

> Messung von PCB und Dioxinen in Fließgewässern

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

Kapitel 7, Anhang

Download vollständiger Bericht: www.bafu.admin.ch/uw-1639-d

Inhalt

7	Anhang	4
7.1	Experimente in einem Rinnensystem – zur Unterstützung der Probenahme im Feld	4
7.1.1	Rinnenversuch 1: Fließgeschwindigkeit und PCB-Sammelraten.....	4
7.1.2	Rinnenversuch 2: Integrative Probenahmefenster von PDMS-Sheets	5
7.1.3	Rinnenversuch 3: Integrative Probenahmefenster von PDMS-Sheets	7
7.2	Fallstudie Aare.....	8
7.2.1	Situation an der Aare	8
7.2.2	Resultate zu den PDMS-Passivsammlern der Aare	8
7.2.3	Resultate zu den Sedimentproben der Aare	22
7.3	Fallstudie Saane	25
7.3.1	Resultate zu den PDMS-Passivsammlern der Saane	26
7.3.2	Resultate zu den Sedimentproben der Saane	29
7.4	Fallstudie Birs	30
7.4.1	Resultate zu den PDMS-Passivsammlern der Birs	31
7.4.2	Resultate zu den Sedimentproben der Birs	40
7.4.3	Erweiterte Messungen mit Passivsammlern rund um Choindex	43
7.4.4	Erweiterte Messungen mit Passivsammlern in der kanalisierten Birs	50
7.4.5	Untersuchung von Wasserproben aus Rohrleitungen (Einleiten) im Kanal	51
7.4.6	Erweiterte Untersuchung von Wasserproben und Passivsammlern im Kanal.....	54
7.4.7	Ursache der PCB-Kontamination	58
7.4.8	Erfolgskontrolle der getroffenen Massnahmen zur Reduktion des PCB-Eintrages in die Birs mittels PDMS-Passivsammlern	59
7.4.9	Erweiterte Erfolgskontrolle in der Birs (Juni/Juli 2012)	63
7.4.10	Erweiterte Erfolgskontrolle in der Birs (November/Dezember 2012).....	64
7.4.11	Spätere Messungen in der Birs (2014/2015)	69
	Literatur.....	70

7 Anhang

7.1 Experimente in einem Rinnensystem – zur Unterstützung der Probenahme im Feld

Da die Fließgeschwindigkeit eine bedeutende Rolle bei der passiven Probenahme spielt, wurde im Labor ein mit Flusswasser gefülltes Rinnensystem errichtet (Abbildung 33). Mit dieser Anlage können sowohl Effekte der Fließgeschwindigkeit auf die Aufnahmerate der Sammler wie auch die Kinetik der Sammler untersucht werden.

Abbildung 33: Rinnensystem für Versuche mit Passivsammlern wie sie für Kinetikversuche verwendet wird.

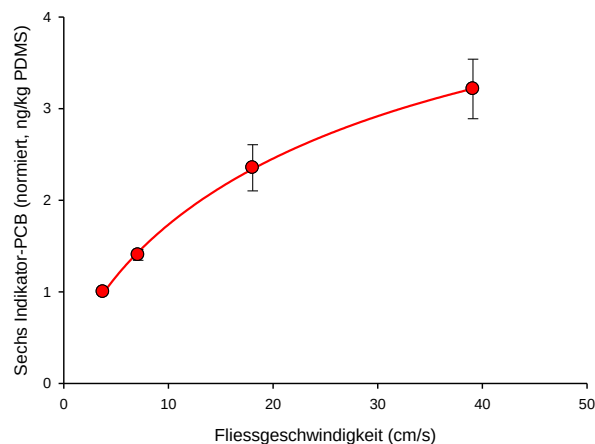


7.1.1 Rinnenversuch 1: Fließgeschwindigkeit und PCB-Sammelraten

Kontinuierlich wurde dem Rinnensystem Flusswasser zugefügt. Das zugefügte Wasser mit unbekanntem PCB-Gehalt wurde über eine Sedimentfalle zugeleitet (20 L/Stunde). Bei einem Systemvolumen von 480 L bedeutet dies einen Wasserwechsel pro Tag.

In vier Rinnen (jeweils 10 cm breit) wurden vier Geschwindigkeiten getestet: 4, 7, 18 und 38 cm/s. Es wurden in jede Rinne zwei PDMS-Sheets an runden Pfosten befestigt; diese Sheets wurden 35 Tage lang exponiert, anschliessend extrahiert und analysiert.

Um die Effekte der Fließgeschwindigkeiten auf die PDMS-Sammelrate zu zeigen, werden hier nur die Daten der sechs i-PCB vereinfacht dargestellt. Die gesammelte Menge an PCB bei den drei höchsten Fließgeschwindigkeiten wurde durch die bei der niedrigsten Geschwindigkeit gesammelte Menge geteilt (normiert). Dies wurde für jedes der sechs i-PCB gemacht. Dann wurden die sechs Datenserien für jede der vier Geschwindigkeiten gemittelt und mit einem Modell gefittet, welches auf Gleichung 3 basiert (Abbildung 34; für Einzelheiten bezüglich der Modellierung siehe Vermeirssen *et al.*, 2008).

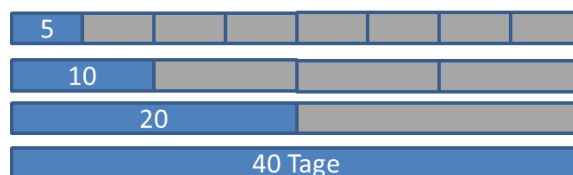
Abbildung 34: Effekt der Fließgeschwindigkeit auf die Aufnahme von sechs i-PCB in PDMS-Sheets.

Im Durchschnitt ist die gesammelte Menge an i-PCB bei 39 cm/s um das 3.2-fache höher als bei 4 cm/s. Abbildung 34 zeigt, dass die grössten Effekte der Fließgeschwindigkeit auf die Sammelrate bei den tiefsten Fließgeschwindigkeiten auftreten.

Wenn während einer Probenahme im Feld die Fließgeschwindigkeiten an den unterschiedlichen Standorten gemessen werden, dann kann man anhand dieser Messungen und zusammen mit den Modellparametern (Abbildung 34) die Felddaten für eine ausgewählte Standard-Fließgeschwindigkeit normieren (Estoppey *et al.*, 2015).

7.1.2 Rinnenversuch 2: Integrative Probenahmefenster von PDMS-Sheets

Bei diesem Versuch ging es darum herauszufinden, wie lange PCB mit den verwendeten PDMS-Sheets integrativ gesammelt werden können. Dazu wurden in einer breiten Rinne 8 PDMS-Sheets platziert. Zwei dieser Sheets wurden im 5-Tage-Turnus ausgewechselt, 2 Sheets wurden alle 10 Tage ausgewechselt, 2 Sheets wurden nach 20 Tagen ausgewechselt und 2 Sheets blieben während der ganzen Versuchsdauer (40 Tage) in der Rinne (Abbildung 35).

Abbildung 35: Versuchsschema zur Bestimmung vom integrativen PCB-Probenahmefenster von PDMS-Sheets.

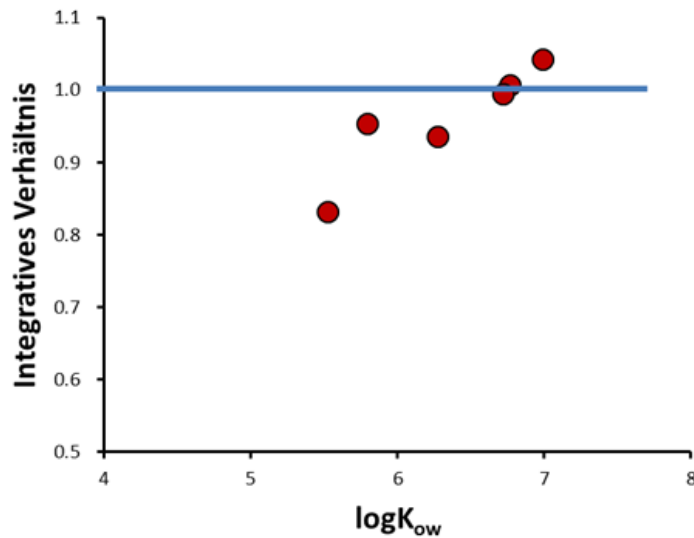
Wenn die PDMS-Sheets im integrativen Bereich PCB sammeln – dort wo die Aufnahme dominiert (ganz links in Abbildung 8, Kapitel 4.3.3 im Hauptteil) – dann sollte die gesammelte Menge an PCB über zwei kürzere Zeitfenster genau dem entsprechen, was im entsprechenden längeren Zeitfenster gesammelt wurde. Um dies genau zu bestimmen, kann man ein sogenanntes «integratives Verhältnis» berechnen (Vermeirssen *et al.*, 2009); z.B. Gleichung 4 zeigt das integrative Verhältnis für die ersten 10 Tage).

$$\text{integratives Verhältnis} = \frac{m_{\text{PDMS Tag 1-10}}}{m_{\text{PDMS Tag 1-5}} + m_{\text{PDMS Tag 6-10}}} \quad (4)$$

Ein integratives Verhältnis von 1 ist ein Indiz für 100%-iges integratives Sammeln, ein Verhältnis von 0.5 deutet auf ein Gleichgewicht.

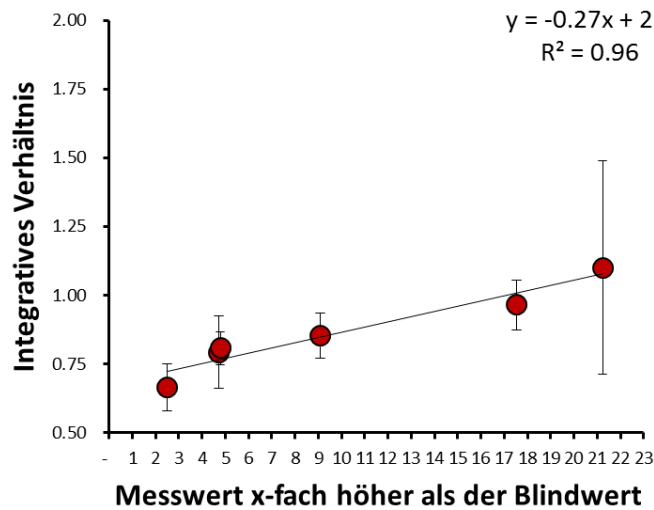
Im Versuch hat sich herausgestellt, dass alle integrativen Verhältnis-Werte unter 1 lagen und nur für PCB mit hohem $\log K_{ow}$ näher an 1 herankamen (Abbildung 36).

Abbildung 36: Integratives Verhältnis für zweimal 20 Tage und einmal 40 Tage (Gleichung 4) für 6 i-PCB in Relation zur Hydrophobie ($\log K_{ow}$).



Eine Erklärung dafür ist, dass die PCB-Konzentrationen im Rinnensystem zu tief sind. Das zugeführte Wasser hat eine lange Aufenthaltszeit im System und PCB können dort v.a. an Kunststoffoberflächen sorbieren. Zusätzlich wurde das Wasser zur Partikelabscheidung durch einen Kiesfilter filtriert, wobei partikelgebundene PCB auch eliminiert werden. Somit liegen die gemessenen PCB-Werte nicht sehr weit entfernt von den Blindwerten. Die Distanz der Messung zum Blindwert korreliert auch gut mit dem integrativen Verhältnis (Abbildung 37). Aus diesem Grund wurde ein weiterer Versuch durchgeführt.

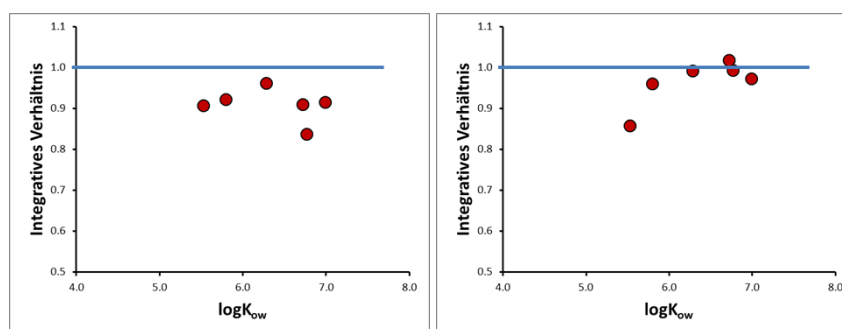
Abbildung 37: Je weiter die gemessenen PCB-Werte vom Blindwert entfernt liegen, desto näher kommt das integrative Verhältnis für ein 40-Tages-Fenster an 1 heran.



7.1.3 Rinnenversuch 3: Integrative Probenahmefenster von PDMS-Sheets

Der Versuchsansatz war ähnlich wie bei Rinnenversuch 2, nur wurde über viermal 11 Tage, zweimal 22 Tage und einmal 44 Tage getestet. Für das längere Zeitfenster (44 Tage) waren die Werte für das integrative Verhältnis nahe an 1, für die kürzeren Zeitfenster (22 Tage) jedoch nicht (Abbildung 38). Da für die kürzeren Zeitfenster die Messwerte wiederum näher am Blindwert liegen als für die längeren Zeitfenster, war dies nicht unerwartet.

Abbildung 38. Links: Integratives Verhältnis für zweimal 11 Tage und einmal 22 Tage (Gleichung 4; Mittelwert von zwei 22-Tages-Fenstern) für 6 i-PCB in Relation zur Hydrophobie ($\log K_{OW}$). Rechts: Integratives Verhältnis für zweimal 22 Tage und einmal 44 Tage.



Beim 44-Tages-Fenster (Abbildung 38 rechts) ist das integrative Verhältnis für PCB 28 ($\log K_{OW} = 5.5$) am tiefsten. Es ist zu erwarten, dass PCB mit tieferem $\log K_{OW}$ und damit einem tieferem $\log K_{PDMSW}$ (siehe auch Abbildung 36) schneller mit dem PDMS ins Gleichgewicht kommen.

7.2 Fallstudie Aare

7.2.1 Situation an der Aare

Die PCB-Belastung von Fischen aus der Aare, zwischen Thunersee und Hagneckkanal, kann als gering betrachtet werden. Die in der Publikation von Schmid *et al.* (2010) zusammengefassten Resultate zeigen dies deutlich. Der grosse Teil der bis anhin untersuchten Fische, seien es Einzel- oder Mischproben, liegen im tiefen Bereich der Hintergrundbelastung und klar unter der damals gültigen Höchstkonzentration (HK) von 8 pg WHO-TEQ/g FG. Drei Einzelproben von Barben aus der Aare bei Steffisburg überschritten die HK oder lagen nur knapp darunter. Ab dem Wohlensee in Richtung Hagneckkanal und Bielersee scheint es eine leichte Tendenz zu geringfügig höheren PCB-Konzentrationen in den untersuchten Fischproben zu geben. Die WHO-TEQ-Werte der Proben, welche die HK überschreiten, liegen im Bereich von 10 pg WHO-TEQ/g FG, sind also nicht massiv erhöht.

7.2.2 Resultate zu den PDMS-Passivsammlern der Aare

In einem kleinen Vorversuch, durchgeführt im Juni 2010, wurden vier PDMS-Passivsammler in der Aare bei Bern-Dalmazi für vier Wochen exponiert. Hierbei ging es hauptsächlich darum zu klären, ob bei einer vierwöchigen Exposition, an einem relativ unbelasteten Standort, genug PCB vom Sammler aufgenommen werden, um deutlich genug über dem Methodenblindwert zu liegen. Die Abbildung 40 zeigt, dass Messwerte der vier Sammler deutlich über dem Methodenblindwert sind und auch untereinander nur eine geringfügige Abweichung aufweisen. Für die erste grössere Serie von Passivsammlern wurden sieben Standorte in der Aare und einer in der Saane ausgewählt. Die Standorte und weitere Details sind in Tabelle 5 und Abbildung 39 zusammengefasst. Gleichzeitig zu den Passivsammlern wurden an denselben Stellen auch Sedimentproben erhoben. Die erste Serie von PDMS-Passivsammlern wurde vom 11. Oktober bis zum 4. November 2010 exponiert.

Tabelle 5: Details zu den Probenahmestandorten in der Aare und der Saane zwischen Thun und dem Hagneckkanal (Messkampagne 11. Oktober bis 4. November 2010).

Probenbezeichnung:	Landeskoordinaten:	Fliessgeschwindigkeit [cm/s]:	Temperatur [°C]:	Expositionszeit:
P1 Thun	615174 / 177470	15	11.0	4 Wochen
P2 Steffisburg rechts	612785 / 179923	72	11.4	4 Wochen
P2 Steffisburg links	612804 / 179845	40	11.1	4 Wochen
P3 Uttigen rechts	610869 / 182960	22	13.5	4 Wochen
P3 Uttigen links	610950 / 182897	22	13.5	4 Wochen
P4 Dalmazi	600538 / 199307	25	13.3	4 Wochen
P5 Wohlensee Eymatt	595913 / 201752	22	13.1	4 Wochen
P6 Aare Rewag	586404 / 202505	12	16.5	4 Wochen
P7 Saane SA51	585906 / 203050	38	13.4	4 Wochen
P8 Aare Hagneck	580644 / 211658	5	16.0	4 Wochen

Abbildung 39: Übersichtskarte der ausgewählten Probenahmestellen für Sediment- und Passivsammlerproben in der Aare und der Saane vom Oktober 2010.

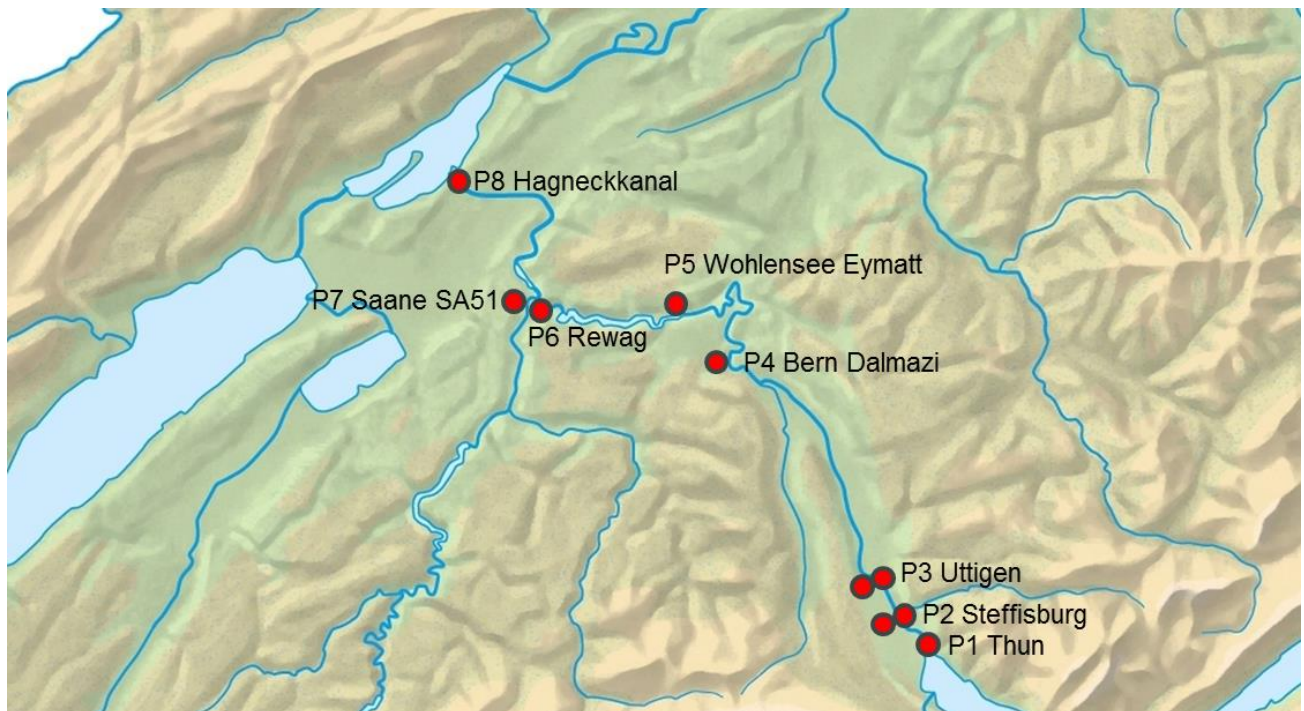
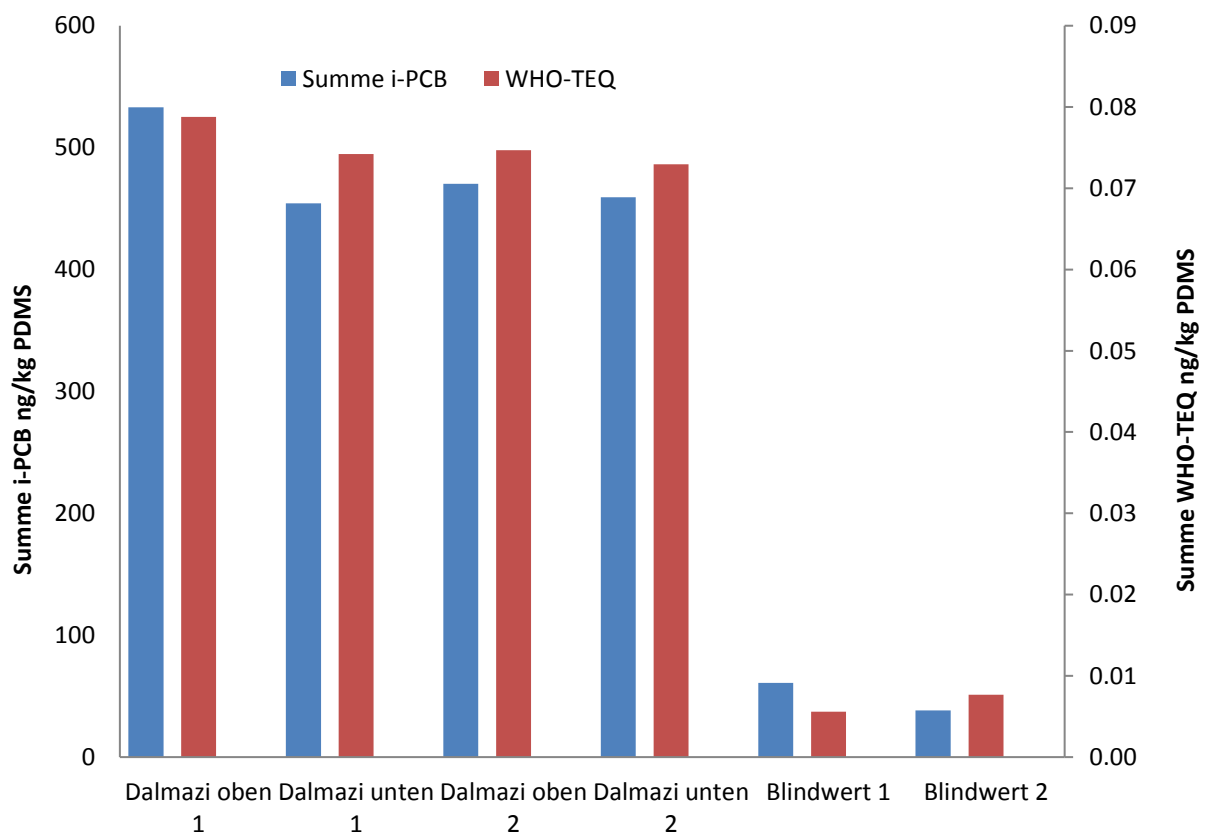


Abbildung 40: Resultate zum Vorversuch mit PDMS-Passivsammlern an der Aare in Bern Dalmazi. Dargestellt sind die Summen der i-PCB und der WHO-TEQ in ng/kg PDMS.



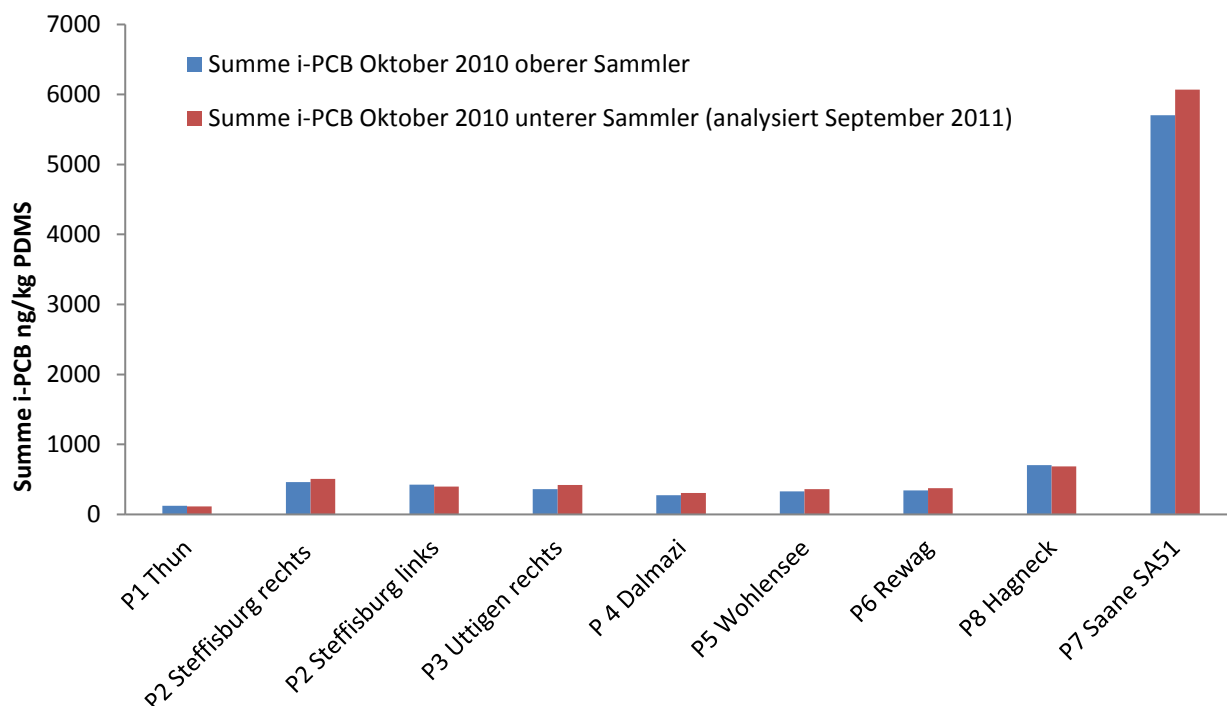
Wie bereits weiter oben beschrieben weichen die Resultate der vier Passivsammler vom Standort Bern Dalmazi kaum voneinander ab. Der Mittelwert beträgt tiefe 480 ng/kg PDMS und der mittlere WHO-TEQ liegt bei 0.075 ng/kg PDMS. Der Variationskoeffizient der vier Messwerte liegt sowohl für die i-PCB als auch den WHO-TEQ klar unter 10 %. Der obere Sammler nimmt etwas mehr PCB auf, dies dürfte auf die leicht höhere Fließgeschwindigkeit zurückzuführen sein, welche beim oberen Sammler generell vorhanden ist. Die PCB-Summenwerte der sechs i-PCB und der WHO-TEQ korrelieren relativ gut. Die Werte liegen ca. einen Faktor von 10 über dem mittleren Methodenblindwert dieser Messreihe.

In Abbildung 41 sind die Resultate der Messreihe vom Oktober 2010 abgebildet. Leider konnte bei der Probenahmestelle Uttigen nur noch der Sammler auf der rechten Uferseite gefunden werden. Derjenige auf der linken Seite wurde wahrscheinlich von Passanten oder Fischern entfernt, oder fiel der Strömung zum Opfer. Nach dem Einsammeln der PDMS-Passivsammler wurden die oberen im Labor direkt nach der Ankunft extrahiert und der Analyse unterzogen, während die unteren Sammler in 250-mL-Sovirelflaschen bei -20 °C gelagert wurden. Im September 2011, also beinahe ein Jahr nach der Exposition der Sammler in der Aare, wurden diese aufgetaut und ebenfalls analysiert. Die gute Übereinstimmung der Resultate des oberen und unteren Sammlers zeigen, dass während der langen Lagerung bei -20 °C kein Abbau oder Verlust der aufgenommenen PCB stattgefunden hat. Dies ist sowohl bei den i-PCB als auch bei den dioxinähnlichen PCB, ausgedrückt als WHO-TEQ (Abbildung 42), der Fall. Zusätzlich kann gesagt werden, dass der obere und untere Sammler eine sehr gute Doppelbestimmung mit geringer Varianz darstellen. Die Aufnahme der PCB in den PDMS-Passivsammler ist bei geringfügigen Unterschieden in den Fließbedingungen sehr konstant und reproduzierbar.

Allgemein kann zur Situation an der Aare gesagt werden, dass keine aussergewöhnlich starke Belastung des Gewässers mit PCB vorliegt. Die i-PCB-Gehalte liegen nach vierwöchiger Exposition zwischen ca. 100 (P1 Thun) und rund 700 ng/kg PDMS (P8 Hagneckkanal). Die Werte in Steffisburg (P2) scheinen auf den ersten Blick über die relativ kurze Distanz von Thun (P1) an von 100 auf rund 400 bis 500 ng i-PCB/kg anzusteigen. Allerdings ist zu bedenken, dass die Aare in Steffisburg eine recht hohe Fließgeschwindigkeit erreicht und auch die Passivsammler an dieser Probenahmestelle bei Geschwindigkeiten von 0.72 (rechts) bzw. 0.40 m/s (links) positioniert worden waren. Im Gegensatz dazu lag die Fließgeschwindigkeit in Thun bei geringen 0.15 m/s. Der Anstieg in Steffisburg dürfte demzufolge auf die Unterschiede in der Fließgeschwindigkeit an den Probenahmestandorten P1 und P2 zurückzuführen sein und nicht auf eine relevante PCB-Quelle zwischen Thun und Steffisburg. Die Werte nach Steffisburg bis zu Rewag (P6) liegen alle im Bereich von rund 300 bis 400 ng i-PCB/kg. Die Fließgeschwindigkeit liegt bei den Probenahmestellen P3 bis P5 im Bereich von ca. 0.22 bis 0.25 m/s, also in einem relativ engen Fenster. Deshalb sind die Werte dieser Probenahmestellen recht gut untereinander vergleichbar. Die Werte für die Standorte P6 (Rewag) und P8 (Hagneckkanal) liegen bei 380 und 690 ng i-PCB/kg. Diese Sammler waren jedoch relativ geringen Fließgeschwindigkeiten von 0.12 (P6) bzw. 0.05 m/s (P8) ausgesetzt. Die PCB-Wasserkonzentrationen dürften an diesen Stellen in Wirklichkeit um einiges höher liegen, was auch dem Trend der leicht steigenden Konzentrationen in den Fischen nach dem Wohlensee entsprechen würde. In der Saane bei Marfeldingen (P7), kurz vor der Einmündung in die Aare, wurden deutlich höhere i-PCB-Werte gemessen. Die PCB-Konzentration lag dort bei ca. 6000 ng/kg PDMS und somit um einen Faktor von 17 höher als der durchschnittliche Wert von rund 340 ng i-PCB/kg in der Aare zwischen Thun (P1) und Rewag (P6). Der höchste gemessene Wert in der Aare im Hagneckkanal (P8) von rund 700 ng i-PCB/kg dürfte, wenn er auf eine Fließgeschwindigkeit von 0.25 m/s normiert würde (siehe Abhängigkeit der PCB-Aufnahme als Funktion der Fließgeschwindigkeit, Abschnitt 7.1, Abbildung 34), um einen Faktor von 2.2 höher liegen, also bei ca. 1500 ng i-PCB/kg. Eine Korrektur des i-PCB-Wertes in der Saane von 0.38 m/s auf 0.25 m/s würde in einer Konzentration von 4900 ng/kg

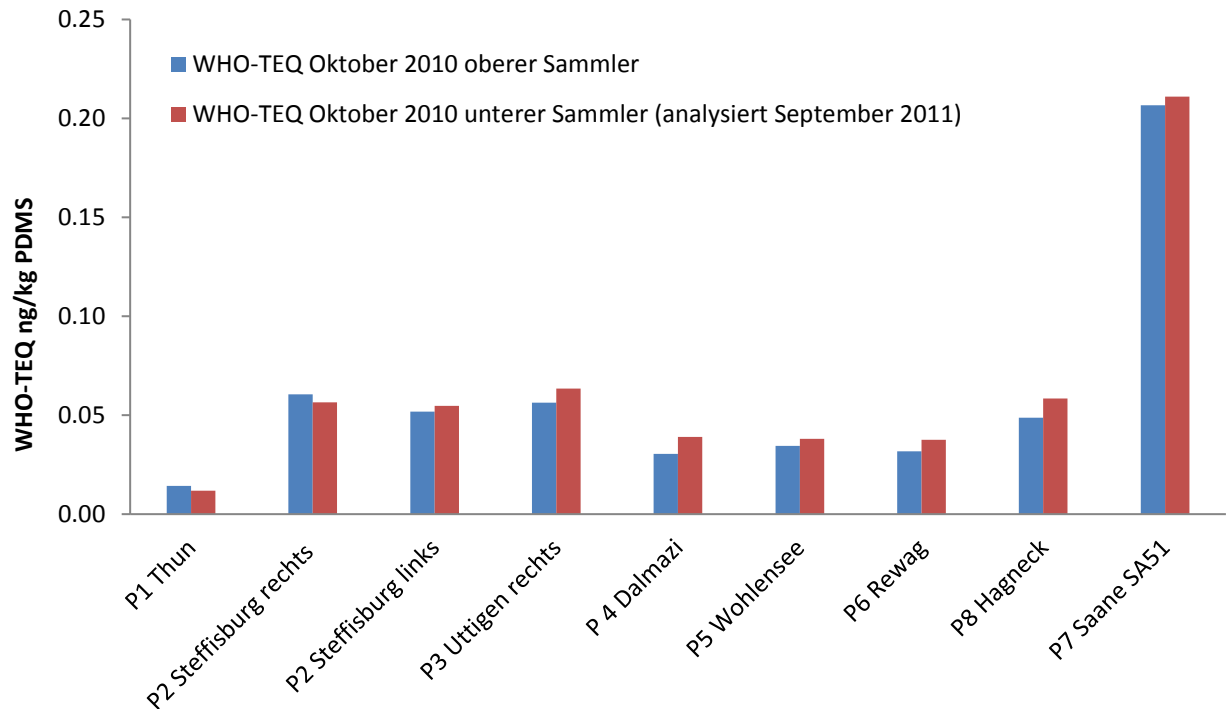
PDMS resultieren. Dies würde bedeuten, dass die Saane nach ihrer Einmündung in die Aare einen wesentlichen Beitrag zu deren PCB-Belastung beiträgt. Noch nicht abschliessend geklärt ist, ob die deutlich höhere PCB-Konzentration in der Saane bei Marfeldingen (P7) hauptsächlich auf die Deponie La Pila im Kanton Freiburg zurückzuführen ist. Diese Deponie liegt ca. 40 km flussaufwärts dieses Probenahmestandortes.

Abbildung 41: Resultate zu den PDMS-Passivsammlern vom Oktober 2010 nach fast vierwöchiger Exposition in der Aare bzw. der Saane. Dargestellt ist die Summe der sechs i-PCB in ng/kg PDMS.



Die Auswertung der WHO-TEQ liefert ein sehr ähnliches Bild wie dasjenige der i-PCB (Abbildung 42). Die Werte der oberen und unteren Sammler stimmen sehr gut überein. Der Trend ist demjenigen der i-PCB sehr ähnlich. Bildet man jedoch das Verhältnis zwischen der Summe der i-PCB und dem WHO-TEQ, liegt der Durchschnitt von P1 bis P6 bei 8600 ± 1200 ng/kg PDMS. Bei P8 (Hagneckkanal) liegt dasselbe Verhältnis bei 13'000 ng/kg PDMS und in der Saane (P7) bei 28'000 ng/kg PDMS. Dies deutet darauf hin, dass die Summe der i-PCB im Hagneckkanal wahrscheinlich durch einen erhöhten Eintrag von i-PCB via die Saane beeinflusst wird, wo das Verhältnis noch stärker zu Gunsten der i-PCB liegt. Die Saane scheint somit v.a. mit i-PCB deutlich stärker belastet zu sein, und nicht im gleichen Masse mit dioxinähnlichen PCB, welche für den WHO-TEQ verantwortlich sind.

Abbildung 42: WHO-TEQ der PDMS-Passivsammlern vom Oktober 2010 nach vierwöchiger Exposition in der Aare bzw. der Saane in ng/kg PDMS.



Im November 2011 wurde eine neue Serie von Passivsammlern an den bereits im Oktober 2010 beprobten Stellen ausgesetzt. Die beim Platzieren der Sammler herrschenden Bedingungen sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Bei dieser Probenserie wurden die Passivsammler nur noch auf einer Uferseite platziert. Der Standort bei Uttigen wurde diesmal weggelassen, da keine grossen Unterschiede in den PCB-Gehalten zwischen Steffisburg und Uttigen ersichtlich waren und auf der Strecke zwischen Steffisburg und Dalmazi keine industriellen Einflüsse oder wesentliche Zuflüsse anderer Gewässer vorhanden sind. Zusätzlich wurden jedoch mehrere Sammler in der Saane zwischen Laupen und Marfeldingen ausgesetzt (Abbildungen 43–45) da die höchsten PCB-Werte im Oktober 2010 bei Marfeldingen gemessen wurden.

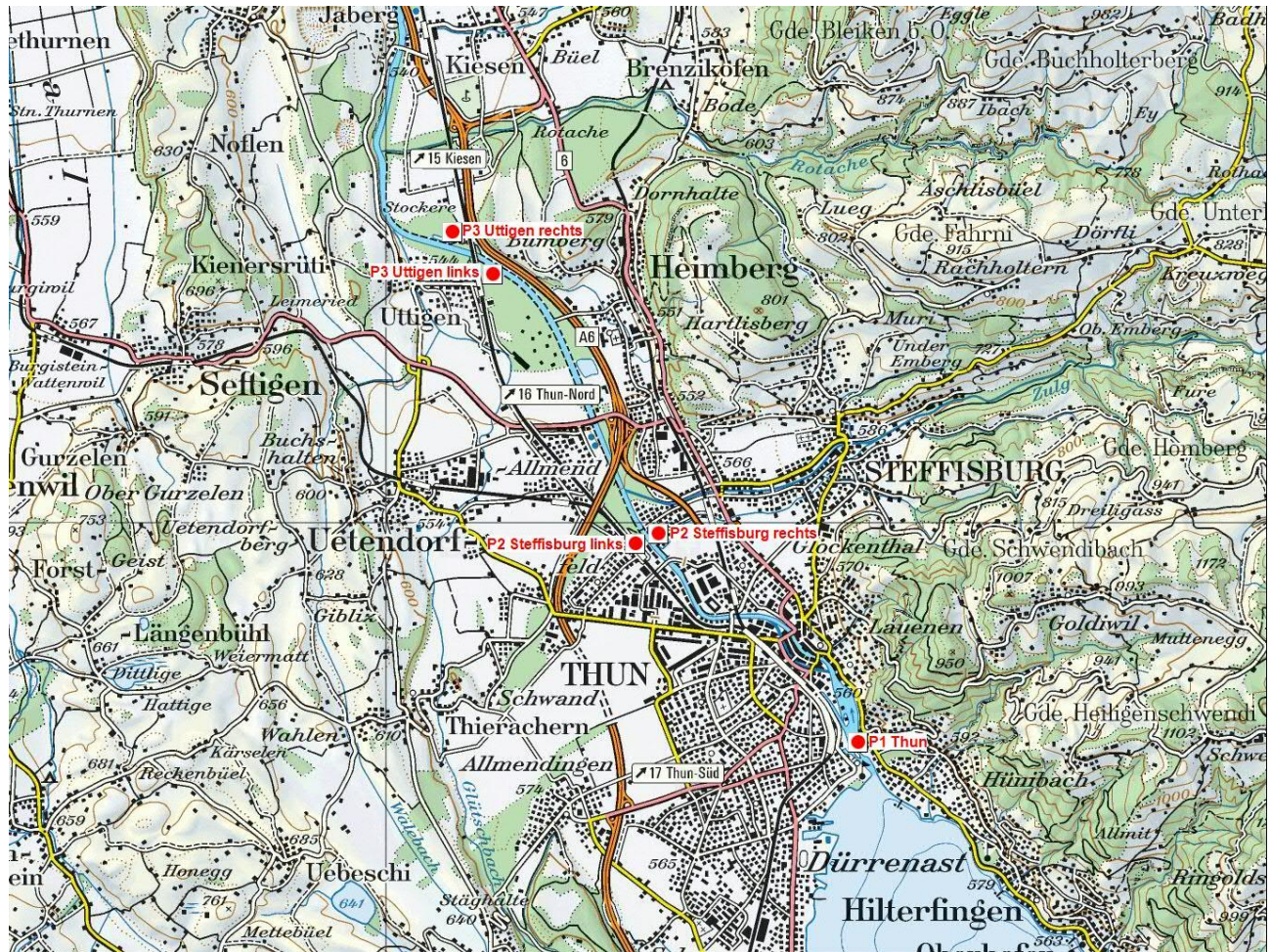
Tabelle 6: Details zu den Probenahmestandorten in der Aare und der Saane zwischen Thun und dem Hagneckkanal (November 2011).

