



Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg
Fakultät Life Sciences

Die Verteilung organischer Schadstoffe in ausgewählten Sedimentprovinzen der Deutschen Bucht

Bachelorarbeit

Studiengang Umwelttechnik

Moritz Kielmann

Matrikelnummer: 2054853

01 Juli 2015, Hamburg

Gutachterin 1: Prof. Dr. habil. Gesine Witt (HAW Hamburg)

Gutachterin 2: Dr. Berit Brockmeyer (BSH Hamburg)

Die Abschlussarbeit wurde betreut und erstellt am Referat „Chemie des Meeres“ des Bundesamtes für Seeschifffahrt und Hydrographie in Hamburg Sülldorf

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit ohne fremde Hilfe selbstständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Wörtliche oder dem Sinn nach aus anderen Werken entnommene Stellen sind unter Angabe der Quellen kenntlich gemacht.

Moritz Kielmann

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Hexachlorcyclohexan-Isomere (HCH).....	3
2.2	Lipophile Chlorkohlenwasserstoffe	4
2.2.1	Hexachlorbenzol (HCB).....	4
2.2.2	Polychlorierte Biphenyle (PCB)	5
2.2.3	Dichlor-diphenyl-trichlorethan (DDT)	6
2.3	Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	7
2.3.1	Eigenschaften	7
2.3.2	Entstehung und Quellen.....	9
2.3.3	Eintrag und Verbleib in der Umwelt	9
2.3.4	Abbau	10
2.3.5	Gefährdungspotential.....	10
2.4	Organischer Kohlenstoffanteil (TOC)	10
2.5	Gaschromatographie Massenspektrometrie GC/MS	11
2.5.1	Gaschromatographie.....	11
2.5.2	Massenspektrometer.....	14
2.5.3	GC/MS-Kopplung	16
3	Untersuchungsgebiete, Probenahme und Probenbehandlung.....	17
3.1	Untersuchungsgebiet.....	17
3.2	Probenahme	19
4	Material und Methoden CKW und PAK Messung	20
4.1	Probenvorbehandlung	20
4.1.1	Trocknen	20
4.1.2	Zermahlen.....	21
4.2	Extraktion und Aufreinigung.....	21
4.2.1	Mikrowellenextraktion.....	21
4.2.2	Kieselgel-Clean-Up	21
4.2.3	GPC-Clean-Up.....	21
4.3	Konzentrationsbestimmung mittels GC-MS	22
5	Qualitätssicherung.....	23
6	Ergebnisse und Diskussion der Schadstoffmessung	24
6.1	TOC.....	24
6.2	Chlorkohlenwasserstoffe	28
6.2.1	Hexachlorcyclohexan	28
6.2.2	Lipophile CKW	30
6.2.3	Einfluss von TOC-Gehalt und Korngröße auf die Verteilung der CKW innerhalb eines Messgebietes.....	33

6.2.4	Diskussion CKW	36
6.3	PAK	37
7	Zusammenfassung und Ausblick	47
8	Literaturverzeichnis	49
9	Anhang.....	53
	Anhang 1: Klassifikationskriterien von Sedimenten nach FOLK (1954, 1974).	53
	Anhang 2: Koordinaten der Probenahmestationen.....	54
	Anhang 3: Sediment-Beschaffenheit TOC-Gehalt und Siebfraktionen (F20, F63, F200, F2000)	55
	Anhang 4: Deskriptive Statistik PCB	56
	Anhang 5: Deskriptive Statistik DDX	56
	Anhang 6: CKW-Konzentrationen	57
	Anhang 7: Konzentrationen der PCB- und DDX-Gruppen.....	58
	Anhang 8: Konzentrationen der PAK [$\mu\text{g}/\text{kg TM}$].....	59

Abkürzungsverzeichnis

AT209	FS Atair Fahrt Nummer 209 im Mai 2013
B-Grenze	Bestimmungsgrenze
BSH	Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie
CB153	Kongener und Leitsubstanz der PCB
CEM	Kanalelektronenvervielfacher (Channel Electron Multiplier)
CI	Chemische Ionisierung
CKW	Chlorkohlenwasserstoffe
ESI	Elektrospray Ionisierung
F20	Siebfraktion < 20 µm
F200	Siebfraktion < 200 µm
F2000	Siebfraktion < 2000 µm
F63	Siebfraktion < 63 µm
FAB	Fast Atomic Bombardement
FD	Felddesorption
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
GC-MS	Gaschromatograph-Massenspektrometer
GPC	Gelphasenchromatographie
HCB	Hexachlorbenzol
HCH	Hexachlorcyclohexan
HE395	FS Heincke Fahrt Nummer 395 im März 2013
HPGPC	Hochdruck Gelphasen Chromatograph
LC	Flüssigchromatographie
m/z	Masse zu Ladungsverhältnis
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation
MS	Massenspektrometer
MSD	Massen selektiver Detektor
N-Grenze	Nachweisgrenze

NOAH	North Sea - Observation and Assessment of Habitats
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
POP	persistent organic pollutants
pp-DDD	p,p'-Dichlordiphenyldichlorethan
pp-DDE	p,p'-Dichlordiphenyldichlorethen
pp-DDT	p,p'-Dichlordiphenyltrichlorethan
PTV	Programmed-temperature Vaporisation
R	Korrelationskoeffizient
SD	Standardabweichung (standard deviation)
THF	Tetrahydrofuran
VarK.	Variationskoeffizient
WLD	Wärme Leitfähigkeit Detektor

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Strukturformeln der α -, β -, γ -HCH-Isomere (Quelle: (BSH n.d.))	3
Abbildung 2: Strukturformel des Hexachlorbenzol (ChemSketch).....	4
Abbildung 3: Strukturformeln der 6 vom BSH ausgewählten PCB-Kongenere (ChemSketch)	5
Abbildung 4: Strukturformeln der DDX (ChemSketch)	6
Abbildung 5: Strukturformeln der 16 EPA PAK (ChemSketch).....	8
Abbildung 6: GC-Aufbau (Quelle: (Fitz 2007))	11
Abbildung 7: MS-Aufbau (Quelle: (Fitz 2007))	14
Abbildung 8: Sedimentverteilung nach FOLK	17
Abbildung 9: Reineck-Kastengreifer	19
Abbildung 10: Probenaufarbeitungsschema	20
Abbildung 11: Geographische Verteilung des TOC-Gehalts im Oberflächensediment der Deutschen Bucht (Mittelwerte aus dem März 2013)	24
Abbildung 12: TOC vs. Feinkornfraktion; $R(F20) = 0,95$; $R(F63) = 0,97$ (Pearson).....	25
Abbildung 13: Die Räumliche Verteilung des TOC-Gehaltes innerhalb der Messfelder im Vergleich zur Verteilung des Feinkornanteiles ($<20 \mu\text{m}$ und $<63 \mu\text{m}$).....	27
Abbildung 14: HCB-, pp-DDD-, CB153-Konzentrationen bezogen auf Trockenmasse im Oberflächensediment der Deutschen Bucht im März 2013	31
Abbildung 15: HCB-, pp-DDD-, CB153-Konzentrationen bezogen auf TOC-Gehalt im Oberflächensediment der Deutschen Bucht im März 2013	31
Abbildung 16: Diagramme der messgebietsweisen CKW-Konzentrationen bezogen auf TM im Vergleich zu den TOC-Gehalten der Substationen	33
Abbildung 17: Verteilungsmuster/Mittelwerte der PAK im Oberflächensediment der Deutschen Bucht im März 2013.....	37
Abbildung 18: PAK-Konzentration bezogen auf Trockenmasse im Oberflächensediment der Deutschen Bucht im März 2013.....	40
Abbildung 19: Cross-Plot der PHEN/ANT-Verhältnisse zu den FLU/PYR-Verhältnissen für die einzelnen Substationen	41
Abbildung 20: PAK-Konzentration bezogen auf TOC-Gehalt im Oberflächensediment der Deutschen Bucht im März 2013.....	43
Abbildung 21: PAK-Konzentration bezogen auf den Feinkornanteil $< 20 \mu\text{m}$ (F20) im Oberflächengewässer der Deutschen Bucht im März 2013	44

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Eigenschaften ausgewählter PCB (Daten aus (Brodsky 1986; Koch 1991; BRUNNER et al. 1990) nach (Heimbürger 2006))	5
Tabelle 2: Ausgewählte Eigenschaften der untersuchten PAK (- nicht kanzerogen, + schwach kanzerogen, ++ stark kanzerogen) (Daten aus (DOONG et al. 2000; TVO 1991) nach (Heimbürger 2006; Borck 2006))	7
Tabelle 3: Halbwertszeiten ausgewählter PAK. Quelle: (Borck 2006)	10
Tabelle 4: Parameter der Qualitätssicherung aus dem Monitoringprogramm des BSH gültig seit 2011	23
Tabelle 5: Korrelationskoeffizient und Signifikanz nach Spearman für TOC-Gehalt zu Feinkornfraktion („/“ = keine Korrelation; „n.b.“ = nicht bestimmt – zu wenig Werte)	28
Tabelle 6: Gemessene Konzentrationen der HCH-Isomere in µg/kg Trockenmasse; Werte unterhalb der Nachweisgrenze mit 0 angegeben – Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze in rot markiert – Unplausible Werte in hellblau markiert	29
Tabelle 7: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der HCH-Isomere	30
Tabelle 8: Deskriptive Statistik der Gebiete C, D und F	34
Tabelle 9: Korrelationskoeffizient nach Spearman für HCB, CB153 und pp-DDD zu TOC und <20 µm, <63 µm Feinkornfraktion der Felder C, D und F	35
Tabelle 10: Spearman Korrelation für CKW mit TOC, < 20 µm und < 63 µm	36
Tabelle 11: Statistische Größen für die PAK-Verteilung an den verschiedenen NOAH-Stationen im März 2013	38
Tabelle 12: Spearman Korrelation für PAK mit TOC-Gehalt, < 20 µm, < 63 µm, < 200 µm, < 2000 µm,	42
Tabelle 13: Vergleich Feld F mit benachbartem Feld UE15	45
Tabelle 14: Mittlere Variationskoeffizienten der Messgebiete	46

1 Einleitung

Seit den Anfängen der organischen Chemischen Industrie zum Beginn des 19ten Jahrhunderts wurden vom Menschen immer neue chemische Stoffe entwickelt. Dies geschah und geschieht, um die Forderungen einer wachsenden Bevölkerung nach einer Verbesserung der Lebensqualität zu befriedigen. Besondere Meilensteine waren die Einleitung des petrochemischen Zeitalters, Fortschritte in der Landwirtschaft und die Erfindung von Kunststoffen, die zu unserem angenehmen modernen Leben geführt haben. Dieser Wandel brachte vielerlei Auswirkungen auf die Umwelt mit sich. In der zweiten Hälfte des 20ten Jahrhundert wurden die Folgen so gravierend, dass zum Schutz der Natur und des Menschen viele dieser organischen Chemikalien bis zum Beginn des 21ten Jahrhunderts wieder verboten oder reguliert wurden. Einige dieser einst nützlichen Stoffe werden aus heutiger Sicht als organische Schadstoffe betrachtet. Sie kommen zudem häufig in so großen Mengen und so weit in der Umwelt verteilt vor, dass deren Verbleib noch heute beobachtet werden muss.

Die Umweltrelevanz dieser Schadstoffe liegt an ihrer Giftwirkung auf Organismen (Toxizität), ihrem langen Bestehen in der Umwelt (Persistenz) und daran, dass sie sich in der Nahrungskette anreichern (Bioakkumulation). Stoffe die diese Eigenschaften im hohen Maße gleichzeitig aufweisen sind die so genannten POPs (persistent organic pollutants).

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten organischen Schadstoffe beschränken sich auf die „klassischen“ Substanzen, die auch Teil der Meeresüberwachung des BSH sind.

Zu diesen Schadstoffen gehören die aus dem landwirtschaftlichen Bereich stammenden Organochlorpestizide: HCH, HCB, und die Gruppe des DDX (pp-DDT, pp-DDE, pp-DDD). Der Einsatz dieser Verbindungen ist heute in der EU verboten. Jedoch können sie immer noch in der marinen Umwelt z.B. der Deutschen Bucht beobachtet werden, da sie sich in dieser angereichert haben und teilweise immer noch aus Altlasten, meist über die Flüsse, eingetragen werden.

Außerdem wird die durch ihre hormonartige Wirkung besonders relevante Gruppe der PCBs behandelt. Diese wurden in vielen technischen Anwendungen durch ihre besondere chemische und thermische Stabilität angewendet. Sie werden zwar nicht mehr eingesetzt, dennoch sind sie durch ihre besondere Persistenz noch immer in erhöhten Konzentrationen in der marinen Umwelt nachzuweisen.

Ebenso wird die heute mengenmäßig relevanteste Schadstoffgruppe der PAK in dieser Arbeit untersucht. PAK entstehen bei allen unvollständigen Verbrennungsprozessen und sind direkt im Erdöl und Erdölprodukten enthalten. Somit werden sie über die Flüsse, über lokale Ölverschmutzungen und in besonders großen Mengen über die Atmosphäre in die marine Umwelt eingetragen. Viele Gruppenmitglieder der PAK sind krebserregend.

Der Eintrag, die Verteilung und der Verbleib dieser Schadstoffe in der marinen Umwelt sind von besonderem Interesse. Viele dieser Verbindungen sind stark hydrophob und lagern sich somit bevorzugt an den Schwebstoffe an, die über die Strömungen räumlich verteilt werden, bis sie sedimentieren. Der Meeresboden stellt damit eine der größten Senken dieser Schadstoffe dar.

Um die Verteilung der Schadstoffe im Meeresboden der Deutschen Bucht zu untersuchen wurden Proben aus verschiedenen Sedimentprovinzen genommen. Die Beschaffenheit des Meeresbodens hat eine große Auswirkung auf die Verteilung. Ein besonderer Faktor ist der organische Kohlenstoffgehalt (TOC-Gehalt). Dieser bestimmt aufgrund der besonderen Affinität organischer Schadstoffe zu organischem Material, die Tendenz der organischen Schadstoffe sich in einem Gebiet anzureichern.

Die ausgewählten Sedimentprovinzen sollen für diese Untersuchung repräsentativ für größere Sedimentareale sein. Daher soll neben der Untersuchung der geographischen Verteilung der organischen Schadstoffe in dieser Arbeit geprüft werden, ob die gewählten Messgebiete homogen genug sind, um sie als Repräsentanten anzusehen. Diese Arbeit ist im Rahmen des NOAH-Projekt (North Sea – Observation and Assessment of Habitats) entstanden, welches die Untersuchung repräsentativer Sedimentprovinzen in der Deutschen Bucht zum Ziel hat.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Hexachlorcyclohexan-Isomere (HCH)

Hexachlorcyclohexan (HCH) wird seit 1950 weltweit in großen Mengen als Insektizid eingesetzt. Ursprünglich wurde ein technisches HCH-Gemisch verwendet, das aus verschiedenen HCH-Isomeren besteht (Abbildung 1) (α -HCH: ca. 65 – 70 %, β -HCH: ca. 7 – 20 %, γ -HCH: ca. 15 %, δ -HCH: ca. 6 – 10 %, ϵ -HCH: ca. 1 – 2 %). Als Insektizid wirksam ist lediglich das γ -Isomer. In der Mitte der 1970er Jahre wurde die Anwendung des technischen Gemischs in den meisten europäischen Ländern verboten. Bis zum europaweiten Anwendungsverbot im Jahr 2002 wurde das reine γ -Isomer (Lindan) verwendet. In einigen Entwicklungsländern wird weiterhin auch technisches HCH hergestellt und eingesetzt (Theobald in (Loewe et al. 2013)).

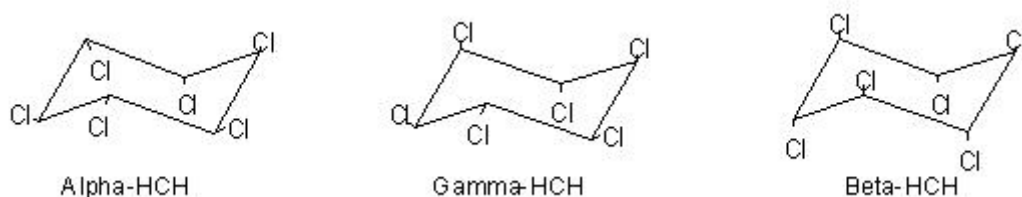


Abbildung 1: Strukturformeln der α -, β -, γ -HCH-Isomere (Quelle: (BSH n.d.))

Durch die Verwendung HCH- oder Lindan-haltiger Präparate in der Land- und Forstwirtschaft sowie in der Veterinärmedizin und in Haushalten wurde die Umwelt flächig kontaminiert. Als punktförmige Quellen für HCH kommen folgende fünf in Betracht (de Bruin 1979):

- Chemische Produktion von HCH und Lindan
- Formulierungsbetriebe
- Stillgelegte chemische Fabriken und Deponien
- Holzbehandlungswerke
- Kabelhersteller

Die HCH-Isomere sind relativ polar ($\log K_{ow}$ ¹: α -HCH 3,81 ; β -HCH 3,80 ; γ -HCH 3,3-3,7) (Fiedler 1993). Sie sind in der marinen Umwelt daher meist in der Wasserphase verteilt und reichern sich nur wenig im Sediment an (Theobald in (Loewe et al. 2013)).

α -HCH und Lindan verteilen sich wegen der besseren Wasserlöslichkeit und des höheren Dampfdrucks leichter als β - und δ -HCH.

Lindan wird durch Mikroorganismen und photomechanisch zu Kohlendioxid abgebaut. Im Boden liegt die Halbwertszeit von Lindan bei 6–12 Monaten, ähnlich wie bei α -HCH. β -HCH ist bedeutend persistenter und bioakkumuliert stark. Die akute Toxizität von Lindan [LD_{50} (Ratte oral) 88–270 mg/kg] ist höher als die von α -HCH (600 mg/kg) und β -HCH (6000 mg/kg). Bei der chronischen Toxizität verhält es sich wegen der geringeren Fettlöslichkeit des Lindans genau umgekehrt. Lindan kann über die Haut aufgenommen werden. Die Exposition mit Lindan als Risikofaktor für die Entstehung von Krebs wird diskutiert, auch kardiotoxische Effekte sind beschrieben (Hartmann-Schreier 2005).

¹ Der K_{ow} -Wert ist der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient eines Stoffes, der sich aus der Verteilung der Substanz zwischen den Phasen Wasser (polar) und Octanol (unpolar, lipophil) ergibt. Diese Gleichgewichtskonstante ist ein Maß für die Polarität des Stoffes. Da die K_{ow} -Werte der verschiedenen organischen Substanzen über einen großen Bereich variieren können, wird i. A. der Logarithmus angegeben ($\log K_{ow}$). Der $\log K_{ow}$ -Wert variiert meist zwischen 1 und 8, wobei eine Verbindung um so unpolarer ist, je größer der Wert. Substanzen mit einem $\log K_{ow}$ -Wert > 4 gelten als lipophil und zeigen eine hohe Affinität zu festen Phasen (Schwebstoffe, Sedimente) sowie eine hohe Tendenz der Bioakkumulation (Theobald in (Loewe et al. 2013)).

2.2 Lipophile Chlorkohlenwasserstoffe

2.2.1 Hexachlorbenzol (HCB)

Hexachlorbenzol (HCB) (Abbildung 2) wurde als Weichmacher und Flammschutzmittel für Kunststoffe und Schmiermittel, vor allem aber als Fungizid in Holzschutzmitteln angewandt; ferner gelangt es bei der Herstellung von Lösungsmitteln und beim Verbrennen chlorhaltiger Produkte in die Umwelt. Die Anwendung von HCB als Pflanzenschutzmittel ist in der Bundesrepublik laut Verordnung über Anwendungsverbote und -beschränkungen für Pflanzenbehandlungsmittel (Pflanzen-Schutz-Anwendungsverordnung) vom 19. Dezember 1980 verboten (BGBL. 1980).

Herstellung und Weiterverarbeitung wurden in Deutschland 1993 eingestellt, Emissionen fallen jedoch immer noch aus der Hausmüllverbrennung und anderen Verbrennungsprozessen sowie bei der CKW- Herstellung an (Theobald in (Loewe et al. 2013)).

