

Tom Gallé, Michael Bayerle, Denis Pittois, Andreas Krein, Andreas Kurtenbach & Reinhard Bierl

Emissionsinventar revisited: Investigative Monitoringmethoden zur Eingrenzung von PAK-Quellen in Einzugsgebieten

Emission inventory revisited: Pinpointing PAH-sources in surface water catchments with investigative monitoring methods

Die hochmolekularen Vertreter der Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) überschreiten in vielen Einzugsgebieten die jährlichen Grenzwerte und sind damit weitflächig für das Nichterreichen des guten chemischen Zustands verantwortlich. In den Bewirtschaftungsplänen werden die PAK-Belastungen oft als ubiquitäres Phänomen mit Immission aus der Atmosphäre als Hauptbelastungspfad beschrieben. Aufgrund des diffusen Charakters der Belastung werden kaum konkrete Maßnahmen vorgesehen, um die PAK-Belastung zu reduzieren. Dieser Artikel stellt eine Reihe von investigativen Monitoringmethoden vor, die den Verdacht erhärten haben, dass in Luxemburg alluviale Altlasten einen wesentlichen Anteil an der PAK-Belastung tragen und dies auch die sehr hohe kleinräumige Variabilität der Belastung erklärt. Die Konsequenzen für das Monitoring der primär an Schwebstoffe und Sedimente gebundenen Schadstoffe werden im Anschluss diskutiert.

Schlagwörter: Prioritäre Stoffe, Emissionskataster, Belastungsquellen, Monitoring

High-molecular polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) regularly exceed environmental quality standards of the Water Framework Directive throughout Europe and are a widespread cause for failure of chemical status of water bodies. PAH contamination is widely considered in river basin management plans (RBMP) as being ubiquitous with atmospheric immission as the main pollution pathway. As a consequence of the supposed diffuse character of the pollution RBMP often lack concrete measures to reduce PAH flows. This article presents a series of investigative monitoring methods that led to the conclusion that for Luxembourg contaminated alluvial sites are suspected to be the main source of the often highly variable small scale pollution in Luxembourgish rivers. Consequences for monitoring these priority pollutants with high affinity for sediments and suspended matter are discussed.

Keywords: Priority substances, emission cataster, pollutant sources, monitoring

1. Sind PAK der blinde Fleck im Emissionsinventar der EU-WRRL?

Die EU-Wasserrahmenrichtlinie der EU (EU-WRRL) versucht, chemische Belastungen in Oberflächengewässern über ein zusammenhängendes Instrumentarium zu vermindern: die Aufnahme von Substanzen in die EU-weit angewandte Liste der prioritären Stoffe und der einzugsgebietsrelevanten spezifischen Schadstoffe bedingt die Definition von Grenzwerten für chronische Belastungen (JD-UQN) und ereignisbezogene Verunreinigungen (ZHK-UQN). Die Überschreitung dieser Grenzwerte zwingt die Wasserbehörden, Maßnahmen zur Reduzierung der Belastungsquellen in Einzugsgebieten zu ergreifen und diese in den alle sechs Jahren veröffentlichten Bewirtschaftungsplänen zu dokumentieren. Die Grundlage zur Formulierung von effizienten Maßnahmen soll das Emissionsinventar bilden, dessen Erstellung durch die Guideline Nr. 28 der EU-WRRL Implementierungsstrategie geregelt wird (EUROPEAN COMMUNITIES, 2012). Ein Emissionsinventar für eine Substanz muss erstellt werden, wenn sie für den schlechten chemischen Zustand in mindestens einem Wasserkörper verantwortlich ist, den halben JD-UQN Wert überschreitet, steigende Konzentrationstrends aufweist oder PRTR¹-Daten und Quellen bekannt sind, die eine negative Beeinflussung erwarten lassen. Das Emissionsinventar versucht, über routinemäßig erhobene Messungen und Daten stufenweise eine Stoffflussanalyse der zu untersuchenden Substanz aufzustellen.

Die Herangehensweise ist in erster Linie auf stetig emittierte Substanzen aus industrieller oder häuslicher Nutzung bezogen, stößt aber an ihre Grenzen bei Schadstoffen, die ein sehr dynamisches Emissionsverhalten zeigen (z. B. Pestizide) oder die, wie die PAK, als sekundäre Schadstoffe z. B. aus Verbrennungsprozessen oder kontaminierten Böden und Sedimenten stammen.

Tatsächlich überschreiten besonders die hochmolekularen PAK in der Liste der prioritären Substanzen quasi flächendeckend die JD-UQN- oder ZHK-UQN-Werte und werden in vielen Bewirtschaftungsplänen als Ubiquisten behandelt, deren Quelle im diffusen atmosphärischen Eintrag zu suchen ist (IKSMS, 2016). In den meisten Bewirtschaftungsplänen finden sich daher nur wenige konkrete Maßnahmen, um die PAK-Belastung zu verringern. Es werden ebenfalls kaum Anstrengungen gemacht, den lokalen Quellen der PAK auf die Spur zu kommen. Scheinbar wird sich damit abgefunden, bei den ubiquitären PAK nichts Konkretes unternehmen zu können.

Schaut man sich die Fachliteratur zur Bilanzierung von PAKs an, zeichnet sich ein doch viel differenzierteres Bild. Da gibt es zum einen Studien, die das Problem von der Emissionsseite angehen, also ausgehend von den Aktivitäten und Produkten, die eine PAK-Emission verursachen können. Die für das Umweltbundesamt durchgeführte Studie zur Emissionsminderung der prioritären Substanzen der EU-WRRL (UBA, 2007) identifiziert als Emissionspfade atmosphärische Deposition, urbane Flächen und kommunale Kläranlagen. Handlungsbedarf wird auf sup-

¹ Pollutant Release and Transfer Register

ranationaler Ebene im Hinblick auf strengere Normen für Luftqualität (Hausbrand, Dieselfahrzeuge) sowie das Eliminieren von PAK aus relevanten Produkten (z. B. Asphalt, Reifen) gesehen. Das EU-Projekt Source Control of Priority Substances in Europe (www.socopse.se; SOCOPSE, 2009) listet eine ganze Reihe von potenziellen Emittenten mit Schwerpunkt PAK-haltige Produkte oder Prozesse auf, bei denen PAKs entstehen. Die aufgeführten Zahlen sind aber mit Sicherheit auf lokaler Ebene zu differenzieren. Auf der anderen Seite stehen Massenbilanzen in unterschiedlich anthropogen überprägten Einzugsgebieten (EZG). Der Ansatz besteht

darin, die atmosphärische Deposition und lokale Quellen (Verkehr, Industrie) mit dem Output eines Einzugsgebiets zu vergleichen. Die Massenbilanz in einem urbanen Einzugsgebiet in LeHavre assoziierte weniger als 10 % der PAK-Fracht, die das EZG verließ, mit atmosphärischer Deposition und sah Straßenablagerungen als Hauptquelle an (MOTELAY-MASSEI et al., 2006). Auch GATEUILLE (2014a, 2014b) und GOCHT et al. (2007) haben in verschiedenen Einzugsgebieten ländlichen Charakters eine PAK-Massenbilanzierung über Messungen von atmosphärischer Deposition, Bodenbelastungen sowie PAK-Gehalten in der Wasser- und Schwebstoffphase im Gewässernetz versucht. Die Studien zeigten, dass Böden kontinuierlich PAK akkumulieren und zu einer sekundären Quelle werden. Der fluviale Austrag aus dem Einzugsgebiet betrug in beiden Fällen nur wenige Prozent der atmosphärischen Deposition. Böden in Straßennähe sowie lokale emissionsrelevante Aktivitäten (Holzverkohlungen) stellen aber überproportional aktive Quellen dar (GATEUILLE et al., 2014a). Schwebstoffe in Fließgewässern der Einzugsgebiete zeigten hydrologisch bedingt variable, aber stets höhere PAK-Belastungen als die Böden und konnten mit der Einwohnerdichte des jeweiligen Einzugsgebiets in Beziehung gesetzt werden (GATEUILLE et al. 2014b; SCHWIENSTEK et al., 2013; 2017). UHER et al. (2016) kombinierten eine Beprobung von Schwebstoffen mit SPMD²-Passivsammlern in der Seine. Sie assoziierten die Variabilität in der gelösten/labilen Phase eher mit der Einwohnerdichte im Einzugsgebiet, während die PAK-Gehalte in den Schwebstoffen eher von lokalen Belastungen (z. B. Straßennähe) beeinflusst waren. Der kohlenstoffnormierte Verteilungskoeffizient K_{OC} , der aus den Messungen im Feld errechnet werden konnte, lag durchgehend über gängigen Werten aus Sorptionsversuchen im Labor. Desorptionsresistente Fraktionen in den Schwebstoffen sollen die Diskrepanz zwischen den gelösten und partikulären Konzentrationen erklären. Dies ist kein ungewöhnlicher Befund: FOSTER et al. (2000) und HWANG & FOSTER (2006) identifizierten ereignisgebundene Einträge aus urbanen Gebieten anhand der pyrogenen Signatur von verwitterten oder verbrannten Erdölprodukten. Diese Einträge erfolgten zu über 70 % partikulär und

Tabelle 1 Messkampagnen mit jeweiligen Zielen und Mitteln. <i>Monitoring campaigns with their respective objectives and means.</i>		
Kampagne	Ziel	Eingesetzte Mittel
FluxAlzette (2002 bis 2005) 1.092 km² Einzugsgebiet der Alzette in Luxemburg (Haupt-siedlungsgebiet)	Stoffflussberechnungen in Teileinzugsgebieten über QC-Beziehungen. Bilanzierung gegen berechnete Emissionen von Kläranlagen und urbanem Oberflächenabfluss	Wöchentliche Handproben an 6 amtlichen Pegeln über zwei Jahre (480 Proben). Tagesprofile an Kläranlagenausläufen. Ereignisgesteuerte Beprobung des Einlaufes eines Regenüberlaufbeckens einer Mischwasserkanalisation (vgl. auch Kurtenbach & Gallé, 2008)
Flush (2005 bis 2006)	Immissionsansatz zur Quantifizierung von Frachten aus Regenüberläufen im südlichen Einzugsgebiet der Alzette	Ereignisgesteuerte Beprobung mit Autosamplern an einer Sequenz von 3 Pegel-Standorten im Längsprofil. Kontinuierliche Messung von Leitfähigkeit und Trübung
ImmiCad (2012)	Landesweite Beprobung von Niedrigwasserschwebstoffen (Immissionsansatz)	Exposition von Planktonnetzen in der Strömung über 3 Tage. 14 Standorte

hatten ebenfalls Verteilungskoeffizienten, die 2 bis 3 Größenordnungen über den erwarteten Werten lagen.

Oberflächenabfluss aus urbanen Gebieten rückt daher stark in den Fokus (KREIN & SCHORER, 2000). MARKIEWICZ et al. (2017) haben für ein kleines urbanes Einzugsgebiet von 5,5 ha in Göteborg eine Stoffflussanalyse für verkehrsbedingte PAK-Emissionen erstellt. Hier fallen hauptsächlich Fahrzeugabgase, Reifenabrieb und Motorölverluste als Quellen in die Bilanz. Einen ähnlichen Stoffflussansatz verfolgen PETRUCCI et al. (2014) in einem 228 ha großen Siedlungsgebiet in der Pariser Region. Hier werden PAK und Kupfer straßenbürtigen Quellen zugeordnet (60 % Reifenabrieb, 40 % atmosphärischer Eintrag für PAK resp. 80 % Bremsbelagabrieb für Kupfer). In einer Studie von GASPERI et al. (2007) aus dem Pariser Zentrum wird außerdem die Bedeutung von mobilisierten Sedimenten in Mischkanalisationen hervorgehoben, die im Median 55 % der Fracht bei Regenereignissen beisteuern. Dieser Bestand im Kanalisationssystem wird hauptsächlich in Form von gröberen Ablagerungen während Niedrigwasserbedingungen aufgebaut.

Die Literatur gewichtet demnach lokale Quellen, die hauptsächlich mit Verkehr zusammenhängen, wesentlich schwerer als diffusen atmosphärischen Eintrag. Dies stellte auch die Arbeitshypothese bei den Monitoringkampagnen in Luxemburg dar. Der Beitrag der urbanen Oberflächen wurde über Massenbilanzierungen von Schadstoffquellen an Gewässerpegeln quantifiziert und danach über spezifische Fallstudien mit Ereignisbeprobungen und landnutzungsspezifischen Monitoring-Kampagnen bei Niedrigwasser vertieft. Dabei sollte sich zeigen, dass entgegen der Erwartung Schwermetalle und PAK unterschiedliche Quellenmuster aufwiesen.

