

Nr. 32



Mitteilungen

Vergleich neuartiger Geräte zur Schwebstoff- gewinnung für das chemische Gewässermonitoring SCHWEBSAM

Ein Forschungs- und Entwicklungsprojekt der

Bundesanstalt für Gewässerkunde

Referat G1 – Grundsatzfragen der qualitativen Gewässerkunde

und der

Universität Trier

FB VI – Raum- und Umweltwissenschaften Fach Hydrologie

Koblenz, März 2015

Herausgeber:

Bundesanstalt für Gewässerkunde
Am Mainzer Tor 1
Postfach 20 02 53
Tel.: +49 (0)261 1306-0
Fax: +49 (0)261 1306 5302
E-Mail: posteingang@bafg.de
Internet: <http://www.bafg.de>

Druck:

Druckerei des BMVI, Bonn

ISSN 1431 - 2409

ISBN 978-3-940247-12-4

DOI: 10.5675/BfG_Mitteilungen_32.2015

URL: http://doi.bafg.de/BfG/2015/BfG_Mitteilungen_32.2015.pdf

Zitiervorschlag:

Bierl, R., Breitung, V., Keßler, S., Pohlert, T. (2015): **Vergleich neuartiger Geräte zur Schwebstoffgewinnung für das chemische Gewässermonitoring – SCHWEBSAM**. Koblenz. Bundesanstalt für Gewässerkunde. 80 S. In: *Mitteilungen Nr. 32*. ISBN 978-3-940247-12-4, DOI: 10.5675/BfG_Mitteilungen_32.2015
URL: http://doi.bafg.de/BfG/2015/BfG_Mitteilungen_32.2015.pdf

Fachliche Bearbeitung:

Bundesanstalt für Gewässerkunde

Referat G1 – Grundsatzfragen der qualitativen Gewässerkunde

Dr. Thorsten Pohlert

Dr. Vera Breitung

und

Universität Trier

FB VI – Raum- und Umweltwissenschaften Fach Hydrologie

Dr. Sabine Keßler

Dr. Reinhard Bierl

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	4
Verzeichnis der Abbildungen.....	7
Verzeichnis der Tabellen	8
Vorwort.....	11
1 Zusammenfassung.....	12
2 Einleitung.....	15
2.1 Veranlassung	15
2.2 Zielsetzung des FuE-Projektes.....	16
3 Geräte zur Schwebstoffgewinnung.....	17
3.1 Integralsammler	17
3.1.1 Rohrsammler	17
3.1.2 BfG-Binnensammler nach REINEMANN & SCHEMMER (1994)	18
3.2 Stichprobensammler	18
3.2.1 Hydrozyklon	18
3.2.2 Durchflusszentrifuge	19
4 Versuchsdesign	20
4.1 Vorversuch (Trier/Mosel) und Hauptversuch (Koblenz/Mosel und Iffezheim/Rhein).....	20
4.2 Physikalische und chemische Schwebstoffuntersuchung	20
4.3 Statistische Auswertung	21
4.3.1 Zweifaktorielle teilhierarchische Varianzanalyse	21
4.3.2 Dreifaktorielle teilhierarchische Varianzanalyse	22
4.3.3 Fisher's Least Significant Difference Test (LSD-Test)	22
4.4 IKSr-Verfahren zur Einteilung und Bewertung der Schwebstoff- und	

Gewässergüte	23
5 Ergebnisse und Diskussion	24
5.1 Technische Kenngrößen des Rohrsammlers und des Hydrozyklons	24
5.1.1 Rohrsammler	24
5.1.2 Hydrozyklon	25
5.2 Vorversuch Trier/Mosel	26
5.3 Hauptversuch Koblenz/Mosel und Iffezheim/Rhein	32
5.3.1 Ergebnisse unter Einbeziehung der Varianzanalyse	32
5.3.2 Einfluss der Entnahmegerate auf die Bewertung der Schwebstoffgüte nach IKS	45
6 Fazit und Hinweise für die Praxis	48
6.1 Praktikabilität	48
6.2 Arbeitstechnik/Arbeitssicherheit	48
6.3 Vergleichbarkeit	48
6.4 Klassifizierung	49
6.5 Kosten	49
6.6 Einsatzbereiche	49
Danksagung	50
Literaturverzeichnis	51
Anhang A Einbindung des Projektes in die Hochschullehre und Vernetzung in der Wissenschaft	54
Anhang B Bauanleitung Integrativer Sammler: Modifizierter Rohrsammler	55
Anhang C Bauanleitung Hydrozyklon	57
C.1 Inbetriebnahme des Hydrozyklons	57
C.2 Handhabung	58

C.3	Ermittlung der Betriebsparameter.....	58
Anhang D Analytische Qualitätssicherung.....		59
D.1	Gehalt an organischem Kohlenstoff	61
D.2	Probenaufschluss.....	61
D.3	Korngrößenverteilung	61
D.4	Metalle.....	61
D.5	Organik	62
Anhang E Datensatz Vorversuch.....		64
Anhang F Datensatz Hauptversuch		68

Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 3.1:	Schnittbild des Hydrozyklons ohne Filter (Waterco 2012) ...	19
Abbildung 5.1:	Korngrößenanteil der Fraktion < 63 µm (%) und TOC der Schwebstoffproben des Vorversuches.	28
Abbildung 5.2:	Gehalte an Pb in Schwebstoffen an der Messstelle Koblenz/Mosel.	45
Abbildung 5.3:	Gehalte an Cd in Schwebstoffen an der Messstelle Iffezheim/Rhein.	46
Abbildung B.1:	Aufbau des Modifizierten Rohrsammlers.	55
Abbildung B.2:	Fotografien des Rohrsammlers während und vor der Probenahme.	56
Abbildung D.1:	Schema der Extraktion des Schwebstoffes für die Analyse auf organische Schadstoffe.	63
Abbildung E.1:	Gehalt an organischem Kohlenstoff (%) der Schwebstoff- proben der Trier/Mosel.	67
Abbildung E.2:	Zinkgehalt (mg/kg) der Schwebstoffproben der Trier/ Mosel.	67

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 4.1:	Summe der Abweichungsquadrate (SSQ), Freiheitsgrade (df), mittlere Abweichungsquadrate (σ^2) und Prüfwerte (F) für eine dreifaktorielle teilhierarchische Varianzanalyse mit jeweils festen Stufen für die Faktoren A, B(A) und C, sowie den Wechselwirkungseffekten $A \times C$ und $B(A) \times C$	23
Tabelle 5.1:	Vergleich der Korngrößenanteile des Ausgangsmaterials und des gesammelten Schwebstoffes.....	24
Tabelle 5.2:	Effizienz des Multicyclone 12 (Waterco 2014).....	25
Tabelle 5.3:	Ergebnistabellen der einfaktoriellen Varianzanalyse zum Vergleich des Multicyclone 12 und des Multicyclone 12 Ultra im Rahmen des Vorversuchs an der Messstelle Trier/Mosel.	25
Tabelle 5.4:	Deskriptive Statistiken der gemessenen Kenngrößen mit dem Multicyclone 12 und dem Multicyclone 12 Ultra.....	26
Tabelle 5.5:	Ergebnistabellen der teilhierarchischen zweifaktoriellen Varianzanalyse zum Vorversuch an der Messstelle Trier/Mosel.	29
Tabelle 5.6:	Paarweise Mittelwertsvergleiche mit dem LSD-Test an der Messstelle Trier/Mosel für den Faktor A: Entnahmetechnik mit den beiden Stufen Stichprobe und Sammelprobe.	30
Tabelle 5.8:	Ergebnistabellen der teilhierarchischen dreifaktoriellen Varianzanalyse.....	33
Tabelle 5.9:	Paarweise Mittelwertsvergleiche mit dem LSD-Test für den Faktor A: Entnahmetechnik mit den beiden Stufen Stichprobe und Sammelprobe.....	35
Tabelle 5.10:	Paarweise Mittelwertsvergleiche mit dem LSD-Test für den Faktor B(A): Entnahmegesät.....	36
Tabelle 5.11:	Paarweise Mittelwertsvergleiche mit dem LSD-Test für den Faktor C: Messstelle.	37
Tabelle 5.12:	Ergebnistabellen der teilhierarchischen dreifaktoriellen Varianzanalyse.....	38
Tabelle 5.13:	Paarweise Mittelwertsvergleiche mit dem LSD-Test für den Faktor A: Entnahmetechnik mit den beiden Stufen Einzelprobe und Sammelprobe.....	39

Tabelle 5.14:	Paarweise Mittelwertsvergleiche mit dem LSD-Test für den Faktor B(A): Entnahmeggerät.....	40
Tabelle 5.15:	Paarweise Mittelwertsvergleiche mit dem LSD-Test für den Faktor C: Messstelle.	41
Tabelle 5.16:	Ergebnistabellen der teilhierarchischen dreifaktoriellen Varianzanalyse.....	42
Tabelle 5.17:	Paarweise Mittelwertsvergleiche mit dem LSD-Test für den Faktor A: Entnahmetechnik mit den beiden Stufen Einzelprobe und Sammelprobe.....	43
Tabelle 5.18:	Paarweise Mittelwertsvergleiche mit dem LSD-Test für den Faktor B(A): Entnahmeggerät.....	43
Tabelle 5.19:	Paarweise Mittelwertsvergleiche mit dem LSD-Test für den Faktor C: Messstelle.	44
Tabelle 5.20:	Ergebnistabellen der teilhierarchischen zweifaktoriellen Varianzanalyse zum Hauptversuch an der Messstelle Iffezheim/Rhein.	44
Tabelle 5.21:	Paarweise Mittelwertsvergleiche mit dem LSD-Test für den Faktor B(A): Entnahmeggerät.....	44
Tabelle 5.22:	Eingruppierung der Schwebstoffgüte an den Messstellen Koblenz/Mosel und Iffezheim/Rhein gemäß IKS.....	47
Tabelle A.1:	Einbindung des Projektes in die Hochschullehre und Vernetzung in der Wissenschaft.....	54
Tabelle C.1:	Materialien zur Inbetriebnahme des Hydrozyklons.....	57
Tabelle D.1:	Laborspezifische Nachweis- und Bestimmungsgrenzen	59
Tabelle D.2:	Internes Referenzmaterial Moselschwebstoff 1267 (n=25)	59
Tabelle D.3:	Referenzmaterial Schwebstoff Natural Matrix Certified Reference Material 008-050, Resource Technology Corporation, Laramie, USA (n=16).....	60
Tabelle D.4:	Referenzmaterial Schwebstoff 53732 für die Korngrößenanalyse.....	60
Tabelle D.5:	Referenzmaterial Hafensediment Ehrenbreitstein; Bestimmung der Gehalte organischer Schadstoffe.....	62

Tabelle E.1:	Termine der Probenahme der Vorstudie; Entnahmeort: Trier/Mosel	65
Tabelle E.2:	Datensatz des Vorversuches.	66
Tabelle F.1:	Termine der Probenahme der Hauptstudie, Teil 1	69
Tabelle F.2:	Termine der Probenahme der Hauptstudie, Teil 2	70
Tabelle F.3:	Datensatz des Hauptversuches - Teil 1	71
Tabelle F.4:	Datensatz des Hauptversuches - Teil 2	72
Tabelle F.5:	Datensatz des Hauptversuches - Teil 3	73
Tabelle F.6:	Datensatz des Hauptversuches - Teil 4	74
Tabelle F.7:	Datensatz des Hauptversuches - PAK - Teil 1	75
Tabelle F.8:	Datensatz des Hauptversuches - PAK - Teil 2	76
Tabelle F.9:	Datensatz des Hauptversuches - PAK - Teil 3	77
Tabelle F.10:	Datensatz des Hauptversuches - PAK - Teil 4	78

Vorwort

Die Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) unterstützt die Ministerien, die Länder und die Wasser- und Schifffahrtsverwaltung des Bundes (WSV), indem sie vor dem Hintergrund wissenschaftlicher Erkenntnisse Problemlösungen erarbeitet und Machbarkeitsfragen beantwortet. Dabei agiert sie häufig im Spannungsfeld zwischen verwaltungspraktischen sowie wirtschaftlichen und umweltbezogenen Zielsetzungen. Diese Beratungstätigkeit erfordert dabei umfassendes Wissen und weitreichende Erfahrung. Die BfG hat das nötige Know-how hierzu in jahrzehntelanger Arbeit aufgebaut und setzt es ein, um belastbare Aussagen u.a. zur Gewässerqualität zu geben.

"Forschung und Entwicklung"(FuE) ist ein wesentlicher Teil des Leistungsspektrums der BfG. Zur Vertiefung des Systemverständnisses von Gewässern widmet sie sich u.a. methodischen Aspekten zur Erhebung von Daten im Rahmen des Monitorings der Fließgewässer. Zur Erarbeitung neuer Erkenntnisse bei der Umsetzung von gesetzlichen und operationellen Aufgaben sowie zur Stärkung der dafür erforderlichen wissenschaftlichen Kompetenz werden aktuelle Messverfahren und Probenentnahmeverfahren getestet und optimiert. Da sich viele Mikroverunreinigungen an Feststoffe binden und so in Gewässern transportiert werden, stehen zunehmend Probenentnahmeverfahren von Schwebstoffen aus Fließgewässern für unterschiedliche Zielsetzungen im Fokus der Wissenschaft. Nur auf der Grundlage belastbarer Daten kann die BfG aussagekräftige Forschungsergebnisse gewinnen sowie fundiert und umfassend beraten.

In einem Kooperationsprojekt zwischen der Universität Trier und der BfG wurde die Vergleichbarkeit vier verschiedener Verfahren zur Entnahme von Schwebstoffen (hinsichtlich der Eignung für die Rückstandsanalytik, der Praktikabilität und der Wirtschaftlichkeit) geprüft. Dazu wurden zwei schwimmende Integralsammler sowie zwei Geräte zur Gewinnung von Stichproben verwendet. Die Sicherstellung der Entnahme von repräsentativen Proben bildet die Grundvoraussetzung zur Bewertung der Gewässerqualität im Hinblick auf die jeweils zu berücksichtigenden Regelwerke.

Dr. Vera Breitung
Referatsleiterin "Grundsatzfragen
der qualitativen Gewässerkunde"
Bundesanstalt für Gewässerkunde

1 Zusammenfassung

Ziel des FuE-Kooperationsprojektes zwischen der Bundesanstalt für Gewässerkunde und der Universität Trier, Fach Hydrologie, ist die Beantwortung der Frage nach der Vergleichbarkeit vier verschiedener Verfahren zur Entnahme von Schwebstoffen (auf Basis der Eignung für die Rückstandsanalytik, Praktikabilität und Wirtschaftlichkeit). Dazu wurden zwei schwimmende Integralsammler, der BfG-Binnensammler und ein neuartiger Rohrsammler (modifiziert nach PHILLIPS et al. 2000) sowie zwei Geräte zur Gewinnung von Stichproben, die Durchflusszentrifuge und der Hydrozyklon, verwendet.

Zunächst wurden die Prototypen des Rohrsammlers entwickelt. In einem Vorversuch in der Mosel bei Trier wurden seine Anwendung und die des Hydrozyklons zur Schwebstoffgewinnung aus Fließgewässern getestet und optimiert. Diese Vorstudie ergab, dass der Hydrozyklon ausschließlich mit einem nachgeschaltetem Filter verwendet werden kann, da andernfalls die Feinfraktion ($< 20 \mu\text{m}$) nur unzureichend erfasst wird und die daraus folgenden Analysenwerte keine repräsentativen Ergebnisse darstellen. Alle verwendeten Entnahmegерäte lieferten stets ausreichende Schwebstoffmengen, um das chemische Untersuchungsprogramm durchzuführen. Die Resultate für organischen Kohlenstoff (total organic carbon, TOC), Gesamtphosphor (GP), Blei (Pb), Zink (Zn), Kupfer (Cu), Nickel (Ni), Chrom (Cr) und Cadmium (Cd) sowie für den Korngrößenanteil $< 63 \mu\text{m}$ (KGA $< 63 \mu\text{m}$) wurden hinsichtlich des Einflusses der Entnahmetechnik (Sammelprobe, Stichprobe) und des Entnahmegерäts (Binnensammler, modifizierter Rohrsammler, Durchflusszentrifuge, Hydrozyklon) mittels Varianzanalyse ausgewertet und diskutiert.

Im Vorversuch konnten für GP, Pb, Zn, Cu und Cr über den Probenentnahmezeitraum weder signifikante Einflüsse der Entnahmetechnik, noch signifikante Einflüsse des Entnahmegерäts auf die Ergebnisse festgestellt werden. Hinsichtlich TOC zeigt sich die Entnahmetechnik jedoch als signifikante Einflussgröße. In den Stichproben werden höhere TOC-Gehalte beobachtet als in den Sammelproben, ein Effekt, der ggf. auf Abbauvorgänge während der Expositionsdauer zurückzuführen ist. Für Ni und Cd wurden signifikante Unterschiede bezüglich der Entnahmegерäte festgestellt. Die höchsten Gehalte, die mit der Durchflusszentrifuge erzielt wurden, sind wahrscheinlich verursacht durch Metallabrieb im Fuß- bzw. Kopflager der verwendeten Durchflusszentrifuge.

Im zentralen Teil des Projektes wurden an den Entnahmestellen Iffezheim/Rhein und Koblenz/Mosel von August 2013 bis August 2014 in Anlehnung an das operationelle Schwebstoffgütemessprogramm der IKSР im Abstand von vier Wochen Schwebstoffproben gewonnen. Die Entnahmetage der Stichproben (Hydrozyklon und Durchflusszentrifuge) und die der Integralsammler waren identisch. Neben den o.g. Kenngrößen wurde das Untersuchungsprogramm um polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), polychlorierte Biphenyle (PCB) und Hexachlorbenzol (HCB) erweitert. Mittels teilhierarchischer dreifaktorieller Varianzanalyse wurde der Einfluss der Entnahmetechnik (Sammelprobe, Stichprobe), des Entnahmegерäts (Binnensammler, Rohrsammler, Durchflusszentrifuge, Hydrozyklon) und der Messstelle (Iffezheim/Rhein, Koblenz/Mosel) über den gesamten Probenentnahmezeitraum

untersucht. Folgende Gesamtaussagen hinsichtlich der Vergleichbarkeit der erzielten Ergebnisse resultieren:

- > Bei den Konzentrationen von Pb, Cr, Cd und HCB wurde weder ein signifikanter Einfluss durch die Entnahmetechnik, noch durch das Entnahmegerät festgestellt.
- > Die Konzentrationen von GP, TOC und Cu in den Schwebstoffen aus den Integralsammlern sind signifikant geringer als die aus Hydrozyklon und Durchflusszentrifuge.
- > Für die Kenngröße Zn hat das Entnahmegerät offensichtlich entscheidenden Einfluss auf das Ergebnis. Der Hydrozyklon liefert durchweg um etwa 40 mg/kg höhere Zn-Gehalte als die anderen Sammler.
- > In der Korngrößenanalyse zeigt sich der Anteil der Fraktion < 63 µm in der Durchflusszentrifuge (89,1 %) am höchsten. Gegenüber der Gewinnung mit dem Hydrozyklon inkl. Filter (83,3 %) sowie BfG-Binnensammler (84,2 %) ist das Ergebnis als statistisch signifikant zu werten.
- > Die PAK-, und PCB-Konzentrationen waren in den Stichproben jeweils statistisch signifikant höher als in den Integralproben. Während die Integralsammler jeweils untereinander statistisch homogene Ergebnisse lieferten, zeigt der Hydrozyklon bei den Stichprobenentnahmegeräten systematisch höhere Gehalte an PAK.

Zur Beurteilung der Praxistauglichkeit wurden die erzielten Ergebnisse im Klassifizierungssystem der IKSR zur Schwebstoffgüte angewandt. Hier werden, basierend auf den 90%-Perzentilen von Jahresmessreihen, Aussagen über die Einhaltung oder die Überschreitung der Zielvorgabe erhalten.

Für nahezu alle Schwermetalle werden an den Messstellen Koblenz/Mosel und Iffezheim/Rhein mit den genutzten Entnahmetechniken übereinstimmende Klassifizierungsergebnisse erreicht. Vereinzelt (Pb, Cd, Cr) resultiert eine benachbarte Bewertungsklasse. Die durch die IKSR vorgegebenen Klassengrenzen sind aber dann nur minimal über- bzw. unterschritten und können nicht als signifikante Abweichung bezeichnet werden.

Zu signifikant abweichenden Klassifizierungen führen jedoch die Konzentrationen für PCB 153 an der Messstelle Koblenz/Mosel. Hier resultiert aufgrund der systematisch höheren Konzentrationen am Schwebstoff, gewonnen mit dem Hydrozyklon, die (schlechtere) Klassifizierungsstufe 1. Ebenfalls im Vergleich zu den anderen Entnahmeverfahren höhere Konzentrationen werden mit dem Hydrozyklon für Benzo(a)pyren an der Messstelle Iffezheim/Rhein erzielt, die dann zur Einstufung in die schlechtere Klasse 2 führen.

Bei existierender Vergleichbarkeit der gewonnenen Ergebnisse ist hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit der unterschiedlichen Entnahmeverfahren und -geräte Folgendes festzustellen:

- > Bei den Integralsammlern ist der schwimmende Rohrsammler im Vergleich zum Binnensammler die kostengünstigere Variante. Arbeitstechnisch muss allerdings mit einem sehr viel größeren Wasservolumen umgegangen werden. Die physikalischen Kenngrößen, Elementgehaltmessungen und Gehalte organischer Schadstoffe der integrativen Sammler sind stets vergleichbar. Verglichen mit der „Referenzmethode“ Durchflusszentrifuge ergeben sich signifikante Abweichungen lediglich hinsichtlich des Gehalts an TOC, GP und des Korngrößenanteils < 63 µm.

- > Unter den Stichprobenentnahmegeschäften liegen die Vorteile des Hydrozyklons in der kostengünstigen Beschaffung sowie der einfacheren Handhabung im Gelände. Sieht man von den Ergebnissen für PAK und PCB 153 ab, sind Hydrozyklon und Durchflusszentrifuge als gleichwertige Schwebstoffentnahmegeschäfte einzustufen.

2 Einleitung

2.1 Veranlassung

Die BfG untersteht als Bundesoberbehörde dem Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur (BMVI) und berät die Wasser- und Schifffahrtsverwaltung (WSV) auf wissenschaftlicher Grundlage bei ihrer Arbeit im Zusammenhang mit der Unterhaltung und dem Aus- und Neubau von Bundeswasserstraßen. Im Rahmen ihrer Aufgaben ist die BfG u.a. an nationalen und internationalen Monitoringprogrammen zur chemischen Schwebstoffqualität beteiligt. Darüber hinaus führt sie Sondermessungen durch, die neben der Erweiterung der Kenntnisse über stoffliche Zusammenhänge im Gewässer auch für Beratungszwecke der WSV genutzt werden.

Bereits 1999 stellte die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) einen Forschungsbedarf zur Vergleichbarkeit von Analyseergebnissen von Schwebstoffproben, die mit unterschiedlichen Entnahmeverfahren gewonnen wurden (LAWA 1999), fest. Auf diesen Forschungsbedarf wiesen beispielsweise auch BUSCH et al. (2007), EC (2009), EU (2010) mit Blick auf die Umsetzung der EU-WRRL für das Monitoring prioritärer Schadstoffe, POHLERT et al. (2011) bezüglich Hexachlorbenzol und polychlorierter Biphenyle in Schwebstoffen und KURTENBACH et al. (2010) mit Blick auf die Vergleichbarkeit physikalisch-biogeochemischer Schwebstoffeigenschaften hin. Die Frage der Vergleichbarkeit von Analyseergebnissen aus mit unterschiedlichen Geräten gewonnenen Schwebstoffproben ist zudem auch für die Bewertungspraxis zur Umlagerungsfähigkeit von belastetem Baggergut bei der Anwendung gültiger Richtlinien (z.B. HABAB-WSV (BfG 2000), GÜBAK (Anonymus 2009)) relevant. Um dem Anspruch gerecht zu werden, belastbare Messdaten zur Schwebstoffqualität für eine hochwertige wissenschaftliche Beratungsdienstleistung zu erheben, gilt es die nach fortschreitendem Stand der Technik verfügbaren Verfahren zur Gewinnung von Schwebstoffproben auf ihre repräsentative Aussagekraft und ihre Praxistauglichkeit hin zu prüfen und gegebenenfalls zu modifizieren.

In diesem Projekt wurden zunächst in einem Vorversuch an der Mosel bei Trier (März bis Juni 2013) zwei Integralsammler, der BfG-Binnensammler nach REINEMANN & SCHEMMER (1994) und der Rohrsammler, sowie zwei Geräte zur Stichprobenahme, Hydrozyklon (KIFF 1977) und Durchflusszentrifuge (ISO 566-17:2008) hinsichtlich der Vergleichbarkeit der Gehalte von organischem Kohlenstoff (total organic carbon, TOC), Gesamtphosphor (GP), Pb, Zn, Cu, Ni, Cr und Cd sowie des Korngrößenanteils $< 63 \mu\text{m}$ ($\text{KGA} < 63 \mu\text{m}$) im gewonnenen Schwebstoff untersucht. Nach der Optimierung der Entnahmeverfahren wurde der Versuch über 12 Monate an zwei Entnahmestellen im Parallelbetrieb an der Mosel bei Koblenz und im Rhein bei Iffezheim fortgeführt und das Untersuchungsprogramm auf polychlorierte Biphenyle (PCB), polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und Hexachlorbenzol (HCB) erweitert. Somit sind varianzanalytische Aussagen über den Einfluss der Entnahmetechnik, d.h. Sammelprobe und Stichprobe, des Einflusses der Entnahmegерäte und des Einflusses der Messstelle auf die jeweils mittlere Konzentration des Schadstoffes am Schwebstoff möglich.