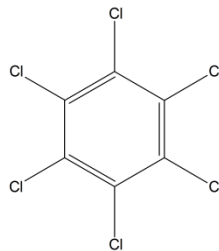


Abbildung 2: Strukturformel des Hexachlorbenzol (ChemSketch)

Im Wasser wird HCB zum großen Teil an suspendierten Teilchen adsorbiert und ist daher in erhöhter Konzentration im Sediment zu finden. Aufgrund seiner hohen Lipophilie ($\log K_{ow}$: 5,2 (Fiedler 1995)) wird HCB in Organismen akkumuliert. Es reichert sich im Verlauf der Nahrungskette an und kann somit zu einer Gefährdung des Menschen führen. Die höchste trophische Ebene stellt beim Menschen die Muttermilch dar. Höchste Bioakkumulationsraten führen dort somit zu vergleichsweise hohen HCB- Konzentrationen.

HCB ist insgesamt als sehr persistent und als sehr schwer bzw. wenn überhaupt biologisch abbaubar einzustufen (Fiedler 1995).

Die Halbwertszeit von HCB im Boden wird mit 2 Jahre angegeben (Rippen 1994)

Deutliche Konzentrationsabnahmen innerhalb der letzten Jahre können insbesondere in Fließgewässern beobachtet werden. Ursache hierfür sind wahrscheinlich die gesetzlich vorgeschriebenen Anwendungseinschränkungen bzw. -verbote (Fiedler 1995).

Bei chronischer Einwirkung können Anreicherungen im Fettgewebe, Schäden an Leber und Fortpflanzungsorganen, Porphyrie (Störung der Bildung des Blutfarbstoffes Häm) mit Photosensibilität und Porphyrinurie (Ausscheidung des Blutfarbstoffes über den Urin) auftreten. Im Tierversuch wurden bei Mäusen und Hamstern Tumore beobachtet. LD_{50} (Ratte akut-oral) etwa 10000 mg/kg (RÖMPP-Redaktion & Blaß 2005).

2.2.2 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Polychlorierte Biphenyle (PCB) (Abbildung 3) stellen eine Verbindungsklasse dar, die aus 209 Isomeren und homologen Vertretern (Kongeneren) besteht. PCB wurden seit Ende der 1920er Jahre industriell in großen Mengen hergestellt. Aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften wurden sie in den unterschiedlichsten Bereichen verwendet, z. B. als Kühl- und Isolierflüssigkeiten in Transformatoren, als Weichmacher für Lacke und Klebstoffe sowie als Hydraulikflüssigkeiten und Wärmeüberträgeröle. Der Einsatz der PCB ist seit 1976 durch verschiedene Gesetze und Richtlinien stark eingeschränkt. In Deutschland werden PCB seit 1983 nicht mehr produziert, international wurde 1989 ein Produktionsverbot ausgesprochen. Aktuelle Quellen für PCB sind jedoch nach wie vor alte Anlagen und Geräte.

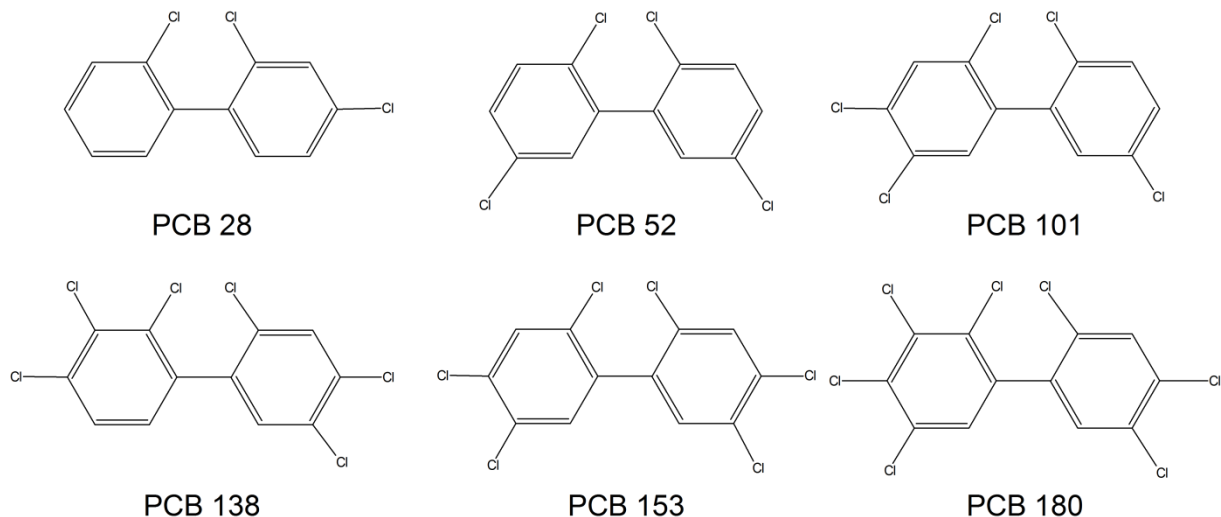


Abbildung 3: Strukturformeln der 6 vom BSH ausgewählten PCB-Kongeneren (ChemSketch)

PCB sind giftig und zeigten im Tierversuch krebserregende Wirkung. Aufgrund ihrer sehr geringen Wasserlöslichkeit, guten Fettlöslichkeit und hohen Stabilität gegen chemischen und biologischen Abbau verteilen sich PCB ubiquitär und reichern sich in Nahrungsketten an. Infolge weltweit rückläufiger Herstellung und Emissionen zeigt sich als Trend eine Abnahme der Konzentration von PCB in der Umwelt (Theobald in Loewe et al. 2013; RÖMPP-Redaktion et al. 2007).

Tabelle 1: Eigenschaften ausgewählter PCB (Daten aus (Brodsky 1986; Koch 1991; BRUNNER et al. 1990) nach (Heimbürger 2006))

Chloratome	Substanz	Abkürzung	Mol- masse [g/mol]	Siede- punkt [°C]	Löslichkeit in Wasser bei 20°C [mg/L]	log K _{ow} - Wert
3	2,4,4'-Trichlorbiphenyl	PCB 28	257	655	407	/
	2,4',6-Trichlorbiphenyl	PCB 31	257	656	/	5,79
4	2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	PCB 52	292	697	121	/
5	2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	PCB 101	326	740	4,2	6,5
	2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl	PCB 118	326	742	/	/
6	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl	PCB 138	360	782	1,5	6,9
	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	PCB 153	360	784	1,2	6,9
7	2,2',3,4,4',5,5'- Heptachlorbiphenyl	PCB 180	395	824	0,3	/

2.2.3 Dichlor-diphenyl-trichlorethan (DDT)

Dichlor-diphenyl-trichlorethan (DDT) ist ein Insektizid, das seit den 1930er Jahren in der Land- und Forstwirtschaft zur Bekämpfung von Schadinsekten eingesetzt wurde. Die Anwendung wurde in der BRD 1972 und in der ehemaligen DDR 1988 verboten. In einigen Entwicklungsländern wird DDT nach wie vor zur Malariabekämpfung angewandt. Über die Atmosphäre und den Import von Agrarprodukten gelangt DDT auch weiterhin nach Europa. Neben den Konzentrationen des Hauptisomeren p,p'-DDT werden meistens auch diejenigen der Hauptabbauprodukte p,p'-DDE und p,p'-DDD bestimmt (Abbildung 4) (Theobald in (Loewe et al. 2013)).

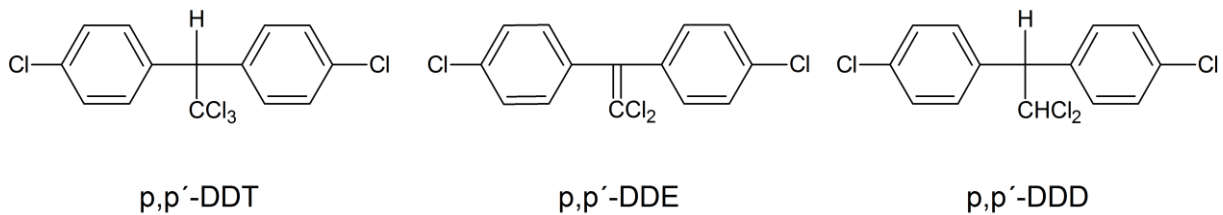


Abbildung 4: Strukturformeln der DDX (ChemSketch)

Das Umweltverhalten von DDT und seiner stabilen Metaboliten wird vor allem durch die relativ hohe Fettlöslichkeit und geringe Wasserlöslichkeit bestimmt. Die Verbindungen haben sich, auch außerhalb ihres Anwendungsbereiches, weltweit über die Erde verteilt. Einige der Abbauprodukte, insbesondere DDE, sind sehr persistent und haben sich in Boden, Sediment und Biosphäre angereichert.

DDT besitzt trotz seines niedrigen Dampfdruckes (0,025 mPa bei 20°C) eine relativ hohe Flüchtigkeit. In der Atmosphäre wird es an Schwebstoffe adsorbiert. In dieser Form kann es durch UV-Licht sehr schnell zu Kohlendioxid und Chlorwasserstoff abgebaut werden.

Die akute Toxizität für den Menschen und für Säugetiere ist mit einem LD₅₀ (Ratte oral) von 113 [mg/kg] relativ gering. Jedoch gilt DDT als Promotorsubstanz bei der chemischen Karzinogenese (Tumorentwicklung). Außerdem können DDT und einige seiner Abbauprodukte als Endokrine Disruptoren wirken, also in Lebewesen ähnlich wie Hormone wirken oder natürliche Hormone hemmen (Lindemann & Blaß 2007).

2.3 Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

2.3.1 Eigenschaften

Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) werden als organische Schadstoffe angesehen. Ihr Grundgerüst besteht aus mindestens zwei kondensierten, in einer Ebene liegenden Benzolringen (Neff 1979). Sie werden zu den „persistent organic pollutants“ (POPs) gezählt. Die Schadstoffgruppe umfasst weit über 100 Substanzen und liegt bei Raumtemperatur als feste, kristalline Verbindung vor. PAK sind gewöhnlich als Gemisch anzutreffen und kommen auch aus natürlichen Quellen in der Umwelt vor.

Im Meerwasser liegen sie auf Grund ihres unpolaren molekularen Aufbaues nur wenig in gelöster Form vor. Mit zunehmender Anzahl der Ringe bzw. steigendem Molekulargewicht nimmt die Löslichkeit ab. Die PAK lagern sich durch ihre hydrophobe Eigenschaft bevorzugt an Schwebstoffen, insbesondere an den organischen Teil dieser an. In organischen Lösungsmitteln lösen sich PAK gut. In der Tabelle 2 sind ausgewählte Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten PAK zusammengefasst.

Tabelle 2: Ausgewählte Eigenschaften der untersuchten PAK (- nicht kanzerogen, + schwach kanzerogen, ++ stark kanzerogen) (Daten aus (DOONG et al. 2000; TVO 1991) nach (Heimbürger 2006; Borck 2006))

Zyklen	Substanz	(kurz)	Molmasse [g/mol]	Siedepunkt [°C]	Löslichkeit in Wasser bei 20°C [mg/L]	log K _{ow} -Wert	Kanzerogenität
2	Naphthalin	NAPH	128	218	30	/	-
3	Acenaphthen	ACE	152	265	16,1	/	-
	Acenaphtylen	ACY	154	279	3,47	/	-
	Fluoren	FL	166	298	1,8	/	-
	Phenanthren	PHEN	178	340	1,29	4,46	-
	Anthracen	ANT	178	342	0,073	4,55	-
4	Fluoranthen	FLU	202	375	0,26	5,12	-
	Pyren	PYR	202	404	0,135	5	-
	Benz[a]anthracen	BaA	228	435	0,014	5,74	+
	Chrysen	CHR	228	448	0,0006	5,63	+
5	Benzo[b]fluoranthen	BbF	252	/	0,0012	5,78	++
	Benzo[k]fluoranthen	BkF	252	480	0,00055	5,86	++
	Benzo[a]pyren	BaP	252	495	0,0038	5,91	++
	Dibenz[a,h]anthracen	DBAah	278	524	0,0005	/	+
6	Indeno[123]pyren	Ind	276	/	0,062	/	+
	Benzo[ghi]perylen	BghiP	276	/	0,00026	/	+

Die Schmelzpunkte der ausgewählten PAK liegen zwischen 80 und 438 °C und die Siedepunkte zwischen 218 und über 500 °C. Das Naphthalin ist als einziges sehr flüchtig, die restlichen Substanzen haben niedrige Dampfdrücke.

Es wurden von der Umweltbehörde der USA (US-EPA) 16 nicht substituierte PAK, auf Grund ihres häufigen Vorkommens in der Umwelt, ihrer relativ einfachen Nachweisbarkeit und des Gefährdungspotentials als Leitsubstanzen für die Untersuchung von PAK Schadstoffbelastungen ausgewählt. In der Abbildung 5 sind die Strukturformeln der untersuchten PAK dargestellt.

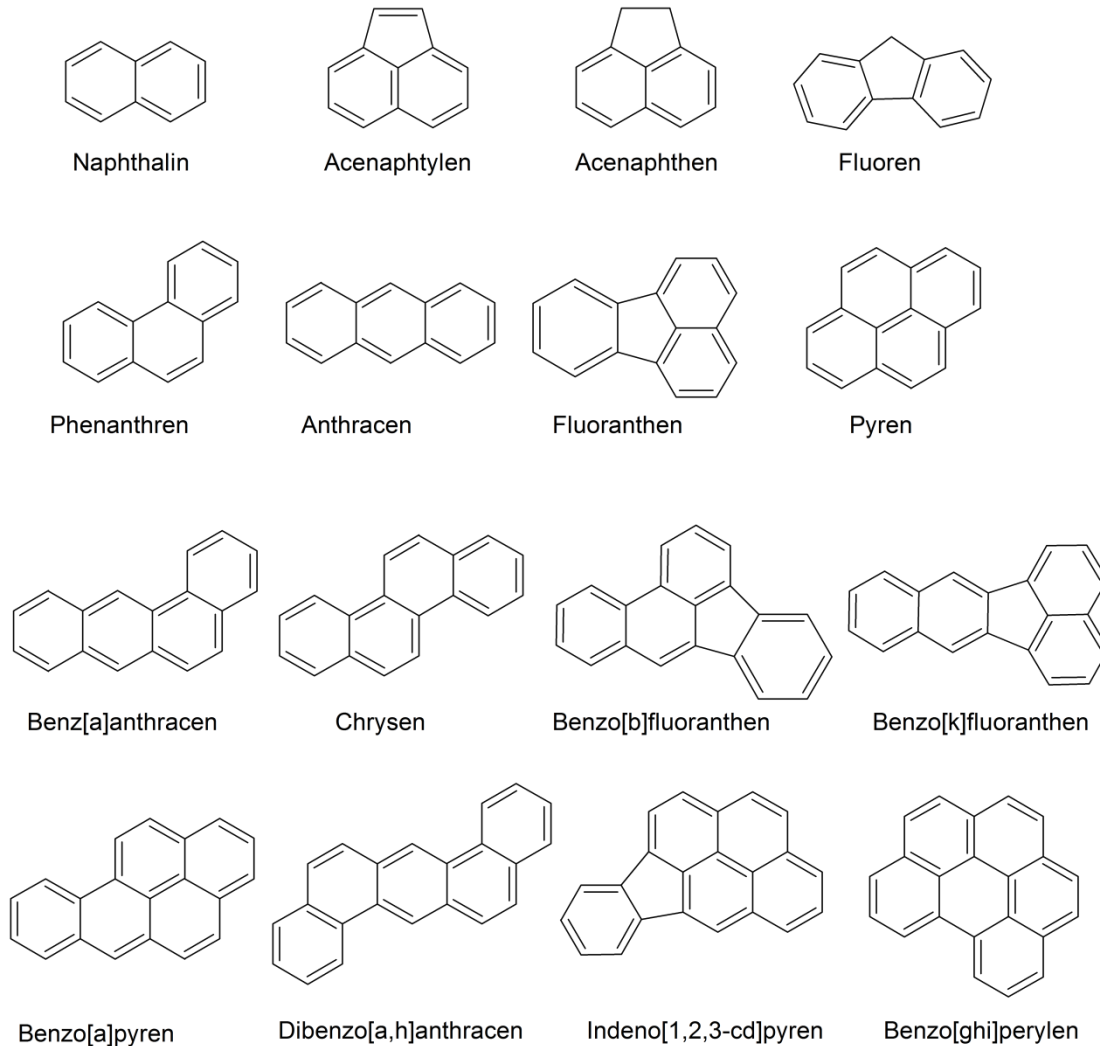


Abbildung 5: Strukturformeln der 16 EPA PAK (ChemSketch)

2.3.2 Entstehung und Quellen

PAK entstehen bei allen Verbrennungsprozessen von organischem Material vorwiegend unter Sauerstoffmangel. Die Herkunft kann sowohl natürlich als anthropogen sein.

Zu den wichtigsten natürlichen Quellen gehören (Borck 2006):

- Vulkanausbrüche, bei denen größere Mengen an Erdgas und Erdöl freigesetzt werden
- Wald- und Steppenbrände
- Eruptionen aus Tiefseeergräben
- Gewitter
- Metabolisierung durch Mikroorganismen als untergeordneter Prozess

Auf Grund der zunehmenden Nutzung von fossilen Energieträgern seit dem Beginn der Industrialisierung im 20. Jahrhundert stieg die Emission von PAK aus anthropogenen Quellen. Hierzu zählen vor allem (Borck 2006):

- Aluminium- und Stahlverhüttung
- Gaswerke und Kokereien
- Raffinerien, Altölaufbereitungen
- Hausbrände
- Kfz-Verkehr
- Müllverbrennung
- Tabakrauch

Der Haupteintrag von PAK in die Umwelt geschieht über belastete Stäube aus Heiz- und Kfz-Emissionen, welche über atmosphärische Deposition weit verteilt werden (Lipiatou & Albaigés 1994).

Es kann zwischen PAK aus pyrogenen und petrogenen Ursprüngen unterschieden werden. Pyrogenen PAK entstehen bei unvollständigen Verbrennungsprozessen vor allem unter Sauerstoffmangel. Es entstehen dabei vornehmlich 4- bis 6-Ring-Aromaten. PAK aus petrogenen Quellen, d.h. aus Erdöl und Erdölprodukten umfassen hauptsächlich 2- und 3-Ring-Aromaten (Neff 1979).

2.3.3 Eintrag und Verbleib in der Umwelt

Der Eintrag von PAK in die Umwelt erfolgt hauptsächlich über die atmosphärische Deposition, aber auch über die Flüsse. Für die meisten organischen Schadstoffe ist die Elbe die Haupteintragsquelle der Deutschen Bucht (Loewe et al. 2013). Es werden ca. 230000 t/a in die Weltmeere eingetragen (Law 1986). Im Wasser binden die PAK durch ihre hydrophobe Eigenschaft bevorzugt an Schwebstoffen. Durch Sedimentation reichern sie sich im Meeresgrund an. Die Meeresbodensedimente fungieren damit als wichtigste Senke der PAK (Witt 1995). Die Verteilung der individuellen PAK im Sediment wird weitgehend durch ihre Struktur sowie ihrem Molekulargewicht bestimmt. Im Sediment überwiegen die 4- bis 6-Ring-Aromaten wegen ihrer höheren Persistenz und Lipophilie (Neff 1979).

Das Akkumulationsverhalten der PAK im Sediment wird erheblich vom organischen Kohlenstoffanteil beeinflusst.

Durch Bioturbationsprozesse, menschliche Aktivitäten (z.B. Schleppnetzfisherei), Bodenströmungen und Turbulenzen können die im Sediment gebundenen PAK in die Wassersäule resuspendiert werden und wieder bioverfügbar für Organismen werden. Über die Nahrungskette reichern sich die PAK im Gewebe von Tieren an. Dabei ist die Tendenz dazu umso größer je lipophiler die Substanz ist. PAK können von höheren Lebewesen metabolisiert werden, daher wird die Akkumulation abgeschwächt. Außerdem spielt bei PAK die Aufnahme über die Nahrung eine untergeordnete Rolle, sie werden meist aus dem direkten Umfeld im Organismus konzentriert (Biokonzentration) (Heimbürger 2006).