Probenbezeichnung:	Landeskoordinaten:	Fließgeschwindigkeit [cm/s]:	Temperatur [°C]:	Expositionszeit:
P1 Thun	615174 / 177470	14	11.3	4 Wochen
P2 Steffisburg rechts	612785 / 179923	46	11.2	4 Wochen
P4 Dalmazi	600538 / 199307	22	12.0	4 Wochen
P5 Wohlensee Eymatt	595913 / 201752	8	11.4	4 Wochen
P6 Aare Rewag	586404 / 202505	5.2	13.7	4 Wochen
P7 Marfeldingen links	585906 / 203050	31	11.6	4.5 Wochen
P7 Marfeldingen Mitte	58906 / 203017	35	11.9	4.5 Wochen
P8 Aare Hagneck	580644 / 211658	4.4	13.1	4 Wochen
P9 Saane Laupen	584130 / 194780	15	12.3	4 Wochen
P10 Saane vor Marfeldingen	584780 / 196240	59	11.9	8 Wochen

Abbildung 43: Übersichtsplan der ausgewählten Probenahmestellen für Passivsammler in der Aare und der Saane vom November 2011.

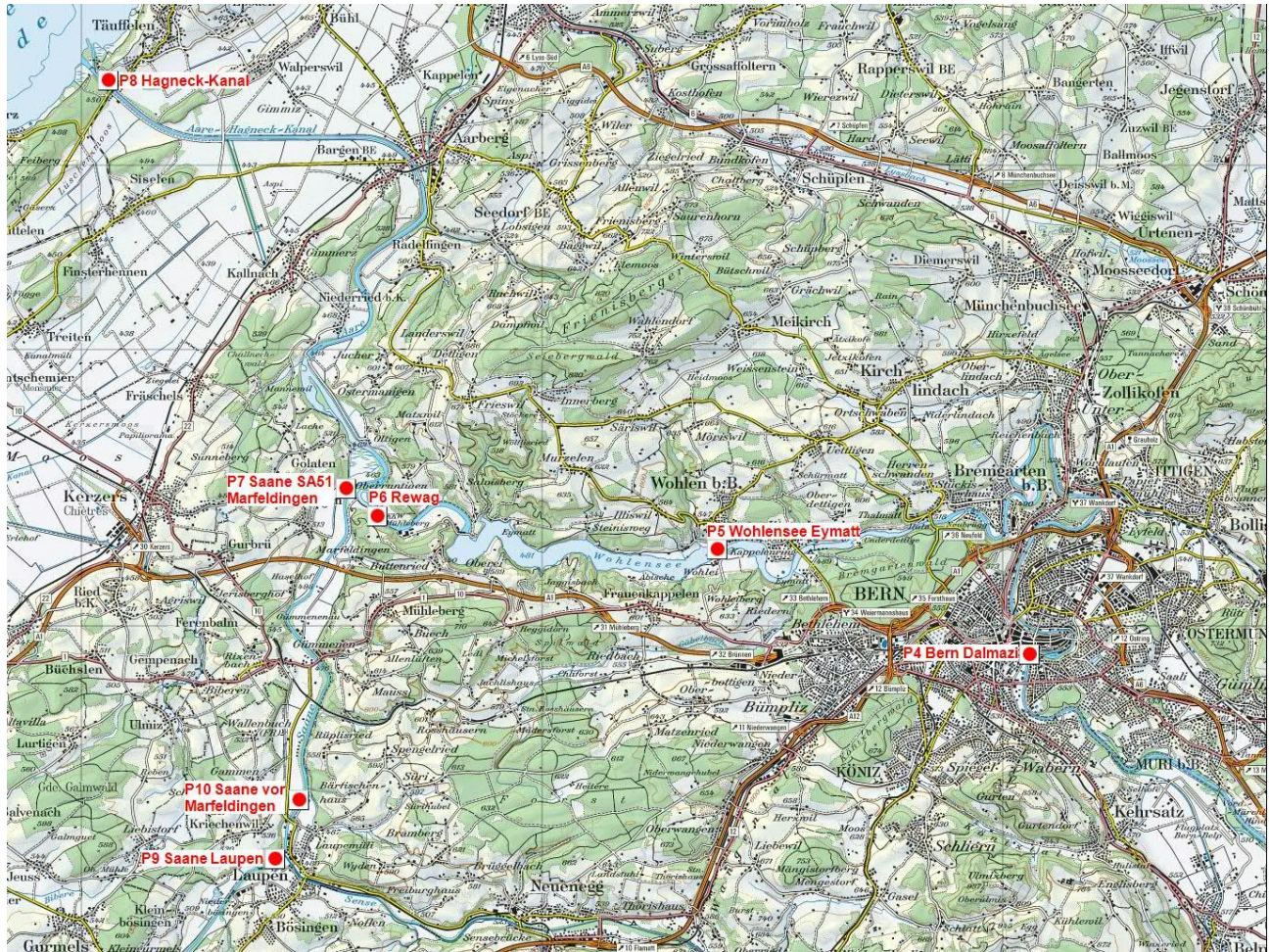


Abbildung 44: Detailplan der ausgewählten Probenahmestellen für Sediment- und Passivsammlerproben in der Aare und der Saane für Oktober 2010 und November 2011 (Teil 1, P1 bis P3).



Im Jahr 2010 wurden in Steffisburg (P2) auf beiden Uferseiten PDMS-Passivsammler positioniert. Dies war im November des darauffolgenden Jahres nicht mehr der Fall, wo nur die rechte Uferseite beprobt wurde. Bei Uttigen (P3) konnte im Jahr 2010 nur der Sammler auf der rechten Uferseite wiedergefunden werden, deshalb wurde auch im Jahr 2011 nur auf der rechten Seite ein Passivsammler ausgesetzt. Der Entscheid, nur auf einer Uferseite PDMS-Passivsammler zu exponieren, wird zusätzlich durch die geringen Unterschiede in den PCB-Gehalten des linken und rechten Flussufers bei Steffisburg aus dem Jahr 2010 unterstützt.

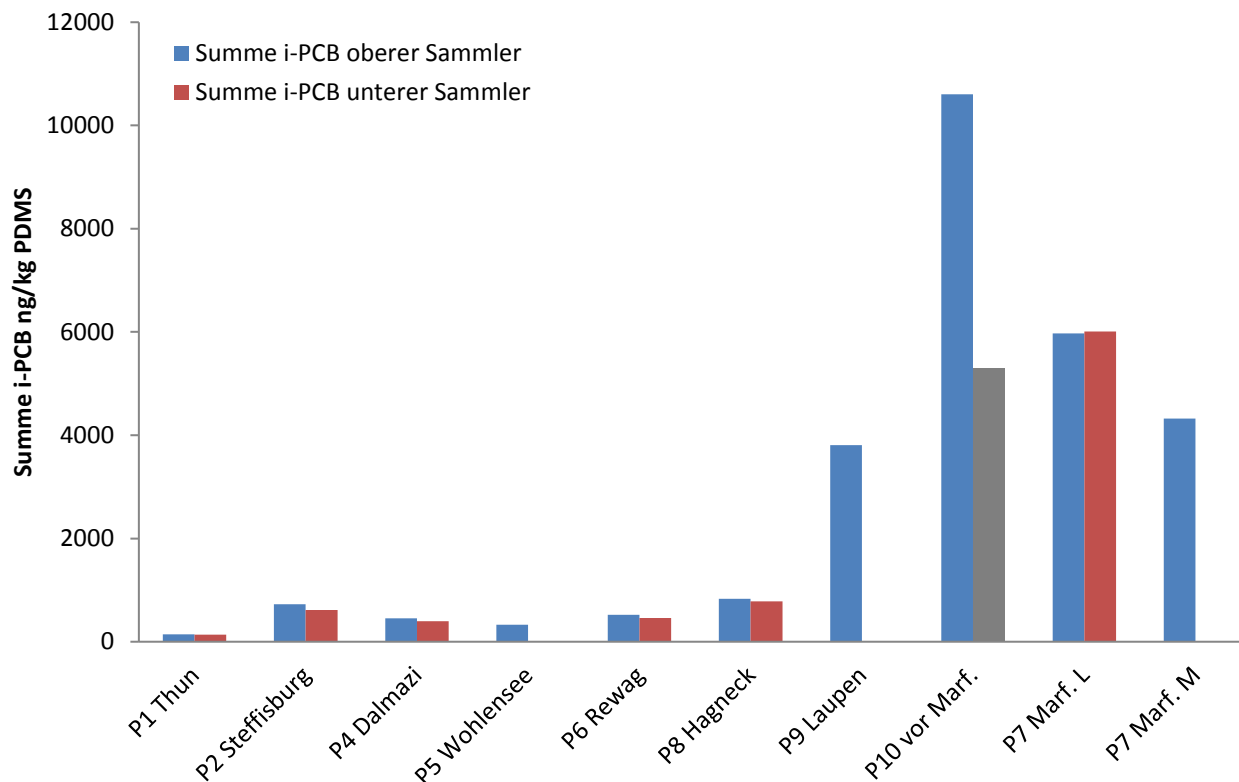
Abbildung 45: Detailplan der ausgewählten Probenahmestellen für Sediment- und Passivsammlerproben in der Aare und der Saane für Oktober 2010 und November 2011 (Teil 2, P4 bis P10).



Die Probenahmestellen P4 bis P8 sind für Oktober 2010 und November 2011 identisch. Im November 2011 wurden zusätzlich die Stellen P9 (Laupen) und P10 (vor Marfeldingen) in der Saane dazu genommen, dies v.a. da im Oktober 2010 in der Saane (P7 SA51) deutlich höhere PCB-Gehalte gemessen wurden als in der Aare.

In Abbildung 46 sind die Summenwerte der i-PCB dargestellt. An den Probenahmestandorten, an denen zwei Sammler zum Einsatz kamen, wurden auch beide analysiert. Der obere und untere Sammler stimmen in den PCB-Gehalten sehr gut überein; der Unterschied liegt im Mittel unter 10 % (8.7 ± 5.2). Dies bestätigt die sehr gute Übereinstimmung, welche bereits in der ersten Messreihe von PDMS-Sammlern im Oktober 2010 an der Aare gemessen wurde. Damals betrug die mittlere Abweichung in der Bestimmung von oberem und unterem Sammler ebenfalls unter 10 % (8.4 ± 3.2).

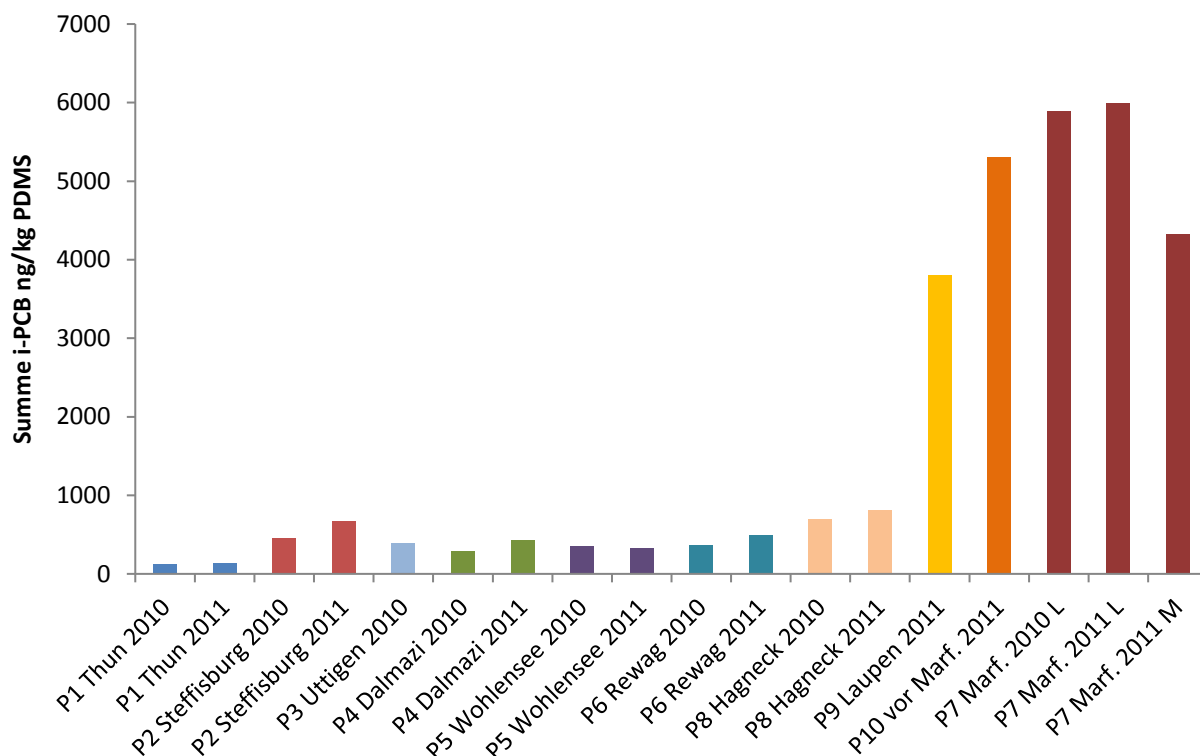
Abbildung 46: Resultate zu den PDMS-Passivsammlern vom November 2011 nach vierwöchiger Exposition in der Aare bzw. der Saane. Bei P 10 (vor Marfeldingen) entspricht der blaue Balken einer achtwöchigen Exposition, da die Probe wegen Regen und Schnee nicht früher entnommen werden konnte. Der graue Balken wurde zum besseren Vergleich mit den anderen Proben auf eine Expositionszeit von vier Wochen extrapoliert. Dargestellt ist die Summe der sechs i-PCB in ng/kg PDMS.



Die Proben vom November 2011 zeigen einen ähnlichen Trend wie bei den Passivsammlerproben vom Oktober 2010. Die i-PCB-Gehalte liegen in der Aare in den Proben P1 bis P8 in einem Bereich von rund 130 bis 830 ng/kg PDMS. Der tiefste Wert wurde in Thun mit 130 ng/kg PDMS und der höchste Wert im Hagneckkanal mit 830 ng/kg PDMS gefunden. Wie bei der ersten Messreihe vom Oktober 2010 ist zu bedenken, dass in Thun (P1, 0.14 m/s), im Wohlensee (P5, 0.080 m/s), bei Rewag (P6, 0.052 m/s) und im Hagneckkanal (P8, 0.044 m/s) sehr geringe Fließgeschwindigkeiten herrschten, was zu einer gegenüber den anderen Standorten reduzierten Aufnahme von PCB geführt haben könnte. Vor allem der Hagneckkanal entsprach mit nur 0.044 m/s fast einem stehenden Gewässer. Trotzdem wurde an dieser Stelle der höchste Gehalt in der Aare gemessen. Dieser Wert dürfte, wenn er auf eine höhere Fließgeschwindigkeit korrigiert würde, um einen Faktor von ca. 2.35 höher, also im Bereich von rund 2000 ng/kg PDMS liegen. Somit kommt der Wert in den Bereich der i-PCB-Gehalte die in der Saane zwischen Laupen (P9) und Marfeldingen (P7) gemessen wurden. In Laupen (P9) wurden 3800, zwischen Laupen und Marfeldingen ca. 5300 und in Marfeldingen zwischen 4300 (Mitte) und 6000 ng/kg PDMS (links) gemessen. Wie bereits in der Messreihe vom Oktober 2010 gefunden, ist die PCB-Wasserkonzentration in der Saane klar höher als in der Aare. Deshalb wurde auch der höchste Wert der Aare im Hagneckkanal (P8) unterhalb der Einmündung der Saane in die Aare gefunden. Bei den Probenahmestandorten in der Saane (P7, P9 und P10) gilt es zu bedenken, dass das Gewässer starken Sunk-Schwall aufweist (Kraftwerk Schifflensee) und die hydrologischen Bedingungen nicht so konstant sind wie an den Probenahmestandorten in der Aare. In Abbildung 47 sind die zwei Messreihen vom Oktober 2010 und November 2011 einander

gegenüber gestellt. Wo zwei Messwerte vorhanden waren oder an einem Standort auf beiden Uferseiten Proben erhoben worden waren, wurden die entsprechenden Mittelwerte berücksichtigt.

Abbildung 47: Vergleich der Passivsammler-Messreihen vom Oktober 2010 und November 2011. Balken gleicher Farben entsprechen demselben Probenahmestandort. Abgebildet ist die Summe der i-PCB in ng/kg PDMS.

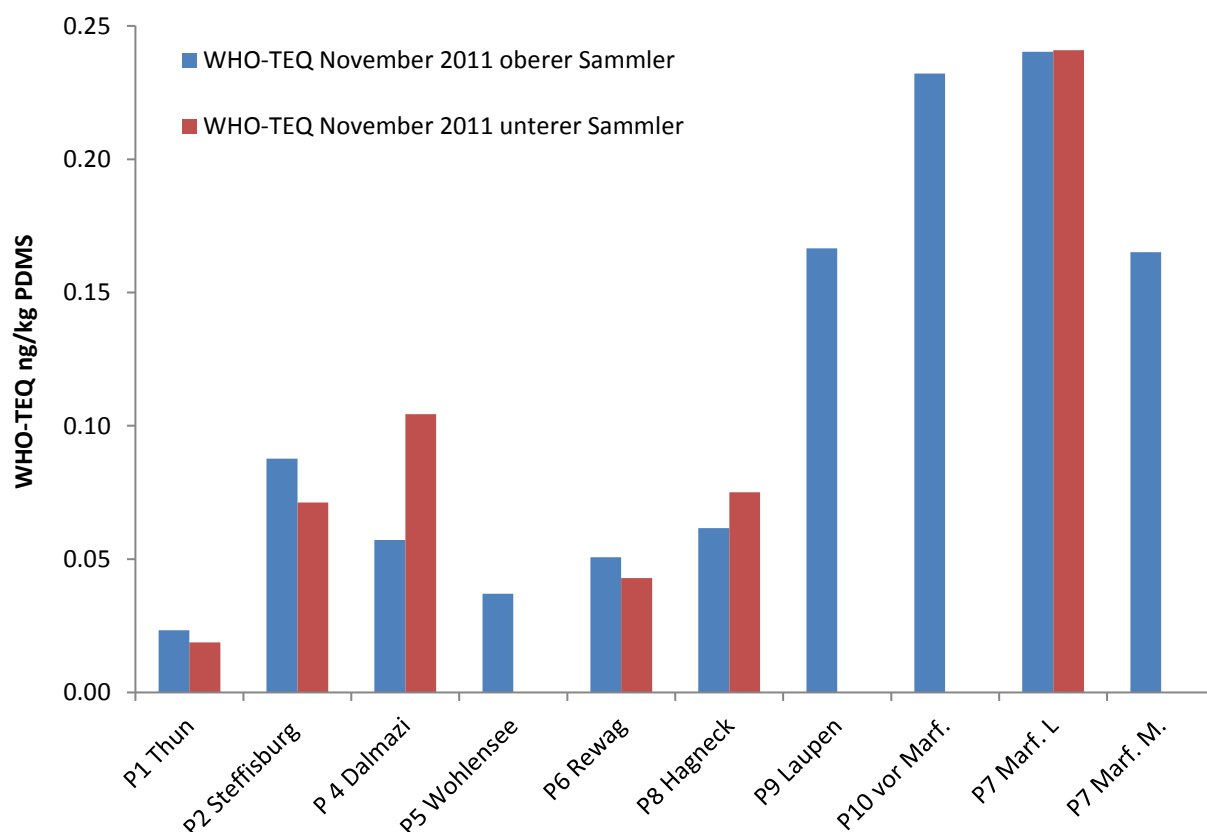


Wie aus der Abbildung 47 ersichtlich ist, sind die Werte vom Oktober 2010 und November 2011 praktisch identisch. Die Summen der i-PCB liegen im November 2011 alle leicht höher als im Oktober 2010. Die Abweichungen pro Probenahmestandort liegen in einem Bereich von geringen 1.7 bis maximal 33 %. Die mittlere Abweichung zwischen den beiden Jahren beträgt 19 % (19 ± 12). Dies ist in Anbetracht der unterschiedlichen Umweltbedingungen (Jahreszeit, Fließgeschwindigkeit, Wassertemperatur, Regen- bzw. Schneefall etc.) ein hervorragendes Resultat und ein Beweis für die gute Reproduzierbarkeit des Verfahrens. Ob eine solche Reproduzierbarkeit mit der Analyse von Sedimentproben auch hätte erreicht werden können, ist fraglich. Der Unterschied in der Fließgeschwindigkeit beim Aussetzen der Sammler im Oktober 2010 und November 2011 liegt bei einem Faktor von 1.1 bis maximal 2.8. Trotz dieser maximalen Differenz der Fließgeschwindigkeit von einem Faktor von 2.8 am Standort P5 im Wohlensee (2010, 0.22 m/s; 2011, 0.08 m/s) stimmen die Messwerte der i-PCB der beiden Jahre gut überein. Dies rührt wahrscheinlich daher, dass es sich bei der angegebenen Fließgeschwindigkeit nur um eine punktuelle Messung und somit eine kurze Momentaufnahme beim Aussetzen der Sammler handelt. Über die einmonatige Expositionszeit dürften die hydrologischen Bedingungen, falls keine extremen Ereignisse eintrafen, an demselben Standort, in beiden Probenahmejahren sehr ähnlich gewesen sein.

Abbildung 48 zeigt die WHO-TEQ der PDMS-Passivsammlerproben vom November 2011. Die Auswertung des oberen und unteren Sammlers ist an den Probenahmestandorten dargestellt, sofern zwei Sammler zum Einsatz kamen. Die Werte des oberen und unteren Sammlers stimmen mit Aus-

nahme des Standortes P4 (Dalmazi) recht gut überein. Die Abweichung liegt ohne Dalmazi (P4) zwischen 0.25 und 19 % mit einem Mittelwert von 14 % (14 ± 8). Bei Dalmazi beträgt der Unterschied zwischen dem unteren und oberen Sammler 45 %. Die Konzentrationen der i-PCB sowie der meisten dl-PCB stimmen in beiden Proben sehr gut überein. Einzig PCB 126 ist im unteren Sammler deutlich höher als im oberen. Da dieses PCB-Kongener mit einem hohen TEF von 0.1 eingestuft ist, trägt dieser Unterschied wesentlich zur Differenz im WHO-TEQ bei. Eine erneute Messung der zwei Proben von Dalmazi (P4), ausgehend vom Probenextrakt, bestätigte die Unterschiede. Die WHO-TEQ liegen in der Aare bei tiefen 0.019–0.10 ng/kg PDMS und sind somit den Werten vom Oktober 2010 von 0.014–0.064 ng/kg PDMS sehr ähnlich. Die Werte in der Saane zwischen Laupen (P9) und Marfeldingen (P7) sind mit 0.17–0.24 ng/kg deutlich höher. Doch wie bereits erwähnt, ist der Unterschied im WHO-TEQ zwischen Aare und Saane nicht so ausgeprägt wie derjenige in der Summe der i-PCB.

Abbildung 48: WHO-TEQ der PDMS-Passivsammlern vom November 2011 nach vierwöchiger Exposition in der Aare bzw. der Saane in ng/kg PDMS. Der Wert bei P10 Marfeldingen wurde von einer achtwöchigen Exposition auf eine vierwöchige Exposition extrapoliert um mit den anderen Standorten vergleichbar zu sein.

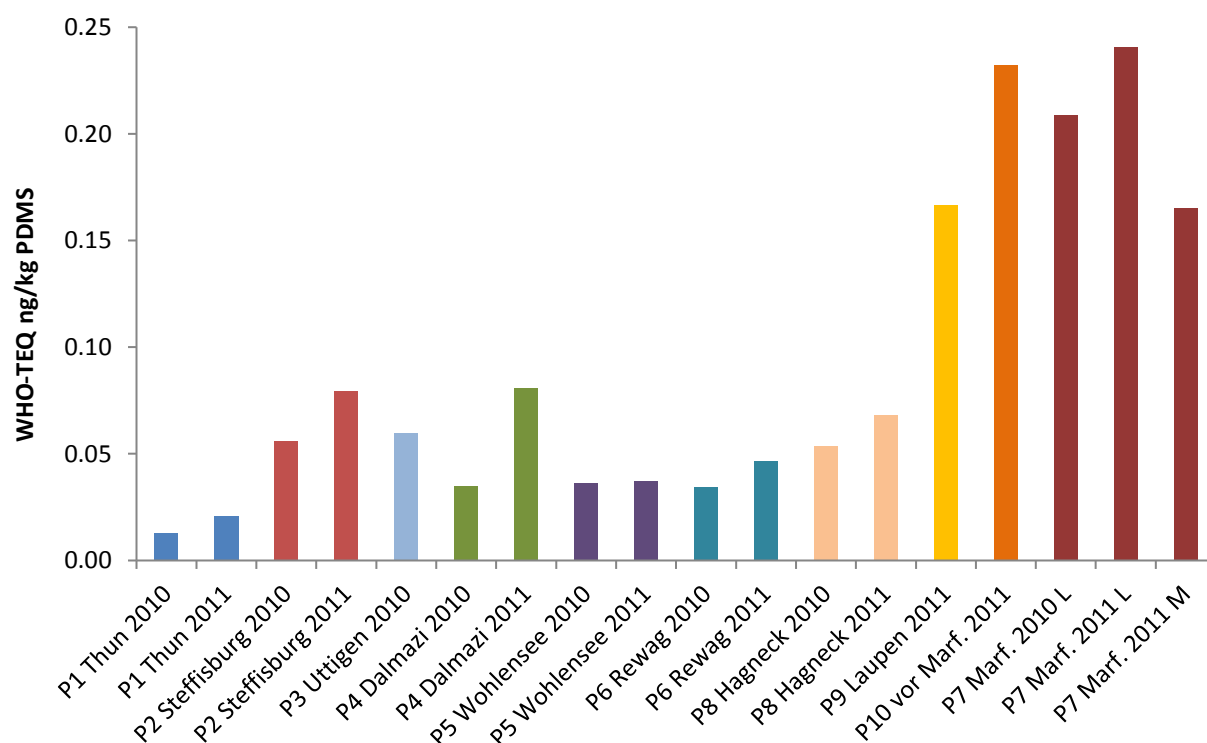


Die WHO-TEQ vom Oktober 2010 und November 2011 werden in Abbildung 49 miteinander verglichen. Hierzu wurden, wenn vorhanden, die Mittelwerte des oberen und unteren Sammlers je Standort verwendet. Wo auf beiden Uferseiten Messungen durchgeführt wurden, wurde ebenfalls der Mittelwert des Standortes eingesetzt. Die zwei Messreihen stimmen sehr gut überein, wie dies schon bei den i-PCB der Fall war. Der WHO-TEQ der beiden Jahre streut etwas mehr als die Summe der i-PCB. Ohne Dalmazi (P4) liegt die Abweichung der beiden Jahre in einem Bereich von 2 bis 38 %, mit einem Mittelwert von 22 % (22 ± 13). Bei Dalmazi lag der WHO-TEQ von 2010 um 57 % tiefer als

derjenige von 2011, was also etwas mehr als einen Faktor von 2 entspricht. Wie bei den i-PCB sind auch die WHO-TEQ im November 2011 leicht höher als im Oktober 2010.

Die Passivsammlerdaten der Aare zeigen, dass bei Verwendung derselben Probenahmestandorte und ähnlichen hydrologischen Gegebenheiten, über weite Zeiträume, sehr reproduzierbare Ergebnisse erwartet werden können. Dies spricht klar für die Verwendung von PDMS-Passivsammlern um die PCB-Gewässerbelastungen über einen weiten Flussabschnitt zu überprüfen und mögliche Einflüsse von Punktquellen aufzuspüren. Für zukünftige Gewässermonitorings auf hydrophobe Schadstoffe stellen PDMS-Passivsammler ein relativ günstiges und einfach zu handhabendes Werkzeug dar, welches weiterhin eingesetzt werden sollte.

Abbildung 49: Vergleich der Passivsammler-Messreihen vom Oktober 2010 und November 2011. Balken gleicher Farben entsprechen demselben Probenahmestandort. Abgebildet ist der WHO-TEQ in ng/kg PDMS.



Die Abbildung 50 zeigt die i-PCB-Konzentration in den Passivsammlern, wenn diese auf eine Fließgeschwindigkeit von 0.25 m/s korrigiert werden. Der Unterschied zu den nicht korrigierten Werten (Abbildung 47) ist nicht sehr gross. Der Trend in den Konzentrationen ändert sich nur geringfügig. In der Aare liegen die tiefsten i-PCB-Werte bei Thun (P1) mit rund 150 ng/kg PDMS. Zwischen Steffisburg (P2) und Rewag (P6) liegen die Gehalte beider Jahre (2010/2011) in einem Bereich von 300–1000 ng/kg PDMS. Der Mittelwert für diese Standorte liegt im Jahr 2010 bei 380 ng/kg (380 ± 90) und im Jahr 2011 etwas höher bei 650 ng/kg (650 ± 280). Ein leichter Trend von relativ tiefen Werten in Thun (P1) hin zu leicht höheren Werten in Richtung Hagneckkanal (P8) ist auch aus dieser Grafik ersichtlich. Ein statistisch signifikanter Trend ($p=0.05$) zwischen Thun (P1) und dem Hagneckkanal (P8), ohne Saane-Daten, ist nach Neumann (1941) allerdings nur für die auf 0.25 m/s korrigierten Daten ersichtlich. Die korrigierten i-PCB-Werte im Hagneckkanal liegen bei rund 1500 und 1900 ng/kg PDMS. In der Saane ändert sich nach der Korrektur auf 0.25 m/s nicht sehr viel. Die Gehalte

an i-PCB liegen im Vergleich mit den Proben aus der Aare immer noch deutlich höher und erreichen Konzentrationen von 3400–5400 ng/kg PDMS. Die i-PCB-Konzentration bei P9 Laupen ist nach der Korrektur nicht mehr die tiefste in der Saane, sondern mit 4900 ng/kg die zweithöchste. Ein höherer Wert an dieser Stelle macht denn auch Sinn, da die PCB-Kontamination in der Saane von La Pila ausgeht und im Verlauf der Saane durch Verdünnungseffekte (Zuflüsse) mit einer Abnahme in der PCB-Wasserkonzentration zu rechnen ist. Der Probenahmestandort bei Laupen (P9) liegt unmittelbar vor der Einmündung der Sense in die Saane. Der Einfluss der Saane auf die PCB-Konzentration in der Aare unterhalb der Einmündung in die Aare wird in Abbildung 51 ersichtlich, in der das normierte Muster der i-PCB grafisch für die verschiedenen Probenahmestandorte dargestellt ist. Das Muster der Passivsammlerproben zwischen Thun (P1) und Rewag (P6) ist relativ konstant mit einem mittleren Anteil von ca. 23 % PCB 101, 22 % PCB 52, je rund 18 % PCB 138 und 153, gefolgt von PCB 28 mit 11 % und rund 7 % PCB 180. Das normierte Muster der Saane hingegen wird deutlich – mit rund 56 % – von PCB 52 dominiert, gefolgt von PCB 101 (21 %), PCB 28 (12 %), PCB 138 und 153 (je 5 %), sowie weniger als 1 % PCB 180. Die Saane liefert somit einen deutlichen Anteil am relativ gut wasserlöslichen PCB 52 in die Aare. Dieses Saane-Muster ist auch im Hagneckkanal (P8) noch sehr gut sichtbar. Das Muster besteht dort immer noch aus einem hohen Anteil an PCB 28 (42 %), gefolgt von PCB 101 (22 %), PCB 28 (15 %), PCB 138 und 153 (je 9 %), sowie dem PCB 180 mit 2 %. Ein sehr ähnliches Bild zeigen auch die Messwerte der Passivsammler vom November 2011, bei welchen wiederum die von der Saane beeinflussten Probenahmestellen P7 bis P10 das oben beschriebene Patter aufweisen (Abbildung 52). Die normierten Muster der di-PCB der beiden Flüsse zeigten keine Unterschiede, weshalb diese Daten nicht graphisch dargestellt wurden.

Abbildung 50: Vergleich der Passivsammler-Messreihen vom Oktober 2010 und November 2011, korrigiert auf eine durchschnittliche Fließgeschwindigkeit von 0.25 m/s. Abgebildet sind die Werte der i-PCB in ng/kg PDMS. Balken gleicher Farben entsprechen demselben Probenahmestandort.

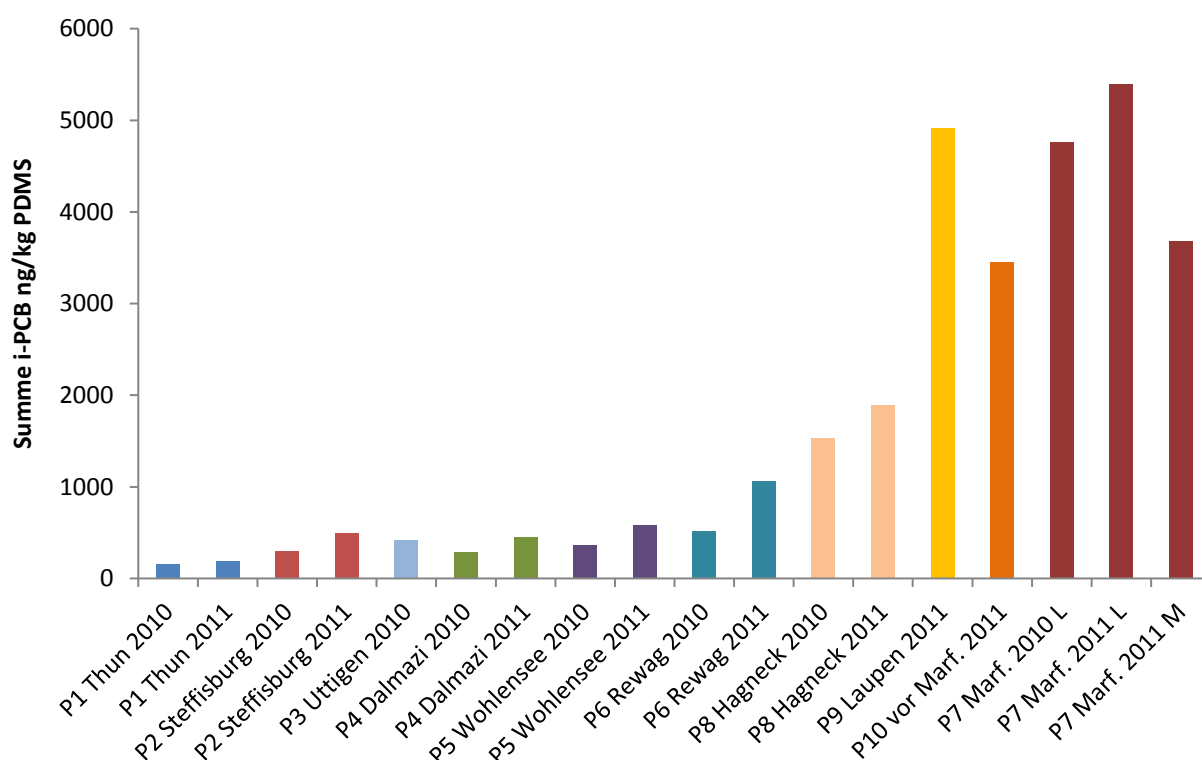


Abbildung 51: Normiertes Muster der i-PCB für die Probenahmestellen in der Aare und der Saane vom Oktober 2010.

