untersuchung genommen. Sedimentproben wurden dort keine gezogen. In Blankenese wurden bis zur ca. der Hälfte der Untersuchung sowohl Schwebstoffproben, TOC-Proben als auch Sediment-Proben genommen. Da das Becken undicht war und Wasser in die Station lief, wurde es abgestellt und der Sammler blieb für die restlichen eineinhalb Monate im Schwebstoff liegen, ohne dass neuer Schwebstoff hinzufloss. In Seemannshöft funktionierte alles nach Plan, sodass dort am meisten Proben vorhanden sind.

Für die Probennahmen wurden Glasgefäße und Warmhalteverpackungen von der HAW bereitgestellt. Die Glasgefäße sind aus Braunglas und haben vor dem Deckel aus Plastik eine Aluminiumschutzfolie gelegt. Das verhindert, dass Schadstoffe aus dem Sediment ins Plastik oder anders herum ein- und abgetragen werden. Die Glasgefäße dienen nur zur TOC-Bestimmung in den Becken und wurden über den Auslass der Becken befüllt. Die Warmhalteverpackung, bestehend aus Aluminium mit Pappdeckel, der ebenfalls mit Aluminium beschichtet ist, dient zur Sediment und Schwebstofflagerung. Es sind zwei unterschiedliche Größen vorhanden, wobei die größere eine maximale Aufnahme von ca. 700ml aufweist. Diese werden ausgeheizt, um eine Kontamination auszuschließen. Die Schwebstoffproben aus dem Becken werden über den Auslass in diese Schalen gegeben und verschlossen. Die Proben vom Sediment werden mit dem Sedimentgreifer genommen und ebenfalls in diese Schalen gefüllt. Alle Proben werden immer in einer Kühlbox mit Kühl-Akkus transportiert und spätestens drei Stunden nach Probenahme in der HAW eingefroren.

4.3.2. Aufbereitung der Fasern für die Sedimentproben

Tabelle 4 Materialien und Chemikalien für die Aufbereitung der Fasern der Sedimentproben

Material und Chemikalien		
<u>Faserreinigung</u>	<u>Einsetzen der Fasern</u>	<u>Herausnehmen der Fasern</u>
ASE Kartusche	Chromacol Vials und Deckel	Ausgeheizte Alufolie
ASE Dionex	Sterile Kanüle	Pinzette
ASE Gläser	Pinzette	Mirkrofasertücher (Kimtech)
Glasfaserfilter	Reagenzglasständer	Reinstwasser
Pinzette	Spatel	Becherglas groß
Agilent Keramikschnaider	Becherglas klein	Reagenzglasständer
Ausgeheizte Alufolie	Becherglas groß	Hexan
SPME Rolle / Glasfasern	Reinstwasser von Aquadest	-
Hexan zum reinigen	Ausgeheizte Alufolie	-
Pinzette	Hexan	-

Für die Vergleichsuntersuchung der Schwebstoffe im Sedimentbecken und die Untersuchung des Sedimentes vom Grund der Elbe wird das Sediment hier ex-situ in sogenannten Vials abgefüllt. In diesen befinden sich weitere 10µm Glasfasern mit PDMS Beschichtung. In Überkopfschüttlern werden die Schadstoffe dann in den Glasfasern angereichert.

Von der SPME Rolle, die Rolle mit den 10µm Glasfasern mit PDMS, werden immer 10cm lange Fasern mit einem gereinigten Keramikschnaider auf ausgeheizter Alufolie abgeschnitten. Diese Abschnitte kommen in die vorher gereinigte Kartusche. Die Kartusche wird in ein Accelerated-Soxhlet-Extration (ASE) gestellt und dreimal mit Ethylacetat bei 100°C extrahiert. Die Fasern sind gereinigt und werden mit einer gesäuberten Pinzette in ein ASE-Glas überführt. Dieses wird mit Reinstwasser aufgefüllt, dreimal im Ultraschallbad gereinigt und im Kühlschrank eingelagert.

Das Sediment muss mit den Fasern in Kontakt gebracht werden. Sogenannte Chromacol-Vials werden beschriftet und mit den aufgetauten Sedimenten in den Wägeraum gebracht. Die Sedimente müssen mit immer ungefähr 7-9g in die Chromacol-Vials abgewogen werden. Vorher wird die Sedimentprobe, die sich in den Aluminiumschalen befinden, homogenisiert. Ein Chromacol-Vial wird in einem kleinen Becherglas auf die Waage gestellt und befüllt. Die Einwaage wird notiert und das Vial bis zur Markierung mit Reinstwasser aufgefüllt und mit einem Deckel verschlossen. Der Deckel enthält ein Septum, welches mit der glatten Oberfläche Richtung Vial in den Deckel gegeben wird. Die Sedimentproben in den Aluschalen werden wieder eingefroren. Die Einwaage in die Vials und die Bezeichnungen der Probe sind im Anhang unter Tabelle 42 aufgelistet.

Die vorher gereinigten Fasern werden in die Chromacol Vials überführt. Mit Handschuhen und einer sauberen Kanüle wird das Septum der Vials ca. 2mm durchstoßen. Mit einer gereinigten Pinzette werden die Fasern oben in die Kanüle geschoben und so in die Vials eingeführt. Die Fasern müssen oben aus dem Septum noch ca. 0,5cm herausgucken. Die Kanüle wird entfernt und durchstößt das Septum erneut. Dieser Vorgang wird wiederholt bis sich pro Probe drei Fasern in den Vials befinden. Die Vials werden in den Überkopfschüttler gestellt und für mindestens zwei Wochen geschüttelt. Der Überkopfschüttler ist auf ca. 10 Umdrehungen pro Minute eingestellt.

Für die Messung der ex-situ Sammler werden die Fasern nach den zwei Wochen wieder aus den Vials genommen. Die Vials werden aufgeschraubt und die Fasern mit dem Deckel aus dem Sediment gezogen. Die Fasern am Deckel werden ca. 1cm unter diesem abgeknipst. Sedimentrückstände werden mit Reinstwasser von den Fasern abgetrennt. Pro Probe werden alle Fasern auf ein ausgeheiztes Stück Alufolie gelegt und mit einem Mikrofasertuch abgetupft. Die Fasern dürfen sich dabei nicht berühren. Die Alufolie wird gefaltet und die Fasern in der Alufolie so verschlossen. Die Alufolienpäckchen werden beschriftet und eingefroren.

4.3.3. Gemeinsame Analyse mit GC-MS

Tabelle 5 Eingesetzte Analysegeräte und eingesetzte Software für alle Untersuchungen

<u>Geräte und Software</u>	<u>Gaschromatograph</u>	<u>Massenspektrometer</u>	<u>Probennehmer</u>
System 1	Agilent Technologies 7890A GC-System	Agilent Technologies 5975C inert XL MSD Triple-Axis Detector	Gerstel Multipurpose Sampler MPS 2XL - Twister
System 2	Agilent Technologies 7890B GC-System	Agilent Technologies 5977A MSD	Gerstel Multipurpose Sampler
Software für die Nachintegration und Gerätesteuerung:		Agilent Technologies MassHunter Workstation Software Version B.07.00 / Build 7.0.457.0	

Für die Untersuchung im GC/MS werden die Fasern in den Alupäckchen und Liner für den Automated Liner Exchange (ALEX), ein automatisierter Probennehmer, auf ausgeheizter Alufolie bereitgestellt. Es wird immer nur eine Faser entnommen, danach wird das Päckchen wieder verschlossen. Das Metallköpfchen vom Liner wird abgezogen. Mit einer Schieblehre wird die Länge der Faser ermittelt und notiert. Je länger die Faser, desto größer die Aufnahme an Schadstoffen. Mit dem gereinigten Keramikschnيدر wird die Faser in drei gleich große Stücke geschnitten. Die Fasern werden in den Liner überführt und der Metallkopf wird wieder befestigt. Der ALEX wechselt die Liner des GC-Injektors voll automatisiert. Zudem werden die Fasern bis zur Analyse so kontaminationsfrei gehalten. Die Liner werden zunächst thermodesorbiert. So werden die

Schadstoffe von der Faser gelöst und mit dem Inertgas Helium über die GC Trennsäule bis zum Detektor transportiert.

Für die Kalibrierung wird ein externer Standard hinzugegeben. Dieser muss jedes Mal angefertigt werden, da eine Haltbarkeit von über einer Woche nicht gegeben ist. Die Herstellung der drei externen Faser-Standards erfolgt mithilfe zwei zugekaufter Standards, ein PCB und ein PAK Standard. Diese werden in drei einzelne Standards für den GC aus unterschiedlichen Konzentrationen und Mischungen von beiden Standards mit Hexan hergestellt. Die Darstellung der Standardreihe ist in Kapitel 2.4.2 zu sehen.

Die entstehenden Peaks werden mit der angegebenen Software nachintegriert. Dabei werden alle gefundenen Peaks überprüft und klassifiziert. Durch einen Response-Faktor können Peaks von anderen Peaks und dem Grundrauschen der Säule unterschieden werden. Falsche Peaks der Software-Ermittlung werden korreliert und angepasst.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Ausreißer-Test und Standardabweichung

Jede Probe wird mindestens einmal im GC untersucht. Einige Proben mit einer 5-fach Bestimmung, die meisten jedoch in einer 3-fach Bestimmung. Alle Ergebnisse pro Probe werden gemittelt. Im Folgenden sind die sechs Einzelbestimmungen der freien Schadstoffkonzentration pro PAK und pro PCB der Hohlfaser zu sehen

Hier ist zu beachten, dass nicht alle Schadstoffe für diese Untersuchung relevant sind. PAK von *Naph* bis *Fl* sind leicht flüchtig und werden für Beurteilungen der freien Konzentration und Chemischen-Aktivität nicht betrachtet (Witt, et al., 2013).

Da es bei nahezu allen Proben zu höheren Standardabweichungen gekommen ist, wurden zudem weitere PAK für eine spätere Betrachtung gestrichen. Im Anhang unter *Teil B/Weiterführende Berechnung mit STD und Grubbs/Standardabweichung/Tabelle 34 und 35* werden die Standardabweichungen der Messungen angegebenen. Gerade die PAK ab *BbF* bis *BghIP* zeigen Abweichungen von häufig über 70%. Diese PAK sind demnach so gestreut, dass eine Einbeziehung für den Ergebnissteil nicht in Frage kommt. Die PCB zeigen eine deutlich niedrigere Standardabweichung und werden alle betrachtet.

Der Ausreißertest nach Grubbs bringt Aufschluss über Ausreißer und wird für alle Proben durchgeführt. Dabei fielen insgesamt acht einzelne Messwerte von den 26 Proben für eine spätere Mittelwertberechnung raus. Siehe dazu Anhang Teil B/Weiterführende Berechnung mit STD und Grubbs/ C_{frei} PAK&PCB/Tabelle33.

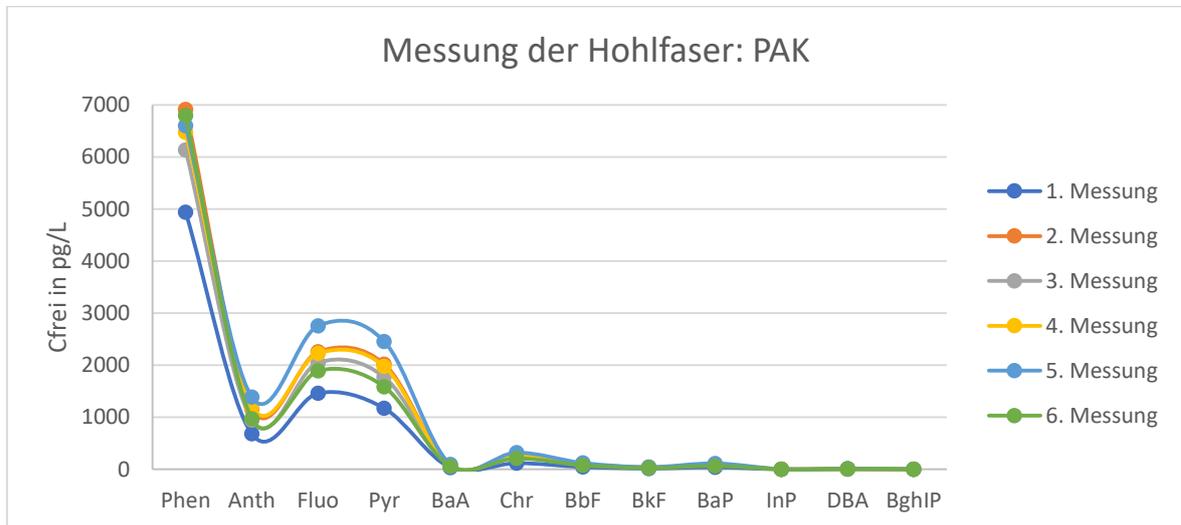


Diagramm 1 Hohlfasermessung von 12 der untersuchten PAK

Der Vergleich der sechs Hohlfasermessungen der PAK Konzentrationen werden beispielhaft für alle Messungen dargestellt. Bei dieser Untersuchung trat der kleinste Standardfehler auf. Alle Hohlfasern sind mit demselben GC/MS gemessen worden und zeigen bei vielen PAK ähnliche Konzentrationen. Die gemessenen Konzentrationen unterscheiden sich dennoch deutlich bei den PAK *Phen*, *Fluo* und *Pyr*. Beim Vergleich zwischen Messung 1 und Messung 5 fällt dieser Unterschied bei den *Fluo* und *Pyr* besonders auf. Hier liegt die gemittelte Konzentration bei ca. 2.178 pg/L, die Messung 5 liegt mit ca. 3000 pg/L fast um 50% höher. Die 5. Messung wurde über den Ausreißertest nach Grubbs als solche identifiziert und wurde deshalb für spätere Berechnungen entfernt. Die Standardabweichungen ist hier, im Vergleich zu den anderen Proben, eher gering.

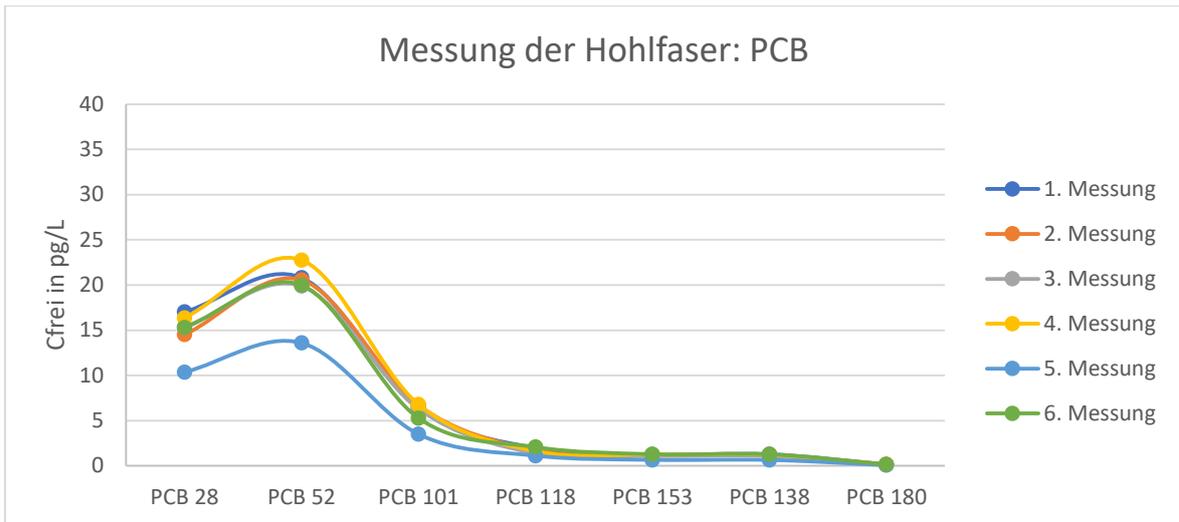


Diagramm 2 Hohlfasermessung mit allen sieben PCB. Einzelmessungen

Beim Vergleich mit den PCB-Messungen der Hohlfaser zeigt sich ein ähnliches Bild. Die fünfte Messung (hellblau) unterscheidet sich stärker von den anderen Messungen. Das wurde im Ausreißertest nach Grubbs bestätigt und diese Stichprobe wurde für eine Mittelwertbetrachtung und weitere Berechnungen entfernt. Die anderen Messungen haben eine deutlich geringere Abweichung zueinander und werden hier für alle PCB Messungen herangezogen. Die Abweichungen der PCB Messungen sind im Allgemeinen wesentlich geringer als die der PAK.

