

Report

Expositionsanalyse zur gesundheitlichen Risikobewertung der Sedimentbelastung im Rummelsburger See

Dr. Stefan Hahn, Dr. Katharina Blümlein
Fraunhofer Institut für Toxikologie und
Experimentelle Medizin (ITEM)
Nikolai-Fuchs-Straße 1,
D-30625 Hannover, Deutschland

Dr. Michael Klein
Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie
und Angewandte Oekologie IME
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
Deutschland

Date: April 2019

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
2	Daten zum Rummelsburger Sees	7
2.1	Allgemeine Daten zum Rummelsburger See	7
2.2	Sedimentbelastung des Rummelsburger Sees	8
2.3	Wasserqualitätsdaten des Rummelsburger Sees und Daten zum Biomonitoring.....	9
3	Modellierung der Luftkonzentrationen.....	10
3.1	Berechnungsverfahren.....	10
3.1.1	3-Phasen Gleichgewichts Modell	11
3.1.2	Steady State Modell	13
3.2	Eingangsparameter	15
3.2.1	Konzentration der Schadstoffe im Sediment (Csed).....	15
3.2.2	Verteilungskoeffizient Sediment – Wasser	16
	Literaturdaten.....	16
	Spezifische Koc aus Daten Rummelsburger See.....	17
	Zusammenfassung Koc:.....	18
3.2.3	Verteilungskoeffizient Wasser-Luft	19
3.2.4	Organischer Kohlenstoffanteil des Sediments (Corg).....	19
3.2.5	Weitere Eingangsparameter	20
3.3	Ergebnisse der Berechnungen.....	21
3.4	Unsicherheitsanalyse	23
3.4.1	Unsicherheit durch den Koc.....	23
3.4.2	Unsicherheit der Modellierung für MKW	24
3.4.3	Überprüfung der modellierten Werte mit Monitoring Daten	25
	Vergleich mit Wasserqualitätsdaten	25
	Vergleich mit Biomonitoringdaten	26
3.5	Zusammenfassung Modellierung und deren Unsicherheit	27
4	Screening – Kompartiment Luft	29
4.1	Vorgehensweise	29
4.2	Screening Kompartiment Luft – Ergebnisse	31
4.2.1	Polyzyklisch Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK).....	31
4.2.2	Gesättigte Kohlenwasserstoffe (KW).....	32
4.2.3	Aromaten.....	33
4.3	Wasseranalysen	34
4.4	Summenparameter - Siedepunktverteilung	35
5	Abschätzung der Exposition des Menschen und Gesundheits bewertung	37

6	Zusammenfassung.....	43
7	Referenzen	44
8	Annex	46
8.1	Annex A Eingabeparameter Modellierung	46
8.2	Annex B Daten des Rummelsburger Sees.....	48
8.3	Annex C – Messkampagne am Rummelsburger See: Probenahme	50
8.4	Annex D – Messkampagne am Rummelsburger See: Probenahme-Protokoll Tag 1	52
8.5	Annex E – Messkampagne am Rummelsburger See: Probenahme-Protokoll Tag 2.....	58
8.6	Annex F – Messkampagne am Rummelsburger See: Probenahme-Protokoll Tag 3.....	65
8.7	Annex G – Messkampagne am Rummelsburger See: Probenanalyse und Ergebnisübersicht.....	69
8.7.1	Polyzyklisch Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK und Methylnaphthalin) - Luft.....	69
8.7.2	Polyzyklisch Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK und Methylnaphthalin) - Wasser..	73
8.7.3	Aromaten und unverzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffe (KW)	73

Abkürzungen

ATD-GC-MS	(engl. Automated thermal desorption gas chromatography mass spectrometry)
BMDL	Benchmark dose lower bound
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol
C_g	Konzentration Schadstoffe in der Luft in mg/m^3
C_{liq}	Konzentration Schadstoffe im Wasser in mg/L
C_{mg}	molare Konzentration in der Luft in mol/m^3
C_{ml}	molare Konzentration im Wasser in mol/m^3
Corg	organischer Kohlenstoffgehalt (von Boden/Sediment)
Csed	Konzentration Schadstoffe im Sediment in mg/kg
dl-PCB	dioxin ähnliche Polychlorierte Biphenyle (dioxin like PCB)
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff (dissolved organic carbon)
EPA	engl. Environmental Protection Agency (hier: der USA)
EPA-PAK	16 von der US-EPA ausgewählten Polyzyklisch aromatischen Kohlenwasserstoffe
GC-MS	Gaschromatographie gekoppelt an massenspektrometrischen Detektor
H	Henry Konstante
H'	dimensionslose Form der Henry Konstante
Koc:	Adsorptionskonstante am organischen Kohlenstoffgehalt im Boden/Sediment in L/kg
Kow:oder Pow	Verteilungskoeffizient Oktanol-Wasser
Kp oder Kd	Adsorptionskonstante am Boden/Sediment in L/kg
$K_{\text{p, sed}}$	Adsorptionskonstante am Sediment in L/kg
M	molare Masse in g/mol
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe
MoE	Abstand der Exposition zu einer unteren Effektschwelle (Margin of Exposure)
ndl-PCB	nicht dioxin ähnliche Polychlorierte Biphenyle (non-dioxin like PCB)
NIK	niedrigste interessierende Konzentration
P	Dampfdruck in Pa
PAK	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
R	Gaskonstante ($8,3143 \text{ Pa m}^3 / \text{K} / \text{mol}$)
T	Temperatur in Kelvin
TDI	tolerierbare tägliche Aufnahme (tolerable daily intake)

TOC	Gesamtkohlenstoff-Gehalt (engl. Total Organic Content)
TWI	tolerierbare wöchentliche Aufnahme (tolerable weekly intake)
TS	Trockensubstanz

1 Einleitung

Der Rummelsburger See ist Teil eines ehemaligen Spreearmes. Er liegt im urbanen Bereich Berlins und wird zunehmend für Freizeitaktivitäten genutzt. Vor allem aufgrund der über Jahrhunderte andauernden intensiven industriellen Nutzung der angrenzenden Flächen bzw. der oberhalb gelegenen Industriestandorte an der Spree sind die Sedimente des Sees erheblich belastet. Zu nennen sind hier besonders die Belastung mit PAK (Polyzyklisch-aromatische Kohlenwasserstoffe), MKWs (Mineralölkohlenwasserstoffe) und Schwermetallen. Teilweise ist auch eine erhöhte Belastung mit PCBs (Polychlorierte Biphenyle) festzustellen. In den letzten Jahren wurden über Gewässeruntersuchungen und Forschungsprojekte wie „RuBuS“ (Bölscher et al 2017a) umfangreiche Informationen bezüglich der Belastung des Rummelsburger Sees und dessen Sedimenten erhoben. Die Ergebnisse wurden auf Informationsveranstaltungen¹ präsentiert.

Unklar ist bislang, ob sich die Sedimentbelastung auf die Luftqualität um den Rummelsburger See auswirkt und zu einer Gesundheitsgefährdung für den Menschen führt, zum Beispiel für Personen mit Wohnsitz oder Arbeitsplatz in unmittelbarer Nähe des Sees oder bei Freizeitaktivitäten auf und um den Rummelsburger See.

Auf der Grundlage vorhandener und ergänzend erhobener Daten (Luft-Monitoring) wird deshalb in diesem Projekt in einem ersten Schritt mit Hilfe von geeigneten Modellen eine Expositionsabschätzung durchgeführt. Diese Modellierung soll den ungünstigsten Fall abdecken und damit die maximal möglichen Konzentrationen der oben genannten Schadstoffe in der Luft darstellen. Diese Abschätzung wird in einem zweiten Schritt mit einem gezielten analytischen Screening der Konzentrationen in der Luft über dem See verifiziert.

Ziel ist eine stoff- und pfadspezifische Expositionsabschätzung für verschiedene Nutzungsarten. Schwerpunkt ist dabei die Betrachtung der inhalativen Exposition über den Transferpfad Sediment – Wasser – Luft. Ergänzend werden andere mögliche Expositionen wie z.B. der dermale Kontakt über die Wasserphase abgeschätzt. Für die gesundheitliche Risikobewertung wird ein Vergleich mit aus der Literatur verfügbaren Vorsorgewerten vorgenommen. Die Untersuchung einer möglichen Geruchsbelästigung ist nicht Gegenstand des Projektes.

¹ https://www.berlin.de/senuvk/umwelt/wasser/rummelsburger_see/index.shtml

2 Daten zum Rummelsburger Sees

2.1 Allgemeine Daten zum Rummelsburger See

Neben Fläche und Tiefe des Sees stehen auch Daten zu Wind- und Fließgeschwindigkeiten zur Verfügung (aus RuBuS; Bölscher et al 2017a).

- Fläche: > 45 ha (innerhalb Spundwand etwa 33 ha)
- Volumen: ca. 1,1 10⁶ m³
- Maximale Tiefe: 4,3 - 4,8 m
- Mittlere Tiefe: ca. 2,3 m

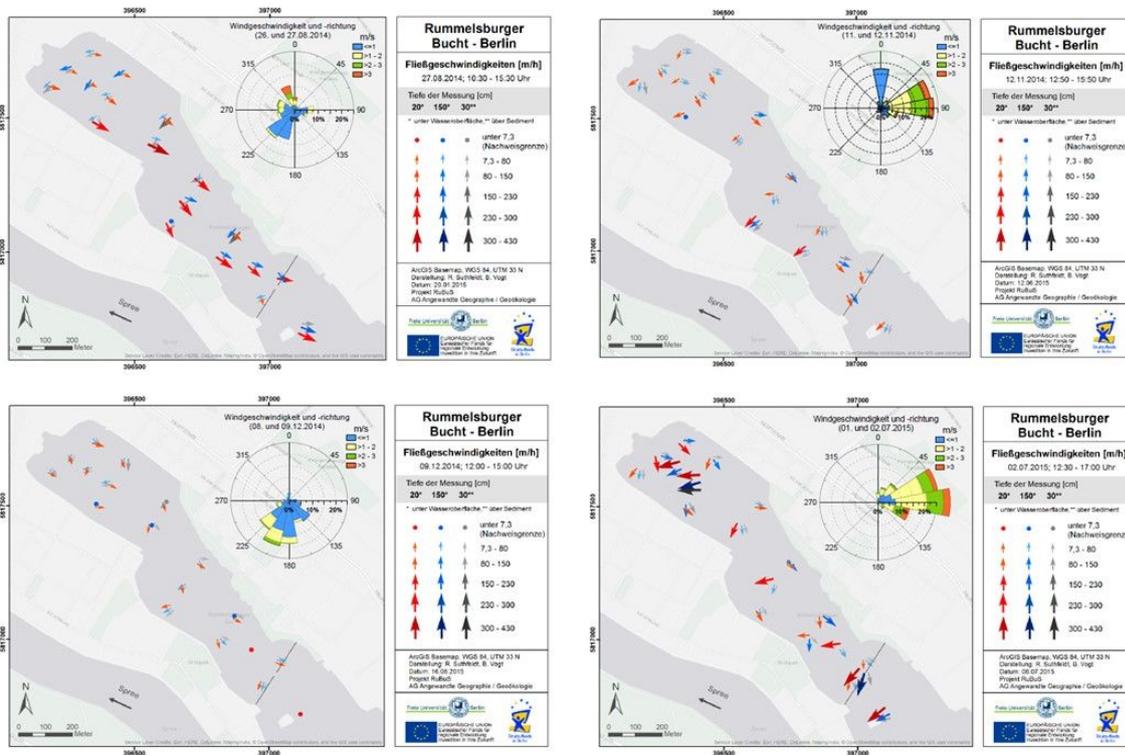


Abbildung 1: Fließgeschwindigkeiten zu unterschiedlichen Zeitpunkten (entnommen aus Bölscher et al 2017a)

Im Rahmen des RuBuS Projektes wurden Fließgeschwindigkeiten innerhalb des Rummelsburger Sees zu unterschiedlichen Zeitpunkten erhoben (Abbildung 1). Diese Daten mit Fließgeschwindigkeiten bis zu 430 m/h deuten auf eine gute Durchmischung horizontal und vertikal innerhalb des Rummelsburger Sees hin. Ein Austausch mit der Spree außerhalb des Rummelsburger Sees ist durch die Spundwand stark verringert oder wird sogar verhindert. Es wurden variierende Windgeschwindigkeiten, aber keine vorherrschende Windrichtung festgestellt, so dass von einer für den Luftaustausch ausreichenden Luftbewegung über dem Rummelsburger See ausgegangen werden kann.

2.2 Sedimentbelastung des Rummelsburger Sees

Aus dem RuBuS Projekt liegen Daten zu PAK, PCB und MKW im Sediment des Rummelsburger Sees vor. Dabei werden im Bericht primär nur Summenparameter dargestellt. Daten zu den einzelnen PAK und PCBs wurden für die Bearbeitung des vorliegenden Projekts zur Verfügung gestellt (Bölscher et al. 2017b). Des Weiteren liegen Belastungsdaten an Organozinn-Verbindungen sowie Schwermetalle vor.

Die Probenahmestellen der Bohrkerns aus dem RuBuS-Projekt sind der Abbildung 2 zu entnehmen.

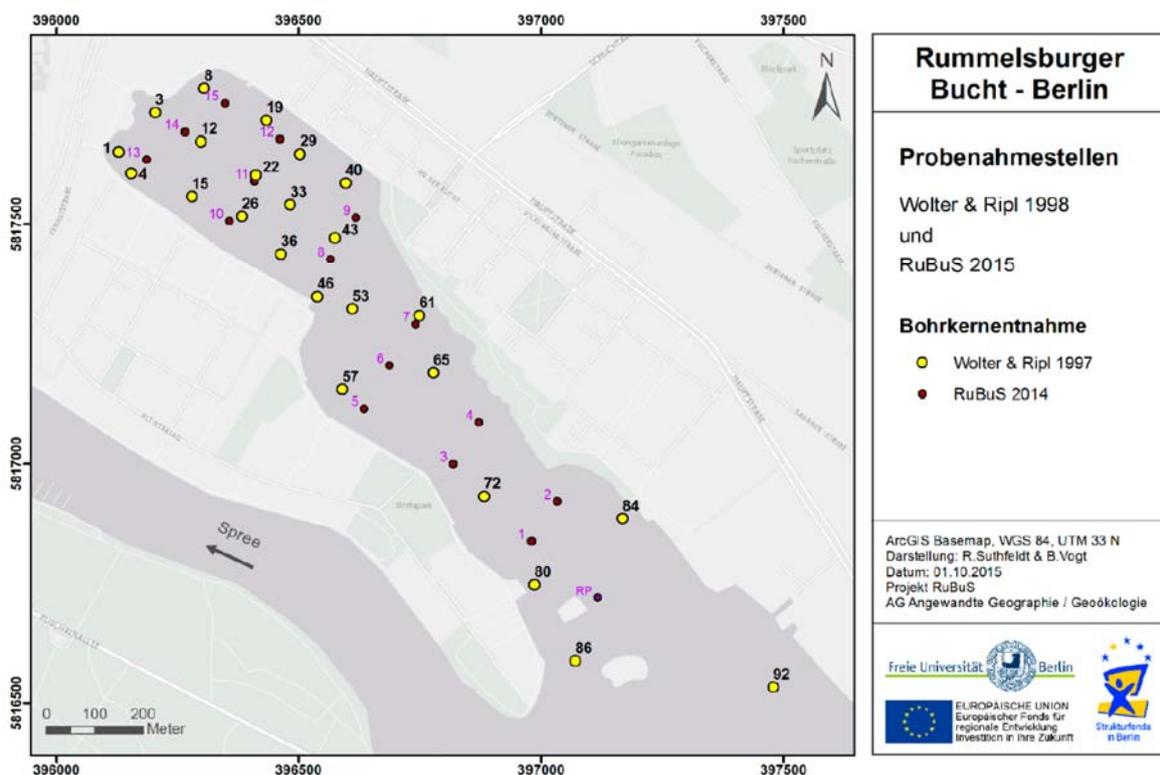


Abbildung 2: Entnahmepunkte der Sedimentkerne (entnommen aus Bölscher et al 2017a)

Die im RuBuS Projekt erhobenen Daten zeigen Unterschiede in der flächenhaften Verteilung der Sedimentbelastung. So sind im Nord-Westen die höchsten Kontaminationen von PAK sowie MKW zu beobachten, während für PCB die Maxima eher im Sediment des südöstlichen Teils des Sees nachgewiesen werden.

Aus dem RuBuS Projekt ergeben sich folgende Belastungen der obersten Sedimentschicht (0-3 cm):

- Die Konzentration des Summenparameters EPA-PAK liegt max. bei ca. 100 mg/kg TS.
- Die Konzentration der 7 ausgewählten PCB (Summenparameter) liegt bei max. < 1 mg/kg TS.
- Für die MKWs wurde die höchste Kontamination beobachtet. Diese liegt in der obersten Sedimentschicht im Bereich von 0,26 – 4,6 g/kg TS.

Ähnliche Kontaminationswerte wurden in der Regel auch in tieferen Schichten nachgewiesen. Teilweise steigen die Werte auf etwa das Doppelte, vereinzelt sogar darüber hinaus an.

Die Belastung des Sediments aus den Sedimentfallen liegt in der Regel tiefer als die Belastung der obersten Sedimentschicht.

Genauere Angaben zu der Sedimentbelastung im Rummelsburger See können dem Bericht des RuBuS Projektes entnommen werden. Als Beispiel ist in Abbildung 3 die Belastung an Benzo(a)pyren und des Summenparameters der PCB über die Bohrkerne dargestellt.

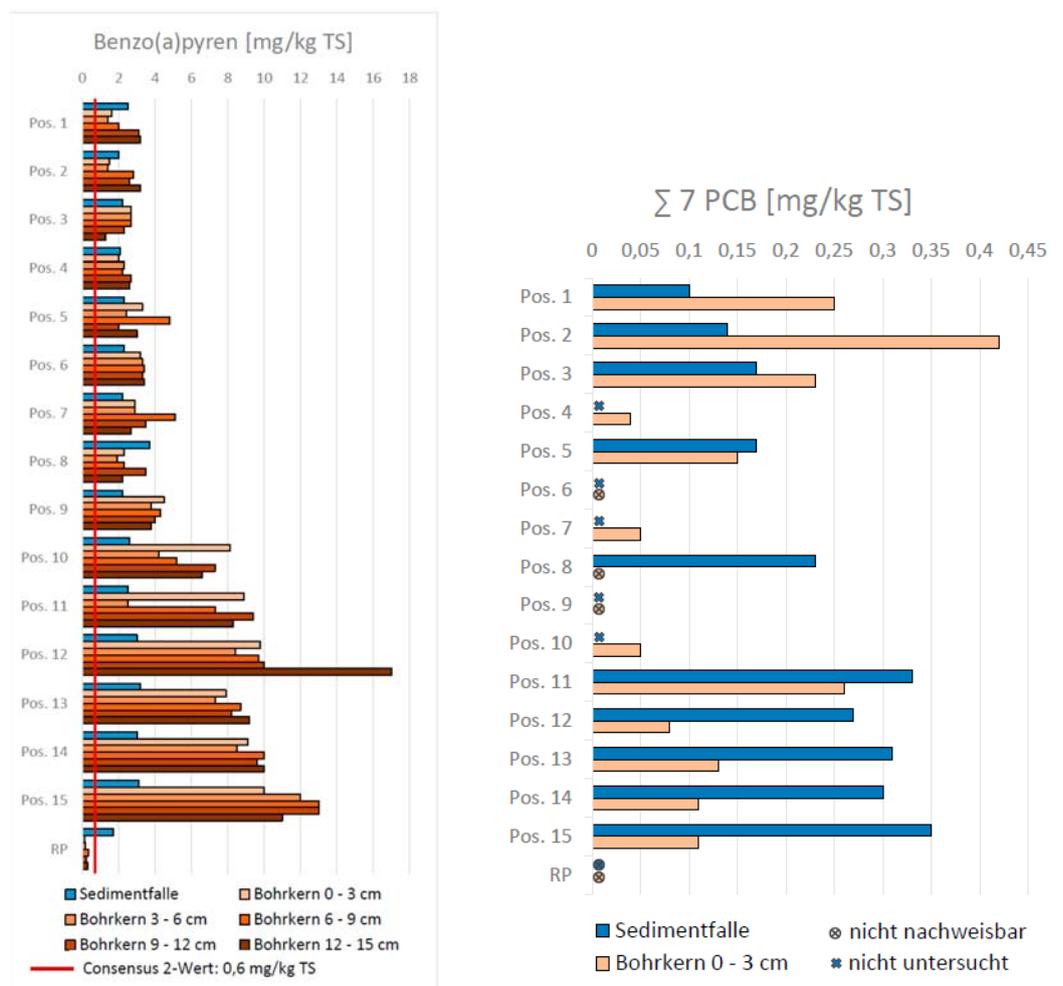


Abbildung 3: Belastung des Rummelsburger Sees mit Benzo(a)pyren und der $\Sigma 7$ PCB (entnommen aus Bölscher et al 2017a)

2.3 Wasserqualitätsdaten des Rummelsburger Sees und Daten zum Biomonitoring

Neben den Daten aus dem RuBuS Projekt liegen auch Daten aus dem Oberflächengewässer-Monitoring der Senatsverwaltung zu Kontaminationen des Wasserkörpers vor. Im Rahmen des vorliegenden Gutachtens wurden die Messwerte ab 2010 berücksichtigt. Neben typischen Wasserparametern wie Temperatur, Leitfähigkeit, pH oder Sauerstoffgehalt, werden auch die Summenparameter DOC und TOC sowie Ammonium und Nitratgehalt erfasst. Zusätzlich wird das Wasser auf Schwermetalle, PAK und Organozinn-Verbindungen untersucht. Es werden aber auch niedermolekulare Aromaten wie BTEX, Phenole und chlorierte Kohlenwasserstoffe erfasst. Als Beispiel sind die maximalen Werte der gemessenen PAK in Annex B dargestellt.

Des Weiteren ist der Rummelsburger See auch Teil des Biomonitoring-Programms von Fischen in Berliner Gewässern, das durch das Berliner Fischereiamt durchgeführt wird. Es ist darauf hinzuweisen, dass die Untersuchungen zur Feststellung der Lebens- und Umweltbedingungen der Fische auf der Grundlage des Landesfischereischieinggesetzes (LFischScheinG) keine lebensmittelrechtliche Relevanz haben. Dabei stehen bioakkumulierende Stoffe wie PCB, Organochlorverbindungen, oder bromierte Flammschutzmittel im Fokus. Es liegen Werte aus den Jahren 2015 bis 2017 u.a. für Aal vor, ein Fisch der aufgrund seines hohen Fettgehalts für die Anreicherung von lipophilen bioakkumulierenden Substanzen prädestiniert ist.

3 Modellierung der Luftkonzentrationen

Für die Berechnung von Schadstoffkonzentrationen in der Luft über dem Rummelsburger See stehen verschiedene Modellansätzen unterschiedlicher Komplexität zur Verfügung. Begonnen wird mit möglichst einfachen Abschätzungsverfahren unter Berücksichtigung von Worst-case-Annahmen. Mit steigender Komplexität reduziert sich der Grad der Konservativität des Modells. Dieses Vorgehen hat den Vorteil, bereits mit geringem Aufwand belastbare Informationen zum Verhalten der Schadstoffe zu gewinnen und für eine Risikoanalyse verwenden zu können. Für den Fall, dass es auf Basis der einfachen Methodik zu relevanten gesundheitlichen Auswirkungen bei der Risikoanalyse kommt, kann mit realistischeren Annahmen die Expositionsmodellierung verbessert und ggf. mit aktuellen Messdaten überprüft werden.

Für die Modellierung der Konzentrationen in der Luft über dem See, wurden die bekannten Hauptkontaminanten der Sedimentbelastung des Rummelsburger Sees betrachtet, d.h. PAK, MKW sowie PCB. Die weiteren innerhalb des RuBuS Projektes untersuchten Kontaminanten wie Schwermetalle und Organozinnverbindungen wurden nicht berücksichtigt. Die Schwermetalle und Organozinnverbindungen liegen im Rummelsburger See ionisch oder als schwerlösliches Salz vor (eventuell als Oxid oder Hydroxid). Da die eingesetzten Modelle auf Wasser-Luft-Verteilungsprozesse beruhen, und die exakten Verbindungen nicht bekannt sind, ist es schwierig die dafür erforderlichen Verteilungskoeffizienten abzuleiten. Gerade für Schwermetallionen sind aber aufgrund der Schwerflüchtigkeit keine nennenswerten Konzentrationen in der Luft zu erwarten.

3.1 Berechnungsverfahren

Die folgenden beiden Verfahren wurden zur Modellierung eingesetzt:

1. maximale Luftkonzentrationen auf der Basis von Wasserlöslichkeit und Dampfdruck sowie der Adsorption des Stoffs am Sediment – 3-Phasen Gleichgewichts Modell
2. maximale Luftkonzentrationen unter Berücksichtigung der Dimensionen des Rummelsburger Sees und unter Verwendung eines Fugazitätsansatzes der Stufe 3 (Fließgleichgewicht mit Widerständen außerhalb des Gleichgewichts) – Steady State Modell

Die Modelle beruhen auf Sediment-Wasser-Luft-Verteilungsprozessen. Die zugrundeliegenden Verteilungskoeffizienten werden üblicherweise in der Expositionsabschätzung sowie bei Bewertungsverfahren von Altlasten und in der Zulassung von Chemikalien eingesetzt, und sind generell akzeptiert. Im Folgenden werden die beiden Modellansätze kurz erläutert.

3.1.1 3-Phasen Gleichgewichts Modell

Mit diesem Modell wird die maximale Luftkonzentration einer Substanz(-klasse) über der Seeoberfläche, auf Basis der Wasserlöslichkeit und Dampfdruck sowie der Adsorption des Stoffs am Sediment, abgeschätzt.

Hier handelt es sich um einen einfachen Ansatz, mit dem eine obere Grenze für die Konzentration in der Luft berechnet werden kann. Basis ist zunächst das Henry-Gesetz. Es besagt, dass der Partialdruck eines Gases über einer Flüssigkeit direkt proportional zur Konzentration des Gases in der Flüssigkeit ist. Diese Proportionalität wird ausgedrückt durch die Henry-Konstante H:

$$C_{ml} = H * P$$

C_{ml} : molare Konzentration im Wasser in mol/m³

H: Henry-Konstante in Mol/(m³Pa)

P: Dampfdruck in Pa

H kann allerdings auch als dimensionsloses Verhältnis H' zwischen der Flüssigphasenkonzentration und der Gasphasenkonzentration definiert werden. Die Umrechnung erfolgt durch Division durch die Gaskonstante und der Temperatur (in Kelvin).

$$H' = \frac{H}{R T}$$

H' : dimensionslose Form der Henry-Konstante

R: Gaskonstante = 8,3143 (Pa m³) / (K/mol)

T: Temperatur in K

Diese dimensionslose Henry-Konstante ist ideal, um die maximale Luftkonzentration zu berechnen. Der einzige verbleibende Freiheitsgrad ist die zugrunde gelegte Wasserlöslichkeit.

$$C_{mg} = C_{ml} H'$$

C_{mg} : molare Konzentration in der Luft in mol/m³.

Im Sinne einer Worst-case-Annahme wird die maximale Wasserlöslichkeit für C_{ml} angesetzt und so die maximale Luftkonzentration abgeschätzt.

Die übliche Konzentrationseinheit (Masse/Volumen) wird durch die Molekularmasse der Substanz erhalten:

$$C_g = 1000 C_{mg} M$$

C_g : Konzentration in der Luft in mg/m^3

M : molare Masse in g/mol

Eine sinnvolle Erweiterung dieses bisher sehr einfachen zwei Phasen Modells stellt die zusätzliche Berücksichtigung der Konzentration im Sediment und der Sorptionskonstante dar. Es wird also nicht die maximale Löslichkeit der Substanz herangezogen, sondern die Gleichgewichtskonzentration im Wasser, die sich aus der Konzentration im Sediment ergibt.