2.2 Zielsetzung des FuE-Projektes

An die Schwebstoffausbeute (Feststoffmenge in g) werden in der Praxis hohe Anforderungen gestellt. Um das derzeitige Spektrum von partikelgebundenen anorganischen und organischen Schadstoffen (Schwermetalle, PAK, Chlorkohlenwasserstoffe) im Rahmen des Grundmessprogramms des Deutschen Untersuchungsprogramms Rhein (Deutsche Kommission zur Reinhaltung des Rheins) chemisch untersuchen zu können, werden ca. 30 bis 40 g Probenmenge benötigt. Bei einer mittleren Schwebstoffkonzentration in Bundeswasserstraßen von ca. 25 mg/L und einer angenommenen vollständigen Abscheidung ist demzufolge eine Verarbeitung eines Flusswasservolumens von 1200 L bis 1600 L notwendig. Bei Hochwasser und entsprechend höheren Schwebstoffkonzentrationen von >75 mg/L ist die erzielbare Schwebstoffausbeute schneller erreichbar.

Zur Gewinnung von Schwebstoffproben nutzt die BfG im Routinebetrieb derzeit Durchflusszentrifugen (stationär und mobil) für die Entnahme von Stichproben, sowie den Binnen- und Seesammler „BiSam“ (REINEMANN & SCHEMMER 1994) für die Gewinnung von Sammelproben. Darüber hinaus werden Sedimentationskästen für die Gewinnung von Sammelproben im radiologischen Messnetz eingesetzt.

In diesem Projekt werden unterschiedliche Verfahren zur Gewinnung von Schwebstoffen in Oberflächengewässern für die Schadstoffanalyse weiterentwickelt und

- > die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der erzielten physikalischen und chemischen Daten zur Schwebstoffgüte,
- > die Praktikabilität in der operationellen Anwendung und
- > die Wirtschaftlichkeit der Entnahmeverfahren geprüft und beurteilt.

Ferner wird die Eignung der Verfahren hinsichtlich eines Langzeit-Monitorings und eines ereignisabhängigen Monitorings z.B. bei Hochwasser oder Umlagerungen von Baggergut bewertet. Dazu werden sowohl hydraulische Versuche im Labor und Freiland als auch physikalische und chemische Schwebstoffuntersuchungen durchgeführt. Aus den Ergebnissen werden Empfehlungen zur Automatisierbarkeit der Verfahren für das Langzeit-Monitoring abgeleitet.

3 Geräte zur Schwebstoffgewinnung

3.1 Integralsammler

Bei den verwendeten integrativen Verfahren werden Schwebstoffe durch Sedimentation gewonnen. Dazu wird die kontinuierliche Strömung im Sammler soweit beruhigt (i.d.R. $< 0,01$ m/s), dass die Schwebstoffe absinken und dem Sammler nach einem definierten Sammelzeitraum entnommen werden können. Diese Verfahren liefern ein integriertes Bild der Schwebstoffqualität über den (hier: vierwöchigen) Expositionszeitraum (HEININGER et al. 2002, MICHELSEN 2008).

Zunächst sollte ein Sedimentationskasten (SCHULZE et al. 2005) als in-situ-Entnahmeverfahren verwendet werden. Bereits im März 2013 wurde an der Messstelle Koblenz/Rhein jedoch deutlich, dass aufgrund der dort gegebenen hohen Strömungsgeschwindigkeiten (mehr als 1 m/s) und der ungünstigen strömungsdynamischen Eigenschaften des Sedimentationskastens eine störungsfreie Messkampagne über einen längeren Zeitraum nicht möglich ist.

Die Schwebstoffe werden in dieser Studie in-situ mit einem Rohrsammler und dem BiSam gewonnen. Hierzu werden die Entnahmegерäte an Messflößen befestigt und im Gewässer ausgebracht. Grundsätzlich sind Befestigungen auch an Bojen oder an Gerüsten im Gerinnebett (nur kleinere Gewässer) möglich. Bei Eisfreiheit ist ein ganzjähriger Einsatz möglich. Regelmäßige Kontrolle ist jedoch geboten, da (1) die Einstromöffnung durch Treibgut (v.a. Kunststoffe) verstopfen kann und die Schwebstoffgewinnung verhindert, (2) bei Kollision mit Treibeis, Treibsel, Schiffen und Booten sowie bei starker Strömung eine Beschädigung bis hin zum Verlust der Sammler drohen kann. Aus letzterem Grund ist eine robuste und kostengünstige Bauart erwünscht.

3.1.1 Rohrsammler

Die Konstruktion des Sammlers erfolgt modifiziert nach PHILLIPS et al. (2000) (vgl. Abbildung B.1). In dem Sammler wird eine Reduktion der Strömungsgeschwindigkeit durch Weitung des Strömungsquerschnitts von 10 mm auf 1000 mm erreicht. Dadurch sedimentieren die Schwebstoffe entlang der Fließstrecke im Sammler. Im Anschluss an den Sammelzeitraum wird der Sammler ausgespült und die Schwebstoffe aus dem Wasser-Schwebstoff-Gemisch mittels Zentrifugation im Labor abgetrennt.

Die Effizienz und Repräsentativität des Rohrsammlers wird bspw. von SMITH & OWENS (2014) und PERKS et al. (2014) untersucht. Die Anwendung des Sammlers wird in der Literatur unter verschiedenen Zielrichtungen beschrieben: Anwendungen in mesoskaligen Einzugsgebieten zur Quellenidentifizierung von Schwebstoffen (MARTINEZ et al. 2004; MARTÍNEZ-CARRERAS et al. 2010a, b), Untersuchungen partikelgebundener Schadstoffe (GAUTAM et al. 2014) und Studien zur Korngrößenvariabilität und TOC-Gehalten von Schwebstoffen in Finnland (MARTTILA & KLØVE 2014).

3.1.2 BfG-Binnensammler nach REINEMANN & SCHEMMER (1994)

Der Innenraum des stromlinienförmigen, „fischartigen“ Auftriebskörpers besteht aus einem Einlaufbereich, einem Absetzbereich und dem Auslaufbereich. Durch die Weitung des Strömungsquerschnitts vom Einlauf- in den Absetzbereich wird die Strömungsgeschwindigkeit herabgesetzt. Durch die Trichterform und eine Prallwand im Absetzbereich des BiSam wird die horizontale Fließbewegung in eine kreisförmige umgeleitet und das Material sinkt, vergleichbar zu einem Siphon, in eine 2-L-PET-Flasche ab. Diese wird nach dem Sammelzeitraum entnommen. Der Schwebstoff wird im Labor mittels Zentrifugation aus dem Schwebstoff-Wasser-Gemisch abgetrennt. Der BiSam wird von der BfG seit Jahren eingesetzt und hat sich als Entnahmegerät für Schwebstoffe bewährt (REINEMANN & SCHEMMER 1994; DVWK 1999; MICHELSEN 2008).

3.2 Stichprobensammler

Stichprobenartig können Schwebstoffe mit dem Hydrozyklon und der Durchflusszentrifuge entnommen werden. Die Gewinnung des Materials basiert im Wesentlichen auf dem Stokes'schen Gesetz. Unter Annahme kugelförmiger Partikel erfolgt die Abscheidung für definierte Partikelgrößen in Abhängigkeit von der Partikeldichte, der Dichte des Wassers und der Beschleunigung (bei Zentrifugation ein Vielfaches der Erdbeschleunigung). Zur Gewinnung ausreichender Mengen, die repräsentative Aussagen zulassen, werden je nach Wasser- und Schwebstoffführung zwei bis sechs Stunden veranschlagt. Die Probenentnahme bildet daher eine Momentaufnahme der Gewässerqualität ab (HEININGER et al. 2002; POHLERT et al. 2011; SCHUBERT et al. 2012).

Für den mobilen Einsatz des Hydrozyklons und der Durchflusszentrifuge inkl. Equipment sind Fahrzeug und Energieversorgung (Stromgenerator oder Benzinpumpe) notwendig. Aufgrund des Gewichts und der sensiblen Technik (bei sehr hohen Drehzahlen) ist der Standort der Durchflusszentrifuge während der Probenentnahme auf eine befestigte und vergleichsweise ebene Stelle am Gewässer beschränkt. Für den Hydrozyklon hingegen gilt diese Einschränkung aufgrund seiner kompakten Ausmaße nicht. Beide Geräte können auch von einem Schiff aus betrieben werden.

3.2.1 Hydrozyklon

Im Hydrozyklon werden die Schwebstoffe aufgrund der Fliehkraft aus dem Wasser abgeschieden. Der Hydrozyklon besteht aus einem konischen mit einem darüber liegenden zylindrischen Segment (Abbildung 3.1). Das Wasser wird mit einer hohen Durchflussrate in den Zylinder eingespritzt und in einen abwärts gerichteten Wirbel gezwungen. Im Bereich des Konus bildet sich durch Aufstau ein aufwärtsgerichteter Wirbel, der durch eine Öffnung entweichen kann. Die Partikel werden durch die Fliehkraft an der Wand abgeschieden und können durch einen unteren Auslauf in einem Behälter gesammelt werden (US-EPA 1994). Eine vollständige Abtrennung der Schwebstoffe aus dem Schwebstoff-Wasser-Gemisch wird anschließend im Labor mittels Filtration oder Zentrifugation erreicht.

Der Hydrozyklon wurde experimentell bereits von KIFF (1977) zur Anreicherung von Schwebstoff aus Flusswasser und von BAIN & MORGAN (1982) bei Laborversuchen eingesetzt. Hydrozyklone werden im Rahmen der Umweltsanierung kontaminierter Sedimente

auch von der US-EPA (1994) erwähnt und in Hamburg seit 1993 in der METHA-Anlage zur Abscheidung der Fraktion $> 63 \mu\text{m}$ von belastetem Baggergut routinemäßig eingesetzt (Hafentechnische Gesellschaft 2006). Jedoch wurde das Sammelprinzip bisher nicht operationell genutzt. Mit einem gewerblich vertriebenen Gerät aus der Schwimmbadtechnik steht ein standardisiertes Gerät zur Verfügung. Der Hydrozyklon der Fa. Waterco besteht aus der Parallelschaltung von zwölf einzelnen Zyklonen, die kreisförmig angeordnet sind (Abbildung 3.1). Nach Herstellerangaben wird der Hydrozyklon mit der Bezeichnung „Multicyclone 12“ zur Vorreinigung von Schwimmbadwasser verwendet. Der Durchfluss liegt bei 50-500 L/min. Mit 60 cm Höhe und ca. 30 cm Durchmesser ist das Gerät transportabel (Waterco 2014). Die abgeschiedenen Schwebstoffe werden nach der Probenahme mit ca. 12 bis 15 L Wasser aus dem Tank herausgespült. Der „Multicyclone 12 Ultra“ besitzt zusätzlich eine Filterkartusche, der dem eigentlichen Zyklon nachgeschaltet und leicht auswechselbar ist.



$$\begin{aligned} \text{SA (g)} &= \text{Schwebstoff abs. Hydrozyklon (g)} \\ \text{SB (g)} &= \text{Schwebstoffkonz. Auslass (g/L) x} \\ &\quad \text{Durchfluss Hydrozyklon (L/min) x} \\ &\quad \text{Beprobungsdauer (min)} \\ \text{Effizienz (\%)} &= 100 * \text{SA} / (\text{SA} + \text{SB}) \end{aligned}$$

Abbildung 3.1: Schnittbild des Hydrozyklons ohne Filter (Waterco 2012)

Im Rahmen der Vorstudie wurden beide Modelle getestet und der Abscheidegrad als Maß für die Wirksamkeit des Trennverfahrens ermittelt (Kapitel 5.1). Er wird berechnet als das Verhältnis der im System abgeschiedenen zu der in das System eintretenden Menge (abgeschiedene plus ausgetretene Menge).

3.2.2 Durchflusszentrifuge

In der Durchflusszentrifuge werden Schwebstoffe aufgrund der Zentrifugalkraft an der Innenwand des Separators aus der wässrigen Phase abgeschieden. Das Wasser wird kontinuierlich durch den Separator gepumpt, wobei die Beschleunigung in dem Separator ein Vielfaches der Erdbeschleunigung beträgt. Durch den Einsatz von Hochleistungs-Durchflusszentrifugen werden in der vorliegenden Studie bis zu 1000 L/h zentrifugiert. Es werden Abscheideraten von bis zu 98 % erzielt (BREITUNG 1997). Diese Technik ermöglicht an den ausgewählten Standorten die Entnahme des für das Gewässer repräsentativen Schwebstoffs (für alle Korngrößenfraktionen). Daher wird sie in Fließgewässern operationell für das Monitoring der Schwebstoffgüte eingesetzt.

4 Versuchsdesign

4.1 Vorversuch (Trier/Mosel) und Hauptversuch (Koblenz/Mosel und Iffezheim/Rhein)

Im Vorversuch wurden im Zeitraum März bis Juni 2013 in wöchentlichen Abständen Schwebstoffproben an der Messstelle Trier/Mosel (Mosel-km 194) entnommen. Im Hauptversuch wurden im Parallelbetrieb an der Messstelle Koblenz/Mosel (Mosel-km 2) bzw. bei Iffezheim/Rhein (Rhein-km 334) in der Zeit von August 2013 bis August 2014 in vierwöchentlichem Abstand Schwebstoffe entnommen. Die Probenentnahmefrequenz und der Analysenumfang orientierten sich am IKS-R-Schwebstoffmessprogramm (mit organischem Kohlenstoff (total organic carbon, TOC), Gesamtphosphor (GP), Pb, Zn, Cu, Ni, Cr und Cd sowie dem Korngrößenanteils $< 63 \mu\text{m}$ (KGA $< 63 \mu\text{m}$)). Im Hauptversuch wurden zusätzlich organische Schadstoffe (PAK, PCB, HCB) in das Messprogramm integriert.

4.2 Physikalische und chemische Schwebstoffuntersuchung

Die Untersuchung des Schwebstoffes erfolgt nach den im Folgenden beschriebenen Verfahren. Angaben zur analytischen Qualitätssicherung (Bestimmungsgrenzen, Werte des Referenzmaterials) sowie analysenspezifische Parameter sind Anhang D zu entnehmen. Die Probenentnahme erfolgte nach DIN 38402-24:2007-05.

- > **Lagerung und Probenvorbereitung:** Die Frischprobe wird kühl und dunkel gelagert und innerhalb von 24 h weiterverarbeitet. Die Schwebstoff-Wasser-Gemische aus dem BiSam, dem modifizierten Rohrsammler und dem Hydrozyklon werden bei 3000 rpm 15 Minuten zentrifugiert, von der Wasserphase getrennt und gefriergetrocknet. Das Material, gewonnen mit der Durchlaufzentrifuge wird ohne weitere Vorbehandlung gefriergetrocknet. Die Gefriertrocknung erfolgt nach DIN 38414-22. Die getrocknete Probe wird $< 2 \text{ mm}$ gesiebt und der Trockenrückstand bestimmt. Im Anschluss wird die Probe homogenisiert und bis zur Analytik kühl, trocken und dunkel gelagert.
- > **Korngrößenverteilung:** Die Korngrößenanalyse erfolgt nach ISO 13320:2009 mit dem lasergestützten Partikelgrößenmessgerät Mastersizer 3000 (Malvern) in einem Bereich von $0,01\text{-}2000 \mu\text{m}$. Die Bestimmung der Korngrößenanteile (KGA) der Schwebstoffe aus dem Vorversuch erfolgt aus der gefriergetrockneten Probe. Dazu wird ein Aliquot entnommen und mittels Ultraschall ohne Zusatz von Dispersionsmittel behandelt (EN ISO 14887). Für die KGA der Schwebstoffe aus dem Hauptversuch wird weder ein Dispersionsmittel verwendet noch mit Ultraschall dispergiert, da die Analyse aus der Frischprobe erfolgt und die im Gewässer vorliegenden Anteile (inkl. vorhandener Flocken) gemessen werden sollen. Angegeben wird im Folgenden der Volumenanteil der KGA $< 63 \mu\text{m}$. Jede einzelne Messung basiert auf dem arithmetischen Mittel aus 5 Wiederholungsmessungen.
- > **Partikulärer organischer Kohlenstoffgehalt:** Der Gehalt an organischem Kohlenstoff (total organic carbon, TOC) nach DIN EN 13137 wird mittels des RC 612 Multiphase

Carbon and Hydrogen Analyzer (Leco, Deutschland) aus der gefriergetrockneten, homogenisierten Probe bestimmt. Die Einwaage liegt bei 50 mg bis 150 mg pro Analyse.

- > **Aufschluss für Schwermetall- und GP-Analyse:** Der Aufschluss der Schwebstoffproben wird in der Mikrowelle (MLS ETHOS) mit HNO_3 (5 ml HNO_3 65 %, destilliert) und 1 ml H_2O_2 in Anlehnung an den Aufschluss von Wasser nach EN ISO 15587-2 durchgeführt. Die Einwaage liegt bei 150 mg.
- > **Partikulärer Gesamtphosphor:** Die Messung des Phosphorgehaltes (Gesamtphosphor, GP) erfolgt nach dem Aufschluss der Probe durch photometrische Messung von Molybdänblau mit UV/VIS Spektroskopie (λ 2, PERKIN-ELMER) als gelöstes Phosphat gemäß EN ISO 6878.
- > **Gesamtgehalte von Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn:** Die Bestimmung der Elemente Zn, Cu, Ni, Cr erfolgte nach Aufschluss der Probe mittels Atomabsorptionsspektroskopie (Flammen-AAS, Analytik Jena Continuum Source AAS ContrAA 300, Xenon Kurzbogenlampe als Kontinuumstrahler) unter Luft/Acetylen in Anlehnung an EN ISO 38406 (Erweiterung der Methode für Ni um die Elemente Zn, Cu und Cr). Die Elemente Pb und Cd werden mit der Graphitrohr-AAS (Varian GTA 100, Hohlkathodenlampe) mittels Helium gemessen (EN ISO 15586:2003). Angaben zu den Wellenlängen und gerätespezifischen Einstellungen finden sich in Anhang D.4.
- > **Gehalte von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), polychlorierten Biphenylen (PCB) und Organochlorpestiziden:** Das Schema der Vorbereitung des Schwebstoffes für die Analyse ist in Abbildung D.1 (Anhang D) dargestellt. Die Bestimmung der organischen Schadstoffe erfolgt aus der gefriergetrockneten, homogenisierten Probe. Zunächst werden die Proben mittels Soxhlet-Extraktion nach DIN 38414-20 aufgeschlossen. Das Clean-Up der Extrakte erfolgt wie in DIN 38407:3 beschrieben. Die Analyse der 16 EPA-PAK (DIN 38407-39) und Organochlorpestizide (EN ISO 6468) erfolgt mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS, HP 6890/5973 inert, AGILENT). Die PCB werden mit GC-ECD (Varian CP-3800) nach DIN 38407-3 analysiert. Weitere Angaben zur Analyse der organischen Verbindungen sind Anhang D.5 zu entnehmen.

4.3 Statistische Auswertung

4.3.1 Zweifaktorielle teilhierarchische Varianzanalyse

Für die varianzstatistische Auswertung der Vorstudie wird eine zweifaktorielle teilhierarchische Varianzanalyse (ANOVA = analysis of variance) verwendet. Diese kann durch folgendes Linearmodell beschrieben werden:

$$y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + E_{ijk}$$

Es bedeuten μ der Gesamtmittelwert der erfassten Kenngrößen im Schwebstoff, α_i ist der Faktor A Entnahmetechnik mit der Mittelwertsdifferenz zu μ der festen Faktorstufen α_1 Sammelprobe (SP) und α_2 Stichprobe (SP), $\beta_{j(i)}$ ist der Faktor B Entnahmegerate mit den festen Stufen $\beta_{1(1)}$: BiSam, $\beta_{2(1)}$: Rohrsammler, $\beta_{3(2)}$: Zentrifuge und $\beta_{4(2)}$: Hydrozyklon mit den jeweiligen Mittelwertsdifferenzen zu μ (BORTZ & SCHUSTER 2010; BACKHAUS et al. 2011). Durch die zweifaktorielle Varianzanalyse können folgende Hypothesen getestet werden:

- > H0(A): Die beiden Entnahmetechniken (Stichproben, Sammelpuben) liefern gleiche Mittelwerte für die Untersuchungsperiode.
- > H0(B(A)): Die Entnahmegeräte innerhalb einer Entnahmetechnik liefern gleiche Mittelwerte für die Untersuchungsperiode.

4.3.2 Dreifaktorielle teilhierarchische Varianzanalyse

Der Hauptversuch wird mit dreifaktorieller teilhierarchischer Varianzanalyse, das durch folgendes Linearmodell beschrieben werden kann, analysiert:

$$y_{ijkl} = \mu + \alpha_i + \beta_{j(i)} + \gamma_k + (\alpha\gamma)_{j(i)k} + (\beta\gamma)_{j(i)k} + E_{ijkl}$$

Es bedeuten μ der Gesamtmittelwert der erfassten Kenngrößen im Schwebstoff, α_i ist der Faktor A Entnahmetechnik mit der Mittelwertsdifferenz zu μ der festen Faktorstufen α_1 Sammelprobe (SP) und α_2 Stichprobe (SP), $\beta_{j(i)}$ ist der Faktor B Entnahmegeräte mit den festen Stufen $\beta_{1(1)}$: BiSam, $\beta_{2(1)}$: Rohrsammler, $\beta_{3(2)}$: Zentrifuge und $\beta_{4(2)}$: Hydrozyklon mit den jeweiligen Mittelwertsdifferenzen zu μ , γ_k . k ist der Faktor C Messstelle / Standort mit den Stufen γ_1 : Koblenz/Mosel und γ_2 : Iffezheim/Rhein. Die Wechselwirkungseffekte $A \times B$ und $B(A) \times C$ sind durch die Terme $\alpha\gamma_{j(i)k}$ und $\beta\gamma_{j(i)k}$ beschrieben. Für die Residuen gilt: $E_{ijkl} \sim N(0; \sim)$ (BORTZ & SCHUSTER 2010; BACKHAUS et al. 2011). Die dreifaktorielle teilhierarchische Varianzanalyse wurde für jede Kenngröße im Schwebstoff einzeln durchgeführt. Durch das Versuchsdesign können für die drei Haupteffekte und zwei Wechselwirkungseffekte insgesamt fünf Hypothesen geprüft werden:

- > H0(A): Die beiden Entnahmetechniken (Stichproben, Sammelpuben) liefern gleiche Mittelwerte für die Untersuchungsperiode.
- > H0(B(A)): Die Entnahmegeräte innerhalb einer Entnahmetechnik liefern gleiche Mittelwerte für die Untersuchungsperiode.
- > H0(C): An den Entnahmestellen Koblenz/Mosel und Iffezheim/Rhein sind die Mittelwerte für die Untersuchungsperiode gleich.
- > H0(A $\times$ C): Die beiden Entnahmetechniken liefern gleiche Mittelwerte für die Untersuchungsperiode in Koblenz/Mosel und Iffezheim/Rhein.
- > H0(B(A) $\times$ C): Die Entnahmegeräte innerhalb eines Entnahmeverfahrens liefern gleiche Mittelwerte für die Untersuchungsperiode in Koblenz/Mosel und Iffezheim/Rhein.

4.3.3 Fisher's Least Significant Difference Test (LSD-Test)

Die Ermittlung der Freiheitsgrade und des Prüfwertes F für dieses lineare Modell können der Tabelle 4.1 entnommen werden. Sofern der Globaltest Signifikanz ($p < 0,05$) ausweist, werden im Anschluss daran auf dem Niveau von $p = 0,05$ paarweise Einzelvergleiche mit Fisher's Least Significant Difference Test (LSD-Test, kleinster Signifikanzunterschied) durchgeführt. Es werden paarweise Vergleiche von Gruppenmittelwerten mittels multipler t-Tests ausgeführt. In diesem Falle wurde die Bonferroni-Korrektur verwendet, welche die Fehlerrate für jeden Test auf den Quotienten aus der experimentellen Fehlerrate und der Gesamtzahl der Tests setzt (STEVENS 1999; STATISTICS 2014). Der LSD-Test ist robust und auch anwendbar, sofern keine Varianzhomogenität gegeben ist, da eine gruppenweise gemeinsame Varianz für den Signifikanztest ermittelt wird.

Tabelle 4.1: Summe der Abweichungsquadrate (SSQ), Freiheitsgrade (df), mittlere Abweichungsquadrate (σ^2) und Prüfwerte (F) für eine dreifaktorielle teilhierarchische Varianzanalyse mit jeweils festen Stufen für die Faktoren A, B(A) und C, sowie den Wechselwirkungseffekten $A \times C$ und $B(A) \times C$.

Es sind: p die Anzahl der Stufen des Faktor A, q die Anzahl der Stufen des Faktor B(A), r die Anzahl der Stufen des Faktor C und n der Umfang der Gesamtstichprobe. Die Freiheitsgrade df 1 und df 2 werden der korrespondierenden Prüfvarianz des Zählers und Nenners entnommen.

Faktor	SSQ	df	σ^2	F
A	SSQ _A	p-1	SSQ _A /df _A	$\sigma^2_A / \sigma^2_{\text{Fehler}}$
B(A)	SSQ _{B(A)}	p(q-1)	SSQ _{B(A)} /df _{B(A)}	$\sigma^2_{B(A)} / \sigma^2_{\text{Fehler}}$
C	SSQ _C	r-1	SSQ _C /df _C	$\sigma^2_C / \sigma^2_{\text{Fehler}}$
$A \times C$	SSQ _{A×C}	(p-1)(r-1)	SSQ _{A×C} /df _{A×C}	$\sigma^2_{A×C} / \sigma^2_{\text{Fehler}}$
$B(A) \times C$	SSQ _{B(A)×C}	p(q-1)(r-1)	SSQ _{B(A)×C} /df _{B(A)×C}	$\sigma^2_{B(A)×C} / \sigma^2_{\text{Fehler}}$
Fehler	SSQ _{Fehler}	pqr (n-1)	SSQ _{Fehler} /df _{Fehler}	

4.4 IKSR-Verfahren zur Einteilung und Bewertung der Schwebstoff- und Gewässergüte

Zur Beurteilung der Gewässerqualität hat die Internationale Kommission zum Schutz des Rheins Zielvorgaben für relevante Kenngrößen (u.a. prioritäre Schadstoffe) entwickelt (IKSR 2009). Diese Zielvorgaben (ZV) sind ein Instrument, mit dem Handlungsbedarf aufgrund einer Gewässerbelastung festgestellt werden kann. Bei Überschreitung der ZV können bereits bestehende Schäden oder drohende Beeinträchtigungen der aquatischen Umwelt erkannt bzw. Sanierungs- oder Vorsorgemaßnahmen ergriffen werden. Die Zielvorgaben beruhen auf Konzentrationswerten (90%-Perzentil einer Jahresreihe) in Wasser bzw. Schwebstoff, bei deren Einhaltung mit keinen negativen Effekten zu rechnen ist (beinhaltet in Tabelle F.1 und F.2). Die Zielvorgaben sind keine rechtlich verbindlichen Grenz- oder Richtwerte.

