

Untersuchungen zum Gewässermonitoring von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen

Endbericht



Impressum

Medieninhaber und Herausgeber:

Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Regionen und Wasserwirtschaft,
Stubenring 1, 1010 Wien

Auftragnehmer:

Technische Universität Wien, Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement,
Forschungsbereich Wassergütewirtschaft, Karlsplatz 13 / E226-1, 1040 Wien

Autorinnen und Autoren: Nikolaus Weber; Ottavia Zoboli; Matthias Zessner

Mitwirkende: Maximilian Wukovits, Steffen Kittlaus; Ernis Saracevic; Zdravka Saracevic;
Osten Severin

Projektleitung: Matthias Zessner

Fotonachweis: Cover: Nikolaus Weber, TU Wien, 2022

Wien, 21. November 2023

Copyright und Haftung:

Auszugsweiser Abdruck ist nur mit Quellenangabe gestattet, alle sonstigen Rechte sind ohne schriftliche Zustimmung des Medieninhabers unzulässig.

Es wird darauf verwiesen, dass alle Angaben in dieser Publikation trotz sorgfältiger Bearbeitung ohne Gewähr erfolgen und eine Haftung des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Regionen und Wasserwirtschaft und der Autorin / des Autors ausgeschlossen ist. Rechtausführungen stellen die unverbindliche Meinung der Autorin / des Autors dar und können der Rechtsprechung der unabhängigen Gerichte keinesfalls vorgreifen.

Rückmeldungen: Ihre Überlegungen zu vorliegender Publikation übermitteln Sie bitte an service@bml.gv.at.

Inhalt

1 Einleitung	4
2 Methoden	6
2.1 Auswahl der untersuchten PAK.....	6
2.2 Probenahmeevents und Monitoringstationen.....	7
2.2.1 Raab bei Neumarkt.....	7
2.2.2 Wulka und Nodbach.....	9
2.3 Probenahmeeinrichtungen für Feststoffe.....	11
2.3.1 Large Volume Sampler (LVS).....	11
2.3.2 Phillips-Sammler.....	13
2.4 Probenahme, Probenvorbereitung und Analyse.....	14
3 Ergebnisse	19
3.1 Monitoringergebnisse dieser Studie.....	19
3.1.1 Übersicht über die Analyseergebnisse.....	19
3.1.2 Detailbetrachtung der Analyseergebnisse.....	21
3.1.3 Vergleich der verwendeten Monitoringansätze.....	23
3.2 Darstellung im Kontext von GZÜV und sonstigen Messungen.....	29
3.2.1 PAK-Konzentrationen in Schwebstoffen.....	29
3.2.2 PAK-Konzentrationen in Gewässerproben.....	32
4 Diskussion und Schlussfolgerungen	35
Tabellenverzeichnis	38
Abbildungsverzeichnis	39
Literaturverzeichnis	41
Abkürzungen	43
Anhang	44

1 Einleitung

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind eine Gruppe von weit verbreiteten organischen Verbindungen, die neben natürlichen Quellen (z.B. Waldbrände) vorwiegend durch anthropogene Aktivitäten wie die Verbrennung von Kohle, Öl, Gas und Biomasse oder die Verwendung von Bitumen und erdöhlhaltigen Produkten in die Umwelt gelangen. In die Gewässer eingetragen werden sie insbesondere durch atmosphärische Deposition, Mischwasserentlastungen und Straßenabfluss sowie durch Bodenerosion. Acht PAK stehen auf der Liste der prioritären Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, 2000/60/EG) und von denen werden sechs als prioritäre gefährliche Stoffe eingestuft. Die Qualitätszielverordnung Chemie Oberflächengewässer (QZV Chemie OG; BGBl. II Nr. 96/2006 idgF) legt die Umweltqualitätsnormen (UQN) für solche PAK in Wasser und zum Teil auch in Biota fest, die für die Erreichung des guten chemischen Zustands einzuhalten sind. Die Bewertung in Wasser bezieht sich auf monatlich entnommene unfiltrierte Proben eines Jahres. Nach der Anlage B „Methodenvorschriften für Immissionsmessungen in Oberflächengewässern“ werden in Österreich PAK Analysen in Gesamtwasserproben entsprechend der Methode ÖNORM EN ISO 17993:2004-03 oder DIN 38407-39:2011-09 sowie in Sedimenten und Biota durchgeführt.

Mit Ausnahme von Stoffen mit geringer Anzahl an aromatischen Ringen und geringem Molekulargewicht – wie z.B. Naphthalin – gelten PAK als stark adsorbierende Stoffe. Während ihr Vorkommen und Konzentrationsniveau in den Sedimentablagerungen auch die historische Gewässerbelastung widerspiegeln, sind Untersuchungen in den Schwebstoffen geeigneter, um die aktuelle Belastung zu erfassen und u.a. Modelle zur Identifikation und Quantifizierung von Emissionen in die Gewässer über unterschiedliche Eintragspfade zu validieren.

Im Zuge der Monitoring-Aktivitäten des im Rahmen des INTERREG-Danube Transnational Programmes der EU durchgeführten Projektes Danube Hazard m³c, aber auch bei den Ergebnissen des PAK-Monitorings 2021 im Rahmen der Gewässerzustandsüberwachungsverordnung (GZÜV) hat sich gezeigt, dass auch bei Gehalten an Schwebstoffen (Abfiltrierbare Stoffe, AFS) von > 100 mg/l vielfach keine erhöhten Gehalte an langkettigen, gut an Schwebstoffen adsorbierbaren PAK, wie z.B. Benzo(a)pyren oder Fluoranthen, gefunden wurden bzw. die Messwerte unter der analytischen Bestimmungs- oder Nachweisgrenze lagen. Dies steht im Widerspruch zu Analyseergebnissen aus dem Projekt STOBIMO-Spurenstoffe

(Amann et al., 2019). Dort wurden gezielt Schwebstoffe beprobt und diese auf ihren PAK-Gehalt hin untersucht. Rechnet man PAK-Gehalte in Wasserproben über die AFS-Gehalte der Wasserproben und den PAK-Gehalten in AFS so ergeben sich dadurch Konzentrationen, die bei höheren AFS-Gehalten deutlich über der analytischen Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden müssten. Dies weist auf potenziell deutliche Unterschiede bei der Bestimmung der Gehalte langkettiger PAK in Abhängigkeit des gewählten Monitoringansatzes hin.

Ziel dieser Studie war, durch eine gezielte Probenahmekampagne zu testen, ob dieser Widerspruch systematisch auftritt, bzw. allfällige systematische Unterschiede in den Monitoringergebnissen zu identifizieren und zu diskutieren. Dazu wurden Gewässerproben und Schwebstoffproben unter unterschiedlichen Abflussbedingungen gesammelt und Gesamtgewässerproben sowie filtrierte Gewässerproben und Schwebstoffproben auf deren PAK-Gehalte untersucht. Aus den PAK-Gehalten der filtrierten Gewässerprobe und den PAK-Konzentrationen in Schwebstoffen wurden mit Hilfe des Schwebstoffgehaltes PAK-Gehalte in den Gewässerproben berechnet und diese wurden mit den in der Gesamtgewässerprobe direkt gemessenen Gehalten verglichen. Komplementär dazu wurde aus der Differenz der PAK-Gehalte in der Gesamtwasserprobe und der filtrierten Probe unter Berücksichtigung des AFS-Gehaltes in der Gewässerprobe die theoretische PAK-Konzentration in den Schwebstoffen rückgerechnet.

2 Methoden

2.1 Auswahl der untersuchten PAK

Für die im Rahmen dieser Studie durchgeführten Untersuchungen wurden 8 PAK einbezogen, für die aufgrund von hohen n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{ow}$) und geringer Löslichkeit eine Adsorption an Schwebstoffe in Gewässern erwartet und die Konzentrationen der partikelgebundenen Fraktion bei höheren Feststoffgehalten im Gewässer dominant werden kann. In Tabelle 1 sind die untersuchten PAK geordnet nach Kettenlänge bzw. Molmasse dargestellt. Die Molmasse, die $\log K_{ow}$ Werte als Maß für die Adsorbierbarkeit und die Wasserlöslichkeit werden angegeben.

Tabelle 1 Untersuchte PAK Stoffe. Datenquelle: PubChem Datenbank
(url: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>)

Parameter	Abkürzung	Molmasse (g/Mol)	$\log K_{ow}$	Wasserlöslichkeit (mg/l) bei 25°C
Pyren	Pyr	202	4,88	0,13
Fluoranthen	Fla	202	5,16	0,23
Chrysen	Chry	228	5,73	0,002
Benzo(a)anthracen	BaA	228	5,79	0,009
Benzo(a)pyren	BaP	252	6,13	0,0016
Benzo(b)fluoranthen	BbF	252	5,78	0,0015
Benzo(g,h,i)perylene	BghiP	276	6,63	0,0003
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	Ind123cdP	276	6,76	0,0007

2.2 Probenahmeevents und Monitoringstationen

Die Probenahme erfolgte an drei verschiedenen Gewässern, an denen vorhandene Monitoringstationen sowohl die gezielte Beprobung bei verschiedenen Abflussbedingungen als auch die separate Beprobung von Schwebstoffen ermöglichten. Im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen wurden die Beprobungen so durchgeführt, dass Proben während einer durch einen Anstieg des Abflusses induzierte Trübungszunahme genommen wurden. Es wurde dabei darauf geachtet, dass der Trübungsanstieg während des Events im Mittel zumindest auf 200 mg AFS/L gewährleistet war. Diese Events werden in weiterer Folge Trübungsevents genannt. Im Vergleich zu diesen Events wurde auch eine weitere Beprobung bei Basisabfluss durchgeführt.

2.2.1 Raab bei Neumarkt

An der Raab bei Neumarkt wird von der TU Wien im Auftrag des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Regionen und Wasserwirtschaft (BML) eine Online-Monitoring Station betrieben. Diese ist neben einer Reihe von Online-Messgeräten (u.a. Trübung, Leitfähigkeit, Chlorid, Ammonium, Nitrat, TOC, DOC) auch mit einem Autosampler und einem Large Volume Sampler (LVS, siehe Kapitel 2.3.1) ausgestattet. Zudem kann der jeweilige Durchfluss vom nahegelegenen Durchflusspegel übernommen werden. Diese Einrichtungen ermöglichen es, dass gezielt zu unterschiedlichen Abflussereignissen Proben entnommen werden können. Dabei kann die Probenahme wahlweise durch eines der Messsignale ausgelöst werden.

Abbildung 1 Online-Monitoring Station an der Raab bei Neumarkt



Im Autosampler können bis zu 24 Einzelproben in Einliterprobenflaschen gesammelt werden. Diese wurden im Anschluss an ein Trübungsevent zu abflussproportionalen Mischproben zusammengeführt. Die Mischprobe aus dieser Trübungsevent-Probenahme wurde zum Teil filtriert und dann sowohl als Gesamtprobe als auch filtrierte Probe für die Analyse bereitgestellt. Für die Analyse der PAK-Gehalte in Schwebstoffen sind zumeist größere Schwebstoffmengen – ca. 20-50 g Trockenmasse (TM) – erforderlich, die nicht ohne weiteres in herkömmlichen Autosamplern gesammelt werden können. Hierfür wird der LVS eingesetzt. Parallel zu einem über den Autosampler beprobtes Trübungsevent wurde abflussproportional bis zu 1 m³ Flusswasser im LVS gesammelt. Nach einer Absetzzeit von wenigen Tagen wurden die Proben der abgesetzten Feststoffe (Schwebstoffe des Flusses) sowie des Überstandes entnommen und für die chemische Analyse bereitgestellt.

2.2.2 Wulka und Nodbach

An der Wulka in Schützen am Gebirge und an deren Zubringer Nodbach in St. Margarethen werden ebenfalls Gewässermonitoringstationen durch die TU Wien im Auftrag des BMLs betrieben. Diese sind in Abbildung 2 bzw. Abbildung 3 zu sehen.