5.2. Freie Konzentration

Im Folgenden werden die Proben aus den Schwebstoffsammelbecken, der Hohlfaser aus Seemannshöft und die Sedimentproben der Stationen bezüglich ihrer frei verfügbaren Konzentration an Schadstoffen von PAK und PCB verglichen.

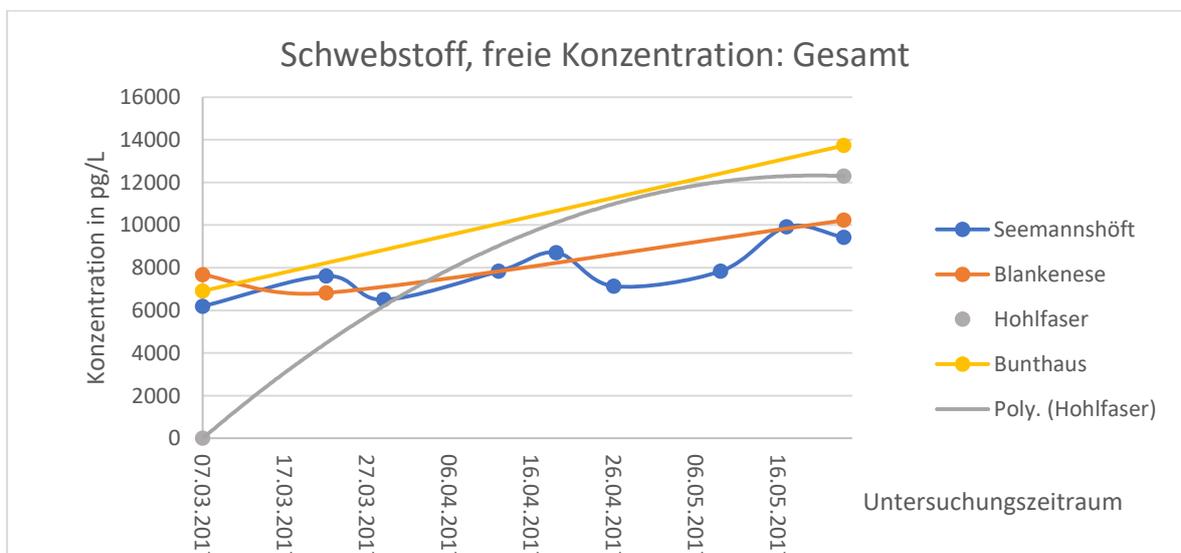


Diagramm 3 Summe der freien Konzentrationen der Schwebstoffproben an PCB und PAK addiert über den Untersuchungszeitraum.

Generell verläuft die Kurve von Seemannshöft in allen Grafiken leicht schwankend. In den Stationen Bunthaus und Blankenese fehlen weitere Proben, um diese vermuteten Schwankungen abzubilden. Die Hohl-faser wird durch ein Polynom zweiter Ordnung beschrieben. Dadurch ist eine ähnliche Kurve wie die im Kapitel 2.1. gezeigte zu erkennen. Der Schadstoff sammelt sich in der Hohl-faser und ist zum Ende des Untersuchungszeitraumes im Gleichgewicht. Bei nur einem Wert würde das Ergebnis als Gerade dargestellt werden. Da dies aber nicht richtig wäre und sich die Konzentration mit der Zeit in der Faser erhöht, wird diese mit einer theoretischen Anreicherung gezeigt. Die echte Anreicherungskurve ist vermutlich sehr von den jeweiligen Schadstoffkonzentrationen im Schwebstoff abhängig und würde nicht ganz der theoretischen Linie entsprechen. Die Schadstoffe der Hohl-faser sind am Ende der Untersuchung höher konzentriert als die Messwerte von dem Schwebstoff in Seemannshöft. Untersuchungen in der Vergangenheit haben gezeigt, dass dieses Phänomen häufig bei dickeren Fasern auftritt. Die 10µm Hohl-faser wird zwar auf eine theoretisch 10µm starke Glasfaser umgerechnet, dennoch verhalten sich die Anreicherungen in der Praxis anders (Witt, et al., 2013). Alle Kurven lassen darauf schließen, dass die Konzentration an Schadstoffen in der Schwebstoffphase nicht statisch oder gleichbleibend ist. Die Konzentration an HOC wäre nach dieser Auswertung in Blankenese und Seemannshöft fast gleichbleibend, was zu der geographischen Nähe der beiden Stationen passt. Bunthaus weist eine wesentlich höhere Konzentration auf, hier gibt es nur zwei Datenpunkte, sodass der Verlauf dieser Kurve nicht vollständig abzubilden ist. Dabei ist ein deutlicher Anstieg an HOC zu erkennen; der letzte Messwert ist zugleich der höchste gemessene. Eine Korrelation mit dem TOC wird im Kapitel 5.4. betrachtet.

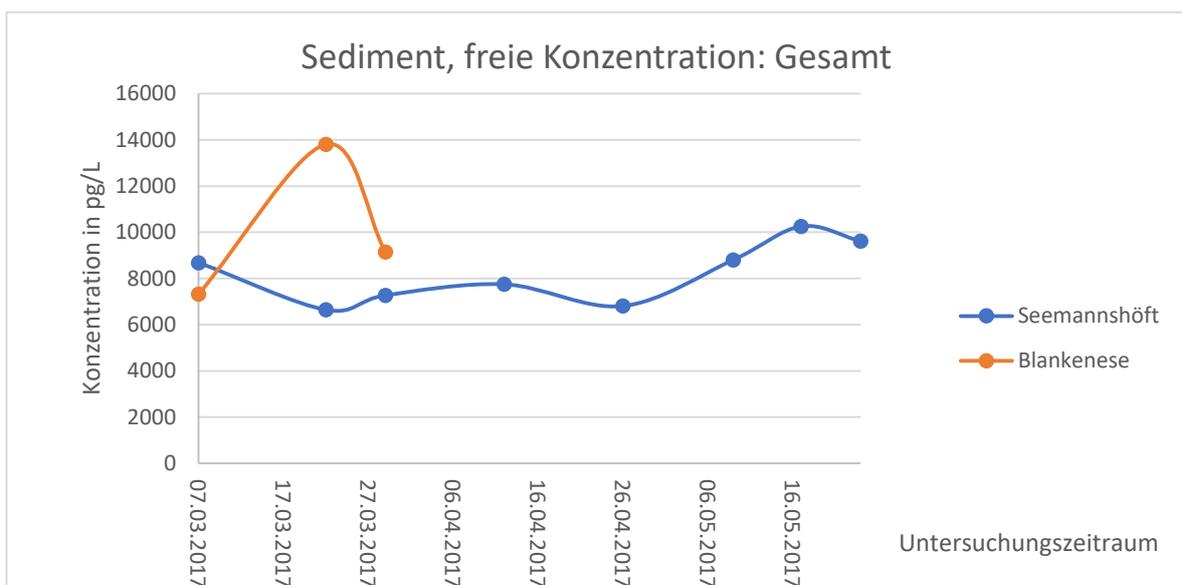


Diagramm 4 Summe der freien Konzentrationen an PCB und PAK zusammenaddiert. Sedimentproben über den Untersuchungszeitraum.

Die freie HOC Konzentration aus den Sedimentproben in Diagramm 4 verhält sich ähnlich zu der aus dem Schwebstoff. Die ermittelten Werte in Seemannshöft (blau) schwanken über den Zeitraum. Von Blankenese liegen nur drei Messpunkte vor. Im Gegensatz zu den Schwebstoffproben sind die Messwerte in Blankenese (orange) deutlich höher konzentriert als die in Seemannshöft. Die Konzentrationsänderung der Kurve der Belastung in Seemannshöft ist ungefähr gleich der in dem Schwebstoff. Mit einem Maximum von ca. 14000pg/L ist die Belastung in Blankenese am größten. Wenn auch nur drei Proben zur Verfügung stehen und ein weiterer Verlauf der Konzentration nicht absehbar ist. Gegen Ende ist ein deutlicher Anstieg der Konzentration in Seemannshöft zu verzeichnen. Tendenziell ist hier auch ein positiver Trend zu beobachten. Das Sediment scheint, zumindest in Seemannshöft, gleich belastet zu sein wie der Schwebstoff, der von den Becken aufgefangen wurde. Das Sediment ist mehr durch das Alter und den Standort belastet. Eine Probe, die aus einer tieferen Sedimentschicht genommen wurde, würde zu einer Mischung des gesamten Sediments aus allen mit dem Sedimentgreifer abgegriffenen Schichten führen. So ist festzustellen, dass sich die Becken und die Bodenproben voneinander unterscheiden und nur indirekt miteinander verglichen werden können. Indirekt deshalb, da der Schwebstoff in der Regel das neue sedimentierte Sediment darstellt, aber der Greifer mehrere Zentimeter Sediment fasst.

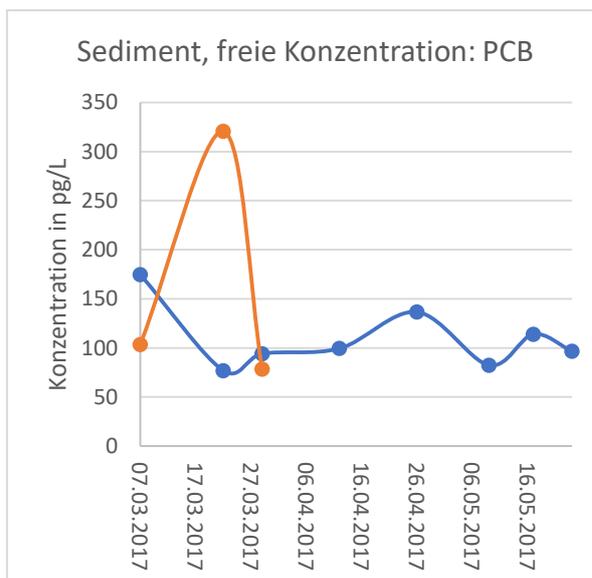


Diagramm 5 Gefundene freie Konzentration der PCB der Sedimentproben

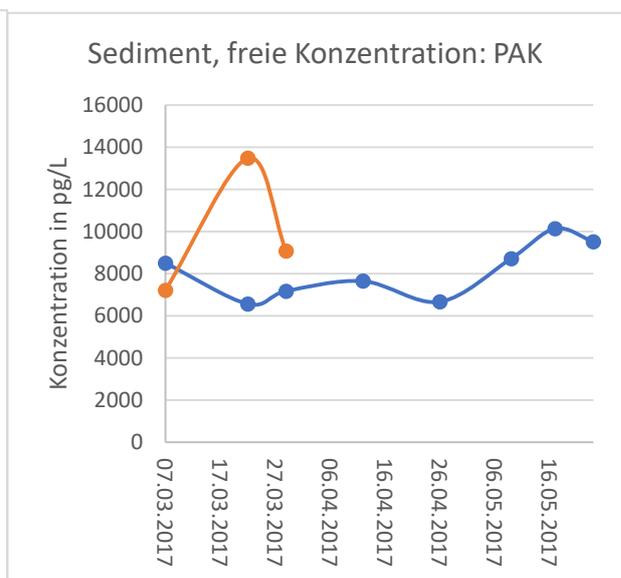


Diagramm 6 Gefundene freie Konzentration der PAK der Schwebstoffproben

Die freie Konzentration, jeweils für PAK und PCB der Sedimentproben, zeigen die Diagramme 5 und 6. Die Kurvenverläufe ähneln denen aus der gesamten Sedimentbetrachtung. Die Konzentration in Blankenese steigt zunächst sehr stark an und fällt dann wieder ab. Die gefundenen PAK sind zudem wesentlich höher konzentriert als die der PCB. Allgemein sind PCB-Proben häufig wesentlich geringer konzentriert und haben damit auch weniger Gewichtung an der Gesamtkonzentration an HOC.

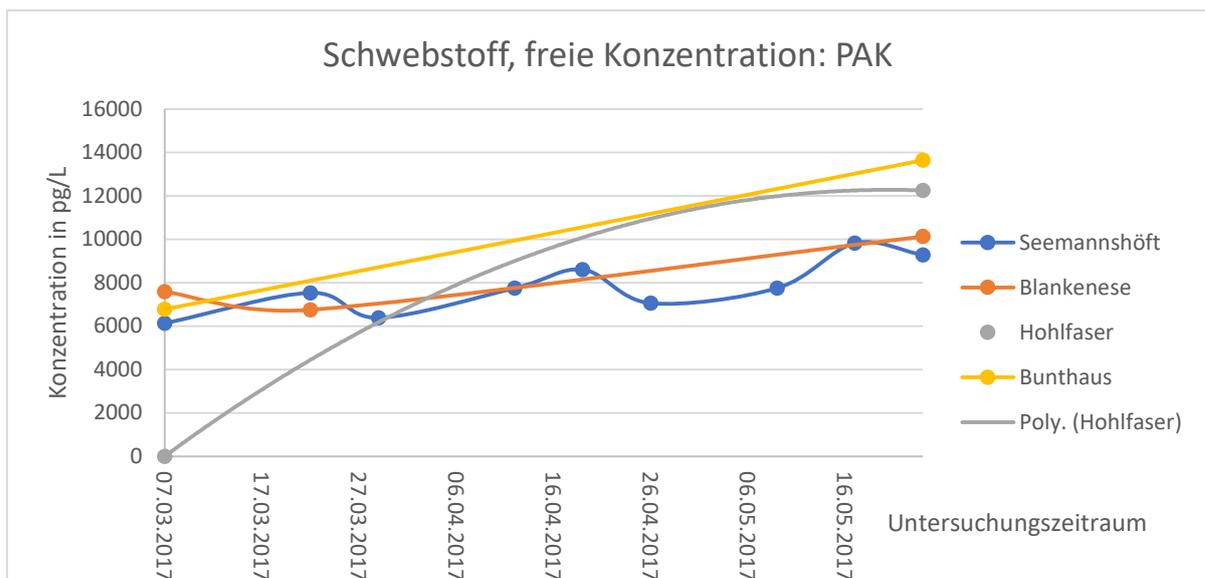


Diagramm 5 Gefundene freie Konzentration der PAK der Schwebstoffproben

Die Gesamtmenge an PAK in den Schwebstoffproben aus den Becken während des Untersuchungszeitraumes ähneln nahezu komplett den Kurvenverläufen der Gesamtbetrachtung im Schwebstoff. Die Achsenskalierung in Diagramm 7 entspricht ebenfalls der Skalierung der Abbildung der Gesamtkonzentration. Die PAK-Konzentration ist maßgeblich für die Gesamtkonzentration. Aufgrund dessen, dass die PCB Konzentration demnach sehr klein sein muss, kann von der Gesamtkonzentration nicht auf ein Kurvenverhalten der PCB-Konzentration geschlossen werden. Alle Kurven ähneln den Kurven der Gesamtkonzentration. Interessant ist die abgebildete Hohlfaser. Auch hier werden nur die PAK berücksichtigt. Die Faser liegt mit der Konzentration des höchsten Wertes oberhalb des Maximums der Seemannshöft-Konzentration. Bunthaus- mit fast 14000pg/L im Maximum- stellt das höchste Ergebnis dar. Blankenese und Seemannshöft gleichen sich.