Vergleichbar der Henry-Konstante kann auch für die beiden Phasen Feststoff (Sediment) und Wasser von einer Proportionalität beim Konzentrationsverhältnis ausgegangen werden. Das bedeutet, bei einer Verdoppelung der Sedimentbelastung muss auch von einer Verdoppelung der Wasserkonzentration ausgegangen werden. Die Proportionalitätskonstante stellt die Sorptionskonstante K_d dar. Diese Konstante wird beim Sediment auch häufig mit $K_{p,\text{sed}}$ bezeichnet.

$$K_d = \frac{C_{\text{sed}}}{C_{\text{liq}}}$$

K_d : Sorptionskonstante am Boden/Sediment in L/kg

C_{sed} : Konzentration im Sediment in mg/kg

C_{liq} : Konzentration im Wasser in mg/L

Unter der Annahme, dass der Kohlenstoffgehalt für die Sorption am Sedimentboden verantwortlich ist, kann der K_d -Wert leicht aus dem K_{oc} Wert, der Sorptionskonstante am organischen Kohlenstoff berechnet werden. Es gilt:

$$K_d = K_{oc} C_{org}$$

K_d : Sorptionskonstante am Boden/Sediment in L/kg

K_{oc} : Sorptionskonstante am organischen Kohlenstoffgehalt im Boden/Sediment in L/kg

C_{org} : Anteil an organischem Kohlenstoff im Boden/Sediment

Weitere Informationen zu den Sorptionskonstanten findet man auch in Kapitel 3.2 (Eingangsparameter).

Die so erhaltene Gleichgewichtskonzentration im Wasser wird dann im Unterschied zur maximalen Wasserlöslichkeit als Basis für die Abschätzung der Luftkonzentration herangezogen.

$$C_{\text{liq}} = \frac{C_{\text{sed}}}{K_{oc} C_{org}}$$

Dieses Modell verwendet zusätzlich zur Temperatur einen weiteren Parameter zur Beschreibung der Umwelt, der Corg-Gehalt im Sediment. Er wurde für die Abschätzung mit 20% festgelegt (siehe 3.2.4). Eine schematische Darstellung des Modells ist in Abbildung 4 zu sehen:

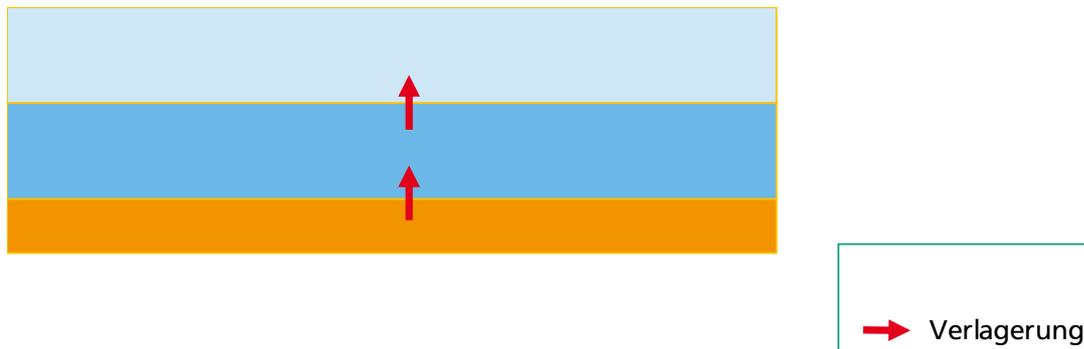


Abbildung 4: Schematische Darstellung des 3-Phasen-Modells (Gleichgewicht)

3.1.2 Steady State Modell

Da es sich bei dem Rummelsburger See um ein offenes System handelt, ist die Annahme von Gleichgewichten, wie im 3 Phasen Gleichgewichtsmodell angenommen, problematisch. Deshalb wird in einem weiteren verfeinerten Modell die maximale Luftkonzentrationen unter Berücksichtigung der Dimensionen des Rummelsburger Sees abgeschätzt. Zudem wird ein komplexeres Multimedia-Modell verwendet, das auf dem Fugazitätskonzept wie es von Rajesh und Mackay (2001) beschrieben wurde basiert (Steady State Modell).

Die Autoren haben für die Fugazitäts-Modelle 4 Komplexitätsniveaus definiert:

- Gleichgewichtsbedingungen ohne Substanzfluss (Stufe 1),
- Gleichgewichtsbedingungen mit Abbau (Stufe 2),
- Nichtgleichgewichtsbedingungen aber im Fließgleichgewicht mit Substanzfluss (Stufe 3),
- Nichtgleichgewichtsbedingungen zeitlich variabel mit Substanzfluss (Stufe 4),

Auf der Stufe 1 beschreiben die Ergebnisse des Modells die Verteilung der Substanz nach sehr langer Zeit im Gleichgewicht ohne die Berücksichtigung von Abbauprozessen. Sie sind insofern vergleichbar mit den Ergebnissen des vorherigen 3-Phasen Gleichgewichtsmodells. Der Hauptunterschied ist, dass bei diesem Multimedia-Modell die Dimension des Ökosystems berücksichtigt und zusätzliche Phasen eingebaut werden (z.B. suspendiertes Sediment). Aufgrund des Fehlens von Transportprozessen (Wind) stellt dieses Modell ebenfalls eine konservative Abschätzung dar.

In einem Modell der Stufe 3 werden weitere realistischere Annahmen getroffen. Im Allgemeinen berücksichtigen diese Fugazitäts-Modelle der Stufe 3 Austauschprozesse zwischen Umweltkompartimenten (z.B. Sediment – Wasser oder Wasser – Biota), Transformations- oder Abbauprozesse innerhalb eines Kompartiments (z.B. Abbau im Wasser oder Abbau in der Luft) sowie Transportprozesse, mit denen die Stoffe aus dem betrachteten Ökosystem hinaus transportiert werden können (z.B. im Wasser durch die Strömung oder in der Luft durch den Wind). Derartige Modellansätze sind seit mehr als 20 Jahren etabliert und wurden im Detail beschrieben (z.B. Mackay und Paterson 1982, Mackay und Paterson 1991). Ein bekanntes Beispiel für ein Steady State Modell nach Mackay wäre SimpleBox integriert in EUSES (EUSES 2008), das im Rahmen der Umweltrisikoprüfung bei Stoffzulassungsverfahren eingesetzt und generell akzeptiert wird.

Der Wichtigste Unterschied zum Modell Stufe 1 und dem 3 Phasen Gleichgewichtsmodell ist somit, dass nicht von Gleichgewichtszuständen ausgegangen wird. Der Gleichgewichtszustand ist der Endzustand, den jedes System anstrebt. Aufgrund von Widerständen kann es aber eine sehr lange Zeit (viele Jahre, möglicherweise auch Tausende von Jahren je nach Substanzeigenschaft) dauern bis dieser Zustand erreicht wird. Stattdessen verwendet das Modell Stufe 3 zusätzliche Parameter, mit denen eine Verzögerung für das Erreichen des Gleichgewichts simuliert wird. Statt eines Gleichgewichts wird demnach ein stationärer Zustand (Steady State) angenommen. Rein äußerlich betrachtet ähneln sich Gleichgewicht und stationärer Zustand. Man kann am besten die beiden Situationen mit einem stehenden Gewässer (Teich) und einem fließenden Gewässer vergleichen. Rein äußerlich mag sich ein Fließgewässer zeitlich nicht verändern. Anders als bei einem Teich, ist es jedoch ständig anderes Wasser, das zu einer bestimmten Zeit vorbeifließt.

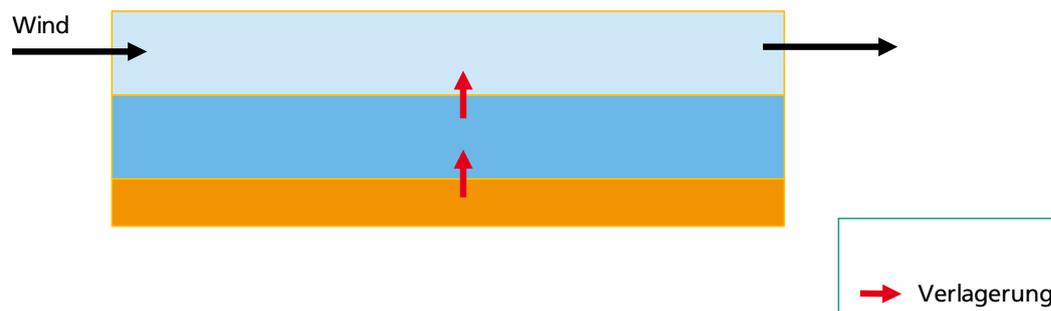


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Steady-State-Modells

Im Rahmen des Projektes wird ein komplexeres Multimedia-Modell der Stufe 3 verwendet, mit dem die Dimensionen des Rummelsburger See hinsichtlich Fläche, Volumen oder Tiefe für die Berechnung berücksichtigt werden können. Dabei werden folgende 5 verschiedene Kompartimente definiert.

- Sediment
- Wasser
- Suspendiertes Sediment
- Biota
- Luft

Jede Verfeinerung des Modells durch Berücksichtigung zusätzlicher Sedimentkompartimente, d.h. Unterteilung des Sediments des Sees in mehrere Bereiche, würde als Ergebnis zu niedrigeren Luftkonzentrationen führen.

Im Vergleich zu dem Modell der Stufe 1, benötigt das Modell zudem zwei zusätzliche Umweltparameter, die Verweilzeit in der Luft und die Verweilzeit im Gewässer. Außerdem können auf dieser Stufe auch Abbauprozesse für die Substanz in jedem Kompartiment definiert werden. Die Verweilzeit in der Luft des Ökosystems wurde auf 0,1 Tage festgelegt (Transport durch Wind, max. Windgeschwindigkeit $< 0,5$ m/s), und die Verweilzeit im Rummelsburger See auf 10 Jahre (Transport durch Strömung, kaum Austausch mit der Spree außerhalb der Spundwand). Damit wurden relativ hohe Verweilzeiten gewählt um einen worst-case für die berechnete Luftkonzentration abzudecken.

Da für das Modell lediglich ein Wasserkompartiment verwendet wurde (Annahme einer vollständigen Durchmischung innerhalb des Sees), ist es in jedem Fall sinnvoll, die berechneten

Wasserkonzentrationen mit gemessenen Werten zu vergleichen, um eine Plausibilitätskontrolle dieser Annahme zu erhalten. Das Steady-State Modell kann allerdings nicht beantworten, wie lange die Belastung andauert. Für diese Aussage ist eine zeitabhängige Simulation (Fugazitätsmodell Stufe 4) erforderlich. Diese Art der Modelle der Stufe 4 wird auch zur Abschätzung der Verweildauer von Kontaminationen im Sediment eingesetzt (Kim et al 2017). Im Fokus des Projektes war aber eine Betrachtung der maximal möglichen Konzentration, und nicht wie sich diese über die Zeit ändert. Aus diesem Grund wurde die Modellierung auf ein Modell der Stufe 3 beschränkt.

Die Umwelteigenschaften des Modells sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Umwelteigenschaften für das Steady State Modell (Fugazitätsmodell) für das Ökosystem Rummelsburger See

Parameter	Wert	Bemerkung
Höhe der Luftschicht über dem See (m)	1	
Fläche des Sees (km ²):	0.494	
Wassertiefe (m):	2.5	
Sedimenttiefe (cm):	3*	
Anteil suspenderter Partikel (ppm):	15	Default (entnommen ECHA 2016)
Anteil Biota (ppm):	100	EUSES (2006)
Sedimentdichte (kg/L):	1.3	Default (entnommen ECHA 2016)
Anteil an organischem Kohlenstoff im Sediment (-):	0.2°	abgeleitet (siehe Kap 3.2.3)
Anteil an organischem Kohlenstoff in den susp. Partikeln (-):	0.2	

* Es wird davon ausgegangen, dass Sedimentschichten unterhalb von 3 cm nicht für Luft- und Wasserkonzentrationen verantwortlich sind.

3.2 Eingangsparmeter

Wichtig für die Verteilung der Substanzen aus dem Sediment in die Wasserphase des Sees und die umgebende Luft sind neben der Konzentration im Sediment die Angaben zur Verteilung Sediment-Wasser sowie Wasser-Luft.

3.2.1 Konzentration der Schadstoffe im Sediment (C_{sed})

Als wichtigen Eingabeparameter erwarten die Modelle Sedimentkonzentrationen. Es wird davon ausgegangen, dass Sedimentschichten unterhalb von 3 cm nur zu einem vernachlässigbaren Anteil für Schadstoffkonzentration in Wasser und Luft verantwortlich sind, da diese nicht direkt mit dem Wasserkörper in Kontakt stehen und nur nach Diffusion in die oberste Schicht zur Wasserkonzentration beitragen. Das suspendierte Sediment steht ebenfalls in Kontakt mit dem Wasserkörper, aber die gemessenen Belastungen in den Sedimentfallen sind geringer als die Belastungen der obersten Bohrkernschicht. Aus diesem Grund wurden ausschließlich die Belastungen der obersten Bohrkernschicht (0-3 cm) für die Modellierung herangezogen. Zudem wurde für den *worst-case* Ansatz nur der höchste Wert aus den verschiedenen über den See verteilten Proben genommen.

Hier würde ein Mischwert aus einer größeren Anzahl von Boxen pro Kompartiment mit unterschiedlichen Konzentrationen wohl realistischere Ergebnisse liefern als eine *worst case* Konzentration im Sediment. Dennoch wurden für diese Berechnung Maximalwerte eingesetzt, um die zu erwartenden Luftkonzentrationen nicht lokal zu unterschätzen.

Die für die Expositionsberechnung verwendeten Belastungen des Sediments sind im Anhang zusammengefasst. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Werte zu einer konservativen Abschätzung führen.

3.2.2 Verteilungskoeffizient Sediment – Wasser

Als Parameter für die Verteilung Sediment-Wasser wird üblicherweise der Verteilungskoeffizient K_d , auch oft als $K_{p, \text{sed}}$ bezeichnet, herangezogen. Dieser Verteilungskoeffizient gibt das Verhältnis aus der Konzentration im Sediment zu der im Wasser im Gleichgewicht wieder. Für viele Substanzen liegen aber keine Ergebnisse zu Sedimenten vor sondern nur zur Verteilung bei verschiedenen Bodenarten. Zur Bestimmung wird üblicherweise ein Verteilungskoeffizient (K_{oc}) mit verschiedenen Böden gemessen (OECD 106), der dann über den organischen Kohlenstoffgehalt normiert wird. Dieser K_{oc} kann dann über den organischen Kohlenstoffgehalt des Sediments auf die Adsorption an Sediment extrapoliert werden. Dies gilt streng genommen nur, wenn allein unpolare Wechselwirkungen zwischen dem Sediment und der betrachteten Substanz vorliegen.

Literaturdaten

In Abbildung 6 sind verschiedene K_{oc} Werte für ausgewählte PAK dargestellt, die von Hawthorne et al (2006) für verschiedene Sediment-Standorte (8 Standorte und 114 Proben) ermittelt wurden. Wie die Abbildung zeigt schwanken die K_{oc} Werte für die jeweiligen PAK über zwei bis drei Größenordnungen.

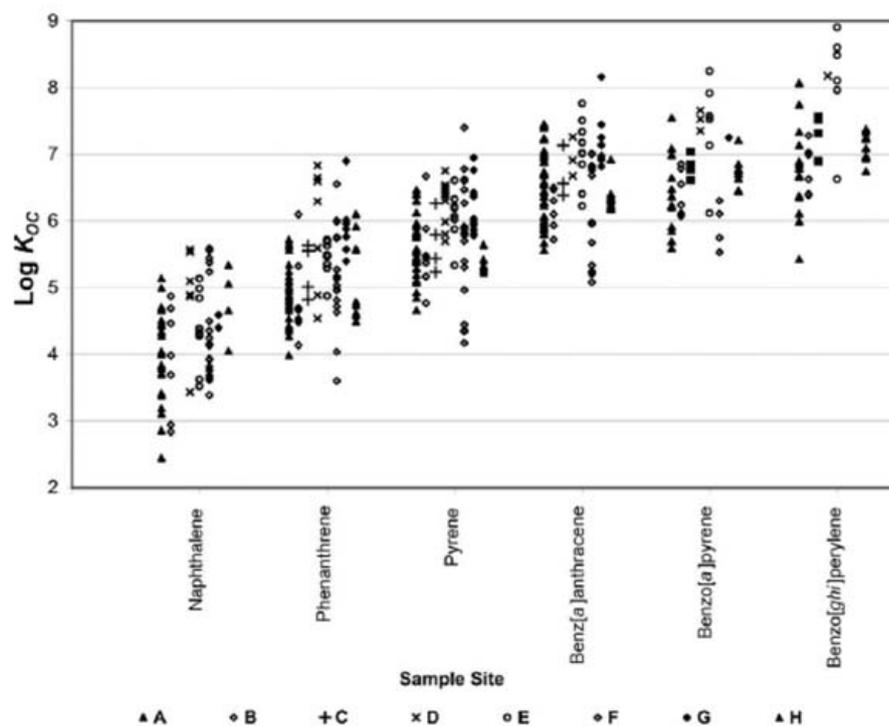


Abbildung 6: Variabilität des Sediment organischer Kohlenstoff Verteilungskoeffizient (K_{oc}) einiger ausgewählter PAK (aus EU 2008; Hawthorne et al 2006)

Es mag überraschen, dass der Koc derart variiert, aber man muss bedenken, dass die Sorption von Chemikalien an Böden oder Sedimente keine Konstante wie die Wasserlöslichkeit darstellt. Die jeweilige Bodenart hat einen starken Einfluss auf die Bindung. Der Koc-Wert ist ein Versuch, verschiedene Sorptionskonstanten zu normieren. Dies geschieht, indem man annimmt, dass nicht der ganze Boden, sondern lediglich der einfach messbare organische Kohlenstoffgehalt im Boden für die Sorption verantwortlich ist. So kann mit Hilfe dieser Normierung die Sorption an jedem beliebigen Boden berechnet werden, wenn der jeweilige organische Kohlenstoffgehalt im Boden bekannt ist. Allerdings hat auch die Art des organischen Kohlenstoffs einen Einfluss auf die Bindung, und es treten nicht nur unpolare Wechselwirkungen mit der Boden- und Sedimentmatrix auf. Zudem kann auch die Alterung der Kontamination auf die Verfügbarkeit eine Auswirkung haben.

Im Rahmen der EU Risikobewertung von Steinkohlenteer (EU 2008) wurden deshalb generelle Koc Werte auf Basis einer von Karickhoff et al (1979) vorgeschlagenen Gleichung abgeleitet. Diese liegen im unteren Bereich der Variabilität wie in Abbildung 6 dargestellt.

Ähnliche Varianzen in den in der Literatur verfügbaren Koc Werten ergeben sich auch für PCBs. So werden zum Beispiel bei Krauss und Wilke (2001) für das PCB 118 logKoc Werte im Bereich von 4,79 -7,42 angegeben.

Für MKW ist die Datenlage an gemessenen Koc Werte relativ dürftig. Dies liegt vermutlich daran, dass meist nur Messwerte zu Substanzgemischen vorliegen. Im REACH Dossier zu Decan (ECHA 2018) werden deshalb berechnete Werte für die C9-C14 Alkane bevorzugt.

Für eine einheitliche Bewertung können auch die bei EPI Suite^{TM 2} mit der Fragment Methode (MCI method) abgeleiteten Koc Werte verwendet werden. EPI SuiteTM (Estimation Program Interface) ist eine Windows[®]-basierte Programmfolge, entwickelt von US-EPA und Syracuse Research Corp. (SRC), mit der physikalisch-chemische Eigenschaften und das Umweltverhalten von Chemikalien berechnet werden können. Diese berechneten Daten liegen sowohl für die PCB als auch für die MKW im unteren Bereich des in der Literatur verfügbaren Spektrums.

Spezifische Koc aus Daten Rummelsburger See

Aus dem RuBuS Projekt sind Daten zur Sedimentbelastung (verschiedene Bohrkerne mit Belastungen verschiedener Schichten) vorhanden (siehe Abschnitt 2.2). Des Weiteren wurden aus einzelnen (nicht allen) Proben Eluatproben für Ökotoxizitätstests hergestellt. Nicht für jeden Bohrkern waren Eluatkonzentrationen oberhalb der Nachweisgrenze der untersuchten Schadstoffe vorhanden, so dass diese für eine Abschätzung des Koc nicht herangezogen werden konnten. Des Weiteren wurden nicht für alle Proben alle Substanzen gemessen. Insgesamt ergeben sich damit pro Substanz eine unterschiedliche Anzahl von Koc Werten.

Folgende Werte stellen Mittelwerte aus den verschiedenen gemessenen Konzentrationspaaren dar, normiert über den OC Gehalt.

² <https://www.epa.gov/tsca-screening-tools/epi-suitetm-estimation-program-interface>

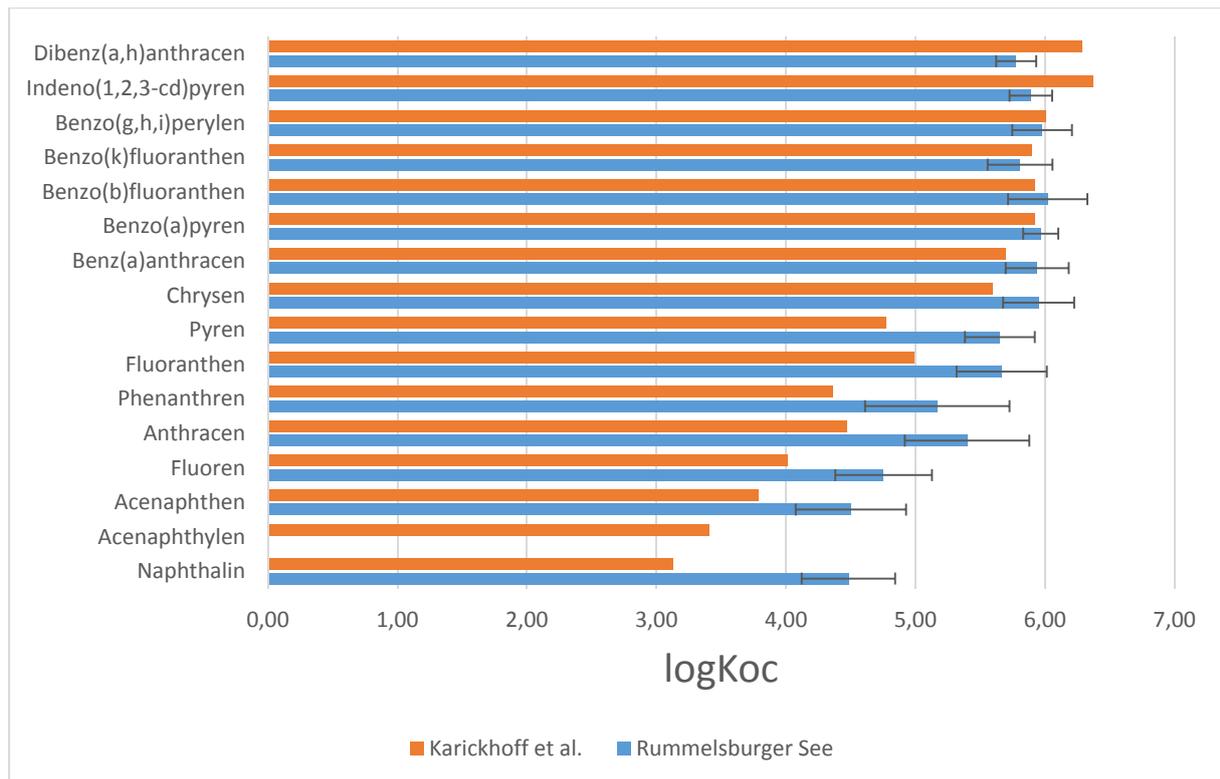


Abbildung 7: Vergleich logKoc nach Karickhoff vs, spezifischer logKoc aus Daten Rummelsburger See

Wie aus Abbildung 7 ersichtlich sind die auf Basis der Messdaten aus dem RuBuS Projekt ortsspezifischen logKoc in der Regel höher als die von Karickhoff abgeleiteten Werte (bis auf die 4 PAKs mit dem höchsten Molekulargewicht: Benzo(k)fluoranthen, Benzo (g,h,i)perylene, Indeno(1,2,3-cd)pyren und Dibenz(a,h)anthracen). Je kleiner der K_{OC} desto höher die Gleichgewichtskonzentration in der Wasserphase (siehe Abschnitt 3.1.1). Demnach würde gerade für die leichter flüchtigen Verbindungen mit geringerem Molekulargewicht die Verteilung vom belasteten Sediment in das Wasser überschätzt wenn die Werte nach Karickhoff herangezogen werden.

Für MKW liegen nur Summenkonzentrationen für die Sedimentproben und die Eluate vor. Aus diesem Grund kann auch nur ein „Mittelwert“ für den Koc dieses Substanzgemisches aus diesen Daten berechnet werden. Der Wert von $\log K_{OC} = 4,54$ (2,89 – 5,11) liegt in der Größenordnung des von EPI Suite™ berechneten Wertes für Hexadecan und zwischen den Werten von Decan und Dodecan die im REACH Dossier verwendet werden. Tendenziell sollte dieser ortsspezifische Koc eher die Adsorption überschätzen, da der Verteilungskoeffizient im Nenner aus den löslichen Komponenten gebildet wird (Eluatkonzentration) und im Zähler aus der Belastung des Sediments mit einem größeren Anteil höherer Molekülmassen.

Für die PCB konnten keine ortsspezifischen Koc ermittelt werden, da keine Daten zu Eluatkonzentrationen vorlagen.

Zusammenfassung Koc:

Für die PAK liegen die Koc-Werte nach Karickhoff im unteren Bereich des bekannten Spektrums. Die mit Messdaten des Rummelsburger Sees abgeleiteten Werte sind in der Regel höher. Für die Expositionsabschätzung wurden deshalb für die PAK die Werte nach Karickhoff ausgewählt. Daraus resultieren relativ konservative Konzentrationen in Wasser.

Für die PCB und MKW wurden die mit EPI Suite™ abgeleiteten Werte benutzt, die ebenfalls im unteren Bereich des verfügbaren Spektrums liegen, und damit in der Regel 1-2 Größenordnungen unterhalb gemessener oder der in REACH bevorzugt verwendeten Verteilungskoeffizienten liegen.

Die für die Expositionsrechnung verwendeten Daten sind im Anhang zusammengefasst. Die Daten wurden so ausgewählt, dass sie eher zu einer konservativen Abschätzung führen.

3.2.3 Verteilungskoeffizient Wasser-Luft

Für die Verteilung Wasser-Luft kann die Henry Flüchtigkeitskonstante herangezogen werden.

Wie der Koc variieren auch die in der Literatur verfügbaren Werte der Henry Flüchtigkeitskonstante für PAK, PCB und MKW, allerdings nicht so stark wie der Koc. Bei der Henry Flüchtigkeitskonstante basiert die Varianz eher auf der jeweiligen Messgenauigkeit im Wasser und der darüber befindlichen Luft oder auch darauf, dass der Wert abgeschätzt wurde (VP/WS Methode).

Für die PAK ergibt sich dadurch ein recht einheitliches Bild, wobei für dieses Projekt wiederum die Werte aus EU (2008) herangezogen wurden, vereinheitlicht auf eine Temperatur von 25 °C. Für die PCBs sind in EPI Suite™ experimentelle Werte zitiert. Für die MKWs sind ebenfalls einige experimentelle Werte in EPI Suite™ zugänglich, aber es wurden die mit der Bond Methode berechneten Werte herangezogen. Diese sind etwas höher als die experimentellen sowie die im REACH Dossier verwendeten berechneten Werte, wodurch sie eher die Luftkonzentration überschätzen als unterschätzen.