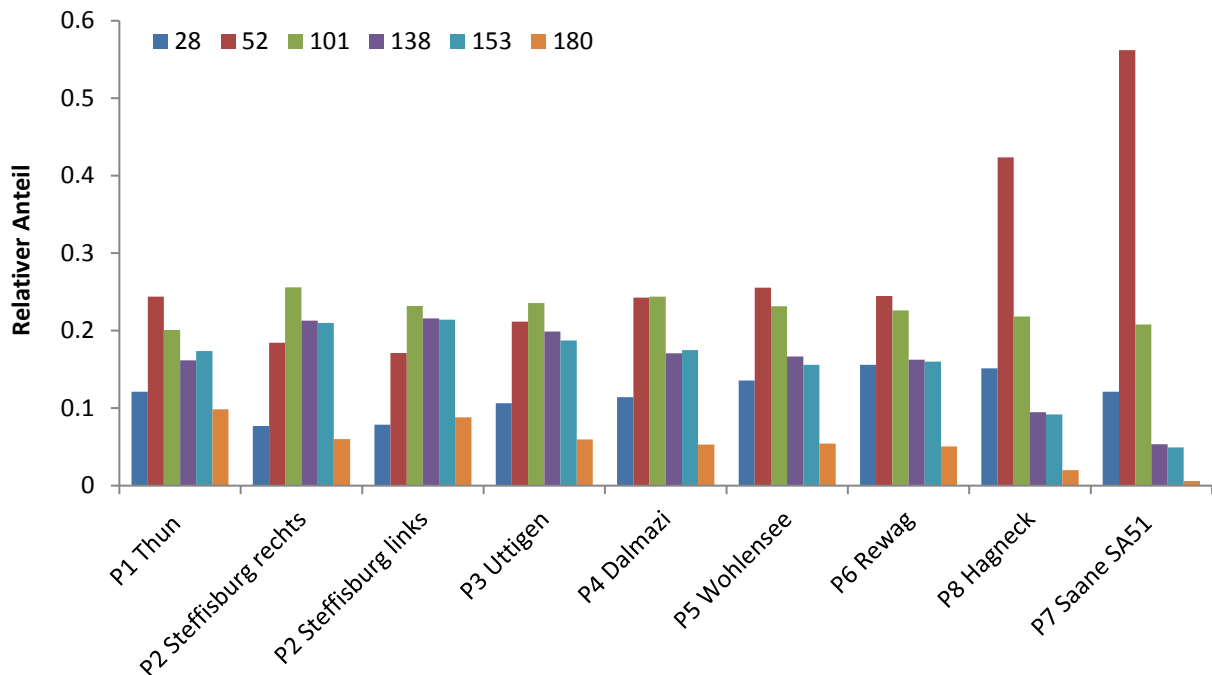
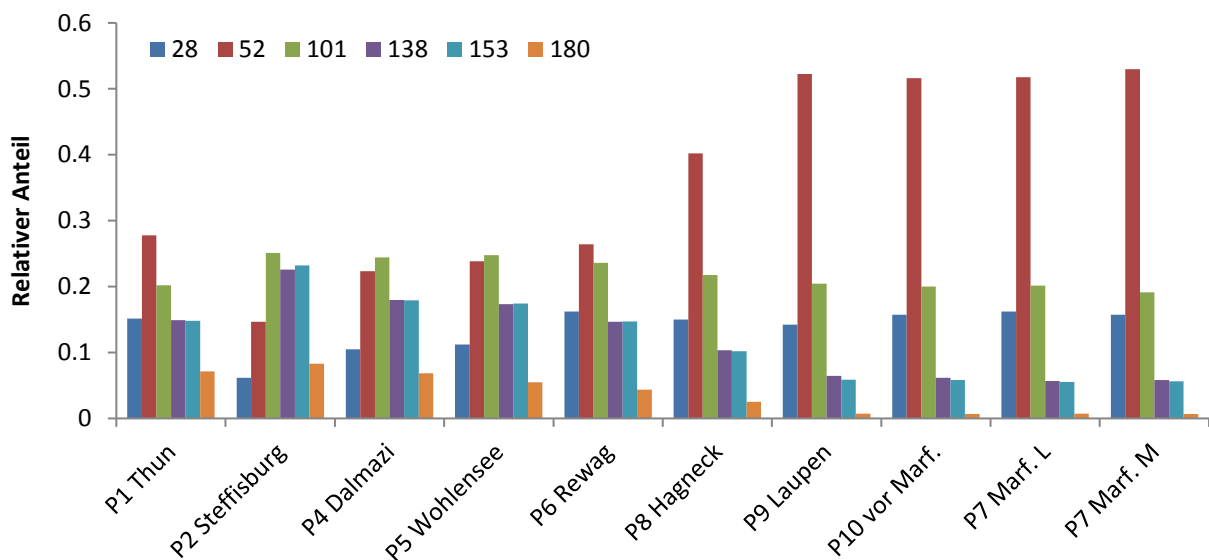


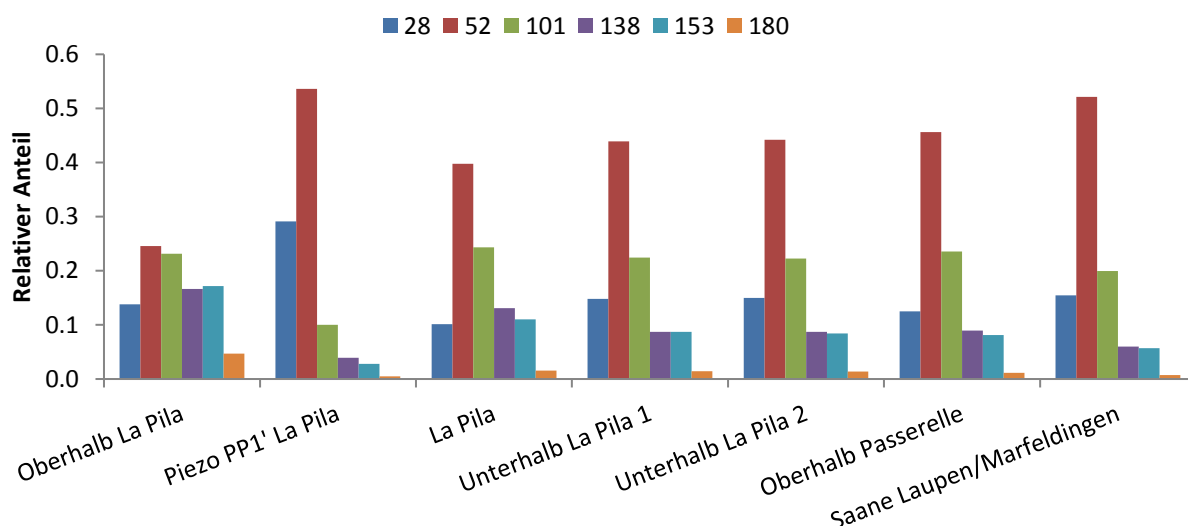
Abbildung 52: Normiertes Muster der i-PCB für die Probenahmestellen in der Aare und der Saane vom November 2011.



In Abbildung 53 sind die mittleren i-PCB-Muster der PDMS-Passivsammler der Saane, in unmittelbarer Nähe der Deponie La Pila, im Vergleich zum mittleren Muster ab Laupen, abgebildet. Für das mittlere i-PCB-Muster der Saane ab Laupen wurden die vier Messwerte vom November 2011 verwendet (P9 Laupen, P10 vor Marfeldingen, P7 Marfeldingen links und P7 Marfeldingen Mitte). Das Muster ab La Pila unterscheidet sich deutlich vom Muster oberhalb La Pila. Es wird deutlich domi-

niert von den etwas besser wasserlöslichen PCB 28 und 52. Der Anteil dieser PCB Kongenere liegt bei La Pila bei 10 % bzw. 40 %. Auch bis zur Passerelle, welche sich wenige hundert Meter unterhalb der Deponie befindet, bleibt das Muster konstant mit einem Anteil von PCB 28 und 52 von 13 % bzw. 46 %. In der Saane ab Laupen sieht es mit 15 % und 52 % Anteil für diese Kongenere nicht viel anders aus. Interessant ist auch die eine Probe, welche aus einem Piezometer direkt beim Hot-Spot von La Pila stammt (Piezo PP1'). Das Muster wird dort ebenfalls vom PCB 28 und 52 dominiert mit Anteilen von 29 % bzw. 52 %. Das La-Pila-Muster ist auch nach der Einmündung der Saane in die Aare, im Hagneckkanal (P8) kurz vor deren Einmündung in den Bielersee, noch gut erhalten (Abbildungen 51 und 52).

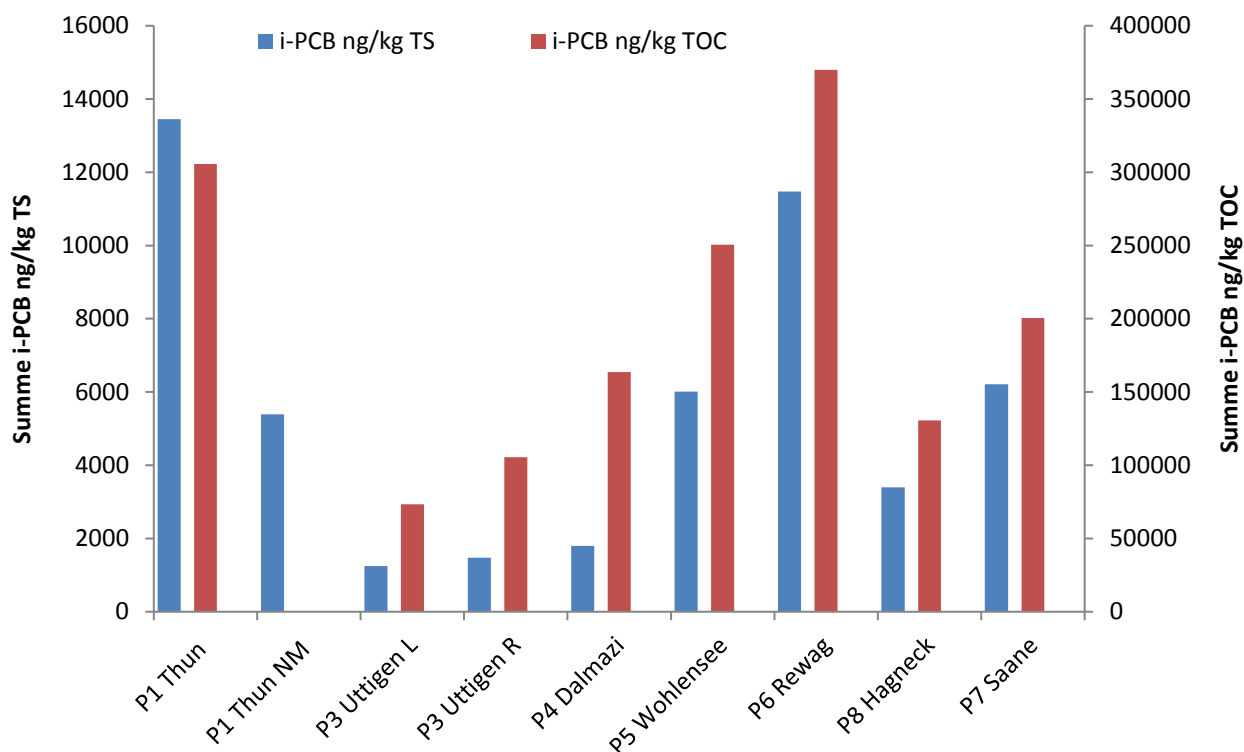
Abbildung 53: Normiertes i-PCB-Muster der PDMS-Passivsammler für die Probenahmestellen in der Saane. Werte von La Pila (Mittelwerte Juni 2010 bis Juli 2015; 11 Messkampagnen und 21 Messpunkte gemittelt) im Vergleich zur Saane ab Laupen (Mittelwert November 2011, $n = 4$).



7.2.3 Resultate zu den Sedimentproben der Aare

Zum Zeitpunkt des Aussetzens der PDMS-Passivsammler im Oktober 2010 wurden auch Sedimentproben an denselben Probenahmestellen erhoben. Die Resultate sind in Abbildung 54 dargestellt. Wegen der hohen Fließgeschwindigkeit der Aare in Steffisburg war es nicht möglich an der Probenahmestelle P2 Sedimentproben zu erheben. In diesem Bereich der Aare sind praktisch keine Sedimente vorhanden und der Untergrund besteht hauptsächlich aus grossen Gesteinsbrocken. An der Probenahmestelle P1 Thun wurde im Mai 2011 eine zweite Sedimentprobe erhoben, nachdem der Wert für die i-PCB mit rund 13500 ng/kg TS und v.a. der dl-PCB-WHO-TEQ mit 7.1 ng/kg TS relativ hoch ausfiel. Eine zweite Analyse der zuerst erhobenen Probe, ausgehend vom Sediment, bestätigte die hohen Messwerte, weshalb eine zweite Probenerhebung durchgeführt wurde. Die Wiederholung der Sedimentprobe ist mit P1 Thun NM (Nachmessung) gekennzeichnet. Wie die Abbildung 54 zeigt, konnten in der zusätzlich gezogenen Sedimentprobe die hohen Werte der ersten Probe nicht mehr bestätigt werden. Die i-PCB lagen in der zweiten Probe mit rund 5400 ng/kg TS um 60 %, der PCB-WHO-TEQ mit 0.87 ng/kg TS sogar um 88 % tiefer. Die Resultate der zweiten Sedimentprobe passen besser in das Gesamtbild der untersuchten Sedimentproben der Aare aus dem Oktober 2010.

Abbildung 54: Summe der sechs i-PCB in den Sedimentproben aus der Aare vom Oktober 2010 in ng/kg TS (blaue Balken) bzw. ng/kg TOC (rote Balken).



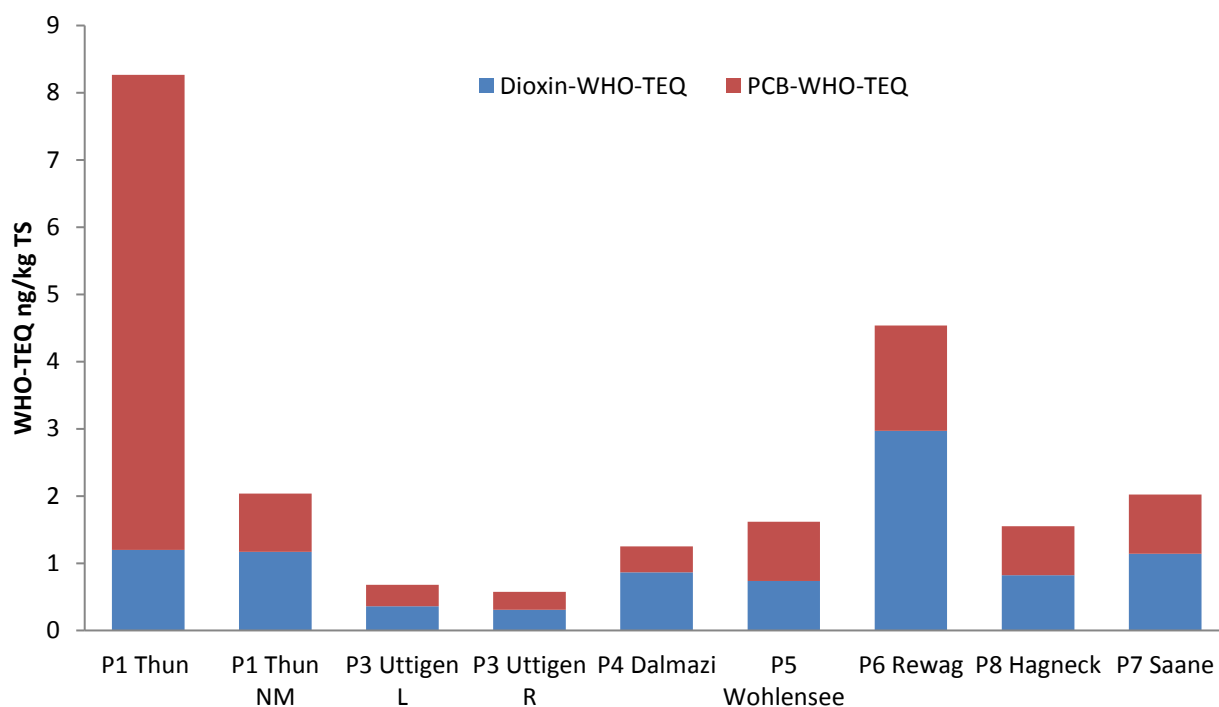
Die Gehalte der i-PCB in den untersuchten Sedimentproben liegen im Bereich von 1'200 bis 13'000 ng/kg TS. Diese PCB-Werte können als Hintergrundbelastung angesehen werden und deuten nicht auf eine spezifische PCB-Quelle hin. Die Gehalte liegen in Uttigen (P3) links und rechts mit 1200–1500 ng/kg TS ziemlich tief und steigen danach in Richtung Rewag (P6) via Wohlensee (P5) auf rund 11500 ng/kg TS an. Derselbe Trend ist sichtbar wenn die PCB-Gehalte berechnet auf den Totalen Organischen Kohlenstoff (TOC) angegeben werden. Die TOC-Gehalte sind in Tabelle 7 aufgeführt und liegen im Bereich von 1.1–4.4 %. Bei der zweiten Sedimentprobe in Thun wurde der TOC-Gehalt leider nicht bestimmt. Die Gehalte in der Saane (P7) und im Hagneckkanal (P8) liegen im Vergleich zu Rewag (P6) mit 6200 bzw. 3400 ng/kg TS etwas tiefer.

Tabelle 7: TOC-Gehalt in den Sedimentproben der Aare in % der Trockensubstanz (TS).

Probenbezeichnung:	TOC in %:	Probenbezeichnung:	TOC in %:
P1 Thun	4.4 ± 0.4	P5 Wohlensee Eymatt	2.4 ± 0.4
P1 Thun NM	nicht bestimmt	P6 Aare Rewag	3.1 ± 0.5
P3 Uttigen rechts	1.7 ± 0.2	P7 Saane SA51	2.6 ± 0.4
P3 Uttigen links	1.4 ± 0.4	P8 Aare Hagneck	3.1 ± 0.6
P4 Dalmazi	1.1 0.1		

In Abbildung 55 ist der Gesamt-WHO-TEQ (dl-PCB und Dioxine) der Sedimentproben dargestellt. Der hohe Summenwert bei P1 Thun von über 8 ng WHO-TEQ/kg TS wird hauptsächlich durch einen hohen dl-PCB-Anteil von 7.1 ng/kg TS verursacht. Dies entspricht einem Anteil von rund 86 % am Gesamt-WHO-TEQ. Die anderen Sedimentproben der Aare weisen hingegen einen deutlich geringeren dl-PCB-Anteil am Gesamt-WHO-TEQ auf, im Mittel nur $43 \% \pm 8.1$. Demzufolge wird der Gesamt-WHO-TEQ mit $57 \% \pm 8.1$ leicht von den Dioxinen dominiert. Die zusätzlich gezogene Sedimentprobe bei Thun (P1 Thun NM) entspricht mit einem Anteil von 57 % Dioxinen und 43 % dl-PCB am Gesamt-WHO-TEQ exakt dem mittleren Verteilungsmuster der restlichen Sedimentproben. Was zum hohen ersten Befund im Sediment bei Thun (P1) geführt hatte, konnte nicht eruiert werden. Möglich ist ein zufälliger Fehler bei der Probenahme, eine Inhomogenität im beprobten Material, eine Co-Elution von Störsubstanzen während der Gaschromatographie, eine Kontamination der Probe im Labor oder ähnliches.

Wird der erste Messwert bei Thun (P1) aus dem Datensatz entfernt, liegt der Mittelwert des Gesamt-WHO-TEQ bei 1.8 ng/kg TS. Der tiefste Wert wurde mit 0.58 ng/kg TS bei Uttigen (P3 rechts) und der höchste mit 4.5 ng/kg TS bei der Probenahmestelle P6 Rewag gefunden. Derselbe Trend wie bei den i-PCB ist auch als WHO-TEQ ausgedrückt ersichtlich, da die Werte ab Uttigen in Richtung Rewag wie bei den i-PCB kontinuierlich ansteigen. Trotzdem liegen die Werte in einem Bereich, der nicht als problematisch anzusehen ist. So wurden im Jahr 2008 in zehn Sedimentproben zwischen Uttigen und der Einmündung in den Bielersee dl-PCB-Gehalte im Bereich von 0.046 bis 0.64 ng WHO-TEQ/kg TS gemessen, was in etwa einem Gesamt-WHO-TEQ von ca. 0.1–1.5 ng/kg TS entspricht. Interessant an dieser älteren Messreihe ist jedoch ebenfalls die Tatsache, dass der höchste Wert auch bei P6 Rewag detektiert wurde. In den Sedimenten scheint sich also dieser Trend zu bestätigen, welcher jedoch mittels der PDMS-Passivsammler nicht klar ersichtlich war. Wie bereits weiter oben beschrieben, gilt es jedoch zu bedenken, dass die PCB-Gehalte in den Passivsammlern stark von der Fließgeschwindigkeit abhängen und die Werte bei P6 Rewag und P8 Hagneckkanal einiges höher liegen würden, wenn eine Korrektur der Fließgeschwindigkeit miteinbezogen würde (siehe Abbildung 50). Ebenfalls interessant ist die im Vergleich zu P6 Rewag geringere Konzentration an i-PCB sowie Gesamt-WHO-TEQ im Sediment der Saane (P7). Während die höchsten Passivsammlerwerte der i-PCB und des WHO-TEQ in der Saane (P7) detektiert wurden und sehr deutlich über den Werten der anderen Standorte lagen (Faktor 17 bzw. 10 höher), so lagen die Sedimentkonzentrationen in der Saane (P7) und im Hagneckkanal (P8) im Vergleich zu Rewag (P6) um 56 bzw. 66 % tiefer. Dies deutet darauf hin, dass keine Korrelation zwischen den Sedimentkonzentrationen und den Passivsammlerwerten besteht. Da die Passivsammler hauptsächlich die im Wasser gelösten PCB erfassen und sich die partikelgebundenen PCB mehrheitlich im Sediment niederschlagen, muss auch nicht zwingend eine Korrelation zwischen den beiden Phasen bestehen. Ebenfalls gilt es zu bedenken, dass Sedimente resuspendiert und über weite Distanzen verfrachtet werden können und im Gegensatz zu Passivsammlern nicht unbedingt die PCB-Kontamination des Probenahmestandortes widerspiegeln. Auch kann die PCB-Konzentration vom Alter des Sedimentes, seinem TOC-Gehalt und somit auch von seiner Fähigkeit PCB zu akkumulieren beeinflusst sein.

Abbildung 55: WHO-TEQ der Sedimentproben aus der Aare vom Oktober 2010 in ng/kg TS.

7.3 Fallstudie Saane

Untersuchungen an Fischen aus der Saane in der Nähe der Deponie La Pila haben gezeigt, dass die meisten Einzel- oder Poolproben stark erhöhte PCB-Gehalte aufwiesen. Die Werte überschritten die damals in der FIV zugelassene Höchstkonzentration von 8 pg WHO-TEQ/g FG zum Teil um über einen Faktor von 10. Detaillierte Angaben können dem Bericht «Polychlorierte Biphenyle (PCB) in Gewässern der Schweiz» entnommen werden (Schmid et al. 2010). Auch neuere Untersuchungen an Fischen gefangen zwischen Mai bis Juli 2010 und März bis April 2011 zeigen ein ähnliches Bild wie vorherige Messkampagnen. So überschritten alle 32 untersuchten Einzelproben verschiedener Fischarten unterhalb der Deponie La Pila bis zum Pérolles-See, die HK deutlich. Mehrere Einzelproben lagen sogar deutlich über dem bisherigen maximal detektierten PCB-Gehalt von 96 pg WHO-TEQ/g FG. Eine 696 Gramm schwere Forelle wies sogar eine Konzentration von 329 pg WHO-TEQ/g FG auf, war also über 41-mal über der damals zulässigen HK (www.fr.ch/pila/de/pub/aktuelles.cfm). Auch die im März und April 2011 in der Ägera und der Saane bis runter nach Freiburg gefangenen Fische wiesen teilweise deutlich erhöhte PCB-Gehalte auf. In der Ägera überschritten vor allem Fische, welche im Gebiet Bois du Dévin, also in unmittelbarer Nähe der Saane, gefangen wurden, die HK deutlich. Weiter flussaufwärts waren die Fische der Ägera nur geringfügig mit PCB belastet und die Gehalte lagen klar unter der HK. In der Saane bei Freiburg wiesen rund die Hälfte der untersuchten Fische Gehalte über der Höchstkonzentration (HK) auf, während der Rest knapp darunter lag (www.fr.ch/pila/de/pub/aktuelles.cfm). Es zeigt sich klar, dass mit zunehmender Distanz von der Punktquelle La Pila die PCB-Gehalte in den Fischen zurückgehen.

7.3.1 Resultate zu den PDMS-Passivsammlern der Saane

Für die Untersuchung mittels PDMS-Passivsammlern wurden drei Standorte ausgewählt: Einer direkt bei La Pila (P2), einer auf der rechten Flussseite unterhalb des Wasserkraftwerks Hauterive flussaufwärts der Deponie (P1) sowie einer ca. 800 m unterhalb von La Pila in der Flussmitte (P3), kurz vor der Einmündung der Argera (Gérine). An denselben Standorten wurden auch die Sedimentproben erhoben. Die Standorte sind in Abbildung 56 als rote Punkte gekennzeichnet. Weitere Details zu den Proben können der Tabelle 8 entnommen werden:

Tabelle 8: Details zu den Probenahmestandorten in der Nähe der Deponie La Pila im Kanton Freiburg.

Probenbezeichnung:	Landeskoordinaten:	Expositionszeit:
P1 oberhalb La Pila	576242 / 180032	4 Wochen
P2 La Pila	575926 / 180147	4 Wochen
P3 unterhalb La Pila	575985 / 180800	4 Wochen

Abbildung 56: Probenahmestellen der Sediment- und Passivsammlerproben rund um die Deponie La Pila.

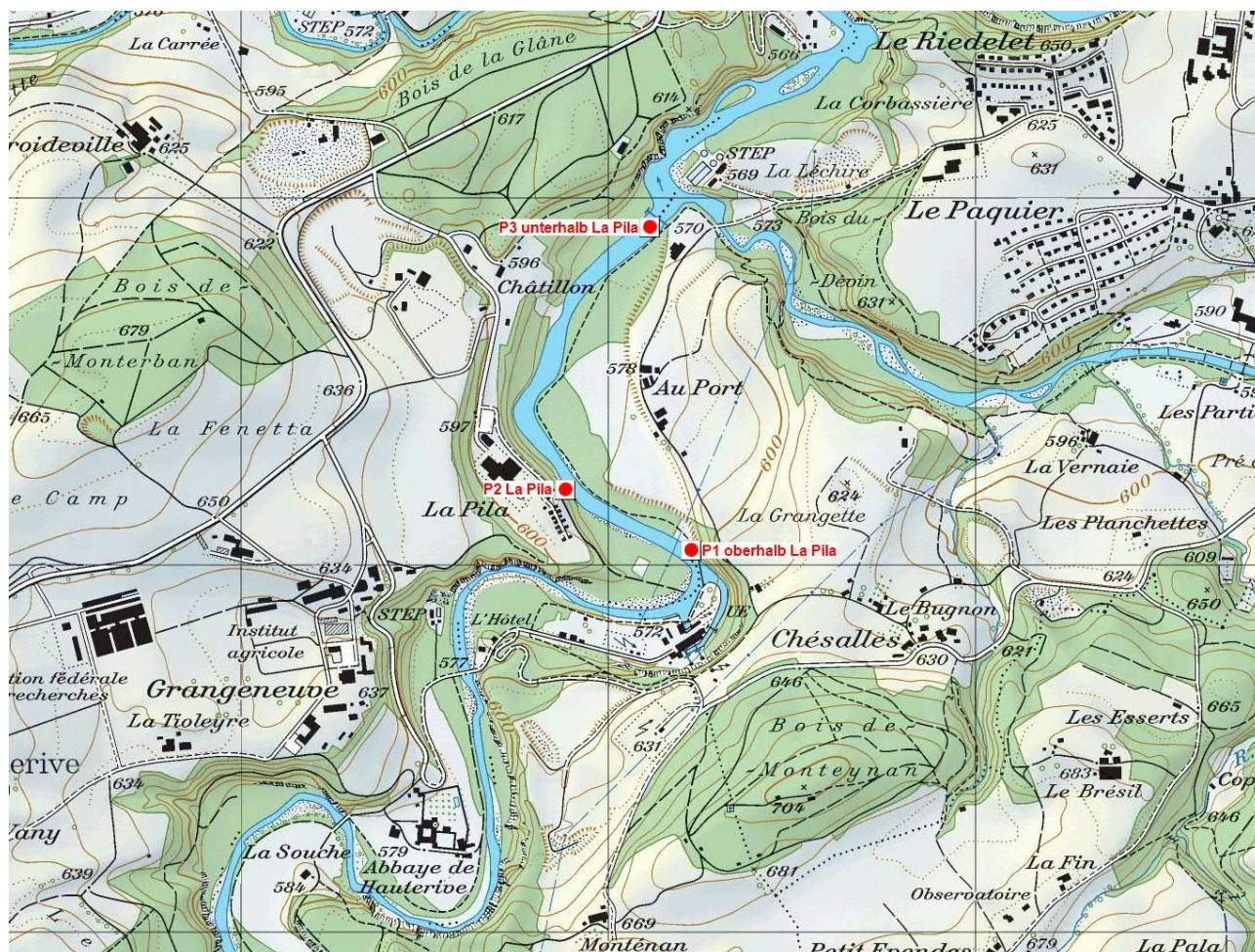
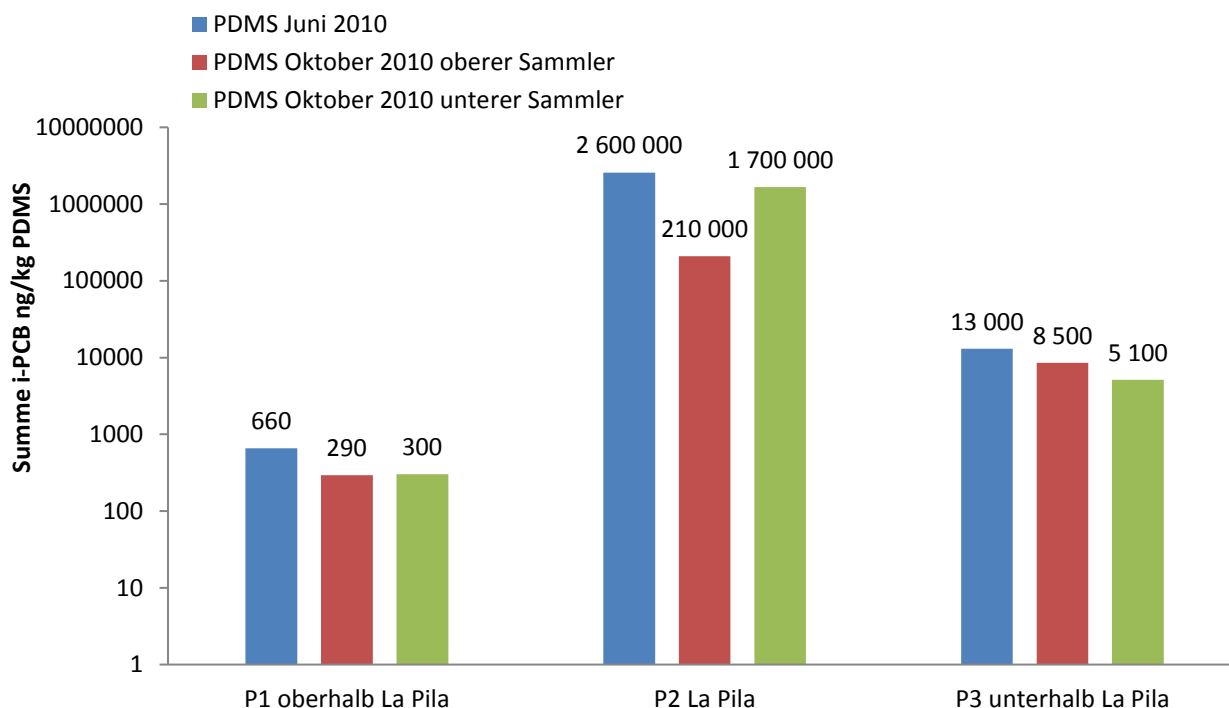


Abbildung 57: Resultate zu den PDMS-Passivsammlern vom Juni und Oktober 2010 jeweils nach vierwöchiger Exposition in der Saane in logarithmischer Skalierung. Dargestellt ist die Summe der sechs i-PCB in ng/kg PDMS.



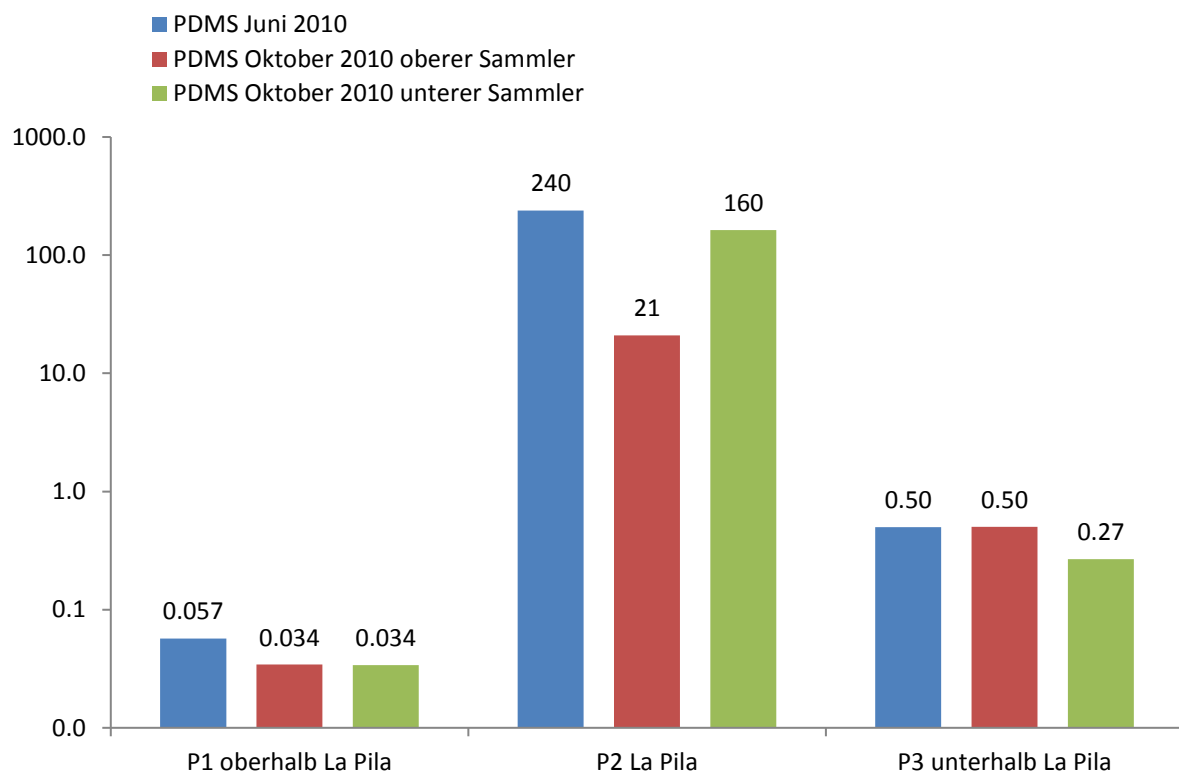
In Abbildung 57 sind die Resultate aus den zwei PDMS-Messkampagnen bei La Pila graphisch dargestellt. Die Werte von ca. 290–660 ng i-PCB/kg PDMS an der Probenahmestelle P1 oberhalb der Deponie La Pila sind relativ tief, das heisst in diesem Bereich der Saane liegt keine erhöhte PCB-Gewässerbelastung vor. Dies war bereits vor dem Aussetzen der Passivsammler vermutet worden, da P1 leicht oberhalb und auf der gegenüberliegenden Uferseite der Deponie La Pila liegt. Deshalb wurde diese Stelle auch als mögliche Referenzstelle mit geringer PCB-Belastung ins Auge gefasst. Anders sieht es bei P3 und P2 aus. Direkt bei der Deponie La Pila (P2) wurden die höchsten Werte von rund 210'000–2'600'000 ng i-PCB/kg PDMS gemessen, also maximal 2.6 mg/kg PDMS. Der 40 Gramm schwere Passivsammler hat also innerhalb des Monats Juni 2010 ungefähr 0.1 mg i-PCB gesammelt. An dieser Stelle (P2 La Pila) lag eine sehr starke Belastung des Gewässers mit PCB vor. Ebenfalls wurden hier bei der Beprobung des Sedimentes kleine Stücke von Kondensatorbestandteilen gefunden, was zeigt, dass PCB gefüllte Kondensatoren in direktem Kontakt mit dem Sediment und der Wasserphase standen und zu einer erhöhten PCB-Freisetzung in die Saane beitrugen. Die Probenahmestelle P3 ca. 800 Meter unterhalb von P2 zeigte mit rund 5100–13000 ng/kg PDMS immer noch eine hohe PCB-Gewässerbelastung an, verglichen mit P2 lagen die Werte um einen Faktor von rund 200–300 tiefer. Dies dürfte zum Teil auf eine starke Verdünnung durch die relativ hohe Abflussrate der Saane von ca. 80 m³/s, bei Betrieb des Wasserkraftwerkes in unmittelbarer Nähe der Deponie La Pila, zurückzuführen sein. Andererseits stand der Passivsammler bei P2 wahrscheinlich direkt beim Hot-Spot, d.h. dem am stärksten mit PCB kontaminierten Bereich, und somit konnte dieser Sammler auch deutlich mehr PCB aufnehmen.

Die Resultate vom Juni 2010 und Oktober 2010 zeigten denselben Trend in den PCB-Konzentrationen an, nämlich geringe Belastung bei P1, sehr hohe bei P2 und immer noch deutliche Belastung bei P3. Die Resultate stimmen sehr gut überein, wenn man bedenkt, dass die Aufnahme der PCB in den Passivsammler stark von der Fließgeschwindigkeit, der Temperatur und einem möglicherweise

gebildeten Biofilm auf der PDMS-Oberfläche abhängen. Eine höhere Temperatur und ein höherer Abfluss im Sommer führten zu einer erhöhten Diffusion der PCB in die Sammler und erklären so die leicht höheren PCB-Werte im Juni 2010. Zusätzlich ist bei höheren Wassertemperaturen auch mit einer besseren Löslichkeit der hydrophoben PCB in der Wasserphase zu rechnen, was sich in erhöhten PCB-Konzentrationen in den Passivsammlern widerspiegelte. Rechnet man mit dem Durchschnitt der oberen und unteren Sammler aus der Messung vom Oktober 2010 und vergleicht diese mit den Resultaten vom Juni 2010, so streuen die Werte um einen Faktor von 2.2 bei P1, 1.9 bei P2 und 2.7 bei P3. Diese Streuungen können unter den oben beschriebenen Umständen als gering bezeichnet werden. Auch gilt es zu bedenken, dass die hydrologischen Unterschiede von Sommer und Herbst in der Saane auch einen Einfluss auf das Lösen und Verfrachten von PCB aus der Deponie La Pila haben. Hinzu kommt, dass bei Unterbruch des Kraftwerkbetriebs die Saane um fast einen Meter abgesenkt wird und der Abfluss von 80 m³/s auf ca. 4 m³/s reduziert wird. Dieses zyklische Auf und Ab des Wasserspiegels trug zusätzlich dazu bei, dass PCB aus der Deponie ausgewaschen wurden.

Einzig der obere Sammler bei P2 La Pila vom Oktober 2010 war verglichen mit dem unteren Sammler um einen Faktor von 8 tiefer mit PCB belastet und verglichen mit dem Wert vom Juni 2010 sogar um den Faktor von 12. Diese Diskrepanz kann nicht abschliessend erklärt werden. Der untere Sammler könnte durch die unmittelbare Nähe zum kontaminierten Sediment und PCB-Hot-Spot deutlich mehr PCB aufgenommen haben, während der nur wenig weiter oben platzierte Sammler verdünnungsbedingt weniger PCB sammeln konnte. Wie dem auch sei, ändert dies nichts an der sehr hohen PCB-Belastung an der Stelle P2 La Pila. Auch in WHO-TEQ ausgedrückt sieht das Bild identisch aus. Dies wird in Abbildung 58 verdeutlicht.

Abbildung 58: Summe des WHO-TEQ in den PDMS-Passivsammlern vom Juni 2010 nach vierwöchiger Exposition in der Saane in ng/kg PDMS in logarithmischer Skalierung.

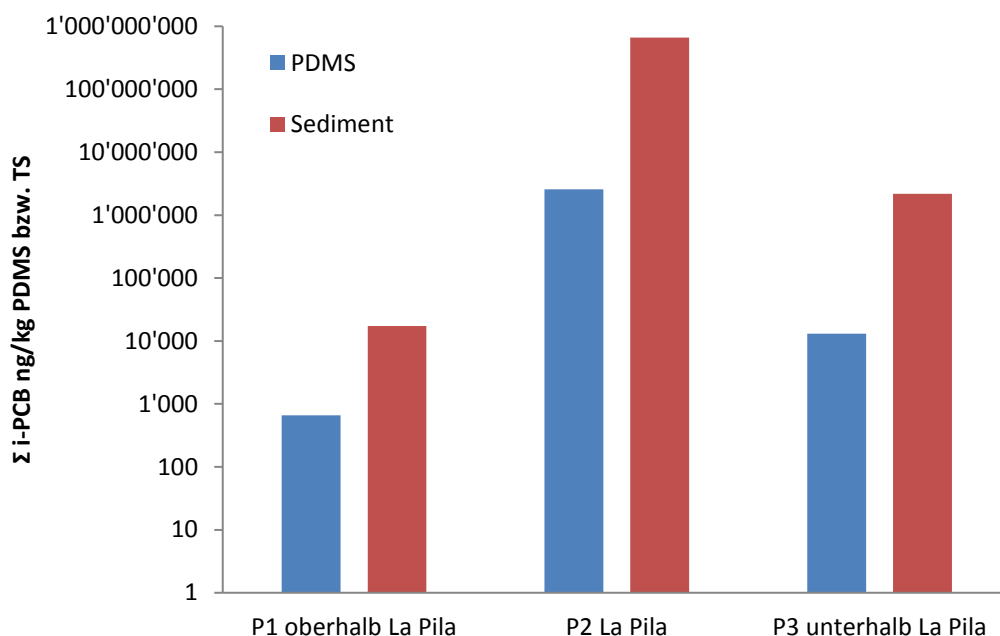


Der höchste Wert von 240 ng WHO-TEQ/kg PDMS gemessen im Juni 2010 bei P2 La Pila liegt rund 4200-mal über demjenigen bei P1 oberhalb von La Pila (0.057 ng/kg). Das Verhältnis der Summe der sechs i-PCB dieser zwei Probenahmestellen ist mit rund 3900 sehr ähnlich. Der Konzentrationsunterschied von P2 La Pila zu P3 unterhalb von La Pila beträgt im Falle der Summe der sechs i-PCB ca. einen Faktor von 200, während der Unterschied beim WHO-TEQ einen Faktor von beinahe 480 ausmacht. Diese Differenz könnte darauf zurückzuführen sein, dass dioxinähnliche PCB, welche für den WHO-TEQ verantwortlich sind, während ihres Transports in der Wasserphase stärker an Partikel (v.a. organischen Kohlenstoff) gebunden werden und deshalb an der Probenahmestelle P3 unterhalb von La Pila nicht mehr im gleichen Ausmass für die Aufnahme in den PDMS-Passivsammler zur Verfügung standen.