Abbildung 2 Gewässermonitoringstation an der Wulka: links die Sensoren und rechts die Phillips-Sammler im Gewässer



Abbildung 3 Gewässermonitoringstation am Nodbach: links der Autosampler (Probenahmeeinrichtung oben und Probenahmegefäße unten), rechts die Sensoren und die Phillips-Sammler im Gewässer



Die beiden Stationen an Wulka und Nodbach besitzen eine weniger umfangreiche Ausstattung als die Station an der Raab. Es ist aber auch hier möglich, gezielt über den Wasserstand oder die Trübung ausgelöste Events mit Hilfe von Autosamplern zu beproben und 24 Einliterprobenflaschen mit Flusswasserproben zu füllen. Auch hier kann der jeweilige Durchfluss vom nahegelegenen Durchflusspegel übernommen werden. Zudem werden zur Sammlung von Schwebstoffen sogenannte Phillips-Sammler betrieben (Phillips et al., 2000; siehe Kapitel 2.3.2), die es ermöglichen, über eine bestimmte Zeit Schwebstoffe zu sammeln und zu beproben. An diesen Stationen wurden aus dem Autosampler ebenfalls abflussproportionale Mischproben für unterschiedliche Trübungsvents kreiert und diese für eine Analyse der Gesamtprobe oder der filtrierten Probe zur Verfügung gestellt. Zudem wurden während

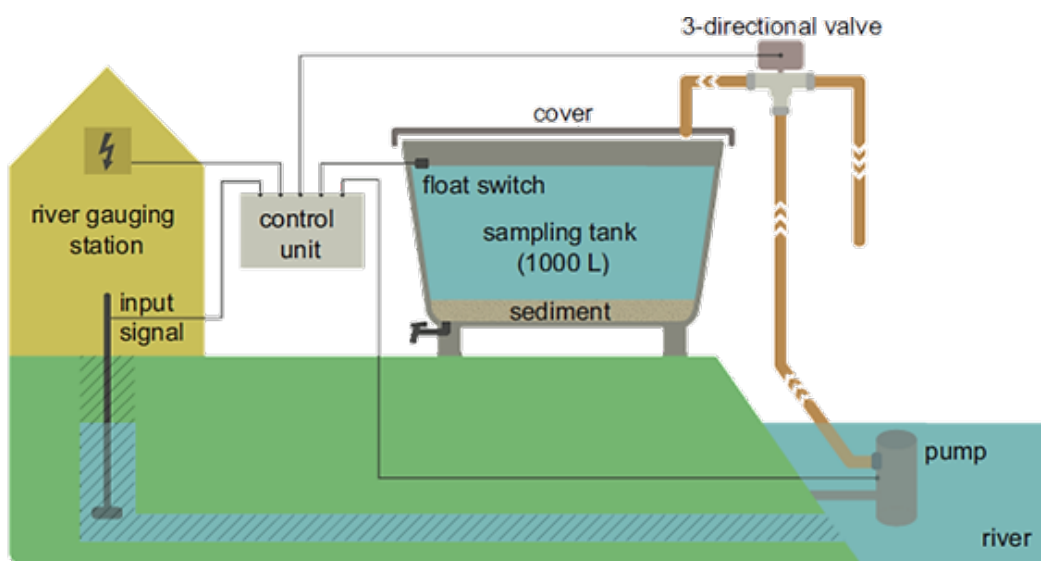
dieser Events aus den Phillips-Sammlern getrennte Schwebstoffproben gesammelt und zur Analyse bereitgestellt.

2.3 Probenahmeeinrichtungen für Feststoffe

2.3.1 Large Volume Sampler (LVS)

Beim Large Volume Sampler, kurz LVS, handelt es sich um einen Tank mit etwa 1.000 L Füllvolumen nach Kittlaus und Fuchs (2015). Durch das große Probenvolumen ergeben sich im Vergleich zu konventionellen Autosamplern eine Reihe von Vorteilen. Einerseits ist es möglich, Mischproben über längere Zeiträume mit einer im Vergleich sehr hohen zeitlichen Beprobungsdichte zu generieren. Andererseits bietet das hohe Probenvolumen die Möglichkeit, Schwebstoffe durch Sedimentation über einige Tage Standzeit abzutrennen und damit nennenswerte Feststoffmengen zu sammeln und einer nachgereihten Feststoffanalytik zuzuführen. Der LVS ist mit einem optischen Füllstandssensor ausgestattet, der eine vollautomatisierte, eventbasierte Probenahme ermöglicht und bei Vollerfüllung das Ventil automatisch in Richtung Überlauf umschaltet. In Abbildung 4 ist schematisch der Aufbau dargestellt.

Abbildung 4 Schematische Darstellung des „Large Volume Samplers“



Kittlaus und Fuchs, 2015

Nach erfolgter Probenahme wird die Probe im Sammler ungekühlt für mindestens drei Tage stehen gelassen, damit sich Schwebstoffe absetzen. Anschließend wird der Überstand abgezogen und verworfen, wobei daraus eine Stichprobe als Kontrolle der Sedimentation und zur Bestimmung von gelöst vorliegenden Spurenstoffen entnommen wird. Das Sediment wird vollständig durch den Bodenablass entnommen und in einem Glasgefäß (25 L) ins Labor gebracht.

Abbildung 5 Large Volume Sampler (LVS) an der Raab; links der 1000 L Behälter, rechts die dekantierte Schwebstoffprobe im Behälter



2.3.2 Phillips-Sammler

Beim Phillips-Sammler handelt es sich um einen einfachen Schwebstoffsammler nach Phillips et al. (2000), der die Umgebungsströmung nutzt, um eine Sedimentation durch Absetzen zu bewirken. Die Konstruktion besteht aus einem 1 m langen PP-Rohr (DN 110) mit Steckmuffe, welches auf beiden Enden mit einer Endkappe verschlossen ist. Um den Anströmungswiderstand zu minimieren, ist das Ende in Fließrichtung mit mehreren Reduzierstücken (bis auf DN 40) ausgestattet. Die Einlauföffnung ist um 90° gedreht, um ausschließlich während erhöhtem Wasserstand Proben zu entnehmen. In den beiden Endkappen befinden sich jeweils mittig angebrachte Öffnungen. Diese Öffnungen gewährleisten einen kontinuierlichen Durchfluss durch das Gerät. Bei den in Abbildung 6 ersichtlichen Phillips-Sammlern am Nodbach handelt es sich um zwei unterschiedliche Versionen. Der zusätzliche mittige Deckel bei der hinteren Version, konzipiert als manuelle Füllstandskontrolle, hat sich in der Praxis als nicht praktikabel erwiesen.

Abbildung 6 Phillips-Sammler am Nodbach (vorne Sammler 2, hinten Sammler 1)



Die Gestaltung des Phillips-Sammlers basiert auf einem sorgfältigen Kompromiss, um eine optimale Leistung zu erzielen. Bei größeren Durchmessern steigt die Sammelleistung des Geräts, allerdings führt dies auch zur Verringerung der Sedimentation von Feinstteilen. Um jedoch eine ausreichende Menge an Schwebstoffen zu sammeln und gleichzeitig die Feinstteile einzufangen, wurden bewusst unterschiedliche Öffnungsdurchmesser zwischen den Sammlern 1 & 2 je Standort gewählt. Der Durchmesser der Ein- und Austrittsöffnung war je

Sammler identisch. Bei der Wulka wurden dabei Durchmesser von 4 & 12 mm und beim Nodbach, wegen der geringeren Fließgeschwindigkeit, 10 & 20 mm gewählt. Die gesamte Einrichtung des Geräts wird durch Rohrschellen und Gewindestangen fest mit dem Gewässerbett verbunden, um eine stabile und zuverlässige Positionierung sicherzustellen. Die Funktionsweise des Phillips-Sammlers ist folgende: Durch die gezielte Querschnittserweiterung nach der Eintrittsöffnung (mit einer Durchflussquerschnittsänderung im Faktor 30+), erfolgt eine deutliche Reduktion der Fließgeschwindigkeit gemäß dem Kontinuitätsgesetz. Dadurch wird eine günstige Umgebung geschaffen, um Schwebstoffe zu sedimentieren.

2.4 Probenahme, Probenvorbereitung und Analyse

Die Probenahme erfolgte im Zeitraum Mai 2022 bis August 2023 an den drei oben beschriebenen Stationen. Es wurden insgesamt 6 Trübungsevents mit erhöhten Schwebstoffgehalten (3 an der Raab, 2 an der Wulka, 1 am Nodbach) beprobt. Um im Vergleich zur Situation während Trübungsevents auch Informationen über Basisabflusssituation zu erhalten, wurde an der Raab auch eine Phase mit Basisabfluss, also eine Phase ohne stärkere Abflussschwankungen durch Regenereignisse und damit auch ohne erhöhten Schwebstofftransport, beprobt und PAK in der gesamten und der filtrierten Mischprobe bzw. in Schwebstoffen analysiert. Bei den Trübungsevents an der Raab wurden jeweils die Mischprobe über das Event in unfiltriertem (Mischprobe gesamt) und filtriertem Zustand (Mischprobe gefiltert), sowie die während des Events gesammelten abgesetzten Feststoffe aus dem LVS (Schwebstoffe) und der Überstand des LVS (Überstand gesamt) für die Analysen genutzt. An Wulka und Nodbach wurden ebenfalls für jede Eventmischprobe Analysen in den unfiltrierten und den filtrierten Proben durchgeführt. Zudem wurden die Feststoffe, die über das Event hinweg mit dem Phillips-Sampler gesammelt wurden, analysiert. Tabelle 2 und Tabelle 3 zeigen jeweils eine detaillierte Übersicht der genommenen Wasserproben und der dazugehörigen Schwebstoffproben. Dabei ist zu erkennen, dass am Nodbach ein Trübungsevent auftrat, bei dem der mittlere Eventabfluss nur geringfügig über dem langjährigen Mittelwasser (MQ) lag und an der Wulka ein entsprechendes Event bei dem der mittlere Eventabfluss unter dem MQ lag. In beiden Fällen führte ein lokales Gewitter zu einem erheblichen Trübungsevent, ohne dass der Einfluss auf den Abfluss in gleichem Ausmaß gegeben war. Außerdem ist anzumerken, dass in dieser Zeit der mittlere Abfluss deutlich unter dem langjährigen Mittelwasser (MQ) lag. Die Probenahme bei Basisabfluss an der Raab fand in einer Situation nach einem Hochwasserevent statt, bei dem kein erhöhter Schwebstofftransport mehr gegeben, aber der Abfluss noch erhöht war.

Die Probenvorbereitung (Filtrieren, Dekantieren, Lyophilisieren (Gefriertrocknen)) und die Bestimmung der AFS nach DIN 38409-2 wurden im Labor des Forschungsbereichs Wassergütewirtschaft des Instituts für Wassergüte und Ressourcenmanagement der TU Wien durchgeführt.

Tabelle 2 Übersicht der genommenen Wasserproben. Abfluss und AFS sind die Mittelwerte während der Probenahme, MQ der langjährige mittlere Abfluss

Probenahme	Bedingung	Begin Probenahme UTC	Ende Probenahme UTC	AFS [mg/l]	Abfluss [m ³ /s]	MQ [m ³ /s]
Wulka 1	Trübungsevent	10.05.2022 09:15	10.05.2022 10:55	1126	0,72	1,12
Nodbach 1	Trübungsevent	14.09.2022 20:17	15.09.2022 03:10	531	0,12	0,09
Raab 1	Trübungsevent	17.01.2023 06:15	18.01.2023 02:35	256	20,50	6,89
Raab 2	Trübungsevent	24.01.2023 06:30	24.01.2023 20:00	1186	46,88	6,89
Raab 3	Trübungsevent	14.04.2023 03:35	14.04.2023 16:00	944	44,20	6,89
Wulka 2	Trübungsevent	14.04.2023 10:48	15.04.2023 08:48	375	8,80	1,12
Raab 4	Basisabfluss	13.08.2023 10:00	14.08.2023 10:00	68	17,14	6,89

Quelle: Hydrographischer Dienst Burgenland

Tabelle 3 Übersicht der genommenen Schwebstoffproben. oTM: organische Trockenmasse

Probenahme	Bedingung	Begin Probenahme UTC	Ende Probenahme UTC	Probenahme Gerät	oTM [%]
Wulka 1	Trübungsevent	10.05.2022 09:15	10.05.2022 15:15	Stichprobe	14
Nodbach 2	Trübungsevent	12.09.2022 12:45	15.09.2022 14:00	Phillips-Sammler	21
Raab 1	Trübungsevent	17.01.2023 03:24	19.01.2023 01:46	LVS	15
Raab 2	Trübungsevent	24.01.2023 00:22	25.01.2023 07:30	LVS	11
Raab 3	Trübungsevent	14.04.2023 02:19	14.04.2023 23:55	LVS	13
Wulka 2	Trübungsevent	22.03.2023 14:40	17.04.2023 17:00	Phillips-Sammler	11
Raab 4	Basisabfluss	13.08.2023 10:00	13.08.2023 23:56	LVS	14

Alle Wasserproben wurden unmittelbar nach der Probenabholung entweder vor Ort oder im Labor der TU Wien filtriert. Filtration wurde mit einem Vakuum-Filtrationsgerät und einem 0,7 µm-Glasfaser-Filter durchgeführt. Transport und Lagerung aller Proben inklusive des Überstandes des LVS wurden nach der Probenabholung in Kühlboxen oder Kühlräumen bei 2-6 °C durchgeführt. Alle Wasserproben wurden in 1 L Braunglasflaschen abgefüllt und sofort mit n-Hexan stabilisiert. Alle Probengefäße für Wasserproben sowie die Mess- und Hilfsgefäße wurden mit Spiritus, Leitungswasser, deionisiertem Wasser, und Aceton gereinigt (in dieser Reihenfolge).