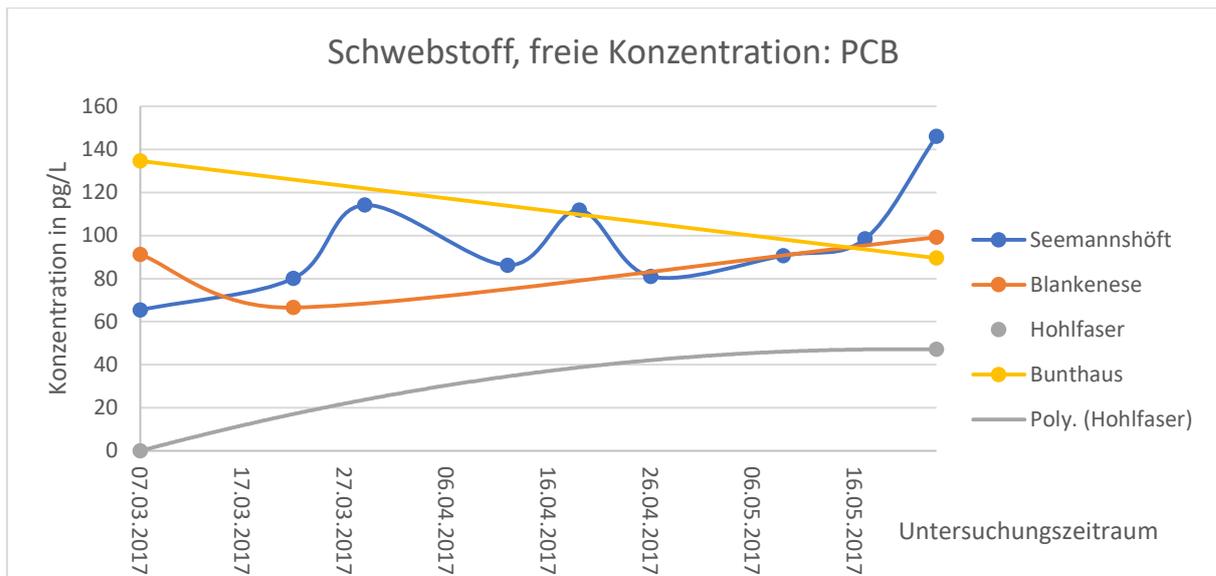


Diagramm 6 Gefundene freie Konzentration der PCB der Schwebstoffproben

Da die PCB in einer anderen Konzentration vorliegen müssen und weniger in die Gesamtbetrachtung wirken, zeigt Diagramm 8 die Gesamtheit der PCB über den Untersuchungszeitraum. Die Konzentrationskala ist in weitaus geringeren Werten aufgetragen als bei den PAK. Auffällig ist, dass die PCB Konzentration in Bunthaus stark abfällt und nicht wie bei den PAK ansteigt. Seemannshöft stellt die höchste Konzentration an gefundenen PCB am Ende des Untersuchungszeitraumes dar. Die PCB der Hohlfaser sind dennoch sehr viel geringer konzentriert als in Seemannshöft, und zwar ungefähr die Hälfte der dort gefundenen PCB Konzentration. Diese Entwicklung ist nicht wie die in den anderen Diagrammen. Eine Korrelation zwischen Passivsammlern in- und ex-situ, kann nicht direkt bestätigt werden, da sich die Verteilung der Schadstoffe unterschiedlich verhält. Da nur zwei Messungen aus Bunthaus vorliegen, lässt sich das Konzentrationsverhalten nicht abschätzen und es kann keine Interpretation der Konzentration zu Mitte bis Ende des Untersuchungszeitraumes getroffen werden. Der Unterschied an PCB und PAK ist deutlich in allen Messwerten festzustellen.

5.3. HOC Verteilung

Ob die sechs ausgewählten PAK und die sieben PCB immer in einem bestimmten Muster verteilt sind, soll die folgende Auswertung zeigen. Hier werden die PAK und PCB über den gesamten Untersuchungszeitraum und stichprobenartig jeweils mit einer Messung im Schwebstoff und Sediment verglichen. Zusätzlich werden Stichproben der Station in Seemannshöft der ersten und der letzten Messung verglichen und sollen die Änderung der PAK- und PCB-Zusammenstellung über den Zeitraum verdeutlichen. Mit angegeben ist hier die Standardabweichung der Proben. Es handelt sich um die Mittelwerte aller Werte für den jeweiligen Untersuchungstag, mit Ausnahme der Ausreißer.

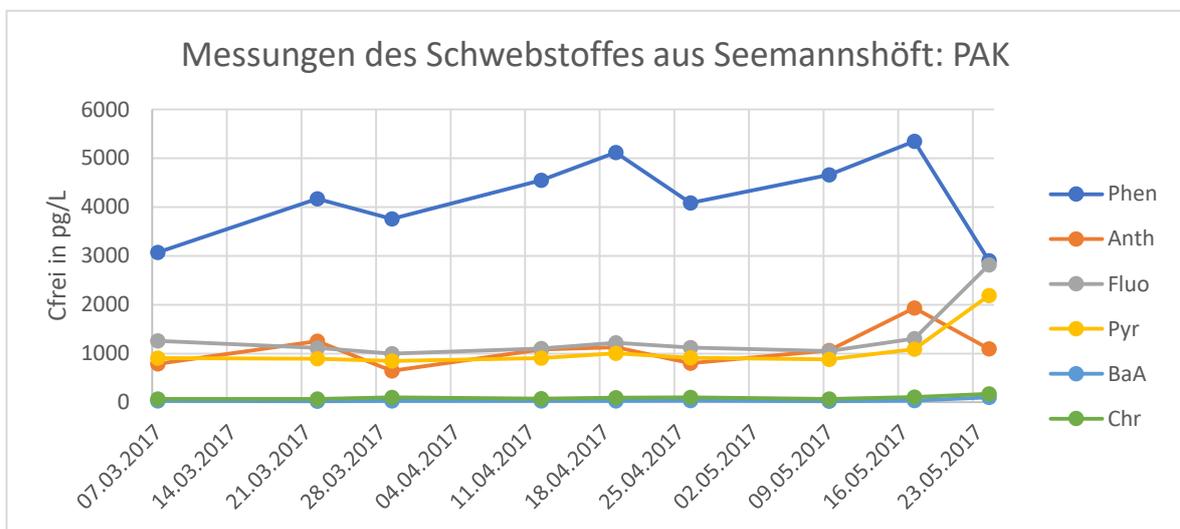


Diagramm 97 Alle PAK Messungen vom Schwebstoff in Seemannshöft über den Untersuchungszeitraum

Die Verteilung der einzelnen sechs zur Untersuchung herangezogenen PAK sind in Diagramm 9 über den gesamten Untersuchungszeitraum aufgetragen. *Phen* hebt sich mit der gefundenen freien Konzentration deutlich von den anderen PAK ab und schwankt auch wesentlich mehr als die anderen PAK in den Konzentrationen. Die drei weiteren jeweils höhermolekularen PAK, *Anth*, *Fluo* und *Pyr*, sind sehr gleich konzentriert und weniger schwankend in den Konzentrationsänderungen. Die PAK *BaA* und *Chr* sind am geringsten konzentriert und schwanken nur sehr wenig. Gegen Ende des Untersuchungszeitraumes treten die höchsten Konzentrationsänderungen auf. Das Ergebnis zeigt eine annähernd gleichbleibende Konzentration an PAK über den Untersuchungszeitraum.

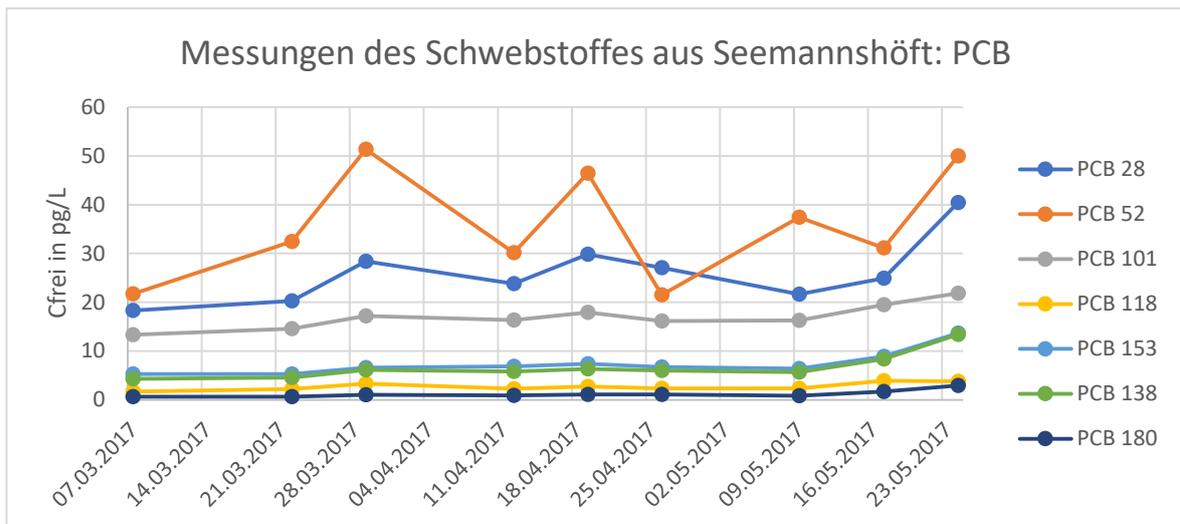


Diagramm 10 Alle PCB Messungen vom Schwebstoff aus Seemannshöft über den Untersuchungszeitraum

Die gleiche Verteilung der PCB des Schwebstoffes aus Seemannshöft zeigt Diagramm 10. Hier sind die sieben untersuchten PCB über den Untersuchungszeitraum aufgetragen. Auffallend sind die hohen Schwankungen der freien Konzentration von *PCB52*. Alle anderen Stoffe sind über den gesamten Zeitraum annähernd gleich konzentriert. Alle PCB steigen auch hier, wie bereits bei den PAK, am Ende an. Bei *PCB28* verdoppelt sich die gefundene Konzentration mit dem letzten Messwert. Auch bei *PCB153* und *PCB138* ist das der Fall. Die Konzentration der PCB ändert sich dem entspricht nicht stark über die untersuchten drei Monate. Auch *PCB52* ist übers Mittel betrachtet relativ gleich geblieben. Die unterschiedlichen Konzentrationsniveaus der PAK und PCB lassen sich aus der unterschiedlichen Achsenskalierung der Diagramme ablesen. Die PAK sind etwa um das 100-fache höher konzentriert. Damit ist eine unterschiedliche Belastung des Schwebstoffes, sowohl der PAK als auch der PCB, auf eine immer ähnlich bleibende Konzentration an Schadstoffen im Schwebstoff interpretierbar.

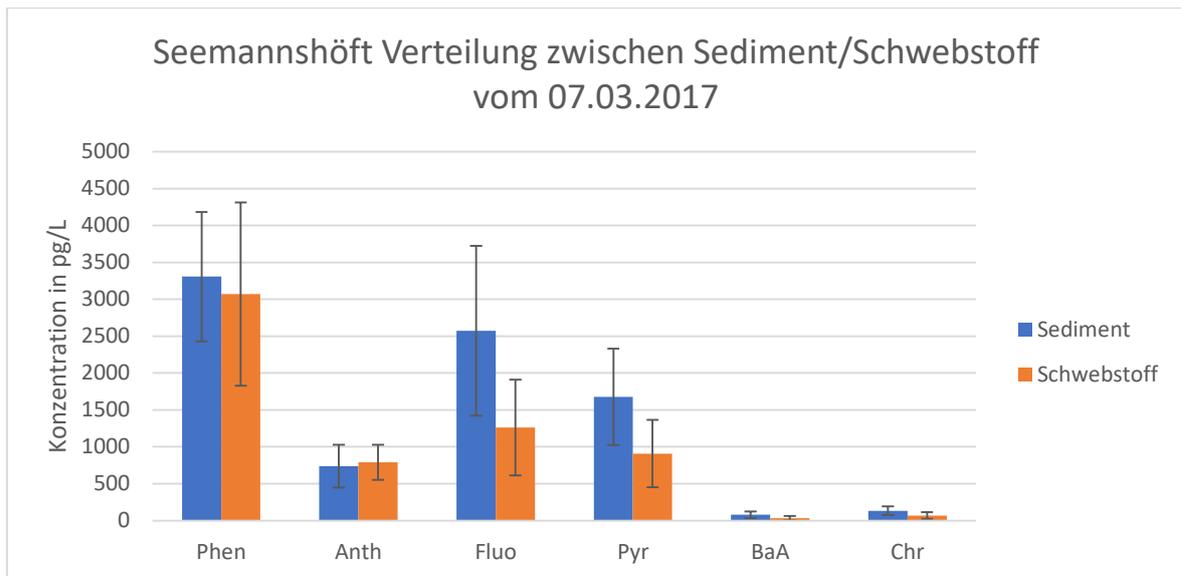


Diagramm 8 Verteilung ausgewählter PAK zum Vergleich zwischen Sediment- und Schwebstoffprobe aus Seemannshöft vom 07.03.2017

Die Verteilung zwischen Schwebstoff und Sediment der ersten Messung vom 07.03.2017 aus Seemannshöft ist in Diagramm 11 dargestellt. In der Schwebstoff-, wie auch in der Sedimentprobe sind die PAK *Phen*, *Fluo*, *Pyr* und *Anth* in der Reihenfolge am meisten vertreten. Danach ist der Konzentrationsunterschied zu den restlichen PAK, *BaA* und *Chr*, sehr hoch. Auch die Konzentrationen der ersten PAK sind sehr unterschiedlich und unterscheiden sich teilweise zu um das Vierfache. Als Beispiel der Unterschied von *Anth* zu *Phen*. Ohne Berücksichtigung der Abweichung (als schwarze Linien dargestellt) scheint es, als wäre die Sedimentprobe in blau deutlich stärker belastet als die Schwebstoffprobe in orange. Betrachtet man die Standardabweichung für jede PAK sind die Konzentrationen unter Berücksichtigung der Streuung nicht direkt unterschiedlich. Die festgestellten Abweichungen liegen in den Bereichen der Standardabweichungen der jeweiligen PAK der anderen Probe. Die weiteren höhermolekularen PAK *BaA* und *Chr* sind ähnlich gering konzentriert. Auch hier ist die Standardabweichung schon sehr hoch. Würden weitere PAK dargestellt, wäre die Standardabweichung teilweise über 100% und damit zu hoch für eine Beurteilung. Das Diagramm 11 lässt so die Vermutung zu, dass die PAK in Sediment und Schwebstoff annähernd gleich verteilt sind.

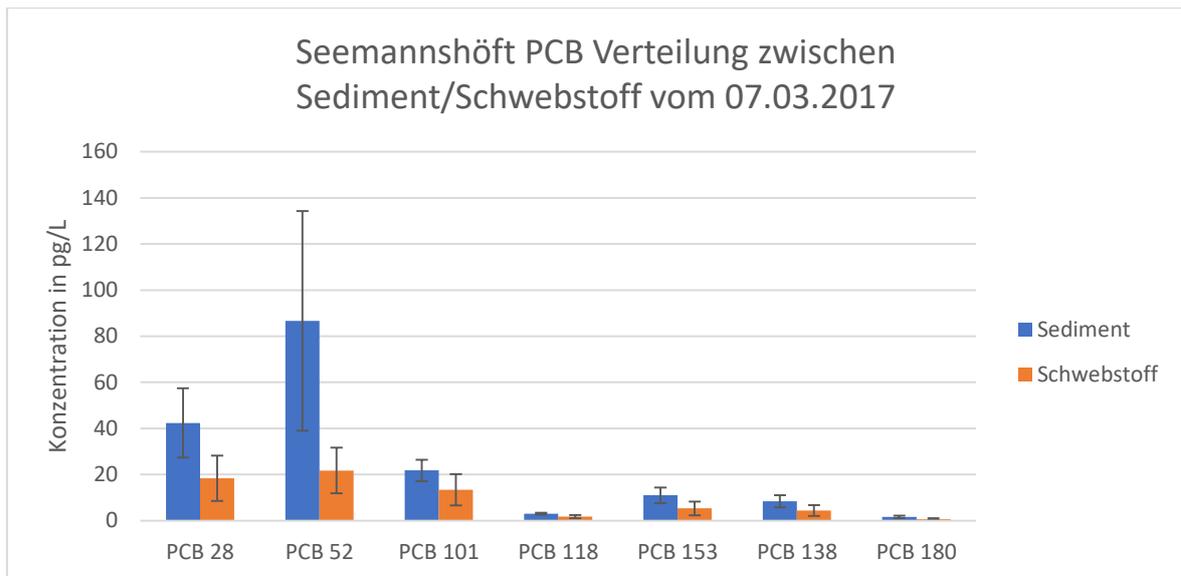


Diagramm 9 Verteilung ausgewählter PCB zum Vergleich zwischen Sediment- und Schwebstoffprobe aus Seemannshöft vom 07.03.2017

Die PCB-Verteilung der ersten Messung vom 07.03.2017 in Sediment und Schwebstoff ist in Diagramm 12 dargestellt. Hier sind die Konzentrationsunterschiede der einzelnen PCB deutlicher als bei den PAK. Die Probe ist weitestgehend mit *PCB52*, *PCB28* und *PCB101* belastet, folgend sind *PCB153*, *PCB138*, *PCB118* und *PCB180*. Die Konzentrationsunterschiede zwischen Sediment und Schwebstoff fallen hier vor allem bei *PCB52* auf. Hier ist auch unter Berücksichtigung der Standardabweichung ein deutlicher Unterschied zwischen Sediment und Schwebstoff festzustellen. Trotz hoher Abweichung ist das Sediment stärker belastet. Bei Betrachtung der anderen Stoffe überschneiden sich die Standardabweichungen zwischen den Sediment- und Schwebstoffproben. Hier ist im Mittel zwar mehr Schadstoff in der Sedimentprobe gefunden worden, dennoch sind die Schwebstoffproben unter Berücksichtigung der Streuung diesen annähernd gleich. Die am meisten vertretenen PCB unterscheiden sich zudem stark in ihrer Konzentration. Im Vergleich zu den PAK sind die PCB wesentlich geringer konzentriert als die PAK. Die Achsenskalierung der Diagramme unterscheidet sich im Vergleich fast um das 40-fache. Auch hier kann zumindest bei den am meisten vertretenden PCB davon ausgegangen werden, dass die PCB im Schwebstoff und im Sediment relativ gleich vertreten sind.