Zur Bewertung der Schwermetallgehalte und Konzentrationen organischer Substanzen wurde ein Bewertungsschlüssel mit drei Klassen, basierend auf dem 90%-Perzentil einer Jahresmessreihe (n=13), erstellt.

Die Beurteilung der Einhaltung der Zielvorgaben erfolgt nach folgenden Kriterien:

Klasse 1: Die Zielvorgaben werden nicht erreicht bzw. deutlich überschritten.

Die 90%-Perzentilwerte der Kenngrößen sind größer als die doppelte Zielvorgabe ($x > 2 \text{ ZV}$).

Klasse 2: Die Messwerte liegen in der Nähe der Zielvorgaben.

Die 90%-Perzentilwerte der Kenngrößen sind kleiner als die doppelte und größer als die halbe Zielvorgabe ist ($0,5 \text{ ZV} < x < 2 \text{ ZV}$); einschließlich der Kenngrößen, deren Zielvorgabe unter der aktuellen Bestimmungsgrenze liegt ($\text{ZV} < \text{BG}$).

Klasse 3: Die Zielvorgaben werden erreicht bzw. deutlich unterschritten.

Die 90%-Perzentilwerte der Kenngrößen sind kleiner als die halbe Zielvorgabe ($x < 0,5 \text{ ZV}$).

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Technische Kenngrößen des Rohrsammlers und des Hydrozyklons

5.1.1 Rohrsammler

Abscheidegrad (Effizienz): Zur Bestimmung des Abscheidegrades wurde der Rohrsammler in einem Kreisgerinne montiert. Während der Expositionszeit von je 24 h mit nahezu konstanter Fließgeschwindigkeit (im Mittel 0,083 m/s) wurde jeweils suspendiert zugegebener Schwebstoff unterschiedlicher Herkunft, Konzentration und Korngröße gesammelt. Für die Versuche (jeweils drei Wiederholungsmessungen) wurden Kaolinit (Fa. Erbslöh IGS 80), Quarzmehl (Fa. Euroquarz Microsil M300) mit vom Hersteller vordefinierten Korngrößen ($D_{50} = 2 \mu\text{m}$ bzw. $17 \mu\text{m}$) sowie natürlicher Schwebstoff aus der Mosel verwendet.

Für den Abscheidegrad (prozentuale Menge der gesammelten Schwebstoffe bezogen auf die angebotenen Menge), der nach dem beschriebenen Versuchsdesign nur abhängig ist von der Schwebstoffkonzentration und der Korngröße/Dichte, wurden folgende Ergebnisse erhalten:

- > Kaolinit: 2,7 - 3,5 %
- > Quarzmehl: 11,2 - 12,4 %
- > Moselschwebstoff: 3,3 (0,07 g/L) - 6,5 (0,12 g/L) %

Repräsentanz der Entnahme: Ein Entnahmeverfahren für Schwebstoffe ist nur dann praxistauglich, wenn dem Gewässer für die Messstelle repräsentative Schwebstoffproben entnommen werden. Zur Prüfung wurde im Versuch mit natürlichen Moselschwebstoffen die Korngrößenverteilung der gesammelten Schwebstoffe mit der des Ausgangsmaterials verglichen. Es zeigt sich ein Anstieg des prozentualen Gewichtsanteils der Fraktion $< 63 \mu\text{m}$ im gesammelten Schwebstoff (siehe Tabelle 5.1), d.h. auch die Feinfraktion wird mit dem Rohrsammler ausreichend erfasst. Defizite zeigen sich in der Unterrepräsentanz der Fraktionen $< 2 \mu\text{m}$ und $< 6,5 \mu\text{m}$.

Tabelle 5.1: Vergleich der Korngrößenanteile des Ausgangsmaterials und des gesammelten Schwebstoffes.

Die Angaben beziehen sich auf Gewichtsanteile (%).

	$< 2 \mu\text{m}$	$< 6,5 \mu\text{m}$	$< 12,5 \mu\text{m}$	$< 20 \mu\text{m}$	$< 63 \mu\text{m}$
Ausgangsmaterial	7,9	38,5	61,6	75,5	93,8
gesamelter Schwebstoff (n=3)	5,6	34,6	63,8	81,2	97,6

Vergleichbare Ergebnisse beschreiben auch SMITH & OWENS (2014) bei der Verwendung von Flusssediment. Begründet wird dies mit einem „Mitreißen“ des feinen Materials durch die Sedimentation des größeren Materials. Außerdem wurde eine Effizienzsteigerung der Abscheidung bei höheren Schwebstoffkonzentrationen beobachtet.

5.1.2 Hydrozyklon

Abscheidegrad (Effizienz): An der Messstelle Trier wurde im Rahmen der Auswahl von Entnahmegeschäften und deren Optimierung ein Hydrozyklon ohne Filter (Multicyclone 12) und ein Hydrozyklon mit nachgeschaltetem Filter (Multicyclone 12 Ultra) getestet. Die von der Firma Waterco gelieferten Herstellerangaben, dass die Abscheiderate des Multicyclone 12 für kleinere Korngrößen unzureichend ist, bzw. dass Korngrößen $< 30 \mu\text{m}$ nicht abgeschieden werden (Tabelle 5.2), wurden durch die durchgeführten Versuche bestätigt. Im Vergleichszeitraum liegen die prozentualen Anteile der Kornfraktion $< 63 \mu\text{m}$ bei 63,6 % (unter Verwendung des Multicyclone 12), hingegen bei 84,2 % bei der Verwendung des Multicyclone 12 Ultra. Der Verlust der feinen Kornanteile spiegelt sich auch in den Konzentrationswerten für Schadstoffe wider. Es werden signifikant unterschiedliche Ergebnisse erzielt (Tabelle 5.3). Der Multicyclone 12 liefert systematisch niedrigere Ergebnisse als der Multicyclone 12 Ultra (Tabelle 5.4).

Daher wurde in diesem Projekt der Multizyclone 12 Ultra als Stichprobenentnahmegeschäft neben der Durchflusszentrifuge gewählt.

Für die Proben am Standort Koblenz/Mosel ergibt sich ein mittlerer Abscheidegrad von Schwebstoffen für den Hydrozyklon von 31 %. Am Standort Iffezheim/Rhein liegt der mittlere Abscheidegrad des Hydrozyklons bei 42 %. Ein Einfluss zwischen der Pumpleistung und der Korngrößenverteilung bzw. dem Abscheidegrad ist nicht zu beobachten. (Vgl.

PARRHYSIUS 2015)

Tabelle 5.2: Effizienz des Multicyclone 12 (Waterco 2014)

Effizienz	
0,5-10 μm	$< 1 \%$
10-20 μm	$< 1 \%$
20-30 μm	75,4 %
30-40 μm	96,8 %
40-50 μm	98,6 %
50-60 μm	99,0 %
60-70 μm	99,4 %
70-80 μm	99,2 %
$> 80 \mu\text{m}$	99,6 %

Tabelle 5.3: Ergebnistabellen der einfaktoriellen Varianzanalyse zum Vergleich des Multicyclone 12 und des Multicyclone 12 Ultra im Rahmen des Vorversuchs an der Messstelle Trier/Mosel.

Angegeben sind die Summe der Abweichungsquadrate (SSQ), Freiheitsgrade (df), mittlere Abweichungsquadrate (σ^2) und Prüfwerte (F). Signifikanz ($p < 0,05$) ist mit * markiert.

Kenngröße	SSQ	df	σ^2	F	p
TOC	52,60	1	52,60	144,79	0,000*
GP	7406,93	1	7406,93	57,20	0,000*
Pb	1899,16	1	1899,16	25,96	0,000*
Zn	72862,4	1	72862,40	39,68	0,000*
Cu	3234,76	1	3234,76	14,33	0,001*
Ni	1262,23	1	1262,23	22,37	0,000*
Cr	2882,37	1	2882,37	17,84	0,001*
Cd	0,50	1	0,50	0,45	0,513

Tabelle 5.4: Deskriptive Statistiken der gemessenen Kenngrößen mit dem Multicyclone 12 und dem Multicyclone 12 Ultra.

Es sind $\bar{x}$ Mittelwert, s Standardabweichung und n Stichprobenumfang. Stufen mit gleichem Buchstaben sind nicht signifikant verschieden.

Kenngröße	Gerät	$\bar{x}$	s	n	M
TOC (%)	Multicyclone 12	1,7	0,55	10	a
	Multicyclone 12 Ultra	5,1	0,65	9	b
GP (g/kg)	Multicyclone 12	1,0	0,25	10	a
	Multicyclone 12 Ultra	1,7	0,14	9	b
Pb (mg/kg)	Multicyclone 12	28,9	8,78	10	a
	Multicyclone 12 Ultra	48,9	8,29	9	b
Zn (mg/kg)	Multicyclone 12	196,7	53,90	10	a
	Multicyclone 12 Ultra	320,7	25,16	9	b
Cu (mg/kg)	Multicyclone 12	37,3	18,96	10	a
	Multicyclone 12 Ultra	63,4	8,67	9	b
Ni (mg/kg)	Multicyclone 12	34,2	8,77	10	a
	Multicyclone 12 Ultra	50,5	5,77	9	b
Cr (mg/kg)	Multicyclone 12	25,6	14,13	10	a
	Multicyclone 12 Ultra	50,3	10,89	9	b
Cd (mg/kg)	Multicyclone 12	1,4	1,31	10	a
	Multicyclone 12 Ultra	1,0	7,60	9	a

5.2 Vorversuch Trier/Mosel

Während des Probenentnahmezeitraums März bis Juni 2013 lagen folgende Wasserabflussverhältnisse vor (Abbildung 5.1):

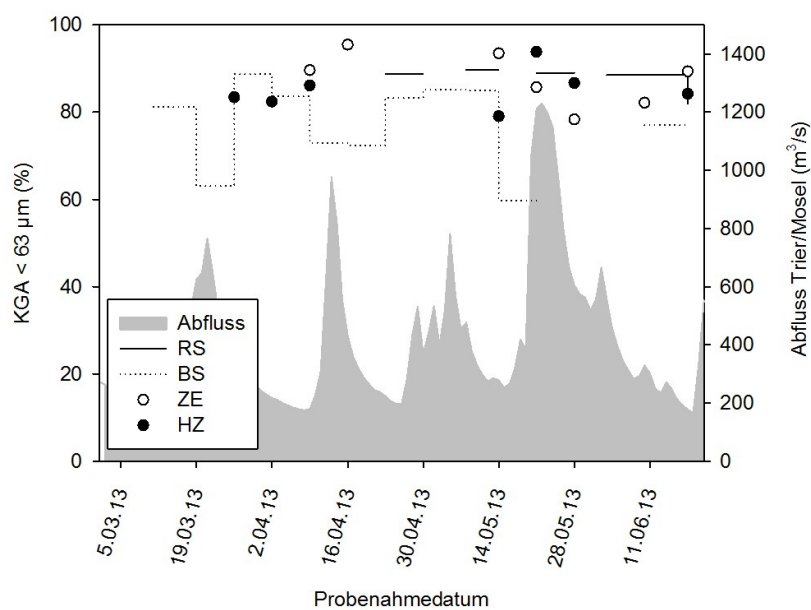
mittlerer Abfluss bei 396 m ³ /s	(MQ	274 m ³ /s)
Niedrigwasserabfluss bei 166 m ³ /s	(MNQ	146 m ³ /s)
höchster Abfluss bei 1490 m ³ /s	(MHQ	706 m ³ /s)

(Angaben: WSV, bereitgestellt durch die BfG)

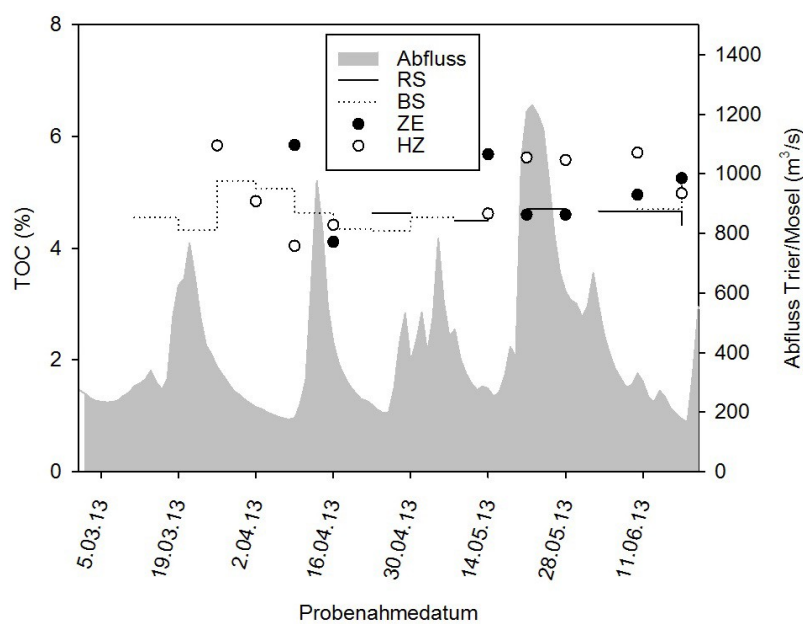
Abbildung 5.1 zeigt darüber hinaus die Anteile an der Fraktion < 63 µm im gesammelten Schwebstoff mit Integralsammlern (Stufendiagramme) und mit Probenentnahmegerten zur Gewinnung von Stichproben (Punktdiagramme). Die Ergebnisse für die Gewinnung von feinkörnigem Schwebstoff bei unterschiedlichen Abflusssituationen zeigen keine systematischen Unterschiede, betrachtet man die Geräte zur Stichprobenentnahme. Bei einem absoluten Unterschied von 3-16 % für den Anteil an der Fraktion < 63 µm liegen die Ergebnisse für beide Geräte im Bereich von 80-95 %.

Überraschend groß sind die Unterschiede für die Korngrößenanteile < 63 µm in den Proben der beiden Integralsammler. Während die Ergebnisse für die Anteile der Fraktion < 63 µm aus dem Rohrsammler in einem engen Bereich (82-89 %) variieren, zeigen die Ergebnisse, erhalten aus dem Schwebstoff des BiSam, eine Schwankungsbreite von 60 bis 90 %. Ein Einfluss der Wasserführung ist nicht klar erkennbar.

Die mittleren TOC-Gehalte in Schwebstoffen, die stichprobenartig entnommen wurden, zeigen mit 5,1 % höhere Werte als die aus Integralsammlern (4,5 %). Dies wurde auch mittels teilhierarchischer zweifaktorieller Varianzanalyse (Tabelle 5.5) verifiziert. Das Entnahmegesamt selbst (Faktor B(A)) hat auf den TOC-Gehalt keinen Einfluss. Die beiden Geräte innerhalb einer Entnahmetechnik liefern jeweils vergleichbare Ergebnisse. Für Ni und Cd werden ebenfalls signifikant unterschiedliche Ergebnisse basierend auf der Entnahmetechnik (Faktor A) angezeigt (Tabelle 5.5). Der LSD-Test (Anwendung nach Kap. 4.3.3) liefert mit unterschiedlichen Buchstaben (a, b) ebenfalls signifikante Unterschiede hinsichtlich der Entnahmetechnik (Tabelle 5.6). Der systematische Unterschied innerhalb der Ergebnisse des TOC-Gehaltes könnte u.a. darauf zurückzuführen sein, dass das leichte organische Material von den integrativen Sammlern entweder nicht ausreichend erfasst und/oder das Material während des Expositionszeitraums im Sammler abgebaut wird (HEININGER et al. 2002; POHLERT et al. 2011). Für die Kenngrößen Ni und Cd hat dagegen sowohl die Entnahmetechnik, als auch das Entnahmegesamt signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse. Hier zeigt der LSD-Test (Tabelle 5.6), dass sich die Signifikanz aus Ergebnissen des mit der Durchflusszentrifuge gesammelten Schwebstoffs ergibt (Tabelle 5.7). Allerdings scheinen diese Ergebnisse Artefakte zu sein. Sie lassen mechanischen Abrieb aus den Lagern der Zentrifuge vermuten.



(a) Korngrößenanteil



(b) TOC

Abbildung 5.1: Korngrößenanteil der Fraktion < 63 µm (%) und TOC der Schwebstoffproben des Vorversuches.

Die Expositionszeit der Integralsammler wird durch Stufendiagramme, der Zeitpunkt der Probenahme der Stichproben durch Punktdiagramme dargestellt (RS=Rohrsammler; BS=BiSam; ZE=Durchflusszentrifuge; HZ=Hydrozyklon mit Filter).

Tabelle 5.5: Ergebnistabellen der teilhierarchischen zweifaktoriellen Varianzanalyse zum Vorversuch an der Messstelle Trier/Mosel.

Es sind Faktor A: Entnahmetechnik (Stichprobe, Sammelprobe) und Faktor B(A): Entnahmege-
rät (Hydrozyklon, Durchflusszentrifuge, BiSam, Rohrsammler). Angegeben sind die Summe der
Abweichungsquadrate (SSQ), Freiheitsgrade (df), mittlere Abweichungsquadrate (σ^2) und Prüf-
werte (F). Signifikanz ($p < 0,05$) ist mit * markiert.

Kenngroße	Q.d.V.	SS	df	σ^2	F	p
TOC	A	2,64	1	2,64	4,45	0,044*
	B(A)	0,13	2	0,06	0,11	0,899
	Residuen	16,00	27	0,59		
GP	A	0,28	1	0,28	3,06	0,092
	B(A)	0,55	2	0,27	2,96	0,069
	Residuen	2,50	27	0,09		
Pb	A	19,27	1	19,27	0,29	0,595
	B(A)	26,30	2	13,15	0,20	0,822
	Residuen	1798,61	27	66,62		
Zn	A	5259,58	1	5259,58	3,39	0,077
	B(A)	3704,36	2	1852,18	1,19	0,319
	Residuen	41920,93	27	1552,63		
Cu	A	1,60	1	1,60	0,01	0,904
	B(A)	28,75	2	14,38	0,13	0,877
	Residuen	2933,76	27	108,66		
Ni	A	869,06	1	869,06	8,67	0,007*
	B(A)	2678,74	2	1339,37	13,36	0,000*
	Residuen	2707,53	27	100,28		
Cr	A	279,37	1	279,37	2,93	0,099
	B(A)	244,06	2	122,03	1,28	0,295
	Residuen	2576,95	27	95,44		
Cd	A	2,51	1	2,51	11,80	0,002*
	B(A)	3,55	2	1,78	8,34	0,002*
	Residuen	5,75	27	0,21		

Tabelle 5.6: Paarweise Mittelwertsvergleiche mit dem LSD-Test an der Messstelle Trier/Mosel für den Faktor A: Entnahmetechnik mit den beiden Stufen Stichprobe und Sammelprobe.

Es sind $\bar{x}$ Mittelwert, s Standardabweichung und n Stichprobenumfang. Stufen mit gleichem Buchstaben sind nicht signifikant verschieden.

Kenngroße	Entnahmetechnik	$\bar{x}$	s	n	M
TOC (%)	Stichprobe	5,05	0,62	16	a
	Sammelprobe	4,46	0,86	15	b
GP (g/kg)	Stichprobe	1,90	0,40	16	a
	Sammelprobe	1,71	0,22	15	a
Pb (mg/kg)	Sammelprobe	49,54	7,83	15	a
	Stichprobe	47,96	8,03	16	a
Zn (mg/kg)	Stichprobe	334,03	42,21	16	a
	Sammelprobe	307,97	36,75	15	a
Cu (mg/kg)	Sammelprobe	63,37	10,75	15	a
	Stichprobe	62,91	9,47	16	a
Ni (mg/kg)	Stichprobe	61,88	17,17	16	a
	Sammelprobe	51,28	8,31	15	b
Cr (mg/kg)	Sammelprobe	57,91	10,35	15	a
	Stichprobe	51,91	9,39	16	a
Cd (mg/kg)	Stichprobe	1,05	0,79	16	a
	Sammelprobe	0,48	0,05	15	b

Tabelle 5.7: Paarweise Mittelwertsvergleiche mit dem LSD-Test an der Messstelle Trier/Mosel für den Faktor B(A): Entnahmegerät.

Es bedeuten BS=BiSam, RS=Rohrsammler, ZE=Durchlaufzentrifuge und HZ=Hydrozyklon mit Filter. Es sind $\bar{x}$ Mittelwert, s Standardabweichung und n Stichprobenumfang. Stufen mit gleichem Buchstaben sind nicht signifikant verschieden.

Kenngroße	Gerät	$\bar{x}$	s	n	M
TOC (%)	HZ	5,07	0,64	9	a
	ZE	5,01	0,62	7	a
	RS	4,58	0,12	5	a
	BS	4,40	1,07	10	a
GP (g/kg)	ZE	2,11	0,53	7	a
	RS	1,75	0,07	5	a
	HZ	1,74	0,14	9	a
	BS	1,69	0,26	10	a
Pb (mg/kg)	BS	50,02	8,82	10	a
	HZ	48,93	8,29	9	a
	RS	48,58	6,12	5	a
	ZE	46,71	8,14	7	a
Zn(mg/kg)	ZE	351,11	54,81	7	a
	HZ	320,74	25,16	9	a
	RS	311,08	23,10	5	a
	BS	306,41	43,07	10	a
Cu (mg/kg)	BS	64,25	11,95	10	a
	HZ	63,42	8,67	9	a
	ZE	62,26	11,09	7	a
	RS	61,60	8,80	5	a
Ni (mg/kg)	ZE	76,49	15,80	7	a
	RS	53,00	6,29	5	b
	HZ	50,51	5,77	9	b
	BS	50,42	9,34	10	b
Cr (mg/kg)	RS	62,94	12,46	5	a
	BS	55,40	8,74	10	a
	ZE	54,00	7,29	7	a
	HZ	50,28	10,89	9	a
Cd (mg/kg)	ZE	1,58	0,94	7	a
	HZ	0,63	0,23	9	b
	RS	0,50	0,04	5	b
	BS	0,47	0,06	10	b

5.3 Hauptversuch Koblenz/Mosel und Iffezheim/Rhein

Während des Probenentnahmezeitraums August 2013 bis August 2014 lagen folgende Abflussverhältnisse vor:

Pegel Cochem/Mosel

mittlerer Abfluss bei 322 m ³ /s	(MQ	315 m ³ /s)
Niedrigwasserabfluss bei 92 m ³ /s	(MNQ	57 m ³ /s)
höchster Abfluss bei 1360 m ³ /s.	(MHQ	2090 m ³ /s)

Pegel Iffezheim/Rhein

mittlerer Abfluss bei 2104 m ³ /s	(MQ	1172 m ³ /s)
Niedrigwasserabfluss bei 686 m ³ /s	(MNQ	523 m ³ /s)
höchster Abfluss bei 3280 m ³ /s.	(MHQ	3498 m ³ /s)

(Angaben: WSV, bereitgestellt durch die BfG)

5.3.1 Ergebnisse unter Einbeziehung der Varianzanalyse

Statistisch erfolgte die Auswertung mittels teilhierarchischer dreifaktorieller Varianzanalyse (Tabellen 5.8, 5.12, 5.16) und ggf. mit LSD-Test (Voraussetzung siehe Kap. 4.3.3) (Tabellen 5.9, 5.10, 5.11, 5.13, 5.14, 5.15, 5.17, 5.18, 5.19, 5.21). Der LSD-Test zeigt anhand unterschiedlicher Buchstaben (a, b) signifikante Unterschiede hinsichtlich der gegenseitig geprüften Faktoren (Entnahmetechnik, Entnahmegesetz und Messstelle).

Für die Kenngröße HCB wird nur eine zweifaktorielle hierarchische Varianzanalyse durchgeführt (Tabelle 5.20), da die Konzentrationen in Schwebstoffen an der Mosel unterhalb der Bestimmungsgrenze (< LOD) liegen.

Physikalische und chemische Parameter

Aufgrund der Ergebnisse der Varianzanalysen hat die Messstelle (Faktor C) signifikanten Einfluss auf die Konzentrationen nahezu aller betrachteten Kenngrößen ($p < 0,05$, Tabellen 5.11, 5.15, 5.19). Messstellenspezifische Aspekte wie die Historie der Belastung im Gewässer und Einträge aus dem jeweiligen Flusseinzugsgebiet können als Gründe für diese Charakteristik genannt werden. PCB 101 stellt hier eine Ausnahme dar. Ursachen hierfür sind nicht bekannt.

Für die Kenngrößen Pb, Cr und Cd haben weder die Entnahmetechnik noch das Entnahmegesetz signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse (Tabellen 5.9, 5.10).

Für TOC, GP und Cu liefern die Entnahmegesetze (Faktor A) innerhalb der Entnahmetechnik vergleichbare Ergebnisse (keine signifikanten Unterschiede), die Entnahmetechnik übt jedoch auf diese Kenngrößen einen entscheidenden Einfluss aus (Faktor B(A), Tabelle 5.8). Wie schon im Vorversuch beobachtet, liefern die Integralsammler systematisch geringere Gehalte (Tabelle 5.9).

Für Cu kann anhand des nachgeordneten LSD-Tests mit Bonferroni-Korrektur gezeigt werden (Tabelle 5.10), dass die Gehalte von BiSam, Rohrsammler und Durchflussschnecke, sowie Hydrozyklon und Durchflussschnecke statistisch homogen sind. Gründe für ein derartiges Verhalten sind nicht bekannt.