2. Puzzlestücke zur Herkunft der PAK in Luxemburg

Die hier aufgelisteten Kampagnen waren Teil größerer Projekte, die nicht auf die Untersuchung der PAK begrenzt waren und eine kontinuierliche Weiterentwicklung zur Lösung der vorher aufgeworfenen Fragen darstellen (Tab. 1). Schwermetalle werden

2 Semi Permeable Membrane Device

in der folgenden Diskussion immer als Pendant für Belastungen aus versiegelten Flächen (Siedlungs- und Verkehrsemissionen) betrachtet. Das FluxAlzette-Projekt wurde in den Jahren 2002 bis 2004 durchgeführt und befasste sich mit Stoffflussberechnungen in dem Einzugsgebiet der Alzette (1092 km², Abb. 1), welches sowohl den ehemals stark von der Eisenindustrie geprägten Süden Luxemburgs als auch die Hauptstadt Luxemburg beinhaltet. Im Folgeprojekt Flush (2005 bis 2006) wurden mit hochauflösenden Autosamplerbeprobungen Dynamik und Transport von Schadstoffen in der südlichen Alzette untersucht. Im Rahmen des im Jahr 2012 gestarteten Immicad-Projekts wurden die Datenbestände der luxemburgischen Wasserverwaltung analysiert und eigenständige landesweite Monitoringkampagnen bei Niedrigwasser durchgeführt. Im Folgenden werden die wesentlichen Schlussfolgerungen aus diesen Projekten gezogen, was die Herkunft und die Massenflüsse der PAK betrifft.

3. Probenahme und Analytik

In den FluxAlzette- und Flush-Kampagnen wurden 500 mL Gesamtwasserproben flüssig-flüssig mit 100 mL Dichlormethan in 1 L Scheidetrichtern nach Zugabe deuterierter Standards extrahiert. Die Dichlormethanphase wurde über einen mit Natriumsulfat gefüllten Trichter geführt, um das Lösungsmittel von Wasserresten zu befreien und Emulsionen aufzubrechen. Im Flush-Projekt wurden ebenfalls Extraktionen an filtrierten Schwebstoffen auf Whatman GF/F-Filtern durchgeführt, die eine gute Übereinstimmung mit der Flüssig-Flüssig-Extraktion der unfiltrierten Wasserproben zeigten. Die Analyse der PAK erfolgte mit GC-MS (SIM-Modus) mit deuterierten Substanzen als internen Standards. Schwebstoffgehalte der Proben wurden durch Filtration über Whatman GF/F-Filter (~ 0.7µm) und anschließender Rückwaage durchgeführt. Schwermetalle in der partikulären Phase wurden über das Acid Available-Phase (AAP) Verfahren ermittelt. Hierbei wird eine Kaltextraktion mit 0.05 Vol % konzentrierter HNO₃ über Nacht mit einer unfiltrierten Probe durchgeführt und anschließend über Acetat-Membranfilter (0.45 µm) filtriert (NEAL et al., 1999). Die Ermittlung der partikulären Konzentration erfolgt über Differenzbildung mit der gelösten Konzentration der jeweiligen Metalle. Festphasenkonzentrationen können aus den partikulären Konzentrationen über die ebenfalls ermittelten Schwebstoffgehalte bestimmt werden. Alle Messungen wurden anschließend über Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) durchgeführt. Das Verfahren eignet sich besonders bei hohem Probendurchsatz und in Ermangelung von verfügbaren isolierten Schwebstoffproben.

Die im ImmiCad gesammelten Schwebstoffe wurden über 63 µm-Siebe nassgesiebt und nach Zentrifugation in der Gefrier-trocknung getrocknet. Die Schwebstoffproben wurden zur Bestimmung ausgewählter Schwermetalle (u. a. Cu, Pb, Zn) mit 5 ml 65 %iger Salpetersäure aufgeschlossen. Der Aufschluss erfolgte bei 170° C über eine Zeitdauer von 5 Stunden. Die Bestimmung der einzelnen Elemente in der partikulären Phase erfolgte mit Hilfe der Flammen – Atomabsorptionsspektrometrie (VARIAN-SPECTRAA-10).

4. FluxAlzette Projekt: Abfluss-Konzentrations-Analysen und Stoffflüsse (2002 bis 2004)

Das FluxAlzette Projekt wurde im Rahmen des Wasserprogramms des Luxemburger Forschungsfonds finanziert und orientierte sich

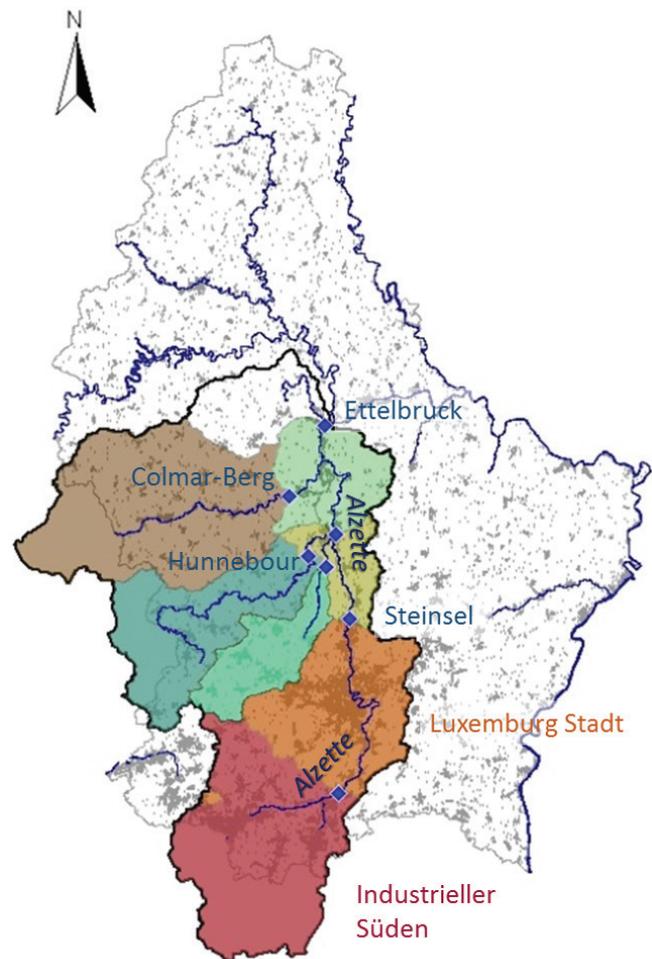


Abbildung 1

Messpunkte und Einzugsgebiete des FluxAlzette Projekts. Das graue Muster stellt die Siedlungsfläche dar. *Monitoring locations and catchments of the FluxAlzette project. Grey patterns represent urbanised areas.*

an den Stoffflussanalysen der Arbeitsgruppe um Baccini an der EAWAG (BACCINI & BADER, 1996). Zum Zeitpunkt des Projekts waren die Guidelines zum Emissionsinventar der EU-WRRL noch nicht formuliert. Viele Methoden und Ansätze sind jedoch deckungsgleich. Der geographische Schwerpunkt lag auf dem Einzugsgebiet der Alzette, welches mit einer Fläche von 1.092 km² einen großen Teil Süd-Luxemburgs bedeckt. Die Alzette entspringt bei Villerupt (Frankreich) und mündet bei Ettelbrück in die Sauer (Abb. 1). Das Alzette-Einzugsgebiet ist stark anthropogen überprägt. Deutliche Einflüsse auf die Gewässerqualität haben insbesondere die Hauptstadt Luxemburg, die hundertjährige Aktivität der Stahlindustrie im Süden Luxemburgs, die Einleitungen von zahlreichen Kläranlagen in die Alzette und deren Nebenflüsse sowie vereinzelte, industrielle Punktquellen. Bei FluxAlzette standen die Gesamtstoffbilanzen und die Beiträge von Kläranlagen und Oberflächenabfluss im Vordergrund. Diffuse Einträge aus der Landschaft wurden mittels Differenz berechnet.

Die Gesamtbilanzen der Einzugsgebiete wurden an den bestehenden Pegeln der Alzette und der Nebenflüsse über wöchentliche Probenahmen an 80 Terminen über zwei Jahre gemacht (Abb.1). PAK-Analysen wurden an lediglich 8 Terminen durchgeführt, die aber eine breite Spannweite an hydrologischen Bedin-

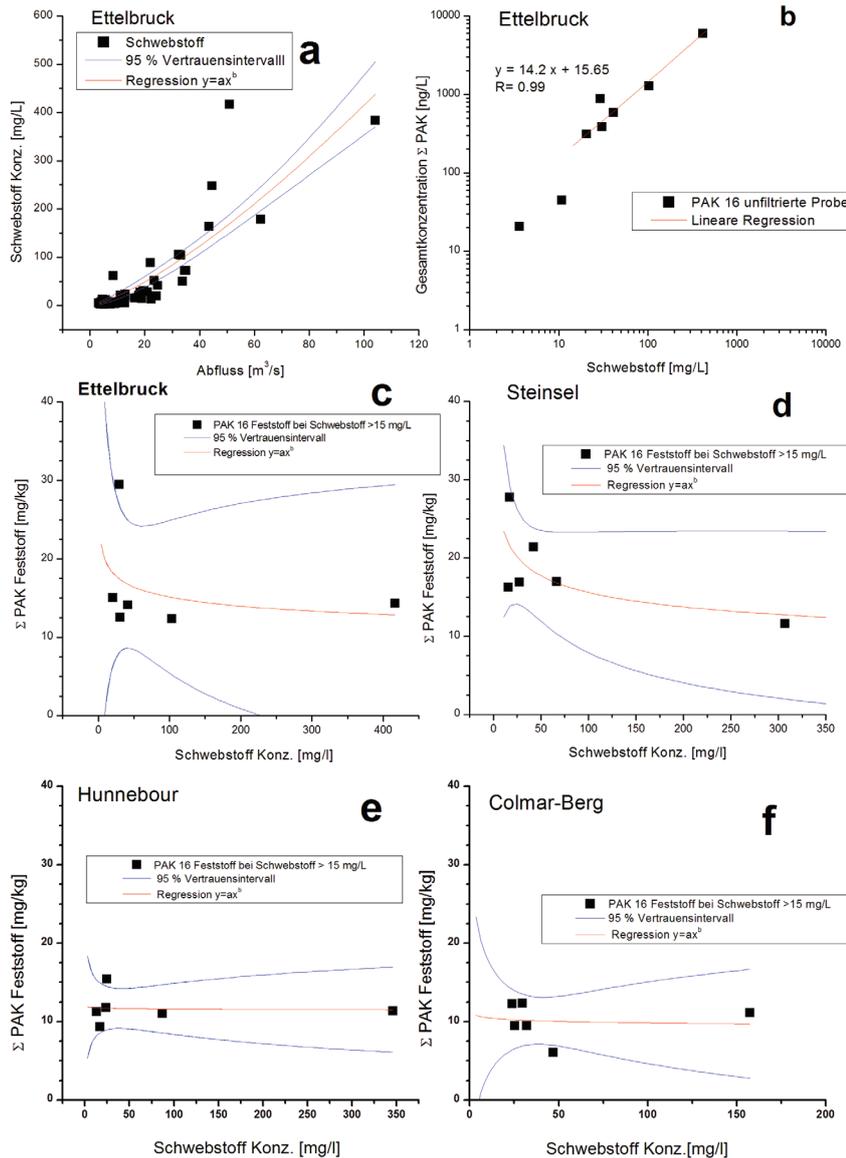


Abbildung 2

QC-Beziehung für Schwebstoff (a) und Schwebstoff gegen PAK-Konzentration (b) für den Standort Eitelbruck. Vergleichende PAK-Feststoffgehalte bei unterschiedlichen Schwebstoffkonzentrationen für urban geprägte (c,d) und ländliche Einzugsgebiete (e,f). *Discharge-concentration relationship for suspended matter (a) and suspended matter vs. PAH-concentration (b) in Eitelbruck. Comparison of PAH solid content at different concentrations of suspended matter for urban (c, d) and rural (e, f) catchments.*

gungen repräsentiert haben. PAK und Schwermetalle wurden außerdem in den Ausläufen der 5 größten Kläranlagen gemessen (jeweils mehrere Tagesgänge). Qualitative Daten für Mischwasserkanalüberläufe wurden ebenfalls in einem Regenüberlaufbecken (RÜB) in Bonnevoie/Luxemburg Stadt gemessen, allerdings waren die PAK-Belastungen nicht repräsentativ, weil der Kanal sehr stark von einer Altlast im Bahnhofsbereich beeinflusst war (zehnfachhöhere Belastung).