2.3.4 Abbau

PAK sind allgemein schwer biologisch abbaubar. Niedermolekulare PAK unterliegen dabei stärkeren Abbauprozessen als die 4- bis 6-Ring-Aromaten. In der Tabelle 2 sind die Halbwertszeiten einiger individuellen PAK angegeben.

Tabelle 3: Halbwertszeiten ausgewählter PAK. Quelle: (Borck 2006)

Substanz	Halbwertszeit [h]	
	Wasser	Sediment
NAPH	170	5500
ACE	550	17000
FL	550	17000
PHEN	550	17000
ANT	550	17000
FLU	1700	55000
PYR	1700	55000
BaA	1700	55000
CHR	1700	55000
BbF	1700	55000
BkF	1700	55000
BaP	1700	55000

Durch Bakterien, Hefen und höheren Pilzen können PAK aerob Abgebaut werden. Anaerob findet eine Degradation durch Bakterien, häufig unter denitrifizierenden Bedingungen statt. Aromaten mit höherer Ringzahl werden durch die höhere Lipophilie und die damit verbundene geringere Bioverfügbarkeit langsamer Abgebaut. Weiter Abbauprozesse sind die chemische Oxidation und die Photooxidation, welche vornehmlich in der Atmosphäre stattfinden. Für die meisten Abbauprozesse wird Sauerstoff benötigt, daher sind PAK unter anoxischen Bedingungen, z.B. im Sediment sehr Persistent (Neff 1979).

2.3.5 Gefährdungspotential

PAK werden neben den umweltgefährlichen Eigenschaften kanzerogen (krebserzeugende) und mutagene (erbgutverändernde) Potentiale zugesprochen. Dabei ist bei den niedermolekularen 2- bis 3-Ring-PAK die akute Toxizität von Bedeutung. Wohingegen die höher molekularen PAK erhebliche chronische Effekte aufweisen. Die letzteren stellen damit für den Menschen eine größere Gefahr dar. Die mutagene Wirkung wird erst durch Metabolisierung dieser PAK im Organismus entfaltet. Das Benzo[a]pyren weist das höchste kanzerogen potential auf und ist damit als Leitsubstanz von Bedeutung (Deutsche Krebsgesellschaft 2006).

2.4 Organischer Kohlenstoffanteil (TOC)

In der analytischen Umweltchemie ist der Parameter Gesamtorganischer Kohlenstoffgehalt (TOC) ein viel gemessener Faktor, er hilft beim Vergleich von Belastungssituation unterschiedlich beschaffener Sedimente. Ist viel organisches Material in einem Sediment enthalten, weisen diese öfters eine höhere Belastung mit Schadstoffen auf. Schon Ende der 80er Jahre wurde ein Zusammenhang zwischen der Sorptionstendenz von PAK und dem TOC-Gehalt des Sedimentes erkannt (Karickhoff et al. 1979).

2.5 Gaschromatographie Massenspektrometrie GC/MS

Gaschromatographen gekoppelt mit Massenspektrometern (GC/MS) haben sich in der Quantifizierung von Substanzen vor allem in der Lebensmittelkontrolle etabliert. Die Kombination dieser Analyseverfahren ermöglicht eine hohe Auflösung sowie eine geringe Nachweisgrenze im Ultraspurenbereich. Durch die mehrdimensionale Analyse können Substanzen sehr zuverlässig identifiziert werden. Somit wird dieses Verfahren auch zur Erforschung unbekannter Stoffe verwendet.

2.5.1 Gaschromatographie

Im GC werden die in der Gasphase vorliegenden Analyten nach ihren chemisch-physikalischen Eigenschaften aufgetrennt. Flüssige Proben werden zunächst in den gasförmigen Zustand versetzt und zusammen mit dem Trägergas als mobile Phase auf die Trennsäule gegeben. Die Säule ist mit dem Trennmittel, der stationären Phase entweder gepackt oder beschichtet. Je nach Intensität der Wechselwirkung mit der stationären Phase werden die Analyten mehr oder weniger stark zurückgehalten.

2.5.1.1 Aufbau

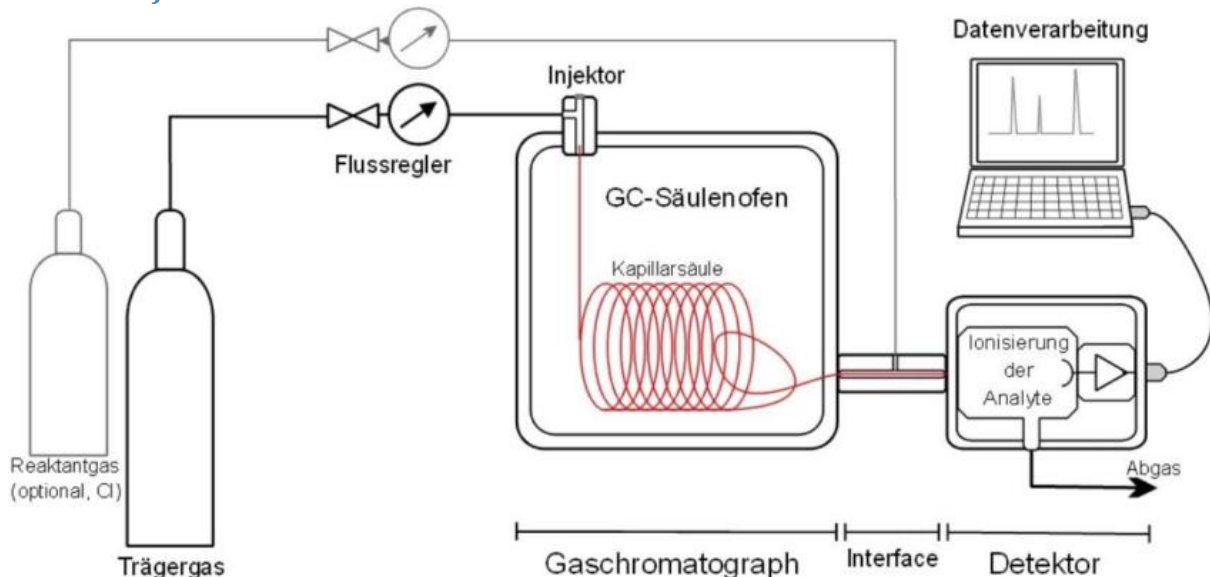


Abbildung 6: GC-Aufbau (Quelle: (Fitz 2007))

Ein GC besteht grundsätzlich aus einem Probenaufgabesystem (Injektor) (Abbildung 6), einer Trennsäule, welche in einem Ofen untergebracht wurde (GC-Säulenofen) und einem Detektor mit Datenverarbeitungssystem (Detektor). Im Folgenden werden die einzelnen Bestandteile am Beispiel des in dieser Arbeit verwendeten GC kurz erläutert.

2.5.1.2 Injektor

Die Probe muss für die Trennsäule in den gasförmigen Zustand versetzt werden. Bei Feststoffproben kann dies z.B. durch Chelatbildung bei Metallionen, Derivatisierung oder Pyrolyse geschehen. Meistens liegen die Proben im flüssigen Zustand vor, so auch in dieser Arbeit.

Der Begriff Injektor beschreibt das Probenaufgabesystem, bei dem die Injektionspritze die flüssige Probe durch ein Septum in den Einlass einspritzt. Dies kann manuell oder durch einen Autosampler geschehen. Das Einlasssystem besteht neben dem Septum, welches die Säule vor der Atmosphäre schützt aus einem Heizblock, welcher die Probe zuvor bei 200-350 °C verdampft. Der Heizblock ist durch einen Quarzglasliner vor Verunreinigung geschützt. Dieser Liner kann ausgetauscht werden und auch als Vorsäule gepackt sein. Die Injektion der Probe kann mit diesem Aufbau je nach Anforderung auf unterschiedliche Arten geschehen (Cammann 2001):

- Split/Splitless
- On Column
- Head Space
- Kaltaufgabe (PTV-System)

Bei der *Splitless-Injektion* wird die Probe in den Liner gespritzt, wo sie verdampft wird und eluiert im Trägergas auf die Säule gelangt. Bei der *Split-Injektion* wird der Trägergas/Proben Strom vor dem Eintreten auf die Säule geteilt, so dass nur ein aliquoter Teil verwendet wird. Diese Methode wird angewendet, wenn die Konzentration der Probe herabgesetzt werden muss.

Die *On Column-Injektion* geschieht direkt auf die Säule ohne die Probe vorher zu verdampfen. Dies wird bei besonders leicht zersetzbaren Analyten angewendet. Die Aufgabe geschieht mit einer dünnen Edelstahl- oder Quarzkapillare direkt in die Trennsäule.

Bei der *Head Space-Injektion* wird die Gasphase (der leicht flüchtige Teil) der Probe injiziert. Dazu wird das Vial auf ca. 80 °C erwärmt und von einer speziellen Gasspritze der gasförmige Teil der Probe abgesaugt.

Bei der *Kaltaufgabe-Injektion (Programmed-temperature vaporization PTV)* wird die Probe den kalten bzw. temperierten Liner gegeben und erst dann durch den Heizblock schnell erhitzt. Bei sehr verdünnten Proben kann dadurch das Lösungsmittel zunächst verdunsten und vom Trägergas abgeblasen werden. Geschieht die Erhitzung der Probe schnell genug, werden höher siedende Substanzen weniger diskriminiert. Diese Methode ist schonender für temperaturempfindliche Verbindungen, als die Injektion auf einen heißen Liner.

Das PTV-System kann auch dazu verwendet werden die schwer verdampfbaren Teile, welche eine Belastung für die Trennsäule darstellen über den Splitstrom abzublasen. Diese sogenannte *Splitless/Split* Methode wurde auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet.

2.5.1.3 Trennsäule

Das Kernstück einer jeden GC-Anlage ist die Trennsäule. Es werden zwei Typen von Trennsäulen angewendet. Die klassischen Trennsäulen sind gepackte Glassäulen. Diese haben meist einen inneren Durchmesser von 2 bis 3 mm und sind 0,5 bis 10 m lang. Die Säulen werden je nach Anwendung mit verschiedenen feinkörnigen Adsorptions- oder Trägermaterialien gefüllt. Für viele analytische Anwendungen werden dickflüssige Silicone als stationäre Phase auf das inerte Trägermaterial aufgebracht (Kaltenböck 2008). Diese gepackten Säulen sind zwar leicht herzustellen und es gibt für fast jede Anforderung spezielle Säulen, doch wurden sie wegen ihrer, im Vergleich zu den Kapillarsäulen geringe Trennleistung immer mehr von diesen verdrängt (Cammann 2001).

Die Kapillarsäulen haben einen Innendurchmesser von 0,1 bis 1 mm und sind 30 bis 300 m lang. Sie sind aus sehr dünnem und dadurch flexiblen Quarzglas gefertigt, welches zum Schutz von äußerer Einwirkung mit einem auf Polyimid basierendem Polymerfilm übersogen werden. Bei diesen Säulen wird die stationäre Phase als dünne Schicht auf die Kapillarinnenwand aufgetragen. Es gibt auch hier unterschiedliche Typen (Kaltenböck 2008):

- WCOT (wall coated open tubular) – Flüssigfilm an der Innenwand
- SCOT (support coated open tubular) – fester Träger mit Flüssigfilm
- PLOT (porous layer open tubular) – festes Adsorbens

Auch bei diesen Trennsäulen kommt es auf eine möglichst große Oberfläche zwischen Probe und Trennmittel an. Aus diesem Grund sind bei den festen Trennmitteln die Schichten porös aufgetragen (PLOT). Hier beruht der Trennmechanismus auf der Adsorption. Je ähnlicher die Analyten der Natur der Säule sind, desto länger adsorbieren sie an der stationären Phase, bis sie wieder vom Elutionsmittel (der mobilen Phase) mitgenommen werden. Bei den flüssigen stationären Phasen (WCOT und SCOT) stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den in der stationären und mobilen Phase gelösten Analyten ein. Dieses Gleichgewicht stellt sich beim durchlaufen der Trennsäule immer wieder neu ein so dass die Analyten, welche im Trennmittel löslicher sind als andere länger zurückgehalten werden und sich ihre Retentionszeit verlängert. Je länger die Trennsäule ist, desto höher ist die Auflösung der GC (Theoretische Böden). Auch durch Steuerung des Druckes und der Temperatur werden die Retentionszeiten der Analyten beeinflusst.

Bei den meisten verteilungschromatographischen Trennprozessen werden die Analyten nach ihren Polaritäten aufgetrennt. Bei überwiegend polaren Analyten wird dem entsprechend eine polare stationäre Phase verwendet. In den meisten Fällen wie auch in dieser Arbeit sind die Analyten unpolar. Daher werden unpolare stationäre Phasen verwendet. Diese sind meistens Silicone mit spezifischen Seitenketten, welche die Polarität und die Temperaturbeständigkeit beeinflussen. So werden für die in dieser Arbeit gemessenen Schadstoffe der Gruppen CKW und PAK zwei für die Gruppen angepasste stationäre Phasen verwendet. Für die PAK wird eine stationäre Phase aus Poly(5%-phenyl-95%methyloxan) (VF-5MS) verwendet, welche etwas unpolarer als die Phase für die CKW ist. Da die CKW teilweise etwas polarer sind, wird eine etwas polarere Polycarboransiloxan (HT8) Phase verwendet, welche durch die Carboran-Sphären temperaturbeständiger ist und somit für die höheren Temperaturen bei der CKW-Trennung ausgelegt ist (Cammann 2001). So ist jedes Phasenmaterial nur für bestimmte Temperaturbereiche geeignet. Wird dieser Bereich überschritten, kann es zur Zersetzung der Stationären Phase kommen, welches die Grundlinie des Chromatogrammes anhebt, das sogenannte „Säulenbluten“.

2.5.1.4 Detektor

Verlassen die Analyten mit dem Elutionsmittel die Säule, werden diese durch einen Detektor registriert. Es gibt verschiedene Detektoren, die sich den zwei Gruppen der destruktiven und nicht-destruktiven Detektoren zuordnen lassen. Der Fluoreszenzdetektor und der Wärmeleitfähigkeit Detektor (WLD) gehören z.B. zu den nicht-destruktiven Detektoren, da die Analyten den Detektor unbeschadet verlassen. Zu der destruktiven Gruppe gehört z.B. der weit verbreitete Flammenionisationsdetektor (FID) (Cammann 2001). Diese Detektoren haben gute Empfindlichkeiten doch für die Ultrapurenanalytik hat sich das MS als destruktiver Massen selektiver Detektor (MSD), durch die sehr geringe Nachweisgrenze und hohe Empfindlichkeit vieler Zielanalyten als sehr wirksam bewiesen. Außerdem können mit dem MSD zusätzliche Aussagen über die Struktur der Analyten gemacht werden, was für die Strukturaufklärung unbekannter Stoffe genutzt wird.

2.5.2 Massenspektrometer

Das Massenspektrometer trennt auf physikalische Weise Ionen nach ihrem Masse zu Ladungsverhältnis (m/z). Da die meisten entstehenden Ionen einfach geladen sind, wird auch nur von Massen gesprochen. Durch das Aufzeichnen von Massenspektren können die Proben qualitativ beschrieben werden. Mittels interner Standards kann über die Auswertung der Peakflächen der Massenspektren die Quantität der Analyten bestimmt werden. Außerdem können durch Fraktionierungen Strukturanalysen von Molekülen vorgenommen werden.

2.5.2.1 Aufbau

Das MS besteht, wie in Abbildung 7 zu sehen, grundlegend aus dem *Einlasssystem*, der *Ionisierungseinheit (Ionenquelle)*, dem *Trennsystem (Massenfilter)* und der *Detektionseinheit (Detektor und digitale Datenaufnahme)*.

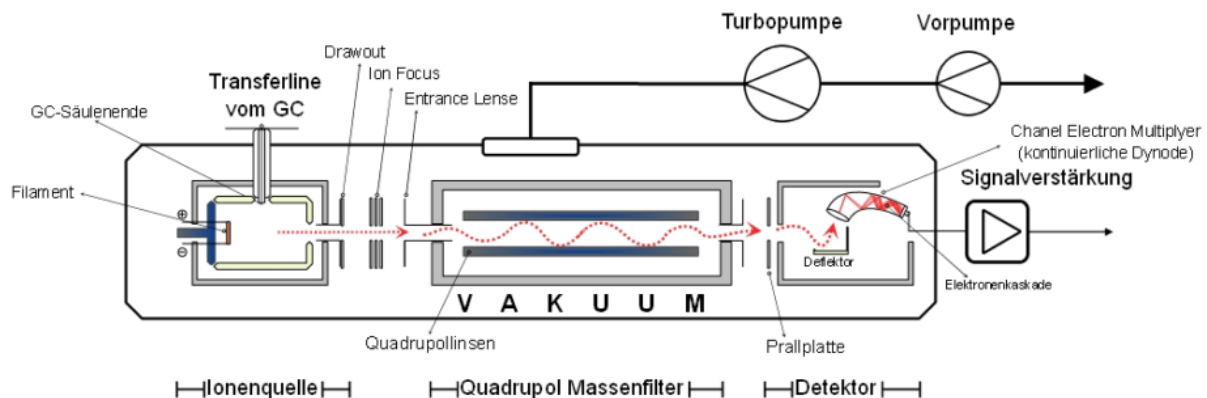


Abbildung 7: MS-Aufbau (Quelle: (Fitz 2007))

2.5.2.2 Einlass

Die Einlasseinheit hat die Aufgabe, die Probe in das Hochvakuum des MS-Systems zu schleusen ohne dass dieses zerfällt. Es werden drei verschiedene Systeme verwendet: (Cammann 2001)

- Gaseinlass: Beim diesem indirekten Probeneinlass werden Flüssigkeiten und Gase diskontinuierlich, chargenweise in ein evakuiertes Vorratsgefäß eingelassen und dann zur Ionisierungseinheit weiter gegeben. Flüssige Proben werden in dem Vorratsgefäß zuvor verdampft.
- Direkt-Einlass: Dieser direkte Probeneinlass wird für feste und schwer verdampfbare Viskose Proben angewendet. Die Proben werden mittels verschiedener Vorrichtungen z.B. heizbare Sonden, Schubstangen, Mikrotiegeln etc. über Schleusen direkt in die Ionisierungseinheit eingebracht.
- Chromatographische Einlasssysteme: Dies sind direkte Einlasssysteme welche für die Ankopplung von GC und LC angewendet werden. Der eintreffende Gasstrom wird kontinuierlich in die Ionisierungseinheit eingelassen (siehe: Kapitel 2.5.3 GC/MS-Kopplung).

2.5.2.3 Ionenquelle

Die Ionisierungseinheit bzw. Ionenquelle macht aus den durch das Einlasssystem eingelassenen neutral geladenen Analyten positiv oder negativ geladene Ionen, abhängig von der verwendeten Methode. Die Analyten müssen ionisiert werden, damit diese mittels elektrischer Felder im Massenfilter nach ihrem Masse zu Ladungsverhältnis getrennt werden können. Die Ionisierungsmethode kann entweder „hart“ oder „weich“ sein. Zu den weichen Ionisierungsmethoden gehören die Methoden, bei denen die Moleküle ionisiert werden ohne Fragmentierungen zu verursachen. Solche Methoden sind z.B. Chemische Ionisierung (CI), Elektrospray Ionisierung (ESI), Felddesorption (FD), Fast Atomic Bombardement (FAB),

Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation (MALDI). Bei vielen analytischen Aufgabenstellungen ist jedoch, neben der Ionisation eine Fragmentierung zur Strukturaufklärung oder weiterer Differenzierung der Analyten erwünscht. Dies wird dadurch erreicht, dass über die nötige Ionisierungsenergie hinaus ein Energieüberschuss zugeführt wird, welcher die Moleküle zum Schwingen anregt, wobei diese zerbrechen können. Zu diesen harten Ionisierungsmethoden wird auch die Elektronenstoßionisation gezählt, da bei dieser meistens ein Energieüberschuss gewählt wird (Cammann 2001).

Die Elektronen werden von einer Glühkathode ausgesendet und zu einer Anode mit 70 eV hin beschleunigt. In diesen Elektronenstrom werden die Analyten geleitet. Diese nehmen die Energie der Elektronen auf und es kommt u.a. zur gewünschten Abspaltung eines oder seltener mehrerer Elektronen aus der äußeren Schale (z.B. $M \rightarrow M^+ + e^-$; $M \rightarrow M^{2+} + 2 e^-$). Diese geladenen Ionen werden senkrecht zum Elektronenstrom von dem Potential zwischen einer Kathode der Stoßblende und mehreren Anoden den Extraktionsblenden beschleunigt und verlassen die Ionenquelle in Richtung des Massentrennsystems.