Die für die Expositionsrechnung verwendeten Daten sind im Anhang zusammengefasst. Die Daten wurden so ausgewählt, dass sie eher zu einer konservativen Abschätzung führen.

3.2.4 Organischer Kohlenstoffanteil des Sediments (Corg)

In der folgenden Abbildung ist der organische Kohlenstoffgehalt in der obersten Sedimentschicht (0-3 cm) (Quelle: RuBuS) dargestellt. Die Kohlenstoffgehalte variieren dabei zwischen 6% und 18% (im Mittel etwa 12%). In dem benutzten Modell kann lediglich ein einziger Wert für den Kohlenstoffgehalt berücksichtigt werden, da nur ein Sedimentkompartiment betrachtet wird. Da die Adsorption umso höher ist je höher der Koc und damit die abgeschätzte Konzentration in Wasser umso niedriger ist, stellt der Maximalwert von 20% streng genommen keine *worst case* Situation dar. Die Konzentration im Wasser könnte etwa um den Faktor 2-3 unterschätzt werden. Allerdings wurden relativ niedrige Koc Werten ausgewählt, um eher konservative Werte für die abgeschätzten Konzentrationen in Wasser und damit Luft zu erhalten (insbesondere für die niedermolekularen und leichter flüchtigen PAK mehr als eine Größenordnung kleiner als berechnete standortspezifische Werte, siehe Abb. 7). Wenn nun zudem auch der OC Gehalt eher konservativ angesetzt wird, erhält man als Resultat unrealistisch konservative Werte. Aus diesem Grund wurde ein Wert von 20% für die Modelle gewählt.

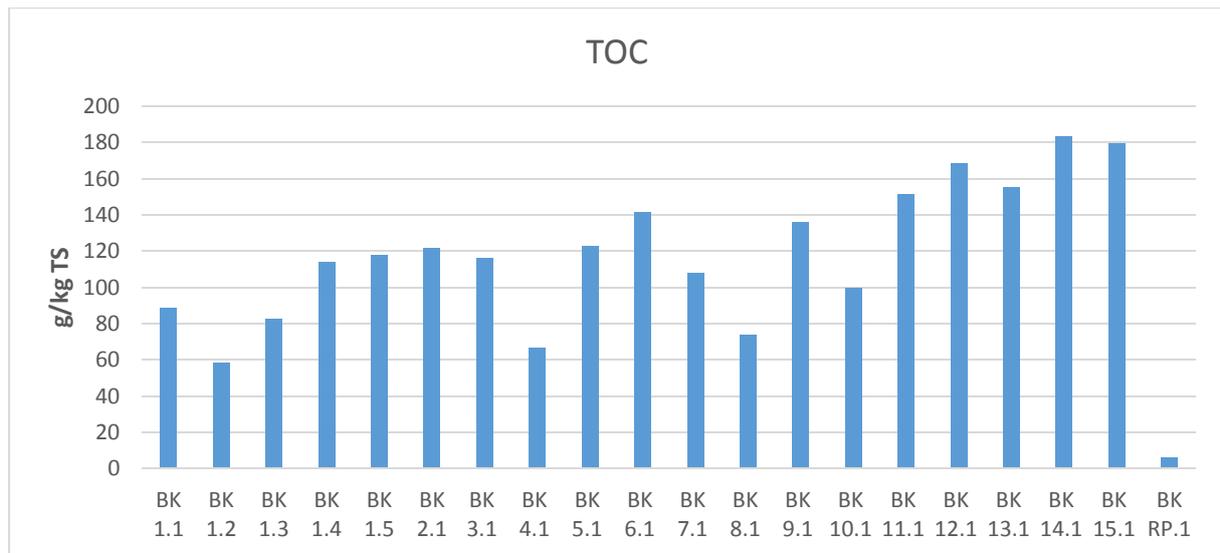


Abbildung 8: Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff in der obersten Bohrkernschicht (0-3 cm) (erstellt aus RuBuS Daten). BK- Bohrkern

3.2.5 Weitere Eingangsparameter

Basierend auf den Sedimentkonzentrationen werden mit beiden Modellen Konzentrationen im Wasser berechnet. Dabei könnten aufgrund der Modellgleichungen (vor allem bei den MKW) zunächst auch Wasserkonzentrationen oberhalb der maximalen Wasserlöslichkeit berechnet werden. Um auszuschließen, dass für die weiteren Berechnungsschritte (z.B. Abschätzung der Luftkonzentrationen) keine unrealistischen Werte berechnet werden, werden die durch das Modell erhaltenen Wasserkonzentrationen gegebenenfalls auf die maximale Wasserlöslichkeit limitiert. Die Werte, die in die Modellierung einfließen, sind im Anhang zusammengestellt. Für die PAK wurden dabei die Daten aus der EU Risikobewertung von Steinkohlenteer verwendet (EU 2008; ECHA 2009). Für die PCB liegen experimentelle Daten in EPI Suite™ vor. Für die MKW wurden die mit der Fragment Methode abgeleiteten Wasserlöslichkeiten aus EPI Suite™ herangezogen, da diese gerade für die niedermolekularen MKW am plausibelsten erschienen. Die in den REACH Registrierungs dossiers verwendeten Wasserlöslichkeiten von Decan, Dodecan und Tetrade can sind geringer, so dass die durchgeführte Modellierung ein worst-case darstellt.

Für das Steady State Modell werden schließlich auch Halbwertszeiten in den verschiedenen Kompartimenten (Wasser, Sediment, Luft) benötigt. In der Regel wurde die Abbaubarkeit auf einen extrem langen Zeitraum gesetzt (1000000 d). Die konkreten Werte, mit denen die Modelle gerechnet wurden, sind im Anhang A zusammengestellt. Für die PAK wurde dabei die Abbauklassifizierung nach Mackay verwendet (EU 2008).

3.3 Ergebnisse der Berechnungen

In den folgenden beiden Tabellen sind die berechneten Konzentrationen im Wasser (Tabelle 2) und in der Luft (Tabelle 3) für beide Modelle (3-Phasen Gleichgewichtsmodell, Steady-State Modell) dargestellt.

Tabelle 2: Berechnete Schadstoffkonzentrationen im Wasser auf Basis beider Modelle

Substanz	3-Phasen-Gleichgewicht [µg/L]	Steady State Modell [µg/L]
Naphthalin	5,56E+00	2,91E-01
Acenaphthylen	3,31E+00	2,45E-01
Acenaphthen	1,14E+00	8,13E-02
Fluoren	1,17E+00	2,06E-01
Anthracen	4,74E-01	9,12E-02
Phenanthren	1,70E+00	3,38E-01
Fluoranthen	9,72E-01	1,89E-01
Pyren	1,36E+00	5,44E-01
Chrysen	9,42E-02	3,14E-02
Benz(a)anthracen	7,68E-02	2,36E-02
Benzo(a)pyren	6,01E-02	1,77E-02
Benzo(b)fluoranthen	8,42E-02	2,47E-02
Benzo(k)fluoranthen	2,96E-02	8,75E-03
Benzo(g,h,i)perylene	3,71E-02	1,06E-02
Indeno(1,2,3-cd)pyren	1,39E-02	3,58E-03
Dibenzo(a,h)anthracen	6,92E-03	1,82E-03
Decan	9,17E+01	7,25E+01
Dodecan	9,26E+00	9,26E+00
Tetradecan	9,09E-01	9,09E-01
Hexadecan	8,75E-02	8,75E-02
Docosan	3,11E-04	3,11E-04
PCB 28	7,33E-03	1,73E-03
PCB 52	1,92E-03	4,52E-04
PCB 101	1,95E-03	7,69E-04
PCB 138	2,34E-03	1,65E-03
PCB 153	2,87E-03	1,99E-03
PCB 180	1,29E-03	1,00E-03
PCB 118	3,91E-04	7,06E-05

Tabelle 3: Berechnete Schadstoffkonzentrationen in der Luft auf Basis beider Verfahren

Substanz	3-Phasen-Gleichgewicht[^] [mg/m³]	Steady State Modell^o [mg/m³]
Naphthalin	1,12E-01	5,04E-03
Acenaphthylen	1,53E-02	1,10E-03
Acenaphthen	6,55E-03	4,50E-04
Fluoren	4,02E-03	6,91E-04
Anthracen	8,23E-04	1,57E-04
Phenanthren	2,54E-03	5,00E-04
Fluoranthren	4,32E-04	8,40E-05
Pyren	7,68E-04	3,07E-04
Chrysen	3,00E-06	1,00E-06
Benz(a)anthracen	2,51E-05	7,73E-06
Benzo(a)pyren	8,39E-07	2,50E-07
Benzo(b)fluoranthren	1,76E-06	5,20E-07
Benzo(k)fluoranthren	5,22E-07	1,56E-07
Benzo(g,h,i)perylene	4,12E-07	1,16E-07
Indeno(1,2,3-cd)pyren	2,57E-07	6,68E-08
Dibenzo(a,h)anthracen	3,99E-08	1,03E-08
Decan	1,99E+04	8,69E+00
Dodecan	3,54E+03	2,66E+00
Tetradecan	6,14E+02	8,06E-01
Hexadecan	1,04E+02	2,43E-01
Docosan	2,02E+00	2,10E-02
PCB 28	6,00E-05	1,33E-05
PCB 52	1,57E-05	3,48E-06
PCB 101	7,19E-06	2,76E-06
PCB 138	2,01E-06	1,41E-06
PCB 153	2,70E-06	1,86E-06
PCB 180	5,26E-07	4,09E-07
PCB 118	4,60E-06	7,60E-07

3.4 Unsicherheitsanalyse

Aus verschiedenen Gründen sind die Ergebnisse der Modellierung mit Unsicherheiten behaftet, Ursachen dafür sind vor allem:

- Variabilität bei wichtigen substanzabhängigen Eingabeparametern (vor allem die Sorptions- oder Verteilungskoeffizienten),
- Temperaturabhängigkeit dieser Parameter
- Vereinfachungen des Modells (z.B. perfekte Durchmischung der Schadstoffe in der gesamten Wasserphase des Sees, homogene Verteilung im Sediment, Transport innerhalb des Sediments aus Tiefen unterhalb von 3 cm vernachlässigt)

3.4.1 Unsicherheit durch den Koc

Zu den substanzspezifischen Eingabeparametern mit hoher Unsicherheit gehören in erster Linie die Henry Flüchtigkeitskonstante (Verteilung Luft-Wasser) und die Sorptionskonstante (Verteilung Sediment-Wasser). In der folgenden Tabelle 4 ist der Einfluss der Sorptionskonstante $\log K_{oc}$ auf die Luftkonzentrationen für Benzo(a)pyren als Beispielsubstanz dargestellt. Die Schwankungsbreite für diesen Parameter liegt zwischen 5,53 und 8,25 L/kg, das sind etwa drei Größenordnungen.

Tabelle 4: Einfluss des KOC auf Luftkonzentrationen (mg/m^3) von Benzo(a)pyren

Quelle	$\log K_{oc}$	3-Phasen GG [mg/m^3]	Steady-State Modell [mg/m^3]
EU (2008) nach Karickhoff et al (1979)	5,92	1,12E-06	2,504E-07
EPI Suite™ exp	5,95	1,05E-06	2,311E-07
Hawthorne et al (2006) Mean of Log	6,68 (5,53 – 8,25)	1,95E-07	3,640E-08
Krauss und Wilcke (2001)	6,12	7,09E-07	1,478E-07
Rummelsburger See	5,97 (5,75 – 6,17)		

Wie in Abschnitt 3.2.1 dargestellt überrascht diese Variation im Koc Wert nicht, da verschiedene Bodenarten unterschiedliche Adsorptionsbindungen bedingen, und die Normierung über den organischen Kohlenstoffanteil nur eine Näherung darstellt. Zudem betrachtet der Koc nur unpolare Wechselwirkungen. Des Weiteren sind die Koc-Werte in Tabelle 4 zum Teil nicht experimentell bestimmt sondern mit Hilfe von Regressionsverfahren abgeschätzt, wodurch weitere Unsicherheiten entstehen.

Ein weiterer Blick auf Tabelle 4 zeigt, dass der Einfluss des Koc-Werts auf die Berechnung der Luftkonzentration im Fall des Gleichgewichtsmodells exakt umgekehrt proportional ist. Das bedeutet, eine Erhöhung des Koc-Werts um den Faktor 2 führt zu Reduktion der berechneten Luftkonzentration um den gleichen Faktor 2. Da der Koc über 3 Größenordnungen je nach Methode variiert, ergeben sich auch abgeschätzte Luftkonzentrationen, die um 3 Größenordnungen variieren. Auch das Steady-State Modell zeigt einen ähnlichen Einfluss des Koc-Werts auf die berechnete Luftkonzentration, allerdings ist die Beziehung nur annähernd umgekehrt proportional.

In dieser Studie wurden für die PAK die Werte nach Karickhoff et al (1979) als sinnvoll und plausibel eingeschätzt und für die Modellierung verwendet. Die spezifischen Koc-Werte des Rummelsburger Sees, die mittels der Daten aus der RuBuS Studie (Sedimentkonzentration und entsprechenden Eluatkonzentrationen) abgeschätzt wurden, sind für die leichter flüchtigen Verbindungen 1-2 Größenordnungen höher (siehe Abbildung 7). Damit kann davon ausgegangen werden, dass in der Modellierung die Adsorption in der gleichen Größenordnung unterschätzt wird und die Wasser- und Luftkonzentrationen eher überschätzt als unterschätzt werden.

Bei den PCBs kann man von einer ähnlichen Unsicherheit ausgehen, d.h. eine Unterschätzung des adsorptiven Verhalten und damit einer Überschätzung der zu erwartenden Luftkonzentrationen.

Aufgrund der Analyse der Tabelle 4 kann geschlossen werden, dass der Einfluss des Koc-Werts auf die berechneten Luftkonzentrationen zwar erheblich ist, aber die Berechnungen mit relativ konservativen Werten vorgenommen wurden, so dass die vorliegenden Luftberechnungen konservative Abschätzungen repräsentieren.

3.4.2 Unsicherheit der Modellierung für MKW

Bei den MKW ist von einer anderen Betrachtung der Unsicherheit der modellierten Werte auszugehen.

Es liegen für die Belastung des Sediments nur der Summenparameter C10-C22 (oder C10-C40) vor. Eine Einzelstoffbetrachtung der MKW Belastung des Sediments ist nicht verfügbar. Neben den n-Alkanen kann der Summenparameter auch Alkene, sowie verzweigte oder cyclische Kohlenwasserstoffe enthalten. Falls diese weiteren möglichen Komponenten einen signifikanten Anteil ausmachen, und eine geringere Adsorption und höhere Wasserlöslichkeit haben, könnten höhere Luftkonzentrationen möglich sein.

Bei der Modellierung wurde nun angenommen, dass diese Summenbelastung jeweils einer Komponente entspricht, d.h. die gesamte Belastung entspricht der Konzentration an Decan, Dodecan, Tetradecan oder Hexadecan. Damit wird deren tatsächliche zu erwartende Einzelstoffkonzentration in Wasser und Luft überschätzt. Unter der Annahme, dass sich alle Komponenten im Gemisch wie die jeweilige Einzelsubstanz (Leitsubstanz) verhalten, können diese modellierten Werte daher besser als Summenparameter des Gemisches angesehen werden.

Experimentelle Daten zum Koc liegen für MKWs kaum vor, meist wird die Adsorption über den Kow abgeschätzt. Im verwendeten Modell wurden allerdings die Daten aus der Fragment Methode benutzt, die in der Regel 1-3 Größenordnungen niedriger liegen als die über den Kow abgeschätzten Verteilungskoeffizienten. Der Koc basierend auf den Sedimentkonzentrationen und Eluatkonzentrationen des Rummelsburger Sees ($\log Koc = 4,54 (2,89 - 5,11)$) liegt im Bereich der Werte aus der Fragment Methode für die C14-C16 Alkane. Allerdings ist dieser Wert als zu hoch einzuordnen, da der Sedimentwert die höhermolekularen Kohlenwasserstoffe berücksichtigt, aber die Eluatkonzentrationen sich aus den wasserlöslicheren niedermolekularen Kohlenwasserstoffe ergeben. Insgesamt kann damit davon ausgegangen werden, dass die modellierten Daten auf Basis des Koc die Konzentration in Wasser entsprechend überschätzen.

Aufgrund der zum Teil sehr hohen Belastung des Sediments ist eher von zwei verschiedenen Phasen im Sediment auszugehen als von Adsorption an die organische Matrix. Wenn keine reine Adsorption vorliegt, kann das Modell basierend auf dem Koc deshalb die tatsächlichen Konzentrationen im Wasser und damit in der Luft unter- oder überschätzen, da die mögliche Wasserkonzentration über die Wasserlöslichkeit limitiert wird. Aus diesem Grund wurde die Wasserlöslichkeit als Limitierungsfaktor in die Modelle mit eingeführt.

Betrachtet man die homologe Reihe der n-Alkane, nimmt die erwartete maximale Konzentration in Wasser und damit in der Luft mit der Kettenlänge ab. Dies beruht primär auf der Abnahme der Wasserlöslichkeit. Da die Unsicherheit der Daten für die Wasserlöslichkeit mit zunehmender Kettenlänge zunimmt, wird auch die Vorhersage für langkettige Kohlenwasserstoffe ungenauer.

Schlussendlich ist auch die verwendete Henry Flüchtigkeitskonstante mit einer Unsicherheit behaftet. Hier wurden wie oben dargestellt die Werte über die EPI Suite™ Bond Methode herangezogen, die für diese Substanzen zu einer erhöhten Berücksichtigung einer Verdampfung tendieren. Die verfügbaren experimentellen Daten zu C10 – C16 Alkanen deuten auf niedrigere Verdampfungsraten hin. Zudem wird die berechnete Henry Flüchtigkeitskonstante mit $C > 18$ immer höher (es liegen für höhere Homologe keine Messdaten vor), was die verringerte Flüchtigkeit der Substanzen wahrscheinlich nicht ausreichend berücksichtigt. Mit zunehmender Kohlenstoffanzahl wird deshalb die Unsicherheit immer größer.

Insgesamt sind für die MKWs die modellierten Werte damit mit einer relativ hohen Unsicherheit behaftet. Aufgrund der ausgewählten Modelle und Eingangsparameter kann aber von einer sehr konservativen Abschätzung ausgegangen werden.

3.4.3 Überprüfung der modellierten Werte mit Monitoring Daten

Vergleich mit Wasserqualitätsdaten

Da es sich bei der vorliegenden Abschätzung möglicher Wasserkonzentrationen eher um konservative Werte handelt, sollen diese im Folgenden durch Vergleich mit Monitoring-Daten zu Wasserkonzentrationen im See und Schadstoffbelastungen in Aalen überprüft werden. In Tabelle 5 ist ein Vergleich berechneter und gemessener Wasserkonzentrationen zu sehen. Diese experimentellen Wasserkonzentrationen wurden in keinem der beiden Modellierungs-Verfahren bei der Berechnung direkt oder indirekt verwendet. Sie sind daher für eine Plausibilitätskontrolle geeignet. Ergebnisse für PCB tauchen in der Tabelle nicht auf, weil keine belastbaren Monitoring-Daten vorliegen.

Tabelle 5: Vergleich der berechneten Wasserkonzentrationen mit Ergebnissen des Monitoring

Substanz	Monitoring* (µg/L)	3-Phasen GG (µg/L)	Steady State Modell (µg/L)
Naphthalin	0,037	5,560	0,291
Acenaphthylen	< 0,025	3,307	0,245
Acenaphthen	0,011	1,135	0,081
Fluoren	0,025	1,173	0,206
Anthracen	0,007	0,474	0,091
Phenanthren	0,023	1,702	0,338
Fluoranthren	0,065	0,972	0,189
Pyren	0,0677	1,359	0,544
Chrysen	0,02	0,094	0,031
Benz(a)anthracen	0,01	0,077	0,024

Substanz	Monitoring* (µg/L)	3-Phasen GG (µg/L)	Steady State Modell (µg/L)
Benzo(a)pyren	0,0225	0,060	0,018
Benzo(b)fluoranthen	0,0191	0,084	0,025
Benzo(k)fluoranthen	0,01	0,030	0,009
Benzo(g,h,i)perylene	0,021	0,037	0,011
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,022	0,014	0,004
Dibenz(a,h)anthracen	< 0,005	0,007	0,002
∑ PAK (16 EPA PAK)	0,39	16,1	2,1

* = max Wert aus Wasserqualitätsdaten 2013 - 2018 Seemitte

Aus dem Vergleich der Summe wird zunächst deutlich, dass der Vergleich den zuvor dargestellten Erwartungen entspricht: Über alle EPA-PAK wurde eine Konzentration von 0,39 µg/L gemessen. Der Summenwert des sehr konservativen Verfahrens (Gleichgewichtsannahme) führt zu einer etwa vierzigfachen Überschätzung (16,1 µg/L), während das Steady State Modell die Konzentration lediglich um einen Faktor <10 überschätzt.

Vergleicht man die Ergebnisse der verschiedenen Einzelsubstanzen, so werden mit Ausnahme von Indeno(1,2,3-cd)pyren die Konzentrationen aller Substanzen durch das Gleichgewichtsmodell überschätzt. Für diese Substanz unterschätzt das Modell die experimentelle Konzentration um einen Faktor 0,6. Die Faktoren für die anderen Substanzen liegen zwischen 150 (Naphthalin) und 1,4 (Dibenz(a,h)anthracen).

Der Vergleich für das komplexere Steady State Modell führt bei 5 Substanzen zu einer Unterschätzung (maximal um den Faktor 6, im Mittel um den Faktor 2) und bei 11 Substanzen zu einer Überschätzung (maximal um den Faktor 19, im Mittel um den Faktor 5). Das bestätigt, dass es sich im Grundsatz um ein realistisches Modell handelt. Allerdings führen einige Annahmen zu einer drastischen Vereinfachung, so dass in Ausnahmefällen das experimentelle Ergebnis auch unterschätzt werden kann. Die Unterschätzung bleibt aber innerhalb einer Größenordnung und kann darauf zurückgeführt werden, dass das Modell von einer Konzentrationsgleichverteilung im See ausgeht und die exakten standortspezifischen Koc-Werte vom Sediment nicht verwendet wurden. Die Unterschätzung betrifft zudem insbesondere die höhermolekularen, weniger flüchtigen PAK. Wie in Abschnitt 3.2.1 dargestellt liegen bei den höhermolekularen PAK Verbindungen die spezifischen Koc Werte niedriger als die Werte nach Karickhoff et al (1979), die bei der Modellierung verwendet wurden.

Vergleich mit Biomonitoringdaten

Tabelle 6 zeigt die mit dem Steady State Modell berechnete Konzentrationen an PCB in Biota (vergleichbare Werte können für das 3-Phasen Gleichgewichtsmodell nicht angegeben werden, weil das Biota Kompartiment nicht im Modell berücksichtigt wird) im Vergleich zu experimentellen Daten der Belastung von Aalen im See mit PCB (Daten für PAK liegen nicht vor.). Auch hier wird deutlich, dass die Modellierung unter Berücksichtigung der Varianz der Eingabedaten und der vereinfachenden Annahmen des Modells sinnvolle Ergebnisse berechnet. Das Modell rechnet außerdem aufgrund der Wahl der Eingabedaten eher konservativ und überschätzt die

Konzentrationen in den Aalen bis zu einem Faktor 70. Lediglich bei PCB 52 und PCB 118 ist eine Unterschätzung kleiner Faktor 2 zu beobachten.

Tabelle 6: Vergleich der berechneten Konzentrationen in Biota (Steady State Modell) mit Untersuchungen in Aalen (mg/kg)

Substanz	Monitoring* [mg/kg]	Steady State Modell [mg/kg]
PCB 28	0,029	0,041
PCB 52	0,051	0,027
PCB 101	0,066	0,230
PCB 138	0,156	2,05
PCB 153	0,216	0,208
PCB 180	0,085	6,27
∑PCB28, PCB52, PCB101, PCB138, PCB153 und PCB180	0,603	8,83
PCB 118	0,073	0.043

* = Biomonitoring von Fischen aus Berliner Gewässern 2017, Werte für Rummelsburger See

3.5 Zusammenfassung Modellierung und deren Unsicherheit

Luftkonzentrationen wurden mit zwei verschiedenen Modellen berechnet.

Das einfachere Modell stellt das 3-Phasen-GG Modell dar. Seine wesentlichen Eigenschaften sind:

- Verlagerung der Substanz aus dem Sediment ins Wasser und aus dem Wasser in die Luft
 - Eingangparameter: Sedimentkonzentration + Koc + Henry
- Annahme von Gleichgewichtsbedingungen (Beschreibung des Endzustands, keine Dynamik)
- Kein Abbau der Substanz in Wasser und Sediment oder Transport mit der Strömung und dem Wind
- Einschätzung der Modellergebnisse
 - worst case da basierend auf Gleichgewichtsannahmen

Das zweite Modell (Steady-State Modell) ist aufwendiger, wie die folgende Aufstellung zeigt:

- Verteilung der Substanz im See unter Berücksichtigung der Gewässergeometrie
- Berücksichtigung experimenteller Sedimentkonzentrationen
- Abbau der Substanz
- Transport der Substanz mit dem Wind
- Berücksichtigung von „Widerständen“ das heißt kein Gleichgewicht (aber: Beschreibung des Endzustands, keine Dynamik)
- Berücksichtigung des Eintragskompartiments
- Einschätzung der Modellergebnisse
 - realistisches Modell unter Berücksichtigung von worst case Annahmen

Wie erwartet werden mit dem 3-Phasen Gleichgewichtsmodell erheblich konservativere Werte berechnet als mit dem Steady State Modell unter Berücksichtigung der Sedimentdimensionen. Die Ergebnisse des konservativeren Gleichgewichts-Modells können als oberste Grenze für mögliche Wasserkonzentrationen im See verstanden werden. Zusätzlich ist von einer Tendenz zur Überschätzung auszugehen, weil maximale Sedimentkonzentrationen die Grundlage für die Berechnungen gewesen sind.

Die gleiche Tendenz gilt auch für die Luftkonzentrationen

- 3-Phasen Gleichgewichtsmodell: *worst case* Ergebnisse
- Steady State Modell: realistische Werte mit einer Tendenz zur Überschätzung

Die Unsicherheitsanalyse bestätigt, dass es sich aufgrund der Eingangsparameter (höchste Belastung im Sediment, niedrige K_{oc} , hoher K_{aw} /Henry Konstante, Corg-Gehalt) bei der vorliegenden Modellierung der möglichen maximalen Wasser- und Luftkonzentrationen um eine konservative Abschätzung handelt. Im Vergleich dazu muss von noch höheren Unsicherheiten bei der Abschätzung der Schadstoffgehalte in Biota ausgegangen werden.

Weitere Unsicherheitsfaktoren sind die Verdünnung im See (Verteilung), wodurch die modellierten Werte, die auf den höchsten Sedimentbelastungen beruhen, ebenfalls eher die Konzentration überschätzen als unterschätzen. Im Prinzip würde eine relativ hohe Wasserkonzentration basierend auf einer hohen Sedimentbelastung zur Ablagerung im Sediment an einer anderen Stelle führen, die eine geringere Belastung aufweist.