7.3.2 Resultate zu den Sedimentproben der Saane

Bei den Sedimentproben zeigte sich ein sehr ähnliches Bild wie bei den PDMS-Passivsammlern (siehe Abbildung 59). Die Sedimentkonzentration bei P1 oberhalb von La Pila von ca. 17'000 ng i-PCB/kg TS (17 µg/kg TS) ist als gering anzusehen. PCB-Sedimentkonzentrationen in Schweizer Fließgewässern liegen bei diffuser nicht spezifischer PCB-Belastung im Bereich von weniger als 1 bis ca. 20 µg i-PCB/kg TS. Sedimente mit Gehalten im Bereich von ungefähr 10 µg i-PCB/kg TS können als eher unbelastet eingestuft werden. Erst deutlich höhere PCB-Gehalte weisen auf eine spezifische PCB-Belastung hin. Eine gute Übersicht über die PCB-Belastung von Sedimenten in Schweizer Fließgewässern kann in Schmid *et al.* 2010 nachgeschlagen werden. Die PCB-Konzentration im Sediment bei P1 oberhalb von La Pila liegt somit im Bereich dessen, was als Hintergrundbelastung für Schweizer Fließgewässer betrachtet wird. Drastisch höhere PCB-Werte weisen jedoch die beprobten Sedimente von P2 bei La Pila und P3 unterhalb von La Pila auf. Das Sediment, welches beim Hot-Spot P2 La Pila genommen wurde, weist einen extrem hohen Wert von gerundeten 660 mg i-PCB/kg TS auf. Wird dieser Wert mit einem Faktor von fünf multipliziert, kann der ungefähre Totalgehalt an PCB im Sediment berechnet werden (Robertson und Hansen, 2001). Demzufolge läge dieser bei ca. 3.3 g PCB/kg TS (0.33 %!). Dieser extrem hohe PCB-Gehalt kann nur damit erklärt werden, dass an der Probenahmestelle P2, wie schon oben erwähnt, PCB-haltige Kondensatoren direkten Kontakt mit dem Sediment und der Wasserphase hatten. Diese Sedimentkontamination steht in guter Übereinstimmung mit dem an derselben Stelle im PDMS-Passivsammler detektierten PCB-Gehalt. Bei P3 unterhalb von La Pila beträgt der Gehalt im Sediment immer noch hohe 2.2 mg i-PCB/kg TS. Dieser hohe Wert liegt um über einen Faktor 13 höher als der bis dahin höchste in der Saane gemessene Sedimentwert beim Steg von Marly, in unmittelbarer Nähe von P3, von 167 µg i-PCB/kg TS (Schmid *et al.* 2010). Das Verhältnis der i-PCB-Sedimentkonzentration zum PDMS-Passivsammler liegt bei P1 oberhalb von La Pila bei 26, bei P2 La Pila bei 258 und bei P3 unterhalb von La Pila bei 168. Dies zeigt einerseits, dass Flusssedimente Senken für die hydrophoben PCB darstellen und andererseits, dass auch die geringe Wasserlöslichkeit dieser Schadstoffe nicht zu einem proportionalen Anstieg der PCB-Konzentration in der Wasserphase und somit im PDMS-Passivsammler führen.

Abbildung 59: Summe der sechs i-PCB in den PDMS-Passivsammlern und Sedimentproben in der Nähe der Deponie La Pila vom Juni/Juli 2010 in ng/kg PDMS bzw. TS in logarithmischer Skalierung.



Die WHO-TEQ-Werte der drei Sedimentproben liegen bei gerundeten 1.5 ng/kg bei P1 oberhalb von La Pila, 170 ng/kg bei P3 unterhalb von La Pila und 57000 ng/kg bei P2 La Pila. Auch die WHO-TEQ bestätigen eine extrem hohe Kontamination mit dioxinähnlichen PCB bei P2 La Pila und eine hohe Kontamination bei P3 unterhalb von La Pila. Das Verhältnis des WHO-TEQ im Sediment zum PDMS-Passivsammler ist sehr ähnlich wie dasjenige der i-PCB im Sediment zum PDMS-Passivsammler, nämlich 26 bei P1 oberhalb von La Pila, 240 bei P2 La Pila und 340 bei P3 unterhalb von La Pila.

Schlussfolgernd kann gesagt werden, dass die PCB-Daten der PDMS-Passivsammler gut mit denjenigen der Sedimentproben im Bereich der Deponie La Pila übereinstimmen und denselben Trend widerspiegeln. Die Resultate der zwei Messreihen mit Passivsammlern im Juni und Oktober 2010 stimmen sehr gut überein.

7.4 Fallstudie Birs

Untersuchungen an Fischen aus der Birs, zwischen Reconvieler und Münchenstein, aus den Jahren 2008 und 2009 zeigten, dass v.a. Fische unterhalb des Stauwehrs von Choindéz stark mit PCB belastet waren. Die Gehalte in Einzel- und Poolproben überschritten die damals zulässige HK von 8 pg WHO-TEQ/g FG bis um einen Faktor von sieben. Im Bereich von Choindéz bis nach Courrendlin lagen die dl-PCB-Gehalte in einem Bereich von ca. 8 bis 40 pg WHO-TEQ/g FG. Hoch belastete Fische wurden jedoch nicht nur unmittelbar unterhalb von Choindéz, sondern vereinzelt auch flussabwärts bis nach Münchenstein gefunden. Oberhalb von Choindéz lagen die PCB-Gehalte der untersuchten Proben unterhalb der HK oder mit rund 11 pg WHO-TEQ/g FG nur geringfügig darüber. Der dl-PCB-Anteil am Gesamt-WHO-TEQ lag im Mittel bei 93 % (Schmid et al. 2010). Fische aus

Seitenarmen der Birs, aus dem Quellgebiet (Sorne und Scheulte), waren mit 2.5 bzw. 1.6 pg WHO-TEQ/g FG sehr gering belastet.

7.4.1 Resultate zu den PDMS-Passivsammlern der Birs

Für eine erste Suche nach einer möglichen PCB-Punktquelle im Einzugsgebiet der Birs zwischen Reconvilier und Münchenstein wurden auf einer Länge von ca. 60 Flusskilometern an 13 Standorten in der Birs sowie je einem Standort in der Lützel und Lüssel (Referenzstellen) PDMS-Passivsammler ausgesetzt. Die erste Messkampagne fand im Juni 2010 statt. Die genauen Probenahmestandorte und weitere Details hierzu können der Tabelle 9 sowie den Abbildungen 60 und 61 entnommen werden. Gleichzeitig wurden an den 15 Standorten auch Sedimentproben erhoben.

Tabelle 9: Details zu den Probenahmestandorten in der Birs zwischen Reconvilier und Münchenstein (Juni 2010).

Probenbezeichnung:	Landeskoordinaten:	Fliessgeschwindigkeit [cm/s]:	Temperatur [°C]:	Expositionszeit:
P1 Trame / Reconvilier	584840 / 231820	50	12.8	4 Wochen
P2 Malleray	586892 / 231988	64	11.7	4 Wochen
P3 vor Moutier	594087 / 235084	49	12.1	4 Wochen
P4 nach Moutier	595715 / 237388	54	12.9	4 Wochen
P5 Roches	596330 / 239717	69	14.2	4 Wochen
P6 vor Choindez	596358 / 240437	49	15.2	4 Wochen
P7 Choindez/Rohrlager	595828 / 240639	47	15.2	4 Wochen
P8 Casino Courrendlin	594937 / 243722	72	15.3	4 Wochen
P9 Pont de Courroux	594816 / 245666	54	15.0	4 Wochen
P10 Riedes-Dessus	597962 / 249324	52	13.2	4 Wochen
P11 Lützel	602957 / 251709	49	13.8	4 Wochen
P12 Zwingen	606098 / 253525	50	15.0	4 Wochen
P13 Lüssel	606957 / 253162	45	15.0	4 Wochen
P14 Dornach	612665 / 258936	55	17.2	4 Wochen
P15 Münchenstein	613635 / 263129	62	17.2	4 Wochen

Abbildung 60: Sediment- und Passivsammler-Probenahmestellen an der Birs vom Juni 2010
(Teil 1, P1 bis P10).

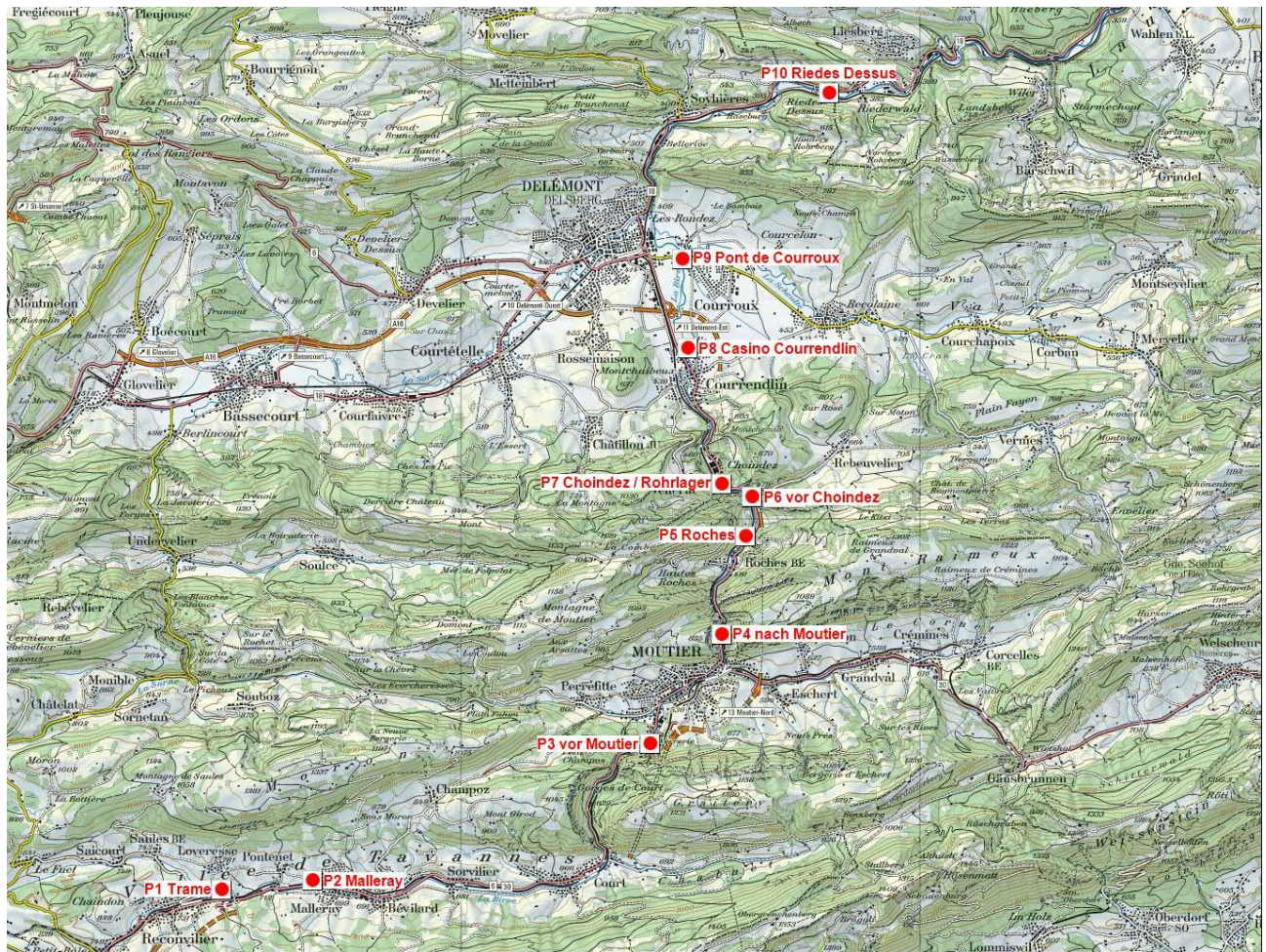


Abbildung 61: Sediment- und Passivsammler-Probenahmestellen an der Birs vom Juni 2010
(Teil 2, P10 bis P15).

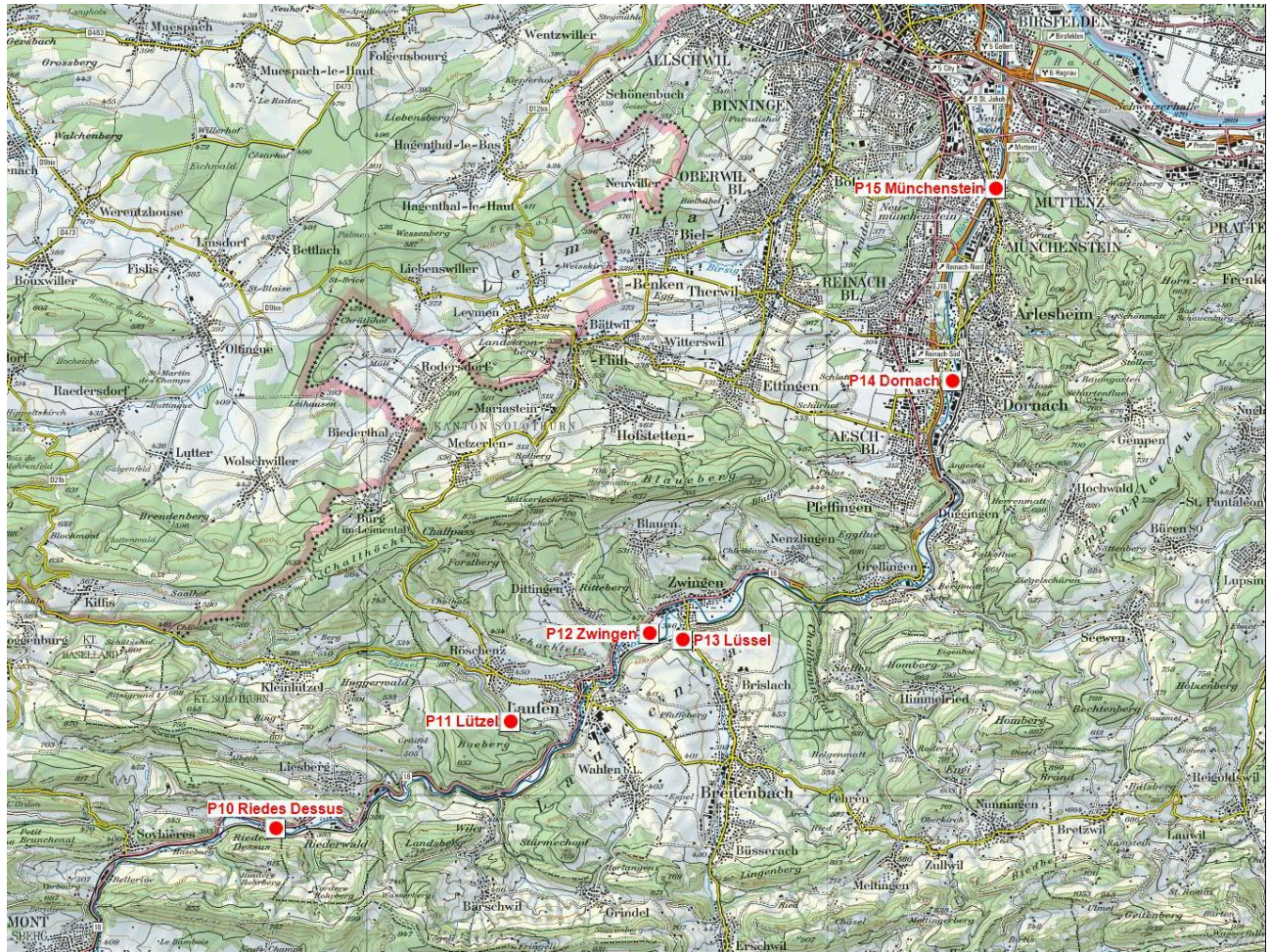


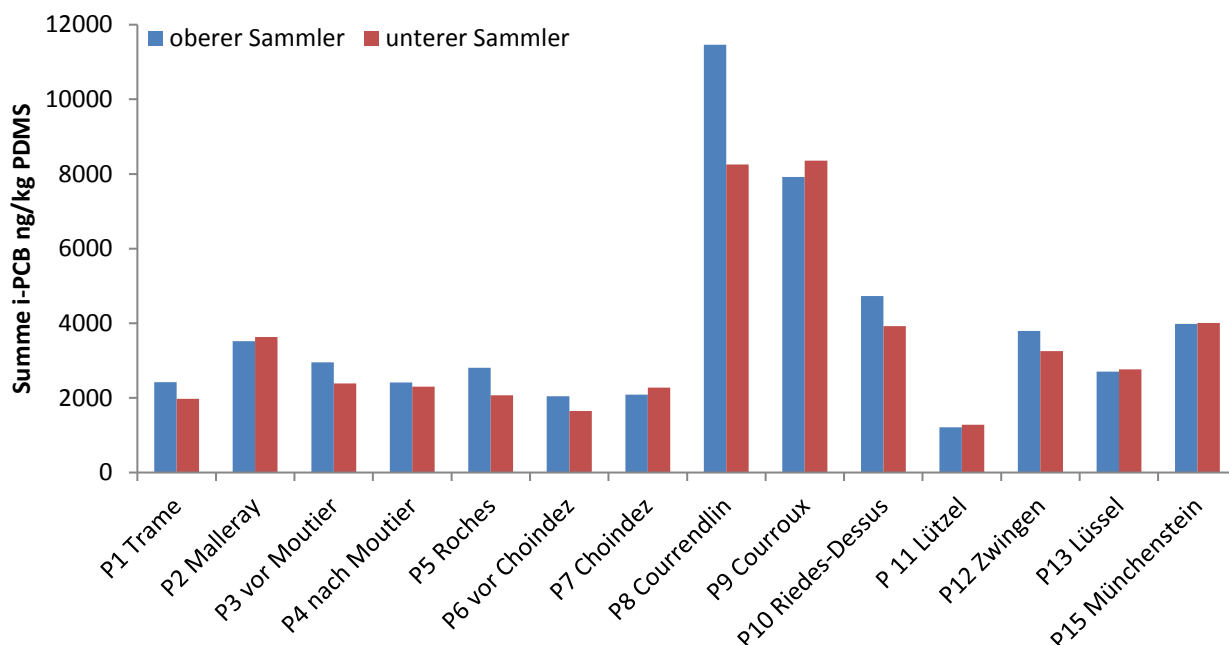
Abbildung 62 widerspiegelt die Resultate der ersten Kampagne mit PDMS-Passivsammlern in der Birs vom Juni/Juli 2010. Die Sammler wurden während vier Wochen in der Birs exponiert. Wöchentlich wurden die Standorte kontrolliert. Bis auf den Sammler bei Dornach (P 14) konnten alle Sammler nach den vier Wochen problemlos eingesammelt werden. Die Probenahmestelle bei Dornach ist ein beliebtes Wochenend-Ausflugsziel für Spaziergänger, Schwimmer und Grilleure. Nach einer Woche konnte der Sammler in einem Gebüsch am Ufer gefunden werden. Trotz erneutem Positionieren im Fluss war er nach einer weiteren Woche endgültig nicht mehr auffindbar. Dies zeigt, dass unbeliebte, unauffällige Plätze für das Ausbringen der Passivsammler stark von Personen frequentierten Orten vorzuziehen sind. Während der ersten Kampagne herrschte relativ konstantes und schönes Wetter ohne grössere Regenereignisse. Der mittlere Abfluss lag im Juni bei Moutier La Charrue bei 2.72 m³/s (Max. 11.1) und im Juli bei 1.40 m³/s (Max. 7.52), sowie in Soyhières Bois du Treuil bei 9.84 m³/s (Max. 41.5) bzw. 4.56 m³/s (Max. 18.5). In Münchenstein wurden zur gleichen Zeit Monatsmittel von 14.2 (Max. 57.7) bzw. 5.91 m³/s (Max. 24.6) gemessen (www.hydrodaten.admin.ch).

Gut ersichtlich ist aus der Abbildung 62, wie die Summe der i-PCB nach Choindex deutlich ansteigt. Lagen die Konzentrationen zwischen P1 Tarme und P7 Choindex / Rohrlager zwischen rund 1700 und 3600 ng/kg PDMS, so stiegen die Werte beim Casino Courrendlin (P8) auf rund 11'500 ng/kg an (oberer Sammler). Die i-PCB-Gehalte in Courroux (P9) lagen mit 8400 ng/kg nur leicht tiefer, sanken weiter flussabwärts aber kontinuierlich ab und pendelten sich nach Riedes-Dessus (P10) bis nach Münchenstein (P15) auf einem Niveau von ca. 3000–4000 ng/kg ein. Die Nebenflüsse Lützel (P11) und Lüssel (P13) waren mit rund 1300 und 2800 ng/kg nicht übermässig stark mit PCB belastet. Vor

allein in der Lützel kann von einer PCB-Hintergrundbelastung gesprochen werden. Dies wurde bei der Auswahl dieses Standortes bereits vermutet.

Im Mittel lagen die i-PCB-Konzentration in den Passivsammlern zwischen P1 Trame (Nebenfluss der Birs) und P7 Choindez, basierend auf dem Mittelwert jedes Standortes (Mittelwert oberer und unterer Sammler), bei 2500 ng/kg PDMS. In Courrendlin (P8) und Courroux (P9) lagen die Mittelwerte bei 9900 bzw. 8100 ng/kg und somit fast um einen Faktor von vier höher. Interessant ist, dass dieser Konzentrationstrend der PCB demjenigen in den Fischen ziemlich genau entspricht. In den Fischen wurden die höchsten Konzentrationen ebenfalls unterhalb von Choindez festgestellt. Zur Kontrolle dieser Daten wurden beim Einholen der ersten Serie von Passivsammlern neue Sammler ausgebracht und für vier Wochen exponiert. Die Analyse des oberen und unteren Passivsammlers je Standort zeigte, dass nur geringfügige Unterschiede in den PCB-Gehalten zu finden waren. Die mittlere Abweichung zwischen den Resultaten der zwei Sammler betrug rund 12 % (12.2 ± 9.2). Die Spannweite der Abweichung lag zwischen geringen 0.79 % (P15) und 28 % (P8). An acht der 14 Standorte waren die Gehalte im unteren Sammler leicht geringer als im oberen Sammler und an sechs Standorten war es umgekehrt. Ob die Differenzen auf unterschiedliche Strömungsverhältnisse zwischen dem oberen und unteren Sammler zurückzuführen sind, ist schwer zu sagen, zumal die analytische Messunsicherheit für die Bestimmung von PCB in Umweltproben im Bereich von 10 bis 20 % liegt und somit etwa der gefunden Differenz zwischen dem oberen und unteren Sammler entspricht.

Abbildung 62: Resultate zu den PDMS-Passivsammlern vom Juni/Juli 2010 nach vierwöchiger Exposition in der Birs zwischen Trame und Münchenstein. Dargestellt ist die Summe der sechs i-PCB in ng/kg PDMS.



In Abbildung 63 sind die Mittelwerte sowie die Spannweite der zwei Messwerte dargestellt. Es handelt sich jedoch nur um die Probenahmestellen an der Birs und in der Trame. Die ebenfalls untersuchten Nebenflüsse Lützel und Lüssel wurden in die Darstellung nicht miteinbezogen, da sie nur geringfügig mit PCB belastet waren. Wird die i-PCB-Konzentration der Passivsammler gegen die Fließdistanz aufgetragen, ist der drastische Anstieg nach Choindez (P7) sowie das rasche Abklingen nach Courrendlin (P8) noch deutlicher sichtbar (siehe Abbildung 64). Der Haupteintrag der PCB erfolgte somit ungefähr bei km 21, im Bereich von Choindez, und klingt innerhalb der nächsten 10 km verdünnungsbedingt relativ rasch wieder ab. Dieser Befund steht in guter Übereinstimmung mit den PCB-Konzentrationen in den Fischen aus dem Bereich um Choindez.

Abbildung 63: Summe der i-PCB in den Passivsammlern vom Juni/Juli 2010 nach vierwöchiger Exposition in der Birs zwischen Trame und Münchenstein. Dargestellt sind der Mittelwert sowie die Spannweite der beiden Messwerte.

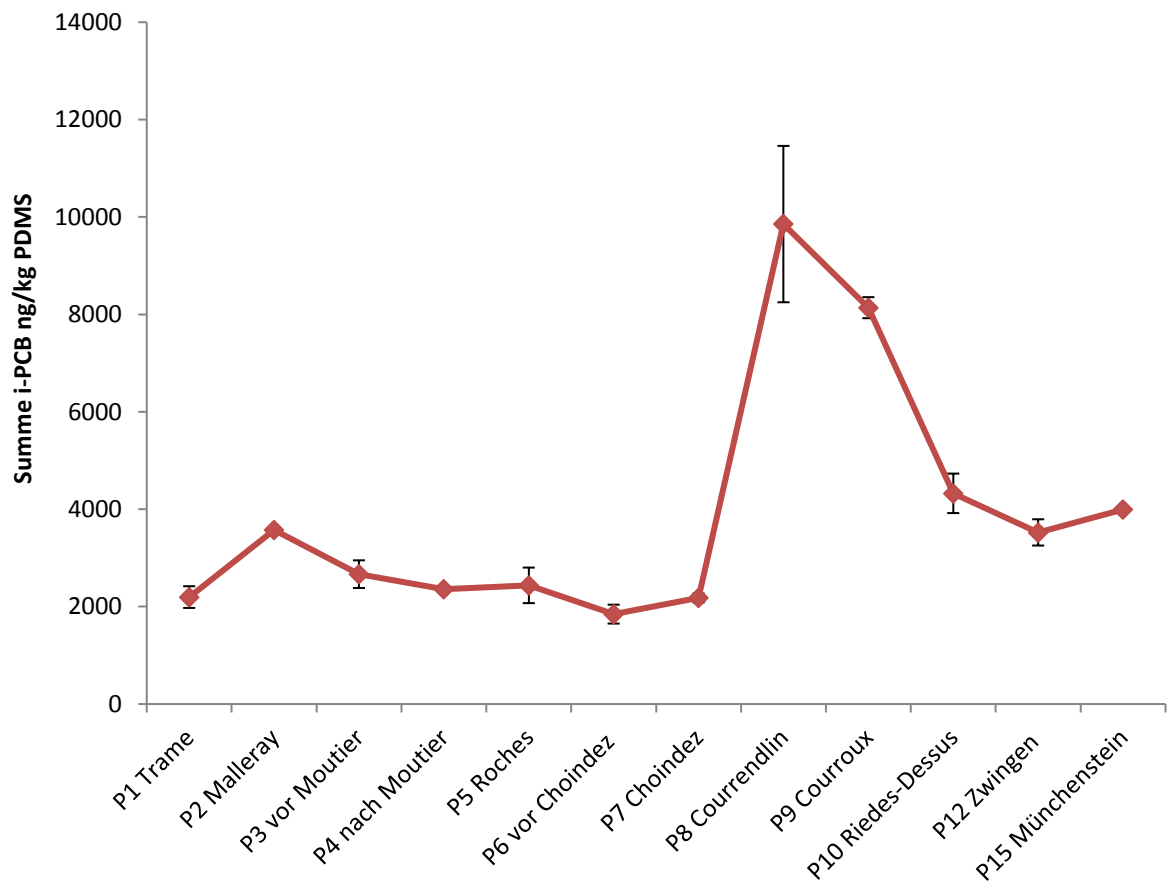
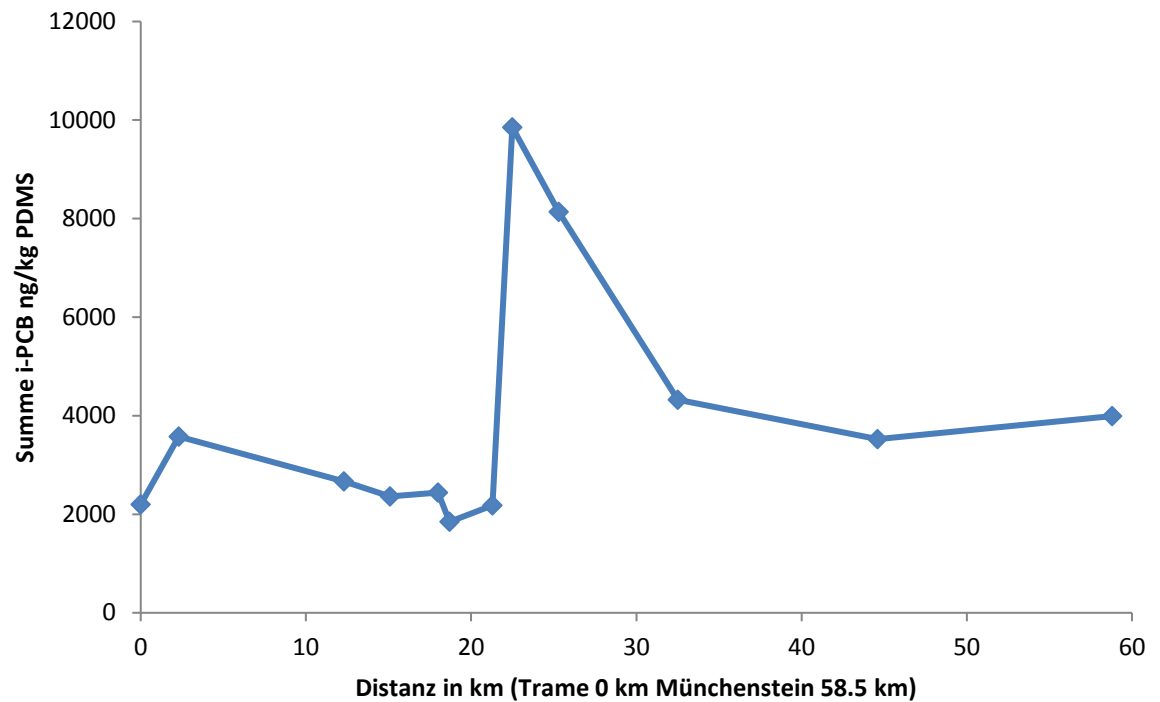
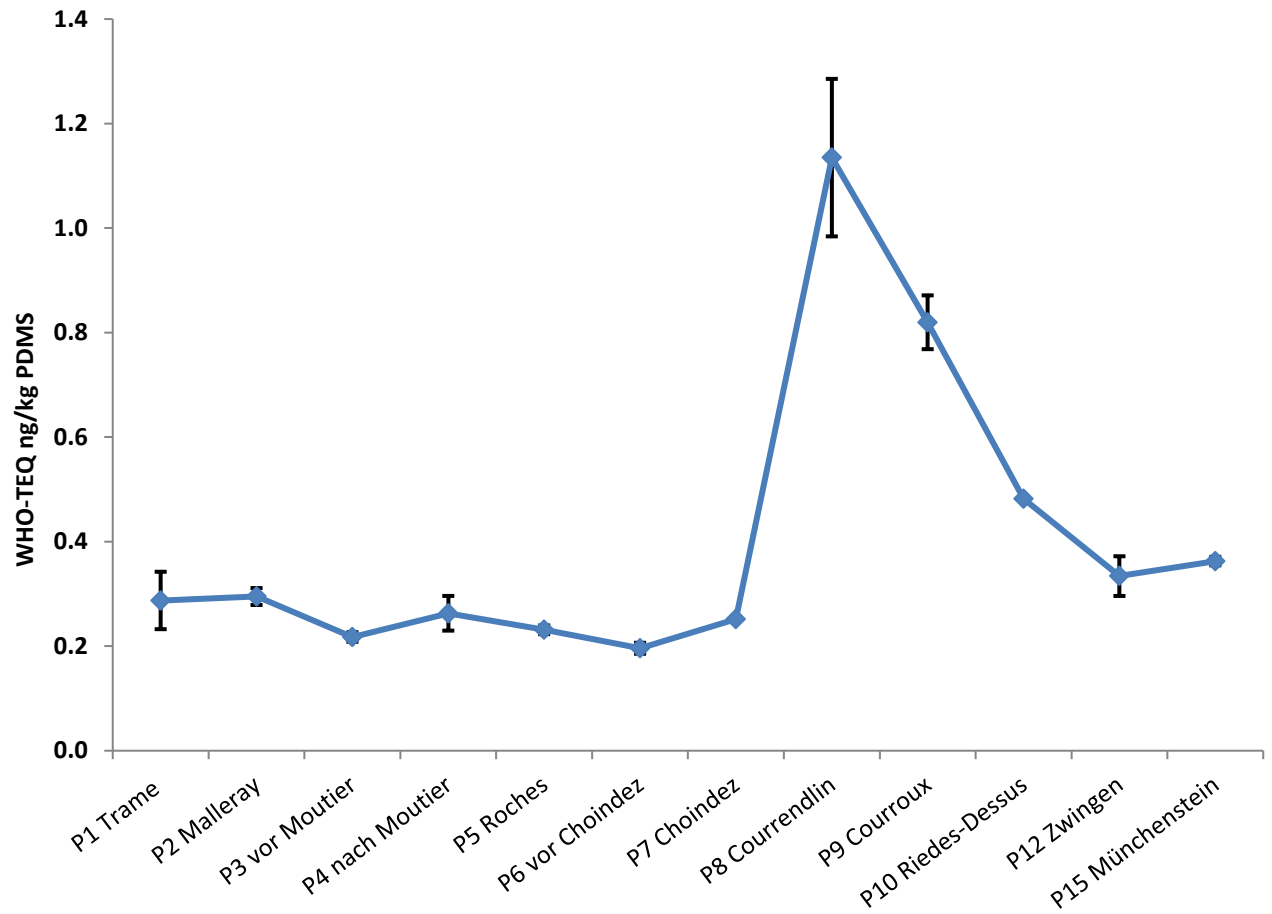


Abbildung 64: Summe der i-PCB in den Passivsammlern zwischen Trame und Münchenstein aufgetragen gegenüber dem Flussverlauf in km.



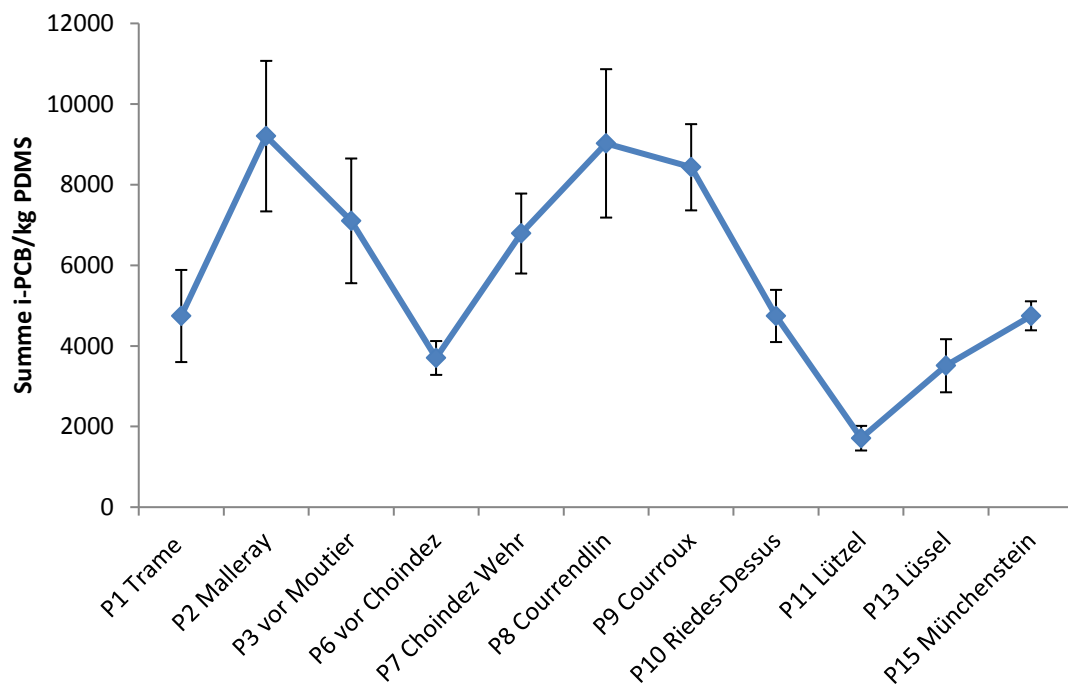
Dasselbe Bild wie für die Summe der i-PCB ist auch bei den dl-PCB und dem daraus berechneten PCB-WHO-TEQ sichtbar, wie aus der Abbildung 65 hervorgeht.

Abbildung 65: WHO-TEQ in den PDMS-Passivsammlern zwischen Trame P1 und Münchenstein P15. Die Nebenflüsse Lützel (P11) und Lüssel (P13) sind nicht dargestellt, ebenfalls nicht abgebildet ist die nicht auffindbare Probe bei Dornach (P14).



Die zweite Messkampagne wurde direkt an die erste angeschlossen und dauerte vom 6. Juli bis am 19. August (6.5 Wochen). Die Wetterbedingungen unterschieden sich von der ersten Messkampagne, insbesondere durch ein Hochwasserereignis am 15. August. Der mittlere Abfluss lag im Juli bei Moutier La Charrue bei 1.4 m³/s (Max. 7.52) und im August bei 3.58 m³/s (Max. 39.2), sowie in Soyhières Bois du Treuil 4.56 m³/s (Max. 18.5) bzw. 13.4 m³/s (Max. 137). In Münchenstein wurden zur gleichen Zeit Monatsmittel von 5.91 m³/s (Max. 24.6) bzw. 17.5 m³/s (Max. 160) gemessen (www.hydrodaten.admin.ch). Das Hochwasser vom 15. August führte wahrscheinlich auch dazu, dass von den 15 ausgesetzten Passivsammlern nur noch 11 wiedergefunden werden konnten. Zwei Sammler waren von Kies und Geröll im Flussbett völlig eingegraben und konnten nur nach intensivem Suchen wiedergefunden und ausgegraben werden; vier Sammler waren unauffindbar.

Abbildung 66: Summe der i-PCB in den Passivsammlern vom Juli/August 2010 nach 6.5-wöchiger Exposition in der Birs zwischen Trame und Münchenstein. Dargestellt sind der Mittelwert sowie die Spannweite der beiden Messwerte.