2.5.2.4 Massenanalysator (Trennsystem)

Quadrupol

Der Quadrupol ist ein Massentrennsystem nach dem Prinzip der Aussortierung. Es besteht aus vier konzentrisch parallel zueinander angeordneten Stabelektroden. Mit diesen wird ein modulierbares elektrisches Feld erzeugt. Dieses Feld ist so angelegt, dass nur Ionen mit einem bestimmten m/z -Verhältnis zurzeit durchgelassen werden. Die entsprechenden Ionen fliegen auf stabilen Bahnen durch den Quadrupol, wobei die übrigen auf ihren instabilen Bahnen mit den Elektrodenstäben kollidieren und entladen werden. Bei dem Gerät, welches in dieser Arbeit verwendet wurde sind drei Quadrupole hintereinander angeordnet. Bei diesem so genannten „Tripelquad“, besteht die Möglichkeit im MS/MS-Modus zu analysieren. Bei diesem Verfahren ist der erste Quadrupol ein Vorfilter, der nur bestimmte Massen durchlässt. In den zweiten Quadrupol kann ein Kollisionsgas (meist Argon) eingeleitet werden, durch welches es zu Fraktionierung der Analyten kommt. Diese Fraktionierungen sind für jeden Analyten markant. Im dritten Quadrupol wird dann die feine Aussortierung vorgenommen und die Analyten schließlich vom Detektor aufgenommen. Mit diesem Verfahren sind eine höhere Auflösung und Empfindlichkeit möglich, sowie eine präzisere Identifizierung von Analyten (Cammann 2001).

Ion-Trap

Bei der Ion-Trap werden die ionisierten Analyten durch elektrische/elektromagnetische Felder auf stabilen Bahnen in der Ion-Trap gehalten. Durch eine gezielte Veränderung des Feldes können bestimmte Analyten mit bestimmtem m/z -Verhältnis von ihren stabilen Bahnen abgebracht und dem Detektor zugeführt werden. Dies hat gegenüber dem Quadrupol den Vorteil, dass keine Analyten durch Aussortierung verloren gehen. Auch ist es möglich Analyten über längere Zeiträume in der Trap zu halten (Stunden bis sogar Tage) und somit auch Analyten anzureichern, welches eine Steigerung der Empfindlichkeit bewirkt (Cammann 2001).

2.5.2.5 Detektor

Der Detektor wandelt den Ionenstrom in ein elektrisches Signal um. Zur Verstärkung der Signale werden die meisten Techniken zur Elektronenvervielfältigung eingesetzt. Die weitverbreitetste Technik ist der Kanalelektronenvervielfacher (Channel Electron Multiplier, CEM) (Cammann 2001), wie auch in den GC-MS Geräten dieser Arbeit verwendet. Der CEM besteht aus einem gebogenen sich verjüngenden Röhrchen aus Glas oder Keramik. Die innere Oberfläche ist leitend beschichtet und es ist eine Hochspannung von 3 bis 10 kV angelegt. Treffen nun Ionen auf diese Oberfläche gibt diese Elektronen ab, welche wiederum mit der Oberfläche kollidieren und weiter Elektronen abgeben werden (Sekundär-Emission). Es entsteht eine Elektronenlawine die sich kaskadenartig verstärkt. Am Ende dieser kontinuierlichen Dynode treffen die vervielfältigten Elektronen auf eine geerdete Kollektorelektrode. Der so verstärkte Strom wird so von der Elektronik registriert.

2.5.3 GC/MS-Kopplung

Schon einzeln betrachtet stellen die GC-Technik und die MS-Technik sehr leistungsfähige Analyseverfahren dar. Diese Leistungsfähigkeit lässt sich noch weiter steigern wenn diese Techniken mit einander kombiniert werden. Das GC wird zur chromatographische Auftrennung der Analyten genutzt und als hoch empfindlicher Detektor wird das MS verwendet. Somit wird die Information die über die Analyten erhalten werden kann mehrdimensional. Es stehen Informationen über die Retentionszeit zu Verfügung und zusätzlich kann über die Massenspektren Informationen über die Struktur erhoben werden. Dies führt dazu, dass Analyten präziser bestimmt werden können und die Empfindlichkeit deutlich gesteigert wird (Cammann 2001).

Die Kopplung der beiden Geräte findet am Säulenende der GC über ein beheiztes Interface statt, welches die Analyten *online* direkt in die Ionenquelle des MS leitet. Die direkte Kopplung ist bei Kapillarsäulen gut möglich, da die Massenströme im Bereiche der MS-Kapazitäten liegen.

3 Untersuchungsgebiete, Probenahme und Probenbehandlung

3.1 Untersuchungsgebiet

Das Probennahmegebiet ist die Ausschließliche Wirtschaftszone in der Deutschen Bucht. Die 45 Probenahmestellen sind in 9 Probenahmefelder mit 5 Nautischen Meilen Kantlänge eingeteilt. Die Felder wurden dabei so gewählt, dass diese auf möglichst gleichmäßig beschaffenen und für größere Areale der Nordsee repräsentativen Sedimentprovinzen liegen.

Die Abbildung 8 zeigt in welchen Bereich der Sedimentbeschaffenheit die Probenahmefelder nach der FOLK-Klassifizierung² liegen. Es zeigt sich, dass versucht wurde einen großen Bereich der in diesem Gebiet vorkommenden Sedimenttypen abzudecken. Dies führt zu überwiegend sandigen Probenahmefeldern.

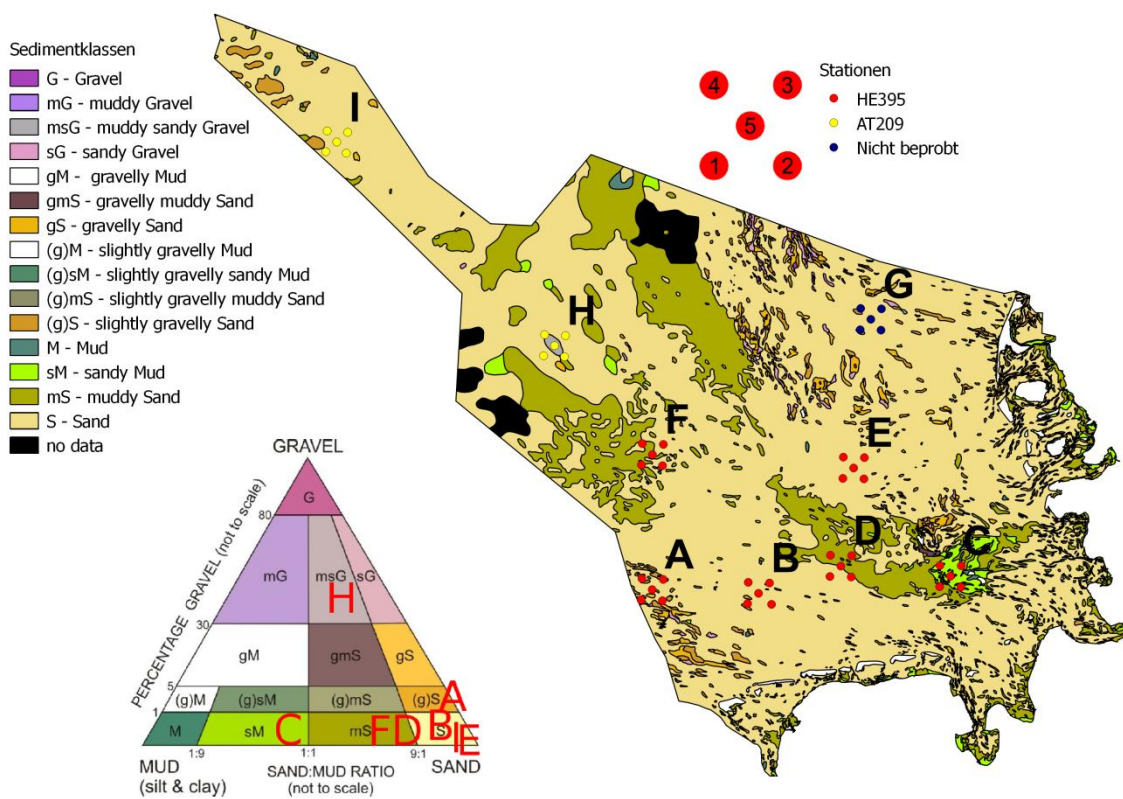


Abbildung 8: Sedimentverteilung nach FOLK

Die folgende Beschreibung der Probenahmefelder stützt sich auf die Sedimentverteilungskarte nach FOLK (Abbildung 8).

² Die von FOLK (1954, 1974) entwickelte Klassifizierung basiert auf der prozentualen Verteilung der drei zusammengefassten Korngrößenfraktionen Kies & Steine, Sand sowie Schluff & Ton, die in einem Dreiecksdiagramm (Abbildung 8) in 15 Klassen unterteilt sind. Diese Klassen sind im Anhang 1 aufgeschlüsselt (GPDN 2012).

- Feld A

Das Feld A liegt im südwestlichen Bereich der AWZ nördlich des Borkumriffgrunds. Der Meeresboden besteht überwiegend aus Sand (63 - 2000 µm) der flächenweise geringe Mengen Kies (> 2 mm) aufweist (1 - 5 %). Durch das Ausbleiben von Schluff in diesem Gebiet ist ein sehr geringer TOC-Gehalt zu erwarten.

- Feld B

Das Feld B liegt im mittleren südwestlichen Bereich der AWZ zwischen dem Borkumriffgrund und dem Helgoland-Grund. Der Meeresboden besteht überwiegend aus Sand (63 - 2000 µm) mit viel Muschelbruch. Der erwartete TOC-Gehalt wird dadurch niedrig sein.

- Feld C

Das Feld C liegt im südöstlichen küstennahen Bereich der AWZ vor der Elbmündung in der Helgoländer Bucht. Das Gebiet ist sehr schlickreich welches einen sehr hohen TOC-Gehalt zulässt. Da dieses Gebiet ein ehemaliges Klärschlammverklappungsgebiet ist, werden die Schadstoffbelastungen besonders hoch geschätzt. Das Feld liegt nahe bei der Messstation „KS11“ im Routine Monitoringprogramm des BSH, welches als Vergleich dient.

- Feld D

Das Feld D liegt westlich von Helgoland auf dem Helgoland-Grund. Der Meeresboden besteht in der südwestlichen Hälfte nur aus Sand (63 - 2000 µm), während er in der nordöstlichen Hälfte einen mittleren Schluff und Ton (< 63 µm) Anteil aufweist. Für die Stationen D1 und D2 wird daher ein geringerer TOC-Gehalt erwartet, als für die Stationen D3 bis D5.

- Feld E

Das Feld E liegt im Zentrum der AWZ nordsüdlich von Helgoland auf dem Helgoland-Riff. Dieses Gebiet ist ausschließlich sandig (63 – 2000 µm).

- Feld F

Das Feld F liegt im mittleren nordwestlichen Bereich der AWZ. Das Gebiet ist sandig (63 - 2000 µm) mit größeren Flächen die mittlere Anteile Schluff und Ton (< 63 µm) enthalten. Durch dieses Feld verlaufen Pipelines und es liegt sehr dicht an einem Gebiet in dem sich drei große Schifffahrtsrouten kreuzen. Es werden dadurch erhöhte PAK-Werte erwartet.

- Feld G

Aus zeitlichen Gründen konnte dieses Feld im Rahmen der Forschungsreisen nicht beprobt werden.

- Feld H

Das Feld H liegt im nordwestlichen Bereich der AWZ auf einer Sedimentprovinz die im Gegensatz zu dem überwiegend sandigem Umfeld einen höheren Anteil an Kies (> 2 mm) (30 – 80 %) aufweist und schluffig ist. Durch dieses Gebiet verlaufen dieselben Pipelines, die ebenfalls durch das Feld F verlaufen.

- Feld I

Das Feld I liegt im nördlichen Ausläufer der AWZ. Das Gebiet ist ausschließlich sandig (63 - 2000 µm).

3.2 Probenahme

Die Probenahmen erfolgten auf zwei Feldkampanien im Jahr 2013. Der Hauptteil der Proben (Feld A - F) wurden auf der Fahrt HE395 mit dem Forschungsschiff Heincke im April 2013 genommen. Die Felder G, H, und I konnten durch schlechte Wetterverhältnisse und daraus resultierenden Zeitmangel nicht angefahren werden. Die Felder H bis I wurden daher von dem BSH auf der Monitoringfahrt AT209 mit dem Forschungsschiff Atair im Mai 2013 nachgeholt. Das Feld G konnte aus Zeitgründen auch auf dieser Fahrt nicht angefahren werden (siehe: Abbildung 8 und Anhang 2). Die Proben wurden mittels eines Reineck-Kastengreifers (Abbildung 9) gehoben. Dieser Greifer besteht aus einem viereckigen Kasten (30 x 30 cm), welcher beim Herablassen auf den Meeresboden in das Sediment sticht. Zur Analyse wird in dieser Arbeit nur das Oberflächensediment (2 cm) benötigt, welches Aussagen über die aktuelle Belastungssituation ermöglicht. Um den Projektpartnern eine identische Probe zur Verfügung zu stellen, wurden aus bis zu 15 Kastengreiferproben, eine Mischprobe gewonnen. Die obersten 2 cm des Sediments wurden in ausgeheizte und zuvor mit Aceton und n-Hexan gespülten Aluminiumschalen gegeben. Bis zur Analyse wurden die Proben in einem Kühlraum bei ca. -20 °C gelagert.



Abbildung 9: Reineck-Kastengreifer

4 Material und Methoden CKW und PAK Messung

Die quantitative Bestimmung der Schadstoffgehalte von chlorierten Kohlenwasserstoffen (CKW) und Polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in den marinen Sedimentproben erfolgte Gaschromatographisch/Massenspektrometrische (GC/MS). Damit die Zielanalyten der GC/MS-Methode zugänglich gemacht werden können, müssen sie aus dem Meeresbodensediment zunächst extrahiert werden. Dieses Extrakt kann jedoch nicht direkt zur Messung genutzt werden, denn bei jeder Extraktion von Umweltproben werden immer organische Matrixbestandteile koextrahiert und ihre Konzentration ist meistens sehr viel höher als die der Zielanalyten. Die Matrixbestandteile sind z.B. Chlorophyll, Fette, Gelb- und Huminstoffe und deren Zersetzungsprodukte. Das GC/MS-System reagiert empfindlich auf unerwünschte Substanzen, z.B. würden diese Begleitstoffe vor allem den Injektor, doch auch die gesamte chromatographische Anlage, stark verschmutzen. Ebenso würden diese hochkonzentrierten Matrixbestandteile die stationäre Phase der Trennsäule überladen und damit die Trennleistung erheblich reduzieren und Störsignale verursachen. Nach demselben Prinzip können Hintergrundbelastungen von anderen Schadstoffen die Zielanalyten bei der Messung überlagern. Daher ist eine möglichst vollständige Aufreinigung des Extraktes notwendig, um solche Interferenzen gering zu halten. Eine Übersicht der Prozedur von der Probenahme bis zur Messung ist in den folgenden Abschnitten beschrieben und in Abbildung 10 aufgezeigt. Die Beschreibung der Bearbeitungsschritte basiert auf der Arbeitsvorschrift des BSH (Arbeitsvorschrift BSH 2014).

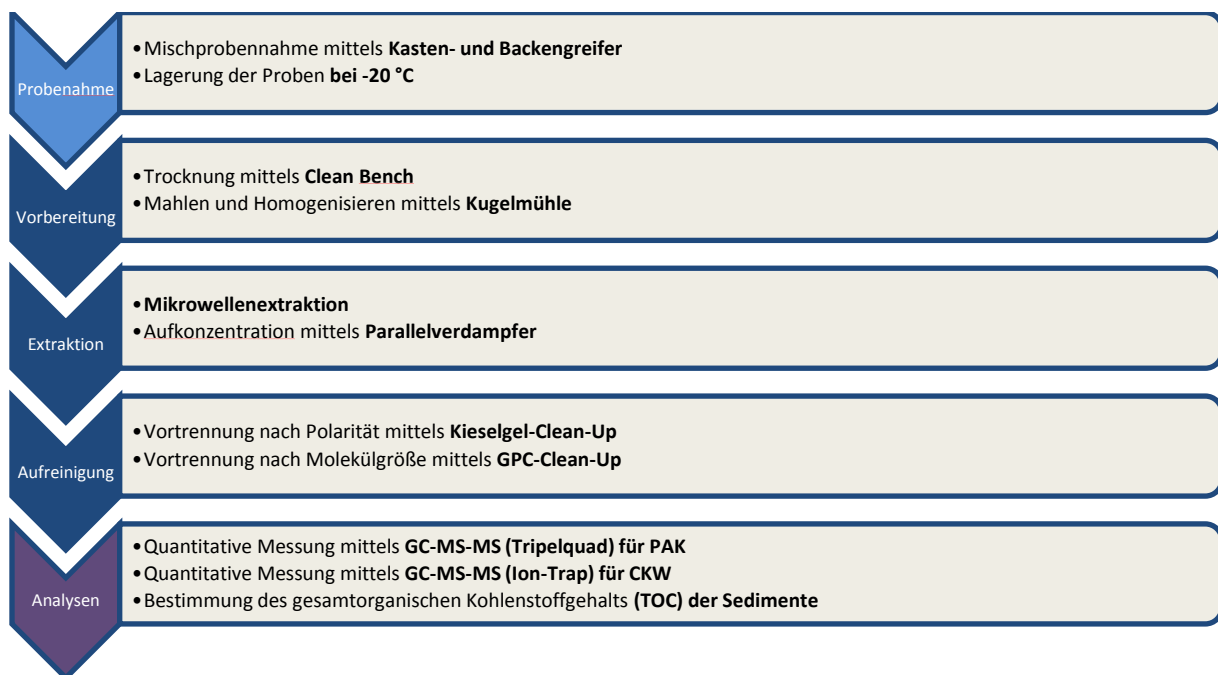


Abbildung 10: Probenaufarbeitungsschema

4.1 Probenvorbereitung

4.1.1 Trocknen

Die tiefgefrorenen Proben werden zu Beginn der Aufarbeitung bei Zimmertemperatur aufgetaut. Zum Trocknen werden die Proben 72 Stunden einem gefilterten Luftstrom ausgesetzt. Dieses Verfahren hat sich durch seinen geringen Arbeitsaufwand und geringe Kontamination bewährt. Im Gegensatz dazu wird für polare und anorganische Analyten das Gefriertrocknen oft verwendet, doch besteht bei dieser Technik die Gefahr der Kontamination mit aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe aus dem Pumpenöl der

Unterdruckpumpe (Sternzenbach 1997). Die untersuchten Sedimentproben wiesen einen Porenwassergehalt zwischen 10 % und 42 % und nach der Trocknung eine Restfeuchte von 0,0 % bis 2,5 % auf.

Diese Restfeuchte wurde mittels einer thermogravimetrischen Methode bestimmt, um diese für die Normierung auf die Trockenmasse mit einzuberechnen.

4.1.2 Zermahlen

Die getrockneten Sedimente werden in einer Kugelmühle gemahlen, um die Sedimentproben kontaminationsarm und ohne Hitzeeinwirkung zu homogenisieren und die Oberfläche für die Mikrowellenextraktion zu vergrößern. Die Becher und Kugeln der Mühle bestehen aus sehr abriebfestem Achat, welches eine Verfälschung der Trockenmasse durch Abrieb verhindern soll.

4.2 Extraktion und Aufreinigung

4.2.1 Mikrowellenextraktion

Bei der Mikrowellenextraktion werden die Analyten mit einem Lösungsmittelgemisch Aceton: n-Hexan 1:1 unter erhöhtem Druck und Temperatur herausgelöst. Bei diesem Verfahren werden die Proben besonders gleichmäßig erwärmt und somit die Varianz der Extraktionsbedingungen sehr gering gehalten. Ein interner Standard wird vor der Extraktion hinzugegeben um Aufarbeitungsverluste bestimmen zu können. Ebenso wird etwas aktiviertes Kupferpulver hinzugegeben, um störenden Schwefel zu binden.