Die PAK-Jahresbilanzen an den Messpunkten werden hier exemplarisch an den Standorten Steinsel flussabwärts von Luxemburg Stadt (höchster summarischer Siedlungswassereinfluss) und Eitelbruck (Ausgang des Einzugsgebiets und EU-WRRL Überwachungsmessstelle) erstellt. Die Konzentrationen der PAK als Sum-

me der EPA 16 wurden über die Schwebstoffkonzentrationen und die Gehalte der PAK in den Schwebstoffen für 15-minütige Abflussreihen extrapoliert. Die Regressionen sind in Abbildung 2 zu sehen.

Die Abbildung zeigt, wie die Gesamtkonzentrationen der PAKs in unfiltrierten Proben (in ng/l) vom Abfluss bzw. Schwebstoffgehalt abhängen (Abb. 2 a und b). Ursächlich hängt dies mit der starken Bindung der PAKs an die Schwebstoffe zusammen, die bei zunehmendem Abfluss und Hochwasser mobilisiert werden (Resuspension, Erosion). Es liegt daher nahe, für die unterschiedlichen Stationen die PAK-Feststoffkonzentrationen als Maßstab für die Belastungssituation zu nehmen (in mg/kg). Die Regressionen von Schwebstoffgehalt zu Feststoffkonzentration geben auch einen Anhaltspunkt über die Bedeutung von spezifischen Quellen.

Niedrigwasserschwebstoffe zeigen die Belastung durch punktuell eintragende Kläranlagen oder diffuse Quellen wie Grundwassereinfluss (über Phasentransfer zum Schwebstoff), während bei größeren Hochwassersituationen die Erosionsschwebstoffe z. B. von unbelasteten Oberböden mit einer geringeren Hintergrundkontamination des Einzugsgebiets dominieren. Bei kleineren Hochwasserereignissen können aber auch First-Flush-Frachten von urbanen Flächen oder Mischkanalentlastungen beobachtet werden (Abb. 2 c und d). Diese Beobachtungen sind bei ereignisunabhängigen Handprobungen aber eher Zufallstreffer und haben höchstens einen indikativen Charakter. Darüber hinaus sind deutliche Unterschiede in der Hintergrundkonzentration der Standorte Steinsel und Eitelbruck (Abb. 2 c und d) im Vergleich zu den dünn besiedelten Nebeneinzugsgebieten der Eisch (Hunnebour) und der Attert (Colmar-Berg) erkennbar (Abb. 2 e und f). Letztere zeigen auch keine Anstiege der Feststoffkonzentrationen bei niedrigem Schwebstoffgehalt, möglicherweise wegen des geringeren Anteils an versiegelten Flächen (First-Flushes). Die Feststoffkonzentrationen der Schwebstoffe liegen dennoch um ein Vielfaches über den nachgewiesenen Gehalten von Böden unterschiedlichster Landnutzungen in Luxemburg, bei denen ein Median von 0,6 mg/kg und ein Mittelwert von 1,66 mg/kg für die Summe der EPA 16 PAK errechnet wurde (ADMINISTRATION DE L'ENVIRONNEMENT, 2006). Erhöhte PAK-Werte sind typisch für alluviale Böden und Sedimente in Regionen mit (ehemaliger) Montanindustrie (PIES et al., 2008).

Versuche mit einer direkten Extrapolation über die Beziehung Abfluss-Gesamtwasser PAK-Konzentration führten zu extrem unrealistischen Werten im Hochwasserfall und erhöhten die gesamte Bilanz. Auch die beiden Regressionen Schwebstoff QC-Beziehung und Feststoffkonzentrationen der PAK zeigen

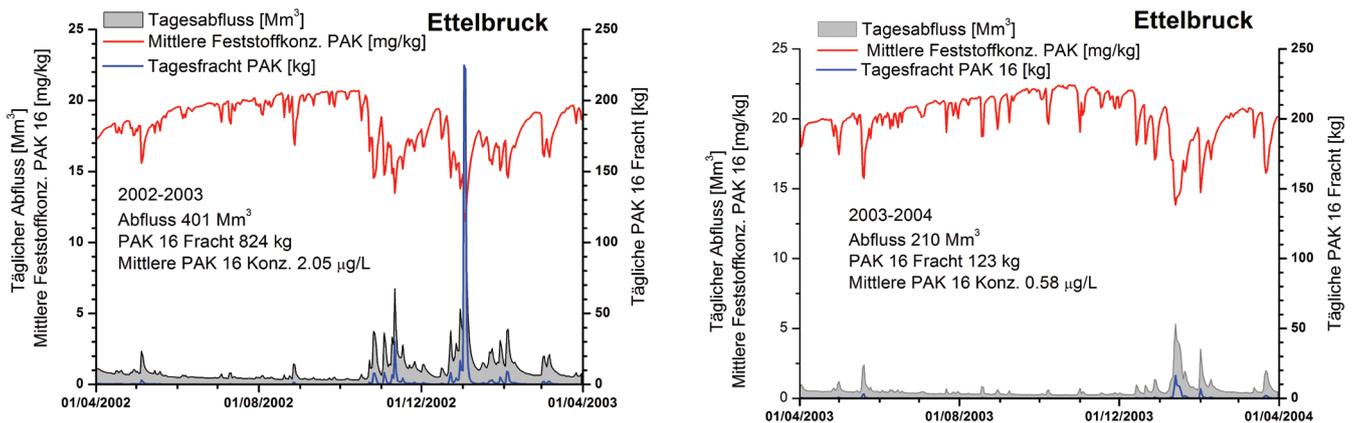


Abbildung 3 Hydrograph und Tagesfrachten der PAKs für die hydrologischen Jahre 2002 bis 2003 (links) und 2003 bis 2004 (rechts). In Rot: Feststoffkonzentration am jeweiligen Tag.
 Hydrographs and daily loads of PAH for the hydrological years 2002 to 2003 (left) and 2003 to 2004 (right). In red: solid phase concentration.

Tabelle 2 Frachten und mittlere Konzentrationen für die Pegel Steinsel und Ettelbruck. Loads and average concentrations at the gauges of Steinsel and Ettelbruck.				
	Steinsel	Ettelbruck	Steinsel	Ettelbruck
	2002 bis 2003	2002 bis 2003	2003 bis 2004	2003 bis 2004
Jährlicher Abfluss [Mm³]	183	401	99	210
PAK Jahresfracht [kg]	241	824	56	123
Mittlere Jahreskonzentration PAK [µg/L]	1.32	2.05	0.58	0.58
Mittlere Jahreskonzentration Schwebstoff [mg/L]	95	160	33	37
Mittlere Feststoffkonzentration PAK [mg/kg]	13.89	12.81	17.58	15.68

große Unsicherheitsbereiche. Bei den Feststoffkonzentrationen in Steinsel und Ettelbrück sind aus der Probenpopulation keine deutlichen Unterschiede herauszulesen. Feststoffkonzentrationen für Schwebstoffgehalte unter 15 mg/L wurden nicht berücksichtigt, weil mehrere PAK unter die Bestimmungsgrenze fielen und die Summe aus diesem Grund abfällt.

Die Jahresbilanzen werden nicht über ein Kalenderjahr sondern über ein Wasserhaushaltsjahr (April bis März) berechnet. Besonders bei den stark sedimentgebundenen PAKs empfiehlt sich eine derartige Vorgehensweise, weil mobilisierte Sedimente in den Sommermonaten oft im Gewässerbett zwischengelagert werden und erst mit den großen Winterwellen ausgeräumt werden. Auch kohäsives Sediment wird in der Regel stoßweise verlagert und der Effekt der im Vergleich zum Wasser längeren Transportzeiten wird kritisch in Bezug auf die Erstellung von Bilanzen diskutiert (PARSONS, 2011). Die beiden bilanzierten Perioden 2002 bis 2003 und 2003 bis 2004 unterschieden sich deutlich in ihren hydrologischen Randbedingungen (Abb. 3).

Den Pegel Ettelbruck passiert in beiden Zeiträumen etwa doppelt so viel Abfluss wie den Pegel Steinsel. Allerdings unterscheiden sich die Verhältnisse in den Jahresfrachten der PAK im Nassjahr 2002/2003 klar zwischen den beiden Stationen, während sie im Trockenjahr 2003/2004 sehr ähnlich sind (Mittlere Jahreskonzentration PAK; Tab. 2). Letzteres ist aufgrund der ähnlichen Feststoffkonzentrationen auch zu erwarten. Der Unterschied rührt hauptsächlich aus der abweichenden Schwebstofffracht (s. mittlere Jahreskonzentrationen Schwebstoff in Tab. 2). Ob diese durch eine höhere Erodibilität des unteren Einzugsgebiets zu erklären ist bleibt fraglich: wahrscheinlicher ist eine Ungenauigkeit in der Extrapolation bei den extremen Hochwassern im

Winter 2002/2003 in Ettelbruck. Aus diesem Grund ist der abflussunabhängige Vergleich von Feststoffkonzentrationsprofilen mit variierender Schwebstoffkonzentration als Bewertungsmaßstab vorzuziehen. Die Beiträge der Siedlungswasserwirtschaft wurden auf drei Eintragspfade/-quellen aufgeteilt: Kläranlagen, Mischwasserentlastungen und Oberflächenabfluss (Trennkanaal).

Die Kläranlagenfrachten wurden über die täglichen Abflussmengen der Betreiber mit den gemessenen Konzentrationen im Auslauf berechnet (eigene Tageskampagnen, Abb. 4). Für die Mischwasserentlastung wurden die Niederschlagsmengen von den versiegelten Flächen der jeweiligen Einzugsgebiete der Kläranlagen mit deren Regenabfluss verschnitten und der Überschuss als Entlastung verbucht (Abb. 5). Die Konzentrationen stammten für alle Parameter von einer Messkampagne am RÜB in Bonnevoie. Nur die PAK-Konzentrationen sind der Literatur entnommen (HARITOPOLU, 1996)³. Trennkanaalisation existierte 2002 bis 2004 flächendeckend in der Gemeinde Esch sowie in einzelnen Vierteln der Stadt Luxemburg. Die effektiven Ab-

³ Eingesetzte Konzentrationen für PAK in Mischwasserüberläufen 2.800 ng/L und in Trennkanaalisationen 3.620 ng/L. Aus HARITOPOLU, 1996 Tabelle 5-3 S. 120. Bei Kupfer wurde 43.79 µg/L in der Mischkanaalisation (Mittelwert der eigenen Messungen; HARITOPOLU: 54.37 µg/L) und 41.26 µg/L für Trennkanaalisation genutzt.