Wie aus der Abbildung 66 ersichtlich ist, unterscheidet sich der Trend in den Sammlern vom Juli/August 2010 deutlich vom Juni/Juli 2010. Die Daten schwanken relativ stark und bereits bei P2 Malleray ist der maximale Wert für die Summe der i-PCB-Wert von 9200 ng/kg nachweisbar. Danach sinken die Werte wieder und steigen unterhalb des Wehrs von Choindez (P7) erneut an. In Courrendlin (P8) wird der zweithöchste Wert der Messserie mit ca. 9000 ng/kg gemessen. Das Bild ab Choindez (P7) entspricht eher demjenigen aus der ersten Messkampagne. Es muss hier noch erwähnt werden, dass der Probenahmestandort P7 in Abbildung 61 nicht mit demjenigen der ersten Messserie übereinstimmt. Der Passivsammler im Kanal von Choindez auf Höhe des Rohrlagers konnte nicht mehr aufgefunden werden. Glücklicherweise war ein zusätzlicher Sammler unterhalb des Wehrs von Choindez platziert worden. Dieser wurde deshalb als P7 Choindez Wehr bezeichnet. Der nicht sehr eindeutige Trend in den Daten der i-PCB der Messkampagne vom Juli/August 2010 dürfte möglicherweise darauf zurückzuführen sein, dass durch Regenereignisse in dieser Periode, an den Probenahmestandorten bei Malleray (P2) und vor Moutier (P3) vermehrt relativ gut wasserlösliches PCB 28 in die Birs eingetragen wurde. Dies führte zu einem starken Anstieg in der Summe der i-PCB an diesen Standorten und zu einem Verschleiern des vormals deutlich erkennbaren Trends. Die i-PCB-Muster sind in Abbildung 67 dargestellt. Der hohe Anteil des i-PCB 28 ist in den Sammlern der Standorte P2 und P3 ist deutlich erkennbar. Wird die Summe der i-PCB ohne PCB 28 berechnet und graphisch dargestellt, ist ein deutlicherer Trend, entsprechend demjenigen der ersten Messkampagne, erkennbar. In Abbildung 68 ist dies dargestellt, gemeinsam mit dem WHO-TEQ, aber ohne die Werte der Nebenflüsse Lützel (P11) und Lüssel (P13).

Abbildung 67: i-PCB-Muster in den Passivsammlern vom Juli/August 2010 nach 6.5-wöchiger Exposition in der Birs zwischen Trame und Münchenstein.

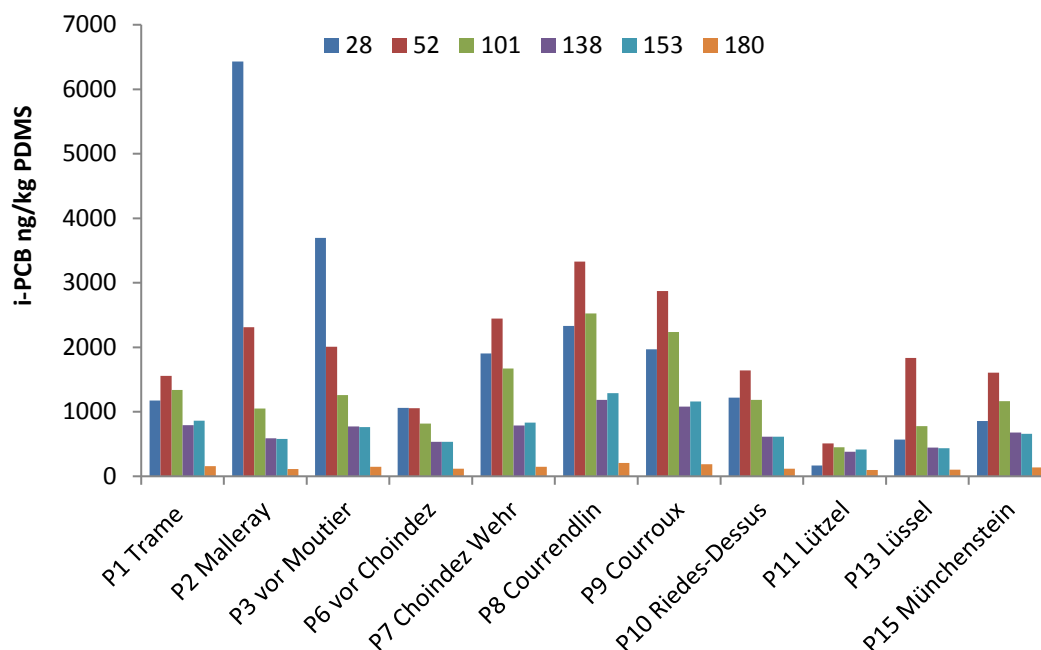
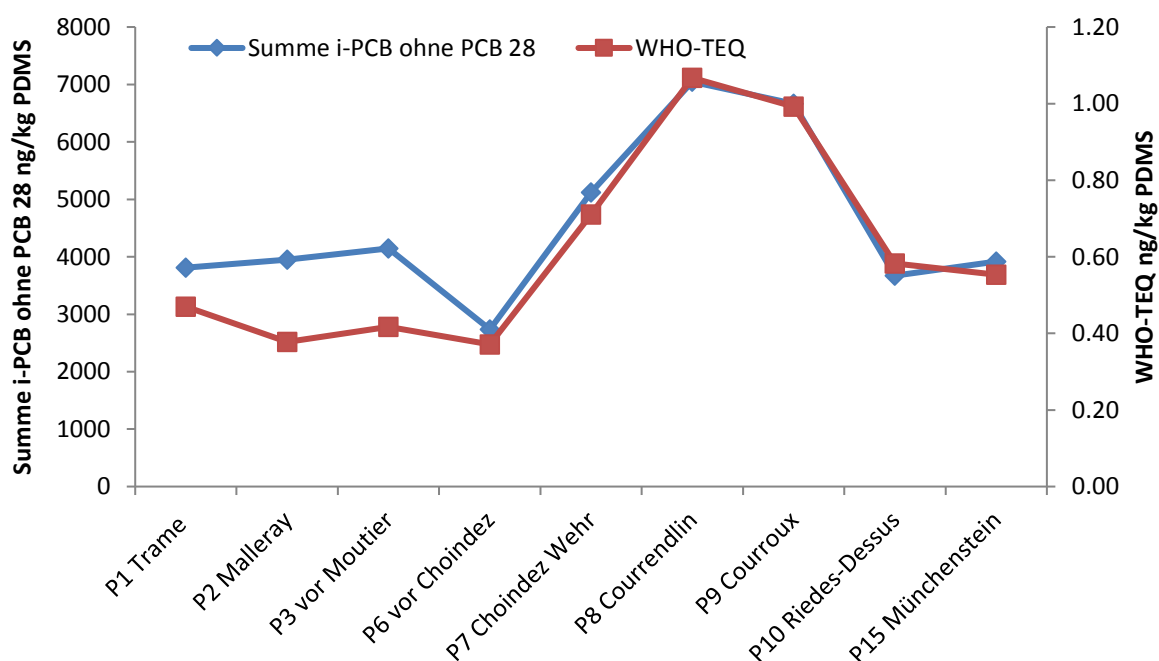


Abbildung 68: Summe der i-PCB (ohne PCB 28) bzw. WHO-TEQ in den Passivsammlern vom Juli/August 2010 in ng/kg PDMS.



Die Summe der i-PCB (ohne PCB 28) liegt bei P1 Trame bei ca. 3800 ng/kg PDMS und steigt danach leicht an bis auf 4000 ng/kg vor Moutier (P3). Kurz vor Choindéz (P6) liegt der Werte mit ca. 2700 ng/kg etwas tiefer und steigt danach deutlich an bis zum Maximum von 7000 ng/kg bei Courrendlin (P8), anschliessend sinken die Werte erneut und erreichen bei Münchenstein wiederum Kon-

zentrationen um 3900 ng/kg. Der WHO-TEQ, in dessen Berechnung PCB 28 nicht eingeht (siehe Tabelle 1), zeigt einen relativ ähnlichen Verlauf (Abbildung 68), auch wenn die Werte zu Beginn zwischen P1 Trame und P3 vor Moutier im Vergleich zu den i-PCB eher einen leicht sinkenden Trend aufweisen. Die Werte betragen zwischen P1 und P6 0.47 bis 0.37 ng WHO-TEQ/kg, steigen danach aber deutlich bis auf ca. 1.1 ng WHO-TEQ/kg in Courrendlin (P8) an. Ab dem Probenahmestandort P6 (vor Choindez) verlaufen der WHO-TEQ-Wert und die Summe der i-PCB (ohne PCB 28) nahezu parallel. Wie die zweite Messkampagne zeigt, können starke Regenereignisse an gewissen Probenahmestandorten zu einem erhöhten Eintrag gewisser PCB führen, wodurch unter Umständen PCB-Punktquellen nicht mehr erkennbar sind. Ob die Einträge von diffusen oder kleineren Punktquellen stammen, lässt sich nicht feststellen. Das Betrachten der i-PCB-Muster sowie der zusätzlich gemessenen dl-PCB-Kongenere hilft jedoch, solche störenden Einflüsse zu eliminieren und Hinweise auf eine PCB-Punktquelle zu erhalten.

7.4.2 Resultate zu den Sedimentproben der Birs

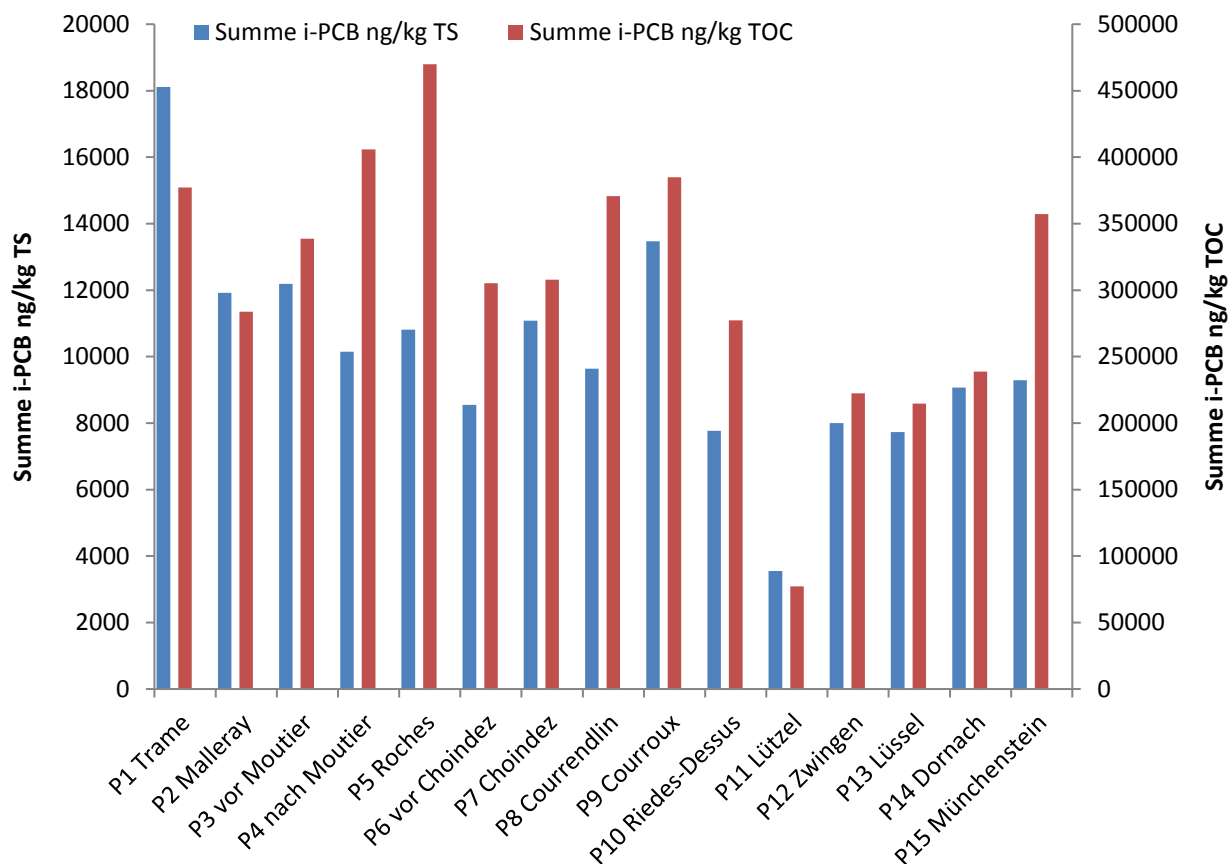
Im Juni 2010 wurden während des Aussetzens der Passivsammler an allen 15 Standorten auch Sedimentproben erhoben und auf den Gehalt an PCB und Dioxinen untersucht. Die Resultate sind in Abbildung 69 dargestellt. Die TOC-Gehalte der Sedimentproben sind in Tabelle 10 aufgelistet. Sie liegen in einem Bereich von 2.3 bis 4.8 %, mit einem mittleren Gehalt von 3.4 % bezogen auf die Trockensubstanz (TS).

Tabelle 10: TOC-Gehalt in den Sedimentproben der Birs in % der Trockensubstanz (TS).

Probenbezeichnung:	TOC in %:	Probenbezeichnung:	TOC in %:
P1 Trame	4.8 ± 0.3	P9 Pont de Courroux	3.5 ± 0.3
P2 Malleray	4.2 ± 0.4	P10 Riedes-Dessus	2.8 ± 0.3
P3 vor Moutier	3.6 ± 0.5	P11 Lützel	4.6 ± 0.2
P4 nach Moutier	2.5 ± 0.2	P12 Zwingen	3.6 ± 0.2
P5 Roches	2.3 ± 0.2	P13 Lüssel	3.6 ± 0.1
P6 vor Choindez	2.8 ± 0.3	P14 Dornach	3.8 ± 0.3
P7 Choindez Rohrlager	3.6 ± 0.4	P15 Münchenstein	2.6 ± 0.1
P8 Casino Courrendlin	2.6 ± 0.2		

Die Summenkonzentrationen der i-PCB liegen in den Birssedimenten vom Juni 2010 in einem Bereich von 3500 (P11 Lützel) bis ca. 18'000 ng/kg TS (P1 Trame). Im Mittel sind die Sedimente der Birs zwischen P1 Trame und P15 Münchenstein mit rund 10'000 ng/kg TS belastet. Der Wert in der Lützel ist sehr tief, aber auch der höchste i-PCB-Summenwert, welcher in der Trame bei Reconvilier gemessen wurde, kann als Hintergrundbelastung angesehen werden. Wie die Abbildung 69 zeigt, ist weder auf die TS noch auf den TOC-Gehalt bezogen ein Trend in der Summenkonzentration der i-PCB ersichtlich. Es kann einzig geschlossen werden, dass die Lützel deutlich geringer mit PCB belastet ist als die Birs. Ein klares Indiz für eine PCB-Punktquelle kann anhand der i-PCB-Sedimentanalysen nicht erkannt werden. Dieses Erkenntnis steht in klarem Gegensatz zu den Resultaten der PDMS-Passivsammler, bei welchen ein deutlicher PCB-Konzentrationsanstieg nach Choindez auf eine Punktquelle in dieser Gegend hindeutet.

Abbildung 69: Summe der i-PCB in den Sedimentproben der Birs vom Juni 2010 in ng/kg TS bzw. ng/kg TOC.



Eine etwas klarere Aussage als über die i-PCB-Konzentration lässt sich anhand der dl-PCB und des PCB-WHO-TEQ machen. In Abbildung 70 wird dies verdeutlicht. Bis auf den Wert aus der Trame liegt der PCB-WHO-TEQ vor Choindez zwischen 0.9 (P5 Roches) und 1.2 ng WHO-TEQ/kg TS (P2 Malleray). Ab P7 Choindez steigen die WHO-TEQ an und liegen mit 2.2 ng/kg TS in Courroux am höchsten. Danach sinken die Werte wieder ab und erreichen erneut ca. 1.2 ng/kg TS, ausgenommen für die sehr tief belastete Lützel (P11) mit 0.6 ng/kg TS. Werden die Werte auf den TOC-Gehalt angepasst, liegt das Maximum wie bei den Passivsammlern in Courrendlin, allerdings ist der Anstieg nicht so deutlich erkennbar wie bei letzteren. In Abbildung 71 ist der Gesamt-WHO-TEQ mit den jeweiligen Beiträgen der dl-PCB und Dioxine dargestellt. Der Gesamt-WHO-TEQ liegt in einem relativ engen Bereich zwischen 2.0 und maximal 4.6 ng/kg TS. Der höchste Wert wurde in der Trame bei Reconvilier (P1) gemessen und der niedrigste in der Lützel, dem Nebenfluss der Birs (P11). Weshalb die Trame den höchsten Messwert lieferte, ist nicht klar, könnte unter Umständen aber mit der unmittelbaren Nähe zur metallverarbeitenden Industrie in Reconvilier zusammenhängen. Die Sedimentkonzentrationen ausgedrückt als WHO-TEQ liegen nahe bei den Werten, welche in Sedimenten aus der Birs im Kanton Basel-Landschaft im Jahr 2008 bestimmt wurden. Damals lag der WHO-TEQ in 14 Sedimenten zwischen Riederwald und Birsfelden im Bereich von tiefen 0.17 (Lützel) bis 3.6 ng/kg (Lüssel bei Brislach).

Im Durchschnitt beträgt der Anteil der Dioxine am Gesamt-WHO-TEQ in den untersuchten Sedimenten der Birs $59 \% \pm 8.1$ und derjenige der dl-PCB demzufolge $41 \% \pm 8.1$. Dieses Verhältnis der Anteile am WHO-TEQ ist übrigens mit demjenigen der Sedimentproben aus der Aare praktisch identisch. In der Aare lagen der Anteil der Dioxine am WHO-TEQ bei 57 % und derjenige der dl-PCB bei

43 %. Das Verhältnis des Dioxin-WHO-TEQ zum PCB-WHO-TEQ ist bei 13 der 15 untersuchten Sedimente aus der Birs grösser als 1. Nur in den zwei Proben unmittelbar unterhalb von Choindez (P8 Courrendlin und P9 Courroux), welche Verhältnisse von 0.84 bzw. 0.78 aufweisen, tragen die PCB mehr zum TEQ bei als die Dioxine. Dies ist auf den erhöhten dl-PCB-Eintrag im Bereich um Choindez zurückzuführen.

Abbildung 70: PCB-WHO-TEQ in den Sedimentproben der Birs in ng/kg TS bzw. ng/kg TOC.

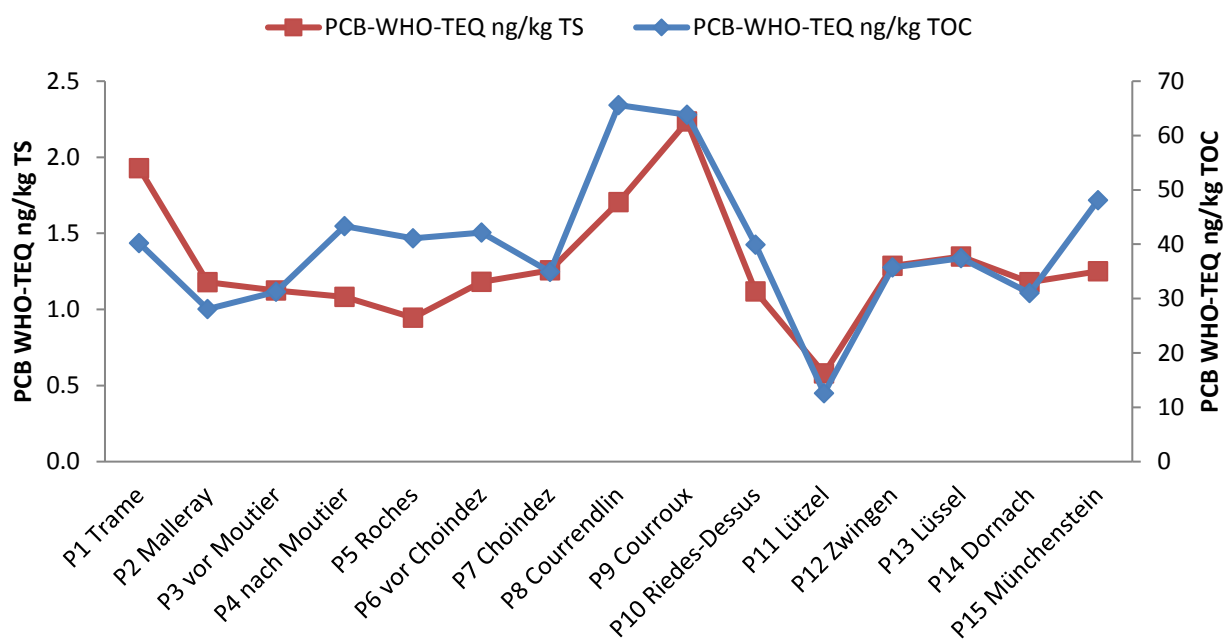
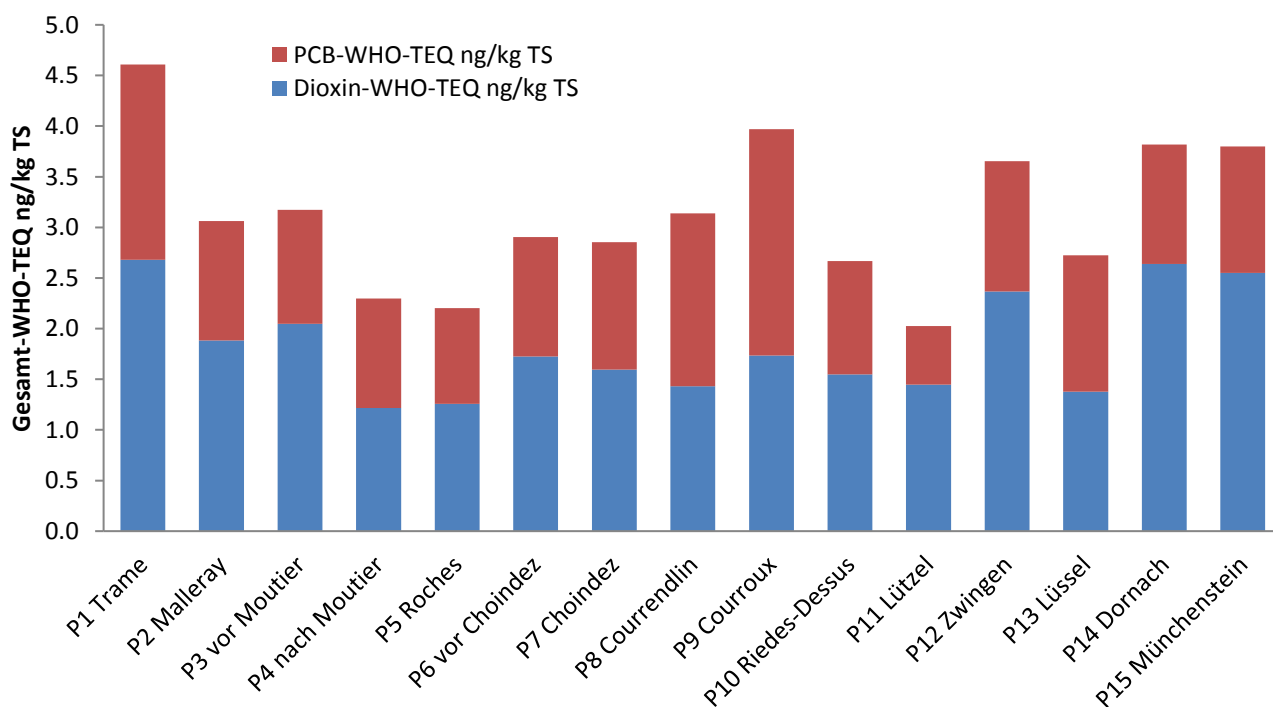


Abbildung 71: WHO-TEQ der Sedimentproben aus der Birs vom Juni 2010 in ng/kg TS



7.4.3 Erweiterte Messungen mit Passivsammlern rund um Choindéz

Wie erste Resultate mit PDMS-Passivsammlern zeigten, schien die PCB-Quelle, welche für einen erhöhten PCB-Eintrag in die Birs verantwortlich war, zwischen Choindéz und Courrendlin zu liegen. Als einzige mögliche industrielle PCB-Quelle in diesem Bereich wurde ein Betrieb in Choindéz betrachtet. Dieser sehr alte Industriestandort der Stahlproduktion (seit den 1850er-Jahren) produziert heute polyurethanbeschichtete Gusseisenrohre. Um diese vermutete PCB-Quelle eindeutig identifizieren zu können, wurde ein engeres Netz mit Passivsammlern rund um Choindéz gelegt. Am 25. Oktober 2010 wurden in der Birs zwischen La Roche St-Jean und Courrendlin an zehn Standorten PDMS-Passivsammler zur Beprobung der Wasserphase auf PCB ausgesetzt (Abbildung 72). An jedem Standort wurden zwei PDMS-Passivsammler (oben und unten) für unterschiedlich lange Zeit in der Wasserphase exponiert. Der jeweils obere Passivsammler wurde nach einer Expositionszeit von zwei Wochen am 8. November eingesammelt. Der untere Passivsammler wurde bis zum 1. Dezember weiter exponiert und dann eingesammelt. Am 1. Dezember 2010 wurden weitere fünf PDMS-Passivsammler im Kanal 2 unter dem Industriegelände zu Beprobung der Wasserphase ausgesetzt. Leider konnten bei der Einsammlung dieser Passivsammler am 20. Dezember nur drei der fünf Sammler aufgefunden werden. Dieser Verlust dürfte auf ein Hochwasser am 6. Dezember zurückzuführen sein. Am 20. Dezember wurden im Kanal 2 an vier Stellen Wasserproben aus der Birs, oder aus Einleitern in diese, entnommen. Hierzu wurden ca. 5–6 Liter Wasser in jeweils zwei vorgereinigten 2.5-Liter-Braunglasflaschen gesammelt. Weitere Details zu den oben erwähnten Proben können der Tabelle 11 sowie der Abbildung 72 entnommen werden.

Abbildung 72: Passivsammler-Probenahmestellen in der Birs vom Oktober 2010. Engeres Netz von Probenahmestellen im Einzugsgebiet um Choindéz.

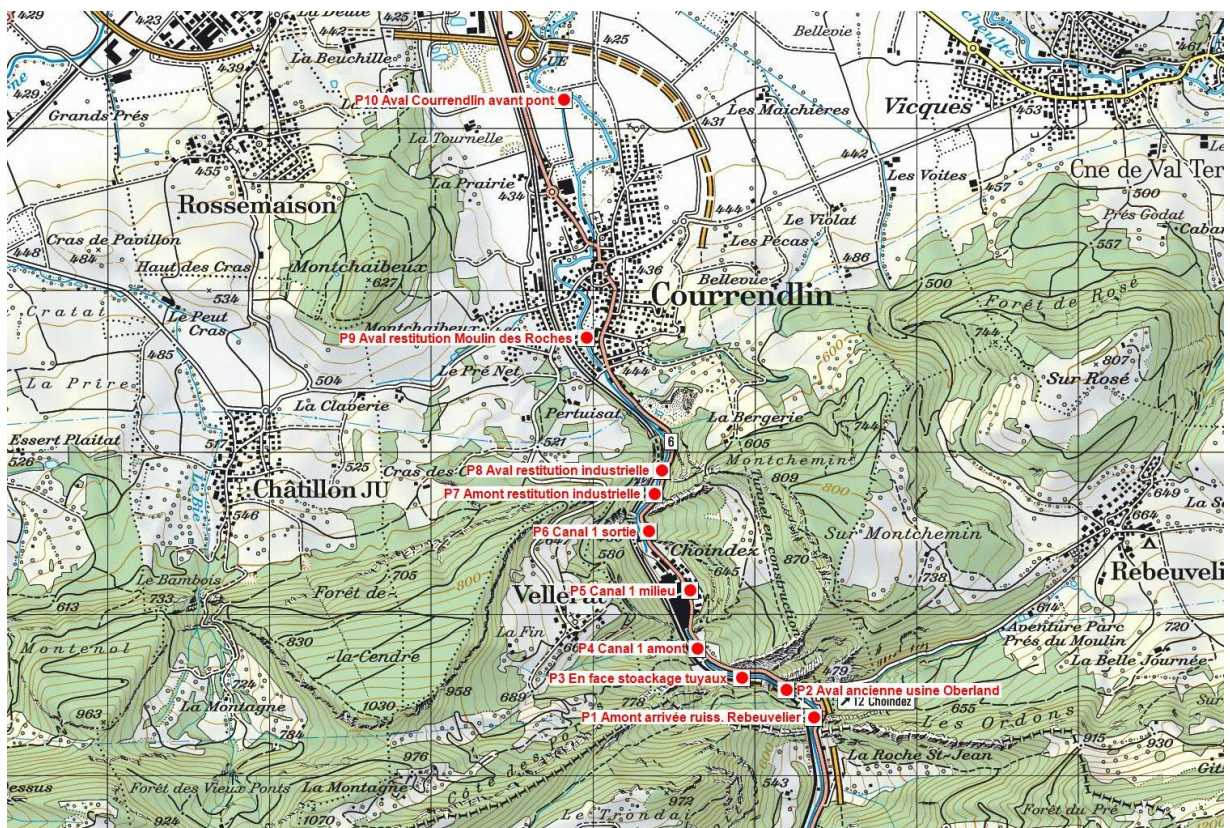
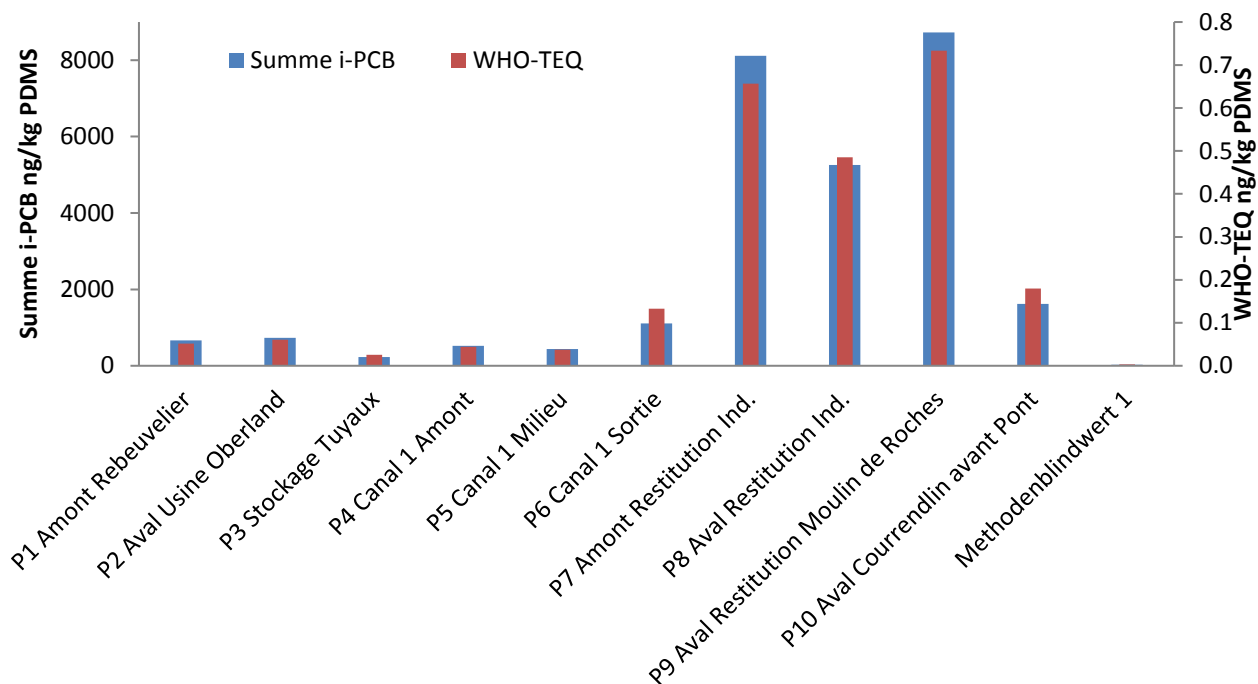


Tabelle 11: Standorte der PDMS-Passivsammler vom Oktober 2010.

Probenbezeichnung:	Landes- koordinaten:	Fließgeschwin- digkeit [cm/s]:	Expositionszeit oben bzw. unten:
P1 Amont arrivée ruiss. Rebeuvelier	539376 / 240422	69	2 Wochen 5.5 Wochen
P2 Aval ancienne usine «Oberland»	596176 / 240553	68	2 Wochen 5.5 Wochen
P3 En face stockage tuyaux	595802 / 240651	32	2 Wochen 5.5 Wochen
P4 Canal 1 amont	595546 / 241048	44	2 Wochen 5.5 Wochen
P5 Canal 1 milieu	595480 / 241228	43	2 Wochen 5.5 Wochen
P6 Canal 1 sortie	595341 / 241388	58	2 Wochen 5.5 Wochen
P7 Amont restitution industrielle	595379 / 241727	35	3 Wochen 5.5 Wochen
P8 Aval restitution industrielle	595400 / 241788	43	2 Wochen 5.5 Wochen
P9 Aval restitution Moulin des Roches	594939 / 242715	66	2 Wochen 5.5 Wochen
P10 Aval Courrendlin avant pont	594808 / 244212	60	2 Wochen 5.5 Wochen

Abbildung 73: Resultate zu den PDMS-Passivsammlern vom 25. Oktober 2010 nach zweiwöchiger Exposition in der Birs. Bei P7 entsprechen die Balken einer dreiwöchigen Exposition, da der exakte Probenahmestandort nach zwei Wochen nicht auffindbar war und erst eine Woche später bei erneuter Begehung gefunden wurde. Dargestellt ist die Summe der sechs i-PCB in ng/kg PDMS (blau) sowie der WHO-TEQ in ng/kg PDMS (rot).

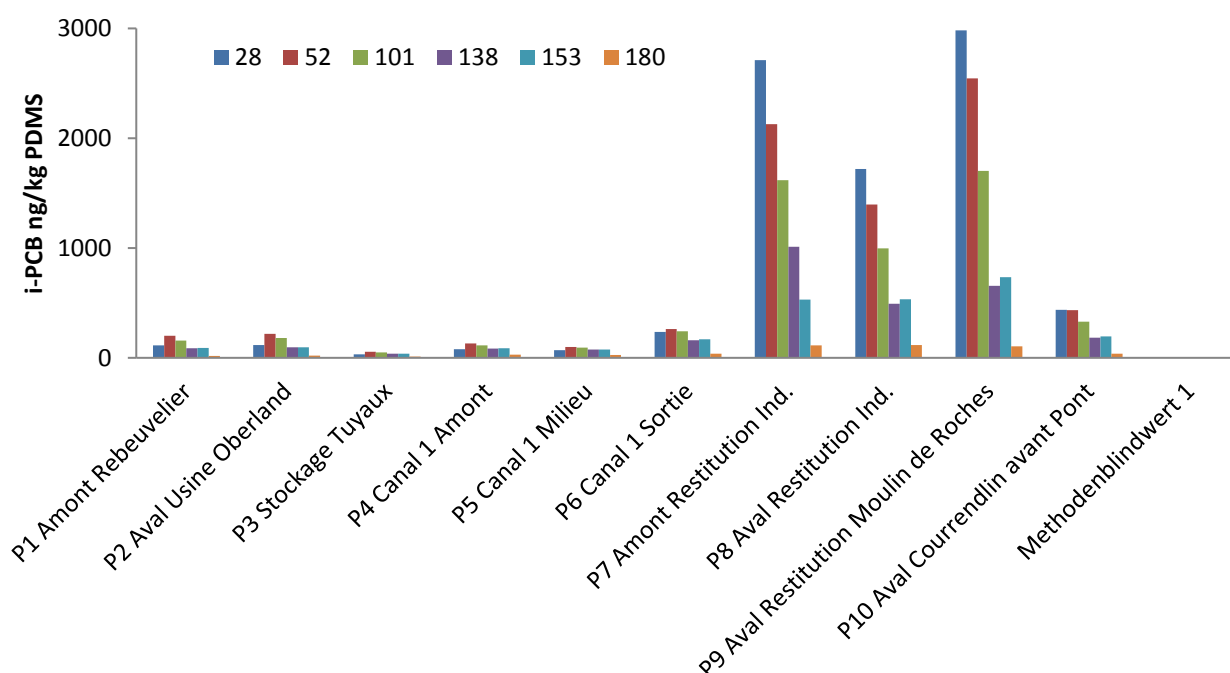


Wie aus der Abbildung 73 ersichtlich ist, liegt der Summenwert der i-PCB zwischen P1 und P5 im Bereich von 220 bis 730 ng/kg. Die Werte können als vergleichbar tief bezeichnet werden. Es gilt zu beachten, dass die PCB-Aufnahme in die PDMS-Passivsammler zu einem grossen Teil von der Fließgeschwindigkeit beeinflusst wird, wobei bei einer erhöhten Geschwindigkeit mehr PCB in den Passivsammler diffundiert. Der tiefe Wert bei P3 lässt sich durch die geringere Fließgeschwindigkeit (0.32 m/s) bei dieser Probenahmestelle im Vergleich zu den anderen Stellen (0.43 bis 0.69 m/s) erklären. Der Wert bei P6 liegt mit 1100 ng/kg etwas höher als die Proben P1 bis P5. Ab der Probenahmestelle P7 ist jedoch ein deutlicher Anstieg in der PCB-Konzentration ersichtlich. Der höchste Wert wurde mit 8700 ng/kg bei P9 detektiert. Es gilt zu beachten, dass der Passivsammler bei P7 eine Woche länger exponiert worden war als die anderen Sammler und demzufolge rund ein Drittel mehr PCB aufnehmen konnte. Würde der Wert von P7 um ein Drittel gekürzt, läge die Konzentration bei etwa 5400 ng/kg und wäre somit mit der Probenahmestelle P8 übereinstimmend. Dies würde das Bild des kontinuierlichen Anstiegs ab P6 noch besser repräsentieren, als in Abbildung 73 dargestellt. Die PCB-Konzentrationen liegen bei der letzten Probenahmestelle P10 mit 1600 ng/kg wieder deutlich tiefer. Der Methodenblindwert liegt mit 26 ng/kg sehr tief und hat demzufolge keinen Einfluss auf die Resultate. Die WHO-TEQ folgen dem oben beschriebenen Trend der i-PCB. Die Werte liegen zwischen 0.025 und 0.60 ng WHO-TEQ/kg PDMS zwischen P1 und P5 und steigen ab P6 (0.13 ng/kg) bis zum Maximum bei P9 (0.73 ng/kg) an. In Courrendlin P10 liegt der WHO-TEQ mit 0.18 ng/kg wieder deutlich tiefer. Die PCB-Quelle scheint, wie bereits die ersten Untersuchungen mit Passivsammlern vermuten liessen, in Choindex zu liegen. Diese Aussage kann getroffen werden, obwohl die höchsten Konzentrationen erst einige hundert Meter unterhalb des In-

dustriebetriebs gefunden wurden. Erst nach einer gewissen Distanz, je nach Gewässer einigen hundert Metern bis zu einigen Kilometern, abhängig von Abfluss, Untergrund, Tiefe, Breite etc., sind die PCB, welche von einer Punktquelle in ein Gewässer eingetragen werden, homogen verteilt.

In Abbildung 74 ist das Verteilungsmuster der i-PCB in den PDMS-Sammlern vom 25. Oktober 2010 abgebildet. Das PCB-Muster der Proben P1 bis P6 ist sehr ähnlich und wird in absteigender Konzentration dominiert von den PCB-Kongeneren 52, 101 und 28. Ab der Probe P7 ändert sich dieses PCB-Verteilungsmuster deutlich. Das Muster wird dort dominiert von PCB 28, gefolgt von 52 und 101. Die deutliche Verschiebung des Muster hin zu den niederchlorierten und somit besser wasserlöslichen PCB 28 und 52 weist darauf hin, dass im Bereich von P7 ein vermehrter Eintrag dieser Kongenere erfolgt. Das Muster bleibt bei den Proben P8 und P9 erhalten, ist aber bei der untersten Probenahmestelle (P10) nicht mehr so deutlich von PCB 28 und 52 geprägt.