Nach der Mikrowellenextraktion wird das gewonnene Extrakt vom Sediment abzentrifugiert und mittels eines Parallelverdampfers auf 1 mL Probenvolumen aufkonzentriert.

4.2.2 Kieselgel-Clean-Up

Als nächstes folgt der Kieselgel-Clean-Up, um die unpolaren Zielanalyten von den polaren Substanzen abzutrennen. Die unpolaren Analyten werden mit n-Hexan und Dichlormethan eluiert, wobei die polaren Substanzen auf der Kieselgelsäule verbleiben. Anschließend wird die Lösung eingeeengt und das Dichlormethan aus der Lösung entfernt, damit es bei dem letzten Aufreinigungsschritt in den Hochdruck Gelphasen Chromatographen (HPGPC) injiziert werden kann.

4.2.3 GPC-Clean-Up

Der letzte Aufreinigungsschritt erfolgt mittels Gelpermeationschromatographie (GPC). Die GPC trennt die Probe nach der Molekülgröße räumlich auf indem das Extrakt mit Tetrahydrofuran (THF) als Trägermittel unter hohem Druck durch eine Gelphasensäule gepumpt wird. Die großen Moleküle passieren die Säule schneller, da sie nicht in die Poren der Säulenphase eindringen. Die kleineren Moleküle bewegen sich weiträumiger in der Säule und passieren diese dadurch langsamer. Durch einen an die GPC gekoppelten Fraktionssammler wird das gewünschte Größenspektrum der Zielanalyten aufgefangen. Mittels eines Fluoreszenzdetektors und eines Fluoranthensstandards wird das Retentionsverhalten der Analyten durch die GPC-Trennsäule überwacht.

4.3 Konzentrationsbestimmung mittels GC-MS

Für die quantitative Bestimmung der Zielanalyten wurden zwei unterschiedliche GC/MS-Systeme wegen der analytischen Anforderungen der verschiedenen Stoffgruppen verwendet. Die GC-Einheit ist bei beiden Systemen ein Gaschromatograph CP3800 von Varian mit unterschiedlicher Trennsäule. Die MS-Einheiten sind:

- Massenspektrometer Saturn 2000 von Varian; MS-MS (**Ion-Trap**) für: Chlorierte Kohlenwasserstoffe (Polychlorierte Biphenyle PCB, Hexachlorbenzol HCB, Hexachlorcyclohexane HCH, DDT-Gruppe, Oktachlorstyrol)
- Massenspektrometer 1200 von Varian; MS-MS (**Tripel Quad**) für: Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe PAK (Auswahl der 16 EPA-PAK)

CKW GC

Als Trennsäule wurde eine HT 8 mit 0,22 mm ID, 25 m Länge und 0,22 µm Filmdicke (SGE Analytical Science, Milton Keynes, UK) verwendet, der eine unbelegte, desaktivierte Vorsäule von 2-5 m Länge mit 0,53 mm ID (Agilent, Waldbronn, Deutschland) vorgeschaltet wurde. Das Trägergas war Helium 5.0 (Linde, Hamburg, Germany), die Flussrate betrug 1.3 mL/min.

(Prüfanweisung BSH 2012b)

PAK GC

Als Trennsäule wurde eine Varian Factor Four Capillary Column VF-5ms mit 30 m Länge, 0,25 mm ID und 0,25 µm Filmdicke (Varian Associates, Sunnyvale, USA) verwendet. Das Trägergas war Helium 5.0 (Linde, Hamburg, Germany), die Flussrate betrug 1 mL/min.

(Prüfanweisung BSH 2012a)

5 Qualitätssicherung

Die Sedimentproben wurden im Labor des BSH Hamburg parallel zu den BSH Monitoring-Proben mit denselben Methoden aufgearbeitet und analysiert. Somit unterlag die Bearbeitung allen Qualitätsansprüchen, welche an ein akkreditiertes Labor gestellt werden. Die wichtigsten zur Qualitätskontrolle erfassten Werte (Nachweisgrenze, Bestimmungsgrenze, Standardabweichung) sind in der nachfolgenden Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 4: Parameter der Qualitätssicherung aus dem Monitoringprogramm des BSH gültig seit 2011

Kürzel	Name	Gruppe	Einheit	N-Grenze	B-Grenze	SD [%]
FEUCHTE	Feuchte	PHYS	%	1	3	1
TOC	TOC	SUM	g/kg	0,258	1,325	8,7
F20	Siebfraktion <20µm	PHYS	%		0,1	
F63	Siebfraktion <63µm	PHYS	%		0,1	
F200	Siebfraktion <200µm	PHYS	%		0,1	
F2000	Siebfraktion <2000µm	PHYS	%		0,1	
HCHA	alpha-HCH	CKW	ng/g	0,011	0,026	33,5
HCHB	beta-hch	CKW	ng/g	0,005	0,013	45,6
HCHG	gamma-HCH	CKW	ng/g	0,004	0,01	41,1
HCB	Hexachlorbenzol	CKW	ng/g	0,002	0,006	5,2
CB28	PCB 28	CKW	ng/g	0,004	0,01	3,2
CB52	PCB 52	CKW	ng/g	0,001	0,002	4
CB101	PCB101	CKW	ng/g	0,005	0,011	4,4
CB118	PCB 118	CKW	ng/g	0,003	0,007	2,9
CB153	PCB 153	CKW	ng/g	0,006	0,014	3,2
CB138	PCB 138	CKW	ng/g	0,002	0,005	4,1
CB180	PCB 180	CKW	ng/g	0,005	0,013	5,2
DDEPP	p,p'-DDE	CKW	ng/g	0,002	0,005	6,8
DDPP	p,p'-DDD	CKW	ng/g	0,007	0,017	9,8
DDTPP	p,p'-DDT	CKW	ng/g	0,008	0,019	15,6
NAPH	Naphthalin	ARO	ng/g	0,26	0,5	34
ACY	Acenaphthylen	ARO	ng/g	0,17	0,45	36
ACE	Acenaphthen	ARO	ng/g	0,21	0,56	17,7
FL	Fluoren	ARO	ng/g	0,18	0,47	11,9
PHEN	Phenanthren	ARO	ng/g	0,1	0,28	7,3
ANT	Anthracen	ARO	ng/g	0,12	0,33	25
FLU	Fluoranthren	ARO	ng/g	0,11	0,3	4,8
PYR	Pyren	ARO	ng/g	0,21	0,55	5,5
BAA	Benz-a-Anthracen	ARO	ng/g	0,31	0,79	10,9
CHRTR	Crysen+Triphenylen	ARO	ng/g	0,08	0,2	3,1
BBF	Benz-b-Fluoranthren	ARO	ng/g	0,31	0,8	1,4
BAP	Benz-a-Pyren	ARO	ng/g	0,35	0,91	20,4
DBAHA	Dibenz-ah-Anthracen	ARO	ng/g	0,29	0,75	1,6
I123P	Indeno-123-cd-Pyren	ARO	ng/g	0,33	0,86	3,3
BGHIP	Benz-ghi-Perylen	ARO	ng/g	0,05	0,15	1,9

Die Bestimmungsgrenze liegt meistens beim Dreifachen der ermittelten Nachweisgrenze. Die Messwerte welche unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen, können mit keiner hinreichenden Präzision angegeben werden.

Besonders häufig liegen die Messwerte der TOC und CKW Messungen unterhalb der Bestimmungsgrenze worauf in der Diskussion der Ergebnisse eingegangen wird.

6 Ergebnisse und Diskussion der Schadstoffmessung

Im Folgenden wird die räumliche Verteilung der gemessenen organischen Schadstoffe dargestellt und diskutiert. Die Konzentration der Schadstoffe wird sehr stark von den Eigenschaften des Sedimentes beeinflusst. Lipophile, organische Schadstoffe binden bevorzugt an den organischen Anteil des Sedimentes. Dieser organische Anteil wird durch den TOC-Gehalt (Total Organic Carbon) beschrieben. Ein höherer TOC-Gehalt stellt eine größere Kapazität des Sedimentes für diese Schadstoffe dar und kann somit die Anreicherung der Schadstoffe im Sediment beeinflussen. Dieser Effekt macht sich besonders bei Gebieten ohne lokale Schadstoffquelle bemerkbar. Daher werden die Schadstoffkonzentrationen im Folgenden zum einen auf die Trockenmasse des Sedimentes und zum anderen auf den TOC-Gehalt normiert. Dies soll den Einfluss der Sedimentbeschaffenheit relativieren. Neben dem TOC wird zudem der Zusammenhang zwischen Korngröße und Schadstoffgehalt mittels der Bestimmung der jeweiligen Korrelationskoeffizienten ermittelt. Für eine bessere Verständlichkeit der räumlichen Schadstoffverteilung wird daher zunächst auf die Verteilung des TOC-Gehaltes eingegangen.

6.1 TOC

Die Abbildung 11 zeigt wie der TOC-Gehalt des Oberflächensedimentes in der Deutschen Bucht geographisch variiert.

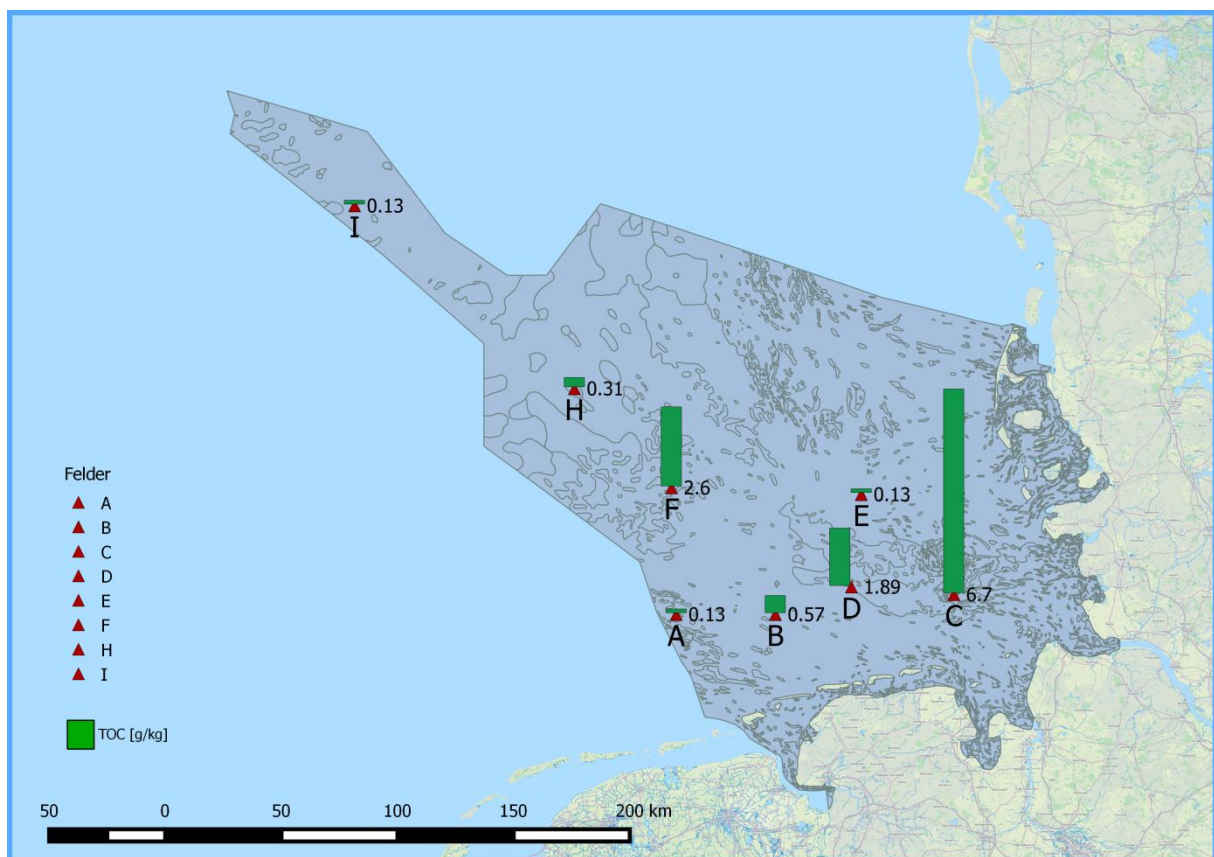


Abbildung 11: Geographische Verteilung des TOC-Gehalts im Oberflächensediment der Deutschen Bucht (Mittelwerte aus dem März 2013)

Die mittleren Werte wurden aus den jeweiligen 5 Substationen eines Messfeldes ermittelt. Bei der Berechnung des arithmetischen Mittelwertes wurden Werte unterhalb der Nachweisgrenze mit der Hälfte der Nachweisgrenze mit einberechnet. Die detaillierten TOC-Gehalte sind in Anhang 3 aufgelistet. Der maximale TOC-Gehalt von 6,7 g/kg wurde im

Sediment des Feldes C gemessen. Dieses Messfeld liegt im Helgoländer Schlickloch. Die nächsthöchsten TOC-Gehalte wurden in den Sedimenten der Felder F 2,6 g/kg und D 1,9 g/kg gemessen. Die Felder B 0,6 g/kg und H 0,3 g/kg, liegen unter der Bestimmungsgrenze von 1,3 g/kg. Die Felder A, E und I haben nur wenig Feinkornanteil und ihr TOC-Gehalt liegt unterhalb der Nachweisgrenze von 0,26 g/kg. Dies lässt nur in den Feldern C, F und D verlässliche Aussagen über die TOC-Verteilung zu. Ebenso ist eine Normierung auf den TOC-Gehalt bei den Gebieten unterhalb der Bestimmungsgrenze problematisch, da der Analytische Fehler damit vervielfacht wird. Daher wird in diesen Fällen nicht auf den TOC normiert.

Wird die Verteilung des TOC-Gehaltes mit der Korngrößenverteilung in Abbildung 8 (Sedimentverteilung nach Volk) verglichen, fällt auf, dass diese beiden Parameter in Abhängigkeit zueinander stehen. Die Auftragung der Feinkornfraktionen gegen den TOC-Gehalt bestätigt dies (Abbildung 12). Es besteht eine sehr starke Korrelation mit der < 20 µm Feinkornfraktion (Pearson $R(F20) = 0,95$) und der < 63 µm Feinkornfraktion (Pearson $R(F63) = 0,97$).

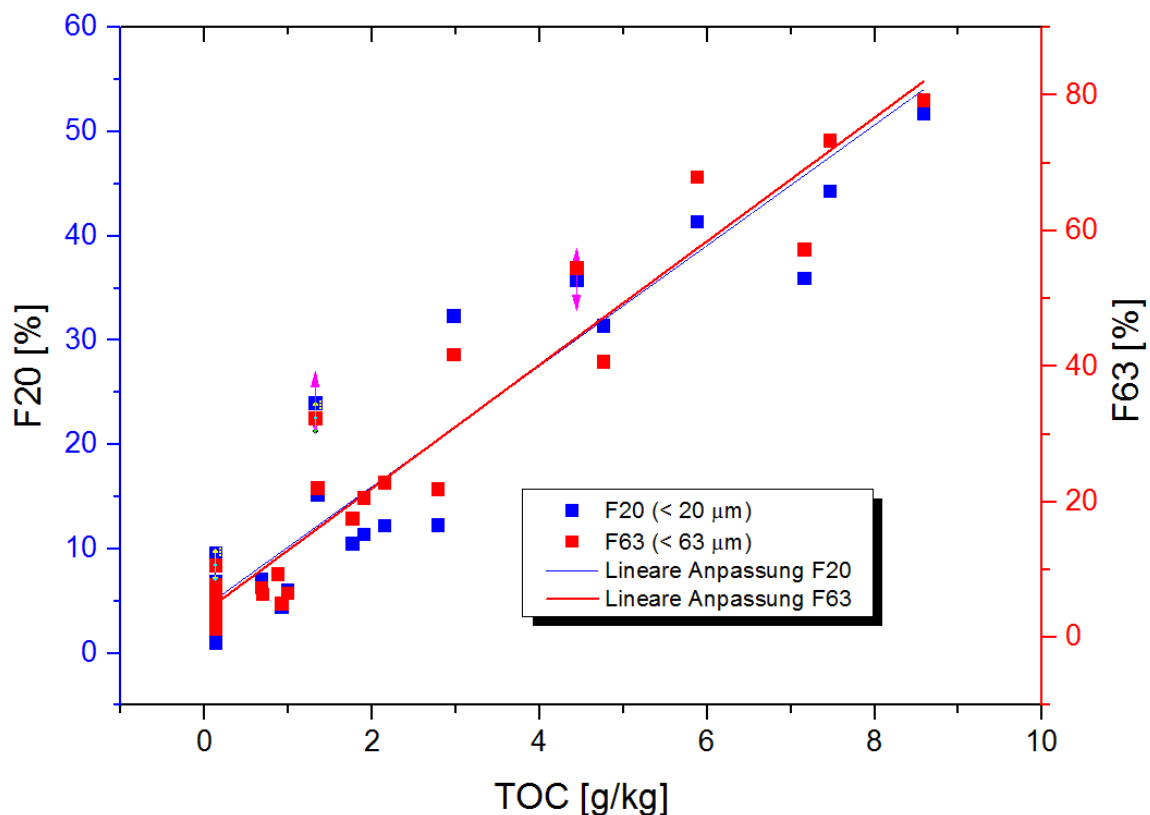
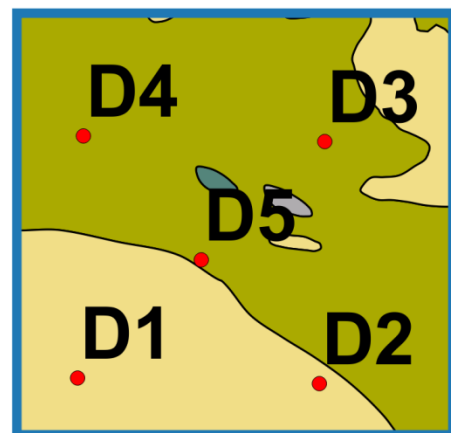
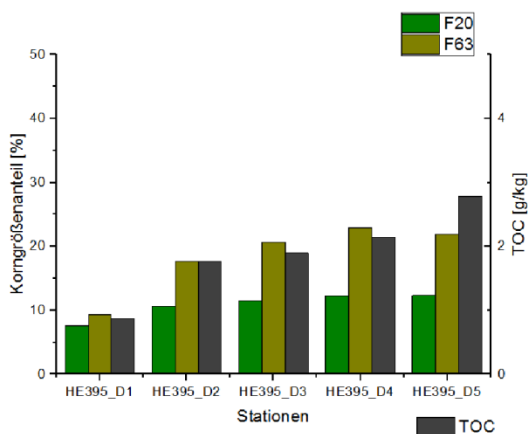
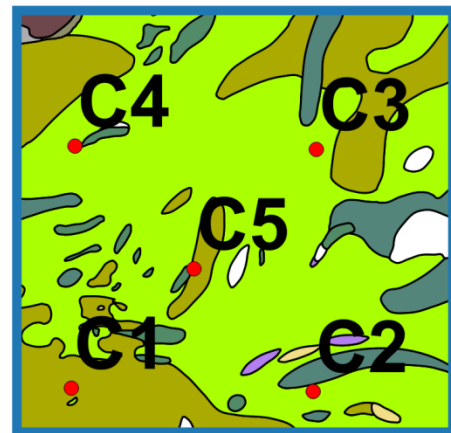
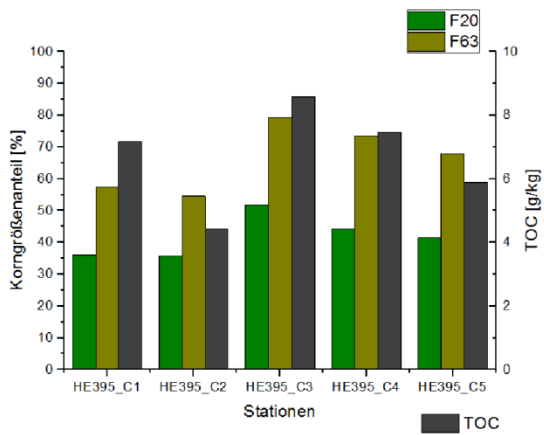
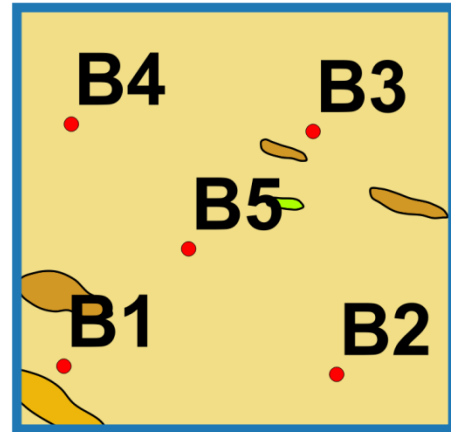
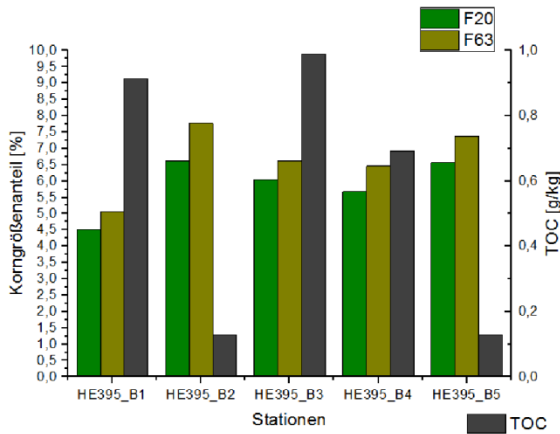
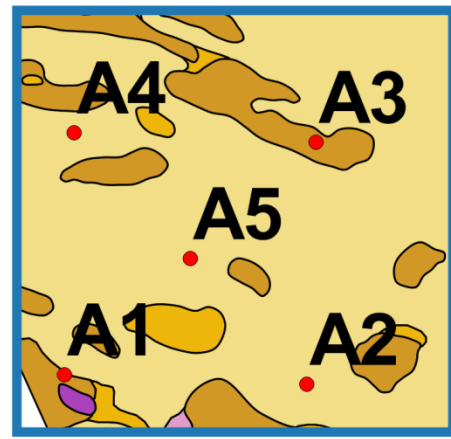
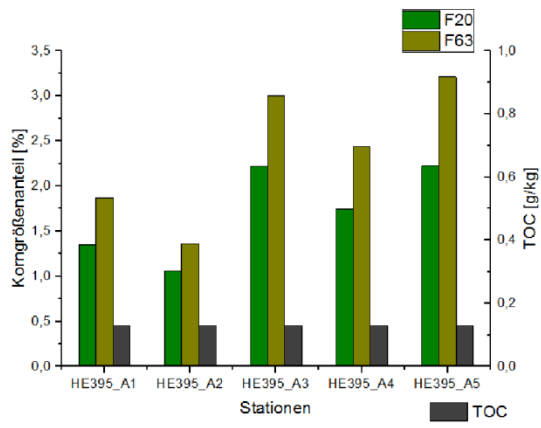