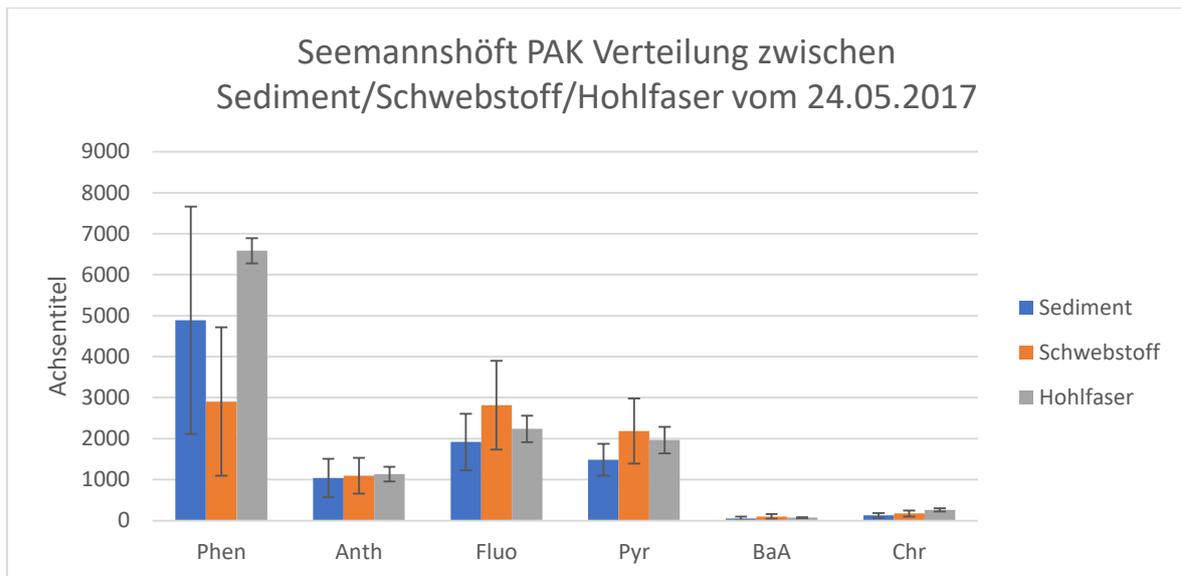


Diagramm 10 Verteilung ausgewählter PAK zum Vergleich zwischen Sediment-/Schwebstoff- und Hohlfaserprobe aus Seemannshöft vom 24.05.2017

Die letzte genommene Probe vom 24.05.2017 in Seemannshöft in Bezug auf die PAK-Verteilung zwischen Sediment, Schwebstoff und der Hohlfaser ist in Diagramm 13 zu sehen. Es zeigt sich ein ähnliches Bild im Vergleich zu der ersten dargestellten Messung. Die Achsenskalierung ist hier jedoch fast doppelt so hoch. Diese Proben sind zwar nicht doppelt so hoch belastet, dennoch zeigt sich hier ein Anstieg der Schadstoffkonzentration im Schwebstoff und Sediment. In der Sedimentprobe ist die gemittelte Konzentration von *Phen* deutlich höher konzentriert als der Anteil der Schwebstoffprobe. Bei Berücksichtigung der dargestellten Standardabweichung sind die PAK jedoch sehr gleich verteilt. *Phen* hat zwar mit knapp 5000pg/L eine hohe gemittelte Konzentration, aber mit einer Standardabweichung von knapp 50% auch eine dementsprechende Streuung. Die Streuung ist so hoch, dass sich die Proben nicht so stark, wie der Vergleich der Mittelwerte vermuten lässt, unterscheiden. Bei *Phen* am höchsten konzentriert und mit einer sehr geringen Standardabweichung ist die Hohlfaser. Im Allgemeinen mit einer kleineren Standardabweichung als die Sediment- oder Schwebstoffproben. Hier grenzt sich die gefundene Konzentration von *Phen* deutlich von dem aus dem Schwebstoff ab. Folgend sind *Fluo*, *Pyr* mit ca. nur der Hälfte der Konzentration von *Phen*. Der Vergleich zwischen Hohlfaser und Schwebstoff zeigt, dass die PAK mit Ausnahme von *Phen* relativ gleich konzentriert sind. Die Sedimentprobe ist im Vergleich über alle PAK geringer konzentriert. Das Verhältnis von gefundenen PAK hat sich in Seemannshöft über den Zeitraum nicht stark geändert. Wenn man diese Ergebnisse mit der Gesamtkonzentration der Messung vom 07.03.2017 vergleicht, nehmen die gefundenen Konzentrationen am Ende stark zu. Die ersten vier PAK sind auch in der Hohlfaser am meisten vertreten. Dies lässt den Schluss zu, dass es bei allen Proben zu einer ähnlichen Verteilung gekommen ist. Primär lassen sich die ermittelten Standardabweichungen der Hohlfaser für eine repräsentative Bewertung heranziehen.

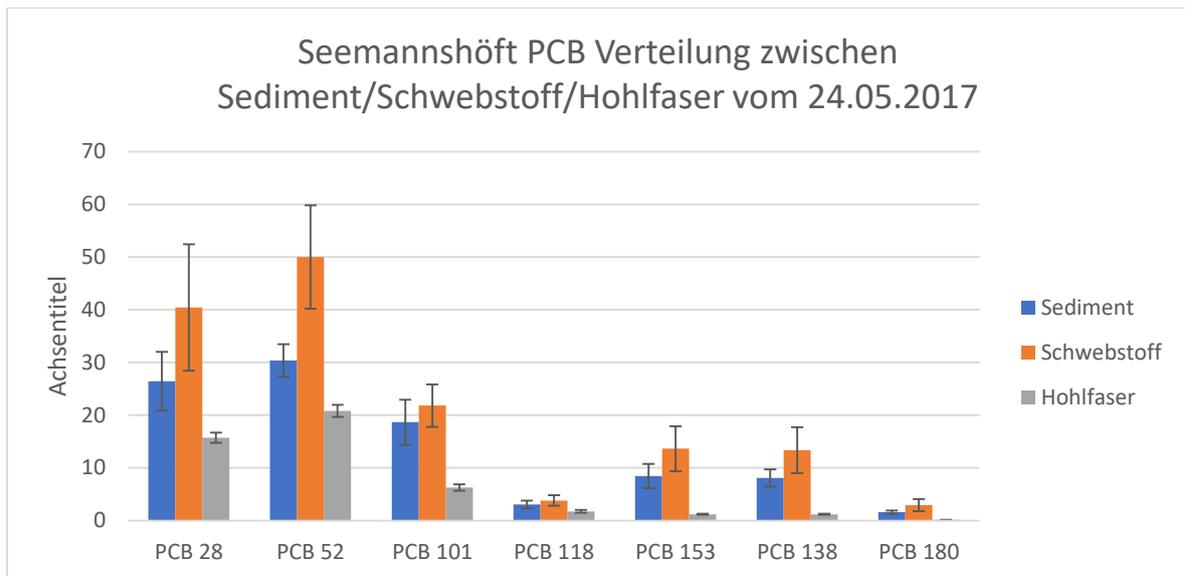


Diagramm 11 Verteilung ausgewählter PCB zum Vergleich zwischen Sediment-/Schwebstoff- und Hohlfaserprobe aus Seemannshöft vom 24.05.2017

Die Betrachtung der PCB-Verteilung des Sediments, Schwebstoffs und der Hohlfaserprobe vom 24.05.2017 in Diagramm 14 lässt auf ein ähnliches Ergebnis schließen. In Hinblick auf die Verteilung, der PCB ist *PCB52* das am meisten vertretene. Danach folgen bei allen Proben gleichermaßen *PCB28*, *PCB101*, *PCB153*, *PCB118*. *PCB180* ist das am geringsten nachgewiesene. Im Vergleich zur Probe am Anfang der Untersuchung vom 07.03.2017 ist die Sedimentprobe nicht stärker belastet als die Schwebstoffprobe. Der Schwebstoff zeigt eine wesentlich höhere Belastung an PCB. Die PCB Hohlfaser zeigen stattdessen von den drei Schadstoffen die geringste Belastung. Die Standardabweichungen sind deutlich kleiner als bei den PAK. Gerade die Hohlfaser zeigt nur eine sehr geringe Streuung. Der Vergleich der Standardabweichung zwischen Sediment und Schwebstoff zeigt, dass sich die meisten Proben überschneiden und damit ähnlich sind. Die Ausnahme ist *PCB52*, dieser Stoff ist in den Schwebstoffproben deutlich in höherer Konzentration zu finden. Der Vergleich zwischen dem Schwebstoff und der Hohlfaser sieht anders aus. Hier ist der Schwebstoff deutlich höher belastet als die Hohlfaser. Da die Hohlfaser immer eine Zeit braucht, um die erhöhten Schadstoffkonzentrationen aufzunehmen, lässt dies den Rückschluss zu, dass am Ende der Untersuchung ein allgemeiner Anstieg der Schadstoffkonzentration in Schwebstoff stattfand, den die Hohlfaser nicht so schnell abbilden konnte. Die Achsenskalierung reicht nur bis zu einem maximalen Wert von im Mittel 50pg/L. Zu Anfang waren der Untersuchung waren es ca. 80pg/L. Die PCB nehmen in ihrer Konzentration am Ende der Untersuchung ab, zeigen jedoch, dasselbe Verteilungsmuster. Die Schwebstoffprobe erlaubt nur eine Aussage über den Zeitpunkt der Probenahme vom 24.05.2017, damit ist die direkte Vergleichbarkeit zwischen diesen beiden Proben ist nicht zwangsläufig gegeben.

5.4. TOC- Korrelation

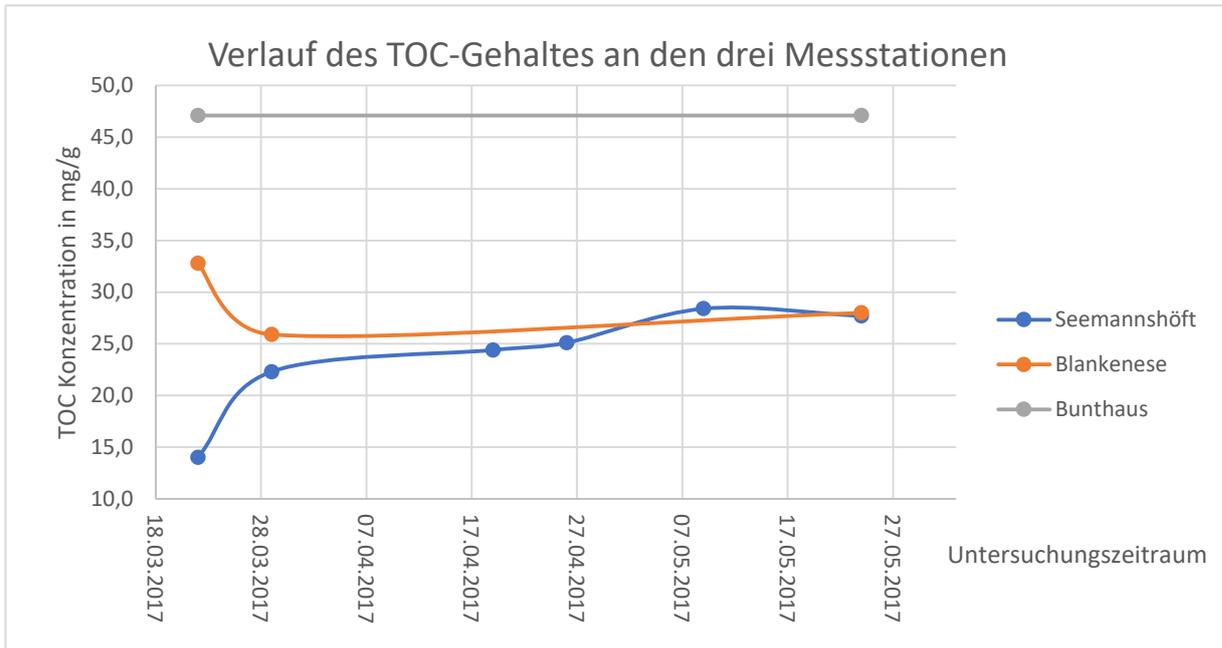


Diagramm 12 Die Gesamte-organische-Kohlenstoffbelastung der drei Stationen über den Untersuchungszeitraum.

Der Gesamte-organische-Kohlenstoffgehalt (TOC) über den Untersuchungszeitraum ist in Diagramm 15 dargestellt. Alle Proben stammen aus den Sedimentationsbecken der Stationen. Betrachtet man die Anzahl an Proben ist die fehlende Anzahl an Proben für eine Beurteilung von hoher Bedeutung. Die geringe Anzahl an vorhanden Proben in der Station Bunthaus kann nur als Grade dargestellt werden, da nur eine Probe vorhanden ist. Von dieser Station (grau dargestellt) wurde nur eine Probe entnommen und ist zugleich mit fast 48mg/g TOC der höchste gemessene Wert. In Seemannshöft liegen am meisten Proben vor, hier ist ein besserer Kurvenverlauf mit mehreren Konzentrations-Schwankungen zu erkennen. Der TOC-Gehalt steigt über die Zeit leicht positiv an. Die genommenen Proben aus Blankenese lassen nur wenig Interpretation zu, da hier auch nur 3 Proben vorhanden sind und so der größte Teil der Kurve als Gerade zu dem letzten Messwert dargestellt ist. Die Stationen Blankenese und Seemannshöft liegen sehr nah beieinander und zeigen ähnliche TOC-Belastungen. Aufgrund der Nähe sind diese Werte nachvollziehbar. Anders bei der Station in Bunthaus. Hier ist der Messwert zwar sehr hoch, aber aufgrund der geringen Probenanzahl nicht repräsentativ. Der hohe TOC-Wert elbaufwärts des Hamburger Hafens ist möglich, ist bei diesem Ergebnis aber nicht als sicher anzunehmen. Bei einem Vergleich der Messwerte, bereitgestellt vom Elbe-Datenportal (FIS FGG Elbe, 2016), ist in diesem Untersuchungszeitraum eine TOC-Konzentration in diesen Höhen nicht ungewöhnlich. Siehe dazu den Vergleich im Anhang unter *Teil B/TOC-Vergleichswerte von 2016*. Auch ein Vergleich mit den Messwerten in Seemannshöft, siehe *Teil B/TOC-Vergleichswerte von 2016/TOC Seemannshöft* von (FIS

FGG Elbe, 2016) im Anhang, verläuft ähnlich wie der hier gemessenen und unterstreicht damit die Nachvollziehbarkeit der Ergebnisse.