Die Feststoffproben wurden entweder bei der Probenabholung vor Ort oder erst dann im Labor dekantiert und in gereinigten Glasgefäßen (wie oben beschrieben) abgefüllt. Im Labor wurde bei Bedarf eine zusätzliche Dekantierung durchgeführt. Danach wurden die dekantierten Proben bei -20°C eingefroren bzw. mit Sublimator VaCo 2 von Fa. Zirbus lyophilisiert. Die lyophilisierten Proben wurden für weitere Analysen in das Labor des UBA ungekühlt in HDPE-Behälter transportiert.

Abbildung 7 Lyophilisierte Schwebstoffproben, links von der Wulka, rechts von der Raab



Die Analysen der PAK in den festen und flüssigen Proben sowie die Bestimmung der Glühverluste (GV) bzw. des organischen Anteils der Trockenmasse (oTM) wurden in den Laboren des UBAs in Wien durchgeführt. Nach Zusatz der deuterierten Surrogatstandards erfolgte die Anreicherung der PAK aus der wässrigen Phase mittels Flüssig-flüssig Extraktion

mit n-Hexan. Der Extrakt wurde mit Keeper (iso-Octan) versetzt und eingengt. Der Rückstand wurde in iso-Octan aufgenommen. Die Messung erfolgte mittels GC/MS gemäß DIN 38407-39. Die Quantifizierung erfolgte nach der externen Standardmethode mit Wiederfindungskorrektur über die zugesetzten deuterierten Surrogatstandards. Die erreichten Bestimmungs- (BG) und Nachweisgrenzen (NG) für die einzelnen Stoffe sind in Tabelle 4 zusammengestellt. In Tabelle 5 sind die Wiederfindungsraten bei der PAK-Analytik dargestellt. Auffällig sind die teilweise geringen Wiederfindungsraten, die bei den Wasserproben vor allem für PAK mit größerer Molmasse erzielt werden konnten. Bei den lyophilisierten Schwebstoffproben sind die Wiederfindungsraten dagegen unauffällig.

Tabelle 4 Parameter und BG sowie NG der durch das Umweltbundesamt durchgeführten Analysen

Parameter	Matrix	BG	NG	Einheit
Benzo(a)anthracen	Wasser	0,0012	0,0006	µg/l
Benzo(a)pyren	Wasser	0,001	0,0005	µg/l
Benzo(b)fluoranthen	Wasser	0,0011	0,00055	µg/l
Benzo(g,h,i)perylen	Wasser	0,0015	0,00075	µg/l
Chrysen	Wasser	0,002	0,001	µg/l
Fluoranthen	Wasser	0,002	0,001	µg/l
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	Wasser	0,0015	0,00075	µg/l
Pyren	Wasser	0,001	0,0005	µg/l
Benzo(a)anthracen	Schwebstoffe	7,5	2,3	µg/kg TM
Benzo(a)pyren	Schwebstoffe	4,8	1,2	µg/kg TM
Benzo(b)fluoranthen	Schwebstoffe	8,3	2,5	µg/kg TM
Benzo(g,h,i)perylen	Schwebstoffe	6,6	2	µg/kg TM
Chrysen	Schwebstoffe	6,6	1,9	µg/kg TM
Fluoranthen	Schwebstoffe	4,3	1,2	µg/kg TM
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	Schwebstoffe	3,6	1	µg/kg TM
Pyren	Schwebstoffe	4	1,2	µg/kg TM

Tabelle 5 Wiederfindungsrate (WF) und Messunsicherheit bei den PAK-Analysen in Wasserproben und in Festproben (Schwebstoffe)

Parameter	Matrix	WF [%]	Messunsicherheit [%]
Fluoranthen	Wasser	60-79	25
Pyren	Wasser	62-79	25
Benzo(a)anthracen	Wasser	66-69	25
Chrysen	Wasser	63-66	25
Benzo(b)fluoranthen	Wasser	61-65	25
Benzo(a)pyren	Wasser	42-68	35
Benzo(g,h,i)perylene	Wasser	58-60	35
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	Wasser	58-61	35
Fluoranthen	Schwebstoffe	70-82	25
Pyren	Schwebstoffe	73-82	30
Benzo(a)anthracen	Schwebstoffe	88-98	25
Chrysen	Schwebstoffe	86-105	25
Benzo(b)fluoranthen	Schwebstoffe	91-112	30
Benzo(a)pyren	Schwebstoffe	92-114	30
Benzo(g,h,i)perylene	Schwebstoffe	66-80	30
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	Schwebstoffe	70-87	30

3 Ergebnisse

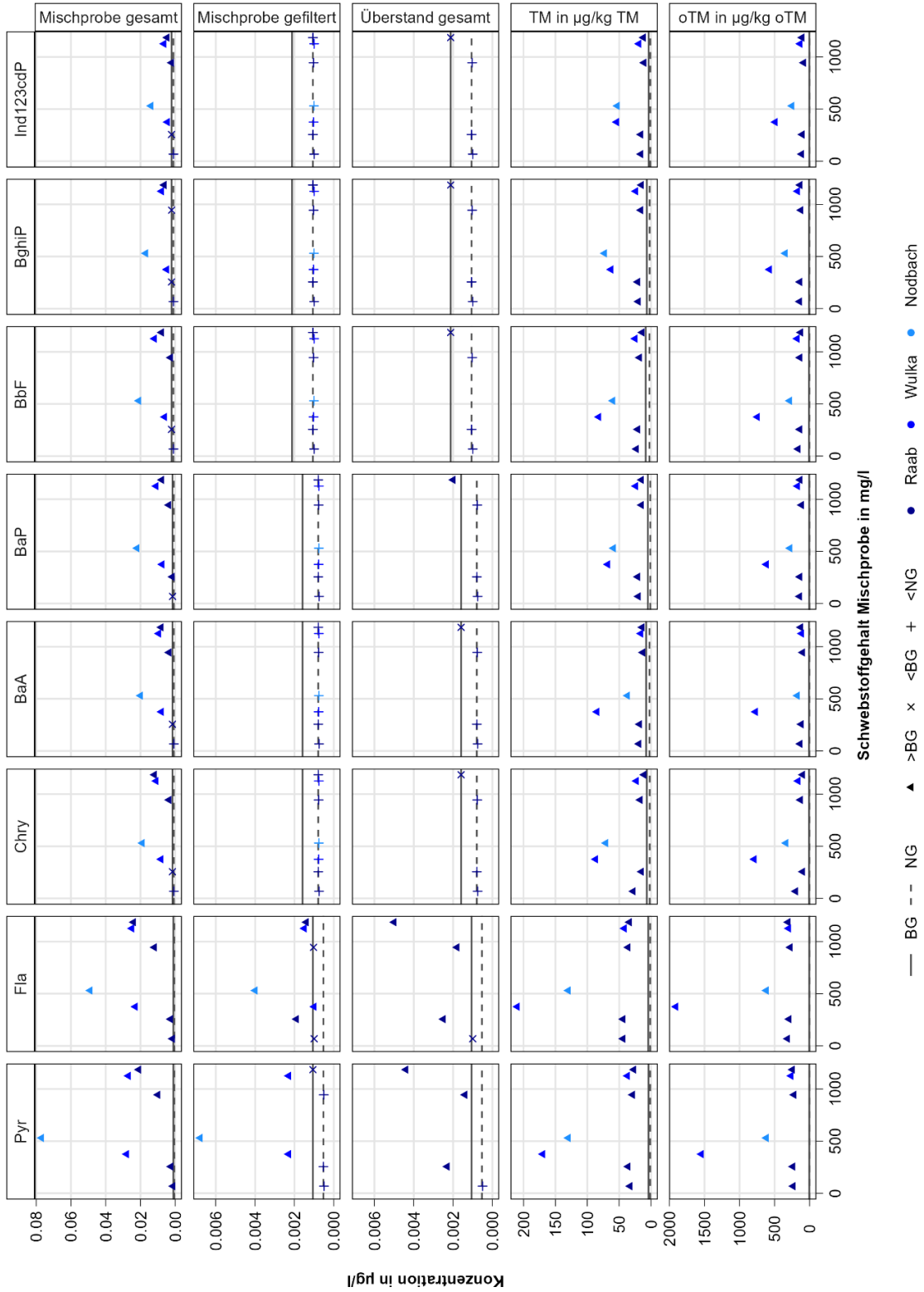
3.1 Monitoringergebnisse dieser Studie

3.1.1 Übersicht über die Analyseergebnisse

Abbildung 8 zeigt einen Überblick über die Analyseergebnisse, die im Rahmen dieser Studie erhoben wurden. Im Anhang Tabelle A1 sind die Analyseergebnisse in tabellarischer Form enthalten. In der Abbildung sind PAK-Konzentrationen in den jeweiligen Medien (Mischprobe gesamt, Mischprobe gefiltert, Überstand – nur beim LVS der Raab gemessen – und TM der Schwebstoffe) gegen die beim jeweiligen Event in der Mischprobe auftretenden AFS-Konzentrationen aufgetragen. Zudem werden die PAK-Konzentrationen auf die oTM bezogen berechnet und ebenfalls der AFS-Konzentration während des jeweiligen Events gegenübergestellt, um allfällige Beeinflussungen durch Unterschiede im organischen Anteil der Schwebstoffe erkennen zu können. Wie bereits aus Tabelle 2 ersichtlich, liegen Schwebstoffgehalte der Trübungseventsproben zwischen 256 und 1186 mg/l. Dies widerspiegelt den AFS-Bereich der meisten beobachteten Hochwässer während des langjährigen Monitorings der Flüsse. Ausreißer nach oben konnten vereinzelt auch beobachtet werden.

Die gemessene oTM (Tabelle 3) liegt bei 6 von 7 Proben im Bereich von bei 11%-15% und nur bei der Probe im Nodbach bei 21%. Die höchsten Konzentrationen in allen untersuchten Medien wurden bei Pyren und Fluoranthen gefunden. Während bei den Proben „Mischprobe gesamt“ und Schwebstoffe bzw. TM die meisten bzw. alle PAK über der Bestimmungsgrenze gefunden wurden, wurden in den Proben „Mischprobe gefiltert“ und „Überstand gesamt“ mit Pyren und Fluoranthen fast ausschließlich jene beiden PAK gefunden, die geringere Molmassen aufweisen. Generell zeigen diese beiden PAK ein ähnliches Muster der Ergebnisse in den unterschiedlichen Medien und bei unterschiedlichen AFS-Gehalten. Die anderen untersuchten PAK, ab einer Molmasse wie Chrysen und höher, zeigen untereinander ebenfalls ein ähnliches Muster in den Ergebnissen.

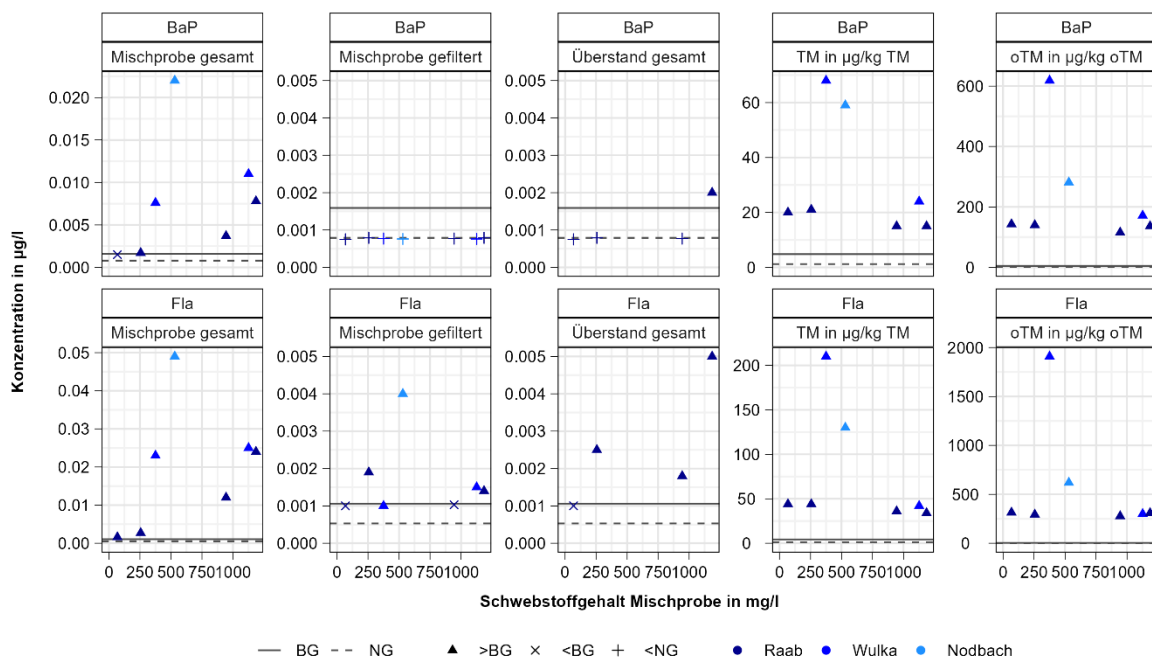
Abbildung 8 Vergleich der Konzentrationen im Gewässer je Medium von allen PAK über den Schwebstoffgehalt der Mischprobe



3.1.2 Detailbetrachtung der Analyseergebnisse

In der weiteren Ergebnisdarstellung wurde der Fokus vor allem auf Fluoranthen und Benzo(a)pyren gelegt, da bei diesen beiden PAK in der GZV Chemie Oberflächengewässer Jahresdurchschnitts Umweltqualitätsnormen (JD-UQN) angegeben werden. Für Fluoranthen stehen die Ergebnisse auch stellvertretend für Pyren mit der gleichen Molmasse und ähnlichen Adsorptions- und Löslichkeitseigenschaften. Benzo(a)pyren wird dagegen stellvertretend für alle PAKs mit größerer Molmasse, besseren Adsorptionseigenschaften und schlechterer Löslichkeit, wie sie ab Chrysen zu finden sind, verwendet. Die Ergebnisse für diese beiden Parameter sind in Abbildung 9 nochmals in übersichtlicher Form dargestellt. Messungen unter Bestimmungsgrenze (BG) bzw. Nachweisgrenze (NG) werden mit BG/NG Werten angezeigt und zusätzlich in unterschiedlichen Formen der Punkte deutlich gemacht. BG/NG werden zusätzlich als Linien dargestellt.