Wie oben dargestellt wurden für die Modellierung der Konzentrationen in der Luft über dem See, ausschließlich die bekannten Hauptkontaminanten der Sedimentbelastung des Rummelsburger Sees, d.h. PAK, MKW sowie PCB, betrachtet. Für die weiteren innerhalb des RuBuS Projektes untersuchten Kontaminanten wie Schwermetalle und Organozinnverbindungen wurden keine maximalen Luftkonzentrationen berechnet, da für diese Substanzgruppen ohne genaue Angaben der Verbindungen und damit des Verteilungsverhaltens, eine Abschätzung der Exposition schwierig und unzuverlässig ist. Gerade für Schwermetalle sind aber aufgrund der Schwerflüchtigkeit keine nennenswerten Konzentrationen in der Luft zu erwarten. Für Organozinnverbindungen wie TBT-hydroxid liegt der Wasser-Luft Verteilungskoeffizient im Bereich der PAK mit 4 Ringen und ist deutlich geringer als bei den PCB. Der Sediment-Wasser Verteilungskoeffizient liegt etwa im Bereich der PAK mit 2-3 Ringen. Da die Konzentration der Organozinnverbindungen im Sediment aber deutlich niedriger sind ($< 1 \text{ mg/kg}$), kann von maximalen Luftkonzentrationen deutlich (Faktor 10-100) unterhalb der der PAK ausgegangen werden.

4 Screening – Kompartiment Luft

4.1 Vorgehensweise

Wie in den Abschnitten zuvor dargelegt, handelt es sich bei den modellierten Werten um eine konservative Abschätzung der maximalen Wasserkonzentration. Aus diesem Grund kann man davon ausgehen, dass es sich bei den darauf basierenden Luftkonzentrationen auch um konservative Werte handelt, die tendenziell die zu erwartenden Konzentrationen überschätzen. Um dies zu überprüfen, wurde in einer drei-tägigen Messkampagne am Rummelsburger See ein Screening der Außenluftkonzentrationen für ausgewählte Polyzyklisch Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), ausgewählte verzweigte³ und unverzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffen (KW) und den Summenparameter (Siedepunktverteilung) KW C₁₀₋₄₀ sowie weitere aromatische Substanzen von Interesse in Abstimmung mit dem Auftraggeber durchgeführt (Tabelle 7). Die Wahl der Analyt(-Gruppen) orientierte sich an den Erkenntnissen des Modelling.

Tabelle 7: Übersicht der im Screening (Kompartiment Luft) berücksichtigten Substanzen

PAK	KW (unverzweigt)	KW (verzweigt)	Aromaten
Naphthalin	Heptan	2-Methylpentan	Benzol
Acenaphthen	Nonan	3-Methylpentan	Toluol
Acenaphthylen	Decan	Methylcyclopentan	Ethylbenzol
Fluoren	Undecan	Cyclohexan	p+m-Xylol
Anthracen	Dodecan	2,2,4-Trimethylpentan	o-Xylol
Phenanthren	Tridecan	2-Methylhexan	Phenol
Pyren	Tetradecan	3-Methylhexan	
Benzo[a]pyren	Pentadecan	Methylcyclohexan	
1-Methylnaphthalin	Hexadecan		
2-Methylnaphthalin	Heptadecan		

Um zu prüfen ob die mit den Modellen abgeschätzten maximalen Luftkonzentrationen die zu erwartenden realen Luftkonzentrationen überschätzen, war aus zeitlicher Sicht eine stichprobenartige Probenahme von 3 Tagen ausreichend. Des Weiteren wurde unter diesem Gesichtspunkt auch die Positionierung der Probensammler nach Rücksprache mit dem Auftraggeber auf 3 Positionen beschränkt. Eine flächendeckende Probenahme war für die aufgeführte Zielsetzung nicht notwendig. Das Beprobieren der Luft über PAK- und KW Hotspots am Nord-/ (Nord-)West-Ufer des Rummelsburger Sees, identifiziert anhand der im Rahmen des RuBuS-Projekt veröffentlichten Sediment-Daten, wurde als ausreichend erachtet. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Stofftransfer aus dem Sediment in die Luft bei hohen Temperaturen besonders begünstigt ist. Die Messkampagne wurde daher im Hochsommer während einer mehrwöchigen Heißwetterphase bei Lufttemperaturen von 25 bis 33 °C durchgeführt, wobei zwei Werkstage und ein Wochenend-Tag berücksichtigt wurden. In der Messkampagne wurden an jedem Tag insgesamt drei Positionen beprobt (Abbildung 9):

³ Exemplarisch für drei Proben: Hintergrund, stationär Ufer und stationär Wasser.

- 1 stationäre Position am Ufer in Gewässernähe
- 1 stationäre Position im See in der Nähe (Mindestabstand 5 m) des stationären Sammlers am Ufer.
- 1 mobile Position (e.g. durch Abfahren des eingezeichneten Bereichs mit einem nicht motorbetriebenen Boot).

An den beiden Wochentagen war zudem die Beprobung der Hintergrundbelastung der Luft um den Rummelsburger See an einem dafür geeigneten (Vorwind)-Standort (Kindergarten Seepiraten) möglich, um ggf. andere ubiquitäre Quellen (z.B. Straßenverkehr) berücksichtigen zu können.

Die Messkampagne wurde durch eine punktuelle stichprobenartige Wasserprobenahme an drei ausgewählten Positionen (mit den Buchstaben F; D; J in Abbildung 9 gekennzeichnet) innerhalb des Luftprobenahme-Gebiets ergänzt.

Details zur Probenahme können dem Anhang 8.3 sowie den individuellen Probenahmeprotokollen (Anhang 8.4 bis 8.7) entnommen werden.

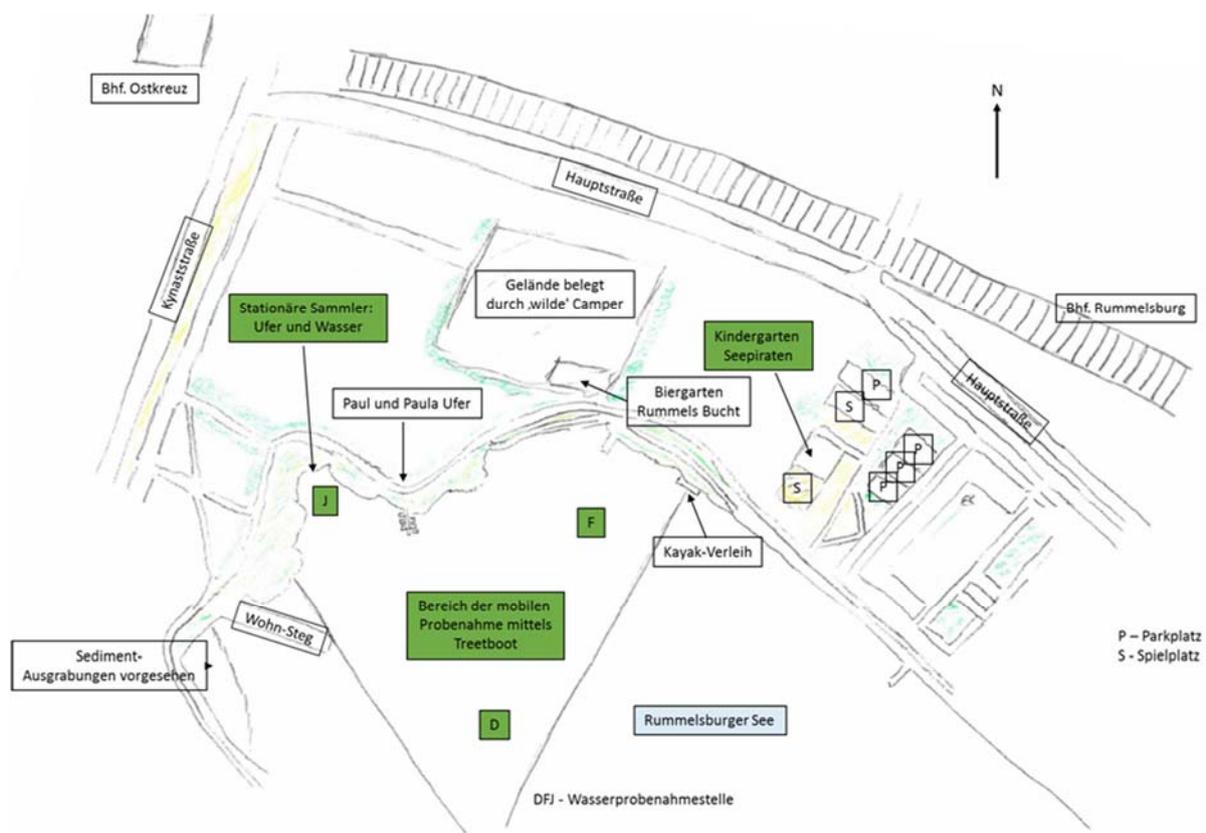


Abbildung 9: Positionierung der stationären und mobilen Sammler sowie die mit den Buchstaben F; D; J gekennzeichneten Positionen der Wasserprobenahme.

4.2 Screening Kompartiment Luft – Ergebnisse

4.2.1 Polyzyklisch Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Die Probenahme der PAK erfolgte aktiv bei 2 L/min mittels PTFE-beschichteten Filtern für die Abtrennung partikelgebundener PAK und nachgeschaltetem XAD-2 Sorbent für die Erfassung gasförmiger PAK.

Überwiegende Anteile der PAK befanden sich in der Gasphase (XAD-Sorbent). In vier Fällen (s.u.) wurden PAK auch partikelgebunden (Filter) detektiert:

- Stationär Ufer Tag 2: 58 % partikelgebunden; 42 % gasförmig
- Mobil Wasser Tag 1: 35 % partikelgebunden; 65 % gasförmig
- Mobil Wasser Tag 3: 18 % partikelgebunden; 82 % gasförmig
- Hintergrund Tag1: 16 % partikelgebunden; 84 % gasförmig

In allen Proben war der Naphthalin-Anteil am Gesamt-PAK-Gehalt (Tabelle 7, die beiden Methylnaphthaline wurden nicht berücksichtigt) immer größer 78 % mit Ausnahme der Hintergrundmessungen, hier lag der Naphthalin-Anteil bei 43 % (Tag 1) und 59 % (Tag 2).

Für die stationären Ufer-Proben sowie in den Probenextrakten des Hintergrunds wurden zusätzlich die Konzentration an 1-Methyl- und 2-Methylnaphthalin bestimmt. Wie bei den nicht-methylierten PAK war auch bei den beiden Methylnaphthalinen kein auffälliger Unterschied zwischen Ufer-Proben (18 bis 40 ng/m³) und Hintergrund (15 und 33 ng/m³) erkennbar. Die Konzentration des 2-Methylnaphthalin war im Mittel um den Faktor 1,8 bzw. 1,5 höher als der 1-Methylnaphthalin-Gehalt.

Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass kein eindeutiger Unterschied zw. Hintergrund und Umgebungsluft in unmittelbarer Nähe des Rummelsburger Sees hinsichtlich der Konzentration der ausgewählten PAK vorlag (Abbildung 10). Die Werte zum Naphthalin sind im zweistelligen ng-Bereich und liegen damit deutlich unterhalb des modellierten Wertes (Steady-State Modell) von 5 µg/m³ (siehe Tabelle 3).

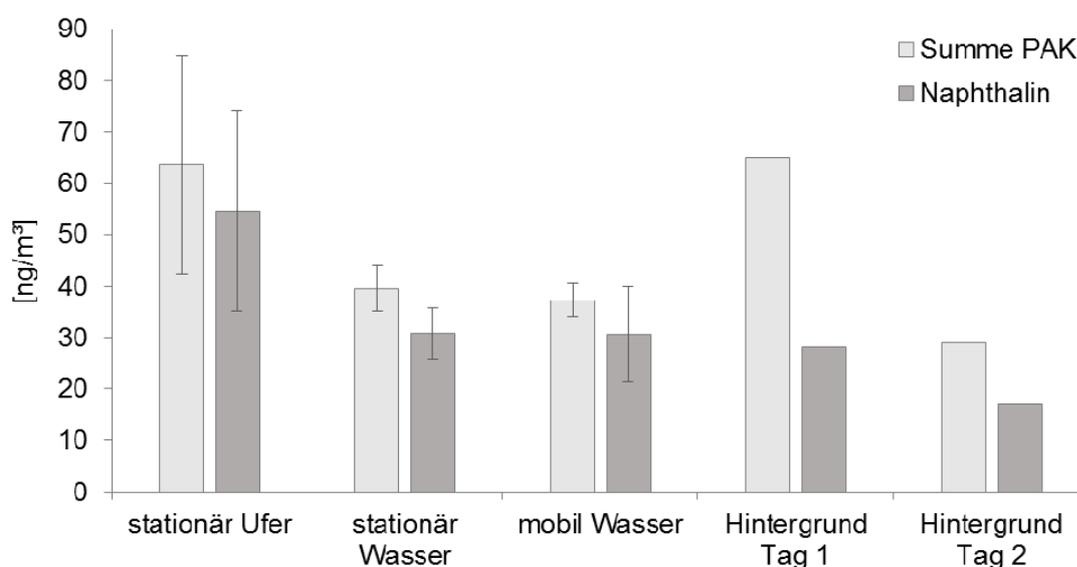


Abbildung 10: PAK- und Naphthalin-Konzentrationen in der Luft (Summe partikelgebunden und gasförmig) an den angegebenen Probenahmepunkten. Die Summe der PAK umfasst Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren und Fluoranthren (Die PAK Acenaphthylen, Anthracen, Pyren und Benzo[a]pyren waren in den Proben nicht detektierbar.). Angegeben sind jeweils die Mittelwerte über die 3 Tage der Probenahme. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung der Messwerte dar.

4.2.2 Gesättigte Kohlenwasserstoffe (KW)

Die individuellen gesättigten unverzweigten Kohlenwasserstoffe Heptan, Nonan, Decan, Undecan, Dodecan, Tridecan, Tetradecan, Pentadecan, Hexadecan und Heptadecan wurden in Anlehnung an ISO16000-6 nach Anreicherung auf Tenax im Rahmen der Probenahme anschließend im Labor mittels ATD-GC-MS (engl. Automated thermal desorption gas chromatography mass spectrometry) quantitativ bestimmt (Abbildung 11).

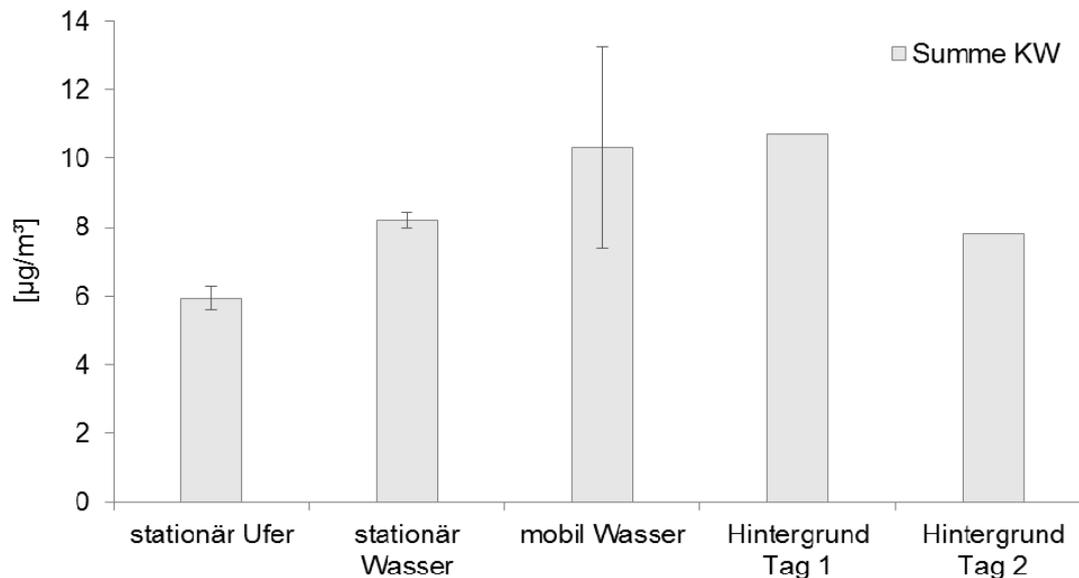


Abbildung 11: Konzentrationen gasförmiger unverzweigter gesättigter Kohlenwasserstoffe in der Luft an den angegebenen Probenahmepunkten. Die Summe der KW umfasst Heptan, Nonan, Decan, Undecan, Dodecan, Tridecan, Tetradecan, Pentadecan, Hexadecan und Heptadecan. Angegeben sind Mittelwerte über die 3 Tage der Probenahme. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung der Messwerte da.

Die Daten lassen auf keinen maßgeblichen Unterschied in der Belastung mit den ausgewählten unverzweigten KW zwischen der Luft am und über dem Rummelsburger See und dem gewählten Hintergrund schließen. Zudem liegen die Daten mit 10-12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ deutlich unterhalb des modellierten Wertes (Steady-State Modell) von 800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ der Leitsubstanz Tetradecan (siehe Tabelle 3).

Exemplarische wurde in ausgewählten Proben (Hintergrund; stationär Ufer und stationär Wasser; Sorbent: Tenax) vom 2. Probennahmetage die in Tabelle 7 ausgewiesenen verzweigten Alkane bestimmt. Methylcyclopentan, 2,2,4-Trimethylpentan und 2-Methylhexan wurden in keiner der drei Proben detektiert. Die anderen Isoalkane, bis auf Methylcyclohexan, wurden in Gewässernähe in höheren Konzentrationen nachgewiesen als für den ausgewählten Hintergrund-Messplatz. Die gefundenen Konzentrationen liegen mindestens einen Faktor 10 unter den jeweiligen für die Innenraumluft angegebenen Orientierungswerten⁴.

⁴ <https://www.agoef.de/orientierungswerte/agoef-voc-orientierungswerte.html>

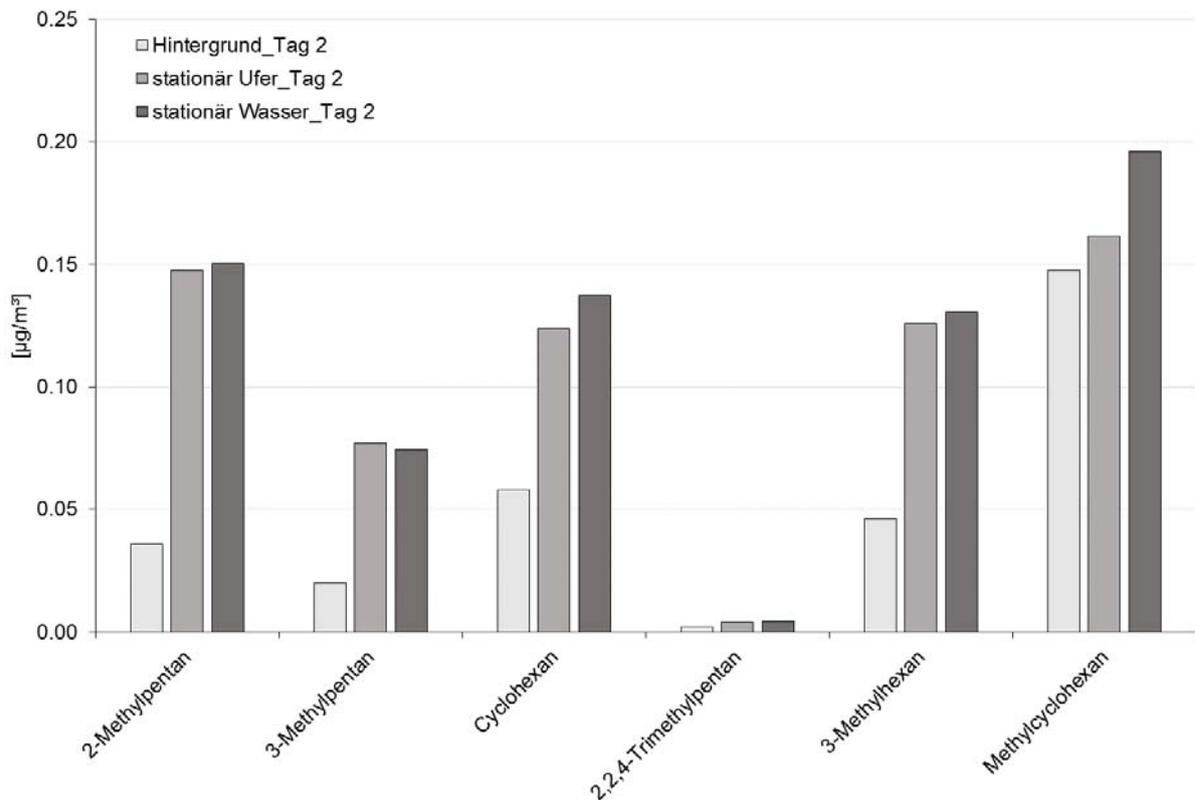


Abbildung 12: Konzentrationen [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] ausgewählter verzweigter Alkane an ausgewählten Probenahmestellen am Tag 2 der Messkampagne.

4.2.3 Aromaten

Die an den Probenahmestellen am, über und um den Rummelsburger See in der Umgebungsluft vorliegenden Aromaten (Gasphase) wurden in Anlehnung an ISO16000-6 auf Tenax angereichert und im Labor mittels ATD-GC-MS (engl. Automated thermal desorption gas chromatography mass spectrometry) quantitativ erfasst. Die folgenden Aromaten wurden in den Untersuchungen berücksichtigt: Benzol, Toluol, Ethylbenzol, o-,m-,p-Xylol sowie Phenol. Die maximal beobachtete Konzentration dieses Summenparameters betrug $7,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Für Benzol lagen an allen Tagen die

Konzentrationen unter $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Ein zusammenfassender Überblick über die Analysenergebnisse ist in Abbildung 13 gegeben.

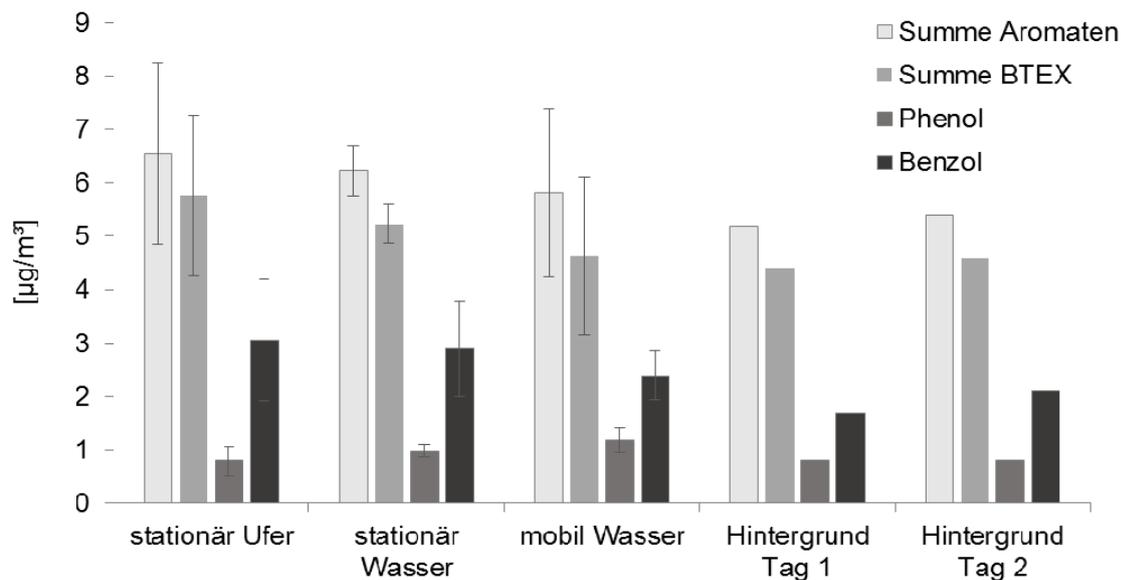


Abbildung 13: Konzentrationen gasförmiger Aromaten in der Luft an den angegebenen Probennahmepunkten. Angegeben sind Mittelwerte über die 3 Tage der Probenahme. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung der Messwerte da.

Hier ist wie bei den PAK und KW kein maßgeblichen Unterschied hinsichtlich der Belastung der Luft in unmittelbarer Nähe des Rummelsburger Sees im Vergleich zum Hintergrund zu erkennen. Zudem liegen die gemessenen Konzentrationen an Benzol unter dem zulässigen Immissions-Jahresmittelgrenzwert von $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (39.BImSchV⁵).

4.3 Wasseranalysen

An der ufernahen Position J (Abbildung 9), wurden zwei Wasserproben entnommen, eine an der Oberfläche und die andere in 1,25 m Tiefe direkt über dem Seegrund. Der EPA-PAK-Gehalt wurde in beiden Proben nach Flüssig-Flüssig-Extraktion mittels GC-MS bestimmt. Eine Differenzierung zwischen gelösten und partikelgebundenen PAK wurde nicht vorgenommen.

Es wurde qualitativ ein höherer Schwebstoff-Anteil in der über dem Seegrund abgenommenen Probe festgestellt. Dies kann u. U. der Tatsache geschuldet sein, dass während des Absenkens der Probenahme-Sonde der Seegrund aufgewirbelt und somit ein erhöhter Schwebstoff-Anteil mit erfasst wurde.

⁵ BImSchV (2018) Neununddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Luftqualitätsstandards und Emissionshöchstmengen - 39. BImSchV) § 10 Zielwerte für Arsen, Kadmium, Nickel und Benzo[a]pyren

Tabelle 8: Vergleich zwischen Messwerten In Wasser aus der Messkampagne im Rahmen dieses Projekts und den auf der Basis von Modellen abgeschätzten PAK-Konzentrationen im Rummelsburger See (Wasser).

Proben ID	T 2.6J*	T 2.5J**	3-Phasen-Gleichgewicht	Steady State Modell
Probenahmetiefe [m]	1,25	0		
Temperatur [°C]	28,5	28,7		
pH Wert	6	6		
PAK	[ng/kg]	[ng/kg]	[ng/L]	[ng/L]
Naphthalin	23	19	5560	291
Acenaphthylen	13	1	3310	245
Acenaphthen	6	1	1140	81
Fluoren	8	2	1170	206
Phenanthren	43	4	1700	338
Anthracen	15	2	474	91
Fluoranthen	138	6	972	189
Pyren	130	6	1360	544
Benz[a]anthracen	79	3	77	24
Chrysen	69	3	94	31
Benzo[b]fluoranthen	98	4	84	25
Benzo[k]fluoranthen	51	2	30	9
Benzo[a]pyren	110	4	60	18
Dibenz[a,h]anthracen	19	2	7	2
Indeno[1,2,3-cd]pyren	70	4	14	4
Benzo[g,h,i]perylen	81	4	37	11
Summe	952	67	16089	2107

* Probenahme direkt über dem Seegrund; ** Probenahme an der Oberfläche des Sees.

Die Messergebnisse für die Wasserprobe über dem Seegrund weist einen Gesamt EPA-PAK-Gehalt von 952 ng/kg auf, während in der Wasserprobe an der Oberfläche in Summe nur 67 ng/kg bestimmt wurden. Die gemessenen EPA-PAK-Konzentrationen an der Wasseroberfläche sind niedriger als die maximalen Werte der in den letzten 5 Jahren erhobenen Wasserqualitätsdaten (siehe Annex B), und werden sowohl durch das 3-Phasen-Gleichgewicht-Modell als auch das Steady-State-Modell ausreichend konservativ abgeschätzt mit 16 µg EPA-PAK/L bzw. 2 µg EPA-PAK/L (Tabelle 2 und Tabelle 8). Dabei ist zu berücksichtigen, dass mit den Modellen mittlere Konzentrationen im vertikal und horizontal durchmischten Wasserkörper abgebildet werden.