In Kapitel *TOC-Korrelation* wurde bereits erklärt wie die TOC-Proben mit den gemessenen Schadstoffen in der Probe korrelieren. Demnach müsste in Seemannshöft und Blankenese von derselben ‚Mehrbelastung‘ durch TOC-Werte ausgegangen werden. Bunthaus hätte damit die größte Korrelation zu den gemessenen Schadstoffen. Ein Vergleich mit Kapitel 5.2. der freien Schadstoffkonzentration zeigt, dass die hohe Konzentration, die in Bunthaus nachgewiesen wurde, hier mit dem hohen TOC-Anteil korrelieren könnte. Die Probe, die die hohe Konzentration an TOC-Gehalt in Bunthaus nachweist, wurde am 24.05.2017 genommen. Die Messwerte finden sich im Anhang *Teil B/TOC_Schwebstoffproben*. Da dort die frei gelöste Konzentration am höchsten ist, wie im Diagramm 15 ersichtlich, deckt sich das Ergebnis mit dem hier gemessenen hohen TOC-Gehalt. Für die TOC-Gehalte der anderen Stationen sind die Kurven nicht großen Schwankungen ausgesetzt, wie bei der frei verfügbaren Konzentration in Kapitel 5.3.. Die TOC-Gehalte steigen alle leicht an, jedoch liegt beispielsweise das Maximum der TOC-Konzentration in Seemannshöft nicht am Ende, sondern bei der Probe vom 09.05.2017. Die in Diagramm 3 sich ähnelnden Konzentrationen an Schadstoff deckt sich hier mit den ähnlichen TOC-Gehalten der Proben aus Seemannshöft und Blankenese.

5.5. Die Chemische-Aktivität

Eine andere Aussagekraft als die frei verfügbare Konzentration an Schadstoffen hat die Chemische-Aktivität. Organismen im Wasser können bestimmte Schadstoffe leichter akkumulieren als andere. Diese Aktivität verhält sich proportional zur frei verfügbaren Konzentration und wird auch über diese berechnet (siehe Kapitel 2.4.2.). Der folgende Vergleich zeigt, wie sich die Proben in Bezug zur Chemischen-Aktivität unterscheiden und wie diese sich von der frei verfügbaren Konzentration unterscheidet.

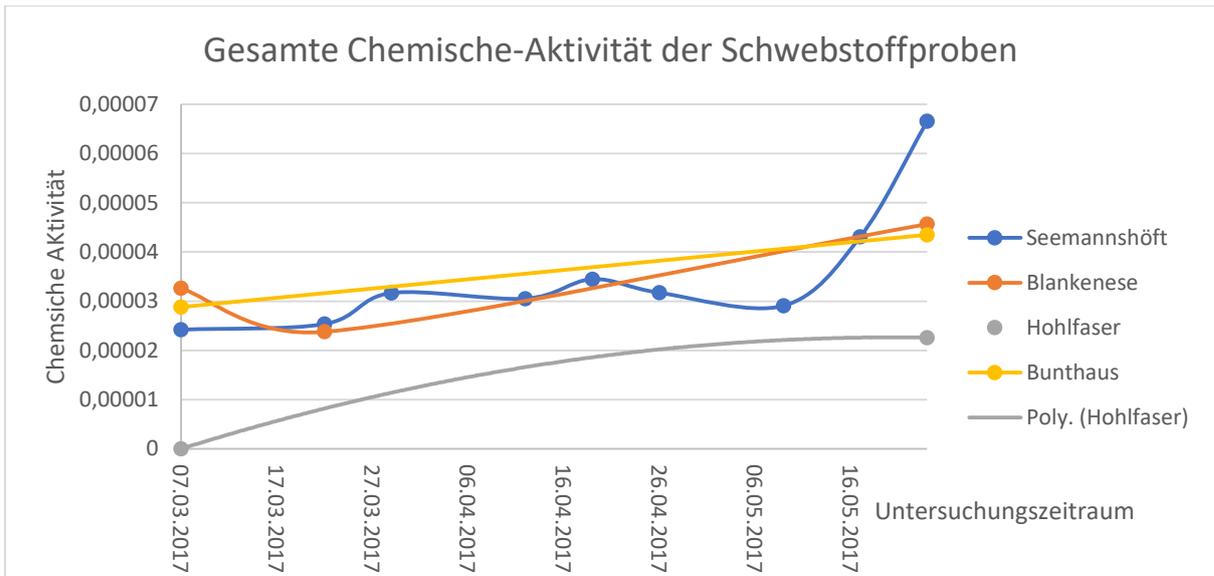


Diagramm 13 Gesamte Chemische-Aktivität der Schwebstoffproben aller Messstationen über den Untersuchungszeitraum

Die errechnete Chemische-Aktivität an PCB- und PAK-Gesamt aller Standorte über den Untersuchungszeitraum ist in Diagramm 16 dargestellt. Das Bild ähnelt dem Bild aus der frei verfügbaren Konzentration an Schadstoff aus dem Kapitel 5.3.. Blankenese und Seemannshöft ähneln sich und zeigen, bis auf den letzten Messwert, eine ähnliche Chemische-Aktivität. Bunthaus ist im Gegensatz zu der hohen gefundenen freien Konzentration und der hohen TOC-Werte bei der Chemischen-Aktivität nicht so sehr belastet. Das liegt vor allem an der unterschiedlichen

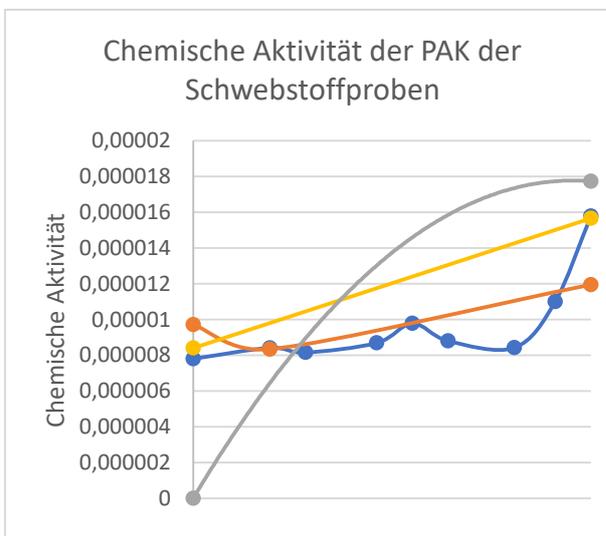


Diagramm 157 Chemische-Aktivität der PAK der Schwebstoffproben aller Messstationen über den Untersuchungszeitraum.

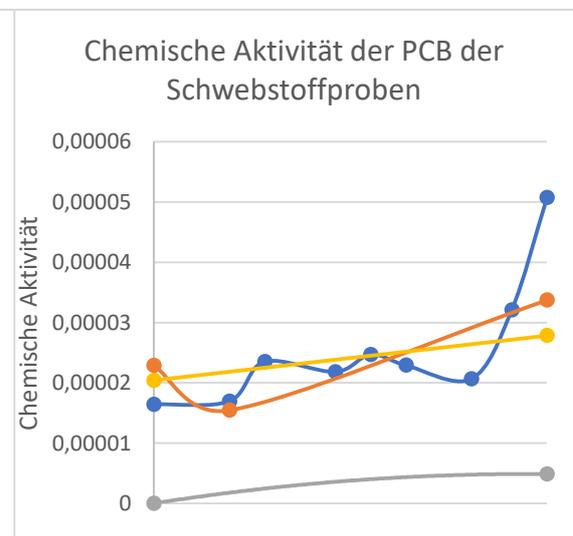


Diagramm 148 Chemische-Aktivität der PCB der Schwebstoffproben aller Messstationen über den Untersuchungszeitraum.

Zusammensetzung an PAK. Stoffe, die häufig in hohen Konzentrationen nachgewiesen werden, zeigen eine geringere Chemische-Aktivität. Die Chemische-Aktivität der Hohlfaser wies bei der frei verfügbaren Konzentration höhere Werte als in Seemannshöft oder Blankenese auf. Jetzt ist diese

aber von allen Messpunkten die am geringsten belastete. Allgemein ist die Chemische-Aktivität nicht statisch und schwankt über den betrachteten Zeitraum. Da sich diese über die freie Konzentration berechnet, ist sie auch proportional zu dieser.

Die beiden Diagramme 17 und 18 sind ohne die Angabe des Untersuchungszeitraumes dargestellt. Dieser ist für die eine bessere Übersicht entfernt worden. Der Untersuchungszeitraum ist dennoch derselbe wie zuvor. Die PAK und PCB sind getrennt in Diagramm 17 und Diagramm 18 dargestellt. Beide Messungen zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf wie den der Gesamtbetrachtung. Die Aktivitäts-Skalierung bei den PCB ist aber ca. dreimal so hoch, wie bei den PAK. Die PCB sind damit maßgeblicher für die Gesamtbetrachtung und die Chemische-Aktivität in dieser Untersuchung. Das liegt vor allem an den nicht berücksichtigten PAK. Anstatt zwölf PAK werden hier nur sechs für die Untersuchung herangezogen. Gerade die höhermolekularen PAK werden nicht betrachtet, diese würden, falls nachgewiesen, zu einem deutlichen Anstieg der Chemischen-Aktivität führen. Diese PAK haben nach Umrechnung ein höheres Chemischen-Aktivitäts-Potenzial. Von daher sind die PCB für diese Gesamtbetrachtung maßgeblich. Ein Vergleich mit der Hohlfaser zeigt, dass die die Aktivität bei den PAK am höchsten ist, bei den PCB aber am geringsten. Der Einfluss der PCB auf die Gesamtheit der Chemischen-Aktivität wird sehr deutlich. Der Vergleich der Stationen zeigt, dass die Hohlfaser andere Zusammensetzungen an PAK und PCB aufweisen muss. Die Werte unterscheiden sich deutlich von denen der Stationen. Damit wird die Chemische-Aktivität anders zusammengesetzt als bei den Sediment- oder Schwebstoffproben.

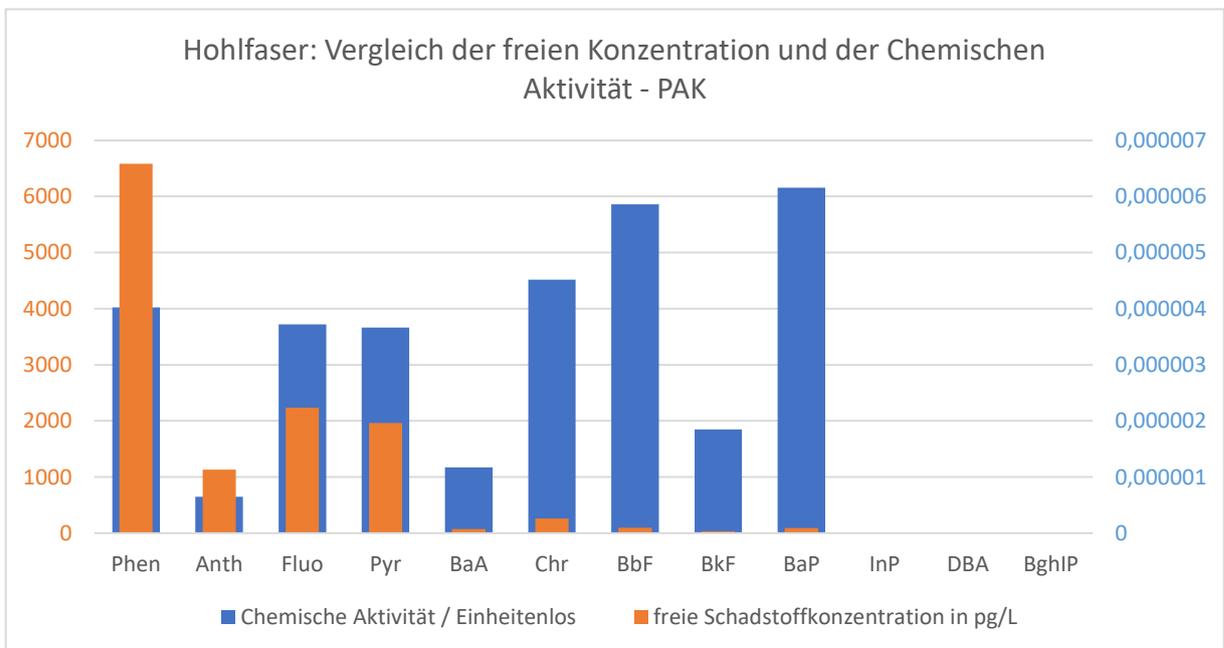


Diagramm 16 Vergleich der gefundenen freien Konzentration der PAK der Hohlfaser und der berechneten Chemischen-Aktivität

Unterschiedliche Stoffeigenschaften sorgen dafür, dass die Stoffe ein unterschiedliches Aktivitäts-Potenzial zeigen. Diagramm 19 stellt spezifisch die gemittelten gefundenen Chemischen-Aktivitäten

der PAK der Hohlfaser, unter Berücksichtigung der höhermolekularen PAK die bei den anderen Messwerten herausgerechnet wurden, dar. Hier ist die Standardabweichung so gering, dass die Chemische-Aktivität für alle PAK beschrieben werden kann. Die Diagramme besitzen zwei Skalierungen – eine für die freie Konzentration und eine für die Chemische-Aktivität. Diese sind, für die bessere Darstellung, mit überlappenden gruppierten Säulen dargestellt. Trotz sehr wenig gefundenem *BaP* bei der frei verfügbaren Konzentration (orange) ist dieses PAK in der Chemischen-Aktivität (blau) von größter Bedeutung. Die einzelnen Schadstoffe werden spezifisch voneinander betrachtet und bilden so eine neue einheitenlose Belastungsaussage. Die höhere Aktivität durch PAK wie *Chr*, *BbF*, *BkF* und *BaP* ist auf die Eigenschaft zurückzuführen, dass diese Schadstoffe eher in lipophilen Umgebungen akkumulieren und eine andere toxische Belastungen von diesen ausgeht. Die Reihenfolge der Gewichtung der Pak für die Chemische-Aktivität ändert sich bei jedem Einzelstoff. Von den am meisten gefundenen PAK von *Phen* bis *Pyr* in der freien Konzentration ist

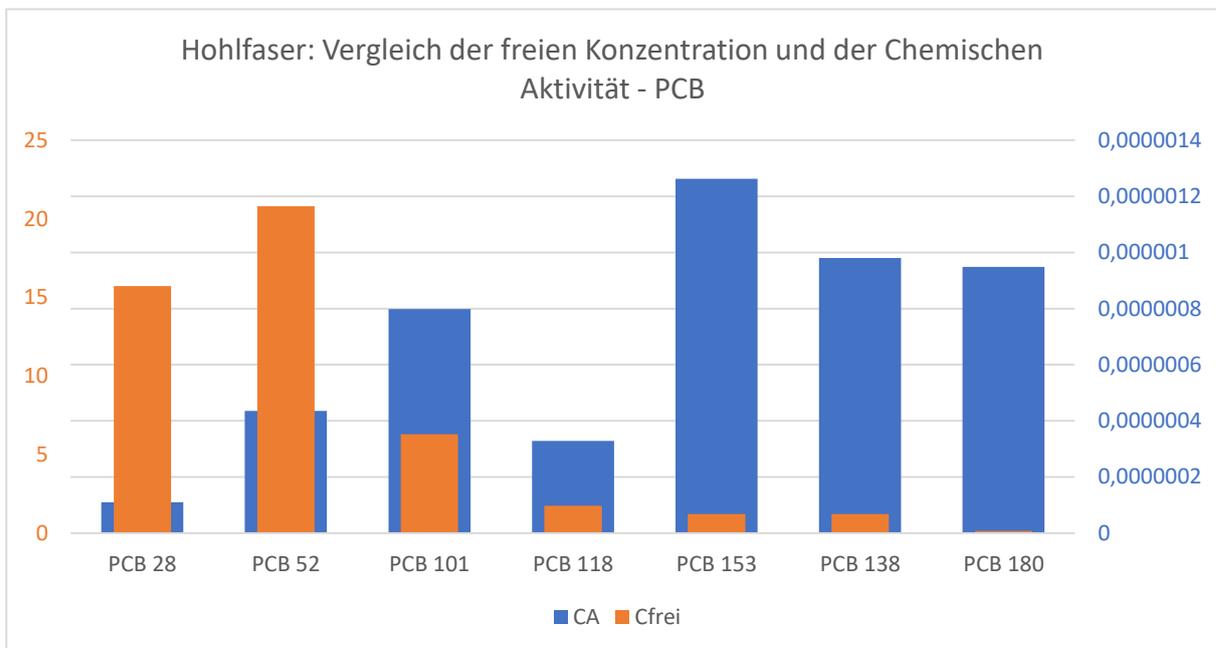


Diagramm 17 Vergleich der gefundenen freien Konzentration der PCB der Hohlfaser und der berechneten Chemischen-Aktivität

der Umrechnungsfaktor ein anderer und diese Stoffe werden im Vergleich geringer bedeutend für die Chemische-Aktivität. Umgekehrt die anderen PAK, die sehr wenig nachgewiesen wurden, sind aber für diese Aktivität wesentlich bedeutender. So lassen sich bei der Gesamtbetrachtung die geringere Gewichtung der PAK im Gegensatz zu den PCB erklären. Die fehlenden Werte der PAK *InP* bis *BghIP* wurden nicht nachgewiesen und haben dementsprechend auch keine Chemische-Aktivität. Bei dem Vergleich der PCB der Hohlfaser in Diagramm 20 lässt ebenfalls dieser Effekt nachweisen. Auch hier wieder die Darstellung als gruppierte Säulen. *PCB52* ist die Spitze der gefundenen PCB (orange), dennoch beim Vergleich mit der Chemischen-Aktivität (blau) nur an vierter Stelle. *PCB153* ist die Substanz mit der höchsten Chemischen-Aktivität in der Probe, mit

einer im Vergleich zu den anderen Proben niedrigen freien Konzentration. Die größte Chemische-Aktivität hat *PCB153* gefolgt von *PCB138*, *PCB180*. *PCB180* zeigt eine fast nicht vorhandene freie Konzentration ist aber aufgrund der Umrechnung mit von essentieller Bedeutung für die gesamte Chemische-Aktivität. Wie bei den PAK haben gerade Substanzen mit höherer Molaren-Masse eine größere Auswirkung als Chemische-Aktivität. Es reicht eine wenig gefundene Konzentration für eine hohe Chemische-Aktivität aus. Wird *PCB28* betrachtet, fällt die sehr geringe Chemische-Aktivität gegenüber dem viel vertretenem Schadstoff auf.