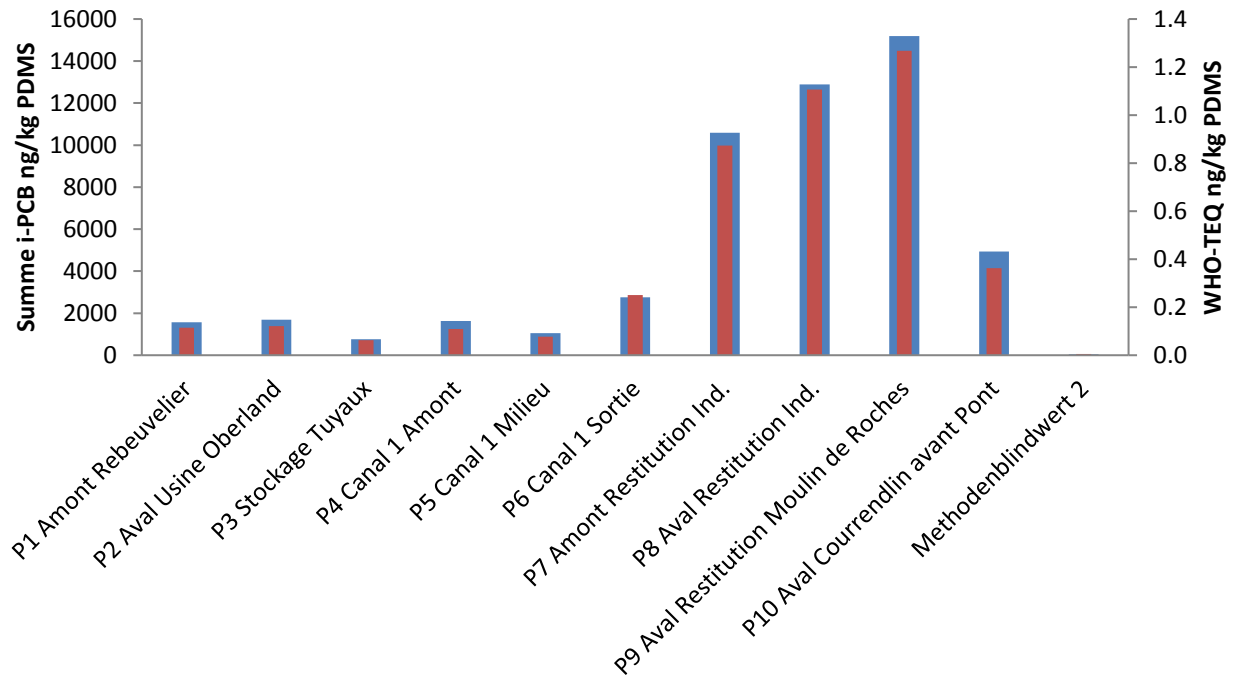
Abbildung 74: Verteilungsmuster der i-PCB in den PDMS-Passivsammlern P1 bis P10 in ng/kg PDMS. Die Grafik zeigt die oberen Sammler, welche vom 25. Oktober bis zum 8. November in der Birs exponiert wurden. Der Passivsammler 7 wurde vom 25. Oktober bis zum 15. November exponiert.



Ein sehr ähnliches Bild, wie bei den PDMS-Sammlern, welche für zwei Wochen exponiert worden waren, zeigen die Sammler, welche an denselben Standorten für fünfeinhalb Wochen in der Birs ausgesetzt waren (Abbildung 75). Der Summenwert der i-PCB liegt zwischen P1 und P5 im Bereich von 760 bis 1700 ng/kg. Ab P6 steigen die Werte wieder an, beginnend mit 2800 ng/kg bis zu 15'000 ng/kg bei P9. Die unterste Position P10 liegt mit 4900 ng/kg wieder deutlich tiefer als die Passivsammler P7 bis P9. Der kontinuierliche Konzentrationsanstieg ab P6 ist in der zweiten Serie, welche 37 Tage exponiert war, besser zu erkennen, da alle Sammler gleich lang im Birswasser standen. Der Methodenblindwert liegt mit 51 ng/kg sehr tief und hat demzufolge keinen Einfluss auf die Resultate. Wiederum folgt der WHO-TEQ in den Proben demselben Trend wie der Summenwert der i-PCB. Die Werte liegen zwischen P1 und P5 im Bereich von 0.063 und 0.12 ng/kg PDMS. Bei P6 liegt der WHO-TEQ bereits bei 0.25 ng/kg und steigt anschliessend kontinuierlich an um bei P9

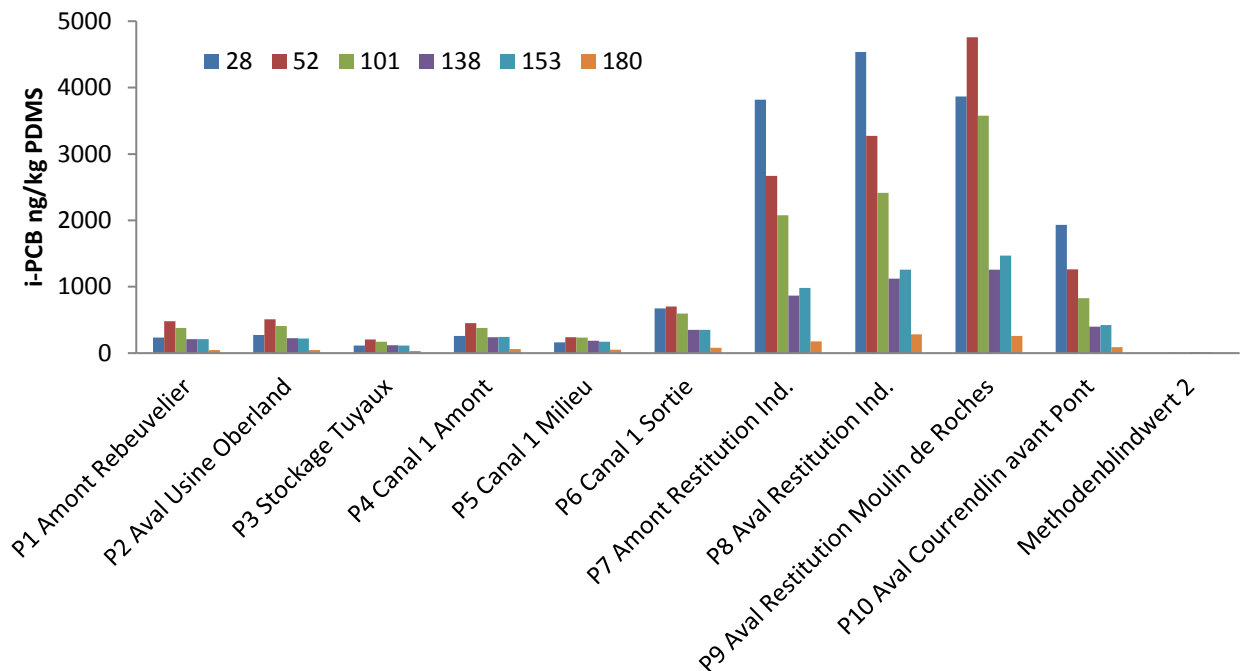
das Maximum von 1.3 ng/kg zu erreichen. Nach Courrendlin liegt der Wert wieder tiefer bei 0.36 ng WHO-TEQ/kg PDMS.

Abbildung 75: Resultate zu den PDMS-Passivsammlern vom 25. Oktober 2010 nach fünfeinhalbwöchiger Exposition in der Birs. Dargestellt ist die Summe der sechs i-PCB in ng/kg PDMS (blau) sowie der WHO-TEQ in ng/kg PDMS (rot).



Auch das Verteilungsmuster der länger exponierten Passivsammler gleicht demjenigen aus der kürzer exponierten Messreihe, wie in Abbildung 76 ersichtlich ist. Während das Muster in den Proben P1 bis P5 in absteigender Konzentration von PCB 52, 101 und 28 bestimmt ist, ändert sich dieses ab der Probe P6 langsam hin zu einem von den besser wasserlöslichen PCB 28, 52 und 101 geprägten Muster. Bei der Probe P9 dominiert zwar PCB 52. Trotzdem ist bei der weiter flussabwärts gelegenen Probenahmestelle P10 erneut PCB 28 das dominierende Kongener im Verteilungsmuster der i-PCB.

Abbildung 76: Verteilungsmuster der i-PCB in den PDMS-Passivsammlern P1 bis P10 in ng/kg PDMS. Die Grafik zeigt die unteren Sammler, welche vom 25. Oktober bis zum 1. Dezember 2010 in der Birs exponiert wurden.



Werden die zwei Messreihen mit zweiwöchiger bzw. fünfeinhalbwöchiger Exposition miteinander verglichen, so sieht man, dass die Sammler nach zwei Wochen noch nicht im Gleichgewicht sind und auch nach mehrwöchiger Expositionszeit immer noch integrativ PCB sammeln (Abbildung 77). Bei einer integrativen Aufnahme müssten die Konzentrationen nach 5.5 Wochen (37 Tage) Exposition im Vergleich zu der zweiwöchigen Exposition (14 Tage) um den Faktor von ca. 2.64 erhöht sein. Im Mittel liegt die Erhöhung, ohne die Probe P7 (da dreiwöchige Exposition), bei einem Faktor von 2.59 ± 0.50 . Bei den WHO-TEQ (Abbildung 78) zeigt sich ein sehr ähnliches Bild wie bei den i-PCB. Im Mittel liegt die Erhöhung beim WHO-TEQ bei der fünfeinhalbwöchigen Exposition gegenüber der zweiwöchigen Exposition (ohne P7) bei einem Faktor von 2.13 ± 0.25 . Den Resultaten zufolge reicht eine zweiwöchige Exposition bei einer PCB-Punktquelle völlig aus, um genug PCB zu sammeln und einen eindeutigen Trend erkennen zu können. Eine Expositionszeit der Passivsammler von zwei Wochen bringt zusätzlich den Vorteil, dass die Wetterbedingungen über kurze Zeit eher stabil sind, was in der Schweiz bei einer längeren Probenahmezeit von vier oder mehr Wochen, oft nicht gegeben ist. Hochwasser können zum Verlust von Passivsammlern führen und zu einem erhöhten diffusen Eintrag von PCB über abgewaschene Oberflächen. Dieser erhöhte diffuse PCB-Eintrag verunmöglicht unter Umständen die Lokalisierung einer PCB-Punktquelle.

Abbildung 77: Vergleich der Summe der i-PCB nach zwei- bzw. fünfeinhalbwöchiger Exposition in der Birs. Der rote Balken bei P7 entspricht einer Exposition von drei Wochen. Die Konzentration ist in ng/kg PDMS angegeben.

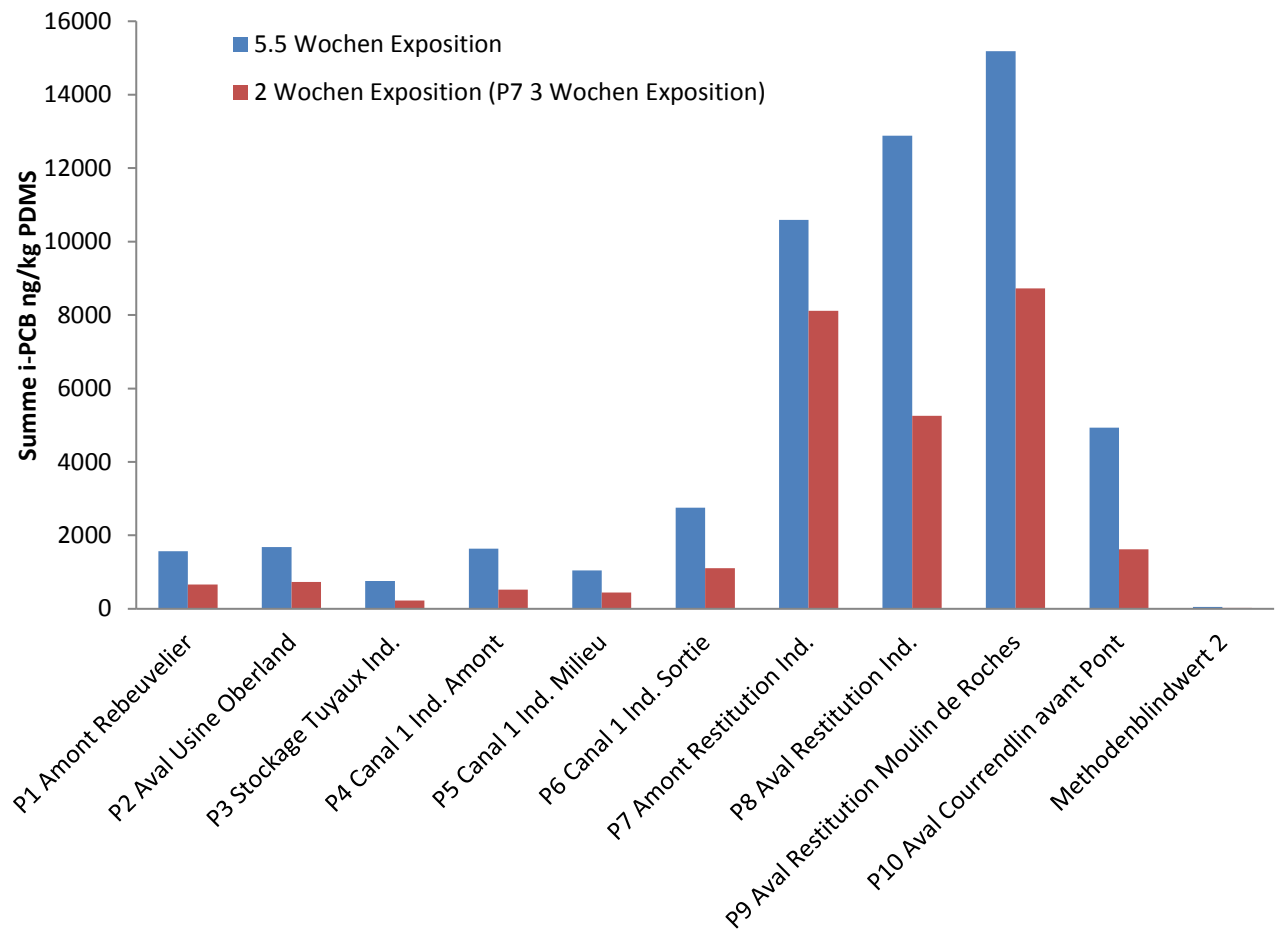
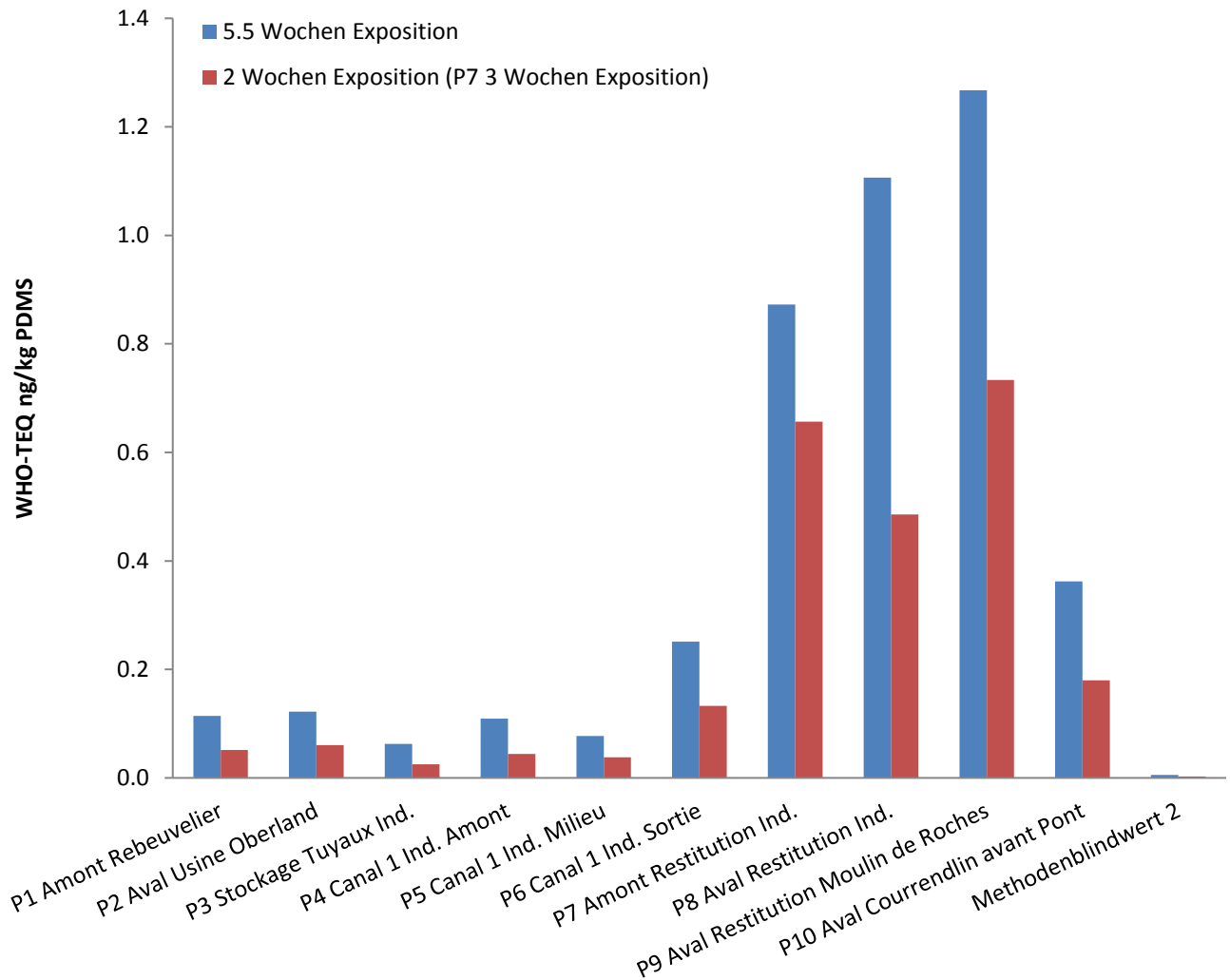


Abbildung 78: Vergleich des WHO-TEQ nach zwei- bzw. fünfeinhalbwöchiger Exposition in der Birs. Der rote Balken bei P7 entspricht einer Exposition von drei Wochen. Die Konzentration ist in ng WHO-TEQ/kg PDMS angegeben.

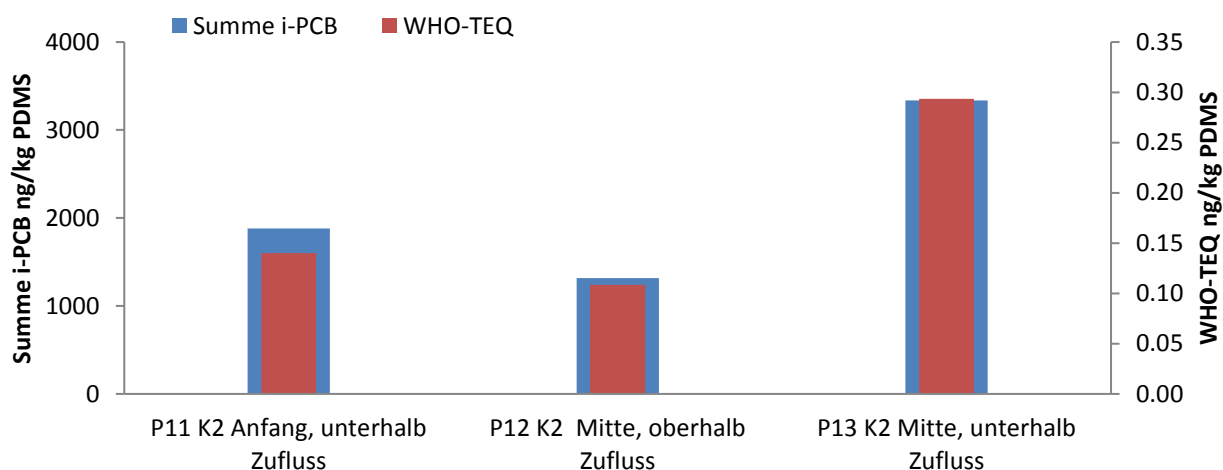


7.4.4 Erweiterte Messungen mit Passivsammlern in der kanalisierten Birs

Zusätzlich zu den zehn oben erwähnten Passivsammlern wurden zwischen dem 1. und dem 20. Dezember 2010 im Kanal 2 unterhalb des Industriebetriebs fünf zusätzliche Passivsammler exponiert. Es konnten – vermutlich wegen dem Hochwasser vom 6. Dezember 2010 – nur drei der fünf Sammler wiedergefunden werden. Die Abbildung 79 zeigt die Summe der i-PCB in den drei noch auffindbaren Sammlern aus dem Kanal 2. Die Summe der i-PCB liegt in den drei PDMS-Passivsammlern P11 bis P13 zwischen 1300 (P12) und 3300 ng/kg (P13). Die Werte liegen verglichen mit Passivsammlerdaten der ersten Serie aus dem Kanal 1 etwas höher. Allerdings waren die Sammler im Kanal 2 beinahe eine Woche länger exponiert, was zu einer höheren PCB-Akkumulation führt. Die Werte lagen im Kanal 1 zwischen 440 (P5) und 1100 ng/kg (P6). Der Wert bei P13 liegt verglichen mit den Werten P11 und P12 doch etwas höher. Die WHO-TEQ folgen demselben Trend und liegen zwischen 0.11 (P12) und 0.29 ng/kg PDMS (P13). Es muss noch erwähnt werden, dass

die Passivsammler eher auf der rechten Seite (Blick in Fließrichtung) des Kanals 2 exponiert wurden und sich die verschiedenen Einleiter (Zuflüsse) auf der linken Seite des Kanals 2 befinden. Eine homogene Verteilung der PCB in der Wasserphase dürfte wahrscheinlich erst nach einigen hundert Metern erreicht sein.

Abbildung 79: Summe der i-PCB und WHO-TEQ in den PDMS-Passivsammlern P11 bis P13 in ng/kg PDMS, welche vom 1. bis zum 20. Dezember 2010 im Kanal 2 (K2), unterhalb des Industriebetriebs in Choindez, in der Birs exponiert wurden.



7.4.5 Untersuchung von Wasserproben aus Rohrleitungen (Einleitern) im Kanal

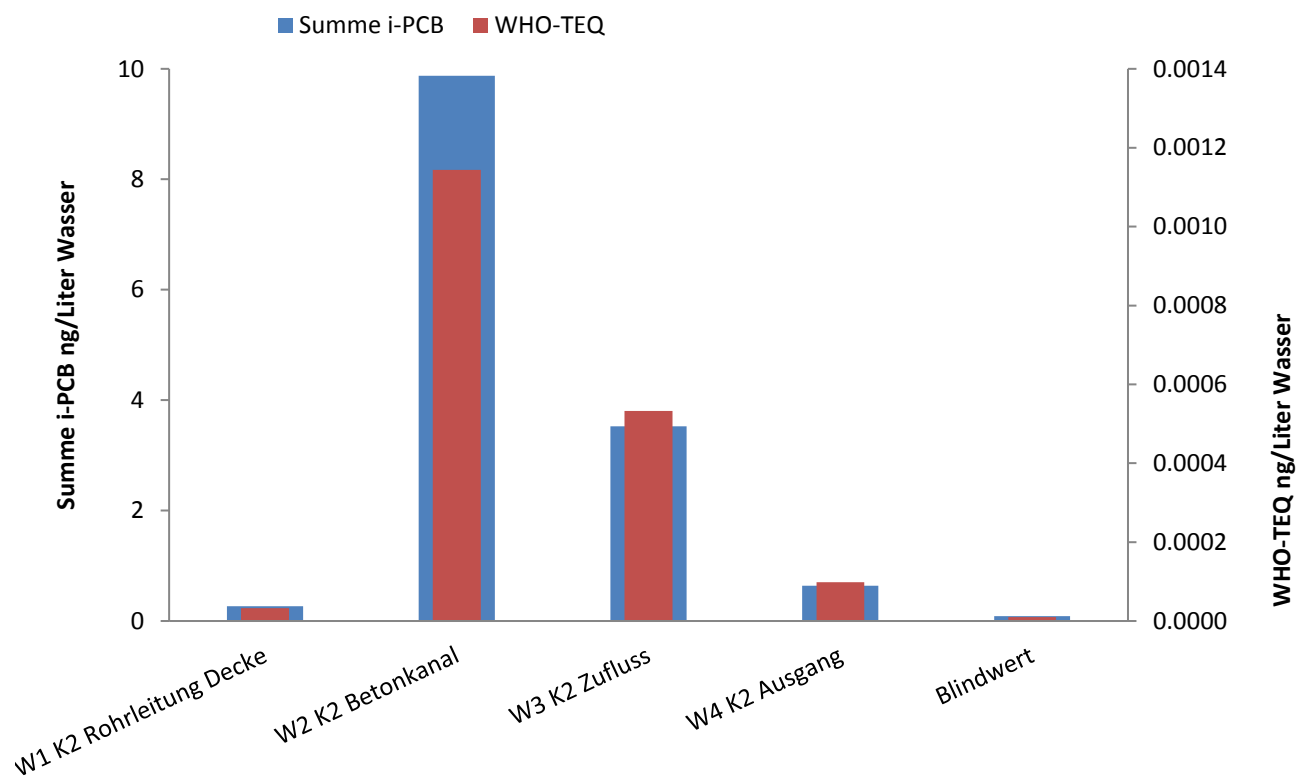
Gleichzeitig zu den Passivsammlern im Kanal 2 wurden vier Wasserproben aus Rohrleitungen, Seitenkanälen und dem Kanal 2 entnommen und auf PCB analysiert. Die ersten Wasserproben aus dem Kanal 2 wurden am 20. Dezember 2010 erhoben. Hierzu wurden pro Probe rund fünf Liter Wasser in zwei 2.5-Liter-Braunglasflaschen gesammelt. Die Resultate sind in Abbildung 80 dargestellt. Die Wasserprobe W1 war sehr gering mit PCB belastet und, was die PCB betrifft, als unkritisch anzusehen. Sie wurde am Anfang des Kanals 2 beprobt und zwar direkt aus einem Einleitungsrohr von der Decke. Der Wert für die Summe der i-PCB liegt mit 0.27 ng/kg (oder ng/Liter) Wasser nur um einen Faktor drei über dem Laborblindwert. Die Wasserprobe W2, welche direkt von einem Einleiter (Betonkanal), etwas unterhalb der Wasserprobe W1, genommen wurde, wies mit beinahe 10 ng/kg eine deutlich höhere PCB-Konzentration auf. Ebenfalls deutlich mit PCB belastet war die Wasserprobe W3 mit rund 3.5 ng/kg. Diese Probe wurde allerdings nicht direkt vom Einleiter gesammelt, sondern rund 1 bis 2 Meter unterhalb der Einflussstelle. Dies könnte bereits zu einer Verdünnung der PCB-Konzentration geführt haben. Das Wasser am Ausgang des Kanals 2 ist mit 0.64 ng/kg geringer mit PCB belastet.

Die gemessenen Wasserkonzentrationen liegen zum Teil in einem ähnlichen Bereich wie in der Saane bei der Deponie La Pila. Dort wurden für die Summe der 6 i-PCB-Konzentrationen im Bereich von <3 bis 166 ng/Liter gefunden. Der Mittelwert von 17 Wasserproben lag im Jahr 2008 bei 15 ng/Liter. Die Wasserprobe W2 kommt mit rund 10 ng/kg diesem Mittelwert sehr nahe. Es ist zu bedenken, dass die PCB-Konzentrationen (Summe der 6 i-PCB), in unbelasteten Schweizer Gewässern, bei ca. 0.02–0.2 ng/Liter liegen (Schmid *et al.* 2010). Was über die Seitenkanäle in die Birs eingetragen wird, entspricht demzufolge einer deutlich erhöhten PCB-Belastung, auch wenn sich die Konzentration über den Flussverlauf rasch verdünnt.

Die Wasserprobe W3 liegt mit 3.5 ng/kg, wie bereits erwähnt, etwas tiefer. Trotzdem liegt auch diese Probe klar über dem, was als Hintergrundbelastung toleriert werden sollte. Die Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) hat als Richtwert 0.1 ng/Liter pro Einzelkongener für die i-PCB festgelegt, was also einer Konzentration von 0.6 ng/Liter für die Summe der sechs i-PCB-Kongeneren entsprechen würde. Die Wasserprobe W4 entspricht mit 0.64 ng/kg etwa diesen Zielvorgaben, da fast alle i-PCB um die 0.1 ng/Liter ausmachen.

Bei einem Biokonzentrationsfaktor von 100'000 Liter/kg (z.B. Pentachlorbiphenyl) und einer Wasserkonzentration von 0.64 ng/Liter, wie am Ende des Kanals 2, ergäbe sich eine i-PCB-Konzentration im Fisch von 64'000 ng/kg bzw. 64 ng/g. Dies entspräche in etwa einem WHO-TEQ von 5 pg/g FG (Summe i-PCB dividiert durch 12'500) und würde die damalige HK von 8 pg WHO-TEQ/g Frischgewicht (FG) erfüllen. Bei einer Wasserkonzentration von 3.5 ng/kg würde ein WHO-TEQ von rund 28 pg/g FG entstehen, was deutlich über der maximal erlaubten Konzentration wäre. In der Nähe von Choindex und Courrendlin wurden in Fischen Konzentrationen im Bereich von 10 bis 40 pg WHO-TEQ/g FG gefunden, was etwa dem oben aufgeführten Rechenbeispiel entspricht.

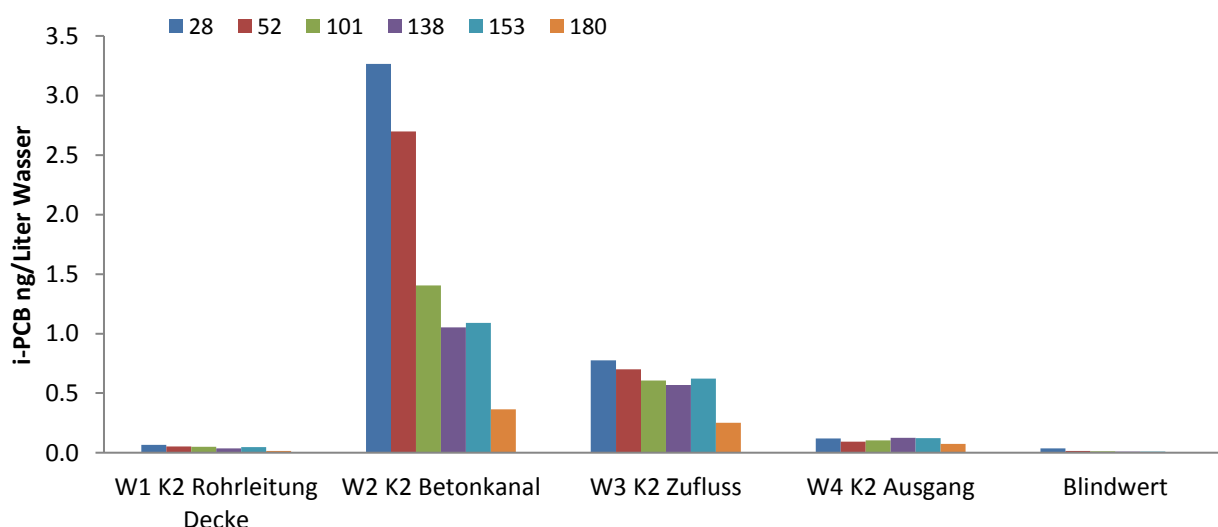
Abbildung 80: Summe der i-PCB und WHO-TEQ in den Wasserproben W1 bis W4, welche am 20. Dezember 2010 im Kanal 2 unterhalb des Industriebetriebs gesammelt wurden, angegeben in ng/Liter Wasser.



Der WHO-TEQ der vier Wasserproben zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die Konzentration der i-PCB. Die Wasserprobe W1 am Anfang des Kanals 2, welche direkt von der Rohrleitung in der Decke entnommen wurde, weist mit 0.032 pg WHO-TEQ/Liter einen sehr tiefen Wert auf. Die Probe W2 aus dem Betonkanal ist mit 1.1 pg WHO-TEQ/Liter Wasser deutlich höher belastet, danach folgt die Probe W3 mit 0.53 pg/Liter und die Probe W4 mit 0.099 pg/Liter. Bei der Probe W2 ist klar zu erkennen, dass das Verhältnis zwischen i-PCB und WHO-TEQ von den anderen Proben abweicht. An dieser Stelle wird, wie die Abbildung 81 hervorhebt, vermehrt PCB 28 und 52 in das Gewässer eingetragen. Während bei den drei Proben W1, W3 und W4 die i-PCB-Kongenere in etwa gleicher Konzentration vorliegen, wird das Verteilungsmuster in der Probe W2 (Betonkanal) deutlich von den leichtflüchtigen und besser wasserlöslichen PCB 28 und 52 dominiert. Dieses i-PCB-Verteilungsmuster entspricht interessanterweise demjenigen, welches in den hochbelasteten PDMS-Passivsammlern leicht unterhalb des Kanals gefunden wurde (P7–P10).

Die i-PCB-Konzentration im Passivsammler P6, welcher vom 25. Oktober 2010 an für 5.5 Wochen am Ausgang des Kanals 1 exponiert worden war, betrug rund 2800 ng/kg PDMS. Die Wasserkonzentration in diesem Bereich (W4 K2 Ausgang) lag für die Summe der i-PCB bei 0.64 ng/Liter. Der 40 Gramm schwere Passivsammler hat demzufolge in der Zeit von 5.5 Wochen das Äquivalent von rund 176 Litern Wasser gesammelt oder rund 4.7 Liter pro Tag. Dies zeigt erneut die Stärke der Methode mittels Passivsammlern. Im Gegensatz dazu ist die Analyse einer einzelnen Wasserprobe einiges aufwändiger. Um eine einigermaßen gute Nachweisgrenze und genug Abstand vom Laborblindwert zu erreichen, sind mehrere Liter Wasser nötig. Die Aufarbeitung einer grossen Menge Wasser ist jedoch sehr aufwändig, und alle hierzu verwendeten Gefässe und Materialien müssen vor Gebrauch gründlich gereinigt und zusätzlich mit Lösungsmitteln gespült werden, um der Blindwertproblematik aus dem Wege zu gehen. Zusätzlich zeigt eine einzelne Wasserprobe nur eine Momentaufnahme (Snap-Shot), während der Passivsammler einen integrativen Wert über eine längere Probenahmezeit liefert, welcher als viel robuster anzusehen ist.

Abbildung 81: Verteilungsmuster der i-PCB in den Wasserproben W1 bis W4, welche am 20. Dezember 2010 im Kanal 2 unterhalb des Industriebetriebs gesammelt wurden, angegeben in ng/Liter Wasser.



7.4.6 Erweiterte Untersuchung von Wasserproben und Passivsammlern im Kanal

Weitere Wasserproben aus den Einleitern (Rohrleitungen, Betonkanäle etc.) in den Kanal 2 wurden am 17. Februar 2011 gesammelt. Zusätzlich wurden am gleichen Tag PDMS-Passivsammler im Kanal 2 ausgesetzt und bis zum 2. März 2011 in der Birs exponiert. Die Resultate der PDMS-Passivsammler sind in Abbildung 82 dargestellt. Der Summenwert der i-PCB liegt zwischen P1 und P6 im Bereich von 420 bis 6800 ng/kg. Der höchste Wert wurde mit 6800 ng/kg in P3 unterhalb eines Einleiters gefunden. Dieser hohe Wert stimmt gut mit der sehr hohen Wasserkonzentration von 120 ng/kg überein, die in der Wasserprobe W3 gefunden wurde (Abbildung 84). Würden die Proben P3 (sehr hoher Wert) und P5 (Kanal 1 andere Seite) aus der Abbildung 82 ausgeschlossen, erhielte man einen Trend mit ansteigender PCB-Konzentration vom Eingang des Kanals (P1 mit 420 ng/kg) bis P6, wie man ihn im Dezember 2010 gefunden hatte. Der hohe Wert der Probe P3 dürfte darauf zurückzuführen sein, dass der Passivsammler in unmittelbarer Nähe eines bestimmten Einleiters positioniert worden war. Das Verhältnis i-PCB zu WHO-TEQ ist bei den sechs Proben ziemlich konstant und liegt im Durchschnitt bei $11'000 \pm 1'500$. Das Verteilungsmuster der i-PCB ist ebenfalls ziemlich konstant, wobei PCB 52 in der Probe P3 etwas dominanter ist als in den anderen Proben (Abbildung 83).

Abbildung 82: Summe der i-PCB und WHO-TEQ in den PDMS-Passivsammlern P1 bis P6 in ng/kg PDMS, welche vom 17. Februar bis zum 2. März 2011 im Kanal 2 (K2), unterhalb des Industriebetriebs in der Birs exponiert wurden.