Abbildung 9 Benzo(a)pyren & Fluoranthen Konzentrationen je Probenart und Gewässer im Bezug zum AFS-Gehalt der jeweiligen „Mischprobe gesamt“



Aus Abbildung 9 ist ersichtlich, dass in den „Mischproben gesamt“ bei erhöhten AFS-Konzentrationen (Schwebstoffgehalten) auch erhöhte PAK Konzentrationen auftreten, welche im maximalen Fall des Nodbaches 0,02 µg/l für Benzo(a)pyren bzw. 0,05 µg/l für Fluoranthen betragen. In den filtrierte Mischproben, aber auch im Falle der „Mischprobe gesamt“

bei geringem AFS-Gehalt werden Konzentrationen gemessen, die deutlich geringer sind. Die Maximalwerte der filtrierten Mischproben liegen ebenfalls im Nodbach bei Fluoranthen bei 0,004 µg/l. Bei Benzo(a)pyren liegen alle Messwerte unter der Nachweisgrenze von 0,0008 µg/l. Insgesamt ist ersichtlich, dass höhere PAK-Konzentrationen immer dann auftreten, wenn auch der Schwebstoffgehalt erhöht ist (ab ca. 250 mg/l). Somit ist auch bei höheren Schwebstoffgehalten in den Proben der Großteil der PAK-Gehalte der Gewässerproben an Schwebstoffe gebunden. Eine deutliche Zunahme der PAK Konzentrationen mit steigenden Schwebstoffkonzentrationen ist zudem für die Raab zu erkennen. In den Feststoffproben können Benzo(a)pyren und Fluoranthen immer nachgewiesen werden. Während an der Raab die Gehalte der beiden Stoffe in den Schwebstoffen recht konstant sind und mit zunehmenden Schwebstoffgehalt während des Trübungsevents lediglich eine geringe Tendenz zur Abnahme aufweisen, waren an der Wulka die Konzentrationen in den Schwebstoffen bei einem Event mit 375 mg/l AFS im Abfluss deutlich höher als bei einem Event mit 1100 mg/l AFS, wo nur rund 25 µg/kg TM bei Benzo(a)pyren und rund 45 µg/kg TM bei Fluoranthen gemessen wurden, beides Werte, welche auch im Vergleich mit anderen Messprogrammen an der unteren Grenze der sonst gefundenen Konzentrationen liegen (siehe auch Kapitel 3.2.1). Auch die PAK-Gehalte der Schwebstoffprobe aus dem Nodbach liegen in der Größenordnung des höheren in der Wulka gemessenen Wertes. Für den Nodbach zeigt sich jedoch, dass aufgrund eines höheren Anteils an organischer Trockenmasse, der PAK-Gehalt bezogen auf die oTM näher an die Gehalte in der Raab bzw. der zweiten Probennahme an der Wulka rücken, aber nach wie vor etwa bei dem Doppelten dieser Werte liegen.

Die Messungen im Überstand des LVS wurden durchgeführt um zu überprüfen, ob es durch eine schlechte Absetzleistung der Schwebstoffe oder eine massive Rücklösung von PAK aus den abgesetzten Feststoffen zu einer Verfälschung der Probennahme und damit der PAK-Gehalte in den Schwebstoffen kommen kann. In Tabelle 6 sind die AFS-Gehalte der „Mischprobe gesamt“ den AFS-Gehalten des Überstandes bei der jeweiligen Beprobung gegenübergestellt. Nur bei der Beprobung mit den höchsten AFS-Gehalten in der Raab von 1186 mg/l in der Mischprobe wurden auch im Überstand mit 145 mg/l höhere AFS-Gehalte gemessen. Allerdings zeigt sich auch für diesen Fall, dass die Absetzleistung mit ca. 88% zufriedenstellend war und durch den geringen Anteil der im Überstand verbliebenen Schwebstoffe eine Verfälschung der Messungen der PAK-Gehalte in den abgesetzten Feststoffen nicht zu erwarten ist. Im Vergleich zwischen den PAK-Gehalten in den filtrierten Mischproben und dem Überstand ist auch die Beprobung mit den höchsten AFS-Gehalten in der Raab und Überstand auffällig, da es hier – im Gegensatz zu den anderen Beprobungen

– zu deutlich höheren PAK-Konzentrationen im Überstand gegenüber der filtrierten Mischprobe kommt. Der Überhang der Konzentration im Überstand gegenüber der filtrierten Mischprobe beträgt 0,0012 µg/l bei Benzo(a)pyren und 0,0045 µg/l bei Fluoranthen. Geht man vom selben PAK-Gehalt der nicht abgesetzten Schwebstoffe wie bei den abgesetzten Schwebstoffen aus (Benzo(a)pyren: 15 µg/kg TM; Fluoranthen: 35 µg/kg TM), dann lässt sich bei einem AFS-Gehalt von 145 mg/l im Überstand der Überhang an PAK im Überstand im Wesentlichen durch die PAK-Gehalte der Schwebstoffe erklären und es ist damit nicht von einer wesentlichen Rücklösung aus den abgesetzten Feststoffen und einer Verfälschung der PAK-Gehalte dieser Proben auszugehen.

Tabelle 6 Absetzleistung LVS

Probenahme	AFS „Mischprobe gesamt“ (mg/l)	AFS „Überstand“ (mg/l)	Absetzleistung (%)
Raab 1	256	Nicht gemessen	-
Raab 2	1186	145	88
Raab 3	944	44	95
Raab 4	68	3	96

3.1.3 Vergleich der verwendeten Monitoringansätze

Das gewählte Monitoringkonzept ermöglicht es, die Ergebnisse zweier unterschiedlicher Methoden zur Erfassung der PAK-Gewässerkonzentrationen miteinander zu vergleichen. So liegen die Ergebnisse der direkten Messung der PAK-Gesamtkonzentrationen in der Gesamtprobe vor. Schon durch die gleichzeitige Analyse der Konzentrationen in der filtrierten Probe lässt sich dabei zwischen gelöstem und partikulärem Anteil unterscheiden. Durch die parallele Bestimmung der PAK-Gehalte in den Schwebstoffen lässt sich die Gesamtkonzentration der PAK in den Gewässerproben aber auch über diese Gehalte und die Schwebstoffkonzentrationen in der Gewässerprobe zuzüglich der PAK-Konzentration in der filtrierten Probe errechnen. Dazu wird angenommen, dass die PAK-Konzentration in den Schwebstoffen (AFS) jenen der dekantierten und lyophilisierten Schwebstoffprobe entspricht. Mit dieser Annahme kann eine Spurenstoffkonzentration im Gewässer C_{Gew} aus der PAK-Konzentration in (lyophilisierten) Schwebstoffen (C_{lyo}), dem Schwebstoffgehalt im Gewässer

(AFS_{Gew}) und der PAK-Konzentration in der filtrierten Gewässerprobe (C_{filt}) nach der folgenden Formel berechnet werden:

$$C_{Gew} \left[\frac{\mu g}{l} \right] = C_{lyo} \left[\frac{\mu g}{kg} \right] \cdot \left[\frac{10^{-6} kg}{mg} \right] \cdot AFS_{Gew} \left[\frac{mg}{l} \right] + C_{filt} \left[\frac{\mu g}{l} \right]$$

wobei gilt:

- C_{Gew} ... berechnete PAK-Gesamtkonzentration im Gewässer,
- C_{lyo} ... PAK-Konzentration in den lyophilisierten Schwebstoffen,
- AFS_{Gew} ... Abfiltrierbaren Stoffe der Mischprobe,
- C_{filt} ... PAK-Konzentration in der filtrierten Gewässerprobe.

Um die Messunsicherheit quantitativ zu berücksichtigen, wurde die Standardabweichung (SD) der berechneten PAK-Gesamtkonzentration mittels der Fehlerfortpflanzung nach Gauß wie unten dargestellt berechnet, wobei die jeweilige SD für die gemessenen Konzentrationen mittels der spezifischen Messunsicherheiten aus Tabelle 5 berechnet wurden und die SD für AFS_{Gew} gleich $\pm 1\%$ gesetzt wurde:

$$SD_{C_{Gew}} = \sqrt{C_{lyo}^2 \cdot SD_{AFS_{Gew}}^2 + AFS_{Gew}^2 \cdot SD_{C_{lyo}}^2 + SD_{C_{filt}}^2}$$

Komplementär zu der Vorgehensweise einer Berechnung der PAK-Konzentrationen in einer unfiltrierten Mischprobe über den PAK-Gehalt in den Schwebstoffen lässt sich auch aus der Differenz der PAK-Gehalte in der unfiltrierten Mischprobe (Mischprobe gesamt) und filtrierten Mischprobe (Mischprobe filtriert) unter Berücksichtigung des AFS-Gehaltes in der Gewässerprobe auf die PAK-Konzentration in den Schwebstoffen rückrechnen und diese den direkt gemessenen PAK-Konzentrationen in den Schwebstoffen gegenüber stellen.

$$C_{lyo} \left[\frac{\mu g}{kg} \right] = \frac{C_{Gew} \left[\frac{\mu g}{l} \right] - C_{filt} \left[\frac{\mu g}{l} \right]}{\left[\frac{10^{-6} kg}{mg} \right] \cdot AFS_{Gew} \left[\frac{mg}{l} \right]}$$

wobei gilt:

C_{Gew} ... PAK-Gesamtkonzentration im Gewässer,

C_{lyo} ... berechnete PAK-Konzentration in den lyophilisierten Schwebstoffen,,

AFS_{Gew} ... Abfiltrierbaren Stoffe der Mischprobe,

C_{filt} ... PAK-Konzentration in der filtrierten Gewässerprobe.