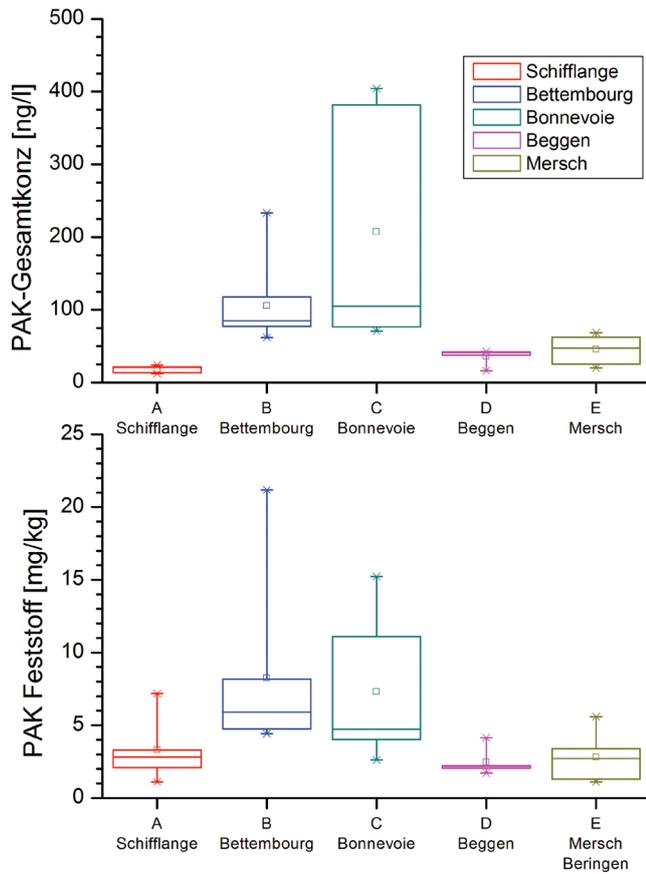


Abbildung 4
PAK-Konzentrationen (Gesamtwasser/Feststoff) an den 5 größten Kläranlagen.
PAH sums (whole water/solid) for the 5 largest WWTPs.

flüsse der Trennkalisationsgebiete wurden direkt als Einträge verbucht. Die Konzentrationen stammen ebenfalls aus der oben erwähnten Literatur. Die Bilanzen für 2002/2003 und 2003/2004 sind in Abbildung 6 zu begutachten. Auf der linken Seite befinden sich jeweils die Verteilungen für Steinsel bzw. das urbane südliche Teileinzugsgebiet, während das ländlich geprägte einwohnerschwache nördliche Teileinzugsgebiet durch Ettelbruck repräsentiert wird. In der obersten Reihe wird der Anteil des Abflusses der Siedungswasserwirtschaft am Gesamtabfluss für das Nassjahr 2002/2003 dargestellt: Der Anteil ist im südlichen, urban geprägten Einzugsgebiet erwartungsgemäß höher. Die Bilanz für Kupfer, das hier analog als von Straßenabläufen stammende Emission aufgeführt wird, fällt deutlich aus. So beläuft sich im südlichen Einzugsgebiet an der Station Steinsel die Hälfte der Fracht auf die Siedlungswasserwirtschaft. Besonders dominant sind dabei Mischwasserentlastungen und Oberflächenabfluss, trotz ihrer vergleichsweise geringen Abflüsse. Bei den PAK sieht der Beitrag der Siedlungswasserwirtschaft wesentlich bescheidener aus: etwa ein Viertel der Fracht stammt aus diesen Quellen. Auch im Trockenjahr 2003/2004, bei dem in Steinsel 87 % des Kupfers aus der Siedlungswasserwirtschaft stammt (Daten nicht gezeigt), werden bei den PAKs nur 50 % erreicht. Der Pegel Ettelbruck zeigt ein analoges Muster, nur mit einer entsprechenden Verdünnung. Dabei muss beachtet werden, dass auch die Nebenflüsse Siedlungswasserstrukturen besitzen, die aber in den dünn-

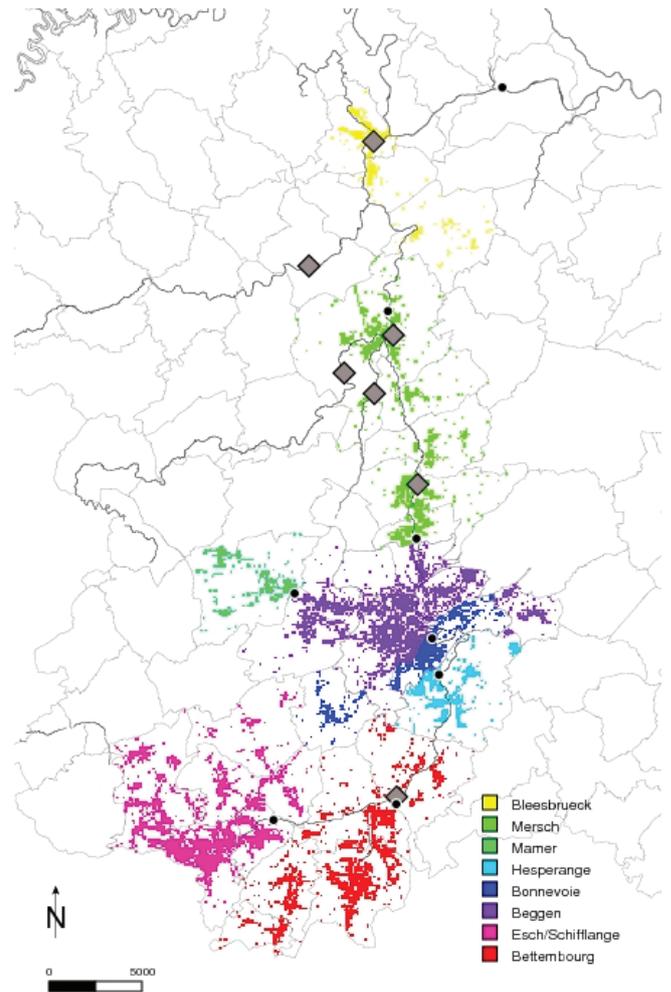
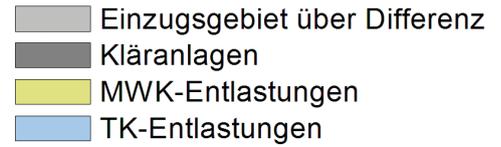


Abbildung 5
Die versiegelten Flächen und ihre Kläranlagenzugehörigkeit, die zur Simulation der Entlastungen genutzt wurden. Die Rauten sind die Flussmessstellen.
Impervious surfaces and their allocation to WWTPs as they were used in the simulations of sewer overflows. Diamonds designate the river network monitoring points.

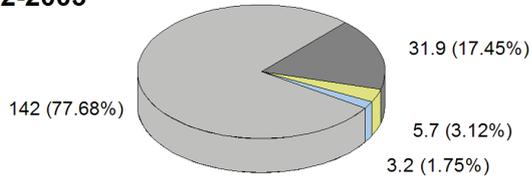
besiedelten Gebieten wesentlich geringer ins Gewicht fallen. Die Schwäche der Berechnungen sind die mittleren Konzentrationen die für die Regenentlastungen eingesetzt werden. Diese können räumlich wie zeitlich substantiell variieren. Die Messwerte für Schwermetalle lagen allerdings im relativ engen Rahmen der in HARITOPULOU (1996) aufgeführten Mittelwerte aus Fallstudien in Deutschland, so dass in Analogie für allgemeine Siedlungsemissionen die PAK-Werte plausibel schienen.

Schlussfolgerungen Alzette-Projekt

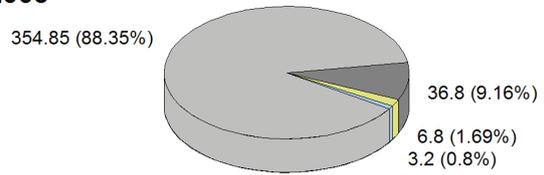
Im Alzette-Projekt wurde ein Stoffflussansatz verfolgt, wie er auch in der EU-WRRL-Guideline zur Emissionskartierung empfohlen wird (EUROPEAN COMMUNITIES, 2012). Wie hier anhand der Beispielperioden gezeigt werden konnte, sind Stoffflussberechnungen mit Problemen behaftet, besonders in Extremsituationen (Hochwässer), in denen sich die Extrapolationsfehler potenzieren können. In Bezug auf die PAK-Stofffrachten konnte gezeigt werden, dass nicht die geringe Anzahl an gut verteilten PAK-Beprobungen Verzerrungen in der Bilanzierung verur-



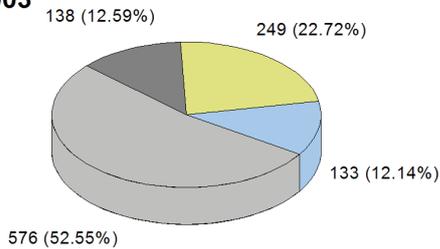
**Steinsel Abfluss [Mm³/y]
2002-2003**



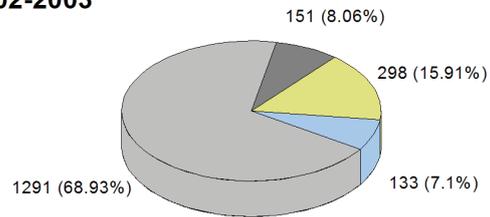
**Ettelbruck Abfluss [Mm³/y]
2002-2003**



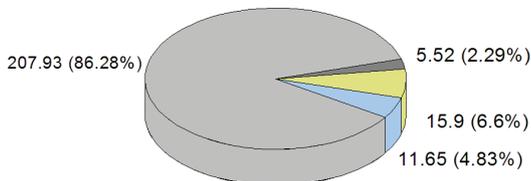
**Steinsel Cu_{tot} Fracht [kg/y]
2002-2003**



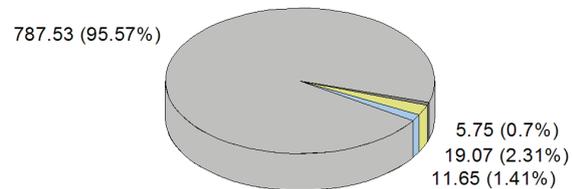
**Ettelbruck Cu_{tot} Fracht [kg/y]
2002-2003**



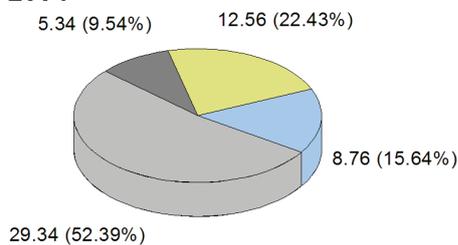
**Steinsel PAK Fracht [kg/y]
2002-2003**



**Ettelbruck PAK Fracht [kg/y]
2002-2003**



**Steinsel PAK Fracht [kg/y]
2003-2004**



**Ettelbruck PAK Fracht [kg/y]
2003-2004**

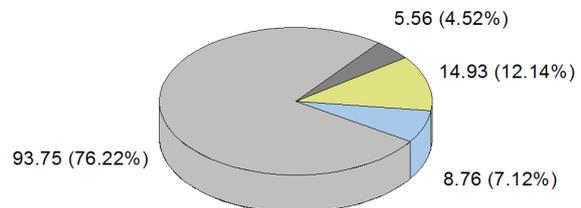


Abbildung 6

Frachtanteile der unterschiedlichen Belastungspfade/Quellen für die Pegel Steinsel und Ettelbruck für die Jahre 2002 bis 2003 und 2003 bis 2004. MWK: Mischwasserkanal, TK: Trennkanal.

Contributions of different pollutant pathways and sources at the gauges of Steinsel and Ettelbruck for the years 2002 to 2003 and 2003 to 2004. WWTP: Waste-water Treatment Plant. MWK: Combined Sewer Overflow, TK: Separate Sewer.

sachten, sondern die Schwebstoffextrapolationen (siehe auch KURTENBACH & GALLÉ, 2008).

Mit Hilfe der Einzugsgebietsbilanzierungen konnte gezeigt werden, dass die PAK-Belastung zu einem wesentlich geringeren Anteil als z. B. beim anorganischen Kontaminationsanalog Kupfer (Verkehr) durch Einträge aus der Siedlungswasserwirtschaft zu erklären sind. Ein bedeutender Anteil stammt daher mit hoher Wahrscheinlichkeit aus schwer zu verortenden, historischen kontaminierten Flächen oder ist – weniger wahrscheinlich – auf geogene Quellen zurückzuführen. Die Stoffflussberechnungen bergen Unsicherheiten, die aus dem Umstand herrühren, dass die Konzentrationen für den urbanen Oberflächenabfluss aus sehr punktuellen Emissionsstudien stammen, deren Repräsentativität und Variabilität im jeweiligen Einzugsgebiet diskutabel sind. Ein Immissionsansatz könnte deshalb ein repräsentativeres Bild abliefern.

Die Feststoffkonzentrationen (in mg/kg Schwebstoff) stellen eine gute diagnostische Alternative dar: sie sind (rechnerisch) unabhängig vom Abfluss und erlauben zu einem gewissen Maße auch eine Belastungsbewertung nach Herkunft. Es fällt auf, dass sich die Darstellungen der PAK-Feststoffkonzentrationen gegen die Schwebstoffkonzentration an den Alzettestandorten auf höherem Basisniveau (etwa 15 mg/kg) bewegen und bei niedrigeren Schwebstoffgehalten auf Werte von 20 bis 25 mg/kg steigen. Dies deutet auf Quellen bei Niedrigwasser hin, die möglicherweise über das alluviale Grundwasser in die Gewässer eintreten (Kontaminationsflächen in Flusstälern). Sowohl die Belastung von Kläranlagen-Schwebstoffen wie auch die der Nebenflüsse bewegen sich auf tieferem Niveau (siehe Abb. 4). Beim Vergleich von Feststoffkonzentrationen sollten die Variabilität von Korngröße und Kohlenstoffgehalt im Auge behalten werden.