Abbildung 12: TOC vs. Feinkornfraktion; $R(F20) = 0,95$; $R(F63) = 0,97$ (Pearson)

Um die Verteilung der TOC-Gehalte innerhalb der Messfelder zu beschreiben sind in der Abbildungen 13 die TOC-Gehalte der Stationen im Vergleich zu den Korngrößenanteilen der <20 und <63 µm Feinkornfraktionen dargestellt. Neben den Diagrammen sind jeweils die entsprechenden Kartenausschnitte aus der FOLK-Sedimentverteilungskarte abgebildet.



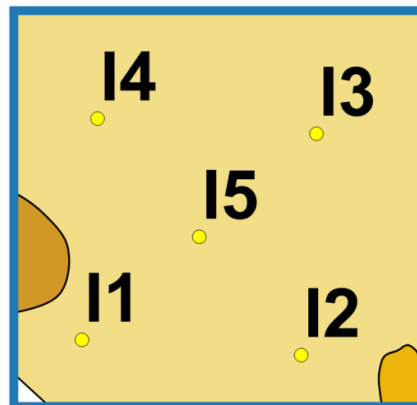
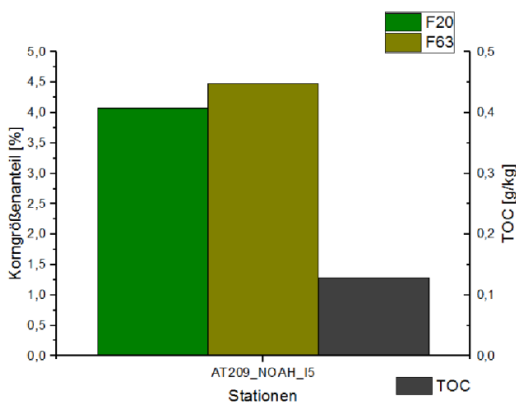
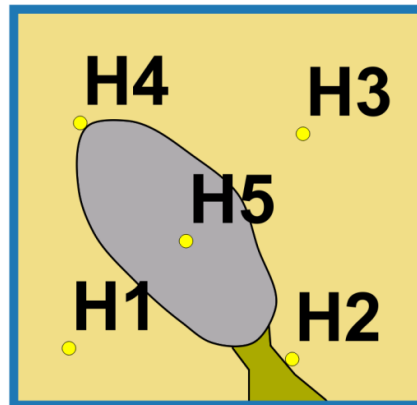
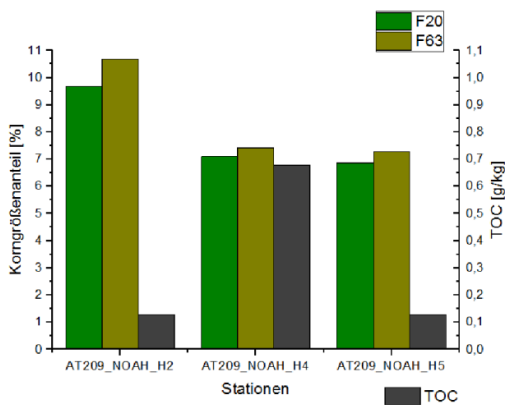
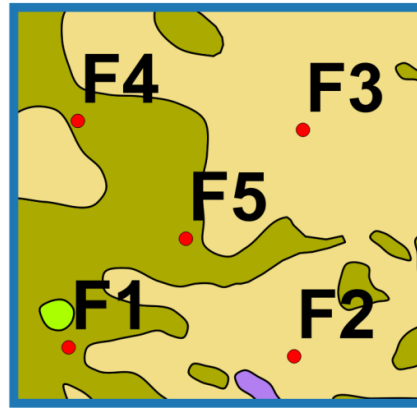
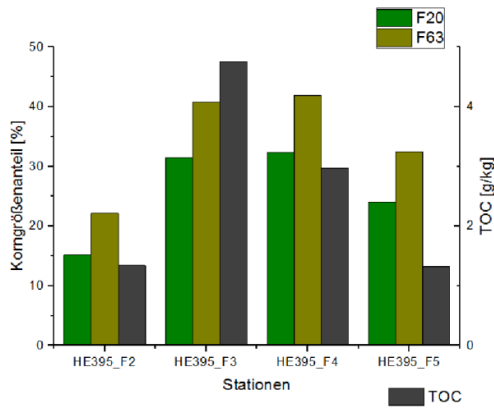
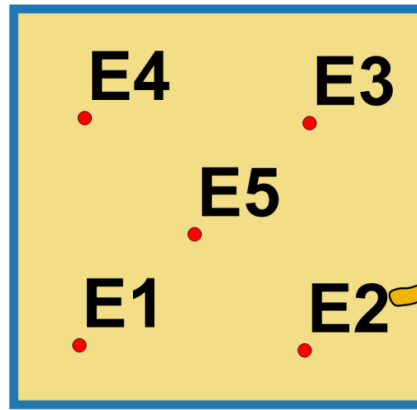
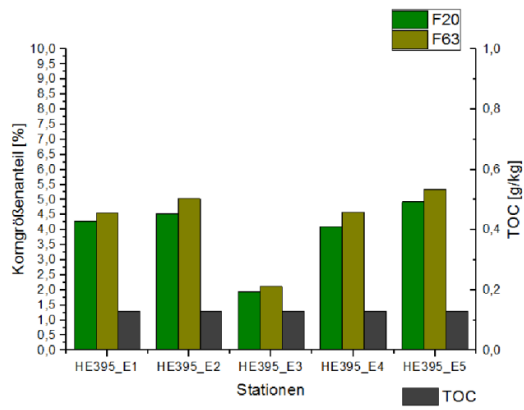


Abbildung 13: Die Räumliche Verteilung des TOC-Gehaltes innerhalb der Messfelder im Vergleich zur Verteilung des Feinkornanteiles (<20 µm und <63 µm)

Wie in Abbildung 13 zu sehen, können die Felder anhand ihrer Feinkornanteile in drei Gruppen unterteilt werden.

- Gruppe 1: A, E und I < 5 % Feinkornanteil
- Gruppe 2: B und H 5 - 10 % Feinkornanteil
- Gruppe 3: C, D und F > 10 % Feinkornanteil

An einigen Stationen der Gruppe 2 Felder wurden geringe TOC-Gehalte < 1 g/kg gemessen. Die Verteilung des TOC-Gehaltes zeigte in diesen Fällen keinen Zusammenhang mit der Verteilung des Feinkornanteils ($R \leq 0$).

In den Feldern der Gruppe 3 ist ein enges Verhältnis von TOC-Gehalt und Feinkornanteil zu beobachten. Insgesamt liegt der TOC-Gehalt prozentual bei jeder Station zwei Größenordnungen unter den Feinkornanteilen. In der Tabelle 5 ist zu sehen, dass eine sehr starke Korrelation ($0,9 \leq r \leq 1,0$) des TOC-Gehalts mit dem Feinkornanteile für die Felder C und D festgestellt wurde. Eine mäßige Korrelation ($0,40 \leq r \leq 0,69$) wurde für das Feld F festgestellt.

Tabelle 5: Korrelationskoeffizient und Signifikanz nach Spearman für TOC-Gehalt zu Feinkornfraktion („/“ = keine Korrelation; „n.b.“ = nicht bestimmt – zu wenig Werte)

Station	r (TOC-F20)	Sig. (TOC-F20)	r (TOC-F63)	Sig. (TOC-F63)
A	/	/	/	/
B	-0,667	0,219	-0,667	0,219
C	0,9	0,037	0,9	0,037
D	1	/	0,9	0,037
E	/	/	/	/
F	0,6	0,4	0,6	0,4
H	0	1	0	1
I	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Innerhalb dieser Felder variieren die Sedimentklassen, welches sich in gewissen Maßen auch bei den gemessenen Feinkornanteilen niederschlägt. In Feld D, welches in zwei Bereiche unterschiedlicher Sedimentbeschaffenheit geteilt ist, lässt sich beobachten, dass die sandige Substation D1 auch den geringsten Feinkornanteil und TOC-Gehalt aufweist. Zudem steigen die Feinkorn- und TOC-Gehalte mit zunehmender Nähe zu dem als schlickreicher angegebenen Abschnitt des Messgebietes. Dies ist jedoch das einzige Feld in dem dieser Zusammenhang gut zu beobachten ist. Allgemein ist ein enger Zusammenhang zwischen TOC-Gehalt und Feinkornanteil festzustellen. Je größer der Feinkornanteil desto größer ist auch der TOC-Gehalt. Dabei ist die Korrelation umso stärker, desto höher der Feinkornanteil im Feld ist.

6.2 Chlorkohlenwasserstoffe

6.2.1 Hexachlorcyclohexan

HCH-Isomere sind relativ polar bzw. nur schwach lipophil und lagern sich daher nur wenig im Sediment ab (Theobald in (Loewe et al. 2013)).

Die Konzentrationen der α - und β -HCH-Isomere lagen überwiegend unterhalb der Nachweisgrenzen (siehe: Tabelle 6 und 7). Nur in den Feldern C und D lagen die

Konzentrationen vereinzelt oberhalb der Bestimmungsgrenze. Der Wert für die α -HCH Konzentration an der Station D4 ist mit 0,233 $\mu\text{g}/\text{kg}$ um den Faktor 10 größer als die Werte an den umliegenden Stationen. Es liegt nahe, dass hier ein Messfehler aufgetreten ist bzw. es zu einer Kontamination kam.

Tabelle 6: Gemessene Konzentrationen der HCH-Isomere in $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockenmasse; Werte unterhalb der Nachweisgrenze mit 0 angegeben – Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze in rot markiert – Unplausible Werte in hellblau markiert

Stationen	α -HCH	β -HCH	γ -HCH
HE395_A1	0	0	0,003
HE395_A2	0	0	0
HE395_A3	0	0	0,002
HE395_A4	0	0	0
HE395_A5	0	0	0,007
HE395_B1	0	0	0
HE395_B2	0	0	0,012
HE395_B3	0	0	0
HE395_B4	0	0	0,028
HE395_B5	0	0	0
HE395_C1	0	0	0
HE395_C2	0,03	0	0,016
HE395_C3	0	0	0
HE395_C4	0	0,034	0
HE395_C5	0,03	0	0,024
HE395_D1	0	0	0
HE395_D2	0	0	0,02
HE395_D3	0	0	0,004
HE395_D4	0,233	0	0
HE395_D5	0,038	0	0
HE395_E1	0	0	0
HE395_E2	0	0	0,007
HE395_E3	0,01	0	0
HE395_E4	0	0	0,002
HE395_E5	0	0	0,01
HE395_F2	0	0	0
HE395_F3	0	0	0
HE395_F4	0	0	0,005
HE395_F5	0	0	0,038
AT209_H2	0	0	0,006
AT209_H4	0	0,004	0,003
AT209_H5	0	0,006	0,007
AT209_I	0	0	0,003

Tabelle 7: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der HCH-Isomere

HCH-Isomer	Nachweisgrenze [µg/kg]	Bestimmungsgrenze [µg/kg]
α-HCH	0,011	0,026
β-HCH	0,005	0,013
γ-HCH	0,004	0,01

Das γ-HCH konnte insgesamt öfter nachgewiesen werden. Die Konzentrationen lagen vor allem in den Feldern B und C knapp oberhalb der Bestimmungsgrenze. Durch die geringe Konzentration der HCH-Isomere nahe und unterhalb der Bestimmungsgrenzen können keine verlässlichen Aussagen über die räumliche Verteilung getätigt werden. Es ist jedoch zu sehen, dass das γ-HCH-Isomer durch seine höhere Lipophilie als die der α- und β-HCH-Isomere insgesamt im Sediment präsenter ist.

6.2.2 Lipophile CKW

Die CKW der Schadstoffklassen HCB, PCB und pp-DDT mit seinen Metaboliten haben sehr unterschiedliche chemische Wirkweisen. Sie gehören jedoch alle zu den POPs (persistent organic pollutants) und verhalten sich aufgrund ähnlichen Lipophilie, d.h. log K_{OW} -Werte von ca. 5 bis 7 in der Umwelt ähnlich. Dadurch sind sie nur wenig in der Wasserphase gelöst, sondern lagern sich bevorzugt an festen Phasen, wie Schwebstoffen und Sediment an. Im Folgenden werden diese drei Schadstoffklassen daher zunächst zusammen betrachtet.

Die Betrachtung geschieht anhand der Leitsubstanzen (HCB, pp-DDD, CB153) der drei Schadstoff-Gruppen. CB153 wurde zur Betrachtung ausgewählt, da dieses Kongener sehr gut mit den anderen 7 repräsentativen PCB Kongeneren (siehe: Kap. 2.2.2 PCB) korreliert ($R = 0,87 - 0,98$) und in den höchsten Konzentrationen vorliegt (siehe: Anhang 4). Das pp-DDT wird unter reduzierenden Bedingungen im Sediment hauptsächlich zu pp-DDD metabolisiert (siehe: Kap. 2.2.3 pp-DDT), daher wurde pp-DDD zur Betrachtung ausgewählt. Das pp-DDD lag gegenüber von pp-DDE und pp-DDT in den höchsten Konzentrationen vor (siehe: Anhang 5).

Im ersten Teil wird ein Überblick über die Verteilung der Schadstoffe in der Deutschen Bucht im Allgemeinen gegeben. Dabei werden die Schadstoffe auf die Trockenmasse und anschließend auf den TOC-Anteil normiert betrachtet, um die oben geschilderten Einflüsse des Sedimentes auf die Schadstoffkonzentration zu relativieren. Die Abhängigkeit der Schadstoffkonzentration von dem TOC-Anteil wird darauf hin durch eine detaillierte Betrachtung der Substationen eines jeweiligen Feldes geprüft und auch ein Zusammenhang mit der Feinkornfraktion untersucht.

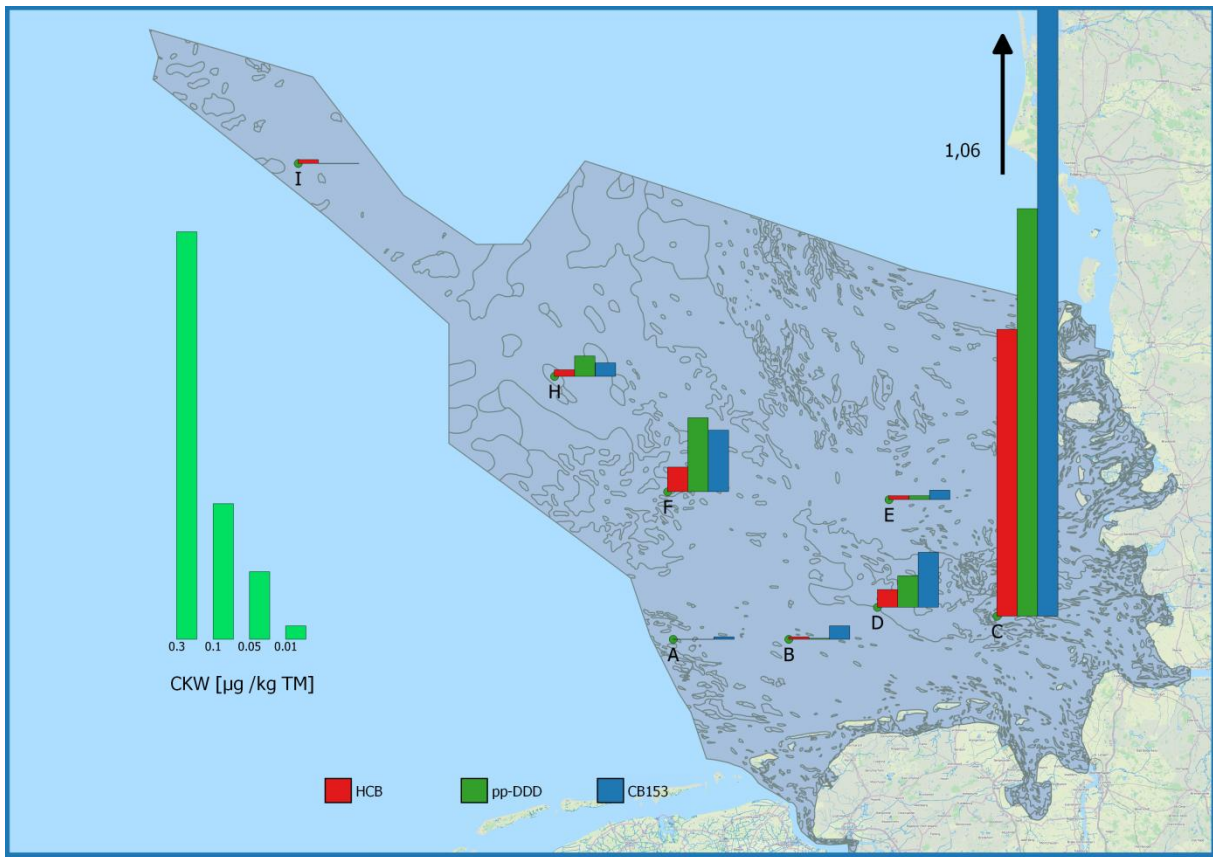


Abbildung 14: HCB-, pp-DDD-, CB153-Konzentrationen bezogen auf Trockenmasse im Oberflächensediment der Deutschen Bucht im März 2013