Für Ni hat die Entnahmetechnik keinen Einfluss auf die Konzentrationen im gewonnenen Schwebstoff, wohl aber das Entnahmegerät (Faktor B(A)). Der LSD-Test zeigt, dass mit der Durchflusszentrifuge im Vergleich zum Hydrozyklon signifikant höhere Gehalte an Ni (51,4 mg/kg) gemessen werden (Tabelle 5.10). Die Lager der Durchlaufzentrifuge können als Kontaminationsquelle ausgeschlossen werden (siehe auch Ergebnisse aus dem Vorversuch). Der Anteil der Fraktion < 63 µm am Gesamtschwebstoff zeigt sich unabhängig von der Entnahmetechnik. Das Entnahmegerät hat jedoch Einfluss auf die Ergebnisse. Schwebstoffproben, mit der Zentrifuge entnommen, zeigen den höchsten Wert für die Anteile der Korngrößenfraktion < 63 µm am Gesamtschwebstoff (89,1 %).

Für die Ergebnisse der Kenngröße Zn hat sowohl die Entnahmetechnik (Faktor A) als auch das Entnahmegerät (Faktor B(A)) signifikanten Einfluss. Der LSD-Test (Tabelle 5.10) zeigt bei der Nutzung des Hydrozyklon ca. 35 mg/kg höhere Zn-Gehalte. Die anderen Sammelgeräte zeigen Konzentrationen in gleicher Größenordnung.

Die Ergebnisse der dreifaktoriellen teilhierarchischen Varianzanalyse bezogen auf PAK sind Tabelle 5.12 zu entnehmen. Für Fluoranthen (Flu), Benzo(b)fluoranthen (BbF), Benzo(k)-fluoranthen (BkF), Benzo(a)pyren (BaP), Benzo(ghi)perylene (BghiP), Indeno(1,2,3-cd)pyren (IcdP) und die Summe der 15 EPA-PAK (SumPAK, mit Ausnahme von Naphthalin) hat die Entnahmetechnik (Faktor A) signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse. Mit Ausnahme bei BghiP ($p = 0,053$) und IcdP ($p = 0,069$) spielt das Entnahmegerät (Faktor B(A)) für alle anderen PAK-Kenngrößen eine entscheidende Rolle. Tabelle 5.14 zeigt, dass der Hydrozyklon verglichen mit den anderen Sammelgeräten systematisch höhere PAK-Konzentrationen im Schwebstoff liefert.

Bei der Analyse der PCB hat die Entnahmetechnik signifikante Auswirkungen auf das Ergebnis. Innerhalb der Entnahmetechnik sind die Ergebnisse geräteunabhängig (Tabelle 5.17, 5.18). Für HCB werden überraschenderweise weder für die Entnahmetechnik noch für die Entnahmegeräte statistisch signifikante Einflüsse erkannt (Tabelle 5.21). Die Ursache hierfür liegt in der hohen Standardabweichung, die analytisch bedingt ist.

Tabelle 5.8: Ergebnistabellen der teilhierarchischen dreifaktoriellen Varianzanalyse.

Es sind Faktor A: Entnahmetechnik (Stichprobe, Sammelprobe), Faktor B(A): Entnahmegerät (Hydrozyklon, Durchflusszentrifuge, BiSam, Rohrsammler), Faktor C: Messstelle (Koblenz/Mosel, Iffezheim/Rhein) und die korrespondierenden Wechselwirkungsfaktoren. Angegeben sind die Summe der Abweichungsquadrat (SSQ), Freiheitsgrade (df), mittlere Abweichungsquadrat (σ^2) und Prüfwerte (F). Signifikanz ($p < 0,05$) ist mit * markiert.

Kenngröße	Q.d.V.	SS	df	σ^2	F	p
TOC	A	30,61	1	30,61	33,02	0,000*
	C	44,78	1	44,78	48,31	0,000*
	B(A)	5,70	2	2,85	3,07	0,051
	A × C	0,18	1	0,18	0,19	0,662
	B(A) × C	6,83	2	3,41	3,68	0,029*
	Residuen	92,70	100	0,93		
GP	A	1,22	1	1,22	26,83	0,000*
	C	17,18	1	17,18	376,89	0,000*
	B(A)	0,21	2	0,10	2,26	0,110
	A × C	0,03	1	0,03	0,65	0,423
	B(A) × C	0,49	2	0,24	5,35	0,006*
	Residuen	4,60	101	0,05		

Fortsetzung Tabelle 5.8

Kenngroße	Q.d.V.	SS	df	σ^2	F	p
Pb	A	5,44	1	5,44	0,07	0,793
	C	8829,75	1	8829,75	112,57	0,000*
	B(A)	130,10	2	65,05	0,83	0,439
	A × C	143,76	1	143,76	1,83	0,179
	B(A) × C	482,84	2	241,42	3,08	0,050
	Residuen	7922,40	101	78,44		
Zn	A	20845,17	1	20845,1	13,13	0,000*
	C	659709,87	1	659709,	415,53	0,000*
	B(A)	19002,25	2	9501,13	5,98	0,003*
	A × C	5420,25	1	5420,25	3,41	0,068
	B(A) × C	5082,78	2	2541,39	1,60	0,207
	Residuen	160349,49	101	1587,62		
Cu	A	1421,07	1	1421,07	17,20	0,000*
	C	11982,96	1	11982,9	145,02	0,000*
	B(A)	83,63	2	41,81	0,51	0,604
	A × C	138,39	1	138,39	1,67	0,199
	B(A) × C	73,33	2	36,67	0,44	0,643
	Residuen	8345,70	101	82,63		
Ni	A	25,24	1	25,24	1,00	0,319
	C	4774,58	1	4774,58	189,37	0,000*
	B(A)	404,87	2	202,43	8,03	0,001*
	A × C	101,10	1	101,10	4,01	0,048
	B(A) × C	54,24	2	27,12	1,08	0,345
	Residuen	2546,50	101	25,21		
Cr	A	544,54	1	544,54	2,12	0,149
	C	13400,31	1	13400,3	52,14	0,000*
	B(A)	655,11	2	327,55	1,27	0,284
	A × C	328,05	1	328,05	1,28	0,261
	B(A) × C	767,59	2	383,79	1,49	0,230
	Residuen	25959,97	101	257,03		
Cd	A	0,06	1	0,06	3,83	0,053
	C	0,30	1	0,30	18,83	0,000*
	B(A)	0,05	2	0,02	1,43	0,244
	A × C	0,00	1	0,00	0,22	0,640
	B(A) × C	0,02	2	0,01	0,60	0,551
	Residuen	1,63	101	0,02		
KGA < 63 µm	A	15,11	1	15,11	0,52	0,473
	C	138,13	1	138,13	4,74	0,032*
	B(A)	563,27	2	281,63	9,67	0,000*
	A × C	1,34	1	1,34	0,05	0,830
	B(A) × C	10,81	2	5,41	0,19	0,831
	Residuen	2942,82	101	29,14		

Tabelle 5.9: Paarweise Mittelwertsvergleiche mit dem LSD-Test für den Faktor A: Entnahmetechnik mit den beiden Stufen Stichprobe und Sammelprobe.

Es sind $\bar{x}$ Mittelwert, s Standardabweichung und n Stichprobenumfang. Stufen mit gleichem Buchstaben sind nicht signifikant verschieden.

Kenngroße	Entnahmetechnik	$\bar{x}$	s	n	M
TOC (%)	Stichprobe	5,61	1,45	53	a
	Sammelprobe	4,54	0,86	55	b
GP (g/kg)	Stichprobe	1,71	0,47	54	a
	Sammelprobe	1,50	0,44	55	b
Pb (mg/kg)	Sammelprobe	36,52	15,04	55	a
	Stichprobe	36,07	9,99	54	a
Zn (mg/kg)	Stichprobe	276,33	87,52	54	a
	Sammelprobe	248,67	90,63	55	b
Cu (mg/kg)	Stichprobe	59,78	14,10	54	a
	Sammelprobe	52,55	13,67	55	b
Ni (mg/kg)	Stichprobe	48,74	8,68	54	a
	Sammelprobe	47,77	8,48	55	a
Cr (mg/kg)	Stichprobe	51,57	21,90	54	a
	Sammelprobe	47,10	17,04	55	a
Cd (mg/kg)	Stichprobe	0,44	0,14	54	a
	Sammelprobe	0,40	0,13	55	a
KGA $< 63 \mu\text{m}$ (%)	Stichprobe	86,20	6,90	54	a
	Sammelprobe	85,46	4,58	55	a

Tabelle 5.10: Paarweise Mittelwertsvergleiche mit dem LSD-Test für den Faktor B(A): Entnahmegesetz.

Es bedeuten BS=BiSam, RS=Rohrsammler, ZE=Durchlaufzentrifuge und HZ=Hydrozyklon mit Filter. Es sind $\bar{x}$ Mittelwert, s Standardabweichung und n Stichprobenumfang. Stufen mit gleichem Buchstaben sind nicht signifikant verschieden.

Kenngroße	Gerät	$\bar{x}$	s	n	M
TOC (%)	HZ	5,91	1,47	27	a
	ZE	5,28	1,39	26	a
	BS	4,55	0,87	28	b
	RS	4,53	0,88	27	b
GP (g/kg)	ZE	1,77	0,54	27	a
	HZ	1,65	0,40	27	ab
	BS	1,51	0,45	28	b
	RS	1,50	0,45	27	b
Pb (mg/kg)	BS	38,13	19,09	28	a
	ZE	36,50	11,47	27	a
	HZ	35,64	8,46	27	a
	RS	34,84	9,26	27	a
Zn (mg/kg)	HZ	294,11	87,85	27	a
	ZE	258,55	85,10	27	b
	RS	253,24	89,20	27	b
	BS	244,26	93,41	28	b
Cu (mg/kg)	HZ	60,90	14,07	27	a
	ZE	58,66	14,31	27	ab
	RS	52,90	12,92	27	b
	BS	52,22	14,59	28	b
Ni (mg/kg)	ZE	51,43	9,32	27	a
	RS	48,12	7,54	27	ab
	BS	47,44	9,43	28	b
	HZ	46,04	7,18	27	b
Cr (mg/kg)	ZE	54,95	26,74	27	a
	HZ	48,20	15,48	27	a
	BS	48,13	18,40	28	a
	RS	46,04	15,79	27	a
Cd (mg/kg)	HZ	0,47	0,13	27	a
	ZE	0,42	0,14	27	a
	RS	0,41	0,15	27	a
	BS	0,38	0,11	28	a
KGA < 63 µm (%)	ZE	89,14	7,05	27	a
	RS	86,79	4,29	27	ab
	BS	84,17	4,56	28	b
	HZ	83,26	5,42	27	b

Tabelle 5.11: Paarweise Mittelwertsvergleiche mit dem LSD-Test für den Faktor C: Messstelle.
Es sind $\bar{x}$ Mittelwert, s Standardabweichung und n Stichprobenumfang. Stufen mit gleichem Buchstaben sind nicht signifikant verschieden.

Kenngroße	Entnahmestelle	$\bar{x}$	s	n	M
TOC (%)	Koblenz/Mosel	5,71	0,91	55	a
	Iffezheim/Rhein	4,39	1,30	53	b
GP (g/kg)	Koblenz/Mosel	2,00	0,23	55	a
	Iffezheim/Rhein	1,20	0,25	54	b
Pb (mg/kg)	Koblenz/Mosel	45,20	11,60	55	a
	Iffezheim/Rhein	27,22	5,21	54	b
Zn (mg/kg)	Koblenz/Mosel	339,81	39,80	55	a
	Iffezheim/Rhein	183,50	47,42	54	b
Cu (mg/kg)	Koblenz/Mosel	66,62	8,88	55	a
	Iffezheim/Rhein	45,45	10,27	54	b
Ni (mg/kg)	Koblenz/Mosel	54,82	5,67	55	a
	Iffezheim/Rhein	41,56	5,11	54	b
Cr (mg/kg)	Koblenz/Mosel	60,36	18,23	55	a
	Iffezheim/Rhein	38,07	13,85	54	b
Cd (mg/kg)	Koblenz/Mosel	0,47	0,10	55	a
	Iffezheim/Rhein	0,37	0,15	54	b
KGA $< 63 \mu\text{m}$ (%)	Koblenz/Mosel	86,95	6,33	55	a
	Iffezheim/Rhein	84,68	5,08	54	b

Tabelle 5.12: Ergebnistabellen der teilhierarchischen dreifaktoriellen Varianzanalyse.
Erläuterung siehe Tabelle 5.8. Signifikanz ($p < 0,05$) ist mit * markiert.

Kenngroße	Q.d.V.	SS	df	σ^2	F	p
Flu	A	0,43	1	0,43	12,69	0,001*
	C	3,48	1	3,48	101,55	0,000*
	B(A)	0,42	2	0,21	6,09	0,003*
	A $\times$ C	0,01	1	0,01	0,26	0,610
	B(A) $\times$ C	0,01	2	0,00	0,08	0,928
	Residuen	3,42	100	0,03		
BbF	A	0,25	1	0,25	12,39	0,001*
	C	3,08	1	3,08	152,82	0,000*
	B(A)	0,20	2	0,10	5,01	0,008*
	A $\times$ C	0,00	1	0,00	0,00	0,944
	B(A) $\times$ C	0,01	2	0,01	0,32	0,727
	Residuen	2,02	100	0,02		
BkF	A	0,03	1	0,03	14,19	0,000*
	C	0,36	1	0,36	176,24	0,000*
	B(A)	0,02	2	0,01	4,75	0,011*
	A $\times$ C	0,00	1	0,00	0,10	0,754
	B(A) $\times$ C	0,00	2	0,00	0,33	0,721
	Residuen	0,20	100	0,00		
BaP	A	0,10	1	0,10	13,80	0,000*
	C	1,19	1	1,19	165,84	0,000*
	B(A)	0,07	2	0,04	5,10	0,008*
	A $\times$ C	0,00	1	0,00	0,13	0,718
	B(A) $\times$ C	0,01	2	0,00	0,42	0,658
	Residuen	0,72	100	0,01		
BghiP	A	0,03	1	0,03	10,62	0,002*
	C	0,50	1	0,50	182,30	0,000*
	B(A)	0,02	2	0,01	3,03	0,053
	A $\times$ C	0,00	1	0,00	0,15	0,698
	B(A) $\times$ C	0,00	2	0,00	0,49	0,614
	Residuen	0,27	100	0,00		
IcdP	A	0,03	1	0,03	11,22	0,001*
	C	0,44	1	0,44	194,49	0,000*
	B(A)	0,01	2	0,01	2,74	0,069
	A $\times$ C	0,00	1	0,00	0,24	0,622
	B(A) $\times$ C	0,00	2	0,00	0,64	0,527
	Residuen	0,23	100	0,00		
SumPAK	A	12,73	1	12,73	13,77	0,000*
	C	131,23	1	131,23	141,95	0,000*
	B(A)	11,33	2	5,67	6,13	0,003*
	A $\times$ C	0,17	1	0,17	0,19	0,665
	B(A) $\times$ C	0,20	2	0,10	0,11	0,895
	Residuen	92,45	100	0,92		

Tabelle 5.13: Paarweise Mittelwertsvergleiche mit dem LSD-Test für den Faktor A: Entnahmetechnik mit den beiden Stufen Einzelprobe und Sammelprobe.

Es sind $\bar{x}$ Mittelwert, s Standardabweichung und n Stichprobenumfang. Stufen mit gleichem Buchstaben sind nicht signifikant verschieden.

Kenngroße	Entnahmetechnik	$\bar{x}$	s	n	M
Flu (mg/kg)	Stichprobe	0,55	0,31	53	a
	Sammelprobe	0,42	0,21	55	b
BbF (mg/kg)	Stichprobe	0,50	0,25	53	a
	Sammelprobe	0,41	0,20	55	b
BkF (mg/kg)	Stichprobe	0,16	0,08	53	a
	Sammelprobe	0,13	0,07	55	b
BaP (mg/kg)	Stichprobe	0,29	0,15	53	a
	Sammelprobe	0,23	0,12	55	b
BghiP (mg/kg)	Stichprobe	0,21	0,09	53	a
	Sammelprobe	0,18	0,08	55	b
IcdP (mg/kg)	Stichprobe	0,19	0,09	53	a
	Sammelprobe	0,16	0,08	55	b
SumPAK (mg/kg)	Stichprobe	3,26	1,69	53	a
	Sammelprobe	2,58	1,26	55	b

Tabelle 5.14: Paarweise Mittelwertsvergleiche mit dem LSD-Test für den Faktor B(A): Entnahmegesetz.

Es bedeuten BS=BiSam, RS=Rohrsammler, ZE=Durchlaufzentrifuge und HZ=Hydrozyklon mit Filter. Es sind $\bar{x}$ Mittelwert, s Standardabweichung und n Stichprobenumfang. Stufen mit gleichem Buchstaben sind nicht signifikant verschieden.

Kenngroße	Gerät	$\bar{x}$	s	n	M
Flu (mg/kg)	HZ	0,63	0,34	27	a
	ZE	0,46	0,25	26	b
	RS	0,43	0,21	27	b
	BS	0,42	0,21	28	b
BbF (mg/kg)	HZ	0,56	0,26	27	a
	ZE	0,44	0,22	26	b
	RS	0,41	0,19	27	b
	BS	0,40	0,21	28	b
BkF (mg/kg)	HZ	0,18	0,09	27	a
	ZE	0,14	0,07	26	b
	RS	0,13	0,06	27	b
	BS	0,13	0,07	28	b
BaP (mg/kg)	HZ	0,33	0,16	27	a
	ZE	0,26	0,14	26	b
	RS	0,23	0,12	27	b
	BS	0,23	0,12	28	b
BghiP (mg/kg)	HZ	0,22	0,09	27	a
	ZE	0,19	0,09	26	ab
	RS	0,18	0,08	27	b
	BS	0,17	0,08	28	b
lcdP (mg/kg)	HZ	0,20	0,08	27	a
	ZE	0,17	0,09	26	ab
	RS	0,16	0,08	27	b
	BS	0,16	0,08	28	b
SumPAK(mg/kg)	HZ	3,69	1,84	27	a
	ZE	2,82	1,43	26	b
	RS	2,60	1,26	27	b
	BS	2,55	1,29	28	b

Tabelle 5.15: Paarweise Mittelwertsvergleiche mit dem LSD-Test für den Faktor C: Messstelle.
Es sind $\bar{x}$ Mittelwert, s Standardabweichung und n Stichprobenumfang. Stufen mit gleichem Buchstaben sind nicht signifikant verschieden.

Kenngroße	Entnahmestelle	$\bar{x}$	s	n	M
Flu (mg/kg)	Koblenz/Mosel	0,66	0,23	55	a
	Iffezheim/Rhein	0,30	0,16	53	b
BbF (mg/kg)	Koblenz/Mosel	0,62	0,17	55	a
	Iffezheim/Rhein	0,28	0,13	53	b
BkF (mg/kg)	Koblenz/Mosel	0,20	0,05	55	a
	Iffezheim/Rhein	0,08	0,04	53	b
BaP (mg/kg)	Koblenz/Mosel	0,37	0,10	55	a
	Iffezheim/Rhein	0,15	0,08	53	b
BghiP (mg/kg)	Koblenz/Mosel	0,26	0,06	55	a
	Iffezheim/Rhein	0,12	0,04	53	b
IcdP (mg/kg)	Koblenz/Mosel	0,24	0,06	55	a
	Iffezheim/Rhein	0,11	0,04	53	b
SumPAK (mg/kg)	Koblenz/Mosel	4,01	1,20	55	a
	Iffezheim/Rhein	1,78	0,84	53	b

Tabelle 5.16: Ergebnistabellen der teilhierarchischen dreifaktoriellen Varianzanalyse.

Es sind Faktor A: Entnahmetechnik (Einzelprobe, Sammelprobe), Faktor B(A): Entnahmegesetz (Hydrozyklon, Durchflusszentrifuge, BiSam, Rohrsammler), Faktor C: Messstelle (Koblenz/Mosel, Iffezheim/Rhein) und die korrespondierenden Wechselwirkungsfaktoren. Angegeben sind die Summe der Abweichungsquadrate (SSQ), Freiheitsgrade (df), mittlere Abweichungsquadrate (σ^2) und Prüfwerte (F). Signifikanz ($p < 0,05$) ist mit * markiert.

Kenngroße	Q.d.V.	SS	df	σ^2	F	p
PCB101	A	6,01	1	6,01	13,52	0,000*
	C	0,65	1	0,65	1,45	0,231
	B(A)	0,30	2	0,15	0,34	0,711
	A × C	0,55	1	0,55	1,23	0,271
	B(A) × C	0,01	2	0,01	0,01	0,987
	Residuen	43,13	97	0,44		
PCB138	A	23,74	1	23,74	19,43	0,000*
	C	56,70	1	56,70	46,41	0,000*
	B(A)	0,04	2	0,02	0,02	0,985
	A × C	1,15	1	1,15	0,94	0,334
	B(A) × C	0,02	2	0,01	0,01	0,991
	Residuen	120,95	99	1,22		
PCB153	A	46,14	1	46,14	19,70	0,000*
	C	111,76	1	111,76	47,70	0,000*
	B(A)	6,63	2	3,31	1,41	0,248
	A × C	0,11	1	0,11	0,05	0,830
	B(A) × C	0,88	2	0,44	0,19	0,829
	Residuen	231,95	99	2,34		
PCB180	A	5,34	1	5,34	8,68	0,004*
	C	66,34	1	66,34	107,89	0,000*
	B(A)	0,29	2	0,14	0,23	0,793
	A × C	0,63	1	0,63	1,03	0,312
	B(A) × C	0,70	2	0,35	0,57	0,568
	Residuen	57,79	94	0,61		

Tabelle 5.17: Paarweise Mittelwertsvergleiche mit dem LSD-Test für den Faktor A: Entnahmetechnik mit den beiden Stufen Einzelprobe und Sammelprobe.

Es sind $\bar{x}$ Mittelwert, s Standardabweichung und n Stichprobenumfang. Stufen mit gleichem Buchstaben sind nicht signifikant verschieden.

Kenngroße	Entnahmetechnik	$\bar{x}$	s	n	M
PCB101 (µg/kg)	Stichprobe	2,51	0,69	51	a
	Sammelprobe	2,03	0,62	54	b
PCB138 (µg/kg)	Stichprobe	4,79	1,31	52	a
	Sammelprobe	3,85	1,30	55	b
PCB153 (µg/kg)	Stichprobe	5,87	2,05	52	a
	Sammelprobe	4,56	1,60	55	b
PCB180 (µg/kg)	Stichprobe	3,22	1,10	48	a
	Sammelprobe	2,76	1,14	54	b

Tabelle 5.18: Paarweise Mittelwertsvergleiche mit dem LSD-Test für den Faktor B(A): Entnahmegerät.

Es bedeuten BS=BiSam, RS=Rohrsammler, ZE=Durchlaufzentrifuge und HZ=Hydrozyklon mit Filter. Es sind $\bar{x}$ Mittelwert, s Standardabweichung und n Stichprobenumfang. Stufen mit gleichem Buchstaben sind nicht signifikant verschieden.

Kenngroße	Gerät	$\bar{x}$	s	n	M
PCB101 (µg/kg)	HZ	2,58	0,73	26	a
	ZE	2,43	0,66	25	ab
	RS	2,04	0,58	27	b
	BS	2,02	0,67	27	b
PCB138 (µg/kg)	HZ	4,82	1,31	27	a
	ZE	4,77	1,34	25	a
	BS	3,86	1,30	28	b
	RS	3,85	1,32	27	b
PCB153 (µg/kg)	HZ	6,21	2,41	27	a
	ZE	5,50	1,53	25	ab
	BS	4,56	1,60	28	b
	RS	4,55	1,63	27	b
PCB180 (µg/kg)	HZ	3,29	1,22	25	a
	ZE	3,14	0,98	23	a
	BS	2,81	1,09	28	a
	RS	2,71	1,21	26	a

Tabelle 5.19: Paarweise Mittelwertsvergleiche mit dem LSD-Test für den Faktor C: Messstelle.
Es sind $\bar{x}$ Mittelwert, s Standardabweichung und n Stichprobenumfang. Stufen mit gleichem Buchstaben sind nicht signifikant verschieden.

Kenngroße	Entnahmestelle	$\bar{x}$	s	n	M
PCB101 (µg/kg)	Koblenz/Mosel	2,35	0,54	52	a
	Iffezheim/Rhein	2,18	0,82	53	a
PCB138 (µg/kg)	Koblenz/Mosel	5,04	1,10	54	a
	Iffezheim/Rhein	3,56	1,24	53	b
PCB153 (µg/kg)	Koblenz/Mosel	6,23	1,77	54	a
	Iffezheim/Rhein	4,15	1,49	53	b
PCB180 (µg/kg)	Koblenz/Mosel	3,79	0,88	51	a
	Iffezheim/Rhein	2,16	0,70	51	b

Tabelle 5.20: Ergebnistabellen der teilhierarchischen zweifaktoriellen Varianzanalyse zum Hauptversuch an der Messstelle Iffezheim/Rhein.

Es sind Faktor A: Entnahmetechnik (Stichprobe, Sammelprobe) und Faktor B(A): Entnahmeges-
rät (Hydrozyklon, Durchflusszentrifuge, BiSam, Rohrsammler). Angegeben sind die Summe der
Abweichungsquadrate (SSQ), Freiheitsgrade (df), mittlere Abweichungsquadrate (σ^2) und Prüf-
werte (F).

Kenngroße	Q.d.V.	SS	df	σ^2	F	p
HCB	A	1	1460	1460,3	2,005	0,163
	B(A)	2	3172	1585,9	2,177	0,124
	Residuen	49	35693	728,4		

**Tabelle 5.21: Paarweise Mittelwertsvergleiche mit dem LSD-Test für den Faktor B(A): Ent-
nahmegesrät.**

Es bedeuten BS=BiSam, RS=Rohrsammler, ZE=Durchlaufzentrifuge und HZ=Hydrozyklon mit
Filter. Es sind $\bar{x}$ Mittelwert, s Standardabweichung und n Stichprobenumfang. Stufen mit glei-
chem Buchstaben sind nicht signifikant verschieden.