In diesem Fall, um die Berechnung der SD nachvollziehbarer darzustellen, wurde sie in zwei Schritte geteilt, nämlich zuerst für die Differenz der PAK-Gehalte in der „Mischprobe gesamt“ und der „Mischprobe filtriert“ und danach für die berechnete PAK-Konzentration in den lyophilisierten Schwebstoffen.

$$C_{Dif} = C_{Gew} - C_{filt}$$

$$SD_{C_{Dif}} = \sqrt{SD_{C_{Gew}}^2 + SD_{C_{filt}}^2}$$

$$SD_{C_{lyo}} = \sqrt{\frac{1}{AFS_{Gew}^2} \cdot SD_{C_{Dif}}^2 + \frac{C_{Dif}^2}{AFS_{Gew}^4} \cdot SD_{AFS_{Gew}}^2}$$

Abbildung 10 AFS-Gehalte in unterschiedlichen Flüssen gegen Benzo(a)pyren- und Fluoranthen-Konzentrationen im Gewässer ermittelt aus Mischproben (Mischprobe gesamt) und berechnet aus AFS in Gewässern und PAK-Konzentrationen in Schwebstoffen (Berechnet aus TM). In der Abbildung sind jene Schwankungsbreiten der Ergebnisse angegeben, die sich unter Berücksichtigung der analytischen Messunsicherheit bei der PAK- und der AFS-Analyse ergeben

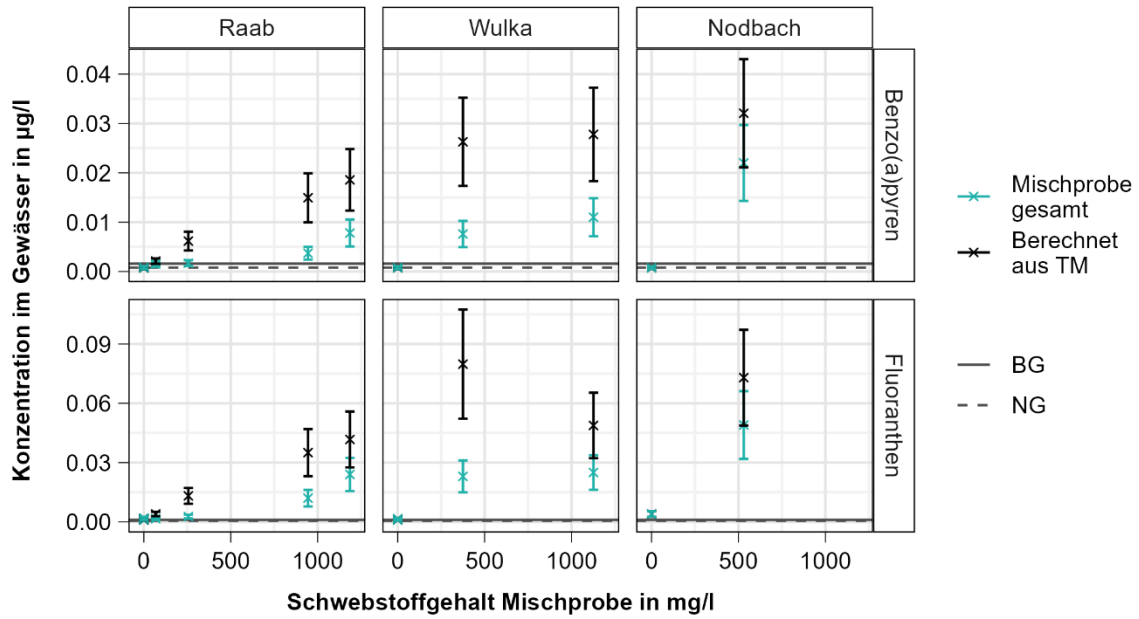
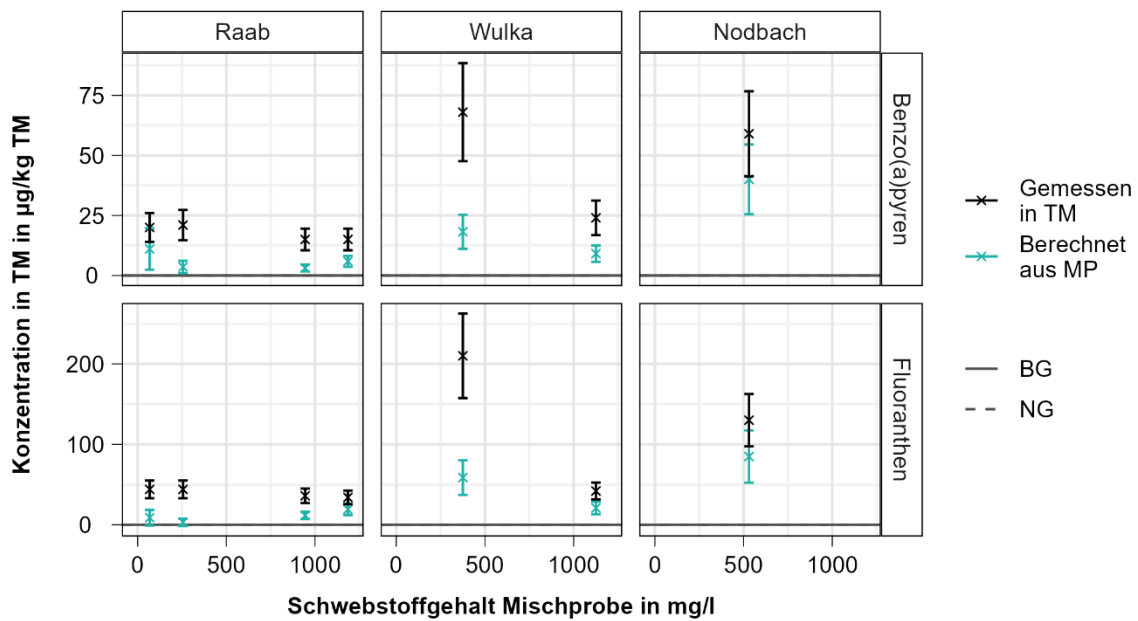
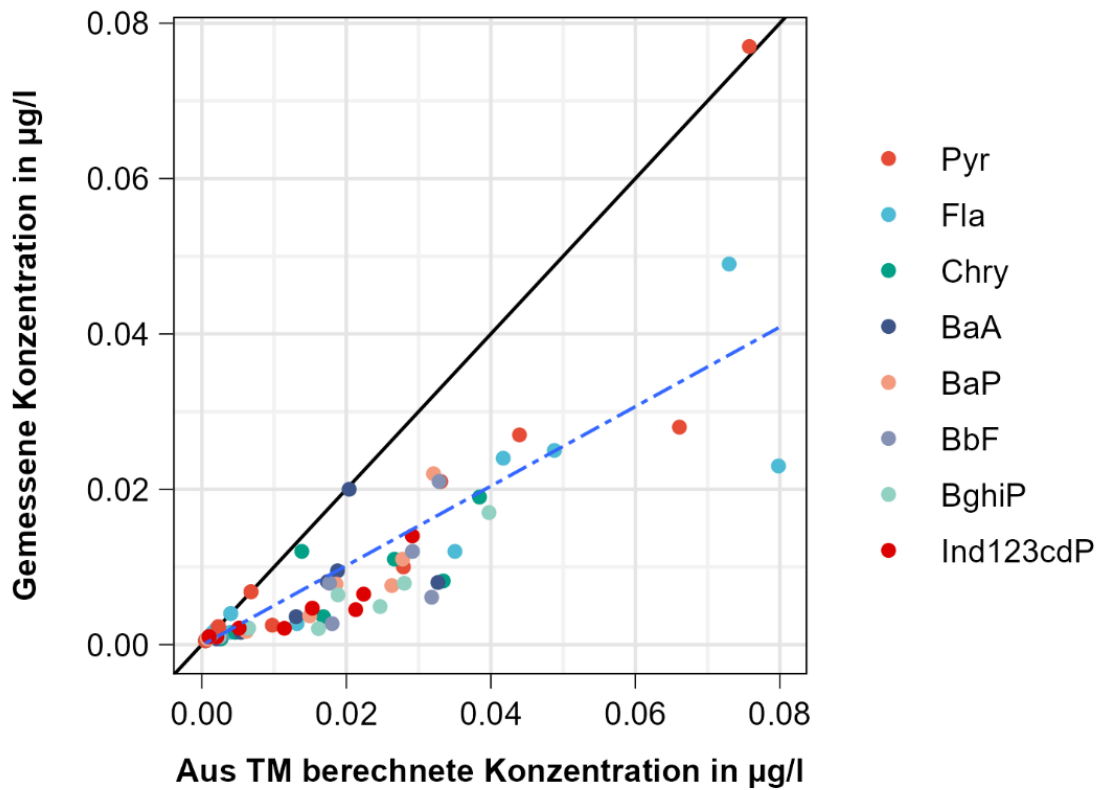


Abbildung 11 AFS-Gehalte in unterschiedlichen Flüssen aufgetragen gegen Benzo(a)pyren- und Fluoranthren-Konzentrationen in der Trockenmasse der Schwebstoffe. Dabei wurden die PAK-Gehalte einmal direkt in der Trockenmasse gemessen (TM) und einmal über die Gehalte in der gesamten und der filtrierten Mischprobe sowie der AFS in der Gewässerprobe berechnet (Berechnet aus MP). In der Abbildung sind jene Schwankungsbreiten der Ergebnisse angegeben, die sich unter Berücksichtigung der analytischen Messunsicherheit bei der PAK- und der AFS-Analyse ergeben



In Abbildung 10 ist der Vergleich zwischen direkt gemessenen Gesamtgehalten und den über die Schwebstoffgehalte und den PAK-Gehalten in den Schwebstoffen errechneten im Kontext mit den jeweiligen Schwebstoffgehalten in unterschiedlichen Gewässern dargestellt. Die PAK-Konzentrationen, die bei einem Schwebstoffgehalte von 0 mg/l gezeigt werden, sind Mittelwerte der jeweiligen Messergebnisse aus den filtrierten Proben, da diese den Konzentrationen bei fehlenden Schwebstoffen entsprechen. Es wird deutlich, dass die Entwicklung der Gewässerkonzentrationen bei den beiden Erhebungsmethoden mit zunehmender Schwebstoffgehalt zwar ähnlich ist, die direkt gemessenen PAK-Konzentrationen jedoch jeweils deutlich unter jenen aus dem Schwebstoffgehalt berechneten liegen. Dasselbe Ergebnis zeigt sich bei der komplementären Vorgangsweise mit Vergleich der gemessenen und berechneten PAK-Gehalten in den Feststoffen. Während die Verhältnisse zwischen den dargestellten Konzentrationen ähnlich sind, liegen die Werte aus der Analyse der PAK-Gehalte in den Feststoffen meist deutlich über jenen, die aus den Gewässerproben ermittelt wurden.

Abbildung 12 Vergleich der PAK-Konzentrationen im Gewässer ermittelt über Mischproben und jenen aus Berechnungen basierend auf TSS in Gewässern und PAK-Konzentrationen in Schwebstoffen (TM) für unterschiedliche PAK



Werden für alle Stoffe die direkt in der Gesamtprobe gemessenen mit den über die Schwebstoffe berechneten Konzentrationen verglichen (Abbildung 12), so bestätigt sich der Befund, dass generell über die direkt in der Gesamtprobe ermittelten Konzentrationen geringere Werte zu finden sind, als bei den über die Schwebstoffgehalte berechneten. Auch wenn die gefundenen Unterschiede stark streuen, so ist doch der generelle Trend eindeutig. Die Farben unterscheiden in dieser Abbildung dabei die unterschiedlichen PAK. Im Mittel werden bei der direkten Analyse der Gesamtprobe lediglich 41% der über die Schwebstoffgehalte berechneten Konzentration ermittelt. In Tabelle 7 ist die Abweichung für die einzelnen PAK dargestellt. Es zeigt sich auch hier, dass diese Abweichung konsistent für alle untersuchten Parameter auftritt. Dabei ist zudem eine Tendenz zu erkennen, dass die Abweichung mit zunehmender Molmasse und besseren Adsorptionseigenschaften zunimmt.

Tabelle 7 Mittleres Verhältnis und Standardabweichung des Verhältnisses (SD) der PAK-Konzentrationen in den Gewässern bei Bestimmung aus den gesamten Mischproben zu jenen aus einer Bestimmung über Schwebstoffkonzentration und PAK-Gehalt in den Schwebstoffen für unterschiedliche PAK

Parameter	Mittelwert	SD
Pyren	0,54	±0,25
Fluoranthene	0,43	±0,17
Chrysen	0,41	±0,22
Benzo(a)anthracen	0,45	±0,25
Benzo(a)pyren	0,43	±0,19
Benzo(b)fluoranthen	0,37	±0,16
Benzo(g,h,i)perylen	0,30	±0,11
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	0,34	±0,12