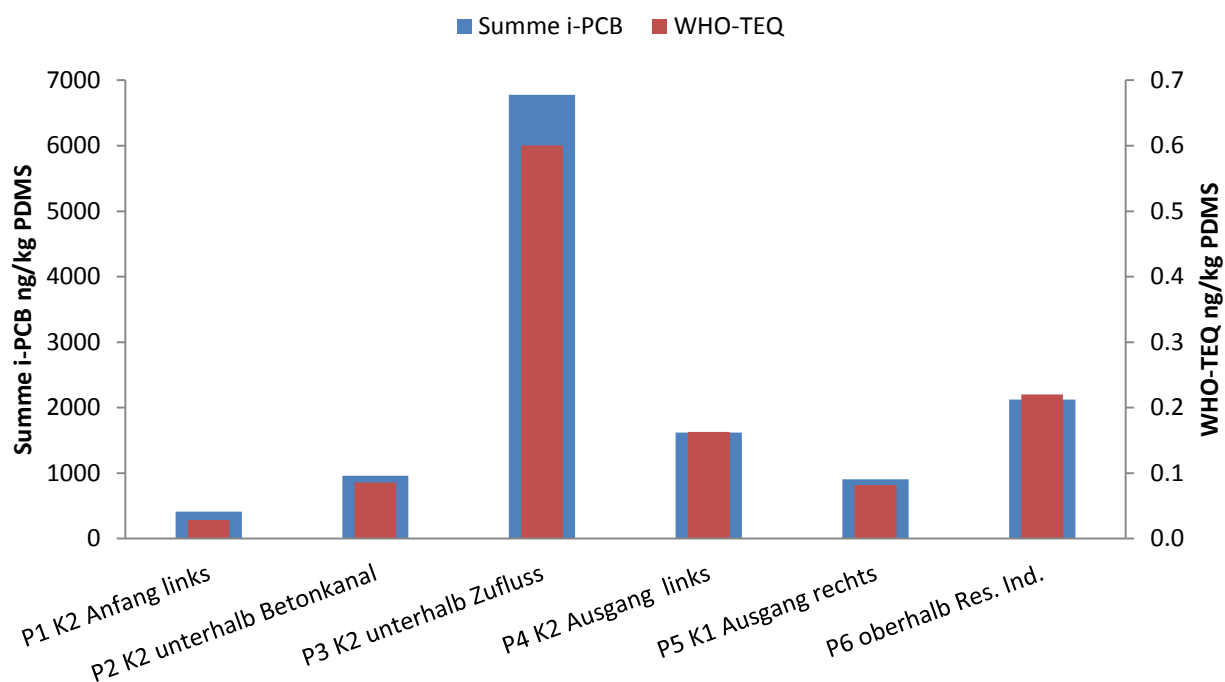
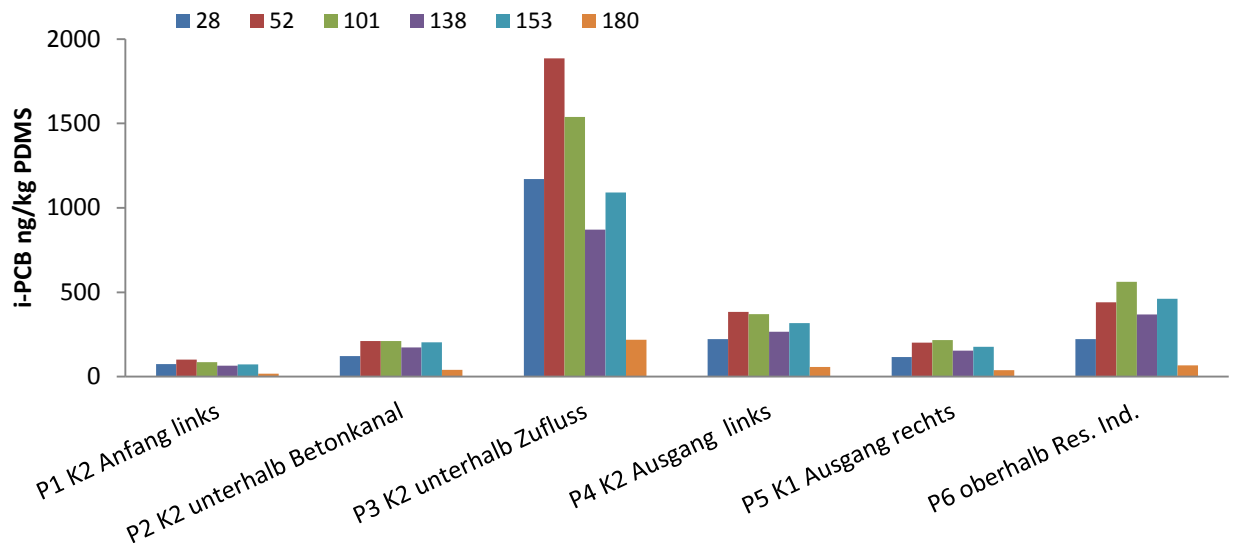


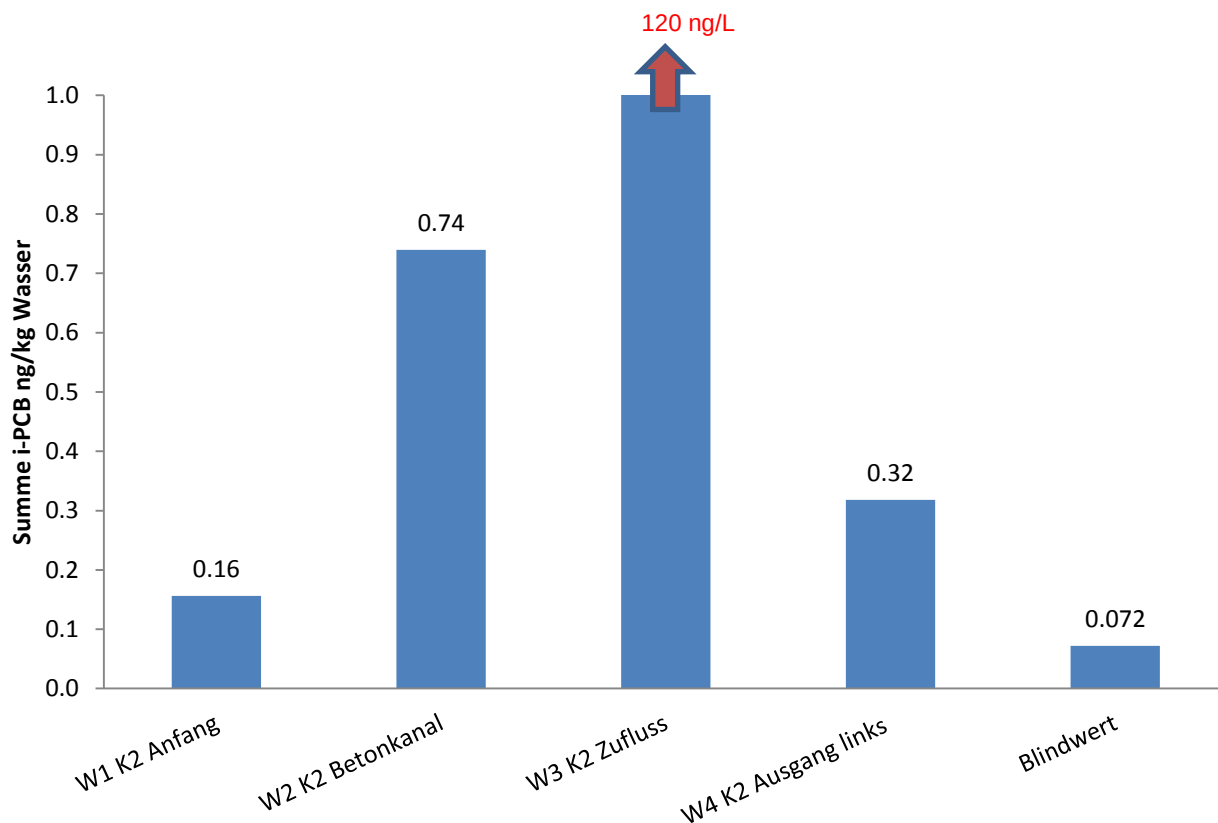
Abbildung 83: Verteilungsmuster der i-PCB in den PDMS-Passivsammlern P1 bis P6, welche am 17. Februar bis zum 1. März 2011, im Kanal 2 unterhalb des Industriebetriebs in der Birs exponiert worden waren.



Die vier Wasserproben vom 17. Februar 2011 wurden dem Kanal 2 oder direkt den Einleitern entnommen.

Die Probe W1 wurde am Anfang des Kanals 2 entnommen, die Probe W2 direkt aus dem Betonkanal kurz nach dem Anfang des Kanals 2, die Probe W3 stammte aus einem bestimmten Einleiter und W4 wurde am Ende des Kanals 2 auf der linken Seite der Birs entnommen. Die Abbildung 84 zeigt die gemessenen Werte.

Abbildung 84: Summe der i-PCB in den Wasserproben, welche am 17. Februar 2011 aus dem Kanal 2 unterhalb des Industriebetriebs in Choindez entnommen wurden, angegeben in ng/Liter Wasser. Der Maximalwert der y-Achse wurde zur übersichtlicheren Darstellung auf 1.0 ng/Liter fixiert. Die Probe W3 ist im Vergleich zu den anderen Proben mit rund 120 ng/Liter viel stärker mit PCB belastet (roter Pfeil), wodurch ohne Fixierung die übrigen Balken sehr klein geworden wären.

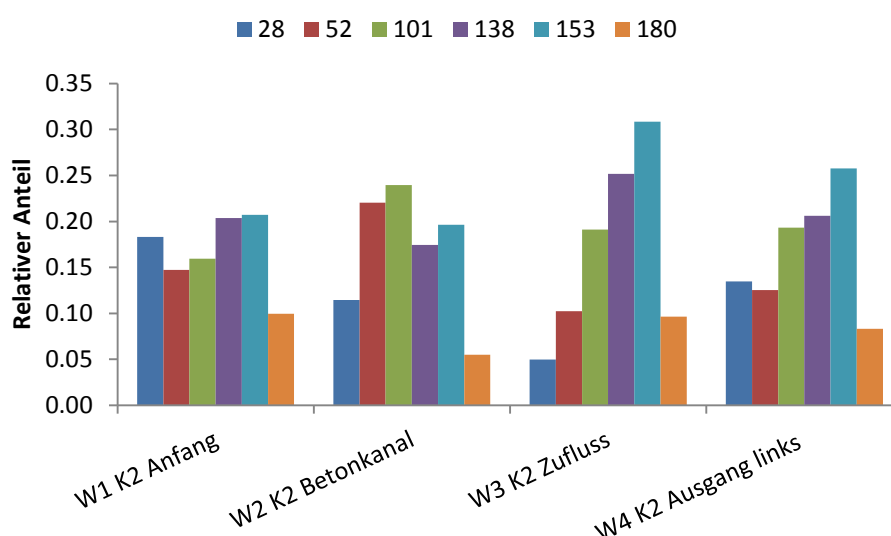


Die Summenwerte der i-PCB liegen in den Wasserproben W1, W2 und W4 mit 0.16 bis 0.74 ng/Liter Wasser relativ tief. Bis auf die Wasserprobe W2 liegen diese Proben sogar unterhalb des IKS-Richtwertes von 0.6 ng/Liter Wasser für die Summe der sechs i-PCB. Die Proben W1 und W4 liegen auch relativ nahe am Blindwert der Methode. Der Abstand zum Blindwert beträgt ca. einen Faktor 2 bis 4. Ganz anders sieht es für die Wasserprobe W3 aus, die sehr stark mit PCB belastet ist. Der Summenwert für die i-PCB liegt bei über 120 ng/kg. Dieser sehr hohe Wert liegt einen Faktor von 10 über dem bisher gemessenen Höchstwert aus der ersten Serie von Wasserproben, welche im Dezember 2010 untersucht wurden. Die Wasserprobe W3 vom 20. Dezember 2010 war damals mit 3.5 ng/Liter belastet. Allerdings wurde diese Probe nicht direkt von der Leitung beprobt, sondern in der Birs, nahe des mit PCB kontaminierten Zuflusses. Da die einfließende Wassermenge im Vergleich zum Abfluss der Birs viel geringer ist, verdünnt sich die PCB-Konzentration wahrscheinlich relativ rasch. Auch muss davon ausgegangen werden, dass die Kontamination nicht konstant ist, sondern Fluktuationen unterliegt. Trotzdem weisen die PCB-Wasserkonzentrationen von mehreren ng/Liter bis über 100 ng/Liter klar darauf hin, dass die Kontamination der Birs über die Einleitung von kontaminiertem Wasser aus dem Werksgelände des Industriebetriebs in Choindez erfolgt.

Die i-PCB-Verteilungsmuster der Wasserproben W1 bis W4 vom 17. Februar 2011 unterscheiden sich deutlich (Abbildung 85). Die Wasserprobe W1 am Anfang des Kanals 2 weist eine relativ gleichmässige Verteilung der i-PCB 28 bis 153 auf. Der Anteil je Kongener beträgt zwischen 15 und 20 %. Die Wasserprobe W2 weist einen höheren Anteil an den Kongeneren 52 und 101 auf und

etwas weniger PCB 28. Eine noch grössere Verschiebung des Musters hin zu den höher chlorierten PCB ist in der Wasserprobe W3 erkennbar. Das Muster wird mit steigendem Anteil dominiert von den Kongeneren 101, 138 und 153. Diese Kongenere liegen wegen ihrer geringen Wasserlöslichkeit hauptsächlich an Partikel gebunden in der Wasserphase vor. Die Wasserprobe W3 wurde direkt von der Wand eines bestimmten Einleiters entnommen und war optisch, im Vergleich zu den anderen Proben, mit deutlich mehr Partikeln belastet. Dies dürfte ein Grund für das hochchlorierte Muster in dieser Probe sein. Das zu den höher chlorierten Kongeneren hin verschobene Muster ist auch in Wasserprobe W4 am Ausgang des Kanals 2 noch erkennbar, obwohl die Konzentration dort mit 0.32 ng/Liter deutlich tiefer liegt.

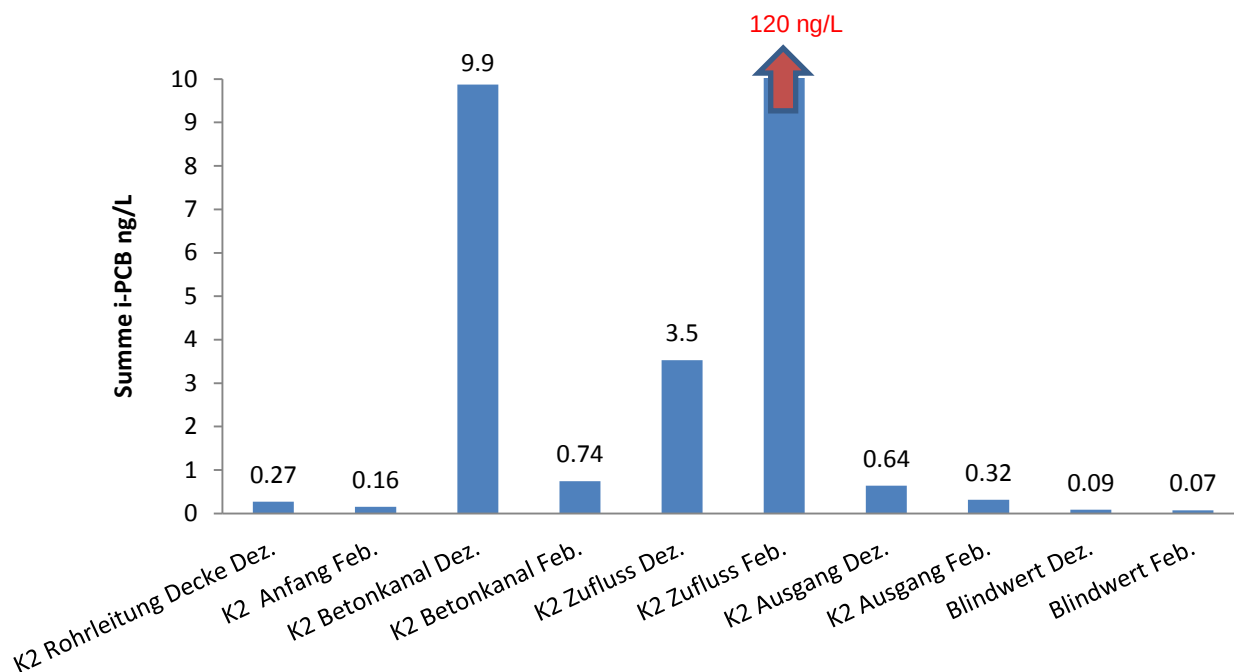
Abbildung 85: Normiertes i-PCB-Muster der Wasserproben aus dem Kanal 2 der Birs vom 17. Februar 2011, unterhalb des Industriebetriebs in Choindenz.



In Abbildung 86 sind die acht Wasserproben aus dem Kanal 2, welche im Dezember 2010 bzw. Februar 2011 gesammelt wurden, dargestellt. Wie bereits oben beschrieben liegt der Ursprung der erhöhten PCB-Kontamination bei den Einleitern im Kanal 2, welche kontaminiertes Wasser in die Birs einfließen lassen. Von den acht untersuchten Wasserproben liegen drei unterhalb des Richtwertes der IKS von 0.6 ng i-PCB/Liter Wasser. Fünf der acht Proben liegen oberhalb dieses Richtwertes, wobei zwei Proben mit 0.64 und 0.74 ng i-PCB/Liter nur knapp darüber liegen. Einzig die Proben aus den Einleitern oder aus der Birs, direkt unterhalb der Einleiter, liegen deutlich über den 0.6 ng i-PCB/Liter. Die i-PCB-Wasserkonzentration der Birs vor Choindenz dürfte in etwa der Konzentration am Anfang des Kanals 2 entsprechen. Dort wurden im Februar 2011 tiefe 0.16 ng i-PCB/Liter gemessen. Ähnlich tief war mit 0.27 ng/Liter der Gehalt in der Wasserprobe aus einer Deckenrohrleitung zu Beginn des Kanals 2. Die Konzentration am Ausgang des Kanals 2 lag im Februar 2011 mit 0.32 ng/Liter in einem ähnlichen Bereich. Basierend auf diesen Messwerten dürfte nicht spezifisch mit PCB belastetes Birswasser i-PCB zwischen 0.16 und 0.32 ng/Liter enthalten. Würde man hiervon noch den Methodenblindwert von rund 0.08 ng/Liter abziehen, so lägen die i-PCB-Gehalte bei 0.08–0.24 ng/Liter. Die durchschnittliche Wasserkonzentration nach Abzug des Blindwertes wäre 0.17 ng i-PCB/Liter. Mit dieser durchschnittlichen Wasserkonzentration hätte der PDMS-Passivsammler am Anfang des Kanals 2, welcher vom 17. Februar bis zum 1. März 2011 exponiert war, in zwei Wochen das Äquivalent von 98 Liter Wasser gesammelt oder rund 7 Liter Wasser pro Tag. Die durchschnittliche Sammelrate eines 40 Gramm schweren PDMS-Passiv-

sammler, wie er in dieser Untersuchung eingesetzt wurde, dürfte pro Tag, unter den gegebenen Fließbedingungen und Temperaturen, rund 5–10 Liter betragen.

Abbildung 86: Summe der i-PCB in den acht Wasserproben vom Dezember 2010 und Februar 2011 aus dem Kanal 2 unterhalb des Industriebetriebs in Choindéz. Der Wert der Probe K2 beträgt 120 ng/Liter (roter Pfeil).



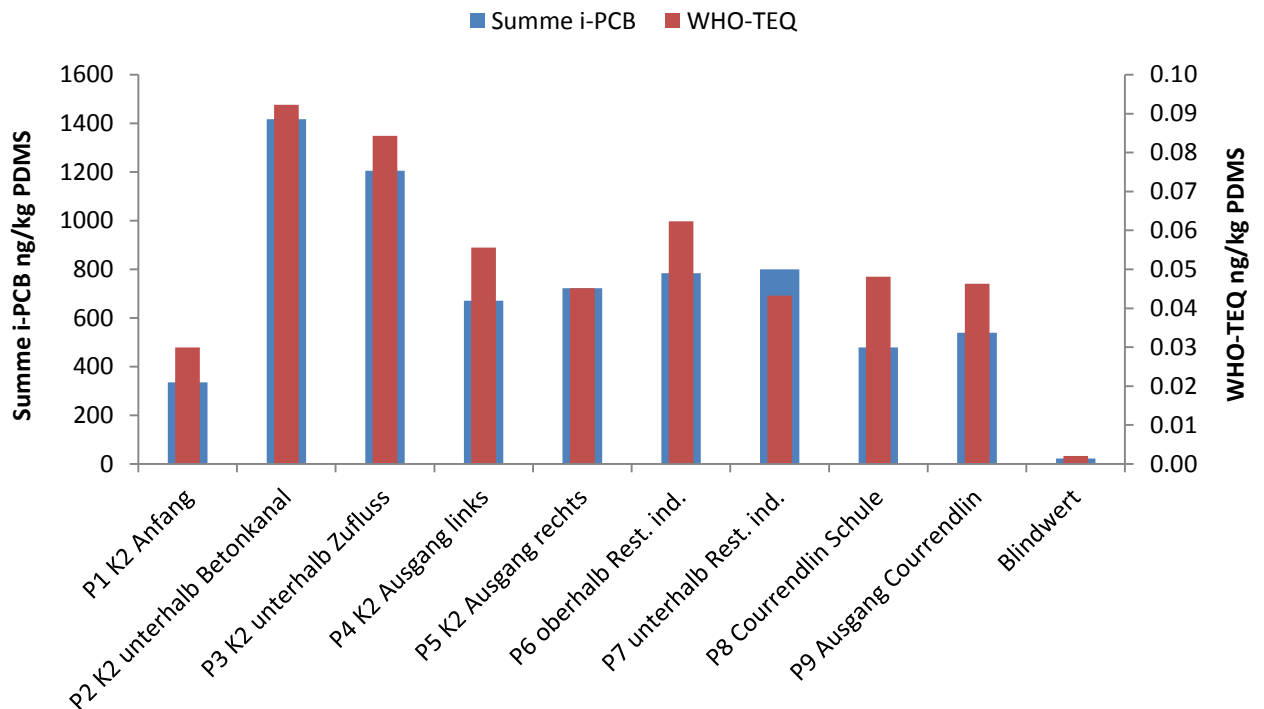
7.4.7 Ursache der PCB-Kontamination

Nach dem Vorliegen der erwähnten Untersuchungsergebnisse wurde die Firma in Choindéz durch die verantwortlichen Umweltbehörden des Kantons Juras auf die Problematik des erhöhten PCB-Eintrages in die Birs im Bereich des Kanals 2 hingewiesen. Weitere Untersuchungen auf dem Firmengelände des Industriebetriebs durch den Kanton Jura lieferten schlussendlich den Beweis der Kontaminationsursache. Es handelte sich um angeliefertes Metall, dessen Oberflächen mit PCB kontaminiert waren und so in den Schmelzprozess gelangten. Zur Kühlung der Abgase aus diesem Prozess wurde Wasser aus der Birs entnommen und in den Abgasstrom eingedüst. PCB, welche während des Schmelzens verdampften, gelangten in den Abgasstrom und wurden durch die Gaswäsche mit Birswasser abgekühlt und ausgewaschen. Nach einer einfachen Reinigung des Kühlwassers, welche zur Abtrennung der PCB nicht ausreichte, wurde das Kühlwasser über mehrere Rohrleitungen im Kanal 2 und über die Restitution industrielle etwas unterhalb des Kanals in die Birs eingeleitet. Aus diesem Grunde wurden deutlich erhöhte PCB-Konzentrationen in den Passivsammlern im Bereich um die Restitution industrielle gemessen. So wurden durch die kantonalen Behörden des Jura im Abwasser aus der Gaswäsche i-PCB-Konzentrationen im Abwasser von bis zu 175 ng/Liter bestimmt. Die Resultate stimmen sehr gut mit dem hohen i-PCB-Wert von 120 ng/Liter überein, der im untersuchten Einleiter gefunden wurde. Nach dem Aufdecken der Ursache der PCB-Kontamination wurden durch die Firma Massnahmen getroffen, um die PCB-haltigen Abwässer nicht mehr in die Birs einzuleiten.

7.4.8 Erfolgskontrolle der getroffenen Massnahmen zur Reduktion des PCB-Eintrages in die Birs mittels PDMS-Passivsammlern

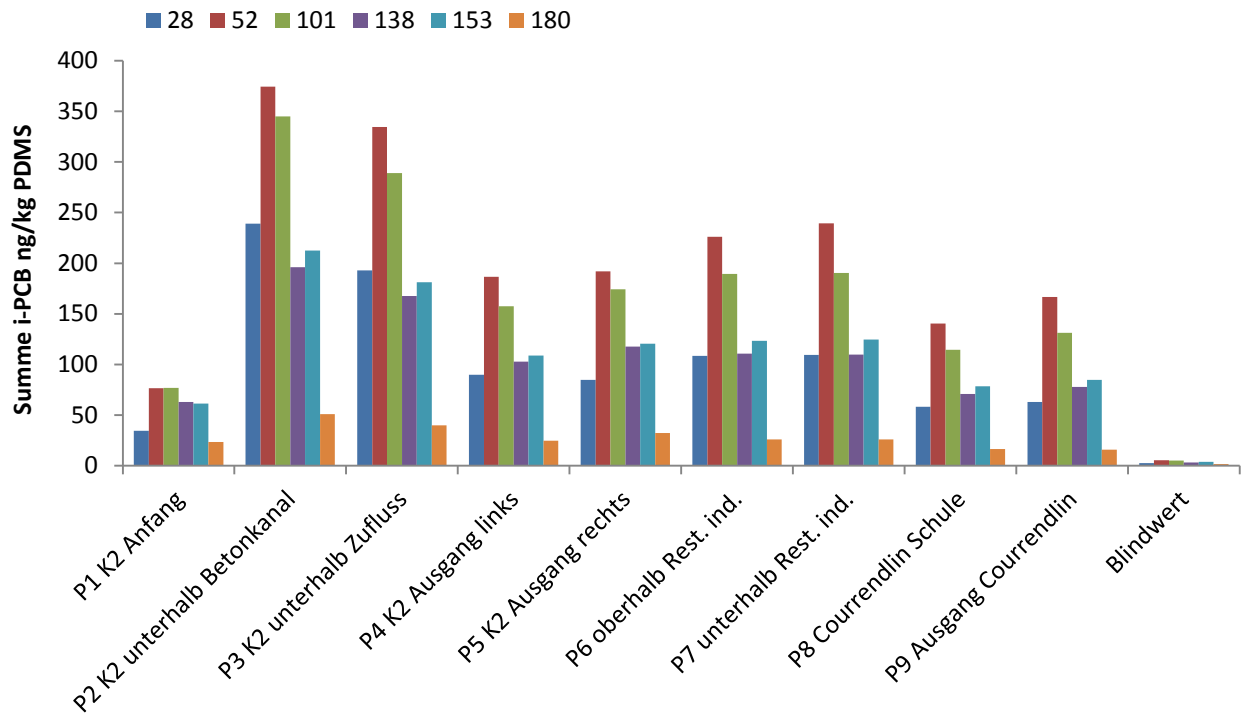
Zur Erfolgskontrolle der durch den Betrieb getroffenen Massnahmen zur Reduktion des PCB-Eintrages in die Birs wurde im November 2011 eine neue Serie von PDMS-Passivsammlern im Einzugsgebiet der Birs rund um Choindenz platziert. Die Passivsammler wurden während zwei Wochen zwischen dem 15. November und dem 2. Dezember 2011 in der Birs exponiert. Die Resultate sind in Abbildung 87 dargestellt. Sie zeigen, dass die Summe der i-PCB am Anfang des Kanals 2 (P1), unterhalb des Industriebetriebs, mit 340 ng/kg PDMS tief lagen. Die Werte stiegen danach auf 1400 bzw. 1200 ng/kg bei den Proben P2 und P3 an. Dieser Anstieg dürfte wahrscheinlich auf die etwas höheren Fließgeschwindigkeiten an diesen Standorten zurückzuführen sein und nicht auf einen höheren PCB-Eintrag. Am Anfang des Kanals 2 sind die Fließgeschwindigkeiten der Birs etwas tiefer. Zum Zeitpunkt des Aussetzens der Sammler herrschte vor allem im Bereich der Probe P2 eine deutlich höhere Fließgeschwindigkeit, bedingt durch einen starken Zufluss von Wasser aus dem Betonkanal. Unterhalb von P3 sanken die Gehalte bei den Proben P4 bis P7 auf 670–800 ng/kg ab. Die Proben P4 und P5 am Ausgang der beiden Kanäle wiesen sehr ähnliche Konzentrationen auf, nämlich 670 und 720 ng/kg. Auch die i-PCB-Summenwerte der vormals stark belasteten Standorte P6 und P7 im Bereich der Restitution industrielle waren mit 780 bzw. 800 ng/kg tief belastet. Wurden hier in früheren Messungen bei zweiwöchiger Exposition i-PCB-Gehalte von über 5000 ng/kg gefunden, so lagen die neuen Resultate deutlich darunter. Hinter der Schule in Courrendlin (P8) lag der Summenwert der i-PCB bei tiefen 480 ng/kg. An diesem Standort wurden früher die höchsten Werte detektiert, mit Konzentrationen von bis über 8000 ng/kg bei zweiwöchiger Exposition. Die PCB-Gehalte lagen an diesem Standort zum Zeitpunkt der erneuten Messung um rund einen Faktor 17 tiefer. Auch der letzte Standort ausserhalb von Courrendlin wies mit 540 ng/kg einen tiefen Wert auf. Im Durchschnitt lag der i-PCB-Summenwert bei den Messungen im Rahmen der Erfolgskontrolle zwischen der Probe P1 bis P9 bei tiefen 770 ng/kg. Im Gegensatz zu früheren Messreihen, bei welchen ein Anstieg der PCB-Konzentration in den Passivsammlern in den Kanälen unterhalb des Industriebetriebs erkennbar war, wurde nun eine leichte Abnahme bzw. Nivellierung auf Gehalten um 500–800 ng/kg festgestellt. Der WHO-TEQ zeigt einen ähnlichen Trend. Die Gehalte lagen in einem Bereich von 0.030 ng/kg (P1) und maximal 0.092 ng/kg (P2). Der durchschnittliche WHO-TEQ der Messreihe lag bei 0.056 ng/kg und somit im Bereich dessen, was bei früheren Messungen in der Birs oberhalb des Kanals gefunden wurde. Bei zweiwöchiger Exposition der Passivsammler wurden vor dem Kanal des Industriebetriebs bis in die Mitte desselben WHO-TEQ-Gehalte von durchschnittlich 0.044 ng/kg detektiert. Unterhalb der Restitution industrielle und in Courrendlin lagen die Gehalte früher bei 0.49 bzw. 0.73 ng WHO-TEQ/kg. An diesen zwei Standorten wurden bei der Erfolgskontrolle im Herbst 2011 nur noch WHO-TEQ von 0.043 bzw. 0.048 ng/kg bestimmt. Für die zwei Standorte mit den zuvor höchsten Gehalten wurde somit eine Abnahme um einen Faktor von 11 bzw. 15 gefunden. Die getroffenen Massnahmen zur Reduktion des PCB-Eintrages in die Birs zeigten also eine deutliche Wirkung. Weitere Kontrollen der Situation wurden zur Sicherheit nach einigen Monaten im Sommer und im Spätherbst 2012 durchgeführt (siehe Abschnitte 7.4.9 und 7.4.10).

Abbildung 87: Summe der i-PCB und WHO-TEQ in den PDMS-Passivsammlern, welche zwischen dem 15. November und dem 2. Dezember 2011 in der Birs exponiert waren.



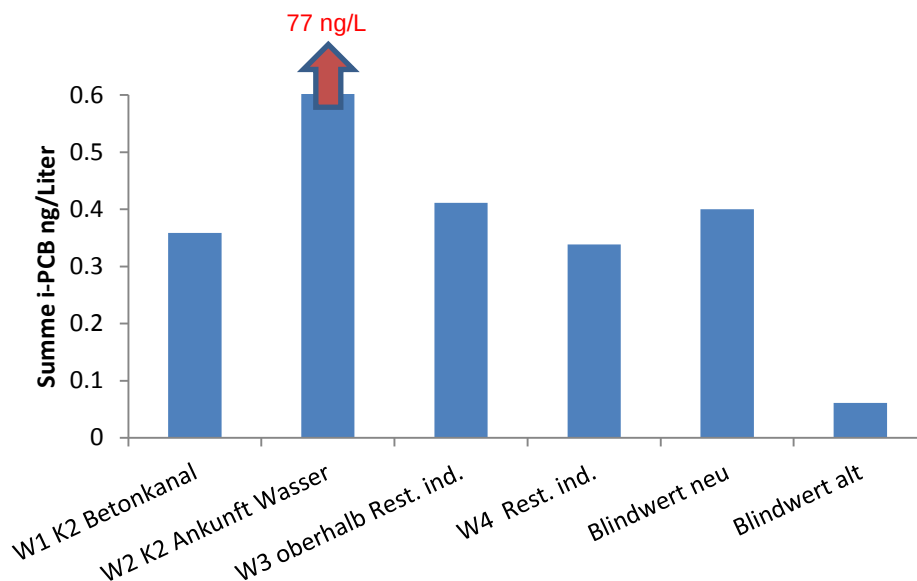
Die i-PCB-Verteilungsmuster der Nachkontrolle sind in Abbildung 88 dargestellt. Das Verteilungsmuster der sechs i-PCB ist ab der Probe P2 sehr konstant und wird dominiert von den Kongeneren 52 und 101. Die restlichen Kongenere sind bis auf PCB 180 relativ uniform am Muster beteiligt. Ein erhöhter Anteil von PCB 28 am Verteilungsmuster, wie es vormalig an den hoch belasteten Probenahmestandorten in den Passivsammlern sichtbar war, kann nicht mehr ausgemacht werden. Der Zufluss dieses relativ gut wasserlöslichen PCB scheint somit durch die getroffenen Massnahmen ebenfalls stark verringert worden zu sein.

Abbildung 88: Verteilungsmuster der i-PCB in den PDMS-Passivsammlern P1 bis P9, welche vom 15. November bis zum 2. Dezember 2011 im Kanal 2 des Industriebetriebs und bis unterhalb von Courrendlin in der Birs exponiert waren.



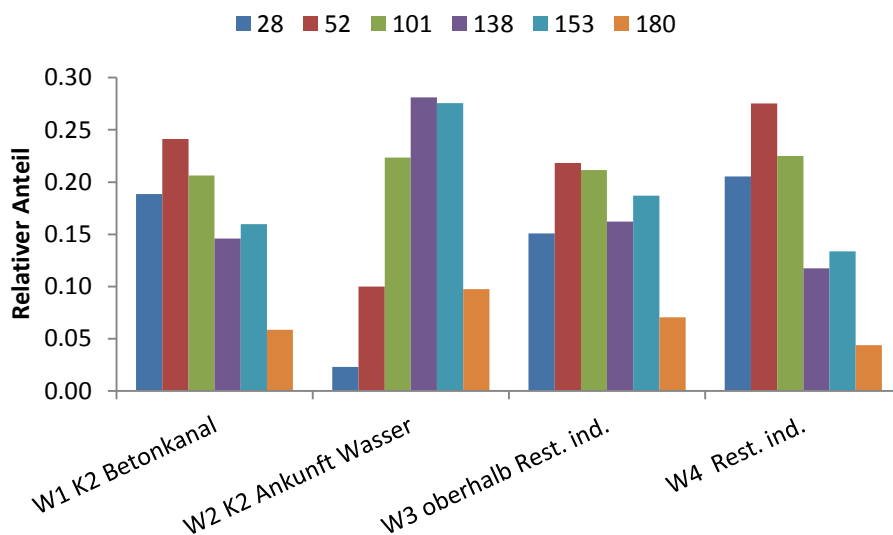
Beim Ausbringen der PDMS-Passivsammlern am 15. November 2011 wurden zusätzlich Wasserproben aus dem Birskanal und – wo möglich – von den Einleitern entnommen. Dargestellt und aufgelistet sind die untersuchten Wasserproben sowie zwei Blindwerte der Methode, ein neu bestimmter und ein etwas älterer Blindwert. Leider war der neue Blindwert mit 0.4 ng/Liter deutlich höher mit PCB belastet als der relativ tiefe, ältere Wert von 0.061 ng/Liter. Wie aus der Abbildung 89 ersichtlich wird, lagen die gemessenen PCB-Wasserkonzentrationen im Bereich des höheren, neuen Blindwerts. Der neue Blindwert dürfte eher eine Ausnahme als die Regel darstellen. Bisher lagen die Methodenblindwerte für die Bestimmung von PCB in Wasser bei einer Probenmenge von 4 Litern im Bereich von 0.05 bis 0.1 ng/Liter für die Summe der sechs i-PCB. Trotz des etwas höheren Blindwerts kann geschlossen werden, dass die PCB-Wasserkonzentrationen tief waren und die Werte demzufolge unterhalb von ca. 0.4 ng/Liter lagen. Die Wasserproben würden somit den von der IKS vorgeschlagenen Richtwert von 0.6 ng/Liter unterschreiten. Einzig die Wasserprobe W2, welche bei einem Seitenkanal im Tunnel genommen wurde, wies mit 77 ng/Liter eine deutliche Belastung auf. Diese hohe PCB-Belastung dürfte aber keine grosse Rolle spielen, da die Wassermenge, welche zum Probenahmezeitpunkt in die Birs einfluss, sehr gering war. Um 2.5 Liter Wasser an diesem Ort sammeln zu können, waren mehrere Minuten nötig und das kontaminierte Wasser lief eher wie ein Rinnsal der Tunnelwand entlang in die Birs ein. Trotzdem ist dieser hohe PCB-Gehalt der Wasserprobe W2 eine zusätzliche Bestätigung für die bereits weiter oben beschriebene Aufdeckung des PCB-Kontaminationspfades.

Abbildung 89: Summe der i-PCB in den vier Wasserproben vom November 2011 aus dem Kanal 2 unterhalb des Industriebetriebs und der Birs im Bereich der Restitution industrielle. Der Wert der Probe W2 K2 «Ankunft Wasser» beträgt rund 77 ng/Liter (roter Pfeil).



Die Wasserproben W1, W3 und W4 wiesen ein sehr ähnliches PCB-Verteilungsmuster auf (Abbildung 90). Das Muster weist eine relativ uniforme Verteilung der PCB 28, 52, 101, 138 und 153 auf, mit einem etwas geringeren Anteil an PCB 180. Das Muster der hoch mit PCB belasteten Probe W2 war jedoch, wie bei anderen hoch belasteten Wasserproben ebenfalls beobachtet, zu den höherchlorierten PCB 138 und 153 hin verschoben. Dies dürfte wiederum, wie bereits oben beschrieben, auf einen erhöhten partikulär gebundenen Anteil dieser hydrophoben PCB zurückzuführen sein. Die Wasserprobe W2 wurde direkt von der Tunnelwand gesammelt, was zu einem erhöhten Anteil an Partikeln in dieser Probe führte.

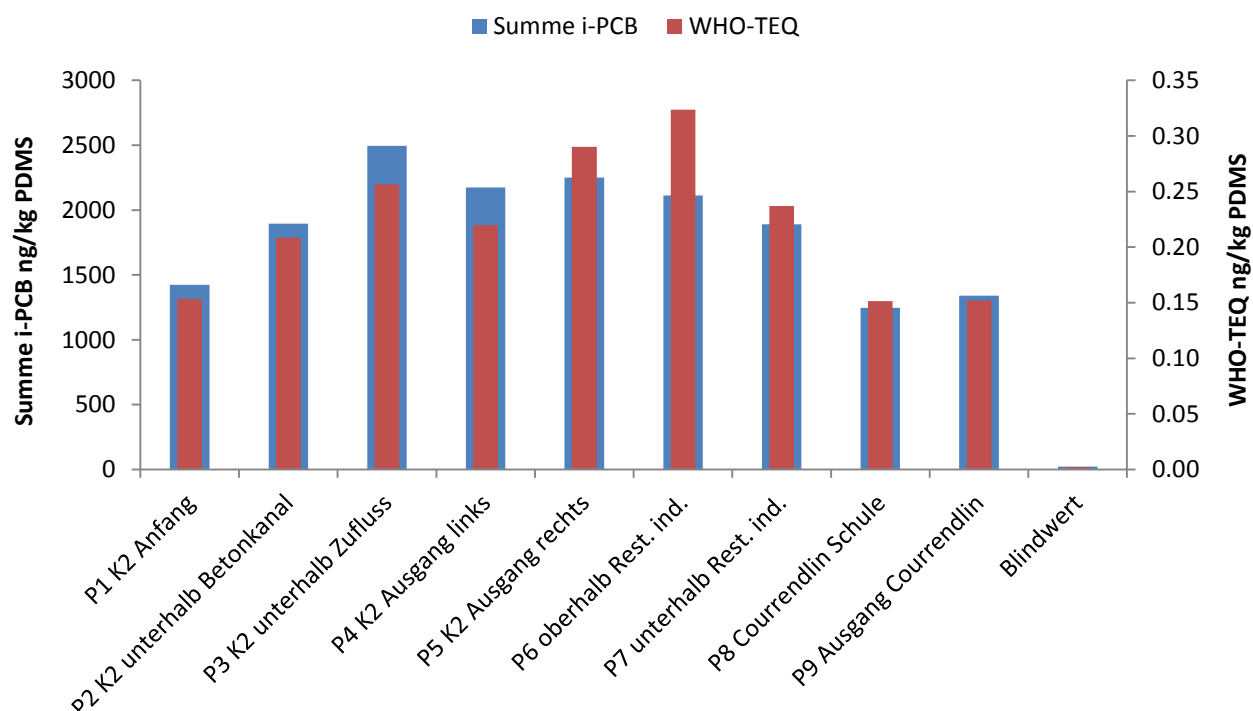
Abbildung 90: i-PCB-Verteilungsmuster der Wasserproben aus dem Kanal 2 des Industriebetriebs sowie aus dem Bereich der Restitution industrielle, vom 15. November 2011.