4.4 Summenparameter - Siedepunktverteilung

Die Siedepunktverteilung wurde exemplarisch an 3 Luftproben bestimmt. Dazu wurde 1/5 von den entsprechenden XAD-Extrakten (PAK-Analyse) vorbehalten, welche vor der Analyse um den Faktor 5 aufkonzentriert wurden. Die Bestimmung der Siedepunktverteilung erfolgte durch GC-FID-Analyse. Die mittels ATD-GC-MS bestimmten n-Alkane waren in den Extrakten mittels GC-FID nicht detektierbar. Das typische n-Alkan-Pattern von Kohlenwasserstoffgemischen war in den Proben nicht erkennbar. Qualitativ wurde festgestellt, dass kein maßgeblicher Unterschied zwischen den Luftproben um/am/auf dem Rummelsburger See und dem Hintergrund (Kindergarten) vorliegt. Für den direkten Vergleich wurde auch die Siedepunktverteilung eines Extrakts der 1.25 m Wasserprobe (T 2.6J) bestimmt. Der Großteil der detektierbaren Substanzen liegt in einem Siedepunktbereich zwischen 125 (C₈) und 174 °C (C₁₀). In der Wasserprobe wurden

vereinzelt auch höher siedende Substanzen detektiert. Die GC-FID-Analyse erlaubte keine Identifikation der Substanzen.

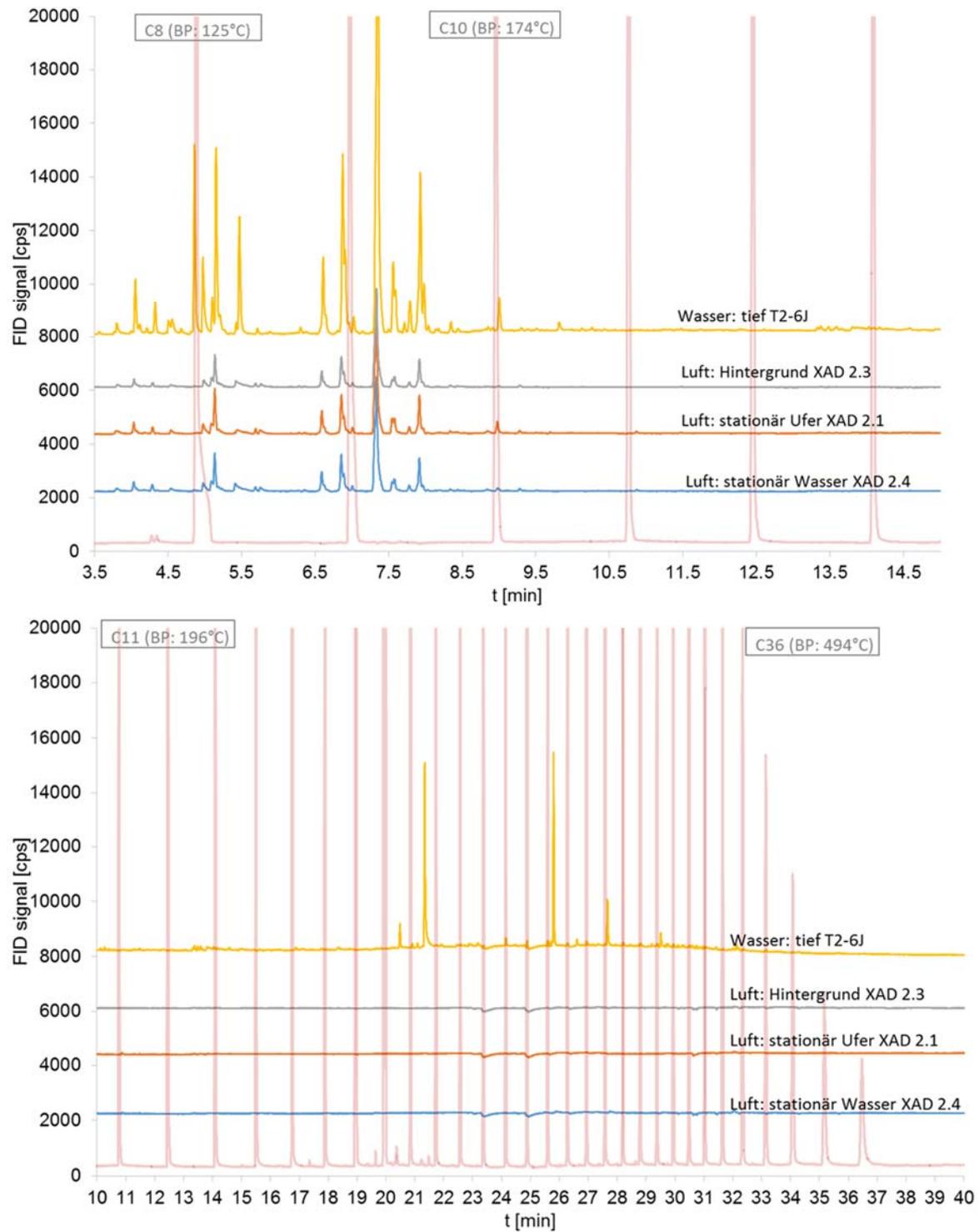


Abbildung 14: Siedepunktverteilung ausgewählter Luft- und Wasserproben. Oben: Bereich C8 – C13 (125 – 235 °C); Unten: C11 – C40 (196 – 524 °C)

5 Abschätzung der Exposition des Menschen und Gesundheitsbewertung

Eine Exposition des Menschen ausgehend von der Sedimentbelastung könnte theoretisch beim Aufenthalt in der Nähe des Sees und bei der Nutzung des Sees (Freizeitaktivitäten) möglich sein. Mögliche Expositionspfade aus Freizeitaktivitäten sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9: Relevante Expositionspfade

Expositionspfad	Hausboot	Am Ufer	Segeln/Surfen/Tretboot	Schwimmen	Angeln
Inhalativ	++	+	+	+	+
Dermal	-	-	+	++	+
Oral	-	-	+/-	+	+ (indirekt über Fischverzehr)

Über die Atemluft (inhalativ) können leichtflüchtige Substanzen aufgenommen werden, wenn diese vom Sediment über den Wasserkörper in die Umgebungsluft abgegeben werden. Dabei stellt das Bewohnen eines Hausbootes auf dem See, dessen Zimmerluft annähernd der Konzentration direkt über der Wasseroberfläche entspricht, ein worst-case Szenario dar. Sobald sich Personen nur am Ufer oder nur zeitweise auf dem See aufhalten, sind die Expositionen aufgrund der geringeren Konzentration (Verdünnung mit vermeintlich geringer kontaminierter vom See unbeeinflusster Luft) oder der geringeren Expositionsdauer deutlich niedriger. Wenn somit der Aufenthalt auf dem Hausboot keine Risiken birgt, kann die Betrachtung der inhalativen Exposition, ausgehend vom Rummelsburger See, bei den anderen Tätigkeiten vernachlässigt werden.

Eine dermale Exposition kann beim Kontakt mit kontaminiertem Wasser auftreten, zum Beispiel beim Schwimmen. Dabei wäre zu berücksichtigen, dass dies im Rummelsburger See prinzipiell nicht erlaubt ist. Es stellt aber einen worst-case Ansatz für andere (sportliche) Tätigkeiten mit Wasserkontakt dar.

Beim Schwimmen sollte zusätzlich eine orale Exposition berücksichtigt werden (Verschlucken von kontaminiertem Wasser). Diese orale Exposition kann wiederum auch für andere Tätigkeiten (Tretboot, Surfen, Segeln) als worst-case herangezogen werden. Des Weiteren wäre der Verzehr von belastetem Fisch aus dem See eine mögliche Expositionsquelle.

Wie oben bereits dargestellt entspricht die Konzentration in der Innenraumluft des Hausboots maximal der Luftkonzentration über dem Wasser. Im Rahmen des Projekts wurden maximal zu erwartende Luftkonzentrationen für Leitsubstanzen über der Wasseroberfläche sowohl mit Hilfe in der Umweltbewertung generell akzeptierter Verteilungsmethoden abgeschätzt sowie über ein Screening (Monitoring) der Schadstoffkonzentrationen in der Luft über und am See verifiziert. Diese Werte können, um den Bedarf an einer detaillierteren Gesundheitsbewertung abzuschätzen, mit Innenraumvorsorgewerten (oder entsprechenden Werte nach dem Bundesimmissionsschutzgesetz) verglichen werden (Tabelle 10). Dabei ist zu berücksichtigen, dass der Vorsorgerichtwert die Konzentration eines Stoffes in der Innenraumluft beschreibt, bei der bei einer Einzelstoffbetrachtung nach gegenwärtigem Erkenntnisstand auch dann keine gesundheitliche Beeinträchtigung zu erwarten ist, wenn ein Mensch diesem Stoff lebenslang ausgesetzt ist. Bei der Ableitung wurde deshalb von einer langfristigen Exposition auch von besonders gefährdeten Populationen (Kinder, ältere Erwachsene) ausgegangen. Bei den oben aufgeführten Tätigkeiten sind allerdings schwerpunktmäßig kurzfristige Expositionen möglich, so

dass die Verwendung dieses Richtwertes zu einer konservativen Bewertung führt. Die Innenraumrichtwerte werden hier nur herangezogen, um die Relevanz der modellierten Exposition abzuschätzen und zu klären, ob eine detailliertere Bewertung vorzunehmen ist. Dies bedeutet nicht, dass Innenraumrichtwerte grundsätzlich als Richtwerte für die Belastung durch Luftkonzentrationen im Außenbereich gültig sind. Für den PAK-Leitparameter Benzo(a)pyren wurde für den Außenbereich ein Zielwert im Bundesimmissionsschutzgesetz festgelegt; für die anderen untersuchten Substanzgruppen liegt kein Zielwert vor. In den Luftproben wurden zusätzlich flüchtige organische Verbindungen (VOC) gemessen; für Benzol ist ein Immissionsgrenzwert (Jahresmittel) festgelegt (siehe Abschnitt 4.2.3). Auch diese Werte sollen den Menschen vor lebenslanger Exposition zu hoher (Jahresmittel)werte schützen.

Tabelle 10: Richtwerte für PAK, PCB und MKW

Substanz(gruppe)			Quelle
MKW	0,2 mg/m ³	Richtwert I (Vorsorge)	Sagunski H, Mangelsdorf I (2005)
	2 mg/m ³	Richtwert II (Gefahr)	Sagunski H, Mangelsdorf I (2005)
	6 mg/m ³	EU LCI; NIK Wert	EC Growth (2018); AGBB (2018)
Benzo(a)pyren	1 ng/m ³	Zielwert (in PM10 Fraktion)	BlmSchV (2018)
Naphthalin	10 µg/m ³	EU LCI, NIK Wert	EC Growth (2018); AGBB (2018)
	10 µg/m ³	Richtwert I (Vorsorge)	Adhoc AG (2013)
	30 µg/m ³	Richtwert II (Gefahr)	Adhoc AG (2013)
ndl-PCB	300 ng/m ³	Richtwert I (Vorsorge)	DiBt (1995)
	3 µg/m ³	Richtwert II (Gefahr)	DiBt (1995)
dl-PCB	5 pg PCB-TEQ/m ³ (10 ng PCB118/m ³)	Prüfwert	Adhoc AG (2007)

Adhoc AG Innenraumrichtwerte (2013) Richtwerte für Naphthalin und Naphthalin-ähnliche Verbindungen in der Innenraumluft. 2013. Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz. 56(10):1448-1459

Adhoc AG Innenraumrichtwerte (2007) Gesundheitliche Bewertung dioxinähnlicher polychlorierter Biphenyle in der Innenraumluft. 2007. Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz. 50(11):1455-1466.

AGBB (2018) Anforderungen an die Innenraumluftqualität in Gebäuden: Gesundheitliche Bewertung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC, VOC und SVOC) aus Bauprodukten

DiBt (1995) Richtlinie für die Bewertung und Sanierung PCB-belasteter Baustoffe in Gebäuden. DiBt-Mitteilungen 2: 50–59. Deutsches Institut für Bautechnik, Berlin.

EC Growth (2018) Agreed EU LCI values (July 2018) Napthalene or Other saturated aliphatic hydrocarbons (C9-C16) https://ec.europa.eu/growth/sectors/construction/eu-lci/values_en

Sagunski H, Mangelsdorf I (2005). Richtwerte für die Innenraumluft: Aromatenarme Kohlenwasserstoffgemische (C9–C14.)Bundesgesundheitsblatt Gesundheitsforschung Gesundheitsschutz. 48(7):803-812.

BlmSchV (2018) Neununddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Luftqualitätsstandards und Emissionshöchstmengen - 39. BImSchV) § 10 Zielwerte für Arsen, Kadmium, Nickel und Benzo[a]pyren

Auf Basis des Screenings (Monitoring) der Schadstoffkonzentrationen in der Luft über dem See, am Seeufer und an einem benachbarten Probenahmeort ohne Einfluss des Sees (Hintergrund), ist von keiner eindeutig erhöhten inhalativen Exposition gegenüber den untersuchten Schadstoffen aufgrund der Belastung des Sediments auszugehen. Damit ist mit keinen erhöhten Risiken durch die Kontamination der Innenraumluft eines Hausboots zu rechnen. Über die Modellierung wurden konservative Luftkonzentrationen ermittelt, die ein theoretisch mögliches oberes Spektrum der

Exposition darstellen. Ein Vergleich mit den Vorsorgewerten (Tabelle 11) weist auch hier darauf hin, dass die inhalative Exposition von PCB und höhermolekularen PAK vernachlässigt werden kann. Der Vorsorgewert für Naphthalin wird erreicht, aber mit dem Steady-State Modell nicht überschritten. Der Vorsorgewert für MKW wird überschritten, wenn man davon ausgeht, dass die gesamte Kontamination von C10-C20 Kohlenwasserstoffe sich wie Tetradecan verhält (siehe Abschnitt 3.4.2). Das Ergebnis mit dem Steady-State Modell liegt dabei aber deutlich unterhalb der niedrigsten interessierenden Konzentration (NIK) des AGBB Bewertungsschema für Bauprodukte. Allerdings stellen diese Abschätzungen maximal zu erwartende Werte dar, und wie die Unsicherheitsanalyse sowie das Screening (Monitoring) der Luftkonzentrationen aufzeigen, sind diese Werte eher konservativ. Es ist zu erwarten, dass die tatsächlichen Luftkonzentrationen deutlich überschätzt werden (Faktor 50-200). Dies ist einleuchtend, wenn man bedenkt, dass sich die modellierten Luftkonzentrationen auf eine Höhe von 1 m über der Wasseroberfläche beziehen und die Verdünnung durch Luftbewegungen mit höheren Luftschichten nicht berücksichtigen. Stattdessen stellen sie die maximal zu erwartenden Konzentrationen direkt über der Seeoberfläche dar zumal die horizontale Verweilzeit mit 2,4 Stunden (= 0.1 Tage) relativ lang definiert wurde. Da das Monitoring keine eindeutige Erhöhung, auch nicht von leichtflüchtigen MKW und PAK aufzeigt, kann von keinem erhöhten Risiko durch inhalative Exposition aufgrund der Belastung des Sediments des Rummelsburger Sees ausgegangen werden.

Tabelle 11: Vorsorgewerte für PAK, PCB und MKW im Vergleich zu den modellierten Werten

Substanz(gruppe)	Vorsorgewert	3-Phasen GG	Steady-State
MKW ^a	0,2 mg/m ³ 6 mg/m ³ (NIK Wert)	614 mg/m ³	0,8 mg/m ³
Naphthalin	10 µg/m ³	112 µg/m ³	5 µg/m ³
Benzo(a)pyren	1 ng/m ³ *	0,84 ng/m ³	0,25 ng/m ³
∑PCB28, PCB52, PCB101, PCB138, PCB153 und PCB180	300 ng/m ³	93 ng/m ³	24 ng/m ³
PCB 118	10 ng/m ³ **	4,6 ng/m ³	0,76 ng/m ³

a = Leitsubstanz Tetradecan

* Zielwert nach Bundesimmissionsschutzgesetz

** Als Leitsubstanz (Prüfwert) für 5 pg PCB-TEQ/m³

Die modellierten Konzentrationen in Luft, Wasser und Biota (aus dem Steady State Modell) können benutzt werden um eine tägliche Dosis bei verschiedenen Tätigkeiten zu berechnen. Dabei kann für einen konservativen Ansatz davon ausgegangen werden, dass 100% der Substanz aufgenommen wird.

Für die inhalative Dosis wird die Konzentration in Luft mit typischen Atemfrequenzen multipliziert. Für das Hausboot-Szenarium wird die mittlere Atemfrequenz über 24h berücksichtigt. Diese liegt für einen Erwachsenen etwa bei 16 m³ pro Tag, und bei einem Kind (5 - < 11 Jahre) bei 12 m³ pro Tag (ECHA 2015⁶). Für die Dosis muss dann noch durch das Körpergewicht dividiert werden (Erwachsener 60 kg, Kind 23,9 kg).

$$\text{Dinhal (Erwachsener)} = \text{CLuft} * 16 \text{ m}^3/\text{d} / 60 \text{ kg}$$

$$\text{Dinhal (Kind)} = \text{CLuft} * 12 \text{ m}^3/\text{d} / 23,9 \text{ kg}$$

⁶ Biocides Human Health Exposure Methodology, version 1, October 2015

Diese Dosis lässt sich auf andere Tätigkeiten als Maximal-Wert übertragen. Zum Beispiel wird beim Schwimmen (max 1 h, 3 x pro Woche über 4 Monate, Prud'homme de Lodder 2006) eine höhere Atemfrequenz verwendet (bei leichter bis schwerer Tätigkeit und 60 kg Körpergewicht (berechnet mit ConsExpo⁷): 1,37 – 2,89 m³/h), aber bei Ruhe (am Ufer) hätte die Person geringere Frequenzen. Bei einem mittleren Wert von 1 m³/h hätte man in 8h ein Volumen von 8 m³ aufgenommen, was die Hälfte der Tagesdosis beim Hausboot entsprechen würde. Ähnliche Überlegungen können auch für Surfen, Tretbootfahren oder Angeln vorgenommen werden. Insgesamt stellt die Berechnung der inhalativen Dosis im Hausboot einen konservativen maximalen Wert dar.

Wie oben dargestellt hätte die Person beim Schwimmen zudem dermalen Kontakt mit dem kontaminierten Wasser. Dabei steht nicht die gesamte Menge an Wasser mit der Körperoberfläche in Kontakt, sondern nur eine Schicht. Nach dem „ConsExpo disinfectant fact sheet“ kann man dafür eine Schicht von 1 cm annehmen. Innerhalb der Zulassung von Biozidprodukten in der EU wurde dieser Wert aber als übermäßig konservativ eingeschätzt und ein Wert von 0,1 cm vorgeschlagen (TAB 2017). Multipliziert mit der Körperoberfläche erhält man das Volumen des Wassers in Kontakt mit der schwimmenden Person. Die Dosis lässt sich dann durch Multiplikation mit der Konzentration in Wasser und Division durch das Körpergewicht berechnen.

$$D_{\text{dermal}} (\text{Erwachsener}) = C_{\text{Wasser}} * 16600 \text{ cm}^2 * 0,1 \text{ cm} / 60 \text{ kg}$$

$$D_{\text{dermal}} (\text{Kind}) = C_{\text{Wasser}} * 9200 \text{ cm}^2 * 0,1 \text{ cm} / 23,9 \text{ kg}$$

Wie bei der Inhalation stellt dieser Wert auch einen „worst-case“ für andere Tätigkeiten dar. So kann man davon ausgehen, dass Surfen, Tretboot fahren oder Angeln zu einem geringeren Kontakt mit dem kontaminierten Wasser führt, so dass die Dosis entsprechend geringer wäre.

Neben dem dermalen Kontakt kann das Wasser auch verschluckt werden. ConsExpo schlägt hier für das Schwimmen einen Standardwert von 50 ml/h vor. Eine entsprechende Berechnung der Dosis wäre:

$$D_{\text{oral, schwimmen}} (\text{Erwachsener}) = C_{\text{Wasser}} * 50 \text{ ml} / 60 \text{ kg}$$

$$D_{\text{oral, schwimmen}} (\text{Kind}) = C_{\text{Wasser}} * 50 \text{ ml} / 23,9 \text{ kg}$$

Weitere orale Dosis könnte prinzipiell bei dem Verzehr von Fischen erfolgen. Üblicherweise geht man von einem Verzehr von im Mittel 115 g Fisch pro Tag⁸ aus:

$$D_{\text{oral, angeln}} (\text{Erwachsener}) = C_{\text{biota}} * 115 \text{ g} / 60 \text{ kg}$$

$$D_{\text{oral, angeln}} (\text{Kind}) = C_{\text{biota}} * 115 \text{ g} / 23,9 \text{ kg}$$

Allerdings kann man davon ausgehen, dass die betroffene Person nicht täglich 115 g Aal aus dem Rummelsburger See zu sich nimmt. Dies ist ein Wert für den täglichen Verzehr an jeglicher Art von Fischen, der oft für eine erste konservative Abschätzung herangezogen wird und eine starke Überschätzung darstellt. Für eine genauere Abschätzung der Gesundheitsgefährdung sollte auf Verzehrstudien zurückgegriffen werden.

Die Berechnungen für die ausgewählten Substanz(gruppen) sind in Tabelle 12 und Tabelle 13 zusammengefasst. Für die Konzentrationen für c_{Luft} , c_{Wasser} und c_{Biota} wurden die Ergebnisse des Steady-State-Modells verwendet.

⁷ <https://www.consexpweb.nl/>

⁸ ECHA. 2016. Guidance on information requirements and chemical safety assessment - Chapter R.16: Environmental exposure assessment version 3.0 February 2016. Table R.16-17

Tabelle 12: Maximale tägliche Dosis des Menschen (Erwachsener) basierend auf den Konzentrationen im Steady-State Modell

Substanz(gruppe)	C _{Luft}	C _{Wasser}	C _{Biota}	Inhal *	Dermal *	oral _{Wasser} [#]	oral _{Fisch}
	µg/m ³	µg/L	mg/kg	[µg/kg/d]	[µg/kg/d]	[µg/kg/d]	[µg/kg/d]
MKW ^a	806	0,909		215	0,025	7,6E-4	
Naphthalin	5,0	0,291		1,3	0,008	2,4E-4	
Benzo(a)pyren	0,00025	0,0177		6,7E-5	4,9E-4	1,5E-5	
ΣPCB28, PCB52, PCB101, PCB138, PCB153, PCB180	0,0232	0,00759	8,83 **	0,0062	2,1E-4	6,3E-6	17
PCB 118 (PCB-TEQ)	0,00076 (0,023E-6)	0,000071	0,0433**	2,0E-4 (6,0E-9)	2,0E-6 (60E-12)	5,9E-8 (1,8E-12)	0,083 (2,5E-6)

a = Leitsubstanz Tetradecan

* Hausboot als Maximal Wert; deckt Schwimmen, Surfen, tretbootfahren, Aufenthalt am Ufer oder Angeln mit ab
+ Schwimmen als Maximal Wert; deckt Surfen, Tretbootfahren oder Angeln mit ab

Verschlucken beim Schwimmen

** Monitoring 2017 in Aal: 603 ng/g für Summe aus PCB28, PCB52, PCB101, PCB138, PCB153 und PCB180, und 0,073 mg/kg für PCB 118 (= 2,2 pg PCB-TEQ /g)

Tabelle 13: Maximale tägliche Dosis des Menschen (Kind) basierend auf den Konzentrationen im Steady-State Modell

Substanz(gruppe)	C _{Luft}	C _{Wasser}	C _{Biota}	Inhal *	Dermal *	oral _{Wasser} [#]	oral _{Fisch}
	µg/m ³	µg/L	mg/kg	[µg/kg/d]	[µg/kg/d]	[µg/kg/d]	[µg/kg/d]
MKW ^a	806	0,909		405	0,035	1,9E-3	
Naphthalin	5,0	0,291		2,5	0,011	6,1E-4	
Benzo(a)pyren	0,00025	0,0177		1,3E-4	6,8E-4	3,7E-5	
ΣPCB28, PCB52, PCB101, PCB138, PCB153, PCB180	0,0232	0,00759	8,83 **	0,012	2,9E-4	1,6E-5	43
PCB 118 (PCB TEQ)	0,00076 (0,023E-6)	0,000071	0,0433 **	3,8E-4 (11,4E-9)	2,7E-6 (81E-12)	1,5E-7 (4,5E-12)	0,21 (6,3E-6)

a = Leitsubstanz Tetradecan

* Hausboot als Maximal-Wert; deckt Schwimmen, Surfen, Tretbootfahren, Aufenthalt am Ufer oder Angeln mit ab
+ Schwimmen als Maximal Wert; deckt Surfen, Tretbootfahren oder Angeln mit ab

Verschlucken beim Schwimmen

** Monitoring 2017 in Aal: 603 ng/g für Summe aus PCB28, PCB52, PCB101, PCB138, PCB153 und PCB180, und 0,073 mg/kg für PCB 118 (= 2,2 pg PCB-TEQ/g)

Aus den Ergebnissen lässt sich ableiten, dass für leichtflüchtige Verbindungen wie Tetradecan oder Naphthalin die Inhalation (z. B. im Hausboot) das größte Potenzial zur Exposition des Menschen hat. Hier ist zu berücksichtigen, dass es sich wie oben dargestellt um sehr konservative Werte handelt, die die Exposition stark überschätzen. Da die Vorsorge-Werte eingehalten werden, kann von keiner Gefährdung des Menschen über die Luft ausgegangen werden. Dies wird durch das Screening (Monitoring) der Luftkonzentrationen über dem See bestätigt.

Bei schwerer flüchtigen Verbindungen (Beispiel Benzo(a)pyren, ndl-PCB oder PCB 118) werden im Vergleich zur inhalativen Aufnahme die dermale und orale Aufnahme relevanter. Für die PAK

wurde in 2008 von der EFSA ein $BMDL_{10}$ ⁹ von 70 µg Benzo(a)pyren pro kg und Tag abgeleitet (EFSA 2008). Unterhalb eines Sicherheitsfaktors (margin of exposure, MoE) von 10000 geht die EFSA von einer Besorgnis für die Allgemeinbevölkerung aus, und Risikomanagementmassnahmen sind erforderlich. Die oben berechneten Dosen liegen um einen Sicherheitsfaktor von > 10000 unterhalb des $BMDL_{10}$, so dass von keiner relevanten Gefahr auszugehen ist. Die PCB müssen in nicht-dioxin ähnliche (ndl) und dioxinähnliche (dl) Komponenten unterteilt werden. Im Vergleich zu verfügbaren tolerierbaren täglichen Aufnahmemengen (TDI, tolerable daily intake) von 0,020 µg/kg/d für PCB (WHO 2003), sind die abgeschätzten täglichen Dosen über die Haut und Verschlucken von Wasser aber sehr gering. Somit kann von keiner Gesundheitsgefährdung ausgegangen werden. Für die dioxin-ähnlichen PCB etablierte die EFSA eine tolerierbare wöchentliche Aufnahme (tolerable weekly intake, TWI) von 2 pg PCB-TEQ/ kg bw/week. Auch dieser Wert wird für die Leitsubstanz PCB 118 für die Aufnahme über Wasser nicht überschritten. Da der Abstand zwischen errechneter Aufnahme der Leitsubstanz zum TWI groß genug ist, sollten auch alle dl-PCB abgedeckt sein.