5. Flush-Projekt: PAK-Belastung in Hochwasserwellen (2005 - 2006)

Die Fragestellungen des Flush-Projekts waren eine logische Konsequenz der Ergebnisse aus dem Alzette-Projekt. Im Gegensatz zu Extrapolationen aus regelmäßigen Handproben mit ihrer begrenzten Fähigkeit, den urbanen Oberflächenabfluss zu erfassen, sollten in diesem Projekt mit Hilfe von drei im Längsprofil aufgestellten Autosamplern Hochwasserwellen zeitlich hochaufgelöst beprobt und die jeweiligen Frachten und deren Transportverhalten im Längsprofil analysiert werden. Die drei Messstellen wurden im Längsprofil an den Pegeln Livange, Hesperange und Pfaffenthal im südlichen Teileinzugsgebiet der anthropogen überprägten Alzette (vgl. Abb. 1 und 7) eingerichtet. Die Stationen wurden zudem mit kontinuierlich messenden Trübungs- und Leitfähigkeitssonden ausgestattet (15 min Messfrequenz), um dem Ziel der expliziten und zeitlich hochaufgelösten Erfassung von Kanalemissionen nachzukommen. Es wurden im Ganzen 11 Hochwasserereignisse von Dezember 2005 bis Juni 2006 erfasst und eine ganze Bandbreite an hydrologisch-meteorologischen Randbedingungen abgedeckt. Die einzelnen Ereignisse wurden in der Regel mit 8 bis 16 getriggerten Einzelproben beprobt und in der Folge über Interpolation/Extrapolation mit der Trübe und der Leitfähigkeit vervollständigt. Dies erlaubte es, die Ereignisse als Ganzes zu bewerten und mittlere Ereigniskonzentrationen (MEK) zu berechnen, die Aufschluss über die durchschnittliche Belastung der Wellen geben können. Die MEK errechnet sich aus Ereignisfracht geteilt durch den Gesamtab-

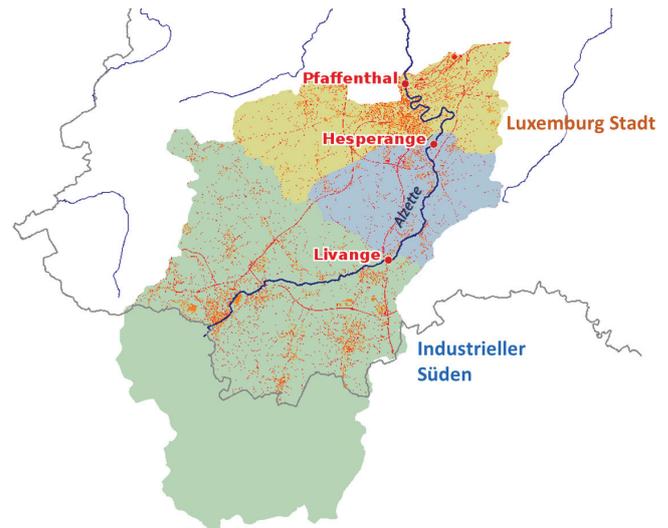


Abbildung 7

Standorte der Autosamplern des FLUSH-Projekts und jeweilige Einzugsgebiete. Livange: industrialisierter Süden, Pfaffenthal: urbaner Raum Luxemburg-Stadt.

Autosampler locations and associated catchments of the FLUSH-project. Livange: industrialised South, Pfaffenthal: urbanised area of Luxembourg-City.

fluss des Ereignisses. Die Fracht ist das Integral des Produkts aus interpolierten Konzentrationen (Einzelproben Autosampler/Sondensignale) und dem jeweiligen Abfluss (15-minütige Auflösung). Zudem wurden die hochaufgelösten Sondensignale genutzt, um die Wellen weiter zu untersuchen und nach Quellen identifizierbare Frachten im Längsprofil zu verfolgen. Gemessen wurden neben Kohlenstoff und Nährstoffen, gelöste und partikelgebundene Metalle sowie PAK aus der Gesamtwasserphase und vom Filtrerrückstand.

Die MEK der drei Stationen sind analog zum Alzette-Projekt für Kupfer und PAKs aufgeschlüsselt. Die Abbildung 8 zeigt den Zusammenhang der MEK mit dem Gesamtabfluss des Ereignisses. Es fällt auf, dass die kleineren Ereignisse höhere MEK haben, was auf den verhältnismäßig größeren Beitrag von schnell reagierenden Quellen (Entlastungen) zurückzuführen ist. Bei größeren Wellen werden die höher belasteten Entlastungsfrachten stärker durch die Erosionsschwebstoffe des Einzugsgebiets verdünnt. Auffallend ist auch, dass die Spannweite der MEK für Kupfer (und andere nicht gezeigte Metalle) größer ist als für die PAK (Abb. 9). Im Längsprofil nimmt die Kupferbelastung auch meist stetig zu, während die Quellenaktivierung bei den PAK vielfältiger ist und besonders am Pegel Hesperange geringere mittlere Konzentrationen von PAK aufweist (Abb.10). Dies deutet auf die Existenz von PAK-Kontaminationsherden hin, die unabhängig von denen der Schwermetalle sind. Die allgemein geringere Variabilität der Belastung mit PAKs auf hohem Niveau legt auch den Verdacht auf weitverbreitete, entlastungsunabhängige Kontaminationen nahe.

Die Verfügbarkeit von hochaufgelösten Trübungs- und Leitfähigkeitssignalen erlaubte auch die differenziertere Betrachtung von einzelnen Wellen. So können z. B. anhand des Trübungsverlaufs überlagerte Peaks identifiziert werden. In Zusammenhang mit der unterschiedlichen Belastung an Schwermetallen und PAKs

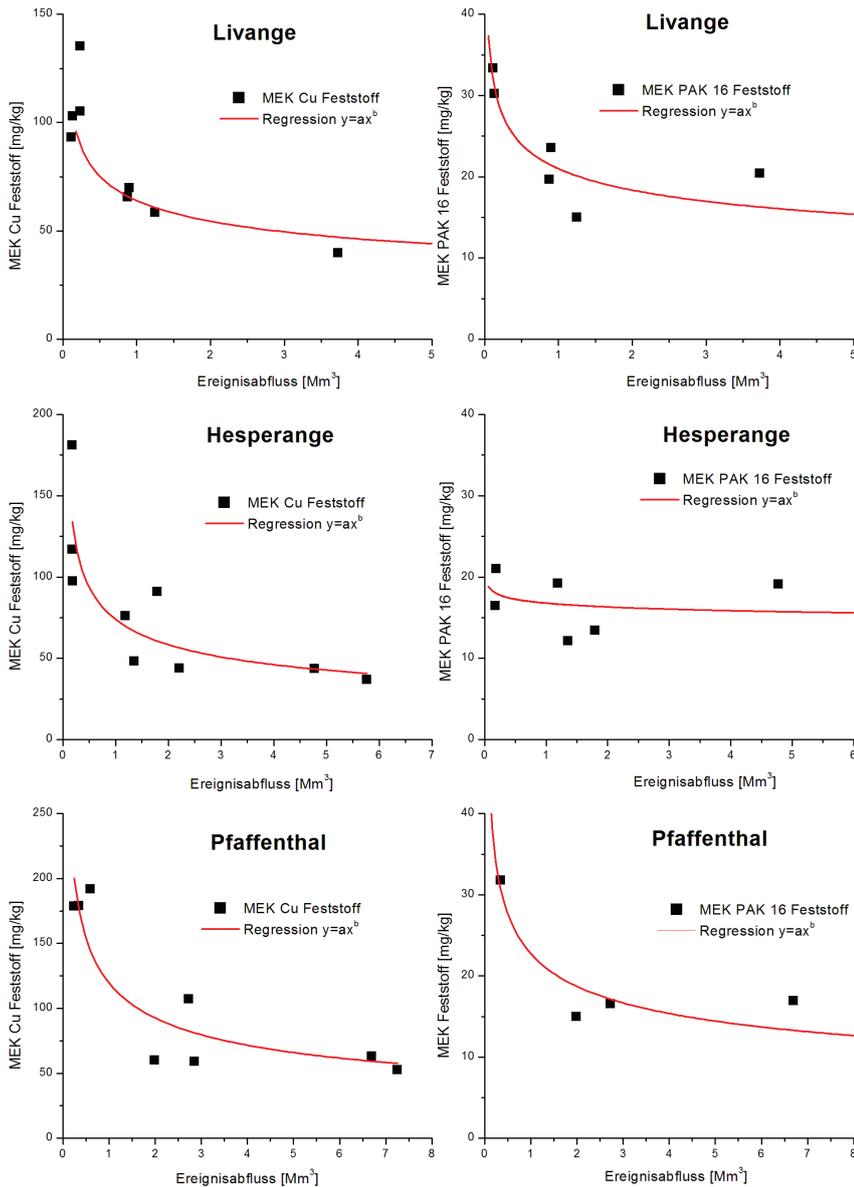


Abbildung 8
Mittlere Ereigniskonzentrationen (MEK) für Kupfer und die PAK 16 aufgetragen gegen den Gesamtabfluss des jeweiligen Ereignisses an den drei Messstandorten.
Event mean concentrations (EMC) for copper and the sum of PAH 16 as a function of event discharge at the three sampling locations.

können dann auch unterschiedliche Quellen zugeordnet werden. Das Verfahren besteht aus der Anpassung von mehreren Pulse-Kurven, die in der Summe dem Messsignal entsprechen müssen. Dies wird zuerst für den Schwebstoff durchgeführt. Anschließend wird dann für jeden Peak eine Belastung (Feststoffkonzentration) gesucht, die auch wieder in der Summe die Frachtkurve für das Schwermetall oder die PAKs widerspiegeln soll.

Das Resultat beider Anpassungen führt dann zu einem Belastungssteckbrief für jeden Peak. Die Anpassungen wurden mit dem Excel-Solver über eine Minimierung der quadrierten Residuen realisiert. Im hier gezeigten Beispiel (Abb. 11) wurde eine Hintergrundbelastung (Background Konzentration BG) für das globale Einzugsgebiet gewählt und anhand des Profils zwei

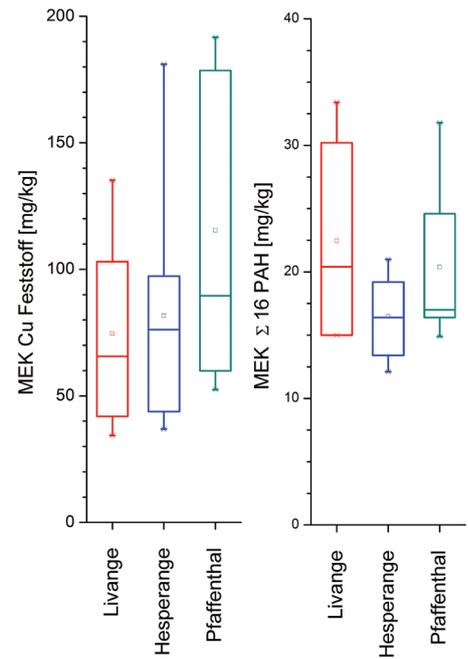
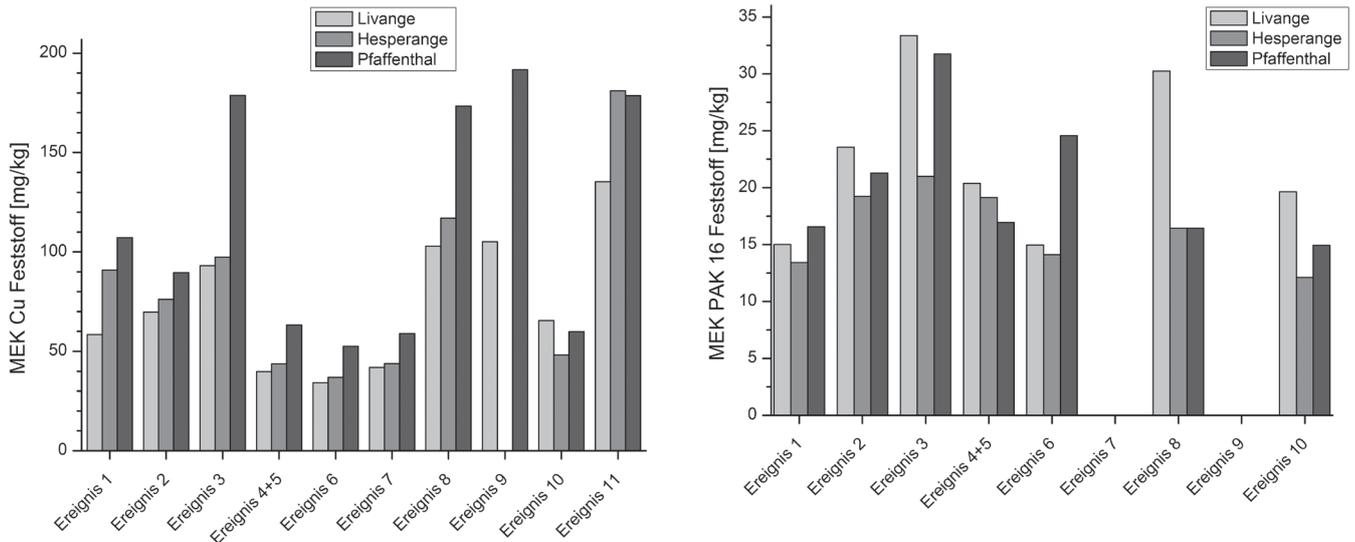


Abbildung 9
Boxplots der MEKs für die drei Standorte im Vergleich.
Boxplots of EMCs at the three sampling locations.