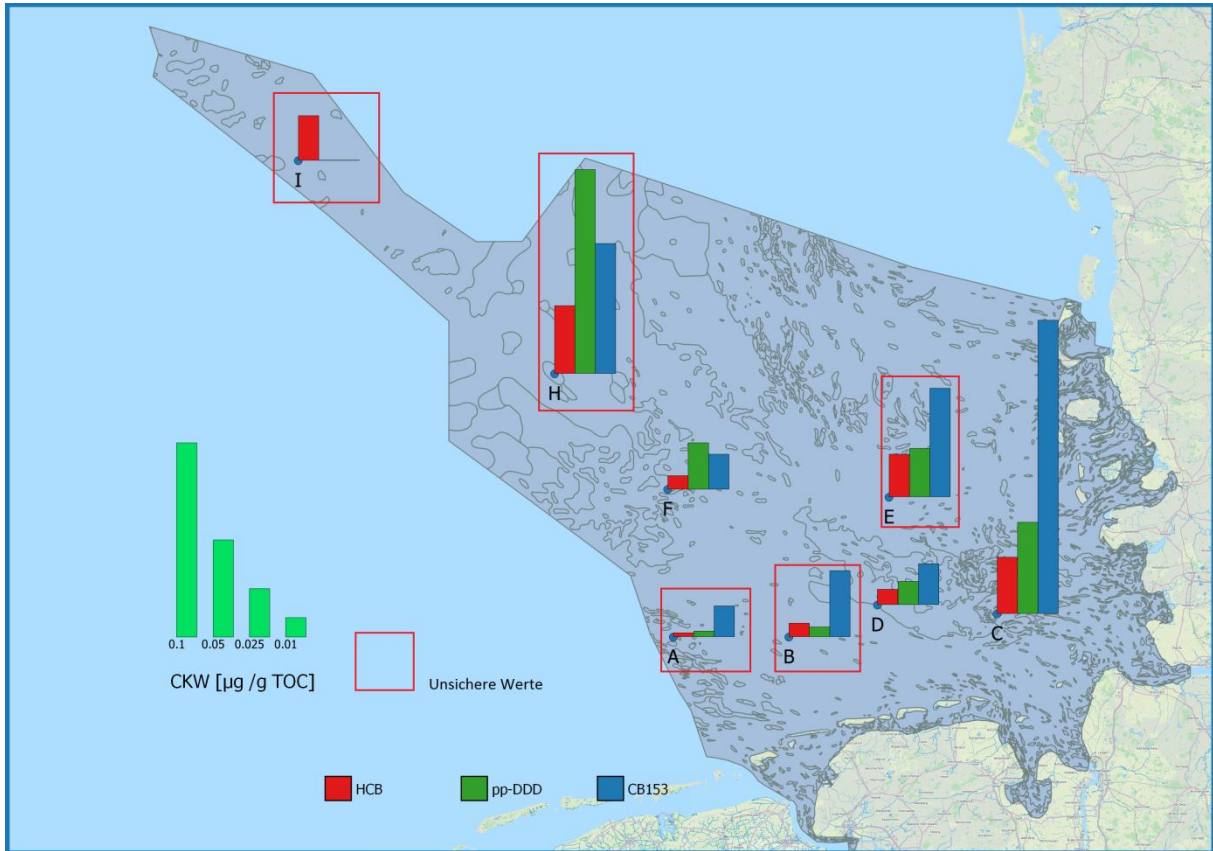


Abbildung 15: HCB-, pp-DDD-, CB153-Konzentrationen bezogen auf TOC-Gehalt im Oberflächensediment der Deutschen Bucht im März 2013

Die Abbildung 14 zeigt die auf Trockenmasse (TM) bezogenen Konzentrationsverteilung der Schadstoffe HCB, pp-DDD und CB153 in der Deutschen Bucht für den März 2013. Die Abbildung basiert auf den Messergebnissen, die in der Tabelle des Anhangs 6 zusammengefasst sind. Es ist zu sehen, dass alle drei Schadstoffgruppen die gleichen Belastungsschwerpunkte aufweisen. Diese Schwerpunkte fallen wiederum auf die Gebiete mit hohem TOC-Gehalt (Abbildung 11).

Die höchsten auf die Trockenmasse bezogenen Schadstoffwerte wurden im schlickreichen Feld C gemessen. Die Werte betragen gemittelt im März 2013 für HCB 0,21 µg/kg TM, für pp-DDD 0,29 µg/kg TM und für CB153 1,06 µg/kg TM. Wie in der Abbildung 14 zu sehen ist, liegen diese Schadstoffkonzentrationen sehr deutlich über den Konzentrationen der anderen Felder. Die nächst höchsten TM-bezogenen Konzentrationen wurden in den Feldern F und D gemessen. In diesen Feldern liegen, wie in Kap. 6.1 TOC beschrieben mittlere (D, F: < 5 g/kg) TOC-Anteile vor. Die Felder H, E, B, A und I sind sehr sandig. Diese Gebiete enthielten wie erwartet im Vergleich sehr geringe CKW-Konzentrationen die unterhalb der Bestimmungsgrenzen lagen.

Wie im Kap. 6.1 TOC beschrieben, reicht die Betrachtung der Konzentrationen normiert auf die Trockenmasse nicht aus um ein vollständiges Bild der Belastungssituation zu erhalten. Wie in der Abbildung 15 zu sehen, werden die Konzentrationsunterschiede durch die Normierung der Schadstoffkonzentration auf den TOC-Gehalt deutlich nivelliert. Das Verhältnis von Minima zu Maxima wurde von > 500 auf < 80 verringert. Es ist zu sehen, dass abgesehen vom CB153 die höchsten auf den TOC-Gehalt bezogenen Konzentrationen im Feld H liegen. Jedoch ist die Normierung in diesem Messfeld mit einer Vervielfachung des analytischen Fehlers verbunden, da der TOC-Gehalt und die CKW-Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenzen liegen. Somit kann für dieses Feld keine verlässliche Aussage getroffen werden. Ebenso werden die normierten Konzentrationen durch den sehr geringen TOC-Gehalt überschätzt. Damit liegen die maximalen Konzentrationen weiterhin im Feld C (HCB: 0,03 µg/g TOC; CB153: 0,15 µg/g TOC; pp-DDD: 0,05 µg/g TOC). Die TOC-Gehalte und CKW-Konzentrationen der Felder A, B, E und I liegen unter oder sehr nahe an der Nachweisgrenze. Somit werden auch in diesen Messfeldern die analytischen Fehler höher und die normierten CKW-Konzentrationen überschätzt was bedeutet, dass die CKW-Konzentrationen sehr gering sind. Daraus folgt, dass die Felder F und D, wie auch bei der nicht normierten Betrachtung, nach dem Feld C die nächst höchst belastetsten Gebiete sind.

6.2.3 Einfluss von TOC-Gehalt und Korngröße auf die Verteilung der CKW innerhalb eines Messgebietes

Nach diesem Gesamtüberblick der Schadstoffverteilung wird nun überprüft wie sich die Schadstoffe innerhalb ihres Feldes verteilen. Dies soll dazu dienen, zu prüfen, ob die ausgewählten Sedimentprovinzen, wirklich repräsentativ sind.

Innerhalb der Messgebiete mit viel organischem Kohlenstoff verhalten sich die CKW-Konzentrationen sehr ähnlich zu den TOC-Gehalten. Um dieses zu verdeutlichen sind in Abbildung 16 die jeweiligen Verteilungsdiagramme für die Gebiete C, D und F zusammengestellt. Diese Diagramme stellen die Verteilung der CKW im Vergleich zum TOC-Gehalt dar. Es werden im folgenden nur diese Gebiete betrachtet, da die Präzision der TOC- und CKW-Werte in den Gebieten A, B, E, H und I für detaillierte Betrachtungen nicht ausreichen, da diese Werte unterhalb der Bestimmungsgrenzen liegen (vergleiche: Tabelle 4).

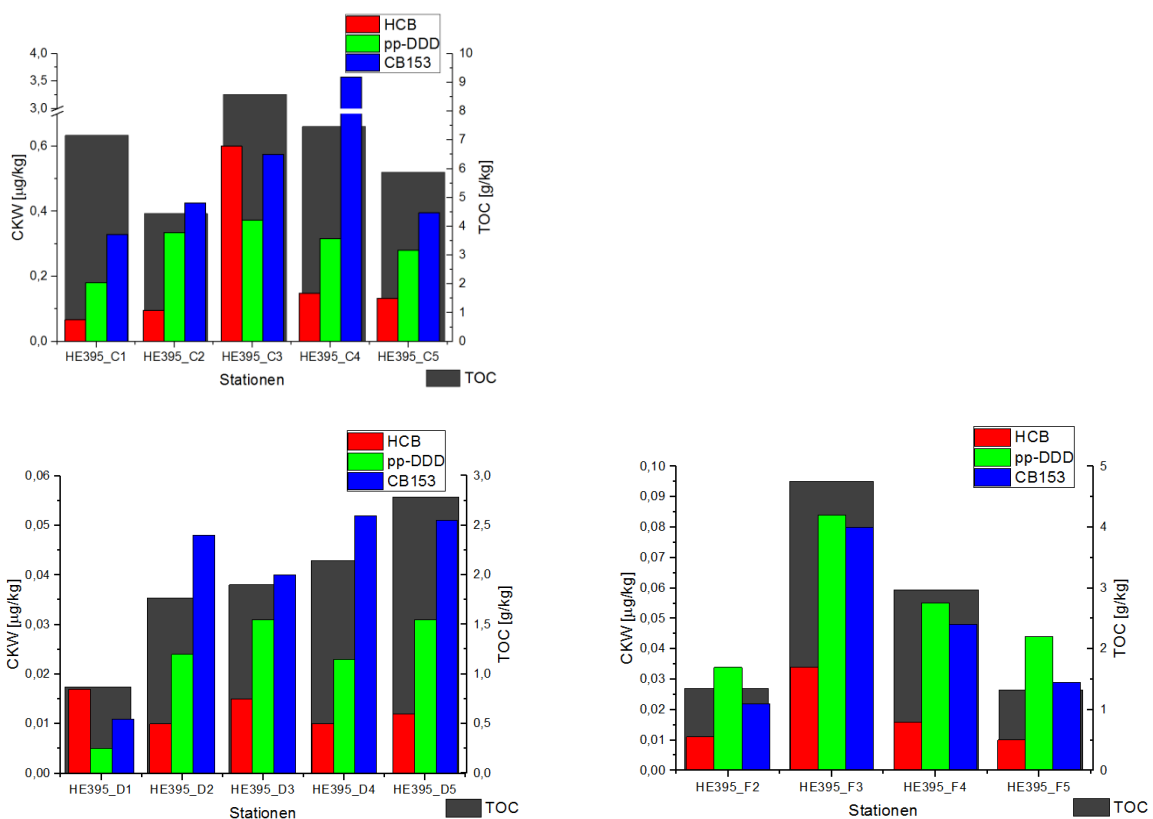


Abbildung 16: Diagramme der messgebietsweisen CKW-Konzentrationen bezogen auf TM im Vergleich zu den TOC-Gehalten der Substationen

Wie in diesen Diagrammen zu sehen, schwanken die Schadstoffkonzentrationen innerhalb der Messgebiete unterschiedlich stark, jedoch bleiben sie weitestgehend innerhalb einer gemeinsamen Größenordnung. Es ist nur ein Ausreißer im Feld C zu erkennen. Der Messwert für CB153 ist ca. neunmal höher als die übrigen Messwerte. Das Feld C ist sehr inhomogen und hoch belastet, daher erscheint ein Ausreißer nicht ungewöhnlich. Dazu kommt, dass die CB153-Konzentrationen auch in anderen Gebieten oft sehr viel höher liegen als die der HCB- und pp-DDD-Konzentrationen. Es handelt sich vermutlich um eine sehr lokale Belastung von PCB, denn die Messwert der weiteren PCB-Gruppenmitglieder sind an dieser Stelle ebenfalls signifikant erhöht (siehe: Anhang 7).

Zur besseren Übersichtlichkeit werden nun die Felder einzeln beschrieben. In der Tabelle 8 sind die statistischen Parameter aufgelistet und in Tabelle 9 sind die Korrelationen der CKW-Schadstoffe zu den einzelnen Sedimentfaktoren (TOC, Feinkornfraktion <20 µm, Feinkornfraktion <63 µm) aufgelistet.

Tabelle 8: Deskriptive Statistik der Gebiete C, D und F

	Parameter	Einheit	N gesamt	Ø	SD	VarK.	Min	Median	Max
Feld C	TOC	[g/kg]	5	6,70	1,59	0,24	4,44	7,16	8,58
	F20	[%]	5	41,87	6,62	0,16	35,85	41,44	51,78
	F63	[%]	5	66,52	10,50	0,16	54,56	68,00	79,30
	F200	[%]	5	98,18	1,34	0,01	96,52	98,79	99,37
	F2000	[%]	5	100,00	0,00	0,00	100,00	100,00	100,00
	HCB	[µg/kg]	5	0,21	0,22	1,06	0,07	0,13	0,60
	CB153	[µg/kg]	5	1,06	1,41	1,33	0,33	0,43	3,57
	pp-DDD	[µg/kg]	5	0,30	0,07	0,25	0,18	0,32	0,37
Feld D	TOC	[g/kg]	5	1,89	0,69	0,37	0,87	1,90	2,78
	F20	[%]	5	10,83	1,94	0,18	7,61	11,43	12,32
	F63	[%]	5	18,52	5,48	0,30	9,39	20,69	22,93
	F200	[%]	5	93,94	4,70	0,05	85,68	95,66	97,17
	F2000	[%]	5	100,00	0,00	0,00	100,00	100,00	100,00
	HCB	[µg/kg]	5	0,01	0,00	0,24	0,01	0,01	0,02
	CB153	[µg/kg]	5	0,04	0,02	0,42	0,01	0,05	0,05
	pp-DDD	[µg/kg]	5	0,02	0,01	0,47	0,01	0,02	0,03
Feld F	TOC	[g/kg]	4	2,60	1,63	0,63	1,32	2,16	4,76
	F20	[%]	4	25,77	7,96	0,31	15,23	27,74	32,38
	F63	[%]	4	34,28	9,14	0,27	22,11	36,59	41,84
	F200	[%]	4	88,80	1,31	0,01	87,69	88,45	90,62
	F2000	[%]	4	100,00	0,00	0,00	100,00	100,00	100,00
	HCB	[µg/kg]	4	0,02	0,01	0,63	0,01	0,01	0,03
	CB153	[µg/kg]	4	0,04	0,03	0,58	0,02	0,04	0,08
	pp-DDD	[µg/kg]	4	0,05	0,02	0,40	0,03	0,05	0,08

Tabelle 9: Korrelationskoeffizient nach Spearman für HCB, CB153 und pp-DDD zu TOC und <20 µm, <63 µm Feinkornfraktion der Felder C, D und F

C	TOC	F20	F63
HCB	0,7	0,9	0,9
CB153	0,5	0,6	0,6
pp-DDD	0,3	0,4	0,4

D	TOC	F20	F63
HCB	-0,41	-0,41	-0,56
CB153	0,8	0,8	0,9
pp-DDD	0,62	0,62	0,36

F	TOC	F20	F63
HCB	1	0,6	0,6
CB153	0,8	0,8	0,8
pp-DDD	0,8	0,8	0,8

- Feld C

Das Feld C ist sehr schlickreich. Der TOC-Gehalt schwankt nur wenig (VarK. = 0,24) zwischen 4,4 und 8,6 g/kg. Genauso gering ist die Variation der Feinkornanteile (VarK = 0,16 und die Verteilung des pp-DDD (VarK. = 0,25). Die HCB- und CB153-Konzentrationen schwanken jedoch deutlich (VarK. > 1) . Neben dem oben beschriebenen Ausreißer von CB153 ist noch ein sprunghafter Anstieg der HCB-Konzentration in der Substation C3 zu sehen. Die Korrelation mit dem TOC-Gehalt ist niedrig bis gut (R_{TOC} 0,3 - 0,7). Eine insgesamt bessere Korrelation zeigt sich mit den Feinkornfraktionen ($R_{\text{F20/63}}$ 0,4 - 0,9).

- Feld D

Im Feld D ist gut zu sehen, dass das Gebiet aus zwei unterschiedlichen Sedimentregionen besteht. Es ist ein treppenstufenartiger Anstieg der Werte von Substation D1 bis D5 zu erkennen, wobei die Werte von D1 deutlich niedriger liegen, als die der anderen Substationen. Die Werte der Sedimenteigenschaften schwanken jedoch insgesamt nur mäßig (VarK. (TOC) = 0,37). Die Schadstoffe CB153 und pp-DDD korrelieren mäßig bis gut mit dem TOC-Gehalt und den Feinkornfraktionen. Das HCB verhält sich jedoch gegenläufig zu den TOC und Feinkornwerten ($R < -0,4$).

- Feld F

Im Feld F schwanken die Konzentrationswerte sowie der TOC-Gehalt deutlich (VarK. (TOC) = 0,63; \emptyset VarK. (CKW) = 0,54). Es ist jedoch eine gute Korrelation zum TOC-Gehalt und zu den Feinkornfraktionen (R 0,6 – 1) zu beobachten.

6.2.4 Diskussion CKW

Die Ergebnisse zeigen, dass die CKW Konzentrationen innerhalb der Felder zwar schwanken, jedoch weitestgehend innerhalb einer Größenordnung bleiben. Die einzigen Ausreißer sind im Feld C zu beobachten, welches durch die besondere Lage nicht überrascht. Insgesamt, kann gesagt werden, dass die Felder repräsentativ für die jeweiligen Sedimentareale sind, da sich die TOC-Gehalte und CKW-Konzentrationen in den Feldern innerhalb eines tolerierbaren Bereiches (VarK. $\ll 1$) bewegen (siehe: Tabelle 8). Einzig im Feld D ist zu erkennen, dass dieses auf zwei unterschiedlichen Sedimentarealen liegt (siehe: Abbildung 13). Daher wäre es sinnvoll das Feld nach Nordwesten zu verlegen oder in zwei Felder zu teilen, damit es repräsentativ für nur einen Sedimenttyp wäre.

Im Allgemeinen wird zur Untersuchung räumlicher und zeitlicher Verteilungen die auf den TOC-Gehalt normierten Konzentrationen betrachtet. Jedoch korrelieren die CKW-Konzentrationen in dieser Untersuchung am besten mit der Feinkornfraktion $< 20 \mu\text{m}$ (siehe: Tabelle 10)

Tabelle 10: Spearman Korrelation für CKW mit TOC, $< 20 \mu\text{m}$ und $< 63 \mu\text{m}$

	TOC	F20	F63	HCB	CB153	pp-DDD
TOC	1,00	0,88	0,88	0,82	0,89	0,80
F20	0,88	1,00	1,00	0,92	0,94	0,90
F63	0,88	1,00	1,00	0,91	0,94	0,88
HCB	0,82	0,92	0,91	1,00	0,90	0,89
CB153	0,89	0,94	0,94	0,90	1,00	0,88
pp-DDD	0,80	0,90	0,88	0,89	0,88	1,00

Wie oben bereits erwähnt ist es ein Problem, dass die TOC-Gehalte der Felder A, B, E, H und I unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen. Daher werden die analytischen Fehler bei der Normierung vervielfacht. Das Messverfahren der Feinkornfraktionen hat eine geringe Bestimmungsgrenze von 0,1 % und da der minimale Feinkornanteil bei 1,06 % liegt sind die Werte zuverlässiger als die TOC-Werte.

Bei den in dieser Arbeit gemessenen Werten macht es jedoch nicht so viel aus, da auch die CKW-Werte in den TOC-armen Feldern ebenfalls unter der Bestimmungsgrenze liegen.

Somit kann zur Schadstoffverteilung nur mit Sicherheit gesagt werden, dass die auf die Trockenmasse bezogen Konzentrationen in den Feldern A, B, E, H und I sehr gering sind.

Wie im Kap. 3.1 Untersuchungsgebiete beschrieben liegt das Feld C auf einem ehemaligen Klärschlammverklappungsgebiet. Das Sediment dieses Gebietes weist sowohl auf TM als auch auf den TOC-Gehalt normiert die maximalen Konzentrationen auf. Besonders hohe Konzentrationen liegen für das PCB-Isomer CB153 vor. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass diese hohen Konzentrationen zu einem großen Teil durch den verklappten Klärschlamm in dieses Gebiet eingetragen wurde.