Kenngroße	Gerät	$\bar{x}$	s	n	M
HCB (µg/kg)	BS	41,71586	45,95955	14	a
	HZ	18,34185	11,65834	13	a
	ZE	23,56025	19,19045	12	a
	RS	21,00757	14,00867	14	a

5.3.2 Einfluss der Entnahmegerate auf die Bewertung der Schwebstoffgüte nach IKS

Neben der Vergleichbarkeit von Ergebnissen (statistisch abgesichert), der Robustheit des Verfahrens und der Repräsentanz der Ergebnisse wird die Praxistauglichkeit der Entnahmetechnik/Entnahmegerate im Hinblick auf die Anwendung der Schwebstoffgütebewertung betrachtet. Selbst bei vergleichbaren Ergebnissen aus unterschiedlichen Entnahmeverfahren kann durch den analytischen Fehler im Ergebnis eine Über- bzw. Unterschreitung von Grenzwerten zu einer unterschiedlichen Bewertung der Schwebstoffgüte führen.

An der Messstelle Koblenz/Mosel resultieren für alle Sammlertypen für nahezu alle Kenngrößen einheitliche Ergebnisklassen bei der Einstufung der Schwebstoffgüte im Klassifizierungssystem der IKS (siehe Kapitel 4.4) (Tabelle 5.22). Voneinander abweichende Klassifizierungen resultieren für die Ergebnisse für Pb (Tabelle 5.22 und Abbildung 5.2). Ursache für die Einstufung in Klasse 2 ist der 90%-Perzentilwert von 70,0 mg/kg, der durch den hohen Messwert von 108,0 mg/kg im Zeitraum 10.06.-17.07.2014 im BiSam bedingt ist (vgl. Anhang H). Alle anderen Sammelgeräte liefern vergleichbare Ergebnisse.

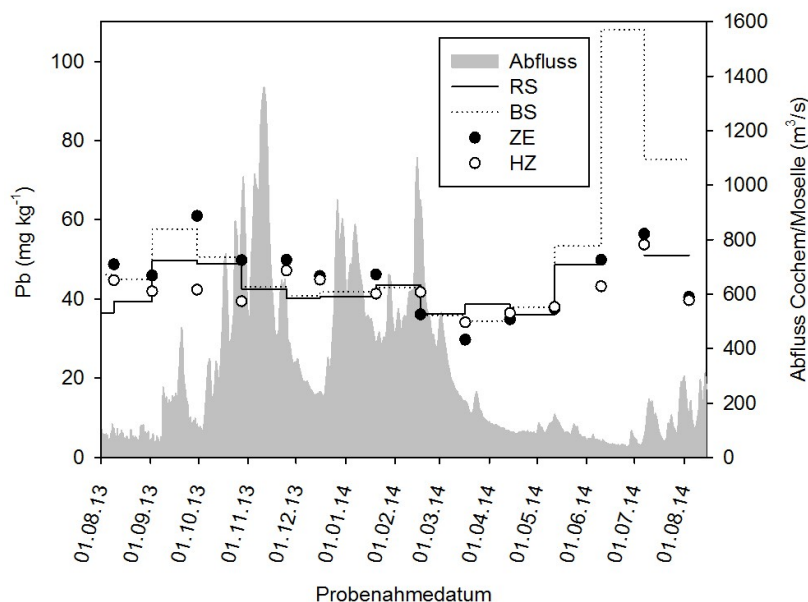


Abbildung 5.2: Gehalte an Pb in Schwebstoffen an der Messstelle Koblenz/Mosel. Die Expositionszeit der Integralsammler ist durch Stufendiagramme, der Zeitpunkt der Probenahme der Stichproben durch Punktdiagramme dargestellt.

Für PCB 153 resultiert aus den Konzentrationen am Schwebstoff gesammelt mit integrativen Sammlern sowie mit der Durchflusszentrifuge Klasse 2. Die Schwebstoffqualität bestimmt an Schwebstoffen aus dem Hydrozyklon ergibt dagegen Klasse 1.

An der Messstelle Iffezheim/Rhein resultiert für die Schwebstoffgüte nach der IKS-Klassifizierung unabhängig vom Entnahmeverfahren für die Parameter Zn, Cu, Ni, PCB 153 die gleiche Klassenzuordnung (Klasse 2) bzw. für Pb die Klasse 3. Unterschiedliche Zuordnungen erhält man abhängig vom Entnahmeverfahren für die Parameter Cd und Benzo(a)pyren (BaP) einerseits und Cr andererseits.

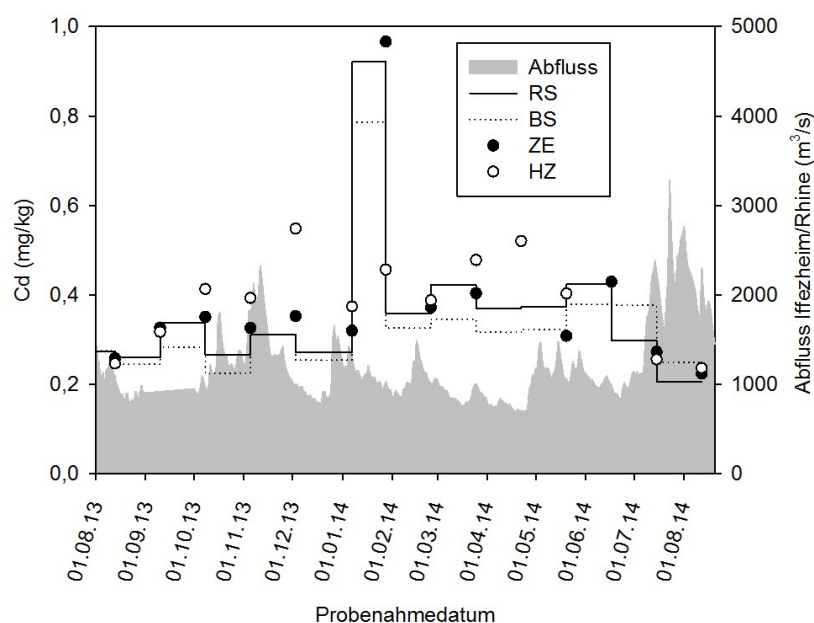


Abbildung 5.3: Gehalte an Cd in Schwebstoffen an der Messstelle Iffezheim/Rhein. Die Expositionszeit der Integralsammler ist durch Stufendiagramme, der Zeitpunkt der Probenahme der Stichproben durch Punktdiagramme dargestellt.

Während die Schwebstoffe, gesammelt mit dem Hydrozyklon für Cd (Tabelle 5.22, Abbildung 5.3) und BaP die schlechtere Einstufung in Klasse 2 zeigen (alternative Sammelverfahren ergeben Klasse 3), liefert der BiSam im Falle des Parameters Cr die bessere Klasseneinteilung (Klasse 3). Eine Systematik lässt sich nicht erkennen.

Die unterschiedlichen Zuordnungen zu Güteklassen ist nicht dem Entnahmeverfahren oder dem Entnahmegesetz, sondern der jeweiligen „Grenzkonzentration“ der Klassifizierungsstufen geschuldet. So liegen die 90 %-Perzentile für Pb am Standort Koblenz/Mosel des Rohrsammlers mit 49,5 mg/kg und des Hydrozyklons mit 46,5 mg/kg nur knapp unter der Klassengrenze für 50 mg/kg (Tabelle 5.22, Abbildung 5.2). Die Standardabweichung dieser Analysen von 11,6 mg/kg sind dabei nur bedingt auf die chemische Analyse zurückzuführen (Tabelle D.2). Als weiteres Beispiel ist Cd an der Messstelle Iffezheim/Rhein zu nennen. Für eine Klassifizierung des Schwebstoffes, der mit dem Hydrozyklon genommen wurde, in Klasse 3 liegt das 90%-Perzentil nur 0,01 mg/kg über der Klassengrenze von 0,5 mg/kg (Tabelle 5.22, Abbildung 5.3). Dabei hat die Varianzanalyse in Kapitel 5.3.1 für beide Parameter bereits gezeigt, dass das Entnahmegesetz keinen Einfluss auf den Gehalt hat.

Tabelle 5.22: Eingruppierung der Schwebstoffgüte an den Messstellen Koblenz/Mosel und Iffezheim/Rhein gemäß IKSr.

Kenngroße	ZV	Ge- rät	90%-Perz. Koblenz/ Mosel	Klasse Koblenz/ Mosel	90%-Perz. Iffezheim/ Rhein	Klasse Iffezheim/ Rhein	Referenz- bereich
Pb (mg/kg)	100	BS	70	2	31	3	50 < x < 200
		TS	50	3	35	3	x < 50
		ZE	55	2	33	3	50 < x < 200
		HZ	47	3	35	3	x < 50
Zn (mg/kg)	200	BS	361	2	173	2	
		TS	399	2	201	2	
		ZE	355	2	206	2	
		HZ	388	2	304	2	
Cu (mg/kg)	50	BS	74	2	45	2	
		TS	75	2	49	2	
		ZE	78	2	57	2	
		HZ	78	2	67	2	
Ni (mg/kg)	50	BS	61	2	42	2	
		TS	59	2	45	2	
		ZE	64	2	51	2	
		HZ	55	2	46	2	
Cr (mg/kg)	100	BS	73	2	45	3	< 50
		TS	78	2	51	2	50 < x < 200
		ZE	87	2	63	2	50 < x < 200
		HZ	76	2	59	2	50 < x < 200
Cd (mg/kg)	1,0	BS	0,50	2	0,38	3	< 0,5
		TS	0,57	2	0,42	3	< 0,5
		ZE	0,57	2	0,43	3	< 0,5
		HZ	0,69	2	0,51	2	0,5 < x < 2,0
BaP (mg/kg)	0,40	BS	0,45	2	0,18	3	< 0,2
		TS	0,41	2	0,16	3	< 0,2
		ZE	0,41	2	0,18	3	< 0,2
		HZ	0,62	2	0,29	2	0,2 < x < 0,8
PCB 153 (µg/kg)	4,0	BS	6,5	2	5,2	2	2,0 < x < 8,0
		TS	7,2	2	4,7	2	2,0 < x < 8,0
		ZE	7,5	2	5,8	2	2,0 < x < 8,0
		HZ	9,8	1	7,1	2	x > 8,0

6 Fazit und Hinweise für die Praxis

6.1 Praktikabilität

a) Integralsammler

Der Arbeitsaufwand zur Installation der beiden integrativen Sammler ist vergleichbar. Darüber hinaus kann der Rohrsammler direkt mit Hilfe von Stangen, die in das Gewässerbett eingeschlagen werden, installiert werden. Der Zeitaufwand im Labor zur Zentrifugation des Wasser-Schwebstoff-Gemisches ist im Fall der Anwendung des Rohrsammlers höher. Es müssen 8 L Wasser-Schwebstoff-Gemisch, im Vergleich zu 2 L Probenmenge (BiSam) zentrifugiert werden.

b) Stichprobensammler

Der Zeitaufwand zur Probenahme mit dem Hydrozyklon im Gelände ist deutlich geringer als mit der Durchflusszentrifuge, da der Hydrozyklon mit einem Durchfluss von 4800-6000 L/h betrieben wird, die Durchflusszentrifuge dagegen nur mit 450 L/h (Z41) bis 950 L/h (Z61). Nachteilig ist jedoch das hohe Probenvolumen von ca. 15 L, das bei der Gewinnung der Schwebstoffe mit dem Hydrozyklon anfällt und im Labor zentrifugiert werden muss. Die Probe aus der Durchflusszentrifuge hingegen kann sofort für die Gefriertrocknung vorbereitet werden.

6.2 Arbeitstechnik/Arbeitssicherheit

Bei den Entnahmegeräten zur Gewinnung von Stichproben ist der Hydrozyklon ein mobil einsetzbares System, das weder einen direkten Zugang zum Gewässer mit einem Fahrzeug, noch eine exakt horizontale Ausrichtung während des Betriebs erfordert. Er besticht durch seine Bedienungsfreundlichkeit, da nur eine allgemeine arbeitstechnische Einweisung, kein BE-Führerschein und kein Starkstrom erforderlich sind.

6.3 Vergleichbarkeit

Die statistische Analyse der physikalischen und chemischen Parameter hat gezeigt, dass die beiden Stichprobenentnahmegeräte nur bedingt vergleichbare Ergebnisse zeigen, da der Hydrozyklon u.a. für die Betrachtung organischer Schadstoffe systematisch höhere Konzentrationswerte liefert. Der Rohrsammler und der BfG-Binnensammler hingegen liefern über alle Parameter hinweg vergleichbare Ergebnisse und sind somit gleichwertig einsetzbar. Im Vergleich zum Referenzsystem Durchflusszentrifuge sind die Gehalte von TOC, GP, Ni und KGA < 63 µm in den integrativen Sammlern signifikant niedriger.

6.4 Klassifizierung

An der Mosel resultieren nur bei der Kenngröße Pb bei BiSam und Durchflusszentrifuge (Klasse 2) einerseits und Rohrsammler und Hydrozyklon (Klasse 3) andererseits unterschiedliche Güteklassen. Am Rhein wird Cr unter Verwendung des Rohrsammlers, der Durchflusszentrifuge und des Hydrozyklons nach Klasse 2, unter Verwendung des BiSam nach Klasse 3 eingestuft. Für Cd und BaP resultiert Klasse 3 bei Verwendung des Rohrsammlers, BiSam oder der Durchflusszentrifuge, und Klasse 2, nutzt man den Hydrozyklon.

6.5 Kosten

Der **BiSam** kostet bei Neuanschaffung 2500 €. Der **Rohrsammler** ist in einer einfachen Version (Ht-Rohr, Hochtemperaturrohr aus Polypropylen) für ca. 80 € einsatzfähig. Zur Vermeidung von Kontaminierung des Sammelgutes bzw. Vermeidung von Verlusten von organischen Schadstoffen aus dem Sammelgut durch Sorption an der Wandung können auch Rohre aus Teflon (Preis ca. 200 €) oder Edelstahl zum Einsatz kommen. Letztere erhöhen jedoch das Gewicht. Der **Hydrozyklon** inklusive Pumpsystem und Zuleitungsschläuchen liegt bei Kosten von ca. 1500 €, die **Durchflusszentrifuge** Z61 bei ca. 50 000 €.

6.6 Einsatzbereiche

Der Rohrsammler kann, statt frei schwimmend, fest an Brücken o.ä. installiert werden. Eine Befestigung mehrerer Sammelrohre in unterschiedlichen Höhen (bei mittlerem Wasserstand auch über der Wasseroberfläche) kann im Falle von Hochwasser zu einer dynamischen Beprobung der Welle genutzt werden (ansteigendes Hochwasser). Der Einsatz des BiSam eignet sich hierfür nicht. Der Hydrozyklon kann, ähnlich wie automatische Probennehmer, zu jeder Zeit fern- oder zeitgesteuert eine Probe über ein bis zwei Stunden nehmen (Sicherheitsauflagen verhindern einen derartigen Einsatz der Durchflusszentrifuge). Das Probengut und die Filterkartusche müssen jedoch von Hand ausgetauscht werden. Darüber hinaus können aufgrund des Zeitbedarfs im Gelände aufwendige Beprobungen wie z.B. die Aufnahme von Querprofilen bei ausreichender Schwebstoffführung auch an einem Tag durchgeführt werden (PARRHYSIUS 2015).

Danksagung

Das Projekt „Vergleich neuartiger Geräte zur Schwebstoffgewinnung für das chemische Gewässermonitoring - SCHWEBSAM“ wurde finanziert durch das Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur (BMVI). Wir danken der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW), dem Wasser- und Schifffahrtsamt (WSA) Freiburg und dem Ruderverein Treviris in Trier für die Unterstützung des Projektes.

Literaturverzeichnis

- Anonymus (2009): Gemeinsame Übergangsbestimmungen zum Umgang mit Baggergut in den Küstengewässern (GÜBAK) zwischen der Bundesrepublik Deutschland und den fünf Küstenländern, August 2009, 39 S.
- BACKHAUS, K., ERICHSON, B., PLINKE, W., & WEIBER, R. (2011): Multivariate Analysemethoden, volume 13. Auflage. Springer, Heidelberg.
- BAIN, J. & MORGAN, D. (1982): Laboratory separation of clays by hydrocycloning. Clay Minerals, 18, 33–47.
- BfG (2000): Handlungsanweisung für den Umgang mit Baggergut im Binnenland (HABAB-WSV). 2. Überarbeitete Fassung. Erstellt im Auftrag des BMVBW. Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, BfG-1251
- BORTZ, J. & SCHUSTER, C. (2010): Statistik für Human- und Sozialwissenschaftler, 7. Auflage. Springer, Heidelberg.
- BREITUNG, V. (1997): Probenahme mit einer Durchlaufzentrifuge zur Gewinnung von Schwebstoffen für die Schadstoffanalyse aus fließenden Gewässern. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen, 41, 113–117.
- BUSCH, D., FURTMANN, K., SCHNEIDERWIND, A., ZYUZINA, I., REUPERT, R., & SIELEX, K. (2007): Einfluss von Probenahme und Probenvorbereitung auf die Ergebnisse bei der Bestimmung ausgewählter prioritärer Stoffe nach der Wasserrahmenrichtlinie: Forschungsbericht 204 22 213, volume 000982 of Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Forschungsbericht . Dessau: Umweltbundesamt.
- Deutsche Kommission zur Reinhaltung des Rheins (DK): c/o Gütestelle Rhein;
<http://www.dk-rhein.de>
- DVWK (1999): Methoden zur Erkundung, Untersuchung und Bewertung von Sedimentablagerungen und Schwebstoffen in Gewässern. In DVWK Schriften 128. Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser, Bonn.
- EC (2009): Guidance on surface water chemical monitoring under the water framework directive. Technical report. 2009 – 025, Luxembourg.
- EU (2010): On chemical monitoring of sediment and biota under the water framework directive. Technical report. 2010 – 041, Luxembourg.
- GAUTAM, P., CARSELLA, J. S., & KINNEY, C. A. (2014): Presence and transport of the antimicrobials triclocarban and triclosan in a wastewater-dominated stream and freshwater environment. Water Research, 48(0), 247–256.

- Hafentechnische Gesellschaft (2006): Verwertung von feinkörnigem Baggergut im Bereich der deutschen Küste, Fachbericht des Fachausschusses. Zugriff am 28.11.2014, <http://www.htg-baggergut.de/Downloads/HTG>
- HEININGER, P., SCHILD, R., DE BEER, K., PLANAS, C., ROOSE, P. & SORTKJAER, O. (2002): Ermittlung der gewässerseitigen Einträge von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) in die Nordsee auf Basis einer harmonisierten Methodik (internationales Pilotprojekt), Forschungsbericht 299 22 286. In Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Umweltbundesamt.
- IKSR (2009): Sedimentmanagementplan Rhein. Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, Bericht Nr. 175, Koblenz
- KIFF, P. (1977): Evaluation of a hydrocyclone for on-site sediment separation. *Journal of Sedimentary Research*, 47(3), 1365–1374.
- KURTENBACH, A., GALLÉ, T., BIERL, R., SCHORER, M., EISOLD, B., & SYMADER, W. (2010): Kohäsive Feinpartikel in fluvialen Systemen - einige Gedanken zu den Erkenntnissen und Forschungsdefiziten. *Umweltwissenschaften und Schadstoffforschung*, 22, 631–645.
- LAWA (1999): Fließgewässer der Bundesrepublik Deutschland, Schwebstoffuntersuchungen. Bestandsaufnahme Stand 1996. Empfehlungen. Berlin: Bund/Länder- Arbeitsgemeinschaft Wasser.
- MARTINEZ, E., GROS, M., LACORTE, S., & BARCELÓ, D. (2004): Simplified procedures for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediments and mussels. *Journal of Chromatography A*, 1047(2), 181–188.
- MARTÍNEZ-CARRERAS, N., KREIN, A., GALLART, F., IFFLY, J. F., PFISTER, L., HOFFMANN, L., & OWENS, N. (2010a): Assessment of different colour parameters for discriminating potential suspended sediment sources and provenance: A multi-scale study in luxembourg. *Geomorphology*, 118(1–2), 118–129.
- MARTÍNEZ-CARRERAS, N., KREIN, A., UDELHOVEN, T., GALLART, F., IFFLY, J., HOFFMANN, L., PFISTER, L., & WALLING, D. (2010b): A rapid spectral-reflectance-based fingerprinting approach for documenting suspended sediment sources during storm runoff events. *Journal of Soils and Sediments*, 10(3), 400–413.
- MARTTILA, H. & KLØVE, B. (2014): Spatial and temporal variation in particle size and particulate organic matter content in suspended particulate matter from peatland-dominated catchments in Finland. *Hydrological Processes* 29 (6) 1069–1079.
- MICHELSSEN, H. (2008): Jahresbericht des Sediment- und Schwebstoffuntersuchungen 2007/2008. Technical report, Landesamt für Natur und Umwelt des Landes Schleswig-Holstein.
- PARRHYSIUS, P. (2015): Assessing the variability of particle-bound organic pollutants in riverine cross-sections using a novel sampling device. Master Thesis, Universität Trier (in Vorbereitung).

- PERKS, M. T., WARBURTON, J., & BRACKEN, L. (2014): Critical assessment and validation of a time-integrating fluvial suspended sediment sampler. *Hydrological Processes*, 28(17), 4795–4807.
- PHILLIPS, J.M., RUSSELL, M.A., WALLING, D.E. (2000): Time-integrated sampling of fluvial suspended sediment: a simple methodology for small catchments. *Hydrological Processes* 14 (14), 2589-2602
- POHLERT, T., HILLEBRAND, G., BREITUNG, V. (2011): Effects of sampling techniques on physical parameters and concentrations of selected persistent organic pollutants in suspended matter. *Journal of Environmental Monitoring* 13(6), 1579–1588.
- REINEMANN, L., SCHEMMER, H. (1994): Neuartige Schwebstoffsammler zur Gewinnung von Schwebstoffen aus fließenden Gewässern. *Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen*, 38, 22–25.
- SCHUBERT, B., HEININGER, P., KELLER, M., RICKING, M., CLAUS, E. (2012): Monitoring of contaminants in suspended particulate matter as an alternative to sediments. *Trends in analytical chemistry* Vol. 36, 58-70.
- SCHULZE, T., RICKING, M., WINKLER, A., & PEKDEGER, A. (2005): Richtlinie zur Probenahme und Probenbearbeitung - Schwebstoff (Entwurf). *Verfahrensrichtlinien für Probenahme, Transport, Lagerung und chemische Charakterisierung von Umwelt- und Humanorganproben (Umweltprobenbank des Bundes)*; Umweltbundesamt; Berlin; 12 pp.
- SMITH, T. B. & OWENS, P. N. (2014): Flume- and field-based evaluation of a time-integrated suspended sediment sampler for the analysis of sediment properties. *Earth Surf. Process Landforms*, 39 (9) 1197-1207.
- STATISTICS, I. S. (2014): POST HOC TESTS.
- STEVENS (1999): POST HOC TESTS IN ANOVA.
<http://pages.uoregon.edu/stevensj/posthoc.pdf>. US-EPA (1994). Remediation guidance document. In: *Assessment and Remediation of Contaminated Sediments Program - Guidance Document 905-B94-003*. US Environmental Protection Agency.
- US-EPA (1994): Remediation guidance document. In *Assessment and Remediation of Contaminated Sediments Program - Guidance Document 905-B94-003*. US Environmental Protection Agency.
- Waterco (2012): *Multicyclone Centrifugal Pre-Filtration - Installation and Operation Manual*. Accessed 28 November 2014, www.waterco.com.
- Waterco (2014): *Waterco - Filters*. Accessed 28 November 2014, www.waterco.com.

Anhang A

Einbindung des Projektes in die Hochschullehre und Vernetzung in der Wissenschaft

Tabelle A.1: Einbindung des Projektes in die Hochschullehre und Vernetzung in der Wissenschaft

Art der Einbindung	Thema
Field Project	Fingerprints of suspended matter in a small stream and its tributaries using the tube sampler system
Wissenschaftliche Projektstudie	Feinsedimente in Fließgewässern und Darstellung quantitativer Erfassungsmethoden
Wissenschaftliche Projektstudie	Einsatz von modifizierten Rohrsammlern in kleinen Gewässern zur Beprobung von Hochwasserwellen
Bachelorarbeit	Feinsedimenttransport in der Ruwer
Bachelorarbeit	Effizienzprüfung von Phillipssammlern in kleinen Gewässern zur Beprobung von Hochwasserwellen
Masterarbeit	Assessing the variability of particle-bound organic pollutants in riverine cross-sections using a novel sampling device
ergänzendes Projekt	Vergleich von Schwebstoffsammelverfahren an der Mosel (M. Ricking (FU Berlin ¹), M. Recker (FU ¹ und UPB Berlin))

¹Institut für Geologische Wissenschaften

Anhang B

Bauanleitung Integrativer Sammler: modifizierter Rohrsammler

Zum Bau des integrativen Sammlers werden die angegebenen Maße von 1 m Länge, 10 cm Innendurchmesser (PHILLIPS et al. 2000) verwendet, mit Einstromöffnungen von 10 mm und Ausstromöffnungen von 4 mm (Abbildung B.1). Größere Maße werden nicht getestet, da die Handhabung bei noch größeren Längen und größerem Volumen und damit höherem Gewicht ungleich schwieriger wird. Löcher mit 4 mm Durchmesser werden an der Oberseite des Sammlers gebohrt, damit sich dieser beim Einsetzen in das Gewässer einfacher füllt. Weitere Größen des Sammlers (0,75 m Länge bei 7,5 cm Innendurchmesser; 0,5 m Länge bei 5 cm Innendurchmesser) werden im Rahmen studentischer Projekte in kleineren und mittleren Gewässern eingesetzt (siehe Kapitel A).