7.4.9 Erweiterte Erfolgskontrolle in der Birs (Juni/Juli 2012)

Eine erneute Erfolgskontrolle in der Birs mittels PDMS-Passivsammlern wurde im Juni/Juli 2012 durchgeführt. Hierzu wurden im Einzugsgebiet rund um Choindez PDMS-Passivsammlern platziert. Die Passivsammler waren während drei Wochen zwischen dem 25. Juni und dem 16. Juli 2012 in der Birs exponiert. Die Resultate sind in Abbildung 91 dargestellt. Die Summenwerte der i-PCB lagen in einem relativ engen Bereich zwischen gerundeten 1200 und 2500 ng/kg PDMS und somit ca. einen Faktor zwei höher als bei den Kontrollmessungen, welche im November/Dezember 2011 durchgeführt wurden. Der höchsten Summenwert für die i-PCB wurde mit 2500 ng/kg bei P3 gefunden. Die Werte blieben ab P3 relativ konstant auf ca. 2200 bis 2300 ng/kg und sanken ab P6 kontinuierlich in Richtung Courrendlin auf ca. 1300 ng/kg. Die erhöhten Werte der Messkampagne im Sommer 2012 lassen sich auf die jahreszeitlich bedingte Temperaturdifferenz des Gewässers und die leicht unterschiedlichen Fließbedingungen zurückführen. Wie bereits im Theorieteil zu den Passivsammlern beschrieben (Abschnitt 4.3.4), erhöht sich die Aufnahme in den Passivsammler um ca. einen Faktor zwei bei einer Erhöhung der Gewassertemperatur um ca. 10 °C. Die Wassertemperatur an den Probenahmestandorten der Birs lag im November/Dezember 2011 bei 7–8 °C und im Juni/Juli 2012 bei 14–16 °C. Die mittlere Fließgeschwindigkeit war im Sommer 2012 mit 0.31 m/s ebenfalls etwas höher als im Winter 2011 mit 0.24 m/s. Zusätzlich waren die Sammler im Sommer 2012 eine Woche länger in der Birs exponiert als im Winter 2011. Die Summenwerte der i-PCB sowie die WHO-TEQ-Werte der Sommerkampagne 2012 (Juni/Juli) sind deshalb gut vergleichbar mit den Werten aus Kampagne vom November/Dezember 2011. Die Werte lagen immer noch deutlich tiefer als die Messwerte, welche im Oktober 2010 in der Umgebung von Choindez gefunden wurden (Abbildung 77). Damals wurden nach nur zweiwöchiger Exposition im Bereich der Schule Courrendlin (P9 Abbildung 77) die höchsten Werte mit nahezu 9000 ng/kg PDMS detektiert. Der in Abbildung 91 dargestellte Messwert von derselben Stelle (P8) aus dem Sommer 2012 lag mit rund 1200 ng/kg über siebenmal tiefer.

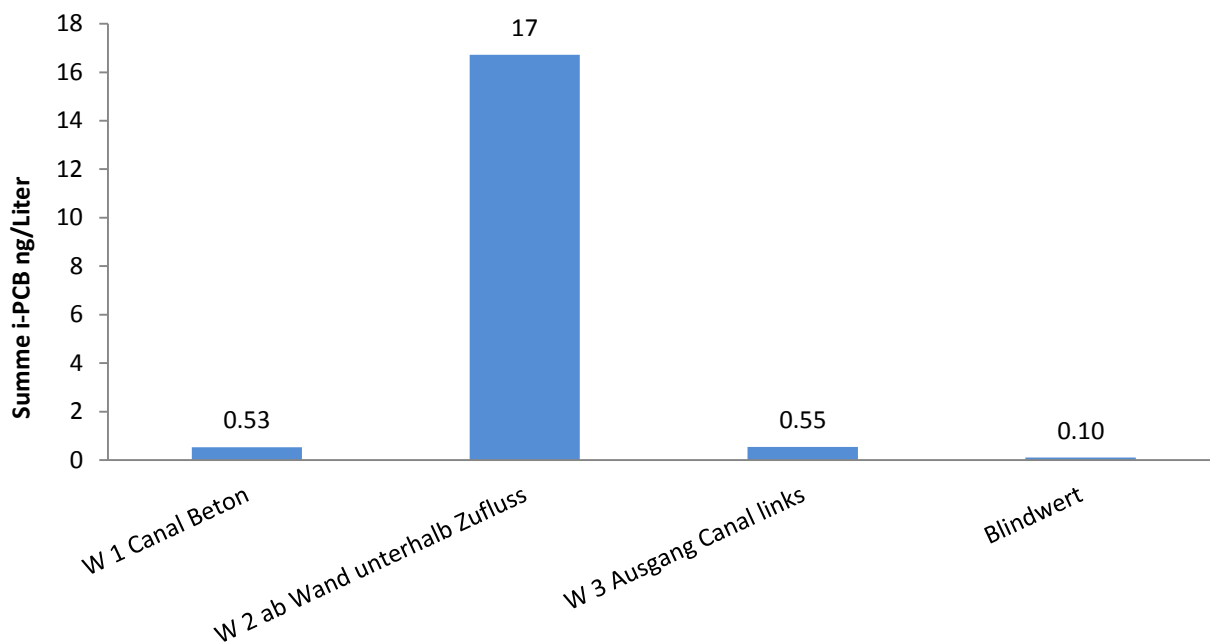
Abbildung 91: Summe der i-PCB und WHO-TEQ in den PDMS-Passivsammlern, welche zwischen dem 25. Juni und dem 16. Juli 2012 in der Birs exponiert waren.



Zusätzlich zu den Passivsammlern wurden drei Wasserproben aus dem Kanal 2 unterhalb des Industriebetriebs gesammelt und untersucht. Die Resultate sind in Abbildung 92 dargestellt. Der Methodenblindwert lag mit ca. 0.1 ng/Liter im Bereich dessen, was methodisch bedingt zu erwarten ist. Die Wasserproben W1 (Canal Beton) und W3 (Ausgang Canal links) waren mit 0.53 und 0.55 ng/Liter nicht stark mit PCB belastet, kamen aber dem Zielwert der IKS von 0.6 ng/Liter nahe. Allerdings könnte der Laborblindwert 0.1 ng/Liter von den Messwerten noch subtrahiert werden, was zu Summenwerten an i-PCB von 0.43 bzw. 0.45 ng/Liter führen würde. Einzig die Probe W2 (von der Wand nahe P3) war mit rund 17 ng/Liter deutlich mit PCB belastet. Hier muss wiederum erwähnt werden, dass die Probe deutlich mit Partikeln belastet und die in die Birs einfließende Wassermenge sehr gering war. Das Sammeln von 2.5 Liter Wasser von der Tunnelwand dauerte mehrere Minuten. Der Abfluss der Birs war mit mehreren m³/s um fünf bis sechs Größenordnungen höher, was zu einer raschen Verdünnung der PCB nach Einfluss in die Birs führte.

In den Passivsammlern des Kanals 2 wurden i-PCB-Gehalte von ca. 2000 ng/kg bestimmt (Mittelwert P1 bis P5), also rund 70 ng/Sammler (1 Passivsammler = ca. 35 g). Ausgehend von einer i-PCB-Wasserkonzentration von ca. 0.45 ng/Liter entspricht dies einem gesammelten Volumen von ca. 156 Litern Wasser über die Zeitspanne von drei Wochen oder einer Sammelrate von ca. 7.5 Liter Wasser pro Tag. Dieser Wert entspricht der bereits weiter oben beschriebenen Sammelrate von 5–10 Liter Wasser pro Tag unter den gegebenen hydrologischen Bedingungen (Fluss ca. 0.25–0.5 m/s).

Abbildung 92: Summe der i-PCB in drei Wasserproben vom Juni/Juli 2012 aus dem Kanal 2 unterhalb des Industriebetriebs.



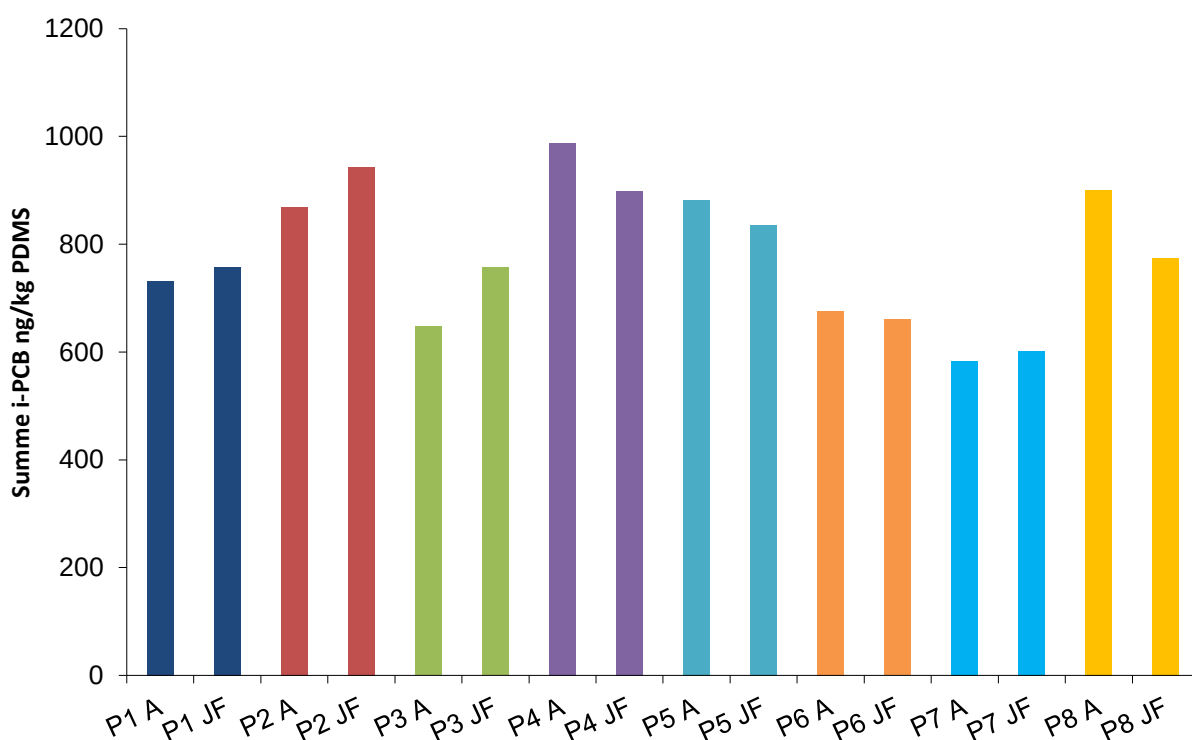
7.4.10 Erweiterte Erfolgskontrolle in der Birs (November/Dezember 2012)

Eine dritte Erfolgskontrolle in der Birs mittels PDMS-Passivsammlern wurde im November/Dezember 2012 durchgeführt. Hierzu wurden im Einzugsgebiet rund um Choindez PDMS-Passivsammler platziert. Diese waren zwischen dem 22. November und dem 6. Dezember 2012 während zwei

Wochen in der Birs exponiert. Die Resultate sind in Abbildung 93 dargestellt. Bei dieser Messkampagne wurden Passivsammler aus PMDS von zwei Herstellern eingesetzt. An jedem Standort wurde jeweils ein Sammler des Herstellers J-Flex (JF) sowie einer von Altecweb/AlteSil™ (A) eingesetzt. Die Abmessungen der Sammler sowie deren Schichtdicke (1 mm) waren identisch. Die Sammler wurden querverlegt nebeneinander (Betonklotzhalterungen) im Gewässer exponiert, um Unterschiede in der Fließgeschwindigkeit bestmöglich zu minimieren. Die Resultate sind in Abbildung 93 und 94 dargestellt. Wie Abbildung 93 zeigt, streuen die Resultate der beiden PDMS-Materialien pro Probenahmestandort nur geringfügig. Die mittlere Abweichung beträgt tiefe 7.5 % (± 4.4), die maximale Abweichung zweier Resultate lag bei 14 %. Die gute Übereinstimmung der Resultate zeigt, dass kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Sammlermaterialien besteht. Es kann somit das eine oder das andere Sammlermaterial verwendet werden. Ein Vorteil, welcher für die Verwendung von AlteSil™ spricht, ist die Beschreibung dieses Materials in verschiedenen wissenschaftlichen Publikationen.

Die Summenwerte der i-PCB lagen über die acht Probenahmestandorte in einem engen Bereich zwischen 580 ng/kg (P7 A) und 990 ng/kg (P4 A). Im Mittel lagen die Werte bei 780 ± 120 ng/kg. Diese tiefen PCB-Gehalte sind praktisch identisch mit denjenigen, welche im November/Dezember 2011 gefunden wurden (Abbildung 87). Damals wurden für die Summenwerte der i-PCB 340 bis maximal 1400 ng/kg gemessen. Im Mittel waren es damals 770 ng/kg (± 320). Dies zeigt, wie bereits im Falle der Aare festgestellt, dass bei ähnlichen Probenahmebedingungen (Jahreszeit, Wassertemperatur, Hydrologie) gut reproduzierbare Resultate im Gewässermonitoring mit Passivsammlern auf PDMS-Basis erzielt werden können.

Abbildung 93: Summe der i-PCB in den PDMS-Passivsammlern, welche zwischen dem 22. November und dem 6. Dezember 2012 in der Birs exponiert waren. Gleichfarbige Balken entsprechen demselben Probenahmestandort. Jeweils der linke Balken steht für das PDMS-Material der Firma Altecweb/AlteSil™ (A) der rechte Balken für PDMS Material der Firma J-Flex (JF).



In Abbildung 94 sind die Resultate der beiden Passivsammler-Messkampagnen vom November/Dezember 2011 und 2012 als Summe der i-PCB dargestellt. Beim Standort P3 wurde im November 2012 kein Passivsammler ausgesetzt. Wie bereits oben erwähnt, zeigen die beiden Messreihen sehr ähnliche Resultate, ein signifikanter Unterschied ist nicht erkennbar. Auf der Basis dieser Resultate kann geschlossen werden, dass die PCB-Konzentration im Passivsammler in der Birs (um Choindez) unter winterlichen Bedingungen und bei einer Expositionszeit von zwei Wochen rund 700–800 ng/kg beträgt. Die Werte vom November/Dezember 2011 und 2012 liegen mehr als zehnmal tiefer als der höchste Wert von 9000 ng/kg, welcher im Oktober/November 2010 (Courrendlin Schule/Moulin de Roches) bei gleich langer Exposition gefunden wurden (Abbildung 77). Ein ähnliches Bild zeigt sich bei den WHO-TEQ der beiden Nachkontrollen (Abbildung 95). Die WHO-TEQ liegen im November/Dezember 2011 zwischen 0.030 und 0.092 ng/kg, im Mittel waren es 0.056 ng/kg (± 0.019). Ein Jahr später lagen die WHO-TEQ zwischen 0.049 und 0.085 ng/kg und der Mittelwert lag bei 0.065 ng/kg (± 0.011). Im Vergleich zur deutlich höheren PCB-Belastung der Birs im Oktober/November 2010 (Abbildung 78) mit einem WHO-TEQ von 0.73 ng/kg (Courrendlin Schule/Moulin de Roches) lagen die WHO-TEQ in den beiden Folgejahren ebenfalls über einen Faktor zehn tiefer. Die erweiterte Nachkontrolle zeigte, dass sich die PCB-Belastung der Birs im Bereich um Choindez deutlich verbessert hatte und sich die tiefen PCB-Werte vom November/Dezember 2011 halten konnten.

Abbildung 94: Summe der i-PCB in den PDMS-Passivsammlern vom November/Dezember 2011 im Vergleich zur Messkampagne vom November/Dezember 2012. Für die Daten vom November/Dezember 2012 wurden die Mittelwerte der zwei Sammlermaterialien (J-Flex und AlteSil™) je Standort verwendet.

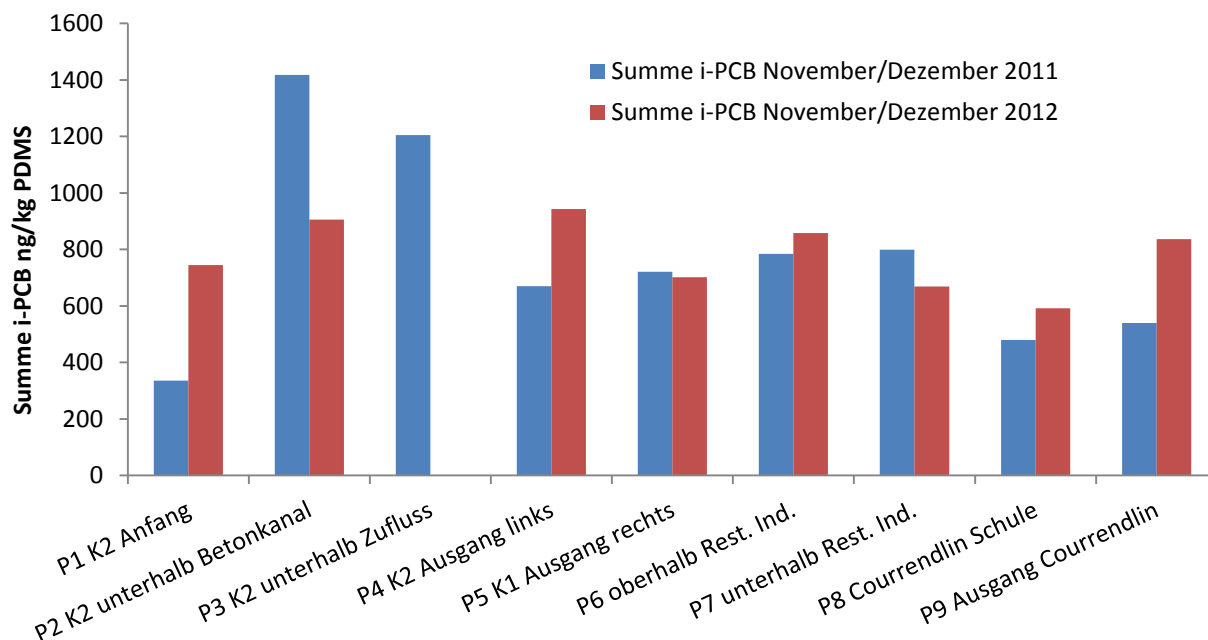
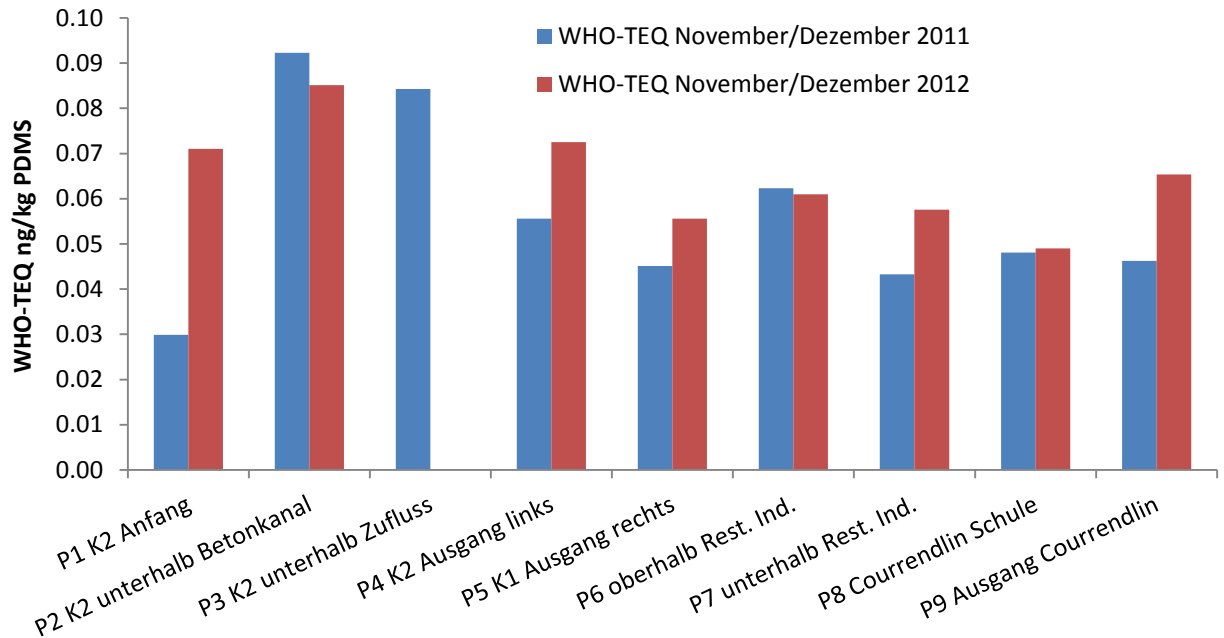
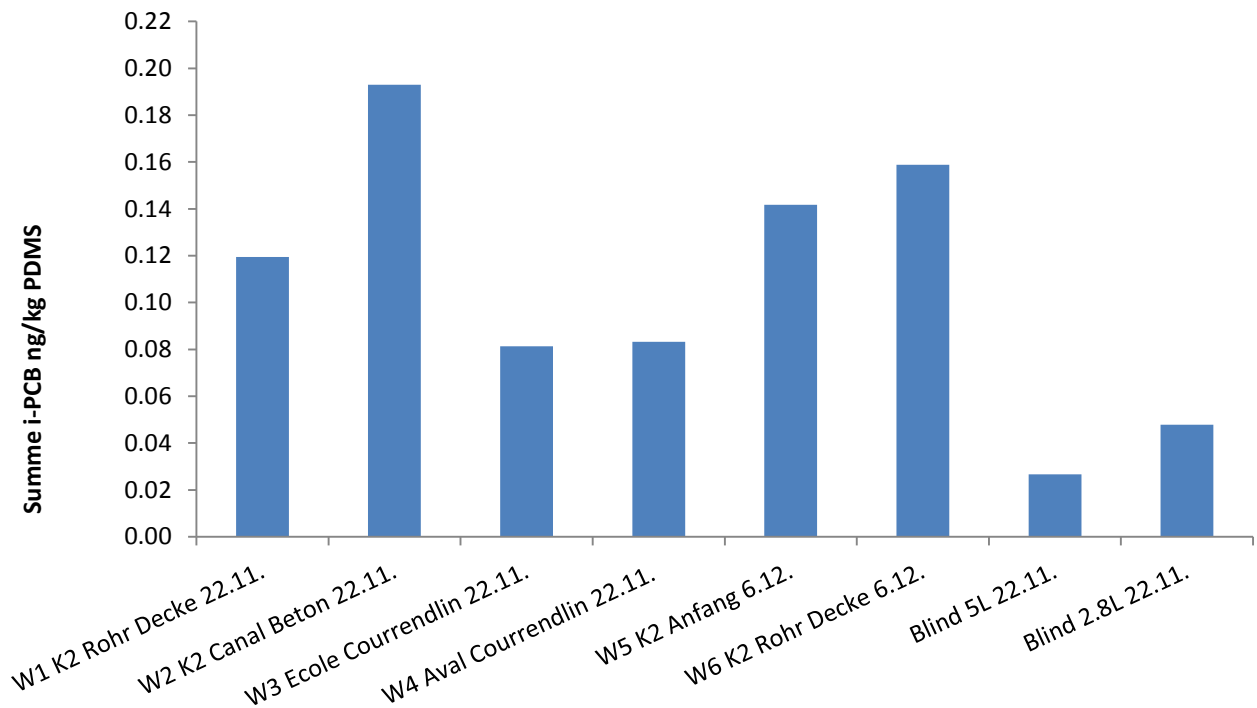


Abbildung 95: WHO-TEQ der Passivsammler vom November/Dezember 2011 im Vergleich zur Messkampagne vom November/Dezember 2012. Für die Daten vom November/Dezember 2012 wurden die Mittelwerte der zwei Sammlermaterialien (J-Flex und AlteSil™) je Standort verwendet.



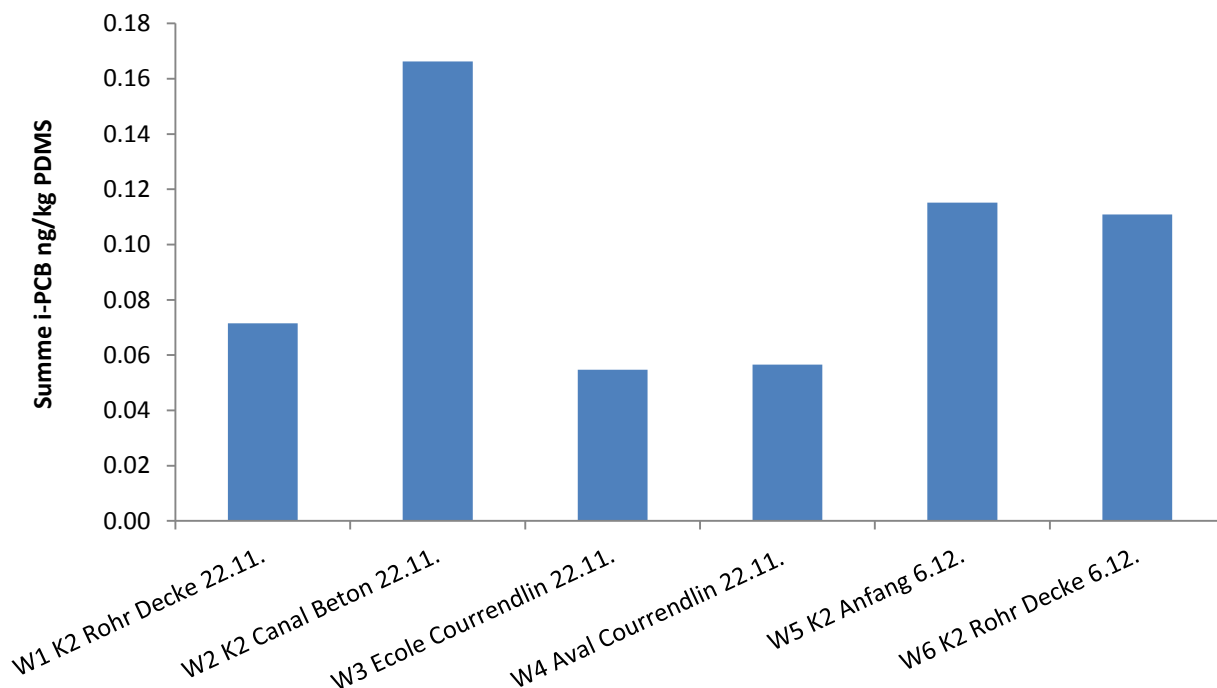
Zusätzlich zu den Passivsammlern wurden aus dem Kanal 2 unterhalb des Industriebetriebs und in Courrendlin bzw. nach Courrendlin Wasserproben erhoben untersucht. Vier Wasserproben wurden am 22. November, zwei am 6. Dezember 2012 gezogen. Die Resultate sind in Abbildung 96 dargestellt. Für die Wasserproben W1 und W6 wurden 2.8 Liter gesammelt, für die restlichen Proben waren es ca. 5 Liter. Aus diesem Grund sind in Abbildung 96 zwei Laborblindwerte, berechnet auf das entsprechende Untersuchungsvolumen, abgebildet. Der Laborblindwert für die Summe der i-PCB liegt bei 0.027 bzw. 0.048 ng/Liter. Die sechs Wasserproben wiesen PCB-Gehalte von tiefen 0.081 (W3) bis 0.19 ng/Liter (W2) auf. Der Abstand zum Blindwert betrug einen Faktor von drei bis sieben für die Proben mit einem Probenahmenvolumen von ca. 5 Litern (W2 bis W5) und einen Faktor von 2.5 bzw. 3.3 für die Proben mit einem Probenahmenvolumen von ca. 2.8 Litern (W1 und W6). Im Mittel waren die Wasserproben ohne Abzug des Blindwertes mit 0.13 ng/Liter (± 0.040) mit i-PCB belastet. Dieser Wert kann als tief belastet bezeichnet werden und unterschreitet den von der IKSР vorgeschlagenen Zielwert von 0.6 ng/Liter für die Summe der i-PCB um fast einen Faktor von fünf.

Abbildung 96: Summe der i-PCB in den Wasserproben der Birs vom 22. November und 6. Dezember 2012 im Vergleich zum korrespondierenden Laborblindwert.



In Abbildung 97 sind dieselben Wasserproben nach Abzug des korrespondierenden Blindwertes nochmals dargestellt. Die Werte für die Summe der i-PCB liegen nach Abzug des Blindwertes zwischen tiefen 0.055 und 0.17 ng/Liter. Der Mittelwert liegt bei tiefen 0.096 ng/Liter (± 0.040) und somit über sechsmal tiefer als der IKSZ-Zielwert. Aus den bestimmten Konzentrationen im Wasser und in den Passivsammlern lässt sich wiederum die Sammelrate der Passivsammler berechnen. Bei einer mittleren Konzentration im Passivsammler von 780 ng/kg (November/Dezember 2012) hätte ein ca. 35 g schwerer Sammler rund 27 ng i-PCB gesammelt. Bei einer Wasserkonzentration von durchschnittlich 0.096 ng/Liter entspricht dies ca. 280 Liter Wasser, welches innerhalb der zwei Wochen Expositionszeit gesammelt wurde. Hieraus berechnet sich eine Sammelrate von rund 20 Liter pro Tag unter den gegebenen Umweltbedingungen. Ohne Abzug des Blindwertes ergäbe sich eine Sammelrate von ca. 15 Liter/Tag. Diese im Vergleich zu den weiter oben beschriebenen Sammelraten (5–10 Liter/Tag) relativ hohe Sammelrate des PDMS-Passivsammlers von 15–20 Liter/Tag resultiert aus der Berechnung mit den sehr tiefen i-PCB-Wassergehalten von ca. 0.1 ng/Liter. Es gilt zu bedenken, dass die untersuchten Wasserproben jedoch nur eine momentane, zeitlich beschränkte PCB-Gewässerkonzentration widerspiegeln (Snap-Shot) und durchaus um eine Faktor zwei bis fünf höher belastet sein können.

Abbildung 97: Summe der i-PCB in den Wasserproben der Birs vom 22. November und 6. Dezember 2012 nach Abzug des korrespondierenden Blindwertes.



7.4.11 Spätere Messungen in der Birs (2014/2015)

Um den Zustand der Birs einige Jahre nach der Umsetzung von Massnahmen zur Reduktion des PCB-Eintrags zu erfassen, wurden zwischen Oktober 2014 und April 2015 in den Kantonen Bern, Jura und Basel-Landschaft Proben von Fischen (Bachforellen und Groppen) erhoben und untersucht. Zusätzlich wurden zur Erfassung der PCB in der Wasserphase Ende März 2015 für rund 22 Tage PDMS-Passivsammler zwischen Reconvilier und Münchenstein in der Trame, Birs, Lützel und Lüssel exponiert. Wasserproben (Stichproben) im Bereich der ehemaligen Punktquelle sowie aus den beiden Nebenflüssen Lützel und Lüssel wurden ebenfalls auf deren PCB-Gehalt hin untersucht.

Alle untersuchten Fischproben lagen klar unterhalb der seit 2012 gültigen HK von 6.5 pg WHO-TEQ₂₀₀₅/g FG (vor 2012: 8 pg WHO-TEQ₁₉₉₈/g FG) bzw. 75 ng i-PCB/g FG. Der Mittelwert aller Proben (n=42) war 2.1 ± 0.9 pg WHO-TEQ₂₀₀₅/g FG (2.8 ± 1.3 pg WHO-TEQ₁₉₉₈/g FG) bzw. 25 ± 13 ng i-PCB/g FG. Die Passivsammler-Konzentrationen in der Birs lagen im Bereich von ca. 580 bis 1600 ng/kg PDMS. Im Mittel wurden 1000 ng/kg PDMS gefunden. Der tiefste Wert von 580 ng/kg PDMS wurde beim Passivsammler in Courrendlin bestimmt. Leicht oberhalb dieses Probenahmestandorts waren in der Messkampagne Ende 2010 mit rund 8700 ng/kg PDMS (bei nur zweiwöchiger Exposition) die höchsten Konzentrationen gemessen worden. Die in der Trame und in der Lüssel gefundenen Konzentrationen lagen etwas unter bzw. über dem Mittelwert der Birs, während die Probe aus der Lützel mit 360 ng/kg PDMS einen sehr tiefen Wert aufwies. Im Bereich um Choindenz lagen die mittels aktiver Probenahme bestimmten Wasserkonzentrationen zwischen 0.23 und 0.80 ng/l (Summe der sechs i-PCB in gelöster und partikulärer Phase). Der Mittelwert lag bei 0.43 ± 0.17 ng/l und somit unterhalb des IKSZ-Zielwerts von 0.6 ng/l.

Literatur

- Åberg A., MacLeod M., Wiberg K. 2008: Physico-Chemical Property Data for Dibenzo-*p*-dioxin (DD), Dibenzofuran (DF), and Chlorinated DD/Fs: A Critical Review and Recommended Values. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 37, 1997–2008.
- Ballschmiter K., Bacher R. 1996: Dioxine: Chemie, Analytik, Vorkommen, Umweltverhalten und Toxikologie der halogenierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.
- Barceló D. (Ed.) 1993: Environmental Analysis. Techniques, Applications and Quality Assurance. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
- Bogdal C., Schmid P., Kohler M., Müller C.E., Iozza S., Bucheli T.D., Scheringer M., Hungerbühler K. 2008: Sediment record and atmospheric deposition of brominated flame retardants and organochlorine compounds in Lake Thun, Switzerland: lessons from the past and evaluation of the present. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6817–6822.
- Bühler F., Gloor R. 2013: Analysenmethoden im Abfall- und Altlastenbereich. Stand 2013. In: Bundesamt für Umwelt BAFU (Hrsg.), Bern. Umwelt-Vollzug Nr. 1334: 72 S.
- Carere M., Dulio V., Hanke G., Polesello S. 2012: Guidance for sediment and biota monitoring under the Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 36, 15–24.
- European Commission 2000: Council directive 2000/60/EC establishing a framework for Community action in the field of water policy.
- European Commission 2010: WFD-CIS Guidance Document No. 25 Guidance on chemical monitoring of sediment and biota under the Water Framework Directive. p. 74.
- Flück R. 2012: Qualitätsüberwachung von Sedimenten in der Schweiz. Aktueller Stand der verfügbaren Methoden und Einsetzung von Empfehlungen. Schweizerisches Zentrum für angewandte Ökotoxikologie, Lausanne.
- Gourlay C., Miege C., Noir A., Ravelet C., Garric J., Mouchel J.-M. 2005: How accurately do semi-permeable membrane devices measure the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons to *Daphnia magna*? *Chemosphere* 61, 1734–1739.
- Harman C., Bøyum O., Thomas K.V., Grung M. 2009: Small but different effect of fouling on the uptake rates of semipermeable membrane devices and polar organic chemical integrative samplers. *Environ. Toxicol. Chem.* 28, 2324–2332.
- Holler S., Schäfers C., Sonnenberg J. 1996: Umweltanalytik und Ökotoxikologie. Springer Verlag Berlin-Heidelberg.
- Huckins J.N., Manuweera G.K., Petty J.D., Mackay D., Lebo J.A. 1993: Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2489–2496.
- Huckins J.N., Petty J.D., Booij K. 2006: Monitors of organic chemicals in the environment: semipermeable membrane devices. Springer, New York.
- Huckins J.N., Petty J.D., Lebo J.A., Almeida F.V., Booij K., Alvarez D.A., Cranor W.L., Clark R.C., Mogensen B.B. 2002: Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices. *Environ. Sci. Technol.* 36, 85–91.
- Huckins J.N., Petty J.D., Orazio C.E., Lebo J.A., Clark R.C., Gibson V.L., Gala W.R., Echols K.R. 1999: Determination of uptake kinetics (Sampling rates) by lipid-containing semipermeable membrane devices (SPMDs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3918–3923.

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

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

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

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

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

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

Mayer P., Karlson U., Christensen P.S., Johnsen A.R., Trapp S. 2005: Quantifying the effect of medium composition on the diffusive mass transfer of hydrophobic organic chemicals through unstirred boundary layers. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6123–6129.

Neumann J. 1941: Distribution of the ratio of the mean square successive difference to the variance. *The Annals of Mathematical Statistics* 13, 445–447.

Oehme M. 1998: Handbuch Dioxine: Quellen, Vorkommen, Analytik. Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg – Berlin.

Oehme M. 2001: Wegleitung. Bestimmung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Böden mittels GC/MS. Methodenempfehlung. In: Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft BUWAL (Hrsg.), Bern, 27 S.

Oehme M. 2003: Wegleitung. Bestimmung von polychlorierten Biphenylen in Böden mittels GC/MS. Methodenempfehlung. In: Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft BUWAL (Hrsg.), Bern, 26 S.

Ongley E. 1996. Chapter 13 – Sediment Measurements. In: Bartram J., Balance R. (Hrsg.). Water Quality Monitoring – A Practical Guide to the Design and Implementation of Freshwater. Quality Studies and Monitoring Programmes. UNEP/WHO.OSPAR 1999: JAMP Guidelines for Monitoring Contaminants in Biota. OSPAR Commission.

Parker A., Bergmann H., Heininger P., Leeks G.J., Old, G.H. (Eds.) 2007: Sampling of sediments and suspended matter. Sustainable Management of sediments Resources: Sediment Quality and Impact Assessment of Pollutants. Elsevier.

Quevauviller P., Maier E.A., Griepink B. (Eds.) 1995: Quality Assurance For Environmental Analysis. Method Evaluation within the Measurements and Testing Programme (BCR). Elsevier Science B.V. Amsterdam, Amsterdam.

Richardson B.J., Lam P.K.S., Zheng G.J., McClellan K.E., De Luca-Abbott S.B. 2002: Biofouling confounds the uptake of trace organic contaminants by semi-permeable membrane devices (SPMDs). *Marine Pollution Bulletin* 44, 1372–1379.

Robertson L.W., Hansen L.G. (Editors, 2001): PCBs: Recent Advances in Environmental Toxicology and Health Effects. University Press of Kentucky, ISBN 0-8131-2226-0.

Rusina T.P., Smedes F., Klanova J. 2010a: Diffusion coefficients of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in polydimethylsiloxane and low-density polyethylene polymers. *Journal of Applied Polymer Science* 116, 1803–1810.

Rusina T.P., Smedes F., Koblizkova M., Klanova J. 2010b: Calibration of Silicone Rubber Passive Samplers: Experimental and Modeled Relations between Sampling Rate and Compound Properties. *Environ. Sci. Technol.* 44, 362–367.

Schmid P., Bogdal C., Blüthgen N., Anselmetti F.S., Zwyssig A., Hungerbühler K. 2011: The missing piece: sediment records in remote mountain lakes confirm glaciers being secondary sources of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 45, 203–208.

Schmid P., Gujer E., Degen S., Zennegg M., Kuchen A., Wüthrich C. 2002: Levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in food of animal origin. The Swiss dioxin monitoring program. *J. Agric. Food Chem.* 50, 7482–7487.

Schmid P., Zennegg M., Holm P., Pietsch C., Brühshweiler B., Kuchen A., Staub E., Tremp J. 2010: Polychlorierte Biphenyle (PCB) in Gewässern der Schweiz. Daten zur Belastung von Fischen und Gewässern mit PCB und Dioxinen, Situationsbeurteilung. In: Bundesamt für Umwelt BAFU, Bern. Umwelt-Wissen Nr. 1002: 103 S.

Smedes F. 2007: Chapter 19 – Monitoring of chlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons by passive sampling in concert with deployed mussels. In: Greenwood R., Mills G., Vrana B. (Hrsg.). *Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring. Comprehensive Analytical Chemistry* 48: 407–448.

Smedes F., Geertsma R.W., van der Zande T., Booij K. 2009: Polymer-Water Partition Coefficients of Hydrophobic Compounds for Passive Sampling: Application of Cosolvent Models for Validation. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7047–7054.

Södergren A. 1987: Solvent-filled dialysis membranes simulate uptake of pollutants by aquatic organisms. *Environ. Sci. Technol.* 21, 855–859.

UNEP 2010: Inventories of PCBs the place to start. PEN Magazine. UNEP.

Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld A.T.C., Brunstrom B., Cook P., Feeley M., Giesy J.P., Hanberg A., Hasegawa R., Kennedy S.W., Kubiak T., Larsen J.C., Van Leeuwen F.X.R., Liem A.K.D., Nolt C., Peterson R.E., Poellinger L., Safe S., Schrenk D., Tillitt D., Tysklind M., Younes M., Waern F., Zacharewski T. 1998: Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ. Health Perspect.* 106, 775–792.

Van der Voet J. 2008: Passive sampling of polar compounds: development of a performance reference system. Department of Environmental Chemistry, Department of Environmental Toxicology. ETH, Zürich, p. 64.

Vermeirssen E.L.M., Asmin J., Escher B.I., Kwon, J.H., Steimen I., Hollender J. 2008: The role of hydrodynamics, matrix and sampling duration in passive sampling of polar compounds with Empore™ SDB-RPS disks. *J. Environ. Monit.* 10, 119–128.

Vermeirssen E.L.M., Bramaz N., Hollender J., Singer H., Escher B.I. 2009: Passive sampling combined with ecotoxicological and chemical analysis of pharmaceuticals and biocides – evaluation of three Chemcatcher™ configurations. *Water Research* 43, 903–914.

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

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

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