3.2 Darstellung im Kontext von GZÜV und sonstigen Messungen

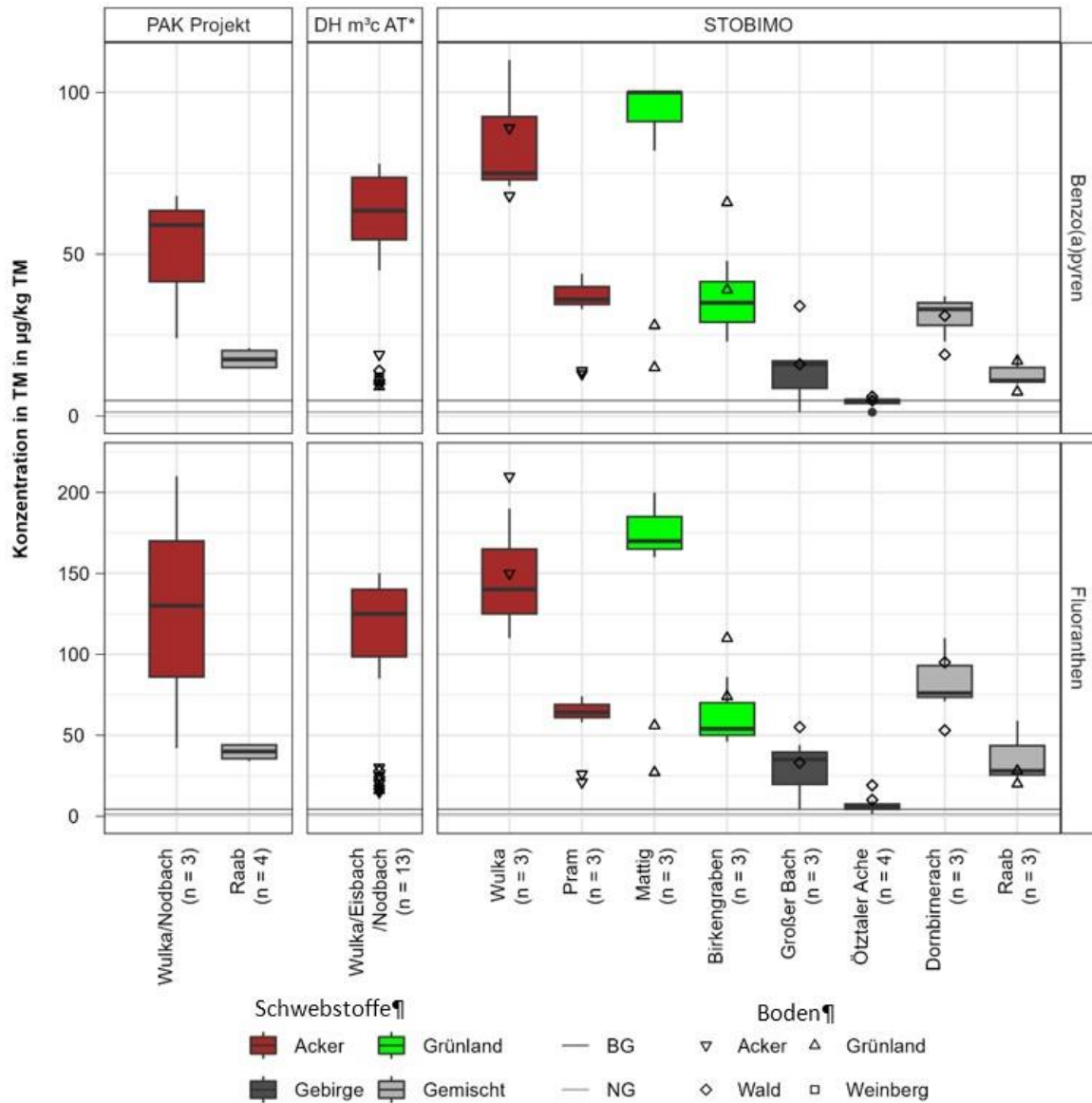
3.2.1 PAK-Konzentrationen in Schwebstoffen

Neben den Untersuchungen in diesem Projekt wurden auch in anderen Projekten gezielt Schwebstoffe aus österreichischen Gewässern beprobt. Eine umfangreiche Untersuchung an 8 Gewässern, unter diesen auch Wulka und Raab, fand im Rahmen des Projektes STOBIMO-Spurenstoffe (Amann et al., 2019; Zoboli et al., 2019) statt. Im Zuge dieser Projekte wurden auch über die Einzugsgebiete verteilt Bodenproben gezogen und zu Mischproben vereint auf PAK hin untersucht. Dabei lag in unterschiedlichen Einzugsgebieten der Fokus auf unterschiedlichen Landnutzungsarten (Acker, Grünland, Wald). Im Rahmen des Projektes Danube Hazard m³c wurden PAK in Gewässern des Donaeinzugsgebietes untersucht, der Fokus lag hier jedoch auf Monitoring in Gesamt- und filtrierten Gewässerproben (DHm³c, 2023). In Österreich wurden lediglich im Einzugsgebiet der Wulka an einer Messstelle des Hauptflusses und an den Zubringern Eisbach und Nodbach auch Schwebstoffe gesammelt und PAK-Konzentrationen in den gesammelten Feststoffen bestimmt. Ebenfalls in der Wulka wurden auch in diesem Projekt Bodenproben gesammelt und Mischproben für die unterschiedlichen Landnutzungsarten Acker, Grünland und Wald auf PAK hin analysiert.

Abbildung 13 zeigt eine Gegenüberstellung der Fluoranthen- bzw. Benzo(a)pyren-Konzentrationen in Schwebstoffen unterschiedlicher Gewässer, die in unterschiedlichen Messkampagnen ermittelt wurden. Zusätzlich werden die Gewässer nach der prägenden Charakteristik ihres Einzugsgebietes kategorisiert (Acker, Grünland, Gebirge und gemischte Prägung). Die Ergebnisse für die Wulka inklusive anderer Flüsse im Wulka-Einzugsgebiet sind zwischen den unterschiedlichen Messkampagnen recht konsistent, nur die Benzo(a)pyren-Konzentrationen aus STOBIMO-Spurenstoffe liegen etwas über jenen aus diesem Projekt bzw. DHm³c. Im Vergleich der Flüsse untereinander gehört die Belastung der Wulka zu den höchsten. Nur an der Mattig mit durch Grünland geprägtem Einzugsgebiet wurden höhere Konzentrationen gefunden. Eine deutlich geringere Belastung an Fluoranthen und Benzo(a)pyren als Wulka und Mattig weisen die Pram (Acker geprägt), der Birkengraben (Grünland geprägt) und die Bregenzer Ache (mit gemischter Prägung) auf. Noch etwas geringer ist die Belastung der Raab (mit gemischter Prägung) und des Großen Baches in Reichraming (mit Gebirgsprägung). Die Ergebnisse von diesem Projekt und STOBIMO-Spurenstoffe zeigen auch für die Raab ein konsistentes Bild ohne größere Abweichungen voneinander mit Konzentrationen von Fluoranthen um 35 µg/kg TM und Benzo(a)pyren um 20 µg/kg TM. Die einzigen Schwebstoffe, die weitgehend unbelastet von PAK sind, sind jene der Öztaler Ache. Hier handelt es sich insofern um einen Sonderfall, da die Schwebstoffe stark durch den Eintrag aus Gletschern („Gletschermilch“) und damit überwiegend durch Ausgangsgestein und kaum durch Bodenmaterial geprägt sind.

Um einen möglichen Einfluss der PAK-Gehalte der Böden des Einzugsgebietes darstellen zu können, wurde in Abbildung 13 soweit vorhanden auch die im jeweiligen Einzugsgebiet in Böden gemessenen PAK-Konzentrationen getrennt nach Landnutzung dargestellt. Die Ergebnisse zeigen jedoch ein sehr heterogenes Bild, sodass über diese Ergebnisse keine Zusammenhänge zwischen den PAK-Gehalten in Schwebstoffen und Böden abgeleitet werden können.

Abbildung 13 Vergleich der Fluoranthen- und Benzo(a)pyren-Konzentrationen in den Schwebstoffen und Böden verschiedener Messkampagnen (DH m³c, 2023; Zoboli et al., 2019 und dieses Projekt). Messungen unter BG/NG werden mit BG/NG Werte angezeigt. Box Plots zeigen die Schwebstoffkonzentrationen und die Einzeldaten der Oberbodenkonzentrationen unterschieden nach Landnutzung



*Ausreißer Wulka außerhalb der Achsengrenzen (Benzo(a)pyren = 300 µg/kg TM & Fluoranthen = 620 µg/kg TM)

3.2.2 PAK-Konzentrationen in Gewässerproben

Im Rahmen der GZÜV werden PAK untersucht, da sie als prioritäre Stoffe in der QZV Chemie Oberflächengewässer geregelt sind. In Österreich wurden im Jahr 2013 (mit ein paar zusätzlichen Messungen im Jahr 2014) sowie im Jahr 2021 Untersuchungen zu PAK-Konzentrationen in Gewässerproben (unfiltriert) an 69 bzw. 50 Messstellen über Österreich verteilt durchgeführt (GZÜV, 2023). Auch im Zuge des Danube Hazard m³c Projektes (DHm³c, 2023) wurden Gesamt-Gewässerproben auf PAK hin analysiert. In Abbildung 14 sind die Daten für Fluoranthen und Benzo(a)pyren aus diesen Monitoringprogrammen graphisch dargestellt. Dabei wurde wiederum die PAK-Gewässerkonzentration gegen die jeweiligen AFS-Gehalte im Gewässer aufgetragen um allfällige Beeinflussungen der Schwebstoffgehalte auf die PAK-Konzentrationen sichtbar machen zu können. Neben den Daten aus dem jeweiligen Monitoringprogramm wurden in Abbildung 14 auch Linien eingezeichnet, welche den Bereich aufgrund des Schwebstoffgehaltes erwartbarer PAK-Konzentrationen anzeigt. Dabei wurde der PAK-Gehalt in den Schwebstoffen des Nodbaches zur Berechnung der oberen Grenze der erwartbaren PAK-Konzentrationen in den Gewässern und der PAK-Gehalt in den Schwebstoffen der Raab zur Berechnung der unteren Grenze der aufgrund der Schwebstoffgehalte erwartbaren PAK-Konzentrationen herangezogen, da der Nodbach ein Gewässer mit vergleichsweise hohen und die Raab ein Gewässer mit vergleichsweise niedrigen PAK-Belastungen der Schwebstoffe ist. Von den untersuchten Gewässern wies nur die Ötztaler Ache deutlich geringere PAK-Konzentrationen in den Schwebstoffen auf als die Raab, was sich durch die Sonderstellung als stark Gletscher-beeinflusstem Schwebstofftransport zurückführen lässt.

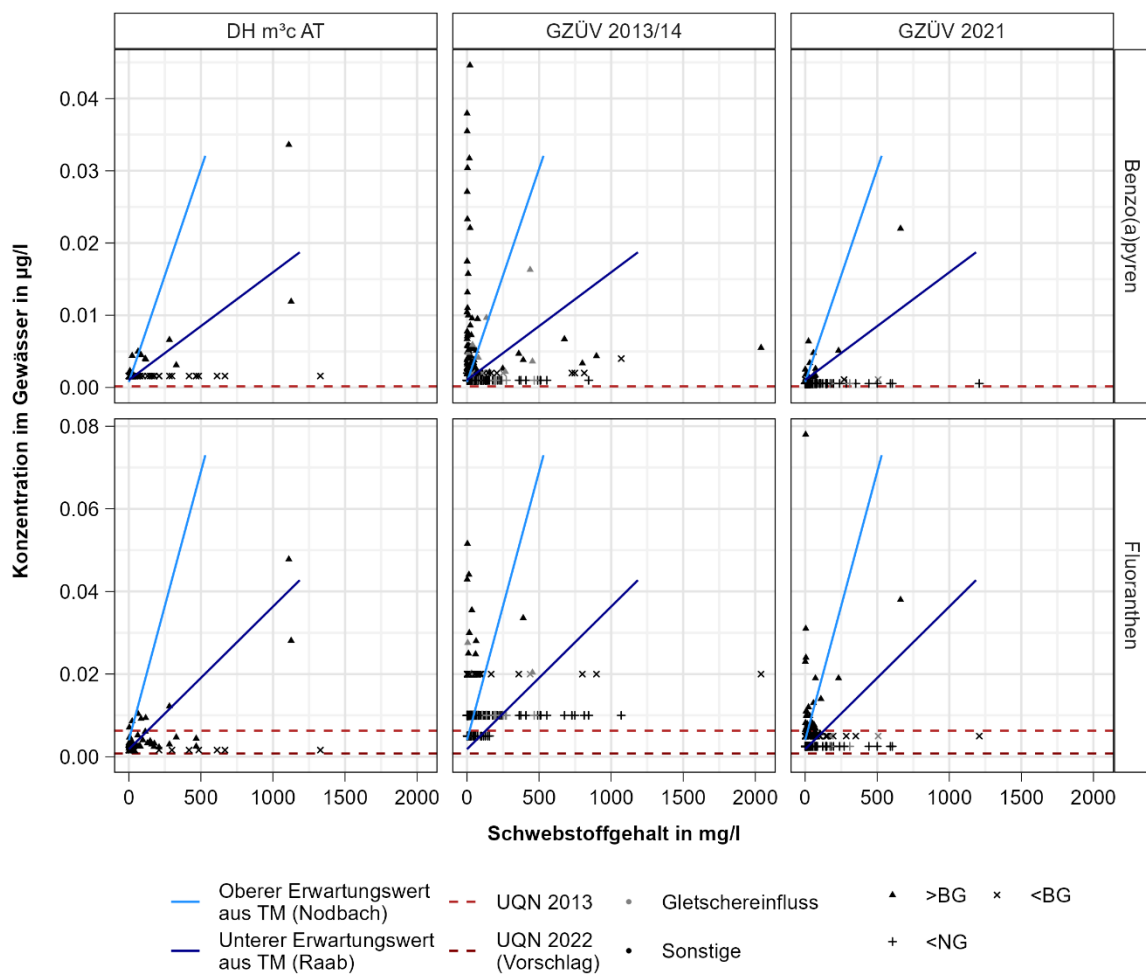
Die Darstellung lässt erkennen, dass in keinem der Messprogramme die Messergebnisse der Gewässerproben der aus Schwebstoffgehalten und PAK-Konzentrationen in den Schwebstoffen erwartbaren Entwicklung folgen, nachdem bei hohen AFS-Gehalten auch hohe PAK-Gehalten zu erwarten sind. Zum einen treten in Einzelfällen hohe PAK-Gehalte bei niedrigen AFS-Gehalten auf, bei hohen AFS-Gehalten bleiben die PAK-Gehalte in den Gewässern vielfach unter der Nachweis- oder Bestimmungsgrenze. Während ersteres bei lokaler Gewässerbelastung den Ergebnissen im Rahmen dieser Studie nicht widerspricht, wirft der zweite Punkt Fragen auf, welche anhand der Monitoringergebnisse aus der GZÜV 2021 näher behandelt werden sollen.