Wie die Modellierung zu Biota aufzeigt, reichern sich die bioakkumulierenden Stoffe wie PCB in (fettreichen) Fischen an. Vergleicht man die oralen Aufnahmen über den Fischkonsum (Aal) mit den Grenzwerten so werden die tolerierbaren Dosen überschritten. Allerdings basiert diese Einschätzung auf dem worst-case Ansatz. Die Monitoring Daten fallen wie erwartet geringer aus (etwa Faktor 10 für die Summe der ndl-PCB) oder liegen für die meisten Einzelsubstanzen in einer ähnlichen Größenordnung. Des Weiteren kann man davon ausgehen, dass Aal aus dem Rummelsburger See nicht täglich konsumiert wird. Vergleicht man die Monitoring-Daten aus dem Jahr 2017 mit den zulässigen Höchstgehalten in Lebensmitteln (EC 2011), so werden diese in Aalen bei PCB118 nicht überschritten (Monitoring 2,2 pg PCB-TEQ/g; Höchstgehalt in Aal 10 pg PCB-TEQ/g¹⁰). Bei den ndl-PCB werden die zulässigen Höchstwerte aber um den Faktor 2 überschritten (Monitoring 603 ng/g, Höchstgehalt in Aal 300 ng/g für Summe aus PCB28, PCB52, PCB101, PCB138, PCB153 und PCB180). Bei den untersuchten fettarmen Fischen (Brassen) wurden keine Überschreitungen der Höchstmengen festgestellt. Ohne eine detailliertere Betrachtung kann keine differenzierte Aussage darüber getroffen werden, welche Schlussfolgerungen aus der Überschreitung der ndl-PCB zu ziehen sind und ob beim gelegentlichen Verzehr von Aalen, die im Rummelsburger See geangelt wurden, ein relevantes gesundheitliches Risiko besteht. Es wird empfohlen dazu weitergehende Betrachtungen durchzuführen.

Die Sedimentbelastung des Rummelsburger Sees stellt damit nach gegenwärtigem Kenntnisstand gegenüber der urbanen Hintergrundbelastung keine zusätzliche Gesundheitsgefährdung für Anwohner und Nutzer des Sees dar.

⁹ Das Benchmark-Verfahren ist eine Methode zur statistischen Modellierung der Dosis-Wirkungsbeziehung. Der angegebene Wert entspricht der Dosis, bei der eine Erhöhung der Tumorzinzidenz von 10 % zu erwarten ist. In diesem Fall gibt die EFSA den Benchmark Dose Lower Bound (BMDL) für die untere Vertrauensgrenze (95 % confidence limit) an.

¹⁰ Der Höchstgehalt gilt für die Summe aus Dioxinen und dioxinähnlichen PCB.

6 Zusammenfassung

Der Rummelsburger See ist aus historischen Gründen mit verschiedenen Schadstoffen belastet. Durch Gewässeruntersuchungen und Forschungsprojekte wie „RuBuS“ wurden umfangreiche Daten bezüglich der Belastung des Rummelsburger Sees und dessen Sedimente mit PAK (Polzyklisch-aromatische Kohlenwasserstoffe), PCBs (Polychlorierte Biphenyle), MKWs (Mineralölkohlenwasserstoffe) und Schwermetallen erhoben. Der Rummelsburger See wird als ein einseitig angeschlossener Altarm der Spree im urbanen Bereich Berlins zunehmend für Freizeitaktivitäten genutzt. Es ist jedoch unklar, ob eine Gesundheitsgefährdung für den Menschen von der Sedimentbelastung ausgeht.

Basierend auf den Daten zur Sedimentbelastung sowie substanzspezifischen Daten zur Verteilung Sediment-Wasser und Wasser-Luft wurden in diesem Projekt die Konzentrationen in Wasser und Luft am Rummelsburger See abgeschätzt. Dazu wurde ein 3-Phasen Gleichgewichtsmodell und ein Steady State Modell (Fugazitätsmodell der Stufe 3) verwendet, wobei das Gleichgewichtsmodell konservativer als das realistischere Steady-State Modell einzuschätzen ist. Die Unsicherheitsanalyse zeigt, dass aufgrund der konservativ ausgewählten Eingangsparameter beide Modelle zu einer Überschätzung der jeweiligen Wasser- und Luftkonzentrationen tendieren. Die ermittelten Ergebnisse stellen somit maximal mögliche Konzentrationen dar.

Zur Verifizierung der Modellergebnisse wurde ein analytisches Screening auf ausgewählte Schadstoffe im Kompartiment Luft über und am See durchgeführt. Dieses Screening zeigte, dass kein eindeutiger Unterschied zwischen Hintergrund und Umgebungsluft in unmittelbarer Nähe des Rummelsburger Sees hinsichtlich der Konzentration der ausgewählten PAK, gesättigter KWs und der untersuchten Aromaten vorlag. Die Annahme einer im Vergleich zum Hintergrund erhöhten inhalativen Belastung aufgrund einer Sediment-Kontamination im Rummelsburger See erweist sich daher als nicht plausibel.

Geht man nun davon aus, dass die abgeschätzten maximalen Luftkonzentrationen über der Seeoberfläche die maximal möglichen Innenraumkonzentrationen, z.B. in einem Hausboot, darstellen, lassen sich die Modellergebnisse mit den Vorsorgewerten aus der Innenraumkommission vergleichen. Für höhermolekulare PAK und PCB ist demnach über den inhalativen Pfad von keiner Gesundheitsgefährdung auszugehen. Für Naphthalin und naphthalinähnliche Verbindungen werden höhere Expositionswerte abgeschätzt, die aber immer noch unterhalb des Vorsorgewertes liegen. Da es sich um konservativ abgeschätzte Werte handelt, können damit gesundheitlich relevante Konzentrationen ausgeschlossen werden. Für die MKWs liegen nur Summenbelastungen des Sediments vor. Unter der Annahme, dass die gesamte MKW Belastung sich wie Tetradecan verhält, kann eine ähnliche Abschätzung wie für PAK und PCB vorgenommen werden. Die resultierenden Ergebnisse sind in der gleichen Größenordnung wie bekannte Vorsorgewerte. Wie das analytische Screening aufzeigt, sind die abgeschätzten Werte aber deutlich höher als die real gemessenen Luftkonzentrationen.

Die Gefährdungsabschätzung wurde bezüglich der dermalen Aufnahme der Substanzen über Hautkontakt mit dem Wasser und die orale Aufnahme beim Verschlucken ergänzt. Sowohl die PCB als auch die PAK liegen dabei unterhalb gesundheitlich relevanter Dosen.

Wie die Modellierung zu Biota aufzeigt, reichern sich die bioakkumulierenden Stoffe wie PCB in (fettreichen) Fischen an. Vergleicht man die Monitoring-Daten mit den zulässigen Höchstgehalten in Lebensmitteln (EC 2011), so werden diese in Aalen bei PCB118 nicht überschritten bei den ndl-PCB aber um den Faktor 2 überschritten. Bei den untersuchten fettarmen Fischen (Brassen) wurden keine Überschreitungen der Höchstmengen festgestellt. Ohne eine detaillierte Betrachtung kann keine differenzierte Aussage darüber getroffen werden, welche Schlussfolgerungen aus der Überschreitung der ndl-PCB zu ziehen sind und ob beim

gelegentlichen Verzehr von Aalen, die im Rummelsburger See geangelt wurden, ein relevantes gesundheitliches Risiko besteht. Es wird empfohlen dazu weitergehende Betrachtungen durchzuführen.

Die Untersuchung einer möglichen Geruchsbelästigung war nicht Gegenstand des Projektes. Auch wenn von keinen gesundheitlich relevanten Dosen ausgegangen werden kann, kann ein subjektives Geruchsempfinden zu einem Unwohlsein beitragen.

Zusammenfassend ist nach gegenwärtigem Kenntnisstand davon auszugehen, dass die Sedimentbelastung des Rummelsburger Sees gegenüber der urbanen Hintergrundbelastung zu keiner zusätzlichen Gesundheitsgefährdung für Anwohner und Nutzer des Sees führt.

7 Referenzen

Adhoc AG Innenraumrichtwerte (2013) Richtwerte für Naphthalin und Naphthalin-ähnliche Verbindungen in der Innenraumluft. 2013. Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz. 56(10):1448-1459.

Adhoc AG Innenraumrichtwerte (2007) Gesundheitliche Bewertung dioxinähnlicher polychlorierter Biphenyle in der Innenraumluft. 2007. Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz. 50(11):1455-1466.

AGBB (2018) Anforderungen an die Innenraumluftqualität in Gebäuden: Gesundheitliche Bewertung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC, VOC und SVOC) aus Bauprodukten.

BImSchV (2018) Neununddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Luftqualitätsstandards und Emissionshöchstmengen - 39. BImSchV) § 10 Zielwerte für Arsen, Kadmium, Nickel und Benzo[a]pyren.

Bölscher J, Dumm M, Suthfeldt R, Vogt B, Bölscher J, Terytze K, Schulte A (2017a) Dynamik, Schadstoffbelastung und Ökotoxizität der Sedimente in der Rummelsburger Bucht – Berliner Spree. Unveröffentlichte Rohdaten des Forschungsprojektes RuBuS. Projektnummer 11429 UEP II/2. Freie Universität Berlin.

Bölscher J, Dumm M, Suthfeldt R, Vogt B, Bölscher J, Terytze K, Schulte A (2017b) Dynamik, Schadstoffbelastung und Ökotoxizität der Sedimente in der Rummelsburger Bucht – Berliner Spree. Endbericht des Forschungsprojektes RuBuS. Projektnummer 11429 UEP II/2. Freie Universität Berlin.

DIBt (1995) Richtlinie für die Bewertung und Sanierung PCB-belasteter Baustoffe in Gebäuden. DIBt-Mitteilungen 2: 50–59. Deutsches Institut für Bautechnik, Berlin.

EC (2011) VERORDNUNG (EU) Nr. 1259/2011 DER KOMMISSION vom 2. Dezember 2011 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 hinsichtlich der Höchstgehalte für Dioxine, dioxinähnliche PCB und nicht dioxinähnliche PCB in Lebensmitteln. Abl L320 vom 3.12.2011.

EC Growth (2018) Agreed EU LCI values (July 2018) Napthalene or Other saturated aliphatic hydrocarbons (C9-C16) https://ec.europa.eu/growth/sectors/construction/eu-lci/values_en.

ECHA (2009) Member State Committee Support document for identification of coal tar pitch, high temperature as a substance of very high concern because of its PBT and CMR properties. SVHC Support Document adopted on 2 December 2009.

ECHA (2018) REACH Dossier zu Decane (CAS 124-18-5)

<https://www.echa.europa.eu/web/guest/registration-dossier/-/registered-dossier/13896/5/5/2/?documentUUID=7212e9c7-92f6-45c3-a1eb-cd2861269691> zuletzt modifiziert 15.11.2018.

EFSA (2008) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain (Question N° EFSA-Q-2007-136) Adopted on 9 June 2008. The EFSA Journal (2008) 724, 1-114.

EU (2008) European Union Risk Assessment Report COAL-TAR PITCH, HIGH TEMPERATURE (CAS No: 65996-93-2, EINECS No: 266-028-2, RISK ASSESSMENT https://www.echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals/information-from-existing-substances-regulation/-/substance-rev/2567/del/50/col/staticField_-105/type/asc/pre/3/view.

EUSES (2008) The European Union System for the Evaluation of substances. EUSES 2.1. background report – model calculations. TSA Group Delft bv.

Hawthorne SB, Grabanski, CB, Miller, DJ (2006) Measured partitioning coefficients for parent and alkyl polycyclic aromatic hydrocarbons in 114 historically contaminated sediments: Part 1. Koc values. Environmental Toxicology and Chemistry, 25 (11), 2901–2911.

Krauss M, Wilcke W (2001) Predicting Soil-Water Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls by Desorption with Methanol-Water Mixtures at Different Temperatures. Environ. Sci. Technol. 35, 2319-2325.

Kim J, Mackay D, Powell DE (2017) Roles of steady-state and dynamic models for regulation of hydrophobic chemicals in aquatic systems: A case study of decamethylcyclopentasiloxane (d5) and pcb-180 in three diverse ecosystems. Chemosphere. 175:253-268.

Mackay D, Paterson S (1982) Fugacity revisited. Environmental science & technology. 16(12):654A-660A.

Mackay D, Paterson S (1991) Evaluating the multimedia fate of organic chemicals: A level iii fugacity model. Environmental science & technology. 25(3):427-436.

Prud'homme de Lodder LCH, Bremmer HJ, Pelgrom SMGJ, Park MVDZ, van Engelen JGM (2006) Disinfectant products fact sheet. RIVM report 320005003/2006.

Seth R, Mackay D (2001) Fugacity Modeling to predict long-term environmental fate of chemicals from hazardous spills. In: Fingas, M. (ed.): The handbook of hazardous materials spills technology. New York, Mc Graw-Hill, 1-12.

Sagunski H, Mangelsdorf I (2005) Richtwerte für die Innenraumluft: Aromatenarme Kohlenwasserstoffgemische (C9–C14). Bundesgesundheitsblatt Gesundheitsforschung Gesundheitsschutz. 48(7):803-812.

TAB (2017) Technical Agreements for Biocides. ECHA-17-R-19-EN, ISBN 978-92-9020-149-6. August 2017.

WHO (2003) Concise International Chemical Assessment Document 55. Polychlorinated Biphenyls: Human Health Aspects. <http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad55.htm#10.2>.

8 Annex

8.1 Annex A Eingabeparameter Modellierung

Tabelle 14: Eingabeparameter zur Berechnung der Verteilung

Substanz	Csed ¹ [mg/kg]	log Koc ^{2,3,4}	log Kaw ^{2,3,4}	log Kow ^{2,3,4}	Wasserlöslichkeit ^{2,3,4} [mg/L]
Naphthalin	1,5	3,13	-1,70	3,30	31
Acenaphthylen	1,7	3,41	-2,33	3,94	16,1
Acenaphthen	1,4	3,79	-2.24	3,92	3,9
Fluoren	2,4	4,01	-2.46	4,18	1,69
Anthracen	2,8	4,47	-2.76	4,68	0,047
Phenanthren	7,8	4,36	-2.83	4,57	0,974
Fluoranthren	19	4,99	-3.35	5,20	0,2
Pyren	16	4,77	-3.25	4,98	0,125
Chrysen	7,5	5,60	-4.50	5,81	0,00165
Benz(a)anthracen	7,7	5,70	-3.49	5,91	0,0102
Benzo(a)pyren	10	5,92	-4.86	6,13	0,00154
Benzo(b)fluoranthren	14	5,92	-4.68	6,12	0,00128
Benzo(k)fluoranthren	4,7	5,90	-4.75	6,11	0,00093
Benzo(g,h,i)perylene	7,6	6,01	-4.96	6,22	0,00014
Indeno(1,2,3-cd)pyren	6,5	6,37	-4.73	6,58	0,0001
Dibenzo(a,h)anthracen	2,7	6,29	-5.24	6,50	0,00082
Decan	1100 ^a	3,16	2.34	5,25	0,092
Dodecane	1100 ^a	3,68	2.58	6,23	0,0093
Tetradecane	1100 ^a	4,20	2.83	7,22	9,09E-4
Hexadecan	1100 ^a	4,73	3.07	8,20	8,75E-05
Docosan	1100 ^a	6,29	3,81	11,15	3,11E-07
PCB 28	0,07	4,68	-2.09	5,69	0,42
PCB 52	0,03	4,89	-2.09	6,09	0,0153
PCB 101	0,05	5,11	-2.43	6,8	0,0154
PCB 138	0,1	5,33	-3.07	7,44	0,0015
PCB 153	0,12	5,32	-3.03	6,34	0,0035
PCB 180	0,09	5,54	-3.39	8,27	0,00385
PCB 118	< 0,01	5,11	-1,93	7,12	0,0134

1 max Wert aus 1.Bohrkernschicht (0-3 cm) aus Bölscher et al (2017b)

2 Quellen für PAK: EU Risk Assessment Report (2008), ECHA (2009), EPI Suite™ v4.11 experimentell.

3 Quellen für MKW: EPI Suite™ v4.11 estimate (Fragments, MCI-Method, Bond)

4 Quellen für PCB: EPI Suite™ v4.11 experimentelle Daten; Ausnahme: Log Koc estimate MCI-Method

a = Messwert für C10-C22

Tabelle 15: Eingabeparameter zur Berechnung des Abbaus

Substanz	Halbwertszeit (DT50) in Tagen (d)					
	Luft	Wasser	Boden	Sediment	susp. Sediment	Biota
Naphthalin	1000000	7	71	229	7	1000000
Acenaphthylen	1000000	7	71	229	7	1000000
Acenaphthen	1000000	7	71	229	7	1000000
Fluoren	1000000	23	229	708	23	1000000
Anthracen	1000000	23	229	708	23	1000000
Phenanthren	1000000	23	229	708	23	1000000
Fluoranthen	1000000	23	708	2292	23	1000000
Pyren	1000000	71	708	2292	71	1000000
Chrysen	1000000	71	708	2292	71	1000000
Benz(a)anthracen	1000000	71	708	2292	71	1000000
Benzo(a)pyren	1000000	71	708	2292	71	1000000
Benzo(b)fluoranthen	1000000	71	708	2292	71	1000000
Benzo(k)fluoranthen	1000000	71	708	2292	71	1000000
Benzo(g,h,i)perylen	1000000	71	708	2292	71	1000000
Indeno(1,2,3-cd)pyren	1000000	71	708	2292	71	1000000
Dibenzo(a,h)anthracen	1000000	71	708	2292	71	1000000
Decan	1000000	1000000	1000000	1000000	1000000	1000000
Dodecan	1000000	1000000	1000000	1000000	1000000	1000000
Tetradecan	1000000	1000000	1000000	1000000	1000000	1000000
Hexadecan	1000000	1000000	1000000	1000000	1000000	1000000
Docosan	1000000	1000000	1000000	1000000	1000000	1000000
PCB 28	1000000	1000000	1000000	1000000	1000000	1000000
PCB 52	1000000	1000000	1000000	1000000	1000000	1000000
PCB 101	1000000	1000000	1000000	1000000	1000000	1000000
PCB 138	1000000	1000000	1000000	1000000	1000000	1000000
PCB 153	1000000	1000000	1000000	1000000	1000000	1000000
PCB 180	1000000	1000000	1000000	1000000	1000000	1000000
PCB 118	1000000	1000000	1000000	1000000	1000000	1000000

Quellen: Halbwertszeiten PAK basierend auf den von Mackay vorgeschlagen Kategorien (EU Risk Assessment Report 2008); ansonsten Standardwert für nicht-abbaubar

8.2 Annex B Daten des Rummelsburger Sees

Tabelle 16: Berechnete Koc Werte aus den Eluatkonzentrationen und den dazugehörigen gemessenen Konzentrationen in den Sedimentschichten (entnommen aus RuBuS Studie) im Vergleich zu den Werten nach Karickhoff et al. (aus EU 2008)

	logKoc of mean	Min logKoc	Max logKoc	EU (2008) nach Karickhoff et al (1979)
Naphthalin	4,48	3,94	4,98	3,13
Acenaphthylen	Nicht verfügbar			3,41
Acenaphthen	4,50	3,15	5,04	3,79
Fluoren	4,75	3,83	5,09	4,01
Anthracen	5,40	4,04	6,00	4,47
Phenanthren	5,17	3,21	5,68	4,36
Fluoranthen	5,67	4,63	6,45	4,99
Pyren	5,65	4,87	6,21	4,77
Chrysen	5,95	5,43	6,50	5,60
Benz(a)anthracen	5,94	5,49	6,34	5,70
Benzo(a)pyren	5,97	5,75	6,17	5,92
Benzo(b)fluoranthen	6,02	5,46	6,60	5,92
Benzo(k)fluoranthen	5,81	5,33	6,19	5,90
Benzo(g,h,i)perylen	5,98	5,65	6,33	6,01
Indeno(1,2,3-cd)pyren	5,89	5,63	6,09	6,37
Dibenz(a,h)anthracen	5,78	5,67	5,89	6,29
C10-40	4,54	2,89	5,11	

Tabelle 17: Vergleich Wasserqualitätsdaten der PAK (Quelle: Oberflächengewässer-Monitoring Senatsverwaltung) mit Wasserlöslichkeit sowie der gemessenen Konzentrationen im Bohrkern-Eluate aus der RuBuS Studie

Substanz	Wasserlöslichkeit [µg/L]	Wasserqualitätsdaten max 2013-2018 [µg/L]	BK Eluate max [µg/L]
Naphthalin	31000	0,037	0,46
Acenaphthylen	16100	< 0,025	< 0,05
Acenaphthen	3900	0,011	2,3
Fluoren	1690	0,025	0,71
Anthracen	47	0,007	1
Phenanthren	974	0,023	14
Fluoranthren	200	0,065	1,4
Pyren	125	0,0677	0,69
Chrysen	1,65	0,02	0,09
Benz(a)anthracen	10,2	0,01	0,11
Benzo(a)pyren	1,54	0,0225	0,08
Benzo(b)fluoranthren	1,28	0,0191	0,15
Benzo(k)fluoranthren	0,93	0,01	0,09
Benzo(g,h,i)perylen	0,14	0,021	0,07
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,1	0,022	0,09
Dibenzo(a,h)anthracen	0,82	< 0,005	0,03

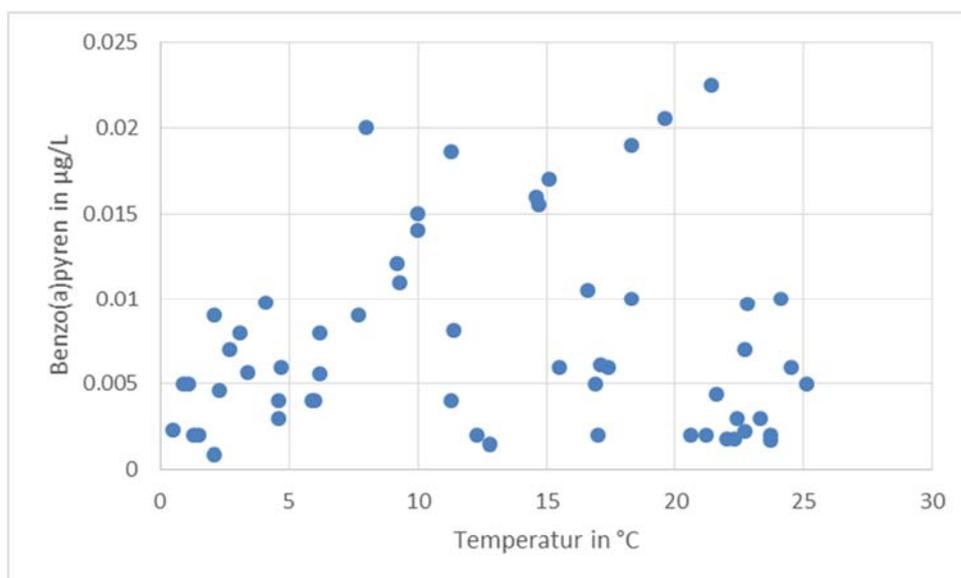


Abbildung 15 Wasserqualitätsdaten: Abhängigkeit der gemessenen Benzo(a)pyren Konzentration von der gemessenen Wassertemperatur (Datenquelle: Oberflächengewässer-Monitoring Senatsverwaltung)

8.3 Annex C – Messkampagne am Rummelsburger See: Probenahme

Im ersten Teil des Projekts wurden Modellberechnungen zur Abschätzung der inhalativen Exposition gegenüber ausgewählten Schadstoffen in der Luft über dem Rummelsburger See herangezogen. Diese Berechnungen sind aufgrund der Varianz der Eingangsparameter (Csed, Koc, und Kaw) mehr oder weniger unsicher, stellen aber tendenziell maximal zu erwartende Konzentrationen dar. Diese liegen insbesondere für die Substanzklasse der (Mineralöl-) Kohlenwasserstoffe ((M)KW) C10-40 (Summenparameter – Siedepunktverteilung) in der Nähe generell akzeptierter Vorsorgewerte. Deshalb ist eine Überprüfung der modellierten Werte über ein Monitoring der Luft über dem Rummelsburger See auf ausgewählte Repräsentanten dieser Substanzklasse angebracht. Für die generelle Überprüfung der Modell-Rechnungen sollen neben den MKW C10-40 (Summenparameter) sowie individuellen KW (C9-C17) auch die Substanzklasse der PAK, an ausgewählten Vertretern, in der Messkampagne berücksichtigt werden.

Im Rahmen der Sediment-Analytik des RuBuS-Projektes 2015 wurden im Sediment des Nord- / (Nord-) West-Beckens des Sees die höchste Belastung mit PAK und Kohlenwasserstoff C10-C22 festgestellt. Für ein sondierendes/stichprobenartiges Luft-Monitoring bot sich daher insbesondere das (Nord-)West-Ufer aus folgenden Gründen an:

1. Zugang zum Flachwasserbereich (Schadstoff-Übergang von Sediment über Wasser in die Luft am stärksten ausgeprägt).
2. Ausreichender Abstand zwischen Geh-/Fahrrad-Weg und Uferbereich, der eine Beeinträchtigung der Probenahme durch direkten Einfluss von Publikumsverkehr (z.B. Zigaretten-Rauch) einschränkt.
3. Relativ windgeschützt.
4. (Motor-)Bootverkehr wenig ausgeprägt (Kreuzkontamination)

Die Messkampagne sollte der Überprüfung der im Rahmen dieses Projekts vorgestellten Modellrechnungen dienen. Daher war eine stichprobenartige Probenahme ausreichend bzw. eine flächendeckende Probenahme nicht notwendig. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Stofftransfer aus dem Sediment in die Luft bei hohen Temperaturen besonders begünstigt ist. Daher erfolgte die Probenahme im Sommer während einer mehrwöchig andauernden Warmwetter-Periode bei Temperaturen von 25 bis 33 °C. Die Probenahme wurde an zwei Wochentagen sowie einem Wochenende durchgeführt, um potentiellen anderen unspezifischen Einflüssen wie beispielsweise Berufsverkehr oder Freizeitaktivitäten auf dem See gerecht zu werden. In der Messkampagne wurden an jedem Tag insgesamt drei Positionen beprobt:

- 1 stationäre Position am Ufer in Gewässernähe
- 1 stationäre Position im See in der Nähe (Mindestabstand 5 m) des stationären Sammlers am Ufer.
- 1 mobile Position (e.g. durch Abfahren des eingezeichneten Bereichs mit einem nicht motorbetriebenem Boot).

An den beiden Wochentagen war zudem die Beprobung der Hintergrundbelastung der Luft um den Rummelsburger See an einem dafür geeigneten (Vorwind)-Standort (Kindergarten Seepiraten) möglich, um ggf. andere ubiquitäre Quellen berücksichtigen zu können. Der Kindergarten Seepiraten liegt östlich vom Nord-Ufer des Rummelsburger Sees. Potentieller Eintrag von Verunreinigungen des Sees sind daher bei Westwind denkbar. Der Vorwind-Charakter für die Hintergrund-Probenahme war bei Ostwind immer gegeben (bitte siehe Annex 8.4 und 8.5).

Die Messkampagne wurde durch eine punktuelle stichprobenartige Wasserprobenahme an drei ausgewählten Positionen innerhalb des Luftprobenahme-Gebiets am zweiten Probenahmetag abgerundet. Die Proben wurden in zwei Tiefen, Oberfläche und über dem Seegrund, genommen.

Im Rahmen der Messkampagne wurden die luftgetragenen gasförmigen PAK durch aktive Probenahme (2 L/min) auf einem Sorbent (XAD-2; Orbo-43) in Anlehnung an die NIOSH-Methode 5506 angereichert. Partikuläre Komponenten wurden auf einem vorgeschalteten Filter (PTFE beschichtet, 2 µm, 37 mm Durchmesser) abgetrennt. Die so gewonnene Probe kann generell auch zur Bestimmung des KW-Gehalts (Summenparameter C10-40: Siedepunktverteilung) genutzt werden. Zusätzlich wurde an jeder Position eine weitere aktive Luftprobenahme (0,05 L/min) mittels Tenax-Röhrchen (in Anlehnung an ISO16000-6) vorgenommen, wobei auch hier dem Sorbent für gasförmige Substanzen ein Filter (Glasfaser) zur Abtrennung von Partikeln vorgeschaltet war. Die Tenax-Proben wurden zur Quantifizierung individueller KW und Aromaten herangezogen.