Ob sich die Chemischen Aktivitäten von den Beckenproben zu Anfang und Ende von Seemannshöft ähneln, zeigt die folgende Diagramm 21 und 22. Da die Chemische-Aktivität nur aus der freien Konzentration umgerechnet wird, haben alle Proben der Untersuchung ein ähnliches Verhalten wie das hier beschriebene und werden nicht aufgeführt.

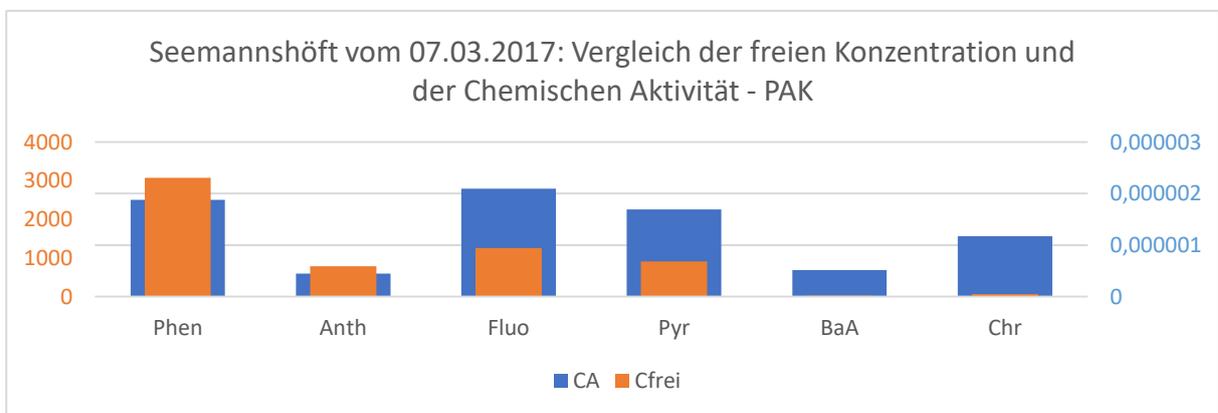


Diagramm 19 Vergleich der gefundenen freien Konzentration (C_{frei}) und der Chemischen-Aktivität (CA) von PAK der Schwebstoffprobe aus Seemannshöft vom 07.03.2017.

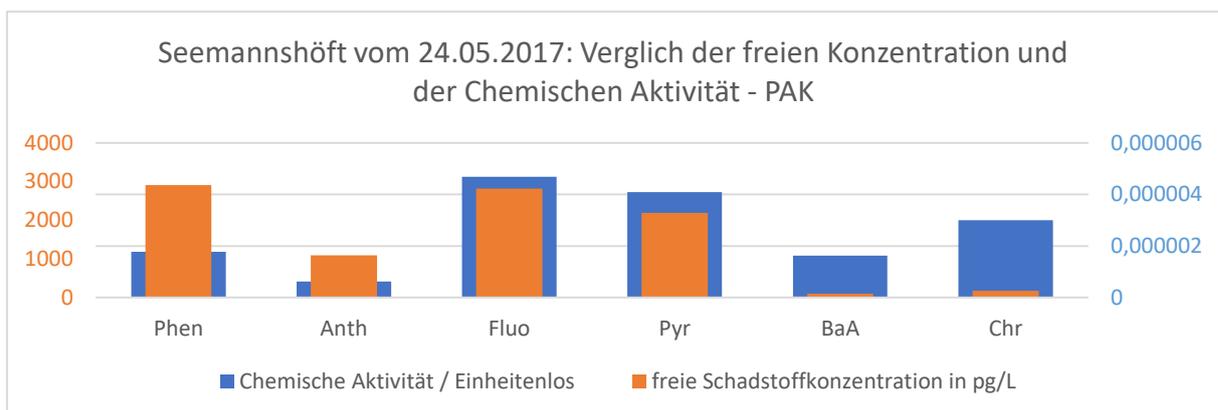


Diagramm 18 Vergleich der gefundenen freien Konzentration (C_{frei}) und der Chemischen-Aktivität (CA) von PAK der Schwebstoffprobe aus Seemannshöft vom 24.05.2017.

Die sechs herangezogenen PAK aus Seemannshöft vom Anfang der Untersuchung ist in Diagramm 21 dargestellt und in Diagramm 22 vom Ende der Untersuchung. Hier sind die höhermolekularen PAK mit zu hoher Standardabweichung entfernt worden. Die zuerst aufgeführten PAK, bei denen eine höhere freie Konzentration nachgewiesen wurde, sind jetzt entscheidender für die Chemische-

Aktivität. Zwar ist von *BaA* und *Chr* nur sehr wenig gefunden worden, die Chemische-Aktivität dennoch sehr hoch. Die herausgenommenen PAK spielen für die Gesamtaktivität keine Rolle mehr, deshalb sind die Chemischen-Aktivitäten der PAK im Allgemeinen geringer als wenn alle PAK berücksichtigt werden. Das Gesamtergebnis wurde bei Betrachtung aller PAK vermutlich anders zugunsten der PAK ausfallen. Die Umrechnung von wenig nachgewiesener freien Konzentration zu viel Chemischer-Aktivität ist auch hier bei *BaA* und *Chr* zu beobachten. Anders herum bei *Phen* und *Anth*. Die Chemische-Aktivität nimmt zu der gefundenen Konzentration kaum zu.

Bei der Chemischen-Aktivität der PAK am Ende des Untersuchungszeitraumes zeigt sich ein ähnliches Bild. Das Diagramm 22 ist ähnlich verteilt jedoch mit etwas höheren Nachweisen für *Fluo* und *Pyr*. Hier sind die Chemischen-Aktivitäten erhöhter als zu Anfang der Untersuchung. Betrachtet man die Skalierung der Chemischen-Aktivität (blau), ist diese zum Ende der Untersuchung wesentlich höher als die vom Anfang. Zwar beziehen sich beide Skalen auf die fünfte Nachkommastelle, dennoch sind die Chemischen-Aktivitäten vom Ende ca. doppelt so hoch wie die am Anfang. Auch bei der Hohlfaser wird erst bei Berücksichtigung der Skalierung und damit die Größe der Chemischen-Aktivität der unterschied sichtbar. Die PCB der Hohlfaser haben eine über doppelt so hohe Bedeutung bzw. Chemische-Aktivität und grenzen sich damit von den hier sechs benutzten PAK ab. Da die Becken und auch die Bodenproben eine ähnliche Verteilung zeigen, ist davon auszugehen, dass auch die Chemische-Aktivität ähnlich verteilt ist. Damit stellen gerade die nur in geringen Mengen gefundenen höheren PCB die höchste Aktivität dar.

5.6. Basistoxizität

Für die Bewertung der Basistoxizität werden alle PAK und PCB zusammengerechnet.

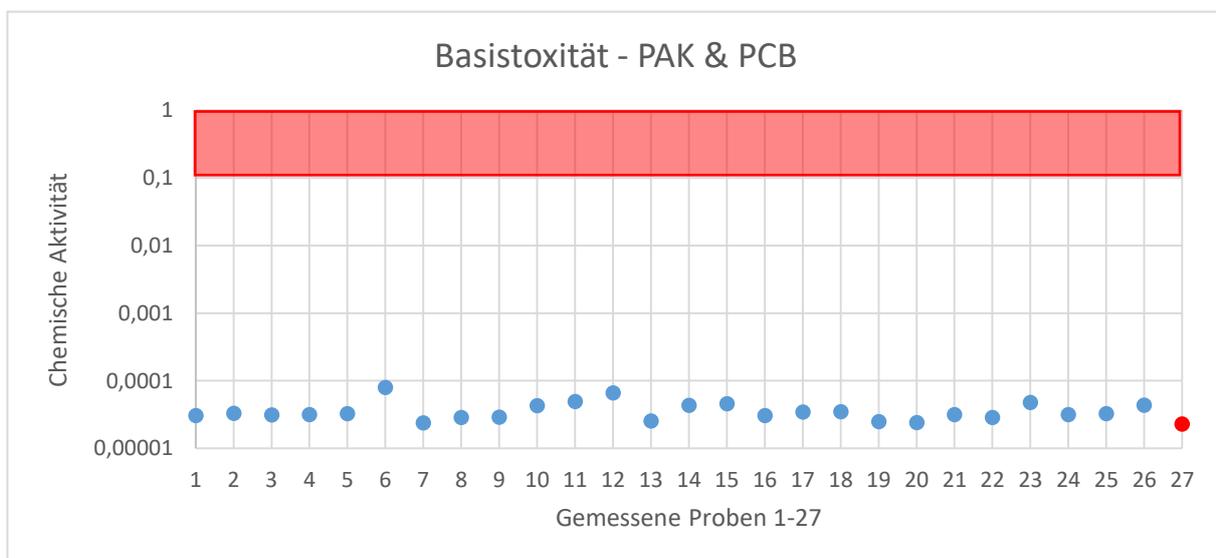


Diagramm 20 Darstellung der Basistoxizität der gesamten PAK und PCB aller Proben.

Da bei den PAK nur sechs von zwölf bewertet werden, sind diese Werte vermutlich etwas zu niedrig. Es ist davon auszugehen, dass die Basistoxizität sich nach oben verschiebt und größer wird, aber nicht den Grenzwert der Basistoxizität schneidet. Die Diagramme 23, 24 und 25 sind alle in logarithmischer Darstellung. Eine Tabelle der Probenbezeichnungen 1-26 plus die in Rot dargestellte Hohlfaser ist im Anhang unter Tabelle 42 zu finden.

Die zusammenaddierten Chemischen-Aktivitäten von den PAK und den PCB für jede einzelne Probe sind in Diagramm 24 zu sehen. Die Hohlfaserprobe ist Rot gekennzeichnet. Der kritische Bereich der Basistoxizität, bzw. die Grenze, ist farblich in rötlich und transparent hervorgehoben. Selbst die 1000-fach niedrigere Grenze von 0,0001 wird bei keinem der Messwerte berührt. Die Probe sechs aus Blankenese von 22.03.2017 von dem Sediment stellt das Maximum der gefundenen Chemischen-Aktivität da. Alle Proben befinden sich in einem Bereich von einer Chemischen-Aktivität von 0,0001 bis 0,00001 und liegen damit deutlich unter der Grenze von 0,1. Zudem wurden nur PAK und PCB für die Basistoxizität herangezogen. Im Wasser und im Sediment kommen weitere toxische Stoffe vor, die hier nicht berücksichtigt werden. Es wird nur Bezug auf HOC genommen. Ein Vergleich der Gesamtheit mit allen PAK, die für die Untersuchung herausgenommen wurden, ist im Anhang unter *Teil B/Alternative Basistoxizität* zu finden. Der Vergleich zeigt, dass selbst die 0,0001 Grenze jetzt nur sehr knapp geschnitten wurde und das Ergebnis im Allgemeinen nicht von dem hier abweicht.

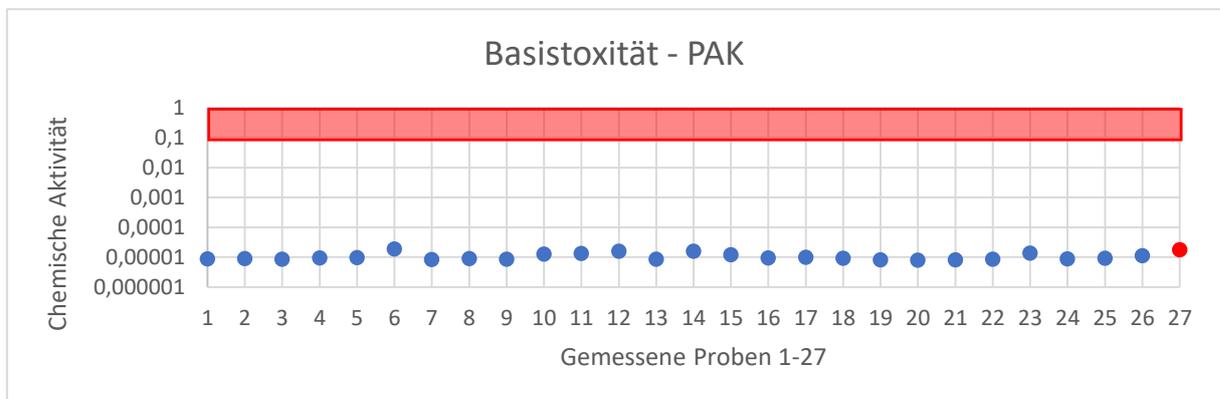


Diagramm 21 Darstellung der Basistoxizität der PAK aller Proben.

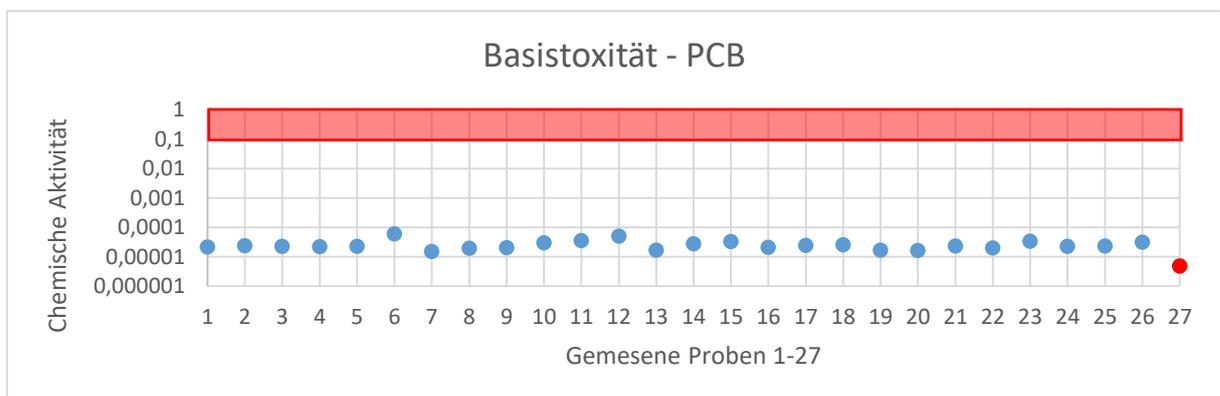


Diagramm 22 Darstellung der Basistoxizität der PCB aller Proben.