Bei der Leerung des Sammlers muss darauf geachtet werden, dass der Sammler möglichst waagrecht aus dem Gewässer entnommen wird, um die Schwebstoffverluste durch herauslaufendes Wasser zu minimieren. Pro Probenahme ergeben sich ca. 8-9 L Schwebstoff-Wasser-Gemisch (Inhalt des Sammlers zuzüglich Wasser zum Durchspülen), welches im Labor zentrifugiert werden muss.

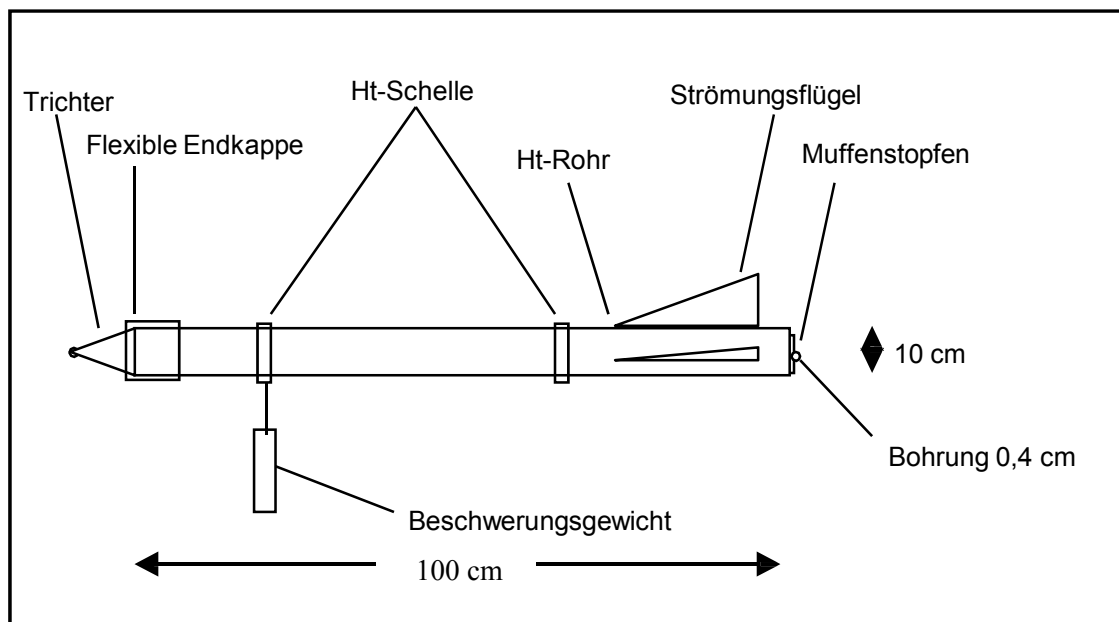
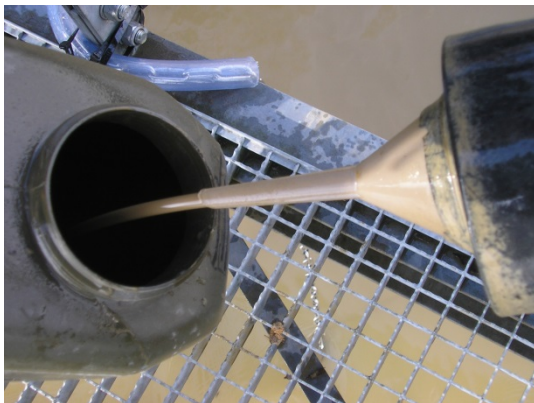


Abbildung B.1: Aufbau des modifizierten Rohrsammlers



(a) Rohrsammler (Quelle: M. Recker)



(b) Schwebstoffangereichertes Wasser des
Rohrsammlers (Quelle: M. Recker)



(c) Rohrsammler und BiSam
(Quelle: S. Keßler)

Abbildung B.2: Fotografien des Rohrsammlers während und vor der Probenahme

Anhang C

Bauanleitung Hydrozyklon

C.1 Inbetriebnahme des Hydrozyklons

Hydrozyklone der Fa. Waterco: Multicyclone 12 und Multicyclone 12 Ultra (mit Filter) werden durch die BfG zur Verfügung gestellt. Tabelle C.1 beinhaltet die notwendigen Materialien zur Inbetriebnahme des Hydrozyklons.

Tabelle C.1: Materialien zur Inbetriebnahme des Hydrozyklons

Bezeichnung	Kosten
Pumpe Einhell BG PW 18, Pumpleistung 200 L/s	170,11 €
Öl 10 W 40	5,39 €
Benzinkanister	4,49 €
2 x Schnellkupplung 1 ½"	9,98 €
2x Schnellkupplungsschlauchklemme 1"	11,98 €
2x Gewindestück 1 ½"	
2x Schnellkupplungsschlauchklemme 1"	
2 m Profiline Aqua Plus Trinkwasserschlauch	
8 m Profiline Aqua Plus Trinkwasserschlauch	
8 m Tubclair, PVC-Schlauch	gesamt 180,00 €
Sonderzubehör aus Schwimmbadtechnik	
2x Verschraubungen PVC 50 mm	16,40 €
2x Flachdichtung 50 mm	4,20 €
2x PVC-Gewinde mit Übergangsstück mit AG 1 ½" x 50 mm	8,40 €

- > Pumpe nach dazugehöriger Anleitung in Betrieb nehmen.
- > Zugehörige Kupplungsstücke aus Plastik durch Messingschnellkupplungen ersetzen.
- > 8 m-Trinkwasserschlauch mit beiliegendem Ansaugstutzen der Pumpe verbinden, andere Seite mit Schnellkupplungsschlauchklemme versehen, mit Schnellkupplung der Ansaugseite der Pumpe verbinden.
- > Verschraubung PVC mit PVC-Gewinde unter Verwendung von PVC-Kleber verkleben (Klebestellen vorher anrauen). Austrocknen lassen.
- > Flachdichtung in Verschraubung einlegen und am unteren (Einlass) und oberen Gewinde (Auslass) des Hydrozyklons ein- und Schnellkupplungen aufschrauben.
- > Im seitlichen Auslass des Hydrozyklons (Schwebstoffentnahme) beiliegendes Rohr einsetzen und ebenfalls beiliegendes Ventil aufstecken.
- > 2 m-Trinkwasserschlauch beidseitig mit Schnellkupplungsschlauchklemmen versehen, mit Schnellkupplungen des Pumpenauslasses und Hydrozykloneinlasses verbinden. 8 m-PVC-Schlauch mit Schnellkupplungsschlauchklemme versehen und mit Auslass des Hydrozyklons verbinden.

C.2 Handhabung

Einfacher zu handhaben ist der Multicyclone 12, da dieser vollständig im Gelände geleert werden kann und keine weitere Behandlung im Labor notwendig ist. Darüber hinaus kann der Multicyclone 12 mehrmals nacheinander im Gelände verwendet werden. Bei der Verwendung des Multicyclone 12 Ultra hingegen muss der Filter nach dem Einsatz im Gelände im Labor gesäubert werden, jedoch kann mit dieser Variante des Hydrozyklons deutlich mehr Material gewonnen werden und die Schwebstoffabscheidung ist unabhängig von der Pumpleistung. Der Nachteil des Multicyclone 12 Ultra liegt im Ausspülen des Filters, da dieser aufgrund der Lamellen nicht vollständig ausgespült werden kann. Der Filter kann (hinsichtlich seiner Kapazität) mehrmals ausgespült und verwendet werden, ist aber Verbrauchsmaterial (Listenpreis Fa. Waterco: 88,91 €).

Die Schwebstoffe werden sowohl im Auffangbehälter des Hydrozyklons als auch im Filter gesammelt. Nach dem Einsatz des Multicyclone 12 Ultra im Gelände muss der Filter im Labor ausgespült, das Schwebstoff-Wasser-Gemisch aufgefangen und zusammen mit der im Gelände gesammelten Probe zentrifugiert werden. Es ergibt sich ein Gesamtvolumen von ca. 15 L. Der problematische Schritt ist dabei das Ausspülen des Filters, da dieser aufgrund der dicht nebeneinander liegenden Lamellen nicht vollständig ausgespült werden kann, ohne zu einem sehr hohen Probenvolumen zu führen. Vor der erneuten Verwendung sollte der Filter daher ein weiteres Mal ausgespült und das Spülwasser verworfen werden.

C.3 Ermittlung der Betriebsparameter

Aufgrund der besseren Abscheidung kleinerer Korngrößen und der Unabhängigkeit des Hydrozyklons von der Pumpleistung wird für die Stichprobenentnahme an mehreren Terminen nur der Multicyclone 12 Ultra ausgewertet und im Parallelbetrieb der Verfahren nur der Multicyclone 12 Ultra verwendet. Es hat sich gezeigt, dass sämtliches Probenentnahmeequipment für den Hydrozyklon in den Kofferraum eines PKWs der Kombiklasse passt und somit ohne großen Aufwand transportiert werden kann. Zur Beprobung im Gelände müssen die Einzelteile u.U. eine kurze Strecke getragen werden, jedoch wiegt das schwerste Einzelteil nur etwa 13 kg.

Aufgrund der Verwendung einer Benzin-Wasserpumpe sind kein Starkstrom und auch sonst keinerlei Anschlüsse notwendig. Der Benzinverbrauch pro Probenahme mit einer Dauer von 2 h liegt bei etwa 2 L Kraftstoff. Weiterhin ist keine exakt horizontale Ausrichtung des Hydrozyklons notwendig. Zum Betrieb genügt eine ebene Fläche von 2-3 m², die maximal 1 m über dem Wasserspiegel liegen sollte, um eine ausreichende Pumpleistung zu gewährleisten. Bei niedrigen Temperaturen sind die inerten Trinkwasserschläuche nachteilig, welche als Pumpschlauch vom Fließgewässer an die Pumpe und als Anschlussstück von der Pumpe an den Hydrozyklon verwendet werden. Diese werden sehr starr und können nur mit entsprechendem Kraftaufwand angeschlossen werden.¹

¹ Alternativ können Bierschläuche zur Anwendung kommen, vgl. PARRHYSIUS (2015).

Anhang D

Analytische Qualitätssicherung

Die laborspezifischen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Kenngrößen sind in Tabelle D.1 aufgeführt. Als Referenzmaterial für die laufenden Messungen zur internen Qualitätssicherung wird eine Probe des Moselschwebstoffs 1267 aus dem Vorversuch sowie das zertifizierte Material Natural Matrix Certified Reference Material 008-050 Metals on Soils/Sediment #4 (Resource Technology Corporation, Laramie, USA) verwendet. Die Tabellen D.2 und D.3 enthalten die ermittelten Mittelwerte, Standardabweichungen und prozentualen Standardabweichungen der analysierten Referenzmaterialien über den gesamten Analysezeitraum des Vor- und Hauptversuches. Der Vergleich der Korngrößenanalyse erfolgt über das durch die BfG zur Verfügung gestellte Material 53732 (Tabelle D.4). Als Referenzmaterial für die Analyse organischer Schadstoffe wurde von der BfG das Hafensediment Ehrenbreitstein (EBS) zur Verfügung gestellt. Vergleichswerte der PAK, PCB und von HCB sind Tabelle D.5 zu entnehmen.

Tabelle D.1: Laborspezifische Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Kenngröße	Nachweis- grenze	Bestimmungs- grenze
TOC (%)	0,1	0,3
GP (g/kg)	0,002	0,006
Pb (mg/kg)	0,3	1,0
Zn (mg/kg)	33	124
Cu (mg/kg)	12	23
Ni (mg/kg)	5	18
Cr (mg/kg)	21	33
Cd (mg/kg)	0,03	0,1

Tabelle D.2: Internes Referenzmaterial Moselschwebstoff 1267 (n=25)

Kenngröße	Mittelwert	Standard- abweichung	Standard- abweichung
TOC (%)	5,3	0,1	2,6
GP (g/kg)	1,8	0,03	2,0
Pb (mg/kg)	32,3	2,8	8,3
Zn (mg/kg)	291,6	22,1	7,6
Cu (mg/kg)	46,4	7,3	15,6
Ni (mg/kg)	50,3	4,2	8,3
Cr (mg/kg)	45,8	10,7	23,4
Cd (mg/kg)	0,42	0,1	20,2

Tabelle D.3: Referenzmaterial Schwebstoff Natural Matrix Certified Reference Material 008-050, Resource Technology Corporation, Laramie, USA (n=16)

Kenngröße	Hydrologie		CRM	
	Mittelwert	Standard- abweichung	Referenz- bereich	Prediction interval
GP (g/kg)	0,7	0,05	n.a.	n.a.
Pb (mg/kg)	79,1	4,7	95,3	69,2-121
Zn (mg/kg)	149,7	6,8	133,5	97,8-169
Cu (mg/kg)	37,9	2,1	36,4	27,7-45,0
Ni (mg/kg)	34,9	2,9	26,0	15,5-36,5
Cr (mg/kg)	52,1	13,3	48,1	23,6-72,7
Cd (mg/kg)	0,3	0,0	(0,82)	n.a.

Tabelle D.4: Referenzmaterial Schwebstoff 53732 für die Korngrößenanalyse (bereitgestellt durch die BfG). Referenzwerte der BfG und der Justus-Liebig-Universität Gießen (JLU) wurden durch Siebung erzielt.

Korngrößenanteil (%)	BfG n=1	JLU n=1	Hydrologie n=20
2-63 mm	0,0	n.a.	n.a.
0,63-2 mm	0,1	0,0	0,0
0,2-0,63 mm	0,4	0,4	3,0
0,063-0,2 mm	37,8	48,7	41,1
0,02-0,063 mm	29,1	24,6	26,4
<0,02 mm	31,1	26,3	29,6

D.1 Gehalt an organischem Kohlenstoff

Geräteparameter

Katalysatortemperatur:	750°C
Nachbrennertemperatur:	850°C

Infrarot-Messzelle

Gas:	Sauerstoff
Gasfluss:	spülen 3 lpm
Analyse:	0,75 lpm

Verbrennungsmethode

Start:	200°C
Aufheizrate:	120°C/min
Endtemperatur:	550°C

D.2 Probenaufschluss

Geräteparameter

Start:	20°C
bis 5 min.	auf 70°C (14°C/min)
bis 10 min.	auf 150°C (16°C/min)
bis 25 min.	auf 180°C (2°C/min)
bis 35 min.	180°C

D.3 Korngrößenverteilung

Partikelgrößenmessgerät Mastersizer 3000 (Malvern)

Tabelle D.4 zeigt den Mittelwert, die Standardabweichung und die prozentuale Standardabweichung für die Referenzproben 53732 und 53734, welche durch die BfG zur Verfügung gestellt wurden.

D.4 Metalle

Die Bestimmung der Elemente Zn, Cu, Ni, Cr erfolgte nach Aufschluss der Probe mittels der Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie (Flammen-AAS, Analytik Jena Continuum Source AAS ContrAA 300, Xenon Kurzbogenlampe als Kontinuumstrahler) unter Luft/Acetylen.

Die Elemente werden bei folgenden Wellenlängen gemessen:

Cu	324,75 nm
Zn	213,95 nm
Cr	357,68 nm
Ni	232,00 nm
Mn	279,48 nm

Die Elemente Pb und Cd werden mit der Graphitrohr-AAS (Varian GTA 100, Hohlkathodenlampe) mittels Helium gemessen. Die Lampenspannung für die Analyse von Cd liegt bei 5 mA, die Wellenlänge beträgt 283,3 nm und die Spaltbreite 0,5 nm. Die Konzentrationen der Kalibrierlösungen betragen 0,5; 1,0; 2,0 und 2,5 µg/l. Die Lampenspannung für die Analyse von Pb liegt bei 3 mA, die Wellenlänge beträgt 228,8 nm und die Spaltbreite 0,5 nm.

D.5 Organik

Die Bestimmung der organischen Schadstoffe erfolgt aus der gefriergetrockneten, homogenisierten Probe. Das Schema der Aufbereitung des Schwebstoffes für die Analyse ist in Abbildung D.1 dargestellt.

Die Analyse der 16 EPA-PAK und HCB erfolgte mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS, HP 6890/5973inert, AGILENT). Eine Kapillarsäule (ZB-XLB, ZEBRON-PHENOMENEX (Starttemperatur 60°C, Aufheizen mit 12°C pro Minute auf 200°C, Aufheizen mit 6°C pro Minute auf 280°C, 30 min. bei 280°C) wurde mit Helium als Trägergas verwendet. Die Probe (1 µl) wird splitlos mit einem GERSTEL CIS 4 System aufgegeben. Als interne Standards werden Acenaphthen-D₁₀, Phenanthren-D₁₀, Chrysen-D₁₂, Perylen-D₁₂, Benzo(ghi)perylen-D₁₂ und HCB-¹³C₆ in der Konzentration 1 ng/µl verwendet. Die Analyse der PCB erfolgt mittels Gaschromatographie-Elektroneneinfangdetektor (GC-ECD, Varian CP-3800) unter Verwendung einer DB-5-Kapillarsäule (Starttemperatur 60°C, Aufheizen mit 20°C pro Minute auf 180°C, Aufheizen mit 5°C pro Minute auf 250°C, 20 Minuten bei 250°C). Die Probe (1 µl) wird splitlos mit einem CP-4800 Autosampler-System aufgegeben. Als interne Standards wurden Tribromobenzol, PCB77 und PCB209 in der Konzentration 0,5 ng/µl verwendet.

Im Vergleich der Analysen des von der BfG zur Verfügung gestellten Hafensedimentes Ehrenbreitstein ergibt sich eine ausreichende Übereinstimmung (Tabelle D.5).

Tabelle D.5: Referenzmaterial Hafensediment Ehrenbreitstein; Bestimmung der Gehalte organischer Schadstoffe

Kenngröße		Sediment Ehrenbreitstein Hydrologie			Sediment Ehrenbreitstein BfG		
		Mittel	Stabw	N	Mittel	Stabw	N
Fluoranthen	(mg/kg)	0,407	0,017	4	0,474	0,021	6
Benzo(a)anthracen	(mg/kg)	0,170	0,004	4	0,173	0,019	6
Benzo(b)fluoranthen	(mg/kg)	0,360	0,021	4	0,323	0,038	6
Benzo(k)fluoranthen	(mg/kg)	0,112	0,006	4	0,119	0,012	6
Benzo(a)pyren	(mg/kg)	0,177	0,006	4	0,203	0,101	6
Indeno(cd)pyren	(mg/kg)	0,134	0,009	4	0,140	0,015	6
Benzo(ghi)perylen	(mg/kg)	0,149	0,013	4	0,143	0,006	6
Summe 15 PAK	(mg/kg)	2,29	0,113	4	2,36	0,089	6
HCB	(µg/kg)	11,3	1,74	4	10,7	0,74	6
PCB101	(µg/kg)	4,1	0,54	5	4,4	0,99	6
PCB138	(µg/kg)	9,2	0,95	5	6,4	0,49	6
PCB153	(µg/kg)	10,7	1,42	5	10,0	1,56	6
PCB180	(µg/kg)	5,7	1,07	4	7,8	1,15	6

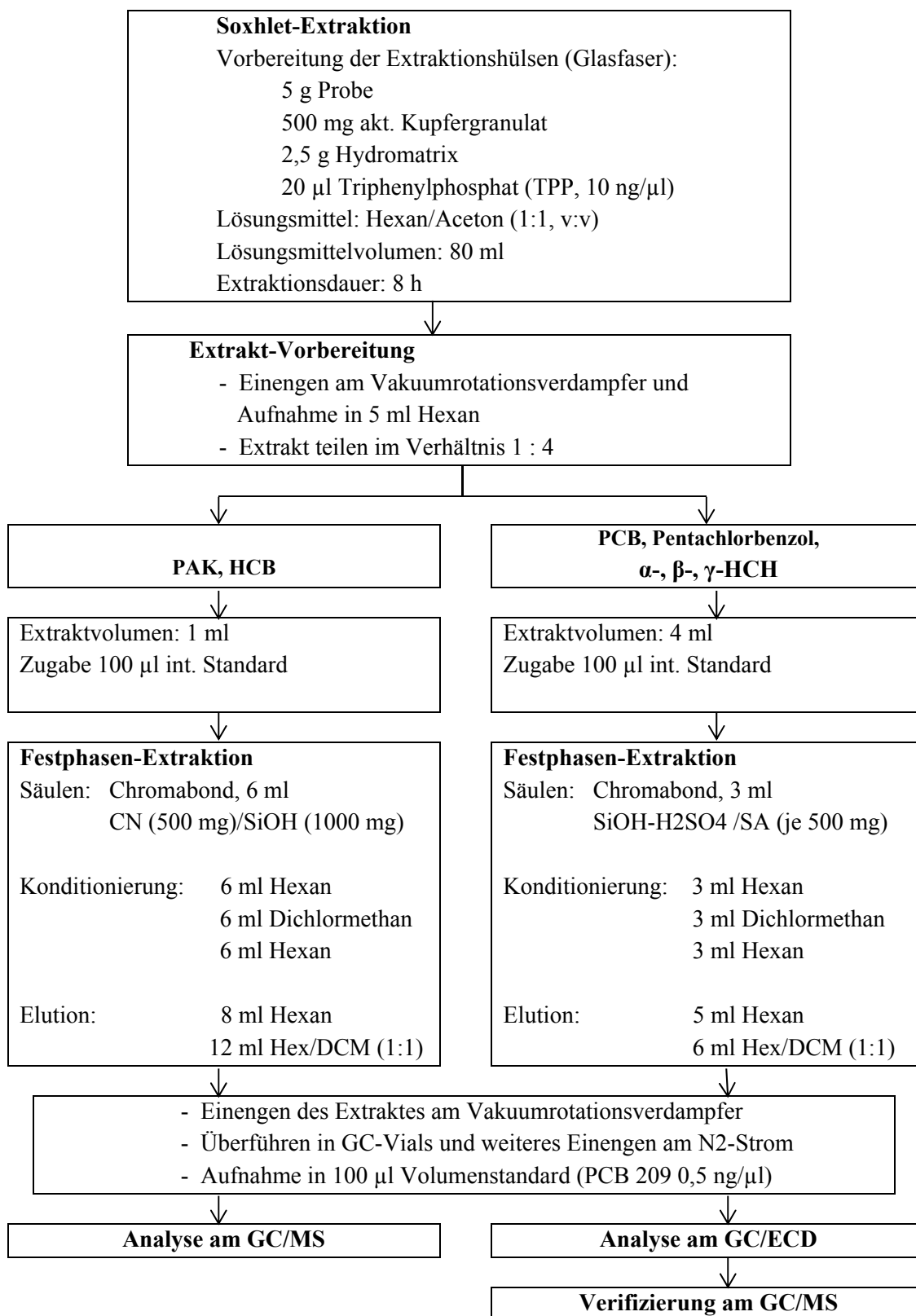


Abbildung D.1: Schema der Extraktion des Schwebstoffes für die Analyse auf organische Schadstoffe

Anhang E

Datensatz Vorversuch

Die Vorstudie zur Schwebstoffgewinnung mittels der unterschiedlichen Sammelsysteme erfolgt an der Mosel in Trier. Bei BiSam und Rohrsammler handelt es sich um integrative Probenahmesysteme mit einer einwöchigen Exposition im Gewässer in der Vorstudie und bei Zentrifuge und Hydrozyklon um Stichproben (wöchentlich gewonnene Proben).

Die folgenden Tabellen enthalten Angaben über die Probenahmeterminale (Tabelle E.1) sowie den Datensatz der gemessenen Parameter (Tabelle E.2).

Dabei bedeutet für die Strategie

1 = integrative Sammler und

2 = Einzelprobe (Stichprobe)

Für den Faktor Gerät bedeutet

1 = Binnensammler

2 = Rohrsammler

3 = Durchflusszentrifuge

4 = Hydrozyklon

Tabelle E.1: Termine der Probenahme der Vorstudie; Entnahmeort: Trier/Mosel

Proben- nummer	Datum	Probenahme	Entnahmeort	Proben- nummer	Datum	Probenahme	Entnahmeort
1216	19.03.2013	Schöpfprobe	Trier/Mosel	1251	30.04.2013	Rohrsammler	Trier/Mosel
1217		BiSam	Trier/Mosel	1252	08.05.2013	Schöpfprobe	Trier/Mosel
1218		Rohrsammler	Trier/Mosel	1253		BiSam	Trier/Mosel
1219	26.03.2013	Filterzyklon	Trier/Mosel	1254		Rohrsammler	Trier/Mosel
1220		Hydrozyklon	Trier/Mosel	1255	14.05.2013	Schöpfprobe	Trier/Mosel
1221		Hydrozyklon	Trier/Mosel	1256		Rohrsammler	Trier/Mosel
1222		Schöpfprobe	Trier/Mosel	1258		Hydrozyklon	Trier/Mosel
1223		BiSam	Trier/Mosel	1259		Filterzyklon	Trier/Mosel
1224		Rohrsammler	Trier/Mosel	1260		Zentrifuge	Trier/Mosel
1225	02.04.2013	Schöpfprobe	Trier/Mosel	1261		BiSam	Trier/Mosel
1226		Rohrsammler	Trier/Mosel	1262	21.05.2013	Schöpfprobe	Trier/Mosel
1227		BiSam	Trier/Mosel	1263		xxx	Trier/Mosel
1228		Hydrozyklon	Trier/Mosel	1264		xxx	Trier/Mosel
1229		Hydrozyklon	Trier/Mosel	1265		xxx	Trier/Mosel
1230		Filterzyklon	Trier/Mosel	1266		Hydrozyklon	Trier/Mosel
1231	09.04.2013	Schöpfprobe	Trier/Mosel	1267		Filterzyklon	Trier/Mosel
1232		BiSam	Trier/Mosel	1268		Zentrifuge	Trier/Mosel
1233		Rohrsammler	Trier/Mosel	1269	28.05.2013	Schöpfprobe	Trier/Mosel
1234		Filterzyklon	Trier/Mosel	1270		Zentrifuge	Trier/Mosel
1235		Hydrozyklon	Trier/Mosel	1271		Rohrsammler	Trier/Mosel
1236		Hydrozyklon	Trier/Mosel	1273		Hydrozyklon	Trier/Mosel
1237		Zentrifuge	Trier/Mosel	1274		Filterzyklon	Trier/Mosel
1238		Schöpfprobe	Trier/Mosel	1275	10.06.2013	Schöpfprobe	Trier/Mosel
1239	16.04.2013	Schöpfprobe	Trier/Mosel	1276		BiSam	Trier/Mosel
1240		BiSam	Trier/Mosel	1277		Rohrsammler	Trier/Mosel
1241		Rohrsammler	Trier/Mosel	1279		Hydrozyklon	Trier/Mosel
1242		Filterzyklon	Trier/Mosel	1280		Zentrifuge	Trier/Mosel
1243		Hydrozyklon	Trier/Mosel	1281	17.06.2013	Schöpfprobe	Trier/Mosel
1244		Zentrifuge	Trier/Mosel	1282		BiSam	Trier/Mosel
1245	23.04.2013	Schöpfprobe	Trier/Mosel	1283		Rohrsammler	Trier/Mosel
1246		BiSam	Trier/Mosel	1285		Filterzyklon	Trier/Mosel
1247		Rohrsammler	Trier/Mosel	1286		Hydrozyklon	Trier/Mosel
1248	30.04.2013	Schöpfprobe	Trier/Mosel	1287		Zentrifuge	Trier/Mosel
1249		BiSam	Trier/Mosel				

Tabelle E.2: Datensatz des Vorversuches.