In der Messkampagne wurden an jedem Tag die drei Positionen mit je zwei Probesammlern (1-2x XAD; 2x Tenax) beprobt. An den Tagen, an denen auch die Hintergrundbeprobung möglich war, erfolgte dort eine den anderen Probenahmestellen (See) identische Probenahme.

Die Probenahme mit XAD-2 als Sorbent erfolgt am Tag über einen Zeitraum von 2 – 8 h. Die Probenahme mittels Tenax hingegen erfolgte zweimal täglich (zeitversetzt innerhalb der PAK Probenahme) über je einen Zeitraum von ca. 2 h.

Details zu den jeweiligen Probenahmen können den nachfolgenden Probenahme-Protokollen entnommen werden (Anhang 8.4 bis 8.6.)

8.4 Annex D – Messkampagne am Rummelsburger See: Probenahme-Protokoll Tag 1

Datum	Sampling Unit XAD / Tenax	ID	Beschreibung	Start Zeit	Stop Zeit	Pumpenlaufzeit [min]	Volumenstrom 1 [L/min]	Volumenstrom 2 [L/min]	Volumenstrom 3 [L/min]	Probenvolumen [L]
26. Juli 2018	XAD 1.1	Stationär Ufer		11:57	18:54	332	1,98	2,00	1,99	660,7
26. Juli 2018	Tenax 1 – (A)	Stationär Ufer		11:57	14:04	127	0,049	-	0,052	6,41
26. Juli 2018	Tenax 6 – (B)	Stationär Ufer		15:07	17:29	142	0,051	-	0,052	7,31
26. Juli 2018	XAD 1.4	Stationär Wasser	Am Tretboot angebracht, wenn keine mobile Probe gezogen wurde – Abstand zu Ufer 2-5m; Abstand zu Sammler am Ufer ca, 10m	13:20	16:38	198	1,99	2,00	1,99	394,7
26. Juli 2018	Tenax 2 – (A)	Stationär Wasser	Am Tretboot angebracht, wenn keine mobile Probe gezogen wurde – Abstand zu Ufer 2-5m; Abstand zu Sammler am Ufer ca, 10m	13:20	15:12	112	0,050	-	0,050	5,6
26. Juli 2018	Tenax 7 – (B)	Stationär Wasser	Am Tretboot angebracht, wenn keine mobile Probe gezogen wurde – Abstand zu Ufer 2-5m; Abstand zu	16:16	17:41	85	0,053	-	0,051	4,42

			Sammler am Ufer ca, 10m							
26. Juli 2018	XAD 1.2.A	Mobil	Tretboot – Abfahren eines See-Abschnitts	12:15	14:19	124	2,05	-	2,08	256,1
26. Juli 2018	XAD 1.2.B	Mobil	Tretboot – Abfahren eines See-Abschnitts	18:04	19:35	91	2,03	-	2,03	184,7
26. Juli 2018	Tenax 4 – (A)	Mobil	Tretboot – Abfahren eines See-Abschnitts	12:15	14:19	124	0,051	-	0,054	6,51
26. Juli 2018	Tenax 8 – (B)	Mobil	Tretboot – Abfahren eines See-Abschnitts	18:04	19:35	91	0,052	-	0,052	4,73
26. Juli 2018	XAD 1.3	Back- ground	Kindergarten Seepiraten	11:12	16:49	337	2,03	2,03	2,04	685,2
26. Juli 2018	Tenax 3 – (A)	Back- ground	Kindergarten Seepiraten	11:12	13:52	160	0,052	-	0,054	8,48
26. Juli 2018	Tenax 5 – (B)	Back- ground	Kindergarten Seepiraten	14:45	16:47	122	0,053	-	0,055	6,59

Wetter

Meteorol. Daten		Start	Mid 1	Mid 2	Ende
		des Sammelzeitraums			
Zeit (Position)	hh:mm	11:10 (Background)	12:15 (Boot)	15:00 (Ufer)	18:20 (Boot)
Luft-Temp.	°C	29	32	33	33
Windgeschwindigkeit	m/s	bis 0,5	bis 2	bis 2	bis 5
Windrichtung		Ost	Südost	Nordost	Nordost
Luftdruck	mbar	1015	1015	1013	1013
Relative Luftfeuchte	%	52	46	32	35
Niederschlag		-	-	-	-
Bewölkungsgrad	*/8	0/8	0/8	0/8	0/8

Zusätzliche Informationen:

- Aufbau des Dreifuß im See nicht möglich, dabei Sediment aufgewirbelt, was zu lokalen Ölfilmen auf der Wasseroberfläche führte, aus der Berührung des Dreifuß mit dem Sediment resultierte die Ablagerung einer schwarzen, nach Bitumen riechenden Verunreinigung
- 12:52Uhr – mobile Sammler; Kontakt mit Motorboot in ca. 20 m Entfernung – Dieselgeruch kurzzeitig wahrnehmbar

Ufer – Dreifuß mit (möglicher) Bitumenkontamination lag in der Nähe des Ufer-Sammlers bis 13:15Uhr.

Photos / Bilder

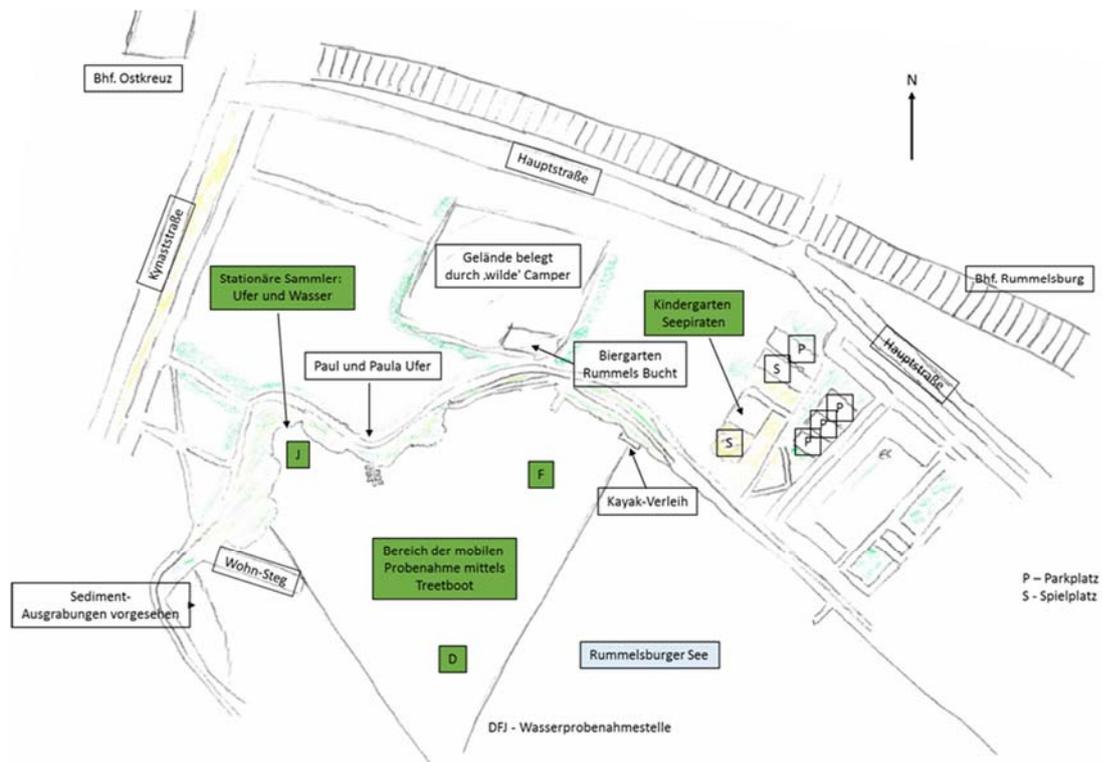


Abbildung 16: Positionierung der Probensammler

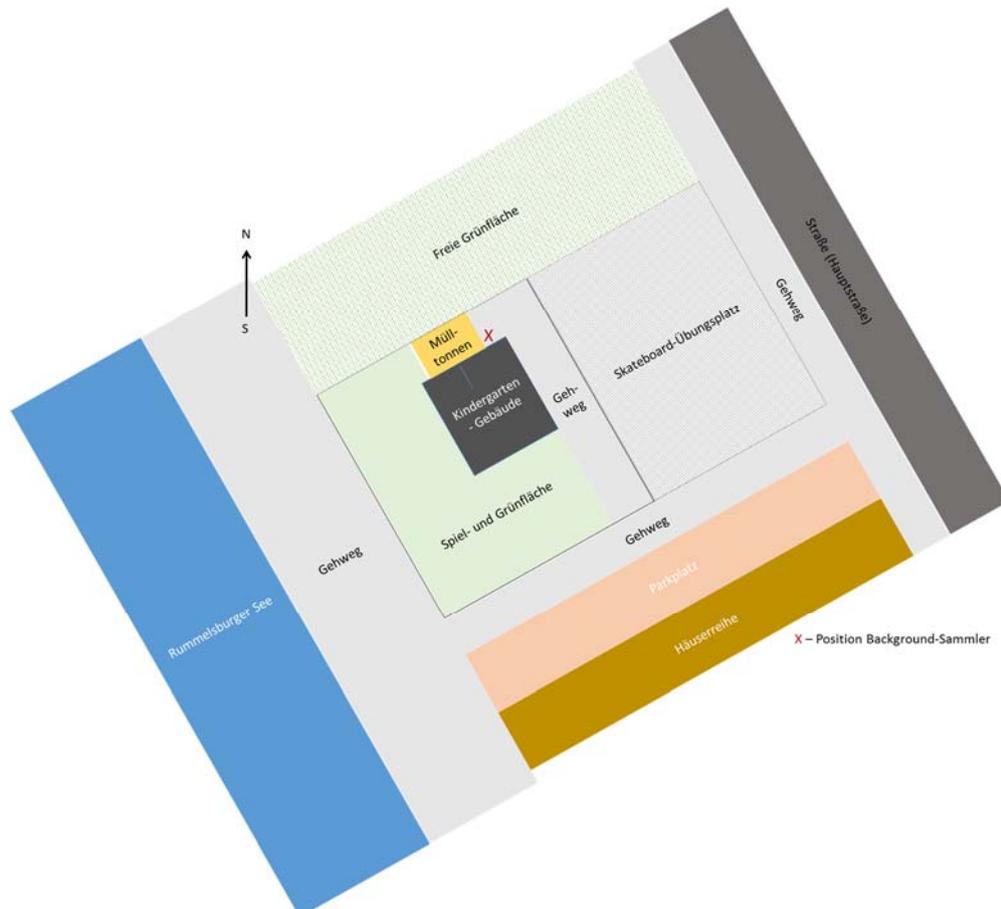


Abbildung 17: Schematische Darstellung – Positionierung Background-Sammler

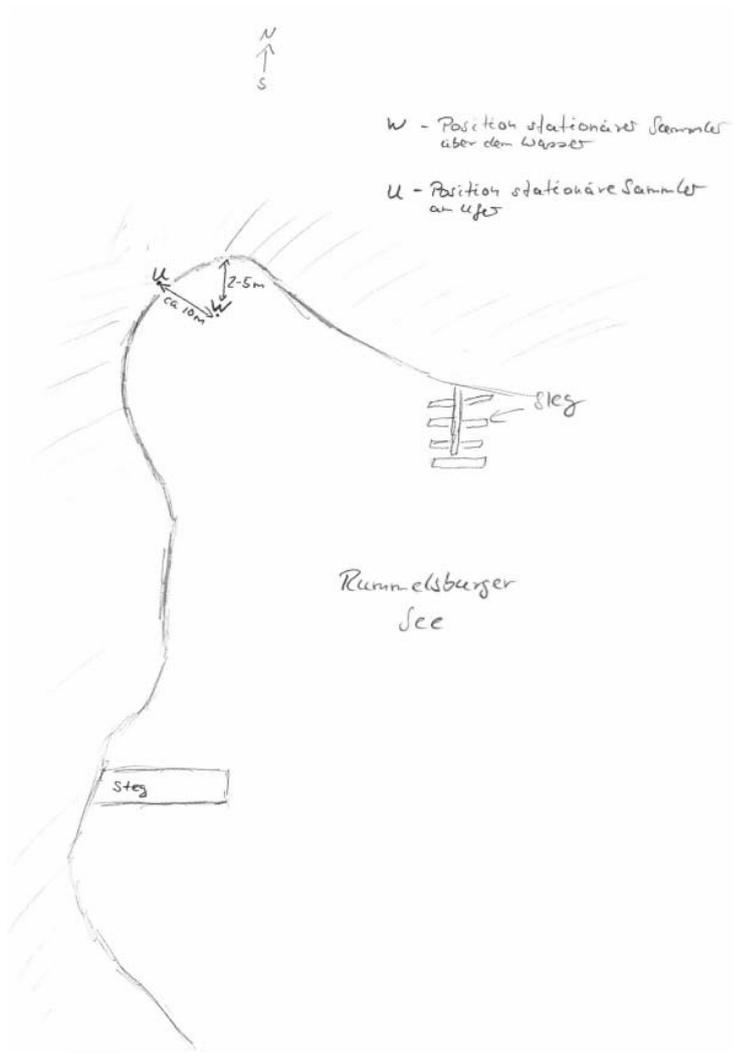


Abbildung 18: Skizze zur Positionierung der stationären Sammler Ufer (U) und Wasser (W)



Abbildung 19: Stationäre Sammler - Ufer



Abbildung 20: Positionierung der stationären Sammler auf dem Wasser und der Sammler für die mobile Probenahme (Boot).



Abbildung 21: Mobile Probenahme

8.5 Annex E – Messkampagne am Rummelsburger See: Probenahme-Protokoll Tag 2

Datum	Sampling Unit XAD / Tenax	ID	Beschreibung	Start Zeit	Stop Zeit	Pumpenlaufzeit [min]	Volumenstrom 1 [L/min]	Volumenstrom 2 [L/min]	Volumenstrom 3 [L/min]	Probenvolumen [L]
27. Juli 2018	XAD 2.1	Stationär Ufer		08:44	16:26	462	2,00	-	2,00	924
27. Juli 2018	Tenax 10 –(A)	Stationär Ufer		08:44	11:09	145	0.052	-	0.053	7,61
27. Juli 2018	Tenax 14 –(B)	Stationär Ufer		13:58	16:26	148	0.052	-	0.051	7,62
27. Juli 2018	XAD 2.4	Stationär Wasser	Im Baum – Abstand zum Ufer 2-3m	10:32	17:03	391	1.99	-	1.88	756,6
27. Juli 2018	Tenax 12 – (A)	Stationär Wasser	Im Baum - Abstand zum Ufer 2-3m	10:32	13:08	156	0.052	-	0.054	8,27
27. Juli 2018	Tenax 15 – (B)	Stationär Wasser	Im Baum - Abstand zum Ufer 2-3m	14:52	17:03	131	0.053	-	0.052	6,88
27. Juli 2018	XAD 2.2.A	Mobil	Tretboot – Abfahren eines Seeabschnitts	12:05 14:55	14:15 17:04	255	2,01	2,05	2,00	522,8
27. Juli 2018	XAD 2.2.B	Mobil	Tretboot – Abfahren eines Seeabschnitts	14:55	17:04	129	1,98	-	1,92	251,6
27. Juli 2018	Tenax 11 – (A)	Mobil	Tretboot – Abfahren eines Seeabschnitts	12:05	14:13	128	0,052	-	-	6,66
27. Juli 2018	Tenax 16 – (B)	Mobil	Tretboot – Abfahren eines Seeabschnitts	14:55	17:04	129	0,051	-	0,051	6,58
27. Juli 2018	XAD 2.3	Background	Kindergarten Seepiraten - Absaugung des Fettabscheiders von 10:30 bis 10:45Uhr Abstand ca. 2m	08:26	16:36	490	2,02	-	2,01	987,4

Datum	Sampling Unit XAD / Tenax	ID	Beschreibung	Start Zeit	Stop Zeit	Pumpenlaufzeit [min]	Volumenstrom 1 [L/min]	Volumenstrom 2 [L/min]	Volumenstrom 3 [L/min]	Probenvolumen [L]
27. Juli 2018	Tenax 9 – (A)	Background	Kindergarten Seepiraten - Absaugung des Fettabscheiders von 10:30 bis 10:45Uhr Abstand ca. 2m	08:26	10:44	138	0,053	-	0,054	7,38
27. Juli 2018	Tenax 13 – (B)	Background	Kindergarten Seepiraten	14:11	16:26	146	0,051	-	0,052	7,52
27. Juli 2018	FB Tag 2-A			14:15	17:00	NA	NA	NA	NA	NA
27. Juli 2018	FB Tag 2-B			14:15	17:00	NA	NA	NA	NA	NA

Wetter

Meteorol. Daten		Start	Mid	End*
		des Sammelzeitraums		
Zeit (Position)	hh:mm	10:30 (Ufer)	12:30 (Boot)	-
Luft-Temperatur	°C	28	30	-
Windgeschwindigkeit	m/s	bis 2.2	bis 6	-
Windrichtung		Südost	Ost	-
Luftdruck	mbar	1013	1013	-
Relative Luftfeuchte	%	55	51	-
Niederschlag		-	-	-
Bewölkungsgrad	*/8	2/8	4/8	-

* Es regnete. Die Sammler konnten noch vor Regenbeginn eingesammelt und durchgemessen werden. Beobachtung: kurzzeitig starker Wind aus Südost.

Wasserprobenahme:

Proben ID	Probenahmeort	Probenahmetiefe	Wasser-Temp. [°C]	pH Wert*
T 2.1-F	F	Oberfläche	28,4	6,5-7
T 2.2-F	F	Ca. 1,75m	27,1	7
T 2.3-D	D	Oberfläche	29	6,5
T 2.4-D	D	Ca. 1,75m	28	6,5
T 2.5-J	J	Oberfläche	28,7	6,0
T 2.6-J	J	Ca. 1,25m	28,5	6,0

* mittels Teststreifen

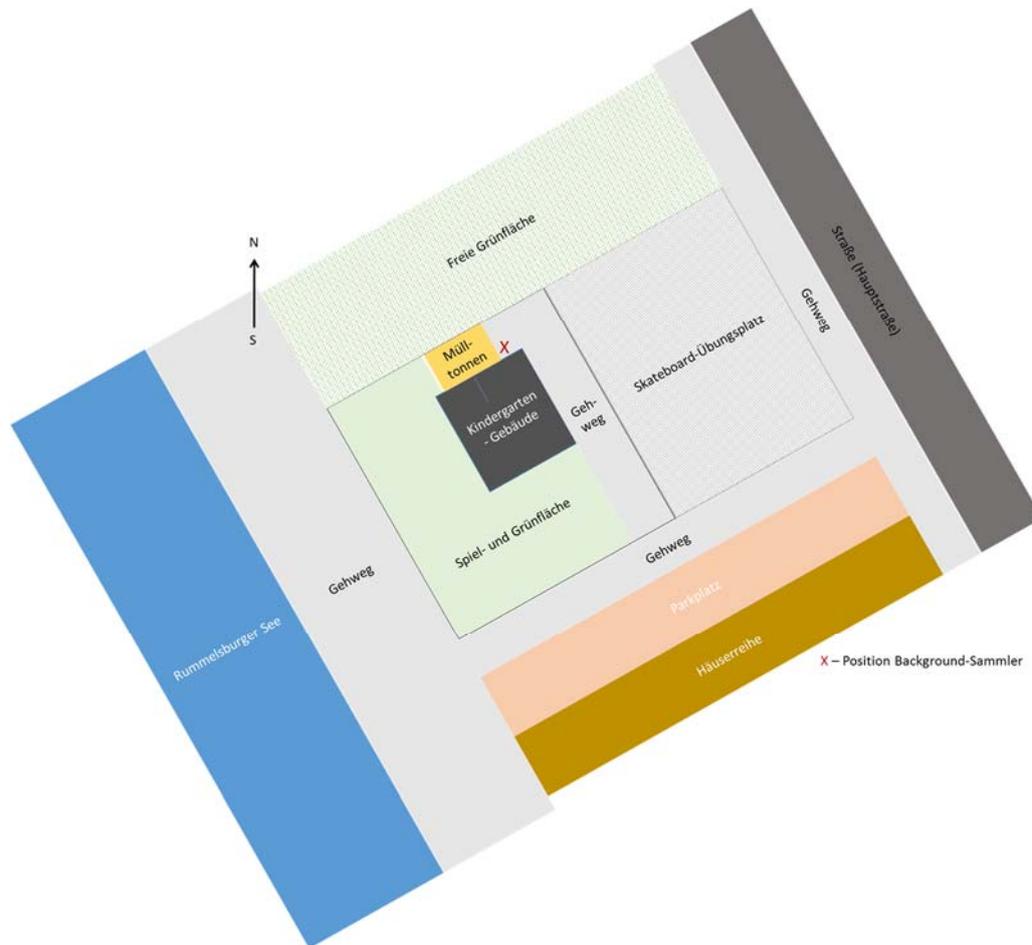


Abbildung 22: Schematische Darstellung – Positionierung Background-Sammler

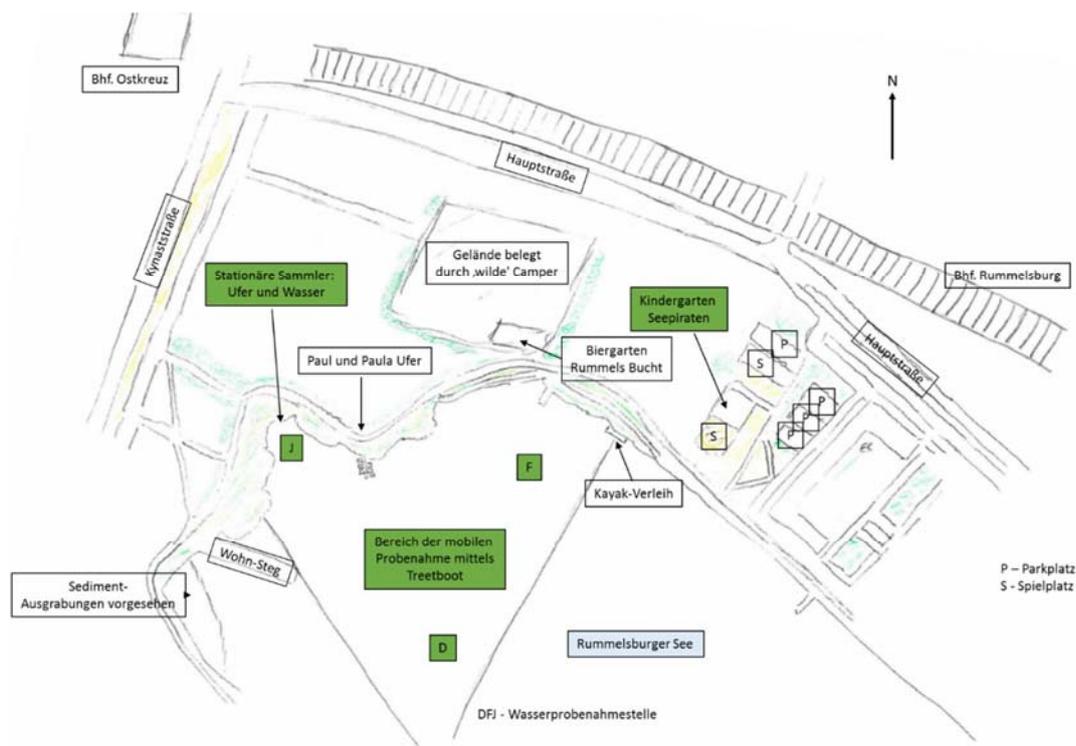


Abbildung 23: Positionierung der Probensammler sowie der Wasserprobenahmestellen F; D und J (nicht maßstabsgetreu)



Abbildung 24: Wasserprobenahmestellen F und D

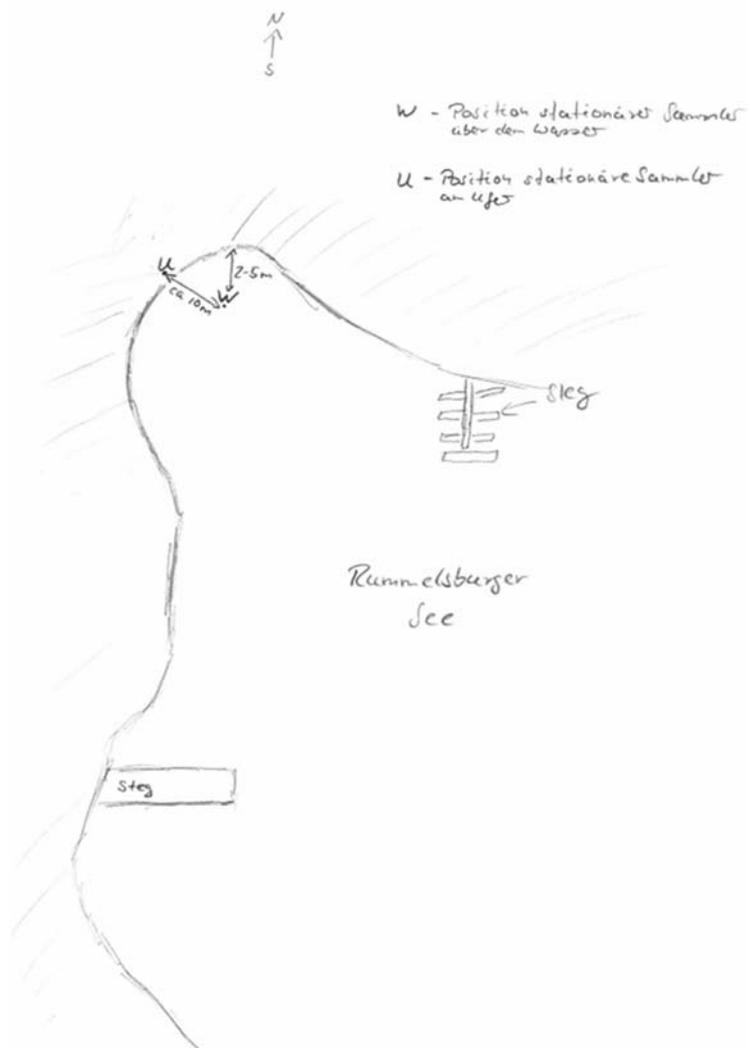


Abbildung 25: Skizze zur Positionierung der stationären Sammler Ufer (U) und Wasser (W)



Abbildung 26: Stationäre Sammler - Ufer



Abbildung 27: Stationäre Sammler - Wasser



Abbildung 28: Mobile Probenahme

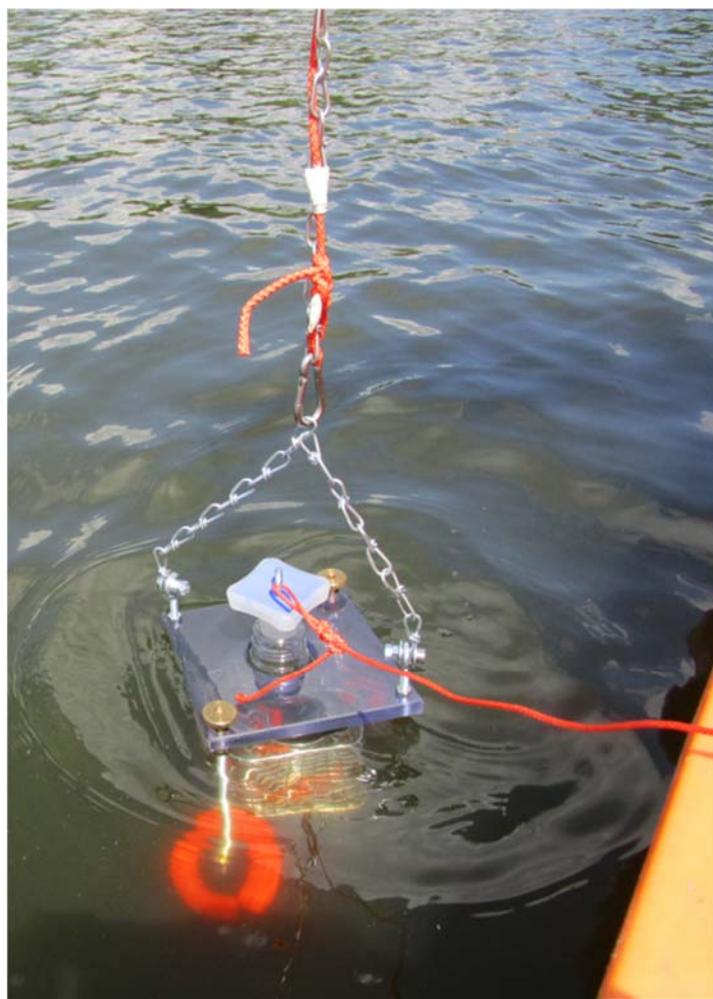


Abbildung 29: Wasserprobenahme

8.6 Annex F – Messkampagne am Rummelsburger See: Probenahme-Protokoll Tag 3

Datum	Sampling Unit XAD / Tenax	ID	Beschreibung	Start Zeit	Stop Zeit	Pumpenlaufzeit [min]	Volumenstrom 1 [L/min]	Volumenstrom 2 [L/min]	Probenvolumen [L]
28. Juli 2018	XAD 3.1	Stationär Ufer		08:55	16:30	455	1,96	1,99	898,6
28. Juli 2018	XAD 3.1.X	Stationär Ufer		08:55	16:30	455	2,00	2,01	912,3
28. Juli 2018	Tenax 17 – (A)	Stationär Ufer		08:55	11:03	128	0,050	0,051	6,46
28. Juli 2018	Tenax 18 – (B)	Stationär Ufer		08:55	11:03	128	0,049	0,052	6,46
28. Juli 2018	Tenax 23 – (C)	Stationär Ufer		13:10	16:19	189	0,051	0,052	9,73
28. Juli 2018	Tenax 24 – (D)	Stationär Ufer		13:10	16:19	189	0,049	0,049	9,26
28. Juli 2018	XAD 3.4	Stationär Wasser	Im Baum – Abstand zu Ufer 2-3m	09:55	16:07	372	1,97	1,98	734,7
28. Juli 2018	Tenax 19 – (A)	Stationär Wasser	Im Baum - Abstand zu Ufer 2-3m	09:55	12:32	157	0,053	-	8,32
28. Juli 2018	Tenax 21 – (B)	Stationär Wasser	Im Baum - Abstand zu Ufer 2-3m	14:10	16:07	117	0,052	-	6,08

Wetter

Meteorol. Daten		Start	Mid	Ende
		des Sammelzeitraums		
Zeit (Position)	hh:mm	09:12 (Ufer)	13:00 (Ufer)	16:45 (Ufer)
Luft-Temperatur.	°C	24,5	29	32
Windgeschwindigkeit	m/s	bis 3,2	bis 5,2	bis 2
Windrichtung		Südost	Südost	Südost
Luftdruck	mbar	1008	1007	1004
Relative Luftfeuchte	%	71	56	45
Niederschlag		-	-	-
Bewölkungsgrad	*/8	0/8	3/8	3/8

Zusätzliche Informationen:

Es wurde keine Background-Probe gesammelt, da kein Zugang zu dem Kindergarten Seepiraten möglich war (geschlossen). Es konnte keine andere geeignete (publikumssichere) Position für eine entsprechende Background-Probenahme gefunden werden.