First-Flush⁴-Peaks (FF). Diese Peaks werden dann auf den weiteren Stationen auch beibehalten. Am Pegel Livange kann man den Fit für die Schwebstofffrachten beobachten: der Background beträgt 77 % der Gesamtfracht der Welle. Bei der Belastung des Background-Peaks wurde die Hochwasser-MEK zu Grunde gelegt, um einen Startwert zu setzen. Bei Kupfer zeigen sich die zwei First-Flush-Peaks als wesentlich stärker belastet als der Background (122 resp. 161 mg/kg für die FFs im Vergleich zu 44 mg/kg für den BG). Man beachte auch die damit etwas abweichende Form des Peakprofils im Vergleich zum Schwebstoff. Bei gleichbleibender Schwebstoffverteilung ist der PAK-Fit weniger erfolgreich: hier wird aber auch klar, dass die Hintergrundkonzentration der Schwebstoffe sehr nahe an den First-Flush-Ereignissen liegt: der

erste Peak (mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Kanalüberlauf) zeigt sogar eine geringere Belastung von 16 mg/kg. Die Fortpflanzung dieser Peaks auf der Transportstrecke lässt eine Dispersion im Background erwarten. Gleichzeitig können aber auch neue Quellen (Peaks) hinzukommen. Am Pegel Hesperange sind ebenfalls drei übereinanderliegende Peaks zu erkennen. Der erste Peak ist allerdings mit Sicherheit relativ nahe an der Messstelle emittiert worden, während der Background-Peak deutlich belasteter wird. Bei den PAKs sinkt die Belastung des Background-Peaks, es treten

4 Die Bezeichnung First-Flush bezieht sich auf identifizierbare kurze scharfe Peaks im Chemographen, deren Ursache in einer schnellreagierenden lokalen Emissionsquelle vermutet wird (Entlastungen). Diese können je nach Aktivierung auch später in der Welle auftauchen.

**Abbildung 10**

MEK im Längsprofil für die unterschiedlichen Ereignisse für Kuper (links) und PAKs (rechts).
EMCs in the longitudinal profile for the different events for copper (left) and the PAH (right).

aber stärker belastete First-Flush-Peaks auf. Am Pegel Pfaffenthal tritt ein deutlich identifizierbarer und sowohl mit Kupfer als auch mit PAKs stark belasteter First-Flush (193 resp. 48 mg/kg) auf, der möglicherweise von einer Trennkanalisation herrührt. Der Background bewegt sich auf etwas höherem Niveau als am Pegel Hesperange.

Man sollte jedoch diese Kurvenanpassungen nicht überbewerten, sie repräsentieren zunächst nur die rechnerisch plausibelsten Zusammensetzungen auf der Basis einiger Grundannahmen. Sie bestätigen aber verschiedene Vermutungen, die bereits im Projekt FluxAlzette und anhand der MEK gemacht wurden: im Süden des Landes ist die Grundbelastung des Einzugsgebiets hoch. Nicht alle Entlastungen sind gleich stark mit PAK belastet (während Kupfer ein viel regelmäßigeres Profil aufweist). PAKs scheinen also von ihrer Dynamik her nicht global mit versiegelter Fläche in Verbindung gebracht werden zu können. Vielmehr sieht es so aus, dass lokale Hotspots die Frachten liefern, auch wenn diese über längere Transportstrecken durch Dispersion in das Hintergrundsignal übergehen.

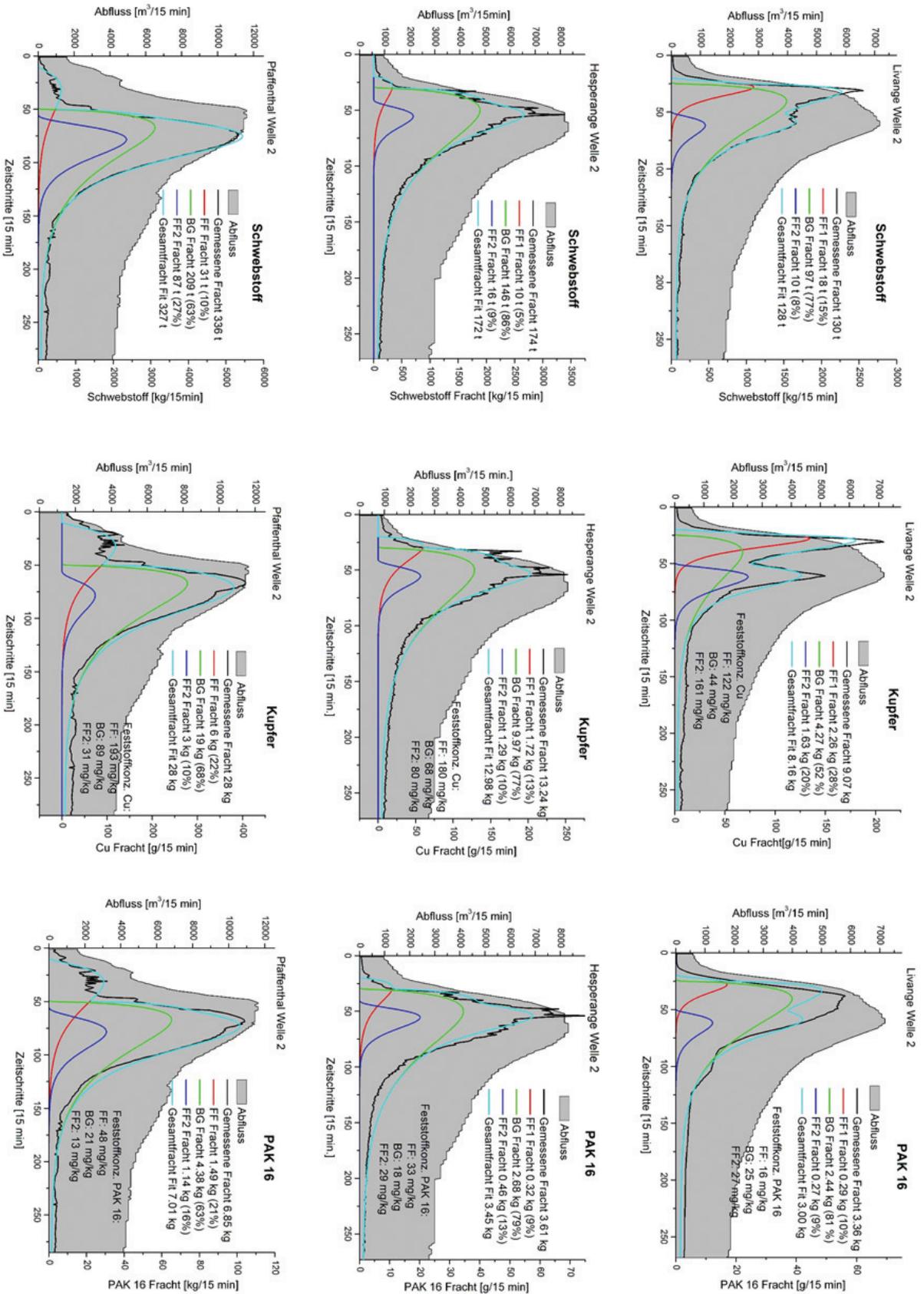
Schlussfolgerungen Flush-Projekt

Anhand der Beprobung eines Längsprofils von drei Stationen, bei dem hochaufgelöst Hochwasserwellen untersucht wurden, konnten weitere Erkenntnisse zur Dynamik der Quellen und des Transports von Schwermetallen und PAK gewonnen werden. Ein erstes diagnostisches Werkzeug waren mittlere Ereigniskonzentrationen (MEK), die analog zu den Proben aus dem FluxAlzette-Projekt als feststoffbezogene Stoffkonzentration hydrologisch interpretiert werden können mit dem Unterschied, dass hier nicht eine Punktbeprobung, sondern ein ganzes Ereignis verglichen wird. Damit entfällt die Fehlerquelle, nur zufällig Peakereignisse durch die unregelmäßige Beprobung zu treffen. Die Interpretation ist sehr ähnlich: bei großen Hochwasserereignissen dominiert das Erosionsmaterial aus dem Einzugsgebiet mit der Hintergrundbelastung. Bei kleineren Ereignissen gewinnen First-Flush-Beiträge an Gewicht und treiben die MEK in die Höhe. Die Unterschiede zwischen den beiden straßenbürtigen Schad-

stoffen Kupfer und PAK lassen folgende Interpretation zu: Kupfer zeigt Steigerungen in kleineren Ereignissen, die vom 2 bis 4-fachen reichen. Die PAKs befinden sich generell schon auf einem hohen Niveau (an allen drei Stationen ein Hintergrundniveau von etwa 15 bis 20 mg/kg) und zeigen nur eine Steigerung von 50 % oder, wie am Pegel Hesperange, gar keine Steigerung. First-Flush-Komponenten scheinen also eine wesentlich geringere Rolle zu spielen als bei Kupfer. Die Peak-Anpassungsmethode an einzelnen Wellen hat diesen Verdacht erhärtet. Einzig am Pegel Pfaffenthal konnte ein First-Flush identifiziert werden, der sowohl mit Kupfer, als auch mit PAK hoch belastet war. Ebenso oft sind allerdings First-Flushes (aus Mischwasserentlastungen?) zu beobachten, deren PAK-Belastung sich nicht vom Background unterscheidet oder sogar deutlich darunter liegt. Die Frage, ob über longitudinale Dispersion oder Zwischenlagerung im Gewässerbett der hohe Background in Wahrheit oberstromige Entlastungen sein könnten, scheint angesichts der konsequenten Verdünnung der MEK-Werte bei höherem Abfluss und dem Fehlen von quantitativ bedeutsamen First-Flush-Frachten an den drei Stationen sehr unwahrscheinlich. Als Schlussfolgerung des FLUSH-Projektes muss man feststellen, dass einheitliche Emissionen von versiegelten Flächen mit First-Flush-Charakter für die PAK im Gegensatz zu Kupfer nicht gelten können. Es ist vielmehr davon auszugehen, dass eine Vielzahl von punktuellen Kontaminationsquellen die (diffuse) Belastung mit PAK generierten. Ansätze aus der Literatur, dass Belastungen für PAKs in ländlichen Gebieten für jährliche Bilanzen relativ gut mit hochaufgelösten Trübungsmessungen erfasst werden können (RÜGNER et al., 2014), sind demnach nicht auf Einzelereignisse in urbanen Gebieten mit potenziellen Altlasten übertragbar.