Im Rahmen der GZÜV 2021 wurden lediglich in zwei Fällen bei erhöhten Schwebstoffkonzentrationen von > 200 mg/l Benzo(a)pyren und Fluoranthen Konzentrationen gefunden, die aufgrund der in den Schwebstoffen gefundenen PAK-Gehalte erwartbar wären. Hier

handelt es sich um Proben vom Dezember 2021 aus Antiesen und Pram, zwei stark durch Ackernutzung geprägten Einzugsgebieten. Von diesen beiden Gewässern liegen von der Pram auch Messwerte zu PAK-Gehalten in Schwebstoffen vor, welche mit um 65 µg/l bei Fluoranthen und um 32 µg/l bei Benzo(a)pyren zwischen den Gehalten von Wulka und Raab liegen. Alle anderen PAK Messungen bei AFS-Gehalten > 200 mg/l weisen Benzo(a)pyren und Fluoranthen Gehalte kleiner der Nachweis- oder Bestimmungsgrenze auf. Sieht man sich die Daten genauer an, dann sieht man, dass die Proben, um die es hier geht, neben ein paar kleineren Bächen aus Donau, Rhein, Saalach, Salzach und Inn stammen.

Führt man eine inverse Berechnung durch, um jene Konzentrationen zu berechnen, die in den Schwebstoffen nicht überschritten werden dürften, damit die Werte in den Gewässern nicht über der jeweiligen Nachweis- oder Bestimmungsgrenze liegen, dann erhält man Gehalte von Benzo(a)pyren von < 3 µg/kg TM und für Fluoranthen von < 10 µg/kg TM. PAK-Konzentrationen in den Schwebstoffen aus den betroffenen Flüssen liegen nicht vor, damit ist eine eindeutige Aussage nicht möglich. Aus den bisher gekannten Analysen können diese geringen Gehalte allerdings nur für den Inn aufgrund des hohen Gletscheranteils im Einzugsgebiet und der Ähnlichkeit der Schwebstoffe mit der Öztaler Ache aus durchaus zutreffend angesehen werden, während das bei den anderen Gewässern aufgrund der starken Prägung des Einzugsgebietes durch anderen Einflussfaktoren aufgrund der bisher vorliegenden Daten zu PAK-Gehalten in Schwebstoffen unwahrscheinlich erscheint. Selbst wenn der in dieser Studie gefundene systematische Minderbefund einer direkten PAK-Bestimmung gegenüber einer Berechnung aus den Schwebstoffen entsprechend einem Faktor von 40% berücksichtigt wird, müssten bei PAK-Gehalten in den Schwebstoffen, die in der Größenordnung jenen der Raab liegen, zumindest teilweise (z.B. Donau) Werte über der BG gefunden werden.

Abbildung 14 Gegenüberstellung von Benzo(a)pyren und Fluoranthen
 Gewässerkonzentrationen mit den jeweiligen AFS-Konzentrationen der Messprogramme
 DH m³c (österreichische Daten), GZÜV Messprogramm 2013/14 und GZÜV Messprogramm
 2021. Für Fluoranthen sind einige hohe Konzentrationen (bis 0,35 µg/l), die bei GZÜV 2021
 in Gewässern ohne erhöhten Schwebstoffgehalt gemessen wurden, nicht dargestellt, da
 sie für die behandelte Fragestellung nicht von Bedeutung sind. Datenquellen:
 DH m³c, 2023; GZÜV, 2023. Im Vergleich sind die aus PAK-Konzentrationen in
 Schwebstoffen aus den Untersuchungen dieser Studie erwartbaren Konzentrationen
 dargestellt



4 Diskussion und Schlussfolgerungen

Auch wenn die Untersuchungen mit größter Sorgfalt durchgeführt wurden, so verursachen einige Faktoren doch eine gewisse Unsicherheit der Ergebnisse dieser Studie. Um für die chemischen Analysen ausreichende Mengen an Schwebstoffen zu sammeln, mussten Wasser und Schwebstoffe getrennt beprobt werden und dies teilweise über leicht abweichende Zeiträume. Die daraus womöglich resultierenden Abweichungen in der Zusammensetzung und in der Repräsentativität der zwei unterschiedlichen Arten von Proben können den Vergleich zwischen den direkt gemessenen und den über Schwebstoffgehalte berechneten PAK-Konzentrationen in den Wasserproben etwas beeinträchtigen. Auch im Bereich der Laboranalysen können gewisse Unsicherheiten nicht ausgeschlossen werden. So wurde die Messunsicherheit von Seiten des durchführenden Labors mit 25%-35% angegeben (Tabelle 5). Die Konsistenz und das hohe Ausmaß der Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Ansätzen zur Erfassung der PAK-Konzentrationen in Gewässerproben erlauben es allerdings trotz dieser Unsicherheiten auch eindeutige Schlussfolgerungen zu ziehen.

So zeigen die Ergebnisse der hier durchgeführten Untersuchungen, dass es bei einer auf der Analyse von Gesamtwasserproben basierenden Monitoringstrategie unter Bedingungen mit erhöhtem Schwebstofftransport zu einer systematischen und erheblichen Abweichung der erfassten PAK-Konzentrationen gegenüber einer Strategie mit Berechnung der PAK-Konzentrationen in Gewässern über den Schwebstoffgehalt im Gewässer und PAK-Konzentrationen in den Schwebstoffen kommt. Über direkte Messungen in Gewässerproben wurden je nach untersuchtem Parameter lediglich 28 – 55 % der über Schwebstoffmessungen ermittelten Konzentrationen gefunden. Mit zunehmender Molmasse und besseren Adsorptionseigenschaften nimmt diese Abweichung tendenziell zu. Die hier durchgeführten Untersuchungen liefern darüber hinaus Hinweise, dass bei PAK-Analyse in Gewässern, die im Gegensatz zur der vorliegenden Studie nicht innerhalb eines kontrollierten Versuchssettings durchgeführt werden, die Gefahr einer Nichterfassung von über Schwebstoffe transportierte PAK weiter zunimmt, auch wenn hier ein eindeutiger Befund aufgrund der fehlenden Vergleichsmessungen in den Schwebstoffen nicht möglich ist.

Während Abweichungen einer über direkte Analyse in der Wassermatrix erfassten PAK-Konzentration von einer Erfassung über PAK-Gehalten in Schwebstoffen aus der vorliegenden Studie abgeleitet werden können, ist die Ursache für diese Unterschiede aus den Ergebnissen nicht ableitbar. Trotzdem sollen hier dazu einige Überlegungen angeschlossen

werden. Die in dieser Studie angewandte Labormethode entspricht der Standardmethode, die in Österreich für die Bewertung der Einhaltung der Umweltqualitätsnormen für PAK in Oberflächengewässern offiziell vorgesehen ist. Diese Methode basiert auf einer Flüssig-Flüssig-Extraktion (engl. Abkürzung LLE für liquid–liquid extraction). Nach Ademollo et al. (2012) und Coquery et al. (2005) liegt der kritische Punkt dieser Vorgehensweise allerdings an der mangelhaften Rückgewinnung der Analyten in Gegenwart von partikulärem und/oder gelöstem organischem Kohlenstoff, da das organische Lösungsmittel nicht wirksam in die von Wasser umgebenen Partikel oder Mikroaggregate eindringen kann. Obwohl Validierungsstudien mit komplexen Matrices (z.B. Abwasser- und Klärschlammproben) gezeigt haben, dass die LLE-Wiederfindung auch für hydrophobe Verbindungen wie PAK zufriedenstellend war (ISO, 2005), stellen Ademollo et al. (2012) die Verlässlichkeit solcher Schlussfolgerungen in Frage, da die für die Bewertung der Wiederfindungsrate verwendete Spiking-Methode nicht ausreichend eindeutig und robust sei. Ähnliche Probleme von unvollständiger Extraktion der an Partikeln adsorbierten hydrophoben organischen Substanzen oder von deren Adsorption an den Oberflächen der in diesem Verarbeitungsschritt verwendeten Behälter wurden in mehreren Studien nicht nur für die Flüssig-Flüssig-Extraktion, sondern auch für die Festphasenextraktion identifiziert (Vignati et al., 2009; Janneau et al., 2007; Coquery et al., 2005).

Die Problematik der Analytik der PAK und des Risikos der Minderbefunde wurde bereits von Busch et al. (2007) thematisiert. In ausgewählten Flüssen in Deutschland untersuchten sie den Einfluss von Probenahme und Probenvorbereitung auf die Ergebnisse bei der Bestimmung unterschiedlicher prioritärer Stoffe. Als Teil dieser Studie zeigte eine PAK-Sonderuntersuchung, dass die im Filtrerrückstand gefundenen PAK-Konzentrationen bei den höher kondensierten PAK signifikant die in der Gesamtwasserprobe ermittelten PAK-Gehalte überstiegen. Die Erklärung der Autorinnen und Autoren war, dass die partikulär gebundenen PAK durch das Extraktionsverfahren nur unvollständig aus der Originalprobe extrahiert werden konnten. Nach Busch et al. (2007) zeigten frühere Untersuchungen des Landesumweltamts NRW, dass nur circa 40-60% des partikulär gebundenen Anteils bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion mit n-Hexan gemäß EN ISO 17993 erfasst wurde. Dieser Anteil würde auch in etwa jenem Wert entsprechen, der im Zuge der vorliegenden Studie als Anteil der in der gesamten Gewässerprobe gefundenen PAK im Vergleich mit über Schwebstoffe erhobenen Gehalten gefunden wurde. Dabei liegen Ergebnisse der vorliegenden Studie an der Untergrenze der von Busch et al. (2007) angegebenen Werte

Zur Erhebung von Gewässerfrachten, welche zur Erfassung eines Grenzüberschreitenden Transportes oder im Zuge einer Stoffbilanz-basierten Herkunftsanalyse von Gewässerbelastungen erforderlich sind, liefern Untersuchungen in Biota oder Sedimenten keine geeigneten Informationen. Aus den vorliegenden Untersuchung kann geschlossen werden, dass auch PAK-Analysen aus 12 Gewässerproben pro Jahr zur Erhebung von Gewässerfrachten als problematisch angesehen werden müssen. Neben der bereits bekannten Tatsache, dass mittlere Konzentrationen oder Jahresfrachten von Schwebstoff-assoziierten Gewässerparametern durch die bei der Beprobung je nach Abflussbedingungen erfassten Schwebstoffe stark beeinflusst werden können, ist die PAK-Analyse bei erhöhten Schwebstoffgehalten in der Wasserprobe mit einem deutlichen Risiko eines Minderbefundes behaftet. Zukünftige Strategien zur Erfassung von mittleren Gewässerkonzentrationen und Jahresfrachten von PAK müssten daher auf eine repräsentativere Erfassung von Schwebstoffen und einen verbesserten Aufschluss von PAK aus Gewässerproben oder die Erfassung der PAK-Gehalte in den Schwebstoffen abzielen.