Photos / Bilder

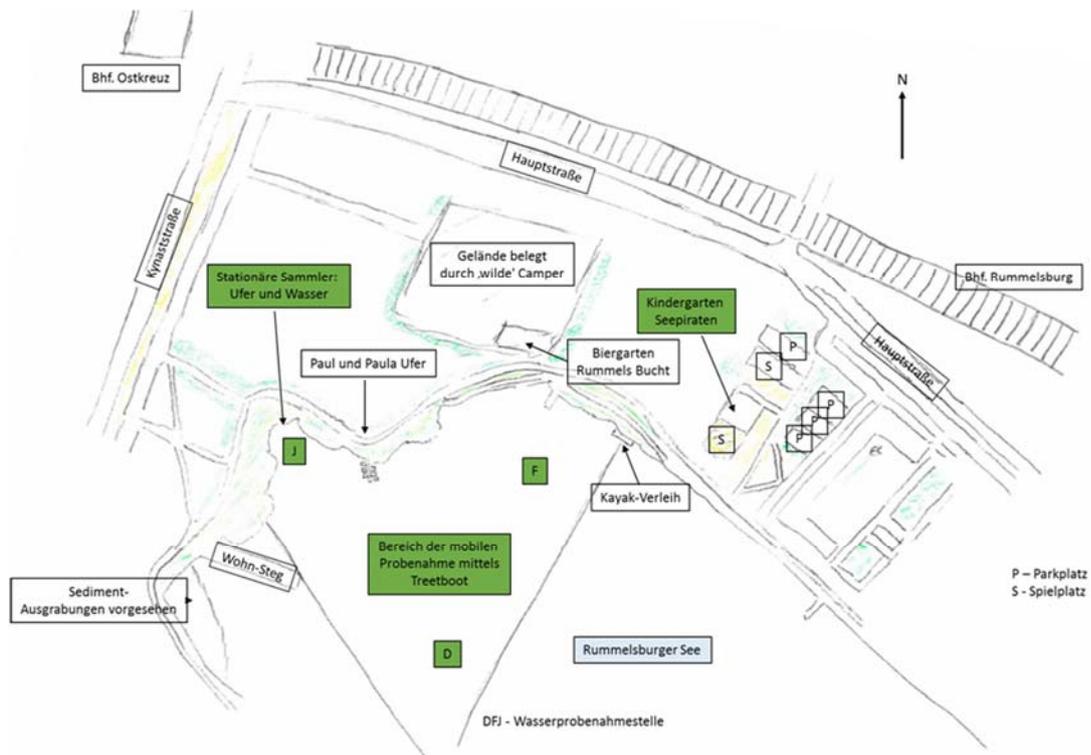


Abbildung 30: Positionierung der Probensammler

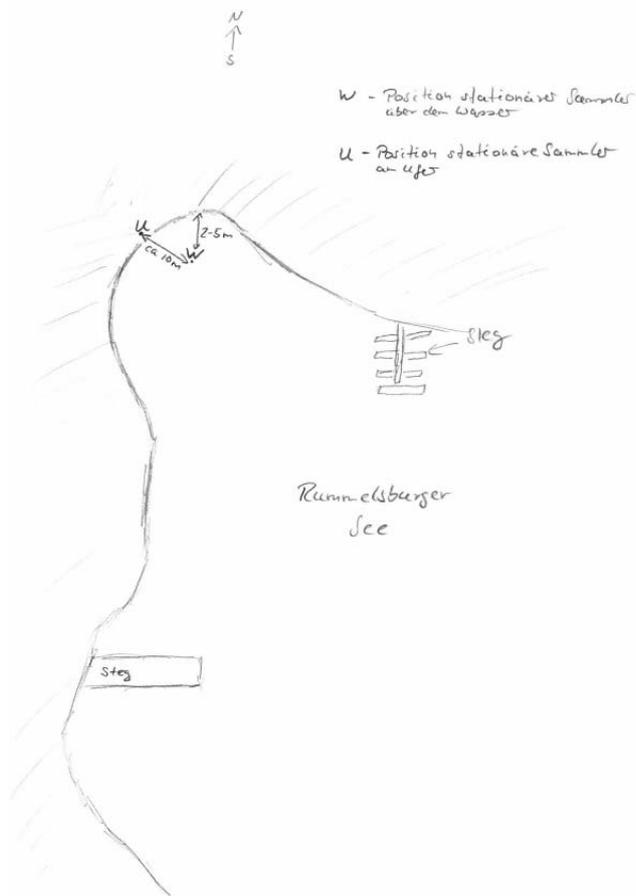


Abbildung 31: Skizze zur Positionierung der stationären Sammler Ufer (U) und Wasser (W)



Abbildung 32: Stationäre Sammler - Ufer



Abbildung 33: Stationäre Sammler – Wasser.



Abbildung 34: Mobile Probenahme

8.7 Annex G – Messkampagne am Rummelsburger See: Probenanalyse und Ergebnisübersicht

8.7.1 Polyzyklisch Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK und Methyl-naphthalin) - Luft

Die partikelgebundenen PAK (PTFE beschichtete Filter; 2 μm) und gasförmigen PAK (XAD-2; Orbo-43)) wurden getrennt extrahiert. Die Extraktion der Filter wurde unter Rückfluss mit Dichlormethan über einen Zeitraum von 180 min durchgeführt. Der so gewonnene Extrakt wurde auf ein definiertes Volumen aufgefüllt, wovon $\frac{1}{4}$ für die Bestimmung der Siedepunktverteilung zurückgestellt wurde, während die restlichen $\frac{3}{4}$ des Extrakts mit internem Standard (ISTD; deuterierter PAK-Mischstandard; Lösungsmittel Isopropanol) versetzt wurden. Das Dichlormethan wurde in einem Evaporator unter Stickstrom entfernt und der Rückstand (flüssig) mit Isopropanol auf ein definiertes Volumen (z.B. 1 mL) eingestellt.

Der individuelle PAK-Gehalt in der Probe (Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Pyren, Benzo[a]pyren, 1-Methylnaphthalin und 2-Methylnaphthalin) wurde anschließend mittels GC-MS im SIM-mode quantifiziert. Die Bestimmungsgrenze für das Verfahren stellte der unterste Kalibrationspunkt mit 2,5 ng/mL dar. Die Bestimmungsgrenze für die individuellen Proben-Extrakte in ng/m³ wird letztlich von dem Probenahmenvolumen (m³; siehe Probenahmeprotokoll) bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 bis Tabelle 23 aufgeführt.

Tabelle 18: PAK Daten – Probenahmestelle: stationär Ufer. Die PAK Acenaphthylen, Anthracen, Pyren und Benzo[a]pyren waren in den Proben nicht detektierbar.

stationär Ufer									
	Tag 1			Tag 2			Tag 3*		
	Filter [ng/m ³]	XAD [ng/m ³]	Filter + XAD [ng/m ³]	Filter [ng/m ³]	XAD [ng/m ³]	Filter + XAD [ng/m ³]	Filter [ng/m ³]	XAD [ng/m ³]	Filter + XAD [ng/m ³]
Naphthalin	BLQ (<4,9)	51	51	40	36	75	BLQ (<3,6)	37	37
Acenaphthen	n.d.	BLQ (<4,9)	BLQ (<4,9)	BLQ (<3,5)	BLQ (<3,5)	BLQ (<3,5)	n.d.	BLQ (<3,6)	BLQ (<3,6)
Fluoren	n.d.	BLQ (<4,9)	BLQ (<4,9)	4	BLQ (<3,5)	4	n.d.	BLQ (<3,6)	BLQ (<3,6)
Phenanthren	BLQ (<4,9)	10	10	BLQ (<3,5)	BLQ (<3,5)	7	n.d.	7	7
Fluoranthen	n.d.	BLQ (<4,9)	BLQ (<4,9)	BLQ (<3,5)	BLQ (<3,5)	BLQ (<3,5)	n.d.	BLQ (<3,6)	BLQ (<3,6)
Summe		61	61		36	86		44	44

* Mittelwert aus 2 Sammlern; n.d. – nicht detektiert; BLQ – kleiner Bestimmungsgrenze

Tabelle 19: PAK Daten – Probenahmestelle: stationär Wasser. Die PAK Acenaphthylen, Anthracen, Pyren und Benzo[a]pyren waren in den Proben nicht detektierbar.

stationär Wasser									
	Tag 1			Tag 2			Tag 3		
	Filter [ng/m ³]	XAD [ng/m ³]	Filter + XAD [ng/m ³]	Filter [ng/m ³]	XAD [ng/m ³]	Filter + XAD [ng/m ³]	Filter [ng/m ³]	XAD [ng/m ³]	Filter + XAD [ng/m ³]
Naphthalin	BLQ (<8,2)	25	25	BLQ (<4,3)	35	35	BLQ (<4,4)	32	32
Acenaphthen	n.d.	BLQ (<8,2)	BLQ (<8,2)	BLQ (<4,3)	BLQ (<4,3)	BLQ (<4,3)	n.d.	BLQ (<4,4)	BLQ (<4,4)
Fluoren	n.d.	BLQ (<8,2)	BLQ (<8,2)	BLQ (<4,3)	BLQ (<4,3)	BLQ (<4,3)	n.d.	BLQ (<4,4)	BLQ (<4,4)
Phenanthren	BLQ (<8,2)	10	10	BLQ (<4,3)	9	9	n.d.	7	7
Fluoranthen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	BLQ (<4,3)	BLQ (<4,3)	n.d.	BLQ (<4,4)	BLQ (<4,4)
Summe		35	35		44	44		39	39

n.d. – nicht detektiert; BLQ – kleiner Bestimmungsgrenze

Tabelle 20: PAK Daten – Probenahmestelle: mobil Wasser. Die PAK Acenaphthylen, Anthracen, Pyren und Benzo[a]pyren waren in den Proben nicht detektierbar.

mobil Wasser									
	Tag 1.A			Tag 2.A			Tag 3.A		
	Filter [ng/m ³]	XAD [ng/m ³]	Filter + XAD [ng/m ³]	Filter [ng/m ³]	XAD [ng/m ³]	Filter + XAD [ng/m ³]	Filter [ng/m ³]	XAD [ng/m ³]	Filter + XAD [ng/m ³]
Naphthalin	BLQ (<12,7)	30	30	BLQ (<6,2)	22	22	BLQ (<6,4)	19	32
Acenaphthen	n.d.	BLQ (<12,7)	BLQ (<12,7)	n.d.	BLQ (<6,2)	BLQ (<6,2)	n.d.	BLQ (<6,4)	BLQ (<6,4)
Fluoren	n.d.	BLQ (<12,7)	BLQ (<12,7)	n.d.	BLQ (<6,2)	BLQ (<6,2)	n.d.	BLQ (<6,4)	BLQ (<6,4)
Phenanthren	BLQ (<12,7)	BLQ (<12,7)	BLQ (<12,7)	BLQ (<6,2)	11	11	n.d.	7	7
Fluoranthen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	BLQ (<6,2)	BLQ (<6,2)	n.d.	BLQ (<6,4)	BLQ (<6,4)
	Tag 1.B			Tag 2.B			Tag 3.B		
	Filter [ng/m ³]	XAD [ng/m ³]	Filter + XAD [ng/m ³]	Filter [ng/m ³]	XAD [ng/m ³]	Filter + XAD [ng/m ³]	Filter [ng/m ³]	XAD [ng/m ³]	Filter + XAD [ng/m ³]
Naphthalin	29	23	52	BLQ (<12,9)	25	25	BLQ (<12,9)	23	23
Acenaphthen	BLQ (<17,6)	BLQ (<17,6)	BLQ (<17,6)	n.d.	BLQ (<12,9)	BLQ (<12,9)	n.d.	BLQ (<12,9)	BLQ (<12,9)
Fluoren	BLQ (<17,6)	BLQ (<17,6)	BLQ (<17,6)	BLQ (<12,9)	BLQ (<12,9)	BLQ (<12,9)	n.d.	BLQ (<12,9)	BLQ (<12,9)
Phenanthren	BLQ (<17,6)	BLQ (<17,6)	BLQ (<17,6)	BLQ (<12,9)	BLQ (<12,9)	BLQ (<12,9)	n.d.	BLQ (<12,9)	BLQ (<12,9)
Fluoranthen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Tag 1 - Mittelwert			Tag 2 - Mittelwert			Tag 3 - Mittelwert		
	Filter [ng/m ³]	XAD [ng/m ³]	Filter + XAD [ng/m ³]	Filter [ng/m ³]	XAD [ng/m ³]	Filter + XAD [ng/m ³]	Filter [ng/m ³]	XAD [ng/m ³]	Filter + XAD [ng/m ³]
Naphthalin	15	27	41	BLQ	23	23	BLQ	21	27
Acenaphthen	BLQ	BLQ	BLQ	n.d.	BLQ	BLQ	n.d.	BLQ	BLQ
Fluoren	BLQ	BLQ	BLQ	BLQ	BLQ	BLQ	n.d.	BLQ	BLQ
Phenanthren	BLQ	BLQ	BLQ	BLQ	11	11	n.d.	7	7
Fluoranthen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Summe		27	41		35	35		28	34

n.d. – nicht detektiert; BLQ – kleiner Bestimmungsgrenze

Tabelle 21: PAK Daten – Probenahmestelle: Hintergrund. Die PAK Acenaphthylen, Anthracen, Pyren und Benzo[a]pyren waren in den Proben nicht detektierbar.

Hintergrund						
	Tag 1			Tag 2		
	Filter [ng/m³]	XAD [ng/m³]	Filter + XAD [ng/m³]	Filter [ng/m³]	XAD [ng/m³]	Filter + XAD [ng/m³]
Naphthalin	10	18	28	BLQ (<3,3)	17	17
Acenaphthen	BLQ (<4,7)	7	7	n.d.	BLQ (<3,3)	BLQ (<3,3)
Fluoren	BLQ (<4,7)	8	8	BLQ (<3,3)	BLQ (<3,3)	BLQ (<3,3)
Phenanthren	BLQ (<4,7)	22	22	BLQ (<3,3)	13	13
Fluoranthen	BLQ (<4,7)	BLQ (<4,7)	BLQ (<4,7)	BLQ (<3,3)	BLQ (<3,3)	BLQ (<3,3)
Summe		55	65		29	29

n.d. – nicht detektiert; BLQ – kleiner Bestimmungsgrenze

Tabelle 22: Methylnaphthaline Daten – Probenahmestelle: stationär Ufer.

stationär Ufer			
	Tag 1	Tag 2	Tag 3*
	[ng/m³]		
1-Methylnaphthalin	12	15	6
2-Methylnaphthalin	21	25	12
Summe	33	40	18

* Mittelwert aus 2 Sammlern

Tabelle 23: Methylnaphthaline Daten – Probenahmestelle: Hintergrund.

Hintergrund		
	Tag 1	Tag 2
	[ng/m³]	
1-Methylnaphthalin	13	6
2-Methylnaphthalin	20	9
Summe	33	15

8.7.2 Polyzyklisch Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK und Methylnaphthalin) - Wasser

Für die Bestimmung der PAK in Oberflächenwasser wurde eine definierte Menge der Probe (durch Wägung; z.B. 1 kg) mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion zweimal mit 25 mL Cyclohexan extrahiert. Die Extrakte wurden vereint, über Natriumsulfat getrocknet und anschließend in einem Extraktor unter Stickstoff-Strom in Isopropanol umgelöst. Nach Zugabe des ISTD Standard (deuterierter PAK-Mischstandard; Lösungsmittel Isopropanol) wurden die 16 EPA-PAK quantitativ mittels GC-MS bestimmt.

Eine Differenzierung zwischen gelösten und partikelgebundenen PAK konnte nicht vorgenommen werden, da im Vorfeld keine Abtrennung der Schwebstoffe erfolgte.

8.7.3 Aromaten und unverzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffe (KW)

Die Quantifizierung der Aromaten und individuellen unverzweigten gesättigten KW erfolgt mittels ATD-GC-MS (engl. Automated thermal desorption gas chromatography mass spectrometry). Für die Quantifizierung der ausgewählten Substanzen wird das System entsprechend kalibriert (kurz: 1. Aufgabe der Reinsubstanzen bekannter Menge auf Tenax; 2. Desorption und Flächenbestimmung mittels ATD-GC-MS). Als interner Standard dient Toluol-d8.

Sowohl Probenahme als auch Bestimmung/Quantifizierung der Substanzen erfolgt in Anlehnung an ISO16000-6. Die Ergebnisse für die KW sind in Tabelle 24 bis

Tabelle 27 aufgeführt und für die Aromaten in Tabelle 28 bis Tabelle 31.

Tabelle 24: KW Daten – Probenahmestelle: stationär Ufer.

stationär Ufer				
	Tag 1	Tag 2	Tag 3*	Mittelwert
[µg/m ³]				
Heptan	0,2	0,3	0,3	0,3
Nonan	1,3	1,2	1,1	1,2
Decan	0,3	0,4	0,5	0,4
Undecan	0,4	0,5	0,5	0,5
Dodecan	0,2	0,3	0,4	0,3
Tridecan	0,1	0,2	0,3	0,2
Tetradecan	0,4	0,4	0,4	0,4
Pentadecan	1,2	1,2	0,8	1,1
Hexadecan	1,2	0,5	0,6	0,8
Heptadecan	1,0	0,9	0,7	0,9
Summe	6,3	5,9	5,6	5,9

* Mittelwert aus 4 Proben

Tabelle 25: KW Daten – Probenahmestelle: stationär Wasser

stationär Wasser				
	Tag 1	Tag 2	Tag 3	Mittelwert
[µg/m ³]				
Heptan	0,3	0,4	0,4	0,4
Nonan	1,1	2,1	2,0	1,7
Decan	0,4	0,5	0,6	0,5
Undecan	0,6	0,6	0,7	0,6
Dodecan	0,3	0,4	0,5	0,4
Tridecan	0,2	0,3	0,4	0,3
Tetradecan	0,8	0,5	0,5	0,6
Pentadecan	2,0	1,5	1,7	1,7
Hexadecan	1,2	0,8	0,7	0,9
Heptadecan	1,2	1,2	1,0	1,2
Summe	8,0	8,3	8,4	8,2

Tabelle 26: KW Daten – Probenahmestelle: mobil Wasser

mobil Wasser				
	Tag 1	Tag 2	Tag 3	Mittelwert
[µg/m ³]				
Heptan	0,4	0,3	0,3	0,4
Nonan	1,2	1,4	1,4	1,3
Decan	0,5	0,5	0,6	0,6
Undecan	0,7	0,6	0,7	0,7
Dodecan	0,4	0,4	0,5	0,4
Tridecan	0,3	0,3	0,5	0,4
Tetradecan	1,3	0,5	1,2	1,0
Pentadecan	4,2	1,4	2,0	2,6
Hexadecan	1,9	0,9	1,1	1,3
Heptadecan	2,5	1,4	1,3	1,8
Summe	13,6	7,9	9,5	10,3

Tabelle 27: KW Daten – Probenahmestelle: Hintergrund

Hintergrund			
	Tag 1	Tag 2	Mittelwert
	[µg/m³]		
Heptan	0,3	0,3	0,3
Nonan	1,5	1,6	1,6
Decan	0,5	0,5	0,5
Undecan	0,7	0,6	0,6
Dodecan	0,3	0,3	0,3
Tridecan	0,2	0,2	0,2
Tetradecan	0,6	0,5	0,5
Pentadecan	1,9	1,2	1,6
Hexadecan	2,3	1,0	1,7
Heptadecan	2,4	1,6	2,0
Summe	10,7	7,8	9,3

Tabelle 28: Aromaten Daten – Probenahmestelle: stationär Ufer

stationär Ufer				
	Tag 1	Tag 2	Tag 3*	Mittelwert
	[µg/m³]			
Benzol	1,8	3,5	3,9	3,1
Toluol	0,8	1,2	1,2	1,1
Ethylbenzol	0,3	0,5	0,2	0,3
p+m-Xylol	0,8	1,3	0,6	0,9
o-Xylol	0,5	0,6	0,2	0,4
Phenol	0,5	0,8	1,1	0,8
Summe	4,6	7,8	7,2	6,5
Summe BTEX	4,1	7,0	6,1	5,8

* Mittelwert aus 4 Proben

Tabelle 29: Aromaten Daten – Probenahmestelle: stationär Wasser

stationär Wasser				
	Tag 1	Tag 2	Tag 3	Mittelwert
	[µg/m³]			
Benzol	2,0	2,9	3,8	2,9
Toluol	0,8	1,1	1,0	1,0
Ethylbenzol	0,4	0,3	0,2	0,3
p+m-Xylol	0,9	0,6	0,5	0,7
o-Xylol	0,9	0,2	0,2	0,4
Phenol	0,9	1,0	1,1	1,0
Summe	5,8	6,1	6,7	6,2
Summe BTEX	4,9	5,1	5,6	5,2

Tabelle 30: Aromaten Daten – Probenahmestelle: mobil Wasser

mobil Wasser				
	Tag 1	Tag 2	Tag 3	Mittelwert
	[µg/m³]			
Benzol	2,2	2,0	2,9	2,4
Toluol	1,0	0,5	0,6	0,7
Ethylbenzol	0,6	0,2	0,2	0,3
p+m-Xylol	1,3	0,4	0,4	0,7
o-Xylol	1,0	0,2	0,2	0,5
Phenol	1,2	1,0	1,4	1,2
Summe	7,4	4,3	5,7	5,8
Summe BTEX	6,2	3,3	4,3	4,6

Tabelle 31: Aromaten Daten – Probenahmestelle: Hintergrund

Hintergrund			
	Tag 1	Tag 2	Mittelwert
	[µg/m³]		
Benzol	1,7	2,1	1,9
Toluol	0,7	0,6	0,6
Ethylbenzol	0,4	0,4	0,4
p+m-Xylol	0,7	0,9	0,8
o-Xylol	0,9	0,5	0,7
Phenol	0,8	0,8	0,8
Summe	5,2	5,4	5,3
Summe BTEX	4,4	4,6	4,5

Anhang

Verzeichnis der Bildrechte

Abbildung #	Seitenzahl	Bildrecht liegt bei
Abbildung 1	7	(entnommen aus Bölscher et al 2017a)
Abbildung 2	8	(entnommen aus Bölscher et al 2017a)
Abbildung 3	9	(entnommen aus Bölscher et al 2017a)
Abbildung 4	13	Michael Klein
Abbildung 5	14	Michael Klein
Abbildung 6	16	aus EU 2008;Hawthorne et al 2006)
Abbildung 7	18	innerhalb des Projektes generierte Graphik Datenquelle: RuBuS Daten (Bölscher et al 2017b)
Abbildung 8	20	innerhalb des Projektes generierte Graphik Datenquelle: RuBuS Daten (Bölscher et al 2017b)
Abbildung 9	30	Katharina Blümlein
Abbildung 10	31	Fraunhofer ITEM
Abbildung 11	32	Fraunhofer ITEM
Abbildung 12	33	Fraunhofer ITEM
Abbildung 13	34	Fraunhofer ITEM
Abbildung 14	36	Fraunhofer ITEM
Abbildung 15	49	innerhalb des Projektes generierte Graphik; Datenquelle: Oberflächengewässer-Monitoring Senatsverwaltung
Abbildung 16	55	Katharina Blümlein
Abbildung 17	55	Katharina Blümlein
Abbildung 18	56	Katharina Blümlein
Abbildung 19	56	Katharina Blümlein
Abbildung 20	57	Katharina Blümlein
Abbildung 21	57	Katharina Blümlein
Abbildung 22	61	Katharina Blümlein
Abbildung 23	61	Katharina Blümlein
Abbildung 24	62	Katharina Blümlein
Abbildung 25	62	Katharina Blümlein
Abbildung 26	63	Katharina Blümlein
Abbildung 27	63	Katharina Blümlein
Abbildung 28	64	Katharina Blümlein
Abbildung 29	64	Katharina Blümlein
Abbildung 30	67	Katharina Blümlein
Abbildung 31	67	Katharina Blümlein
Abbildung 32	68	Katharina Blümlein
Abbildung 33	68	Katharina Blümlein
Abbildung 34	69	Katharina Blümlein