6. ImmiCad-Projekt: Niedrigwassermesskampagne (2012)

Waren Flux-Alzette und Flush zwei Projekte, die sehr auf das stark urbanisierte Einzugsgebiet der Alzette fokussierten, fehlte noch eine Studie, die einen statistischen Vergleich der Belastung zu ländlichen Strukturen ermöglicht. Dieses Vorhaben wurde



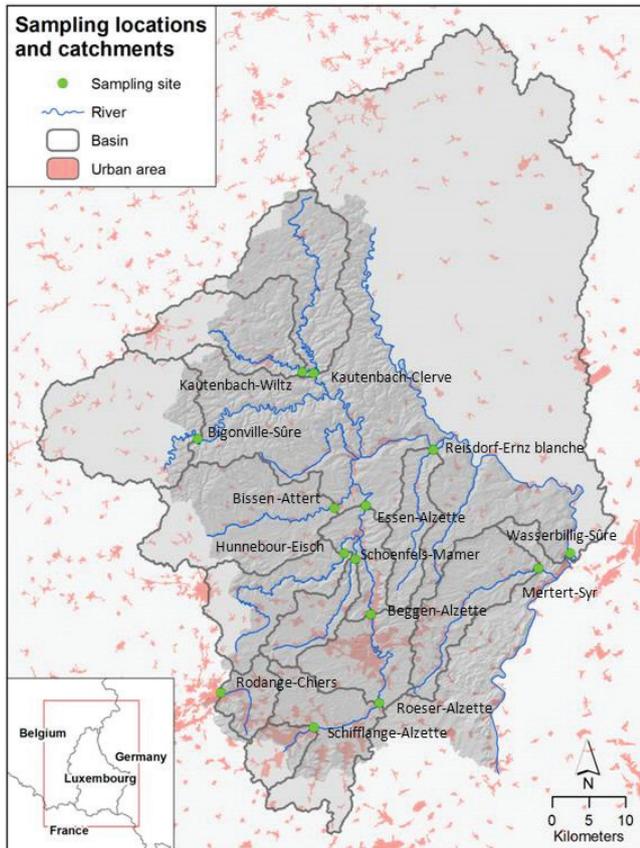


Abbildung 12
Standorte der ImmiCad Kampagne 2012.
Sampling locations Immicad campaign.

im ImmiCad-Projekt mit Passivsammlern sowohl für zahlreiche Xenobiotika, als auch für Schwermetalle und PAKs realisiert. Der Passivsammler bestand hier aus einem Planktonnetz mit dem drei Tage lang in 14 Gewässern im September 2012 während einer Niedrigwasserperiode Schwebstoffe gesammelt wurden (Abb. 12). Die Beprobungsmethode erlaubte es genügend Feststoff zu sammeln, um eine vollständige Analyse der 16 PAKs durchzuführen. Die Resultate entsprachen nicht den anhand der Siedlungsdichte zu erwartenden Belastungen in den verschiedenen Einzugsgebieten (Abb. 13). Die geringsten Feststoffkonzentrationen wurden in unbelasteten Einzugsgebieten wie der Esch in Hunnebour oder der Obersauer in Bigonville gefunden und lagen bei etwa 6 mg/kg. Erwartungsgemäß waren die anthropogen überprägten Alzette-Standorte im hohen Bereich (15 mg/kg). Doch auch die Clerve in Kautenbach, und besonders die Ernz Blanche in Reisdorf wiesen sehr hohe Feststoffkonzentrationen auf. Im Gegensatz zu den Metallen (hier am Beispiel von Blei und Zink), die sowohl untereinander als auch mit der versiegelten Fläche eine hohe Korrelation zeigen, lassen sich solche Zusammenhänge für die PAKs nicht finden (Abb. 14). Wie schon bei den Proben aus den vorhergehenden Kampagnen waren keine Zusammenhänge zwischen dem Kohlenstoffgehalt der Schwebstoffe (LIU et al., 2013) oder dem unterschiedlich verdünnenden Effekt der spezifischen Erosionsfracht der Einzugsgebiete (SCHWIENIEK et al., 2017) mit den PAK-Gehalten der Schwebstoffe erkennbar.

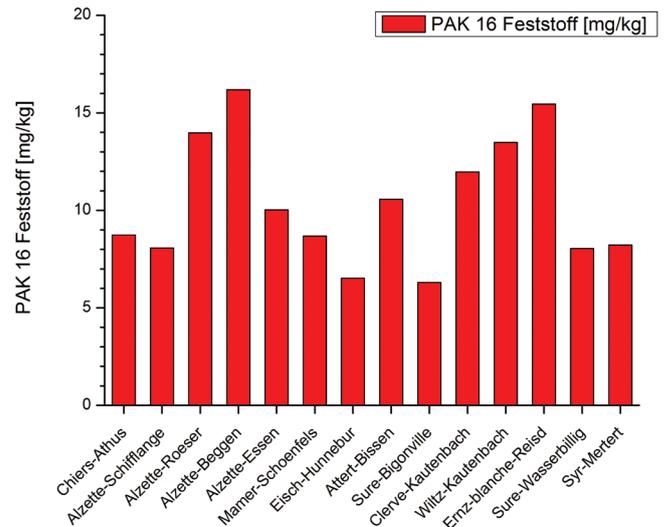


Abbildung 13
PAK 16 Feststoffkonzentrationen für die 14 Standorte.
PAH 16 solid phase concentrations of the 14 sites.

Da es sich hier um eine reine Niedrigwasserperiode handelt und Schwebstoffe aus Entlastungssystemen im Prinzip sehr diffus sedimentieren, bleiben als Erklärung für die sprunghaften Unterschiede in der Regel alluvial angeschlossene kontaminierte Flächen mit Haupteintragsweg alluviales Grundwasser. Die Eingrenzung dieser Flächen würde systematische und engmaschige Längsprofile erfordern.

7. Interpretation der unterschiedlichen Monitoringansätze

PAK-Belastungen werden gerne als ubiquitär beschrieben mit atmosphärischer Deposition und mit Verkehr als diffuser Hauptquelle. Die Untersuchungen für Luxemburg, die – wenn auch oft lokal begrenzt – seit dem Jahr 2002 durchgeführt wurden, deuten auf andere Emissionsmuster hin.

1. In einer klassischen Stoffflussanalyse im stark urbanisierten Alzette-Einzugsgebiet wurden die Entlastung von Mischkanälen und Oberflächenabfluss (Trennkanal) als wesentlich geringere PAK-Eintragspfade (und analog auch städtische Flächen als Eintragsquellen) für die jährlichen Stofffrachten berechnet als z. B. für Kupfer, dem ähnliche Fließwege/Quellen zugeordnet werden. Auch Kläranlagen fallen als wesentliche Quelle aus. Inwiefern jährliche Massenbilanzen für die Belastung von Gewässern durch PAK relevante Aussagen liefern ist zweifelhaft: Der Großteil des Massenflusses wird in Winterwellen „durchgereicht“. Die Immissionslage wird daher durch diesen Ansatz nicht genügend abgebildet.
2. Hochaufgelöste Autosamplerkampagnen im Längsprofil an der oberen Alzette (inklusive Luxemburg Stadt) zeigten eine hohe Grundbelastung, aber kaum erhöhte Frachten aus Entlastungen (oft waren diese weniger belastet). Entgegen der Kupferbelastung, die im Längsprofil ständig wuchs, war z. B. am Pegel Hesperange keine autochthone Belastung zu erkennen. Nur in Luxemburg Stadt konnten hochbelastete,

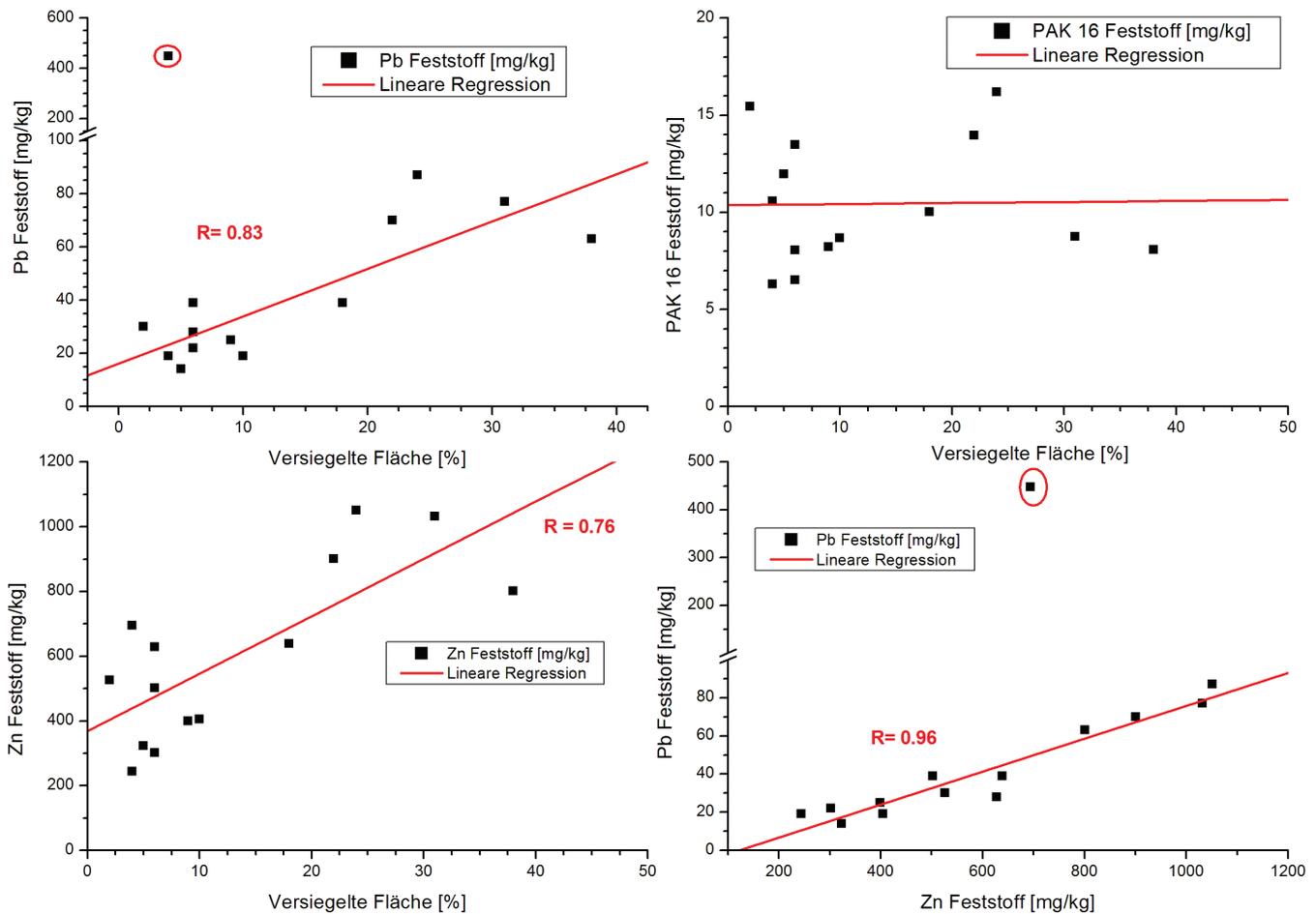


Abbildung 14

Korrelation der Feststoffkonzentrationen der PAK-Summe, Blei und Zink mit der versiegelten Fläche in the catchment and der Metalle untereinander (rechts unten).
 Correlation of solid phase concentrations of the PAH sum, lead and zinc with the impervious surface in the catchment and among the metals (bottom left).

aber für die Massenbilanz untergeordnete, First-Flush-Beiträge identifiziert werden. Auch hier bekräftigte sich der Eindruck: urbaner Oberflächenabfluss ist nicht die wesentliche Quelle der PAK-Belastung.

- Die ImmiCad-Kampagne bei Niedrigwasser über 14 Standorte im ganzen Land zeigt ein sehr unregelmäßiges Verhalten der PAK-Belastung, die völlig unabhängig von versiegelten Flächen im Einzugsgebiet war. Auch a priori unverdächtige Einzugsgebiete wie die Weisse Ernz bei Reisdorf konnten hohe Belastungen aufweisen. Im Gegensatz dazu zeigten die Schwermetalle eine klare Korrelation zum Anteil versiegelter Flächen im Einzugsgebiet.

Alle diese Elemente deuten darauf hin, dass die Quellen der PAK-Belastung zu einem großen Teil in den Altlasten zu suchen sind, die alluvial an die Fließgewässer hydraulisch angeschlossen und offenbar stetig aktiv sind.