Erläuterungen zu der Kodierung entnehmen Sie bitte dem vorangestellten Text.

Nummer	Schwebstoff (g)	TOC (%)	GP (g/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cd (mg/kg)	KGA _{0,3 µm} (%)	Strategie	Gerät
1223	46,01	5,2	2,02	45,8	312,1	65,7	48,4	53,4	0,494	88,7	1	1
1227	6,11	5,1	1,92	55,3	362,6	73,9	44,2	53,6	0,551	83,6	1	1
1232	3,17	4,6	1,68	48,8	349,0	67,9	50,6	54,2	0,397	73,0	1	1
1240	98,50	4,3	1,78	45,3	302,3	67,7	53,2	61,9	0,464	72,4	1	1
1246	26,93	4,3	1,62	53,8	308,1	68,4	57,7	48,2	0,440	83,3	1	1
1249	19,21	4,6	1,73	56,9	330,3	77,5	58,7	53,4	0,498	85,2	1	1
1253	99,50	4,6	1,67	57,3	292,5	64,6	65,6	54,9	0,569	85,0	1	1
1261	7,63	1,5	1,03	34,0	202,1	33,3	31,5	40,4	0,401	59,8	1	1
1276	46,20	4,7	1,77	62,8	302,8	62,3	48,5	73,6	0,483	81,7	1	1
1282	13,60	5,1	1,71	40,2	302,3	61,2	45,8	60,4	0,407	77,1	1	1
1251	20,30	4,6	1,83	52,5	345,1	76,3	55,2	80,3	0,511	88,8	1	2
1256	21,16	4,5	1,78	41,1	307,9	60,1	62,1	65,0	0,471	89,7	1	2
1271	144,60	4,7	1,71	43,7	280,2	52,5	52,1	59,0	0,462	89,0	1	2
1277	34,84	4,7	1,77	55,9	308,5	59,5	50,6	64,7	0,551	88,5	1	2
1283	16,78	4,4	1,64	49,7	313,7	59,6	45,0	45,7	0,488	82,0	1	2
1237	1,00	5,9	3,13	43,4	409,9	68,1	67,6	46,1	1,779	89,6	2	3
1244	3,42	4,1	1,69	42,2	272,2	52,1	80,5	60,7	1,182	95,5	2	3
1260	1,70	5,7	2,40	56,4	418,8	71,0	95,3	62,6	3,452	93,5	2	3
1268	21,90	4,6	1,77	33,3	309,5	48,4	59,8	58,0	0,584	85,7	2	3
1270	3,40	4,6	1,66	45,8	316,0	51,3	98,5	46,3	0,920	78,4	2	3
1280	1,50	5,0	1,87	55,6	379,3	71,0	59,8	46,9	1,313	82,1	2	3
1287	0,90	5,3	2,25	50,3	352,1	73,9	73,9	57,4	1,853	89,3	2	3
1219	9,56	5,8	1,99	38,3	337,7	71,4	47,2	47,5	1,153	83,4	2	4
1230	2,54	4,8	1,66	61,8	349,9	70,7	45,0	45,0	0,744	82,4	2	4
1234	5,64	4,0	1,64	40,3	304,9	61,5	49,7	40,8	0,571	86,1	2	4
1242	54,22	4,4	1,76	50,2	292,0	62,0	64,5	65,7	0,417	79,9	2	4
1259	11,34	4,6	1,60	59,0	327,8	61,3	52,0	47,6	0,729	79,1	2	4
1267	131,70	5,6	1,55	40,8	281,1	45,0	49,4	35,0	0,366	93,9	2	4
1274	39,94	5,6	1,85	53,7	306,7	57,7	52,2	68,3	0,526	86,7	2	4
1279	15,57	5,7	1,74	46,7	340,8	70,5	46,3	54,3	0,679	86,5	2	4
1285	23,71	5,0	1,87	49,6	345,8	70,7	48,3	48,3	0,517	84,2	2	4

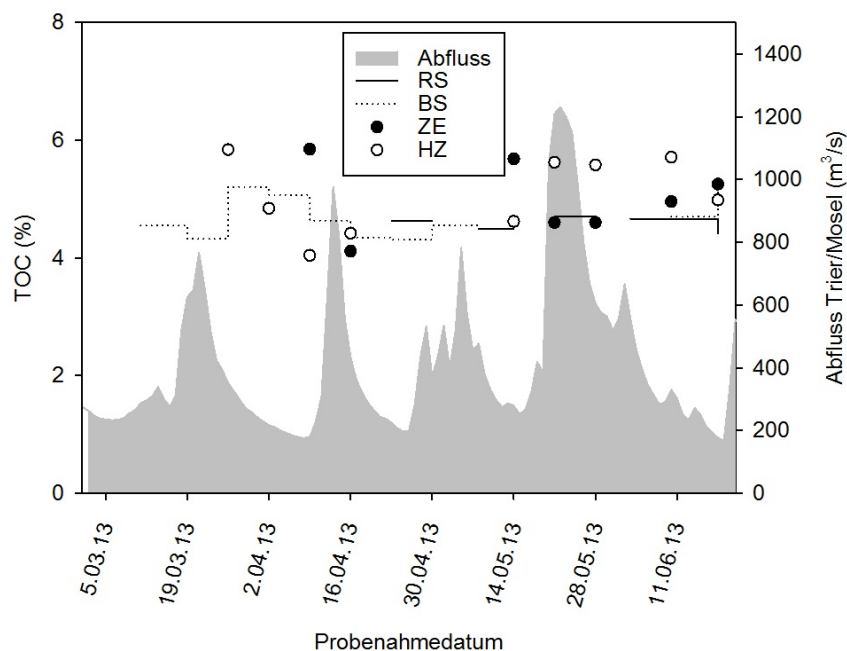


Abbildung E.1: Gehalt an organischem Kohlenstoff (%) der Schwebstoffproben der Trier/Mosel. Die Expositionszeit der Integralsammler wird durch Stufendiagramm, der Zeitpunkt der Probenahme der Stichproben durch Punktdiagramme dargestellt.

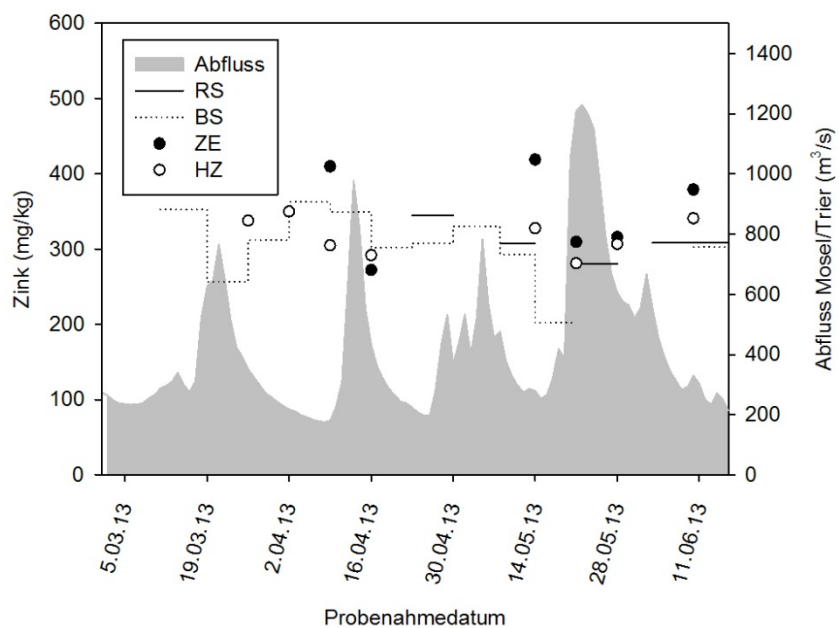


Abbildung E.2: Zinkgehalt (mg/kg) der Schwebstoffproben der Trier/Mosel. Die Expositionszeit der Integralsammler wird durch Stufendiagramm, der Zeitpunkt der Probenahme der Stichproben durch Punktdiagramme dargestellt.

Anhang F

Datensatz Hauptversuch

Die Hauptstudie zur Schwebstoffgewinnung mittels der unterschiedlichen Sammelssysteme erfolgt an der Mosel in Koblenz und am Rhein bei Iffezheim. Bei BiSam und Rohrsammler handelt es sich um integrative Probenahmesysteme mit einer 4-wöchigen Exposition im Gewässer in der Vorstudie und bei Zentrifuge und Hydrozyklon um Stichproben (wöchentlich gewonnene Proben).

Die folgenden Tabellen enthalten Angaben über die Probenahmeterminale (Abbildung F.1 und F.2 sowie den Datensatz der gemessenen physikalischen und chemischen Parameter (Abbildungen F.3, F.4, F.5 und F.6) und organischen Substanzen.

Dabei bedeutet für die Strategie

- 1 = integrative Sammler und
- 2 = Einzelprobe (Stichprobe)

Für den Faktor Gerät bedeutet

- 1 = Binnensammler
- 2 = Rohrsammler
- 3 = Durchflusszentrifuge
- 4 = Hydrozyklon

Für den Faktor Ort bedeutet

- 1 = Rhein
- 2 = Mosel

Tabelle F.1: Termine der Probenahme der Hauptstudie, Teil 1

Proben- nummer	Datum	Probenahme	Entnahmeort	Proben- nummer	Datum	Probenahme	Entnahmeort
1290	09.08.2013	Schöpfprobe	Koblenz/Mosel	1336	03.12.2013	Schöpfprobe	Iffezheim/Rhein
1291		BiSam	Koblenz/Mosel	1337		BiSam	Iffezheim/Rhein
1292		Rohrsammler	Koblenz/Mosel	1338		Rohrsammler	Iffezheim/Rhein
1293		Hydrozyklon	Koblenz/Mosel	1339		Hydrozyklon	Iffezheim/Rhein
1294		Zentrifuge	Koblenz/Mosel	1340		Zentrifuge	Iffezheim/Rhein
1295	13.08.2013	Schöpfprobe	Iffezheim/Rhein	1341	16.12.2013	Schöpfprobe	Koblenz/Mosel
1296		BiSam	Iffezheim/Rhein	1342		BiSam	Koblenz/Mosel
1297		Rohrsammler	Iffezheim/Rhein	1343		Rohrsammler	Koblenz/Mosel
1298		Hydrozyklon	Iffezheim/Rhein	1344		Hydrozyklon	Koblenz/Mosel
1299		Zentrifuge	Iffezheim/Rhein	1345		Zentrifuge	Koblenz/Mosel
1300	02.09.2013	Schöpfprobe	Koblenz/Mosel	1346	07.01.2014	Schöpfprobe	Iffezheim/Rhein
1301		BiSam	Koblenz/Mosel	1347		BiSam	Iffezheim/Rhein
1302		Rohrsammler	Koblenz/Mosel	1348		Rohrsammler	Iffezheim/Rhein
1303		Hydrozyklon	Koblenz/Mosel	1349		Hydrozyklon	Iffezheim/Rhein
1304		Zentrifuge	Koblenz/Mosel	1350		Zentrifuge	Iffezheim/Rhein
1305	10.09.2013	Schöpfprobe	Iffezheim/Rhein	1351	20.01.2014	Schöpfprobe	Koblenz/Mosel
1306		BiSam	Iffezheim/Rhein	1352		BiSam	Koblenz/Mosel
1307		Rohrsammler	Iffezheim/Rhein	1353		Rohrsammler	Koblenz/Mosel
1308		Hydrozyklon	Iffezheim/Rhein	1354		Hydrozyklon	Koblenz/Mosel
1309		Zentrifuge	Iffezheim/Rhein	1355		Zentrifuge	Koblenz/Mosel
1310	30.09.2013	Schöpfprobe	Koblenz/Mosel	1356	28.01.2014	Schöpfprobe	Iffezheim/Rhein
1311		BiSam	Koblenz/Mosel	1357		BiSam	Iffezheim/Rhein
1312		Rohrsammler	Koblenz/Mosel	1358		Rohrsammler	Iffezheim/Rhein
1313		Hydrozyklon	Koblenz/Mosel	1359		Hydrozyklon	Iffezheim/Rhein
1314		Zentrifuge	Koblenz/Mosel	1360		Zentrifuge	Iffezheim/Rhein
1316	08.10.2013	Schöpfprobe	Iffezheim/Rhein	1361	17.02.2014	Schöpfprobe	Koblenz/Mosel
1317		BiSam	Iffezheim/Rhein	1362		BiSam	Koblenz/Mosel
1318		Rohrsammler	Iffezheim/Rhein	1363		Rohrsammler	Koblenz/Mosel
1319		Hydrozyklon	Iffezheim/Rhein	1364		Hydrozyklon	Koblenz/Mosel
1320		Zentrifuge	Iffezheim/Rhein	1365		Zentrifuge	Koblenz/Mosel
1321	28.10.2013	Schöpfprobe	Koblenz/Mosel	1367	25.02.2014	Schöpfprobe	Iffezheim/Rhein
1322		BiSam	Koblenz/Mosel	1368		BiSam	Iffezheim/Rhein
1323		Rohrsammler	Koblenz/Mosel	1369		Rohrsammler	Iffezheim/Rhein
1324		Hydrozyklon	Koblenz/Mosel	1370		Hydrozyklon	Iffezheim/Rhein
1325		Zentrifuge	Koblenz/Mosel	1371		Zentrifuge	Iffezheim/Rhein
1326	05.11.2013	Schöpfprobe	Iffezheim/Rhein	1372	17.03.2014	Schöpfprobe	Koblenz/Mosel
1327		BiSam	Iffezheim/Rhein	1373		BiSam	Koblenz/Mosel
1328		Rohrsammler	Iffezheim/Rhein	1374		Rohrsammler	Koblenz/Mosel
1329		Hydrozyklon	Iffezheim/Rhein	1375		Hydrozyklon	Koblenz/Mosel
1330		Zentrifuge	Iffezheim/Rhein	1376		Zentrifuge	Koblenz/Mosel
1331	25.11.2013	Schöpfprobe	Koblenz/Mosel	1378	25.03.2014	Schöpfprobe	Iffezheim/Rhein
1332		BiSam	Koblenz/Mosel	1379		BiSam	Iffezheim/Rhein
1333		Rohrsammler	Koblenz/Mosel	1380		Rohrsammler	Iffezheim/Rhein
				1381		Hydrozyklon	Iffezheim/Rhein
				1382		Zentrifuge	Iffezheim/Rhein

Tabelle F.2: Termine der Probenahme der Hauptstudie, Teil 2

Proben- nummer	Datum	Probenahme	Entnahmeort	Proben- nummer	Datum	Probenahme	Entnahmeort
1383	14.04.2014	Schöpfprobe	Koblenz/Mosel	1411	17.06.2014	BiSam	Iffezheim/Rhein
1384		BiSam	Koblenz/Mosel	1412		Rohrsammler	Iffezheim/Rhein
1385		Rohrsammler	Koblenz/Mosel	1413		Hydrozyklon	Iffezheim/Rhein
1386		Hydrozyklon	Koblenz/Mosel	1414		Zentrifuge	Iffezheim/Rhein
1387		Zentrifuge	Koblenz/Mosel	1415	07.07.2014	Schöpfprobe	Koblenz/Mosel
1389	22.04.2014	Schöpfprobe	Iffezheim/Rhein	1416		BiSam	Koblenz/Mosel
1390		BiSam	Iffezheim/Rhein	1417		Rohrsammler	Koblenz/Mosel
1391		Rohrsammler	Iffezheim/Rhein	1418		Hydrozyklon	Koblenz/Mosel
1392		Hydrozyklon	Iffezheim/Rhein	1419		Zentrifuge	Koblenz/Mosel
1393		Zentrifuge	Iffezheim/Rhein	1422	15.07.2014	Schöpfprobe	Iffezheim/Rhein
1394	12.05.2014	Schöpfprobe	Koblenz/Mosel	1423		BiSam	Iffezheim/Rhein
1395		BiSam	Koblenz/Mosel	1424		Rohrsammler	Iffezheim/Rhein
1396		Rohrsammler	Koblenz/Mosel	1425		Hydrozyklon	Iffezheim/Rhein
1397		Hydrozyklon	Koblenz/Mosel	1426		Zentrifuge	Iffezheim/Rhein
1398		Zentrifuge	Koblenz/Mosel	1427	04.08.2014	Schöpfprobe	Koblenz/Mosel
1400	20.05.2014	Schöpfprobe	Iffezheim/Rhein	1428		BiSam	Koblenz/Mosel
1401		BiSam	Iffezheim/Rhein	1429		Rohrsammler	Koblenz/Mosel
1402		Rohrsammler	Iffezheim/Rhein	1430		Hydrozyklon	Koblenz/Mosel
1403		Hydrozyklon	Iffezheim/Rhein	1431		Zentrifuge	Koblenz/Mosel
1404		Zentrifuge	Iffezheim/Rhein	1433	12.08.2014	Schöpfprobe	Iffezheim/Rhein
1405	10.06.2014	Schöpfprobe	Koblenz/Mosel	1434		BiSam	Iffezheim/Rhein
1406		BiSam	Koblenz/Mosel	1435		Rohrsammler	Iffezheim/Rhein
1407		Rohrsammler	Koblenz/Mosel	1436		Hydrozyklon	Iffezheim/Rhein
1408		Hydrozyklon	Koblenz/Mosel	1437		Zentrifuge	Iffezheim/Rhein
1409		Zentrifuge	Koblenz/Mosel				

Tabelle F.3: Datensatz des Hauptversuches - Teil 1. Erläuterungen zu der Kodierung entnehmen Sie bitte dem vorangestellten Text.

Nummer	Schwebstoff (g)	TOC (%)	GP (g/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cd (mg/kg)	KGA (%)	Strategie	Gerät	Ort
1296	59,2	3,0	0,84	20,2	132,9	32,5	38,1	17,7	0,274	82,8	1	1	1
1306	35,7	2,9	0,86	24,1	150,1	33,4	40,8	25,4	0,245	85,8	1	1	1
1317	51,2	3,3	0,92	27,8	146,5	39,0	36,7	19,9	0,283	86,2	1	1	1
1327	81,5	3,4	1,00	23,8	136,9	37,2	39,7	25,9	0,225	82,9	1	1	1
1337	96,4	3,7	1,08	26,5	140,5	39,3	37,0	26,4	0,311	81,1	1	1	1
1347	44,0	4,4	1,29	27,9	163,9	45,0	40,0	46,4	0,254	82,7	1	1	1
1357	19,3	4,4	1,29	31,6	171,6	45,0	42,0	42,3	0,787	80,2	1	1	1
1368	31,2	4,7	1,37	34,0	196,1	50,2	40,6	58,0	0,326	78,1	1	1	1
1379	14,6	4,0	1,25	22,7	167,1	42,5	37,0	32,6	0,345	79,9	1	1	1
1390	6,7	3,9	1,14	18,0	138,9	30,3	32,0	30,9	0,316	71,2	1	1	1
1401	51,2	4,1	1,21	17,8	174,3	40,4	38,3	34,8	0,323	87,6	1	1	1
1411	51,4	3,9	1,22	29,1	170,6	41,6	39,1	34,5	0,378	86,7	1	1	1
1423	24,7	3,6	1,01	28,9	157,3	40,7	40,7	26,8	0,377	86,6	1	1	1
1434	113,1	4,0	0,80	22,2	142,1	38,1	43,1	39,4	0,249	86,3	1	1	1
1297	84,4	3,1	0,91	21,1	144,5	33,9	38,5	20,8	0,270	84,9	1	2	1
1307	38,8	3,3	0,96	24,1	140,5	37,0	45,4	22,7	0,259	88,6	1	2	1
1318	93,7	3,4	0,96	33,9	175,2	37,9	45,5	36,5	0,338	90,1	1	2	1
1328	47,4	3,9	1,06	28,9	171,4	44,4	42,2	31,4	0,267	87,3	1	2	1
1338	125,3	4,0	1,15	27,2	156,3	42,9	41,3	30,6	0,311	76,7	1	2	1
1348	39,6	4,6	1,33	28,4	174,9	45,3	37,5	44,6	0,271	84,4	1	2	1
1358	29,0	4,8	1,38	34,6	200,5	50,6	42,6	53,6	0,921	82,7	1	2	1
1369	29,1	4,9	1,37	34,6	213,2	51,0	40,8	57,5	0,359	82,4	1	2	1
1380	19,1	4,4	1,21	26,1	196,5	44,8	41,8	40,3	0,422	87,2	1	2	1
1391	14,7	4,2	1,25	24,8	201,4	44,9	42,8	41,5	0,370	88,1	1	2	1
1402	26,8	4,2	1,17	19,2	191,3	44,4	41,1	31,2	0,374	90,3	1	2	1
1412	21,8	4,0	0,90	29,9	189,3	43,2	42,8	29,5	0,423	88,0	1	2	1
1424	31,0	3,7	1,03	36,2	160,6	43,9	41,3	28,7	0,297	83,2	1	2	1
1435	129,9	2,4	0,71	19,7	128,2	33,2	40,8	36,6	0,205	93,1	1	2	1
1298	116,4	3,0	0,89	18,9	127,4	28,9	31,8	19,2	0,246	81,1	2	4	1
1308	24,3	4,7	1,32	27,6	182,6	42,2	36,9	23,7	0,317	79,1	2	4	1
1319	12,6	5,0	1,17	31,9	206,7	49,8	44,4	33,2	0,413	85,4	2	4	1

Tabelle F.4: Datensatz des Hauptversuches - Teil 2. Erläuterungen zu der Kodierung entnehmen Sie bitte dem vorangestellten Text.

Nummer	Schwebstoff (g)	TOC (%)	GP (g/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cd (mg/kg)	KGa (%)	Strategie	Gerät	Ort
1329	40,1	5,6	1,22	28,2	190,1	47,6	42,1	34,2	0,393	86,9	2	4	1
1339	4,6	6,2	1,49	33,1	246,1	61,2	44,4	48,1	0,548	79,5	2	4	1
1349	13,5	5,7	1,43	31,4	310,0	69,0	37,4	51,1	0,374	82,0	2	4	1
1359	9,1	6,2	1,53	37,7	282,4	58,6	47,6	55,0	0,456	81,8	2	4	1
1370	20,5	5,3	1,71	35,4	264,6	57,3	37,1	59,8	0,388	75,3	2	4	1
1381	15,1	6,1	1,50	26,6	242,4	53,8	39,7	53,7	0,478	84,4	2	4	1
1392	7,5	7,3	1,99	28,8	382,3	75,5	46,6	62,0	0,520	79,3	2	4	1
1403	10,7	10,7	1,43	30,2	237,9	56,7	43,3	44,4	0,403	86,5	2	4	1
1413	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	2	4	1
1425	73,5	4,1	0,97	22,5	153,8	35,2	37,2	25,0	0,256	81,8	2	4	1
1436	57,3	3,5	0,97	21,3	167,0	38,3	38,1	29,8	0,236	84,0	2	4	1
1299	6,2	4,0	1,10	17,9	154,4	39,1	38,9	26,4	0,258	74,5	2	3	1
1309	1,7	4,6	1,30	27,4	174,8	43,9	45,0	29,1	0,326	90,4	2	3	1
1320	3,4	3,9	1,10	28,6	160,8	40,6	43,7	24,5	0,350	90,0	2	3	1
1330	9,4	4,5	1,30	30,8	179,8	43,9	51,0	36,6	0,326	88,0	2	3	1
1340	3,6	n.a.	1,40	27,9	166,9	52,5	64,3	46,2	0,352	84,2	2	3	1
1350	4,2	5,0	1,60	33,7	205,5	57,4	53,8	83,1	0,320	85,8	2	3	1
1360	5,5	4,4	1,40	32,9	191,9	47,4	42,8	53,2	0,966	80,1	2	3	1
1371	7,5	4,6	1,40	26,0	211,9	50,4	41,4	58,0	0,372	81,9	2	3	1
1382	2,9	4,9	1,46	26,2	194,3	77,7	45,5	63,1	0,404	91,7	2	3	1
1393	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	91,1	2	3	1
1404	1,9	4,4	1,40	28,5	179,9	49,0	41,1	42,2	0,308	n.a.	2	3	1
1414	3,5	4,6	1,30	29,1	188,5	51,9	40,9	31,9	0,430	95,4	2	3	1
1426	6,2	3,4	1,00	25,8	146,3	42,3	44,9	27,5	0,272	93,7	2	3	1
1437	23,9	2,6	0,90	18,3	128,3	31,7	34,8	28,3	0,224	93,8	2	3	1
1291	23,3	5,5	1,95	46,2	286,5	48,1	58,4	53,3	0,347	88,2	1	1	2
1301	5,7	5,1	1,81	45,0	346,0	61,8	61,8	50,3	0,411	90,8	1	1	2
1311	2,0	5,6	1,85	57,7	321,9	73,5	60,2	72,0	0,395	89,7	1	1	2
1322	81,5	5,3	1,98	50,6	336,6	70,9	59,3	62,4	0,419	86,8	1	1	2
1332	142,4	5,1	1,82	43,1	303,3	57,0	54,3	74,0	0,543	87,9	1	1	2
1342	17,9	4,6	1,78	40,8	300,8	61,0	54,1	72,0	0,376	79,0	1	1	2

Tabelle F.5: Datensatz des Hauptversuches - Teil 3. Erläuterungen zu der Kodierung entnehmen Sie bitte dem vorangestellten Text.