Die Diagramme 24 und 25 zeigen jeweils die Darstellung der Basistoxizität für PAK und PCB einzeln betrachtet. Wie bereits bei der Chemischen-Aktivität beschrieben, sind die PCB im Allgemeinen stärker vertreten als die PAK. Der direkte Vergleich zeigt hier auch noch einmal, dass das Diagramm 25 mit den PCB stärker dem des Gesamtvergleiches ähnelt. Hier haben die PCB größeren Einfluss auf die Chemische-Aktivität und damit auch auf Gesamtsumme. Die Chemische-Aktivität ist bei der Hohlfaser bei den PAK eher als hoch zu betrachten. Bei den PCB hingegen stellt die Hohlfaser das Minimum dar. Die angesprochene Probe sechs ist bei beiden Diagrammen die Probe mit der stärksten Chemischen-Aktivität.

5.7. Varianzanalyse

Die komplette Berechnung der Varianzanalyse mit t-Test und p-Werten wurde mithilfe des Datenanalysetool des Microsoft-Office-Programm-Excel-2016 durchgeführt. Dabei wurden abhängige Stichproben innerhalb einer Messstation mithilfe des „Zweistichproben t-Test bei abhängigen Stichproben (Paarvergleichstest)“ durchgeführt und unabhängige Stichproben, der Vergleich von Proben in unterschiedlichen Messstationen, mit dem „Zweistichproben t-Test unter der Annahme unterschiedlicher Varianzen“ durchgeführt. Zu beachten ist, dass abhängige Stichproben nur bei gleichen Beobachtungen, also gleicher Anzahl an Untersuchungen pro Probe, durchgeführt werden können.

Folgende Tabelle 5 enthält die errechneten P-Werte der abhängigen Stichproben. Hier wurden Insgesamt 14-mal innerhalb einer Station miteinander verglichen und auf signifikante Unterschiede überprüft. Falls kein Signifikanzniveau vorliegt, sind die Proben nicht signifikant unterschiedlich und mit „kein“-Signifikanzniveau gekennzeichnet. Für die P-Werte: ein Wert von 0,05 bedeutet 5%. Damit wäre die Grenze erreicht.

Tabelle 6 Errechnete P-Werte der abhängigen Stichproben. Angabe des Signifikanzniveaus der Vergleichenen Proben.

<u>Abhängige Stichproben</u> <u>(Vergleich von Probe X mit Probe Y)</u>	<u>P-Wert</u> <u>zweiseitig</u>	<u>Signifikanzniveau</u> <u>(Grenze: >5)</u>
Seemannshöft Bodenprobe 23 und Bodenprobe 19	0,09889903	kein
Seemannshöft Bodenprobe 23 und Bodenprobe 10	0,50163137	kein
Seemannshöft Bodenprobe 23 und Bodenprobe 4	0,95307114	kein
Seemannshöft Bodenprobe 19 und Bodenprobe 4	0,20070515	kein
Seemannshöft Bodenprobe 10 und Bodenprobe 4	0,70963208	kein
Seemannshöft Bodenprobe 10 und Bodenprobe 19	0,18285519	kein
Seemannshöft Schwebstoffprobe 13 und Schwebstoffprobe 1	0,998966	kein
Seemannshöft Schwebstoffprobe 13 und Schwebstoffprobe 26	0,41428688	kein
Seemannshöft Schwebstoffprobe 9 und Schwebstoffprobe 12	0,23683975	kein
Seemannshöft Schwebstoffprobe 1 und Schwebstoffprobe 26	0,247020045	kein
Blankenese Schwebstoffprobe 5 und Schwebstoffprobe 3	0,92361033	kein
Blankenese Schwebstoffprobe 5 und Schwebstoffprobe 15	0,1644489	kein
Blankenese Schwebstoffprobe 3 und Schwebstoffprobe 15	0,27587324	kein

Es wurden sowohl Boden- als auch Schwebstoffproben miteinander verglichen, immer innerhalb der jeweiligen Station. Die ermittelten Werte bei jeder durchgeführten Messung zeigen, dass kein Vergleich ein Signifikanzniveau erreichen konnte. Alle Proben sind so variabel in den einzelnen Untersuchungen, dass diese Ergebnisse, zumindest in der Theorie, auch durch den Zufall zustande gekommen sein könnten. Das betrifft hier nur Werte, die miteinander in Abhängigkeit stehen. Hier sind beispielsweise alle Proben in Seemannshöft abhängig voneinander, da alle aus derselben Station entnommen wurden. Gerade bei Blankenese und Seemannshöft befinden sich die Proben auf einem ähnlichen Konzentrationsniveau mit ähnlich hohen Abweichungen. Das führt dazu, dass die Proben sich nicht direkt voneinander unterscheiden und hier kein Signifikanzniveau erreichen. Einige Proben erreichen einen P-Wert von 99%, das entspricht nicht den geforderten 5%.

Tabelle 7 Errechnete P-Werte der unabhängigen Stichproben mit Angabe des Signifikanzniveaus.

<u>Unabhängige Stichproben</u> <u>(Vergleich von Probe X mit Probe Y)</u>	<u>P-Wert</u> <u>zweiseitig</u>	<u>Signifikanzniveau</u> <u>(Grenze: >5)</u>
Seemannshöft Bodenprobe 19 und Blankenese Bodenprobe 6	0,0157818	*
Seemannshöft Bodenprobe 19 und Blankenese Bodenprobe 8	0,04991365	*
Seemannshöft Schwebstoffprobe 20 und Blankenese Schwebstoffprobe 5	0,10560558	kein
Seemannshöft Schwebstoffprobe 1 und Blankenese Schwebstoffprobe 15	0,1805371	kein
Seemannshöft Schwebstoffprobe 20 und Bunthaus Schwebstoffprobe 22	0,10560558	kein
Seemannshöft Schwebstoffprobe 12 und Bunthaus Schwebstoffprobe 14	0,01236076	*
Seemannshöft Schwebstoffprobe 12 und Hohlfaser	0,05746023	kein

Der t-Test der unabhängigen Stichproben, hier immer zwei verschiedene Stationen, lässt auf ein ähnliches Ergebnis schließen. Diese sind in Tabelle 6 dargestellt. Bei den sechs untersuchten Proben haben drei ein Signifikanzniveau erreicht, drei haben das nicht. Der P-Wert ist hier auch deutlich geringer als bei den abhängigen Stichproben. Drei Proben sind signifikant unterschiedlich. Das heißt, dass nach dem P-Wert diese unterschiedlichen Proben nicht durch Zufall bilden können und signifikant voneinander unterschiedlich sind. Trotz unterschiedlicher Stationen sind die anderen drei Proben nicht so unterschiedlich, sodass sich hier die Werte auch durch den Zufall ergeben könnten. Auch der Vergleich mit der Hohlfaser lässt den Schluss zu, dass hier der Grenzwert zwar nur sehr überschritten wird, dennoch kommt es zu einer Überschreitung für ein Signifikanzniveau.

Optimaler Weise sollten alle Proben in so einer Messreihe ein Signifikanzniveau von einem Stern (*) erreichen. Bei strengen Laboruntersuchungen werden auch zwei oder drei Sterne als Niveau gefordert. Diese Grenzwerte wurden hier in fast allen Fällen überschritten. Die hohe Standardabweichung und die variierenden Messwerte sorgen hier für den hier sehr niedrigen signifikanten Unterschied der Proben.

6. Schlussbetrachtung und Fazit

6.1. Betrachtung des Elbabschnittes

Die Anfertigung dieser Arbeit dient zum einen dazu eine Beurteilung über die Belastung an PAK und PCB der Elbe innerhalb Hamburgs zu treffen. Die regelmäßige Beprobung der drei ausgewählten Stationen verlief nur mit mäßigem Erfolg. Die Station Bunthaus kann nur anhand von wenigen Werten beurteilt werden. Das hat zur Folge, dass die Ergebnisse aus Bunthaus weniger repräsentativ sind. Ebenso ist der zeitliche Verlauf der Schadstoffkonzentrationen nicht bewertbar. Bunthaus liegt mit der Station vor dem Hamburger Hafen. Hier finden weniger Baggerarbeiten statt, weiter befinden sich hier auch keine Industrie, die einen Schadstoffeintrag zur Folge hätte. Trotzdem ist Bunthaus nach der Analyse am Ende des Untersuchungszeitraumes am stärksten mit frei verfügbaren PAK und PCB belastet. Zu Anfang der Untersuchung gleichen sich die Konzentrationen der Proben aller Stationen. Dies ist entgegen der anfangs getätigten Überlegung, dass der Hamburger Hafen und die sich dort befindende Industrie, damit alle Baggerarbeiten und Sediment-Remobilisierungen eingeschlossen, einen zusätzlichen Eintrag von PAK und PCB zur Folge haben. Das Elbwasser, das in den Hamburger Hafen fließt, wäre laut Auswertung der zwei Proben in Bunthaus damit schon vor Erreichen des Hafens stärker belastet als beim Verlassen Richtung Elbmündung. Wären mehr Proben aus Bunthaus vorhanden, würde ein genauerer Schadstoffverlauf ersichtlich und eventuelle Konzentrationssenken sichtbar werden. Die Analyse des TOC-Gehaltes bestätigt damit die Vermutung, dass ein hoher TOC-Anteil einen hohen Schadstoffanteil zur Folge hat, da die Schadstoffe am organischem Material gebunden vorkommen. Es zeigt sich, dass in Bunthaus sowohl der höchste TOC-Gehalt vorliegt, als auch eine sehr hohe Konzentration an Schadstoffen. Damit wäre der hohe gefundene Anteil an PCB und PAK auf die hohe organische Belastung zurückzuführen. Ein Einfluss des Hafens auf die Sediment- und Schwebstoffqualität in Bezug auf PAK und PCB kann hier nicht validiert werden. Die Stationen am Ende des Hamburger Hafens zeigen in der Gesamtbetrachtung aller Beckenproben einen ähnlichen Schadstoffverlauf. Das deckt sich mit dem Standort der beiden Stationen, die nur wenige 100 Meter auseinanderliegen. Da hier das Verkehrsaufkommen höher ist und Strömungen häufiger gebrochen werden, ist von einer ständigen Vermischung des Wassers auszugehen. Die Bodenproben der beiden Stationen zeigen dennoch ein anderes Bild. Die Sedimentproben der Stationen sind unterschiedlicher belastet als die Schwebstoffproben. Hier könnten die Sedimentproben altersbelasteter sein und da die Proben sehr wahrscheinlich immer von unterschiedlichen Bereichen im Sediment stammen, wurden Ablagerungen aus unterschiedlichen Jahren analysiert. Bei der Sedimententnahme, wurde häufig Sedimentmaterial in größeren Mengen und zusätzlich aus unterschiedlichen Sedimenttiefen entnommen. Das könnte die hohe Konzentration der zweiten

Sedimentprobe aus Blankenese erklären. Diese liegt bei dem zweiten Messwert mehr als doppelt so hoch wie die Probe aus Seemannshöft. Die anderen Proben aus Blankenese und Seemannshöft ähneln sich im Gesamtbild. Von daher ist hier eher von einer vergleichbaren Belastung auszugehen, die je nach Sedimentprobe unterschiedlich ausfallen kann. Ein weiterer Punkt ist, dass in Seemannshöft auch dreimal so viele Bodenproben vorliegen wie in Blankenese. Dies hat zur Folge, dass in Blankenese die Sedimentbelastung über den Zeitraum nicht richtig abgeschätzt werden kann. Diese könnte sich der Kurve aus Seemannshöft angleichen oder auch weiter abweichen. Auch die TOC-Gehalte der Proben aus Seemannshöft und Blankenese sind sehr ähnlich. Hier ist von einer mittleren gleichen organischen Belastung auszugehen. Dies deckt sich mit der geographischen Nähe der Stationen. Bei Betrachtung der Chemischen-Aktivität und der Basistoxizität zeigt sich, dass keine hier ausgewertete Probe eine akute Gefährdung für Organismen oder andere Lebewesen darstellt. Bei der Verteilung der PAK und PCB zeigen sich Ähnlichkeiten zwischen den Stationen.

Für eine wirkliche Betrachtung über die drei Monate Beprobung, also den gesamten Untersuchungszeitraum, kommen nur die Proben aus Seemannshöft und die Hohlfaser aus dieser Station in Frage. Über den gesamten Zeitraum ist ein positiver Trend zu beobachten. Mit Trend ist der steigende Schadstoffanteil mit wachsender Zeit gemeint. Die PAK und PCB der Sedimentproben steigen mit der Zeit im Mittel. Anders in den Schwebstoffproben, dort sinkt die Konzentration leicht. Bei der Verteilung der PAK und PCB sind bestimmte Muster zu erkennen. So ist die Verteilung zwar in verschiedenen Größenordnungen, aber dennoch in ähnlichen Reihenfolgen der Schadstoffe. Das wiederum zeigt sich bei der Betrachtung der Chemischen-Aktivität. PAK, die zunächst bei der freien Konzentration wenig nachgewiesen wurden, zeigen in dieser eine andere Bedeutung. Die Chemische-Aktivität ist stoffspezifisch und es kommt zu immer gleichen Schadstoffmustern die sich häufen. Der steigende Gesamtgehalt an Schadstoff im Schwebstoff könnte auf den TOC-Gehalt zurückzuführen sein. Auch hier steigt der TOC mit der Zeit leicht an. Das wiederum könnte mit steigenden Temperaturen und höheren Stoffumsatz des Ökosystems zusammenhängen. Diese Vermutungen sind an dieser Stelle aber nicht belegbar. Die Chemische-Aktivität und die Basistoxizität zeigen, dass keine gefundenen Proben eine bedeutende Belastung oder Toxizität zeigen.

Die sehr hohen Standardabweichungen, die Ausreißer und letztlich auch die Varianzanalyse belasten die Ergebnisse mit einer Ungenauigkeit. Diese wird bei dem Vergleich der ex- und in-situ Sammlern noch genauer beleuchtet. Schon bei den herangezogenen Messwerten handelt es sich um Werte mit höherer Standardabweichung. Viele Werte, auch bei den hier zur Beurteilung herangezogenen, haben eine Standardabweichung von ca. 20%. Bei Betrachtung der Messwerte im Anhang wird ersichtlich, warum man vor allem die PAK von 16 auf sechs Substanzen gekürzt hat.

Eine Ausnahme bildet die Genauigkeit aller Schadstoffmessungen der Hohlfaser. Aber auch bei dieser ist eine von sechs Proben für die Mittelwertbestimmung ein Ausreißer.

6.2. Vergleich von in- und ex-situ Passivsammlern

Die erstmalige Kombination von Schwebstoffsammelbecken und in-situ Passivsammlern sollte die Anwendbarkeit von Sammlern in diesen Becken erproben. Bisher wurde diese Art von Sammlern, die hier benutzt wurden sind, in Sediment am Grund eingesetzt. Dort wurden diese Sammler über einen längeren Zeitraum eingebracht und später wieder entnommen. Die Sammler, die so am Grund eingesetzt werden, können häufig nicht wiedergefunden werden. Entweder sie haben sich selber losgerissen oder wurden anderweitig entfernt. Die Wiederfindbarkeit von Sammlern im Sediment, bei denen sich die Markierung gelöst hatte, ist gleich null. Die Anwendung dieser Sammler in Sedimentationsbecken ergab, dass die eingesetzten Sammler in den Becken diesen Nachteil nicht haben. Da die Sammler in den Becken verbleiben muss nicht damit gerechnet werden, dass diese verloren gehen. Weiter hat sich gezeigt, dass die Hohlfaser nicht immer mit den gefundenen Schadstoffkonzentrationen, weder in den Schwebstoffproben noch in den Sedimentproben, übereinstimmt. Die geringe Anzahl von betrachteten Fasern lässt sich dadurch begründen, dass fast alle Fasern der eingesetzten Sammler durch einen Fehler im GC-MS wertlos gemacht worden sind. Damit ist die gesamte Betrachtung der in-situ Sammler fast ausschließlich auf die Hohlfaser zurückzuführen. Die Hohlfaser hat einen gleichen Querschnitt von 10µm PDMS. Dadurch, dass diese keinen Glaskern hat, hat sie ein etwas anderes Sammelverhalten. Wird versucht dies zu berücksichtigen, könnten sich die 10µm Fasern genau auf Konzentrationsebene wie die Kurven in Seemannshöft befinden. Damit hätten beide Anwendungen ein ähnliches Ergebnis über den gesamten Zeitraum gebracht. Das kann aufgrund der geringen Anzahl an benutzbaren Fasern der in-situ Untersuchung aber nur vermutet werden.