Der Anteil der alluvialen Beiträge kann erst mal nur qualitativ festgestellt werden. Der Massenfluss der PAKs einer Jahresbilanz wird entscheidend vom Schwebstofftransport in den großen Wellen dominiert (siehe Abb. 3). Die Niedrigwasserschwebstoffe spiegeln aber eine hochdifferenzierte Expositionslage für Gewässerorganismen wider und sind in diesem Sinne auch von

ihrer Dauer relevant für die Ausprägung des ökologischen Zustands. Weiterführende Ansätze zur Einengung und Quantifizierung von Quellen wurden bereits anhand von PCBs beispielhaft durchgeführt (ESTOPPAY et al., 2015), bei denen engmaschige Längsprofile mit Passivsammlern und Abflussmessungen zur Berechnung von Massenbilanzen vorgenommen wurden. Eigene Arbeiten kombinieren den Einsatz von Planktonnetzen (Schwebstoffe) und Passivsammlern (Wasserphase) zur Identifizierung von alluvialen Quellen über die gelöste Phase (GALLÉ et al., 2018; eingereicht). Hierbei reichern sich die PAK vor allem in den hochaffinen kondensierten Kohlenstoffdomänen (black carbon) der Schwebstoffe an, werden aber lokal über die gelösten alluvialen Beiträge alimentiert. Das Verhältnis der PAK-Mengen aus der Schwebstoff- und gelösten Phase gibt dabei einen Hinweis auf das Vorkommen einer alluvialen Belastungsquelle.

Welche Rolle letztlich die Exposition gegenüber PAK für Wasserorganismen und dementsprechend den ökologischen Zustand jenseits der Berechnung EQS-Überschreitungen und ihren Unzulänglichkeiten in Bezug auf Feldrelevanz (Bioverfügbarkeit) und Monitoringansätze spielt (GALLÉ et al., 2018; eingereicht), bleibt Forschungsbedarf. Die Ergebnisse zeigen aber exemplarisch, dass das gegenwärtig angewandte Instrumentarium zur Dokumentation chemischer Belastungen in der EU-WRRL durch reine Stoffflussberechnungen an wenigen Punkten die Expositi-

onsituation nur unvollständig widerspiegelt. Die hier vorgestellten weiterführenden Ansätze können konkrete Hinweise auf die Präsenz von Altlasten geben und lokale Maßnahmen nach sich ziehen. Sollte sich allerdings die Tendenz, PAK als Ubiquisten atmosphärischen Ursprungs zu betrachten, fortsetzen, besteht wenig Hoffnung, dass die zuständigen Behörden über die Erfüllung minimaler Monitoringanforderungen hinaus den potenziellen Auswirkungen der PAK auf den Grund gehen werden.

Zusammenfassung

Stoffflussorientierte Analysen der Schadstoffquellen, wie sie in der Regel für die Emissionsinventare der Wasserrahmenrichtlinie durchgeführt werden, sind von begrenztem Nutzen für Schadstoffe, deren Mobilisierung stark hydrologisch gesteuert und/oder schwebstoffgebunden stattfindet. Das zugrundeliegende Routinemonitoring an oft wenigen Messstationen nivelliert mögliche räumliche Unterschiede auf die dominanten Winterwellen mit ihren Hintergrundbelastungen. Zudem beruhen Allokationen zu anthropogen geprägten Quellen und Fließwegen meist auf wenig repräsentativen Messungen oder Literaturwerten. Anhand mehrerer Studien zur Dynamik und Herkunft von PAK-Belastungen in Luxemburg wurden den Stoffflussbilanzen Immissionsmonitoringansätze entgegengestellt, welche eine wesentlich differenziertere Quantifizierung und Lokalisierung der Schadstoffquellen erlauben. Diese Immissionsmonitoringansätze legen weiterhin eine Betrachtung nahe, die der Exposition von Biota in Fließgewässern ein größeres Gewicht gibt.

Summary

Substance flow-based analyses of pollutant origin as they are carried out for emission inventories of the Water Framework Directive are of limited use for pollutants the mobilisation of which is governed by hydrological processes and which have a strong affinity for the solid phase. Routine monitoring on a few river locations as a basis for these calculations levels out any spatial differences due to the dominance of winter flood waves with background pollution. Moreover, loads allocated to discrete anthropogenic sources often rely on scarcely representative measurements or literature values. Several studies on the dynamics and origin of PAH pollution in Luxembourgish surface waters allowed us to set substance flow analysis against approaches based on immission monitoring which allowed for a more differentiated quantification of pollution sources and their localisation. These approaches also suggest an examination which puts greater emphasis on the exposure of biota in flowing waters.

Danksagung

Das Projekt FluxAlzette wurde durch den Luxemburger Forschungsfonds FNR finanziert. FLUSH und ImmiCad bezogen ihre Finanzierung beim Nachhaltigkeitsministerium in Luxemburg (MDDI). Die Autoren bedanken sich bei den beiden Gutachtern für ihre gewissenhafte Überprüfung des Manuskriptes und ergänzenden Kommentare.

Anschriften der Verfasser

Tom Gallé
Michael Bayerle
Dr. Denis Pittois
Dr. habil. Andreas Krein

Environmental Research and Innovation Department
Luxembourg Institute of Science and Technology
5, Avenue des Hauts-Fourneaux
L-4362 Esch/Alzette
Luxemburg
tom.galle@list.lu

Andreas Kurtenbach
Dr. Reinhard Bierl
Fach Hydrologie, FB VI Raum- und Umweltwissenschaften
Universität Trier
Campus II
D-54286 Trier
Germany

Literaturverzeichnis

- ADMINISTRATION DE L'ENVIRONNEMENT (2006): Bodenmonitoring Luxemburg. Sachstandsbericht nach der ersten Beprobungskampagne.
- BACCINI, P., BADER H.-P. (1996): Regionaler Stoffhaushalt. Erfassung, Bewertung und Steuerung, Heidelberg.
- GOCHT, T., LIGOUIS, B., HINDERER, M., GRATHWOHL, P. (2007): Accumulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in rural soils based on mass balances at the catchment scale. *Environmental Toxicology and Chemistry* 26(4), 591-600.
- ESTOPPEY, N., OMLIN, J., SCHOPFER, A., ESSEIVA, P., VERMEIRSEN, E.L.M., DELEMONT, O., DE ALENCASTRO L.F. (2015): Low density polyethylene (LPDE) passive samplers for the investigation of polychlorinated biphenyl (PCB) point sources in rivers. *Chemosphere* 118, 268-276.
- EUROPEAN COMMUNITIES (2012): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance Document No. 28 Technical guidance on the preparation of an inventory of emissions, discharges and losses of Priority and Priority Hazardous Substances. ISBN 978-92-79-23823-9
- FOSTER, G.D., ROBERTS, E.C. JR, GRUESSNER, B., VELINSKY, D.J. (2000): Hydrochemistry of and transport of organic contaminants in an urban watershed of Chesapeake Bay (USA). *Applied Geochemistry* 15, 901-915.
- GALLE, T., LUMBAB, V., PITTOIS, D., KREIN, A. (2018): Suspended matter vs. dissolved phase passive sampling in rivers: insights into PAH source freshness, immission pathway and pollution dynamics. *Chemosphere* (eingereicht).
- GASPERI, J., ROCHER, V., MOILLERON, R., CHEBBO, G. (2007) : Review on the hydrocarbon fate within combined sewers : case of « Le Marais » urban catchment (1994-2005). *Polycyclic Aromatic Compounds* 27, 123-141.
- GATEUILLE, D., EVRARD, O., LEFVRE, I., MOREAU-GUIGON, E., ALLIOT, F., CHEVREUIL, M., MOUCHEL, J.-M. (2014): Combining measurements and modelling to quantify the contribution of atmospheric fallout, local industry and road traffic to PAH stocks in contrasting catchments. *Environmental Pollution* 189, 152-160.
- GATEULLIE, D., EVRARD, O., LEFEVRE, I., MOREAU-GUIGON, E., ALLIOT, F., CHEVREUIL, M., MOUCHEL, J.-M. (2014): Mass balance and decontamination times of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in rural nested catchments of an early industrialized region (Seine River basin, France). *Science of the total environment* 470-471, 608-617.
- HARITOPOLU, T.(1996) : Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe und Schwermetalle in urbanen Entwässerungssystemen – Aufkommen, Transport und Verbleib. Schriftenreihe des ISWW Band 77 Karlsruhe 1996.

- HWANG, H.M., FOSTER, G.D. (2006): Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff flowing into the tidal Anacostia River, Washington, DC, USA.. *Environmental Pollution* 140, 416-426.
- IKSMS (2016): Bewirtschaftungsplan 2016-2021. Internationale Flussgebietseinheit RHEIN. Internationales Bearbeitungsgebiet MOSEL-SAAR (Teil B). <http://www.iksms-cipms.org/servlet/is/66955/>
- KREIN, A., SCHORER, M. (2000): Road runoff pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and its contribution to river sediments. *Water Research* 34, 4110-4115
- KURTENBACH, A., GALLÉ, T. (2008): Strategien zur Erfassung und Bewertung von Stoffflüssen als Bestandteil eines Flussgebietsmanagements. - *KW Korrespondenz Wasserwirtschaft* 1, 77-84.
- LIU, Y., BECKINGHAM, B., RÜGNER, H., LI, Z., MA, L., SCHWIENTEK, M., XIE, H., ZHAO, J., GRATHWOHL, P. (2013): Comparison of sedimentary PAHs in the Rivers of Ammer (Germany) and Liangtan (China): Differences between early- and newly industrialized countries. *Environ. Sci. Technol.*, 47, 701-709
- MARKIEWICZ, A., BJÖRKLUND, K., ERIKSSON, E., KALMYKOVA, Y., STRÖMVALL, A.-M., SIOPI, A. (2017): Emissions of organic pollutants from traffic and roads: Priority pollutants selection and substance flow analysis. *Science of the Total Environment* 580, 1162-1174.
- MOTELAY-MASSEI, A., GARBAN, B., TIPHAGNE-LARCHER, K., CHEVREUIL, M., OLLIVON, D. (2006): Mass balance for polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban watershed of Le Havre (France): Transport and fate of PAH from the atmosphere to the outlet. *Water Research* 40, 1995-2006.
- NEAL, C., JARVIE, H.P., TAKASHI, O. (1999): Acid-available particulate trace metals associated with suspended sediment in the Humber rivers: a regional assessment. *Hydrological Processes* 13, 1117-1136.
- PARSONS, A.J. (2011): How useful are catchment sediment budgets? *Progress in Physical Geography* 36, 60-71.
- PETRUCCI, G., GROMAIRE, M.-C., SHORSHANI, M.F., CHEBBO, G. (2014): Nonpoint source pollution of urban stormwater runoff : a methodology for source analysis. *Environmental Science and Pollution Research* 21, 10225-10242.
- PIES, C., HOFFMANN, B., PETROWSKY, J., YANG, Y., TERNES, T.A., HOFFMANN, T. (2008): Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in river bank soils. *Chemosphere* 72, 1594-1601.
- RÜGNER, H., SCHWIENTEK, M., EGNER, M., GRATHWOHL, P. (2014): Monitoring of event-based mobilization of hydrophobic pollutants in rivers: calibration of turbidity as a proxy for particle facilitated transport in field and laboratory. *Science of the Total Environment* 490, 191-198.
- SOCOPSE (2009): Work Package 3 D.3.1 An Inventory and Assessment of Options for Reducing Emissions: PAH.
- SCHWIENTEK, M., RÜGNER, H., BECKINGHAM, B., KUCH, B., GRATHWOHL, P. (2013): Integrated monitoring of particle associated transport of PAHs in contrasting catchments. *Environ. Pollution*, 172, 155 – 162
- SCHWIENTEK, M., RÜGNER, H., SCHERER, U., RODE, M., GRATHWOHL, P. (2017). A parsimonious approach to estimate PAH concentrations in river sediments of anthropogenically impacted watersheds. *Science of the Total Environment*, 601-602, 636-645
- UHER, E., MIRANDE-BRET, C., GOURLAY-FRANCÉ, C. (2016): Assessing the relation between anthropogenic pressure and PAH concentrations in surface water in the Seine River basin using multivariate analysis. *Science of the total environment* 557-558, 551-561.
- UMWELTBUNDESAMT (2007): Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie, UBA Texte 27/07.