Nummer	Schwebstoff (g)	TOC (%)	GP (g/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cd (mg/kg)	KGA (%)	Strategie	Gerät	Ort
1352	39,1	5,2	1,93	41,8	284,6	56,7	50,6	78,7	0,506	79,4	1	1	2
1362	21,4	5,5	1,96	42,9	344,4	60,7	63,3	63,5	0,466	79,7	1	1	2
1373	14	5,3	1,90	35,9	338,1	59,7	57,3	53,5	0,388	83,5	1	1	2
1384	5,3	5,9	2,05	34,5	317,4	62,7	45,8	70,6	0,406	85,8	1	1	2
1395	14,3	5,3	1,97	37,9	340,4	69,9	55,8	56,9	0,400	87,4	1	1	2
1406	9	5,0	1,95	53,4	364,5	73,6	55,6	59,1	0,400	90,7	1	1	2
1416	1,7	5,2	1,91	108,0	354,1	71,8	53,8	52,2	0,400	80,9	1	1	2
1428	17,3	5,6	2,04	75,3	411,9	79,5	52,9	68,2	0,500	89,0	1	1	2
1292	35,3	5,3	2,00	36,5	287,3	46,5	46,5	38,8	0,342	88,2	1	2	2
1302	9,4	4,2	1,60	39,3	308,4	57,9	55,6	41,7	0,398	89,6	1	2	2
1312	30,6	5,7	1,80	49,7	327,5	67,5	59,5	45,8	0,433	89,7	1	2	2
1323	134,7	5,1	1,90	48,9	338,2	70,4	57,6	58,9	0,176	88,7	1	2	2
1333	206,7	4,6	1,80	42,5	314,3	58,0	57,4	73,2	0,576	94,2	1	2	2
1343	49,7	4,8	2,00	40,2	314,5	60,8	52,4	80,9	0,424	90,6	1	2	2
1353	253,0	5,2	2,00	40,7	288,5	55,0	57,8	78,8	0,615	79,3	1	2	2
1363	183,8	5,3	2,00	43,6	341,7	61,0	55,8	56,6	0,483	78,4	1	2	2
1374	89,5	5,1	1,90	36,3	337,8	60,7	60,7	53,0	0,488	83,8	1	2	2
1385	7,2	5,6	2,00	38,7	339,4	68,8	51,4	51,6	0,482	89,0	1	2	2
1396	8,6	5,2	2,00	36,0	397,6	74,0	57,2	55,1	0,557	87,0	1	2	2
1407	8,0	5,0	1,90	48,7	399,7	75,3	55,8	55,7	0,558	90,8	1	2	2
1417	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1	2	2
1429	21,0	6,2	2,10	51,0	398,9	75,1	47,1	47,4	0,480	87,0	1	2	2
1293	34,6	6,3	2,21	44,8	374,3	73,0	53,7	38,5	0,526	93,8	2	4	2
1303	16,9	5,7	1,88	41,9	349,9	73,1	61,4	42,1	0,535	88,4	2	4	2
1313	35,8	5,8	1,65	42,4	306,6	62,6	53,0	41,5	0,402	86,1	2	4	2
1324	103,2	5,3	1,66	39,4	283,3	56,0	48,8	48,3	0,286	79,1	2	4	2
1334	93,1	6,2	1,86	47,2	325,4	64,7	52,3	73,0	0,702	79,4	2	4	2
1344	14,3	6,3	2,00	44,9	346,6	75,9	48,4	77,7	0,485	83,5	2	4	2
1354	40,0	5,9	1,96	41,3	294,1	55,7	52,2	81,0	0,523	79,2	2	4	2
1364	49,4	7,7	2,01	41,7	358,9	63,5	55,4	56,6	0,660	74,1	2	4	2
1375	7,3	5,6	1,75	34,1	349,0	72,8	45,7	46,9	0,541	75,7	2	4	2

Tabelle F.6: Datensatz des Hauptversuches - Teil 4. Erläuterungen zu der Kodierung entnehmen Sie bitte dem vorangestellten Text.

Nummer	Schwebstoff (g)	TOC (%)	GP (g/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cd (mg/kg)	KGA (%)	Strategie	Gerät	Ort
1352	39,1	5,2	1,93	41,8	284,6	56,7	50,6	78,7	0,506	79,4	1	1	2
1362	21,4	5,5	1,96	42,9	344,4	60,7	63,3	63,5	0,466	79,7	1	1	2
1373	14	5,3	1,90	33,1	338,1	59,7	57,3	53,5	0,388	83,5	1	1	2
1384	5,3	5,9	2,05	34,5	317,4	62,7	45,8	70,6	0,406	85,8	1	1	2
1395	14,3	5,3	1,97	37,9	340,4	69,9	55,8	56,9	0,400	87,4	1	1	2
1406	9	5,0	1,95	53,4	364,5	73,6	55,6	59,1	0,400	90,7	1	1	2
1416	1,7	5,2	1,91	108,0	354,1	71,8	53,8	52,2	0,400	80,9	1	1	2
1428	17,3	5,6	2,04	75,3	411,9	79,5	52,9	68,2	0,500	89,0	1	1	2
1292	35,3	5,3	2,00	36,5	287,3	46,5	46,5	38,8	0,342	88,2	1	2	2
1302	9,4	4,2	1,60	39,3	308,4	57,9	55,6	41,7	0,398	89,6	1	2	2
1312	30,6	5,7	1,80	49,7	327,5	67,5	59,5	45,8	0,433	89,7	1	2	2
1323	134,7	5,1	1,90	48,9	338,2	70,4	57,6	58,9	0,176	88,7	1	2	2
1333	206,7	4,6	1,80	42,5	314,3	58,0	57,4	73,2	0,576	94,2	1	2	2
1343	49,7	4,8	2,00	40,2	314,5	60,8	52,4	80,9	0,424	90,6	1	2	2
1353	253,0	5,2	2,00	40,7	288,5	55,0	57,8	78,8	0,615	79,3	1	2	2
1363	183,8	5,3	2,00	43,6	341,7	61,0	55,8	56,6	0,483	78,4	1	2	2
1374	89,5	5,1	1,90	36,3	337,8	60,7	60,7	53,0	0,488	83,8	1	2	2
1385	7,2	5,6	2,00	38,7	339,4	68,8	51,4	51,6	0,482	89,0	1	2	2
1396	8,6	5,2	2,00	36,0	397,6	74,0	57,2	55,1	0,557	87,0	1	2	2
1407	8,0	5,0	1,90	48,7	399,7	75,3	55,8	55,7	0,558	90,8	1	2	2
1417	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1	2	2
1429	21,0	6,2	2,10	51,0	398,9	75,1	47,1	47,4	0,480	87,0	1	2	2
1293	34,6	6,3	2,21	44,8	374,3	73,0	53,7	38,5	0,526	93,8	2	4	2
1303	16,9	5,7	1,88	41,9	349,9	73,1	61,4	42,1	0,535	88,4	2	4	2
1313	35,8	5,8	1,65	42,4	306,6	62,6	53,0	41,5	0,402	86,1	2	4	2
1324	103,2	5,3	1,66	39,4	283,3	56,0	48,8	48,3	0,286	79,1	2	4	2
1334	93,1	6,2	1,86	47,2	325,4	64,7	52,3	73,0	0,702	79,4	2	4	2
1344	14,3	6,3	2,00	44,9	346,6	75,9	48,4	77,7	0,485	83,5	2	4	2
1354	40,0	5,9	1,96	41,3	294,1	55,7	52,2	81,0	0,523	79,2	2	4	2
1364	49,4	7,7	2,01	41,7	358,9	63,5	55,4	56,6	0,660	74,1	2	4	2
1375	7,3	5,6	1,75	34,1	349,0	72,8	45,7	46,9	0,541	75,7	2	4	2

Tabelle F.7: Datensatz des Hauptversuches - PAK - Teil 1. Erläuterungen zu der Kodierung entnehmen Sie bitte dem vorangestellten Text.

Nummer	Flu (mg/kg)	BbF (mg/kg)	BkF (mg/kg)	BaP (mg/kg)	BghiP (mg/kg)	IcdP (mg/kg)	SumPAK (mg/kg)	Strategie	Gerät	Ort
1296	0,232	0,206	0,063	0,114	0,1	0,085	1,379	1	1	1
1306	0,219	0,219	0,063	0,115	0,103	0,09	1,35	1	1	1
1317	0,22	0,175	0,059	0,102	0,092	0,076	1,229	1	1	1
1327	0,331	0,287	0,088	0,169	0,131	0,119	1,927	1	1	1
1337	0,414	0,321	0,095	0,185	0,136	0,119	2,261	1	1	1
1347	0,252	0,269	0,082	0,143	0,125	0,109	1,634	1	1	1
1357	0,341	0,334	0,102	0,184	0,16	0,139	2,115	1	1	1
1368	0,275	0,295	0,09	0,156	0,131	0,116	1,752	1	1	1
1379	0,271	0,258	0,081	0,152	0,126	0,11	1,689	1	1	1
1390	0,196	0,186	0,057	0,107	0,088	0,081	1,228	1	1	1
1401	0,216	0,206	0,063	0,11	0,101	0,088	1,298	1	1	1
1411	0,215	0,204	0,062	0,11	0,098	0,081	1,294	1	1	1
1423	0,208	0,204	0,06	0,107	0,099	0,084	1,266	1	1	1
1434	0,114	0,096	0,026	0,055	0,055	0,046	0,702	1	1	1
1291	0,508	0,529	0,172	0,292	0,221	0,203	3,226	1	2	1
1301	0,491	0,471	0,146	0,273	0,213	0,191	2,975	1	2	1
1311	0,417	0,474	0,145	0,263	0,167	0,151	2,696	1	2	1
1322	0,939	0,901	0,28	0,508	0,35	0,319	5,656	1	2	1
1332	0,845	0,749	0,242	0,42	0,247	0,234	4,618	1	2	1
1342	0,451	0,435	0,139	0,253	0,112	0,106	2,661	1	2	1
1352	0,85	0,76	0,251	0,465	0,348	0,321	5,187	1	2	1
1362	0,631	0,655	0,203	0,364	0,217	0,2	3,934	1	2	1
1373	0,584	0,558	0,184	0,335	0,264	0,236	3,699	1	2	1
1384	0,374	0,355	0,118	0,212	0,161	0,148	2,318	1	2	1
1395	0,555	0,545	0,176	0,322	0,271	0,243	3,528	1	2	1
1406	0,508	0,515	0,169	0,307	0,251	0,23	3,282	1	2	1
1416	0,45	0,504	0,161	0,293	0,258	0,228	3,069	1	2	1
1428	0,548	0,601	0,188	0,344	0,244	0,219	3,56	1	2	1
1297	0,21	0,205	0,062	0,113	0,101	0,089	1,306	2	1	1
1307	0,244	0,219	0,063	0,12	0,109	0,094	1,443	2	1	1
1318	0,384	0,239	0,069	0,13	0,107	0,099	1,805	2	1	1
1328	0,273	0,274	0,085	0,163	0,102	0,089	1,694	2	1	1

Tabelle F.8: Datensatz des Hauptversuches - PAK - Teil 2. Erläuterungen zu der Kodierung entnehmen Sie bitte dem vorangestellten Text.

Nummer	Flu (mg/kg)	BbF (mg/kg)	BkF (mg/kg)	BaP (mg/kg)	BghiP (mg/kg)	IcdP (mg/kg)	SumPAK (mg/kg)	Strategie	Gerät	Ort
1338	0,188	0,204	0,064	0,109	0,064	0,061	1,194	2	2	1
1348	0,263	0,287	0,086	0,151	0,132	0,114	1,723	2	2	1
1358	0,286	0,311	0,095	0,161	0,141	0,123	1,84	2	2	1
1369	0,304	0,339	0,101	0,174	0,137	0,121	1,95	2	2	1
1380	0,304	0,288	0,091	0,159	0,137	0,12	1,847	2	2	1
1391	0,303	0,285	0,085	0,156	0,132	0,118	1,835	2	2	1
1402	0,25	0,251	0,075	0,134	0,118	0,103	1,562	2	2	1
1412	0,258	0,263	0,077	0,138	0,122	0,104	1,6	2	2	1
1424	0,188	0,186	0,048	0,099	0,087	0,077	1,167	2	2	1
1435	0,112	0,106	0,028	0,06	0,058	0,047	0,718	2	2	1
1292	0,761	0,718	0,227	0,42	0,297	0,281	4,602	2	2	1
1302	0,632	0,597	0,193	0,354	0,229	0,211	3,764	2	2	1
1312	0,647	0,653	0,206	0,389	0,311	0,276	4,169	2	2	1
1323	0,94	0,819	0,253	0,487	0,35	0,31	5,489	2	2	1
1333	0,462	0,406	0,128	0,215	0,15	0,134	2,642	2	2	1
1343	0,538	0,504	0,171	0,283	0,132	0,123	3,018	2	2	1
1353	0,606	0,641	0,205	0,365	0,289	0,26	3,952	2	2	1
1363	0,667	0,643	0,209	0,377	0,276	0,25	4,16	2	2	1
1374	0,608	0,535	0,183	0,338	0,256	0,231	3,716	2	2	1
1385	0,461	0,46	0,147	0,263	0,212	0,192	2,907	2	2	1
1396	0,51	0,507	0,162	0,298	0,235	0,212	3,231	2	2	1
1407	0,6	0,57	0,188	0,345	0,282	0,255	3,795	2	2	1
1417	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	2	2	1
1429	0,493	0,484	0,159	0,29	0,206	0,185	3,097	2	2	1
1299	0,18	0,176	0,053	0,091	0,09	0,073	1,15	3	3	1
1309	0,243	0,252	0,079	0,132	0,107	0,09	1,543	3	3	1
1320	0,308	0,29	0,086	0,151	0,122	0,104	1,797	3	3	1
1330	0,341	0,316	0,101	0,178	0,148	0,129	2,054	3	3	1
1340	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	3	3	1
1350	0,234	0,196	0,057	0,108	0,105	0,093	1,371	3	3	1
1360	0,229	0,223	0,066	0,119	0,11	0,1	1,418	3	3	1
1371	0,37	0,323	0,101	0,182	0,169	0,144	2,166	3	3	1

Tabelle F.9: Datensatz des Hauptversuches - PAK - Teil 3. Erläuterungen zu der Kodierung entnehmen Sie bitte dem vorangestellten Text.

Nummer	Flu (mg/kg)	BbF (mg/kg)	BkF (mg/kg)	BaP (mg/kg)	BghiP (mg/kg)	IcdP (mg/kg)	SumPAK (mg/kg)	Strategie	Gerät	Ort
1382	0,265	0,345	0,106	n.a.	0,156	0,085	0,082	1,722	3	1
1393	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	3	1
1404	0,227	0,253	0,075	0,123	0,088	0,073	1,405	1,405	3	1
1414	0,272	0,242	0,067	0,137	0,13	0,117	1,656	1,656	3	1
1426	0,177	0,164	0,046	0,097	0,093	0,076	1,109	1,109	3	1
1437	0,133	0,119	0,036	0,067	0,061	0,051	0,809	0,809	3	1
1294	0,621	0,657	0,204	0,374	0,276	0,26	3,89	3,89	3	2
1304	0,582	0,638	0,2	0,365	0,27	0,244	3,79	3,79	3	2
1314	0,688	0,691	0,219	0,416	0,346	0,344	4,465	4,465	3	2
1325	0,764	0,699	0,222	0,394	0,314	0,279	4,514	4,514	3	2
1335	1,249	0,986	0,308	0,603	0,261	0,25	6,663	6,663	3	2
1345	0,675	0,518	0,219	0,368	0,147	0,136	3,588	3,588	3	2
1355	0,657	0,678	0,218	0,396	0,321	0,284	4,26	4,26	3	2
1365	0,385	0,355	0,12	0,209	0,173	0,154	2,359	2,359	3	2
1376	0,571	0,556	0,188	0,342	0,274	0,247	3,656	3,656	3	2
1387	0,592	0,59	0,187	0,343	0,266	0,243	3,725	3,725	3	2
1398	0,617	0,606	0,197	0,367	0,294	0,268	3,903	3,903	3	2
1409	0,541	0,575	0,191	0,328	0,265	0,241	3,497	3,497	3	2
1419	0,598	0,609	0,201	0,357	0,259	0,246	3,748	3,748	3	2
1431	0,478	0,447	0,151	0,274	0,209	0,193	2,999	2,999	3	2
1298	0,179	0,194	0,058	0,104	0,093	0,08	1,18	1,18	4	1
1308	0,291	0,275	0,08	0,153	0,131	0,114	1,764	1,764	4	1
1319	0,503	0,372	0,112	0,218	0,177	0,157	2,699	2,699	4	1
1329	0,432	0,402	0,123	0,215	0,098	0,09	2,413	2,413	4	1
1339	1,201	1,007	0,316	0,589	0,262	0,236	6,271	6,271	4	1
1349	0,378	0,344	0,105	0,175	0,136	0,122	2,184	2,184	4	1
1359	0,445	0,446	0,138	0,252	0,195	0,169	2,767	2,767	4	1
1370	0,449	0,46	0,134	0,245	0,191	0,172	2,813	2,813	4	1
1381	0,511	0,452	0,14	0,265	0,201	0,18	3,024	3,024	4	1
1392	0,547	0,49	0,151	0,294	0,214	0,195	3,333	3,333	4	1
1403	0,372	0,338	0,104	0,191	0,158	0,14	2,216	2,216	4	1
1413	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	4	1

Tabelle F.10: Datensatz des Hauptversuches - PAK - Teil 4. Erläuterungen zu der Kodierung entnehmen Sie bitte dem vorangestellten Text.

Nummer	Flu (mg/kg)	BbF (mg/kg)	BkF (mg/kg)	BaP (mg/kg)	BghiP (mg/kg)	IcdP (mg/kg)	SumPAK (mg/kg)	Strategie	Gerät	Ort
1425	0,219	0,193	0,06	0,109	0,094	0,078	1,288	4	1	2
1436	0,22	0,195	0,06	0,115	0,102	0,087	1,34	4	1	2
1293	0,74	0,652	0,202	0,362	0,27	0,243	4,207	4	2	2
1303	0,607	0,653	0,203	0,35	0,262	0,24	3,841	4	2	2
1313	0,693	0,685	0,215	0,395	0,327	0,289	4,42	4	2	2
1324	1,651	1,17	0,39	0,742	0,464	0,427	9,261	4	2	2
1334	1,396	1,232	0,4	0,708	0,269	0,259	7,483	4	2	2
1344	0,858	0,636	0,209	0,395	0,141	0,132	4,312	4	2	2
1354	0,755	0,709	0,232	0,414	0,331	0,297	4,671	4	2	2
1364	0,741	0,681	0,234	0,406	0,304	0,273	4,557	4	2	2
1375	0,704	0,591	0,2	0,364	0,275	0,248	4,208	4	2	2
1386	0,7	0,65	0,207	0,385	0,298	0,269	4,316	4	2	2
1397	0,695	0,642	0,216	0,392	0,31	0,279	4,34	4	2	2
1408	0,703	0,626	0,215	0,391	0,288	0,265	4,365	4	2	2
1418	0,561	0,562	0,159	0,323	0,261	0,231	3,534	4	2	2
1430	0,482	0,434	0,145	0,266	0,19	0,172	2,938	4	2	2

In der Reihe BfG-Mitteilungen sind bisher erschienen:

- Nr. 1: Festschrift zum 60. Geburtstag von Dr. Herbert Knöpp – Mitarbeiter berichten über aktuelle Themen aus ihrem Arbeitsbereich. Koblenz 1988, 138 S.
- Nr. 2: Oberharzer Untersuchungsgebiete – Bericht über die Untersuchungen in den Jahren 1981-1985. Koblenz 1988, 156 S.
- Nr. 3: Zur Geschichte des Institutes für Wasserwirtschaft Berlin 1952-1990. Koblenz 1991, 45 S.
- Nr. 4: Die wasserwirtschaftlichen Verhältnisse in der ehemaligen DDR unter besonderer Berücksichtigung der Wasserbeschaffenheit. Koblenz 1991, 25 S., Anlg.
- Nr. 5: Hydrogeologische Grundlagen für die Bundeswasserstraßen im Bereich der neuen Bundesländer. Koblenz, 1993, 20 S., Anlg.
- Nr. 6: Unterbringung von belastetem Baggergut im aquatischen Milieu. Beiträge zum Kolloquium am 8. Oktober 1992 in Berlin. Koblenz 1994, 57 S.
- Nr. 7: Wasserstraßen und Umwelt. Beiträge zum HTG-Sprechtag am 15. Juni 1994 in Koblenz. Koblenz 1995, 70 S.
- Nr. 8: Wasserbewirtschaftung an Bundeswasserstraßen. Ausgew. Beiträge zum Kolloquium am 2. Februar 1994 in Berlin. Koblenz 1995, 65 S.
- Nr. 9: Umweltverträglichkeitsuntersuchungen an Bundeswasserstraßen – Materialien zur Bewertung von Umweltauswirkungen. Koblenz 1996, Teil I-III, 172 S., getr. Zählung
- Nr. 10: Das Januarhochwasser 1995 im Rheingebiet. Koblenz 1996, 47 S.
- Nr. 11: Baggern und Verklappen im Küstenbereich – Auswirkungen auf das Makrozoobenthos. Beiträge zum Workshop am 15.11.1995 in Hamburg. Koblenz 1996, 111 S.
- Nr. 12: Gewässerökosystem Mosel. Beiträge zum Kolloquium am 8. Juni 1995 in Koblenz. Koblenz 1996, 88 S.
- Nr. 13: Molekularbiologische Grundlagen und limnologische Bedeutung der Lichthemmung (Photoinhibition) der Photosynthese in Fließgewässern – Literaturstudie. Koblenz 1997, 48 S.
- Nr. 14: Festschrift zum 50jährigen Jubiläum. Koblenz, Januar 1998, 72 S.
- Nr. 15: Schadstoffbelastung der Sedimente in den Ostseeküstengewässern. Koblenz, Juli 1998, 124 S.
- Nr. 16: Zukunft der Hydrologie in Deutschland. Tagung vom 19.-21. Januar 1998 in Koblenz. Koblenz, Oktober 1998, 224 S.
- Nr. 17: Der Main – Fluß und Wasserstraße. Vortragsveranstaltung des Wasserstraßenneubauamtes Aschaffenburg am 5. und 6. Mai 1997 in Würzburg. Koblenz, November 1998, 148 S.
- Nr. 18: Erfolgskontrollen an Bundeswasserstraßen – Beweissicherung für Eingriffsbeurteilung und Kompensationsmaßnahmen. Beiträge zum Kolloquium am 18.11.1997 in Koblenz. Koblenz, Februar 1999, 52 S.
- Nr. 19: Mathematische Modelle in der Gewässerkunde – Stand und Perspektiven. Beiträge zum Kolloquium am 15./16.11.1998 in Koblenz. Koblenz, August 1999, 130 S.
- Nr. 20: Umweltverträglichkeitsuntersuchungen an Bundeswasserstraßen – Materialien zur Behandlung von Alternativen und Wechselwirkungen sowie zur Durchführung der Verträglichkeitsprüfung nach FFH-Richtlinie. Koblenz, Februar 2000, 64 S.
- Nr. 21: GIS-gestützte hydrologische Kartenwerke in Mitteleuropa. Beiträge zum internationalen Workshop vom 12.-14.10.1999 in Koblenz. Koblenz, Juli 2000, 199 S.
- Nr. 22: Sedimentbewertung in europäischen Flussgebieten – Sediment Assessment in European River Basins. Beiträge zum internationalen Symposium vom 12.-14. April 1999 in Berlin. Koblenz, November 2000, 196 S. (deutsch/englisch)
- Nr. 23: Bewertung von großen Fließgewässern mittels Potamon-Typie-Index (PTI). Verfahrensbeschreibung und Anwendungsbeispiele. Koblenz, Februar 2001, 28 S.
- Nr. 24: Mathematisch-numerische Modelle in der Wasserwirtschaft. Handlungsempfehlung für Forschungs- und Entwicklungsarbeiten. Koblenz, Mai 2002, 56 S.
- Nr. 25: Einsatz von ökologischen Modellen in der Wasser- und Schifffahrtsverwaltung. Das integrierte Flusssauenmodell INFORM, Koblenz, Mai 2003, 212 S.
- Nr. 26: Methode der Umweltrisikoeinschätzung und FFH-Verträglichkeitseinschätzung für Projekte an Bundeswasserstraßen. – Ein Beitrag zur Bundesverkehrswegeplanung – , Koblenz, Mai 2004, 23 S. + Anlagen
- Nr. 27: Niedrigwasserperiode 2003 in Deutschland. Ursachen – Wirkungen – Folgen. Koblenz, Oktober 2006, 212 S. + CD
- Nr. 28: Möglichkeiten zur Verbesserung des ökologischen Zustands von Bundeswasserstraßen. Fallbeispielsammlung. Koblenz, März 2009, 36 S.
- Nr. 29: Das hydrologische Extremjahr 2011: Dokumentation, Einordnung, Ursachen und Zusammenhänge. Koblenz, Januar 2014, 164 S. + CD
- Nr. 30: Fachbeiträge zum Sedimentmanagementkonzept Elbe. Koblenz, Dezember 2014, 164 S.
- Nr. 31: Das Hochwasserextrem des Jahres 2013 in Deutschland: Dokumentation und Analyse. Koblenz, Dezember 2014, 232 S.