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Untersuchte PAK Stoffe. Datenquelle: PubChem Datenbank (url: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/).....	6
Tabelle 2	Übersicht der genommenen Wasserproben. Abfluss und AFS sind die Mittelwerte während der Probenahme, MQ der langjährige mittlere Abfluss...	15
Tabelle 3	Übersicht der genommenen Schwebstoffproben. oTM: organische Trockenmasse.....	15
Tabelle 4	Parameter und BG sowie NG der durch das Umweltbundesamt durchgeführten Analysen	17
Tabelle 5	Wiederfindungsrate (WF) und Messunsicherheit bei den PAK-Analysen in Wasserproben und in Festproben (Schwebstoffe)	18
Tabelle 6	Absetzleistung LVS	23
Tabelle 7	Mittleres Verhältnis und Standardabweichung des Verhältnisses (SD) der PAK- Konzentrationen in den Gewässern bei Bestimmung aus den gesamten Mischproben zu jenen aus einer Bestimmung über Schwebstoffkonzentration und PAK-Gehalt in den Schwebstoffen für unterschiedliche PAK	29

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Online-Monitoring Station an der Raab bei Neumarkt	8
Abbildung 2	Gewässermonitoringstation an der Wulka: links die Sensoren und rechts die Phillips-Sammler im Gewässer	9
Abbildung 3	Gewässermonitoringstation am Nodbach: links der Autosamplern (Probenahmeeinrichtung oben und Probenahmegefäße unten), rechts die Sensoren und die Phillips-Sammler im Gewässer	10
Abbildung 4	Schematische Darstellung des „Large Volume Samplers“.....	11
Abbildung 5	Large Volume Sampler (LVS) an der Raab; links der 1000 L Behälter, rechts die dekantierte Schwebstoffprobe im Behälter	12
Abbildung 6	Phillips-Sammler am Nodbach (vorne Sammler 2, hinten Sammler 1).....	13
Abbildung 7	Lyophilisierte Schwebstoffproben, links von der Wulka, rechts von der Raab	16
Abbildung 8	Vergleich der Konzentrationen im Gewässer je Medium von allen PAK über den Schwebstoffgehalt der Mischprobe	20
Abbildung 9	Benzo(a)pyren & Fluoranthen Konzentrationen je Probenart und Gewässer im Bezug zum AFS-Gehalt der jeweiligen „Mischprobe gesamt“	21
Abbildung 10	AFS-Gehalte in unterschiedlichen Flüssen gegen Benzo(a)pyren- und Fluoranthen-Konzentrationen im Gewässer ermittelt aus Mischproben (Mischprobe gesamt) und berechnet aus AFS in Gewässern und PAK-Konzentrationen in Schwebstoffen (Berechnet aus TM). In der Abbildung sind jene Schwankungsbreiten der Ergebnisse angegeben, die sich unter Berücksichtigung der analytischen Messunsicherheit bei der PAK- und der AFS-Analyse ergeben	26
Abbildung 11	AFS-Gehalte in unterschiedlichen Flüssen aufgetragen gegen Benzo(a)pyren- und Fluoranthen-Konzentrationen in der Trockenmasse der Schwebstoffe. Dabei wurden die PAK-Gehalte einmal direkt in der Trockenmasse gemessen (TM) und einmal über die Gehalte in der gesamten und der filtrierten Mischprobe sowie der AFS in der Gewässerprobe berechnet (Berechnet aus MP). In der Abbildung sind jene Schwankungsbreiten der Ergebnisse angegeben, die sich unter Berücksichtigung der analytischen Messunsicherheit bei der PAK- und der AFS-Analyse ergeben.....	27
Abbildung 12	Vergleich der PAK-Konzentrationen im Gewässer ermittelt über Mischproben und jenen aus Berechnungen basierend auf TSS in Gewässern und PAK-Konzentrationen in Schwebstoffen (TM) für unterschiedliche PAK28	

Abbildung 13 Vergleich der Fluoranthen- und Benzo(a)pyren-Konzentrationen in den Schwebstoffen und Böden verschiedener Messkampagnen (DH m ³ c, 2023; Zoboli et al., 2019 und dieses Projekt). Messungen unter BG/NG werden mit BG/NG Werte angezeigt. Box Plots zeigen die Schwebstoffkonzentrationen und die Einzeldaten der Oberbodenkonzentrationen unterschieden nach Landnutzung	31
Abbildung 14 Gegenüberstellung von Benzo(a)pyren und Fluoranthen Gewässerkonzentrationen mit den jeweiligen AFS-Konzentrationen der Messprogramme DH m ³ c (österreichische Daten), GZÜV Messprogramm 2013/14 und GZÜV Messprogramm 2021. Für Fluoranthen sind einige hohe Konzentrationen (bis 0,35 µg/l), die bei GZÜV 2021 in Gewässern ohne erhöhten Schwebstoffgehalt gemessen wurden, nicht dargestellt, da sie für die behandelte Fragestellung nicht von Bedeutung sind. Datenquellen: DH m ³ c, 2023; GZÜV, 2023. Im Vergleich sind die aus PAK-Konzentrationen in Schwebstoffen aus den Untersuchungen dieser Studie erwartbaren Konzentrationen dargestellt	34

Literaturverzeichnis

Ademollo, N., Patrolecco, L., Polesello, S., Valsecchi, S., Wollgast, J., Mariani, G., & Hanke, G (2012). The analytical problem of measuring total concentrations of organic pollutants in whole water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 36, 71-81

Amann, A., Clara, M., Gabriel, O., Hochedlinger, G., Humer, M., Humer, F., Kittlaus, S., Kulcsar, S., Scheffknecht, C., Trautvetter, H., Zessner, M., and Zoboli, O. (2019). STOBIMO Spurenstoffe. Titel: Stoffbilanzmodellierung für Spurenstoffe auf Einzugsgebietsebene. Bericht. Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus. Wien

Busch, D., Furtmann, K., Schneiderwind, A., Zyuzina, I., Reupert, R. and Sielex, K. (2007). Einfluss von Probenahme und Probenvorbereitung auf die Ergebnisse bei der Bestimmung ausgewählter prioritärer Stoffe nach der Wasserrahmenrichtlinie. Bericht. Umweltbundesamt, Dessau

Coquery, M., Morin, A., Bécue, A. and Lepot, B. (2005). Priority Substances of the European Water Framework Directive: Analytical challenges in monitoring water quality, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24(2), 117-127

DHm3c (2023) Danube Hazard m3c – Tackling hazardous substances pollution in the Danube River Basin by Measuring, Modelling-based Management and Capacity building. Interreg Danube Transnational Programme. <https://www.interreg-danube.eu/approved-projects/danube-hazard-m3c>.

GZÜV (2023) Erhebung der Wassergüte in Österreich gemäß Gewässerzustandsüberwachungsverordnung (GZÜV) BGBl. II Nr. 479/2006, i.d.g.F. durch das BML, Abteilung I / 2 Nationale und internationale Wasserwirtschaft und die Ämter der Landesregierungen sowie zusätzliche Erhebungen der Ämter der Landesregierungen gemäß Wasserrechtsgesetz (WRG) BGBl. Nr. 215/1959 i.d.g.F. Datenübermittlung durch Karin Deutsch, BML am 1.8.2023.

International Organization for Standardization (ISO) (2005). ISO 17993:2002 Water quality - Determination of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water by HPLC with fluorescence detection after liquid-liquid extraction, ISO, Geneva, Switzerland.

Jeanneau, L., Faure, P. and Jardé, E. (2007). Influence of natural organic matter on the solid-phase extraction of organic micropollutants. Application to the water-extract from highly contaminated river sediment. *J Chromatogr A.*, 1173:1-9

Kittlaus, S. and Fuchs, S. (2015). Using large volume samplers for the monitoring of particle bound micro pollutants in rivers, Proceedings of the EGU 2015, European Geosciences Union General Assembly 2015, Vienna, Austria, 12 - 17 April 2015

Phillips, J. M., Russell, M. A., and Walling, D. E. (2000). Time-integrated sampling of fluvial suspended sediment: a simple methodology for small catchments. *Hydrological Processes*, 14(14):2589–2602. Publisher: John Wiley & Sons, Ltd

Rüdel, H., Fliedner, A. and Herrchen, M. (2007). Strategie für ein stoffangepasstes Gewässermonitoring. Machbarkeitsstudie. Bericht. Bundesministerium für Land- Und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Wien

Vignati, D.A.L., Valsecchi, S., Polesello, S., Patrolecco, L. and Dominik, J. (2009). Pollutant partitioning for monitoring surface waters, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 28(2), 159-169

Zoboli, O., Clara, M., Gabriel, O., Scheffknecht, Ch., Humer, M., Brielmann, H., Kulcsar, S., Trautvetter, H., Kittlaus, K., Amann, A., Saracevic, E., Krampe, J. and Zessner, M. (2019) Occurrence and levels of micropollutants across environmental and engineered compartments in Austria. *Journal of Environmental Management*, 232, 636–653.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.074>.

Abkürzungen

AFS	Abfiltrierbare Stoffe (Total suspended solids)
BG	Bestimmungsgrenze
GV	Glühverlust (synonym zu oTM verwendet)
GZÜV	Gewässerzustandsüberwachungsverordnung
LVS	Großvolumiger Probenehmer (Large Volume Sampler)
oTM	Organischer Anteil der Trockenmasse
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
NG	Nachweisgrenze
TM	Trockenmasse
uPBTs	ubiquitäre persistente bioakkumulierende und toxische Stoffe

Anhang

Tabelle A1: Zusammenstellung der Monitoringergebnisse

Probenahme	Parameter	Gesamtwasserprobe PAK in (µg/l)	Filtrierte Wasserprobe PAK in (µg/l)	Überstand PAK in (µg/l)	Schwebstoffe PAK in (µg/kg TM)
Wulka 1 10.5.2022	Fla	0,025	0,0015	-	42
	Pyr	0,027	0,0023	-	37
	BaA	0,0095	< NG	-	16
	Chry	0,011	< NG	-	23
	BbF	0,012	< NG	-	25
	BaP	0,011	< NG	-	24
	BghiP	0,0079	< NG	-	24
	Ind123cdP	0,0065	< NG	-	19
	GV/oTM	-	-	-	14%
	AFS	1126 mg/l	-	-	-
Nodbach 1 14.9.2022 bis 15.9.2022	Fla	0,049	0,004	-	130
	Pyr	0,077	0,0068	-	130
	BaA	0,020	< NG	-	37
	Chry	0,019	< NG	-	71
	BbF	0,021	< NG	-	60
	BaP	0,022	< NG	-	59
	BghiP	0,017	< NG	-	73
	Ind123cdP	0,014	< NG	-	53
	GV/oTM	-	-	-	21%
	AFS	531 mg/l	-	-	-
Raab 1 17.1.2023 bis 18.1.2023	Fla	0,0027	0,0019	0,0025	44
	Pyr	0,0025	< NG	0,0023	36
	BaA	< BG	< NG	< NG	18
	Chry	< BG	< NG	< NG	15
	BbF	< BG	< NG	< NG	21
	BaP	0,0017	< NG	< NG	21
	BghiP	< BG	< NG	< NG	21
	Ind123cdP	< BG	< NG	< NG	16
	GV/oTM	-	-	-	15%
	AFS	256 mg/l	-	-	-
Raab 2 24.1.2023	Fla	0,024	0,0014	0,005	34
	Pyr	0,021	< BG	0,0044	27
	BaA	0,0081	< NG	< BG	14
	Chry	0,012	< NG	< BG	11
	BbF	0,0079	< NG	< BG	14
	BaP	0,0078	< NG	0,002	15
	BghiP	0,0064	< NG	< BG	15
	Ind123cdP	0,0047	< NG	< BG	12
	GV/oTM	-	-	-	11%
	AFS	1186 mg/l	-	145 mg/l	-

Probenahme	Parameter	Gesamtwasserprobe PAK in (µg/l)	Filtrierte Wasserprobe PAK in (µg/l)	Überstand PAK in (µg/l)	Schwebstoffe PAK in (µg/kg TM)
Raab 3 14.4.2023	Fla	0,012	< BG	0,0018	36
	Pyr	0,01	< NG	0,0014	29
	BaA	0,0036	< NG	< NG	13
	Chry	0,0036	< NG	< NG	17
	BbF	0,0027	< NG	< NG	18
	BaP	0,0037	< NG	< NG	15
	BghiP	< BG	< NG	< NG	16
	Ind123cdP	0,0021	< NG	< NG	11
	GV/oTM	-	-	-	13%
	AFS	944 mg/l	-	44 mg/l	-
Wulka 2 14.4.2023 bis 15.4.2023	Fla	0,023	0,001	-	210
	Pyr	0,028	0,0023	-	170
	BaA	0,008	< NG	-	85
	Chry	0,0082	< NG	-	87
	BbF	0,0061	< NG	-	82
	BaP	0,0076	< NG	-	68
	BghiP	0,0049	< NG	-	63
	Ind123cdP	0,0045	< NG	-	54
	GV/oTM	-	-	-	11%
	AFS	375 mg/l	-	-	-
Raab 4 13.8.2023 bis 14.8.2023	Fla	0,0016	0,001	0,001	44
	Pyr	0,0013	< NG	< NG	33
	BaA	< NG	< NG	< NG	19
	Chry	< NG	< NG	< NG	28
	BbF	< NG	< NG	< NG	23
	BaP	< BG	< NG	< NG	20
	BghiP	< NG	< NG	< NG	20
	Ind123cdP	< NG	< NG	< NG	16
	GV/oTM	-	-	-	14%
	AFS	68 mg/l	-	2,9 mg/l	-

Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Regionen und Wasserwirtschaft

Stubenring 1, 1010 Wien

bml.gv.at