Für den Einsatz der ex-situ-Sammler-Anwendung stellt die Probenahme den größten Unterschied zu den in-situ Sammlern dar. Hier müssen regelmäßig Proben genommen werden. Wie bei einer Stichprobe werden die Proben hier wöchentlich genommen und für spätere Untersuchungen gelagert. Die Proben aus den Schwebstoffbecken werden immer von derselben Stelle im Becken entnommen, bei Grundsedimentproben ist diese Möglichkeit kaum gegeben. Hier wird der Greifer ins Wasser gelassen und sammelt je nach Strömung an unterschiedlichen Stellen die Probe. So kann es vor allem bei den Bodenproben zu anderen Konzentrationen kommen. Das Grundsediment kann altersbelastet sein und die Schadstoffe sammeln sich in strömungsarmen Bereichen, in denen das Sediment zum Boden abfällt. Hier sammelt sich mit der Zeit mehr organisches Material und

dementsprechend mehr Schadstoff. Das Hauptproblem ist die weitere Aufbewahrung der Proben. Sind die Proben genommen müssen diese gekühlt ins Lager transportiert werden. Im Lager werden diese dann eingefroren. Bei dem Transport in Aluschalen, wie man sie beim Restaurant zur Lieferung verwendet, kann es zu Kontaminationen kommen. Die Schalen sind nicht knickstabil und können, bei Transport im Auto, auslaufen. Hier kam es wenige Male dazu, dass das teilweise sehr flüssige Sediment auslief. Dabei kann es zu einer Kontamination von anderen Proben kommen. Die Analyse nach dem Gefrieren der Proben verlangt, dass die Proben wieder aufgetaut werden. Die Aludecken werden teilweise durch das Kondenswasser sehr instabil und die Proben lassen sich nur mit neuen Deckeln wieder einfrieren oder die Deckel knicken und liegen im Sediment. So werden die Proben direkt mit dem Deckel kontaminiert. Das Wiedereinfrieren und spätere erneute Auftauen birgt das Risiko für eine Reihe von Kontaminationsmöglichkeiten. Für diesen Prozess werden die Sedimentproben in den Aluschalen jedes Mal homogenisiert. Die hohen Standardabweichungen und die Varianzanalyse lässt vermuten, dass es zu solchen Kontaminationen gekommen sein könnte. Die Proben sind bei der Aufbereitung über die ex-situ Methode häufig in der gemessenen Schadstoffkonzentration unterschiedlich oder wurden beim Transport, dem Einfrieren oder Auftauen mit anderen Gegenständen oder anderen Proben kontaminiert. Zudem kann es zu mikrobiologischen Prozessen im Sediment selber kommen, wenn diese für eine Untersuchung für jeweils zwei Tage aufgetaut und dann wieder eingefroren werden. Im Allgemeinen sind die ex-situ Proben stärkeren Abweichungen ausgesetzt als die in-situ Proben. Weiter werden diese Proben für zwei Wochen in einem Überkopfschüttler gehalten, um die Anreicherung der Schadstoffe in den Glasfasern zu erreichen. Diese Methode ist nur indirekt mit dem Feldversuch vergleichbar.

Der erstmalige Einsatz der in-situ-Sammler-Anwendung in Sedimentationsbecken unterscheidet sich grundlegend von der Aufarbeitung der ex-situ Proben. Hier liegen die Fasern über drei Monate in einem Becken oder allgemein im Sediment und werden für die spätere Untersuchung in Aluminiumfolie verpackt und eingefroren. Das verhindert eine Kontamination der Probe bei Befüllung einer Aluminiumschale. Die Proben können auch nicht auslaufen und es gibt kaum mikrobiologische Prozesse, die den Gehalt der Probe verändert können. Zudem ist es leichter die Fasern während des Transportes zu kühlen als Sedimentproben in Aluminiumschalen. Weiter müssen nicht so viele Proben gesammelt werden, es reicht aus die Fasern am Ende des Untersuchungszeitraums einzusammeln. Die Fasern werden eingefroren und für die spätere Untersuchung gleich der ex-situ-Methode im GC-MS untersucht. Es ist keine Aufarbeitung nötig.

Die Anwendung ergab eine geringere Standardabweichung im Vergleich zu den ex-situ-Proben. Leider wurde aufgrund eines Fehlers viele in-situ Proben fehlerhaft analysiert und können hier nicht

berücksichtigt werden. Das verhindert den endgültigen Beweis und den Beleg dafür, dass die in-situ Proben von der Anwendung bis zur Analyse die bessere Passivsammler-Methode darstellen. Die leichtere Handhabung der in-situ Methode spricht für einen Vorteil gegenüber den ex-situ Probenahmen.

Für die Untersuchungen wurden jeweils zwei verschiedene GC-MS Geräte verwendet, bei denen es untereinander nicht zu Ausfälligkeiten gekommen ist. Dabei ist zu beachten, dass das erste GC-MS Gerät nur für eine Untersuchung benutzt wurde. Alle anderen Untersuchungen wurden mit dem zweitgenannten Gerät analysiert. Die angewendete Analyse mittels SPME stellt eine der besten Methoden dar, um die freigelöste Schadstoffkonzentration zu ermitteln. Diese Methode hat eine sehr hohe Selektivität und Empfindlichkeit für einzelne Schadstoffgruppen im Pikogramm-Bereich. Zudem eine kurze Analysendauer und eine simple Handhabung. Die Glasfasern reduzieren die Kosten für andere aufwändigere Untersuchungen. Zudem stellt diese energielose Untersuchung eine gute Möglichkeit der Analyse unabhängig vom Probenumfang und störenden Probenbestandteilen dar.

Bei der Qualifizierung der Schadstoffe über eine manuelle Nachintegration kann es ebenfalls zu Fehlern der Schadstoffkonzentrationen einzelner PAK oder PCB kommen. Bei einer Nachintegration sollen die Fehler der Software ausgebessert werden. Da sich die gefundenen Konzentrationen im Pikogramm-Bereich befinden, werden Peaks häufig falsch von der Software interpretiert. Das hat zur Folge, dass die Response, die letztlich in eine Konzentration umgerechnet wird, viel zu hoch ist und nicht zu den anderen gefundenen Werten passt. So entstehen häufig Ausreißer, die später nicht berücksichtigt werden können. Gerade die Peaks um die PAK *BaA* und *Chr*, *Phen* und *Anth*, *BbF* und *BkF* werden häufig als Doppelpeaks dargestellt. Hier müssen die Peaks sauber voneinander getrennt werden. Die Nachintegration ist besonders bei höheren PAK und PCB von Bedeutung. Hier wird so wenig Schadstoff gemessen, dass die Peaks im Grundrauschen der Säule verschwinden oder verschwindend gering sind. Als Anhaltspunkt wird der Response Faktor angezeigt. Dieser zeigt das Verhältnis zwischen Detektorempfindlichkeit bzw. der Signalgröße und dem Grundrauschen der Säule. Die Software sucht sich häufig falsche Peaks, die nachträglich integriert werden müssen. Es ist von Wichtigkeit, dass alle Substanzen immer gleich integriert werden, sodass es zu keinen Streuungen untereinander kommen kann.

Für die fehlenden Sedimentproben in Bunthaus wäre es sinnvoll einen anderen Sedimentgreifer zu benutzen. Im Allgemeinen sollte bei weiteren Versuchen darauf geachtet werden, dass bei schwebstoffarmen Bereichen der Durchfluss der Becken erhöht werden sollte, um mehr Sediment anzusammeln.

6.3. Vorteile von Passivsammlern gegenüber anderen Methoden

Bisher müssen Schadstoffe wie PAK und PCB in Gewässern mittels Biota-Proben oder anhand von Sedimentproben und auch Wasserproben bestimmt werden (OGewV, 2016). Biota-Proben sind Proben aus dem Fettgewebe oder anderen Teilen von lebenden Organismen. Dazu müssen diese gefangen, getötet und im Labor untersucht werden. Als Biota-Proben können sowohl verschiedene Fisch-, als auch Muschelarten herangezogen werden. Aufgrund der lipophilen Eigenschaft der Schadstoffe reichern sich diese im Fettgewebe und in Leber von Organismen an und können dann so über das umgebende Medium bioakkumuliert werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen an Organismen sind aber abhängig von der untersuchten Spezies, ihrem Lebensraum, pH-Wert, Lipidgehalt und Alter des Organismus. Letztlich ist der Metabolismus von jeder Spezies unterschiedlich. Diese Faktoren verändern die Konzentration von Schadstoffen in der Spezies und sind so nicht äquivalent mit der tatsächlichen Belastung des Gewässers und daher auch nicht immer repräsentativ (Becker & Schäfer, 2014).

Darüber hinaus können Biota-Proben nicht bei allen Gewässern zur Schadstoffbestimmung herangezogen werden, da es entweder nicht genügend Proben gibt oder die Beschaffung zu teuer und aufwendig ist. Weiter sind Passivsammler eine Analysemethode die keine Energiezufuhr benötigen und weitestgehend alleine im Gewässer arbeitet.

Als Fazit der vorliegenden Arbeit lässt sich ein unproblematischer Zustand der Elbe innerhalb Hamburg auf PAK und PCB feststellen. Die in-situ Methode ist in der Regel einfacher durchzusetzen und unterliegt weniger Fehlerquellen. Die Handhabung ist zudem sehr einfach und die Ergebnisse reproduzierbar. Leider konnten nicht alle Messfasern ausgewertet werden und daher sind die Ergebnisse nur unzureichend belegbar. Zudem sind die Abweichung und die Varianz der Proben als sehr schlecht einzuordnen.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken die mich während der Anfertigung dieser Bachelorarbeit unterstützt haben. Allem voran Prof. Dr. Gesine Witt und Herrn Dr. Michael Radke die meine Arbeit betreut und begutachtet haben. Für die hilfreichen Tipps und konstruktive Kritik gilt mein Dank Mathias Reininghaus.

Ebenfalls möchte ich mich bei den Mitarbeitern des Wassergütemessnetzes der Stadt Hamburg bedanken. Sie ermöglichten die Bereitstellung und Betreuung von Schwebstoffsammelbecken, sowie die Probenahmefahrten.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie für den allgemeinen Beistand und den Rückhalt während des Studiums bedanken.

7. Literaturverzeichnis

- 2013/39/EU. (2013). *Richtlinie zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik*. Europäische Union: DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES.
- Amt für Umweltschutz. (2005). *Umsetzung der EG-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) Landesinterner Bericht zum Bearbeitungsgebiet Elbe/Hafen Bestandsaufnahme und Erstbewertung (Anhang II / Anhang IV der WRRL)*. Hamburg: Freie und Hansestadt Hamburg Behörde für Stadtentwicklung und Umwelt.
- Barry Muijs, M. T. (2009). *Temperature-Dependent Bioaccumulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Niederlande: American Chemical Society.
- Becker, B., & Schäfer, S. (2014). *Anwendung von Passivsammlern in Überwachungsprogrammen gemäß WRRL und MSRL*. Koblenz: Umweltbundesamt.
- Bundesinstitut für Risikobewertung. (2006). *Vorgeschlagene EU-Höchstgehalte für nicht dioxinähnliche Polychlorierte Biphenyle*. Deutschland: Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR).
- Dr. Dieter Busch, D. K. (2007). *Einfluss von Probenahme und Probenvorbereitung auf die Ergebnisse bei der Bestimmung ausgewählter prioritärer Stoffe nach der Wasserrahmenrichtlinie*. Düsseldorf: Umweltbundesamt.
- Dr. Gunnar Gohlich, S. N.-H. (2005). *Bedeutung der Elbe als europäische Wasserstraße*. Berlin: Umweltbundesamt.
- Dr. Heidelore Fiedler, C. L. (1995). *Stoffbericht Polychlorierte Biphenyle (PCB)*. Karlsruhe: Landesanstalt für Umweltschutz Baden Württemberg.
- Dr. Jürgen Boritz, D. N. (2007). *Forschungsmethoden und Evaluation 4. Auflage*. Deutschland: Springer.
- Dr. Marc Brandt, D. E.-A. (2016). *Polyzyklische Aromatische*. Dessau-Roßlau: Umweltbundesamt.
- Emelogu, E. S., Pollard, P., Robinson, C. D., & Webster, L. (2013). *Identification of selected organic contaminants in streams associated with agricultural activities and comparison between autosampling and silicon rubber passiv sampling*. Elsevier.
- Fiedler, H., Mertens, C., & Morgenstern, M. (1997). *STOFFVERHALTEN VON GASWERKSPEZIFISCHEN POLYCYCLISCHEN AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN (PAK)*. Karlsruhe: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg.
- FIS FGG Elbe. (1-12 2016). *Fachinformationssystem (FIS) der FGG Elbe*. Von <http://www.elbe-datenportal.de/> abgerufen
- G. Witt, E. T. (1999). *Distribution and Fate of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Sediments and Fluffy Layer Material from the Odra River Estuary*. Weinheim: WILEY-VCH.
- Geschäftsstelle der Flussgebietsgemeinschaft Elbe. (2015). *Aktualisierung des Bewirtschaftungsplans*. Magdeburg: Flussgebietsgemeinschaft (FGG) Elbe.

- Gesine Witt, W. M. (2001). *The impact of salt water inflows on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the deep water of the Baltic Sea*. Deutschland: ELSEVIER.
- google.de, K. v. (2017). *google.de*. Von [google.de/maps](https://www.google.de/maps). abgerufen
- Grubbs, F. E. (1974). *PROCEDURES FOR DETECTING OUTLYING OBSERVATIONS IN SAMPLES*. Maryland: NTIS, USA.
- Günzler, H., & Gremlich, H. U. (2003). *IR-Spektroskopie - Eine Einführung*. Weinheim: WILEY VCH.
- Hübschmann, H. J. (2001). *Handbook of GC/MS*. Weinheim: WILEY VCH.
- Koschack, D. r. (2008). *Standardabweichung und Standardfehler: der kleine, aber feine Unterschied*. Universität Göttingen: Zeitschrift für Allgemeinmedizin.
- lanuv.de. (2017). Von www.lanuv.nrw.de/umweltgefahrstoffefaq_dioxine_furane_und_pcb. abgerufen
- Logos2012. (2017). *depositphotos.com*. Von <https://de.depositphotos.com/84955110/stock-illustration-polycyclic-aromatic-hydrocarbons.html>. abgerufen
- OGewV. (2016). *Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer*. Deutschland: Bundesregierung.
- Petersen, D. J. (2015). *Entwicklung und Einsatz von Passivsammlern als Probenahmeverfahren zur Bestimmung von Metallen in marinen Gewässern. Dissertation*. Geesthacht: Universität Hamburg.
- Pintado-Herrera, Martin, M. G., & Pablo A., L. (2016). *Determination of silicone rubber and low density polyethylene diffusion and polymer/water partition coefficients for emerging contaminants*. USA: setac.
- Rasch, B., Friese, M., Hofmann, W. J., & Naumann, E. (2010). *Quantitative Methoden 1. Einführung in die Statistik für Psychologen und Sozialwissenschaftler*. Berlin Heidelberg: Springer Verlag.
- sauberes-grundwasser.de. (2017). Von <https://www.sauberes-grundwasser.de/fachchinesisch/>. abgerufen
- Stoffdatenbank, G. (1. Januar 2018). *gestis.itrust.de*. Von [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/535513.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/535513.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0) abgerufen
- Umweltbundesamt, D. M.-A. (2016). *Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe Umweltschädlich! Giftig! Unvermeidbar?* Dessau-Roßlau: Umweltbundesamt.
- Witt, G. (1995). *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Sediment of the Baltic Sea*. Warnemuende: Elsevier Science.
- Witt, G., Lang, S.-C., Ullmann, D., Schaffrath, G., Schulz-Bull, D., & Mayer, P. (2013). *Passive Equilibrium Sampler for in Situ Measurements of Freely Dissolved Concentrations of Hydrophobic Organic Chemicals in Sediments*. Deutschland, Dänemark: Environmental Science and Technologie.

Witt, G., Liehr, G., Borck, D., & Mayer, P. (2008). *Matrix solid-phase microextraction for measuring freely dissolved concentrations and chemical activities of PAHs in sediment cores from the western Baltic Sea*. Deutschland, Dänemark: Elsevier.