6.3 PAK

Von den Hunderten PAK, die bisher in der Umwelt nachgewiesen wurden, wird nur eine begrenzte Auswahl für Überwachungsuntersuchungen herangezogen. Das BSH untersucht routinemäßig eine Auswahl an 15 typischen PAKs im Sediment, die auch die von der OSPAR betrachteten 6 PAK einschließt. Für eine bessere Vergleichbarkeit der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Stationen mit denen der Überwachungsfahrten wird der Fokus auf den folgenden PAKs liegen, wie sie auch im Bericht „System Nordsee“ (Loewe et al. 2005) gewählt wurden: Naphthalin (NAPH), Fluoren (FL), Phenanthren (PHEN), Fluoranthen (FLU), Benzo[a]pyren (BaP) und Benzo[ghi]perylen (BghiP). Fluoranthen lässt sich sehr gut quantitativ mit herkömmlichen analytischen Methoden bestimmen und wurde in der Umwelt in relativ hohen Konzentrationen gefunden. Benz[a]pyren ist eine der toxikologisch relevantesten PAHs. Benz[ghi]perylen und Phenanthren sind für die höher bzw. niedriger kondensierten PAKs repräsentativ und eignen sich für die Untersuchung des Verhaltens von PAKs in der Umwelt.

1. Konzentrationen der PAK in der Deutschen Bucht

Es war an allen Stationen PAK nachweisbar. Die Verteilungsmuster der Einzelnen PAK waren an jeder Station sehr ähnlich. Insgesamt lag ein Muster wie in Abbildung 17 zu sehen vor.

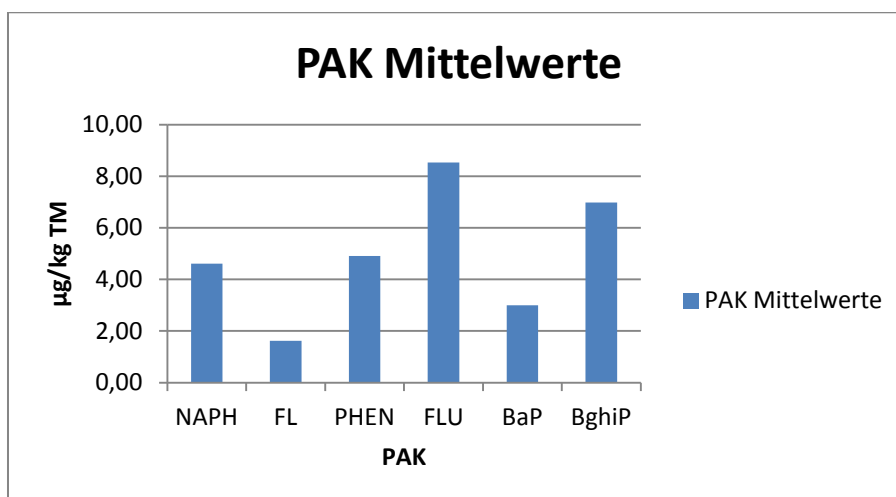


Abbildung 17: Verteilungsmuster/Mittelwerte der PAK im Oberflächensediment der Deutschen Bucht im März 2013

Die FLU Konzentrationen waren meist am höchsten, gefolgt vom BghiP. Das NAPH und PHEN lagen im mittleren Konzentrationsbereich. Niedrige Konzentrationen lagen für das BaP vor. Das FL war deutlich am niedrigsten konzentriert.

In der der Tabelle 11 sind die Statistischen Größen für die PAK-Verteilung innerhalb der einzelnen Messgebiete aufgelistet. Dies soll neben der Verteilung der Konzentrationen einen Überblick darüber verschaffen, wie homogen bzw. inhomogen die jeweiligen Felder sind. Das Feld mit der höchsten Variation der Schadstoffe ist das Feld F. Der Variationskoeffizient (VarK.) liegt dort im Mittel bei 0,66. Die niedrigste Variation ist im Feld C zu erkennen (mittlerer VarK. = 0,33). Von den betrachteten PAK variiert das BaP insgesamt am meisten innerhalb der Felder (mittlerer VarK. für BaP = 0,78). Die übrigen PAK variieren insgesamt etwa gleich (mittlere VarK. = 0,42 – 0,46).

Tabelle 11: Statistische Größen für die PAK-Verteilung an den verschiedenen NOAH-Stationen im März 2013.

Substanz	N gesamt	Mittelwert [µg/kg]	Standard- abweichung	Variations- koeffizient	Minimum [µg/kg]	Median [µg/kg]	Maximum [µg/kg]	
Feld A	NAPH	5	0,27	0,05	0,19	0,20	0,27	0,34
	FL	5	0,06	0,02	0,32	0,04	0,06	0,08
	PHEN	5	0,20	0,07	0,37	0,08	0,24	0,26
	FLU	5	0,27	0,11	0,41	0,14	0,28	0,39
	BaP	5	0,06	0,04	0,66	0,02	0,05	0,11
	BghiP	5	0,26	0,12	0,45	0,10	0,34	0,36
Feld B	NAPH	5	0,92	0,77	0,83	0,37	0,67	2,28
	FL	5	0,17	0,07	0,40	0,11	0,16	0,27
	PHEN	5	0,51	0,21	0,41	0,24	0,52	0,75
	FLU	5	0,80	0,30	0,37	0,52	0,64	1,20
	BaP	5	0,16	0,09	0,57	0,09	0,11	0,30
	BghiP	5	0,97	0,24	0,25	0,75	0,90	1,30
Feld C	NAPH	5	17,41	2,87	0,16	13,52	18,13	20,76
	FL	5	7,26	1,69	0,23	4,64	7,23	9,01
	PHEN	5	16,64	5,71	0,34	9,64	15,67	25,13
	FLU	5	34,97	10,62	0,30	24,57	33,58	52,31
	BaP	5	12,95	8,72	0,67	3,54	10,74	27,23
	BghiP	5	24,28	6,60	0,27	17,84	22,95	35,43
Feld D	NAPH	5	3,35	1,42	0,42	0,88	3,74	4,46
	FL	5	1,15	0,56	0,48	0,24	1,19	1,67
	PHEN	5	5,08	2,35	0,46	1,11	5,60	7,35
	FLU	5	7,26	3,39	0,47	1,39	8,47	9,98
	BaP	5	1,20	1,02	0,85	0,00	1,43	2,42
	BghiP	5	6,47	2,68	0,41	1,92	7,13	9,02
Feld E	NAPH	5	0,44	0,27	0,61	0,10	0,37	0,73
	FL	5	0,09	0,05	0,50	0,02	0,09	0,14
	PHEN	5	0,31	0,15	0,49	0,07	0,35	0,48
	FLU	5	0,51	0,25	0,48	0,15	0,50	0,79
	BaP	5	0,17	0,15	0,88	0,03	0,16	0,42
	BghiP	5	0,64	0,27	0,43	0,19	0,72	0,92
Feld F	NAPH	4	11,88	5,94	0,50	7,09	10,53	19,36
	FL	4	3,27	1,80	0,55	1,84	2,82	5,60
	PHEN	4	13,40	7,57	0,56	7,06	11,39	23,76
	FLU	4	19,56	10,72	0,55	10,49	16,89	33,97
	BaP	4	7,43	9,15	1,23	2,07	3,26	21,12
	BghiP	4	17,07	9,97	0,58	9,32	14,07	30,80

Substanz		N gesamt	Mittelwert [µg/kg]	Standard- abweichung	Variations- koeffizient	Minimum [µg/kg]	Median [µg/kg]	Maximum [µg/kg]
Feld H	NAPH	3	2,64	1,40	0,53	1,19	2,75	3,98
	FL	3	0,86	0,52	0,60	0,28	1,02	1,28
	PHEN	3	3,03	1,70	0,56	1,19	3,35	4,54
	FLU	3	4,63	2,75	0,59	1,62	5,25	7,01
	BaP	3	1,95	1,18	0,60	0,61	2,42	2,82
	BghiP	3	5,68	3,23	0,57	2,30	5,98	8,75
Feld I	NAPH	1	0,01	--	--	0,01	0,01	0,01
	FL	1	0,05	--	--	0,05	0,05	0,05
	PHEN	1	0,15	--	--	0,15	0,15	0,15
	FLU	1	0,27	--	--	0,27	0,27	0,27
	BaP	1	0,06	--	--	0,06	0,06	0,06
	BghiP	1	0,45	--	--	0,45	0,45	0,45

2. Räumliche Verteilung der PAK

Auch bei den PAK ist zu erkennen, dass die Messgebiete mit erhöhten Konzentrationen diejenigen mit erhöhten TOC-Gehalten sind (siehe: Abbildung 11), was sich auch in sehr ähnlichem Verteilungsmuster der PAK mit denen des TOCs zeigt.

Wie in der nachfolgenden Abbildung 18 zu sehen ist, sind die höchsten Konzentrationen in Feld C (NAPH 17,4; FL 7,3; PHEN 16,6; FLU 35,0; BaP 13,0; BghiP 24,3) $\mu\text{g}/\text{kg}$ TM zu verzeichnen. Danach folgt das Feld F mit den zweithöchsten Konzentrationen. Die Felder D und H weisen mittlere Konzentrationen auf. Nur geringe Konzentrationen wurden in den Feldern A, B, E und I festgestellt (siehe: Anhang 8).

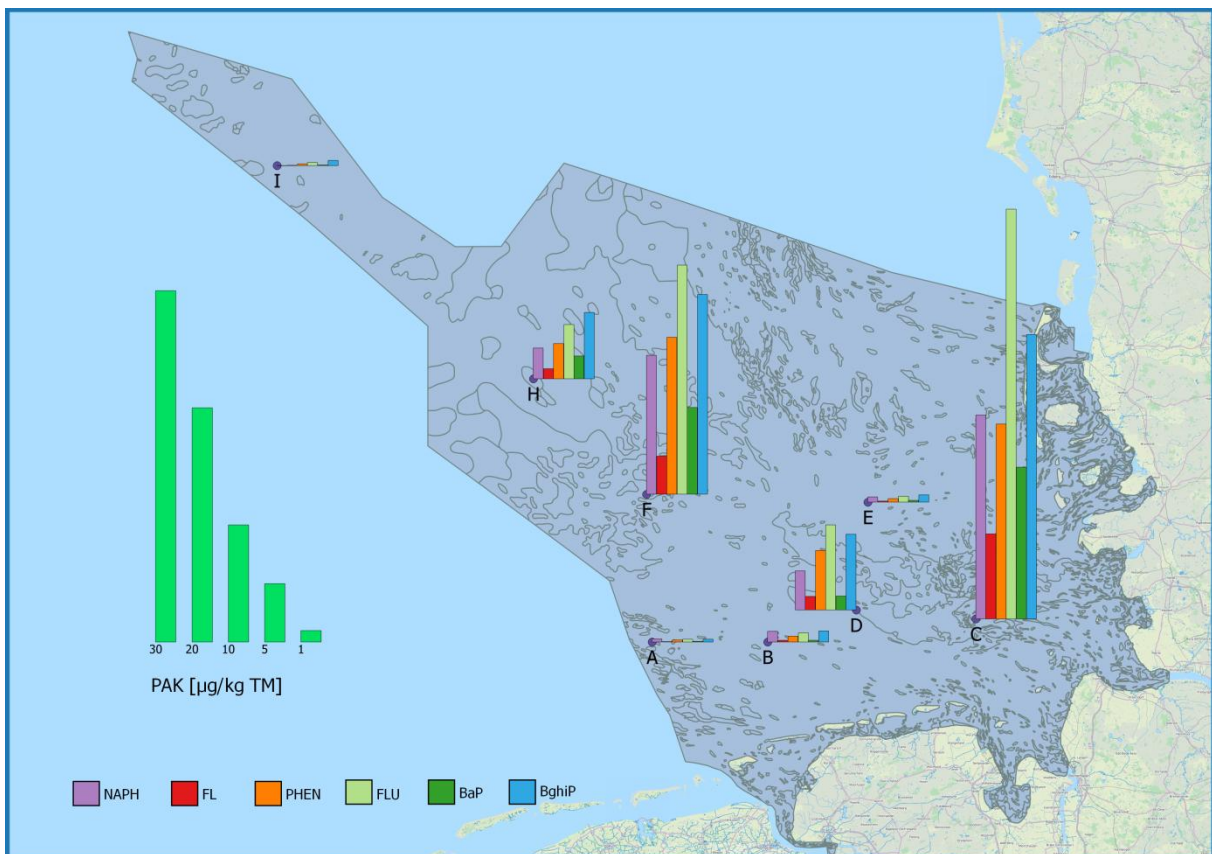


Abbildung 18: PAK-Konzentration bezogen auf Trockenmasse im Oberflächensediment der Deutschen Bucht im März 2013

3. PAK Quellen

Es wird zwischen PAK pyrogen oder petrogenen Ursprungs unterschieden. Pyrogene PAK entstehen hauptsächlich durch unvollständige Verbrennungsprozesse unter Sauerstoffmangel. Petrogene PAK stammen vor allem aus Erdöl und Erdölprodukte. Diese Quellen lassen sich chemisch dadurch unterscheiden, dass bei pyrogenem Ursprung hauptsächlich 4- bis 6-Ring-Aromaten entstehen und bei petrogenen Quellen anteilmäßig die 2- bis 3-Ring-Aromaten überwiegen (Neff 1979). Bei den PAK lassen sich die unterschiedlichen Quellen durch das PHEN/ANT-Verhältnis zu dem FLU/PYR-Verhältnis unterscheiden (Gschwend & Hites 1981; Sicre et al. 1987; Colombo et al. 1989). In der Abbildung 19 sind die Werte für alle Stationen in ein Cross-Plot-Diagramm aufgetragen. Der Übergang von pygener zu petrogenen Herkunft ist fließend. Die schwarze Orientierungslinie zeigt den Übergang. Es ist zu sehen, dass die meisten Stationen deutlich im Bereich der pyrogenen Herkunft liegen. Eine Ausnahme stellt die Station F2 dar. Diese liegt deutlich im petrogenen Bereich. Ebenso ist zu sehen, dass die Stationen des Feldes B in Richtung des petrogenen Bereiches tendieren. B2 liegt bereits im petrogenen Bereich. B3 liegt unter dem PHEN/ANT-Verhältnis von 15. Dieser Bereich (PHEN/ANT 10-15) wird nach (Sicre et al. 1987; Wise et al. 1988; Benner et al. 1989) als Bereich angegeben in dem Werte von Stationen liegen in denen Produkte aus unvollständig verbranntem organischem Material wie Kohle, Rohöl oder Treibstoff hinterlassen wurden.

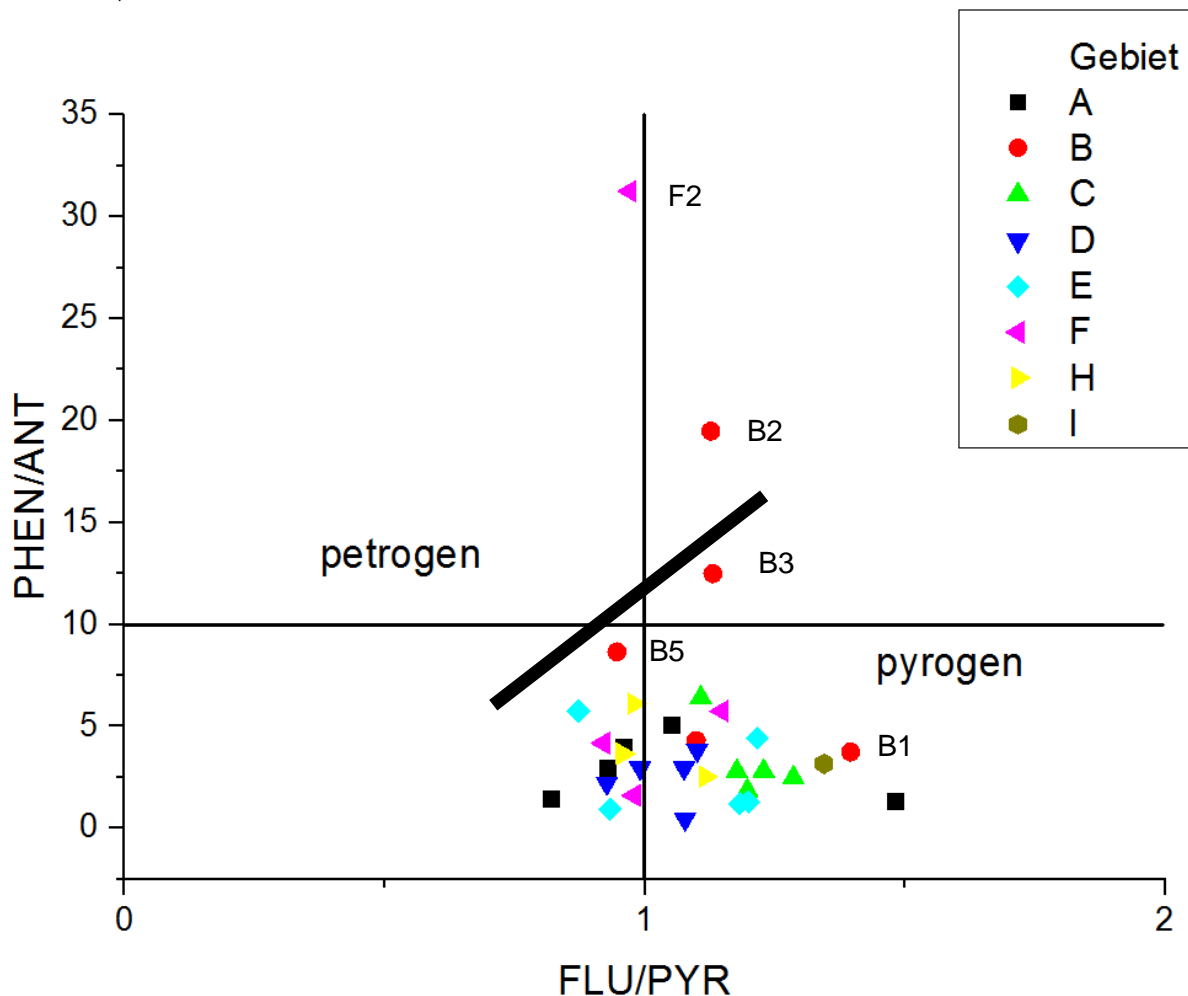


Abbildung 19: Cross-Plot der PHEN/ANT-Verhältnisse zu den FLU/PYR-Verhältnissen für die einzelnen Substationen

4. Beziehung Schadstoffe mit Sedimentcharakteristik

Die Charakteristik des Sedimentes kann einen wesentlichen Einfluss auf die Verteilung der PAKs haben. Als Parameter für unterschiedliche Sedimente dienen zum einen der TOC-Gehalt und zum anderen die Korngrößenverteilung. Die PAKs wurden daher mit diesen Parametern korreliert. Für die Korrelation mit der Korngröße wurden typische Korngrößenfraktionen genutzt: < 20 µm, < 63 µm, < 200 µm und < 2000 µm. Einschränkungen gibt es bei den TOC-Korrelationen, bei denen viele Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen.

	TOC	F20	F63	F200	F2000	NAPH	FL	PHEN	FLU	BaP	BghiP
TOC	1	0,88	0,88	0,89	0,56	0,87	0,89	0,86	0,88	0,71	0,87
F20	0,88	1	1,00	0,96	0,64	0,94	0,96	0,97	0,97	0,83	0,97
F63	0,88	1,00	1	0,96	0,63	0,93	0,95	0,96	0,96	0,81	0,96
F200	0,89	0,96	0,96	1	0,67	0,89	0,91	0,92	0,92	0,74	0,93
F2000	0,56	0,64	0,63	0,67	1	0,62	0,62	0,64	0,62	0,54	0,65
NAPH	0,87	0,94	0,93	0,89	0,62	1	0,98	0,94	0,96	0,84	0,96
FL	0,89	0,96	0,95	0,91	0,62	0,98	1	0,96	0,98	0,86	0,98
PHEN	0,86	0,97	0,96	0,92	0,64	0,94	0,96	1	0,99	0,84	0,98
FLU	0,88	0,97	0,96	0,92	0,62	0,96	0,98	0,99	1	0,86	0,99
BaP	0,71	0,83	0,81	0,74	0,54	0,84	0,86	0,84	0,86	1	0,86
BghiP	0,87	0,97	0,96	0,93	0,65	0,96	0,98	0,98	0,99	0,86	1

Tabelle 12: Spearman Korrelation für PAK mit TOC-Gehalt, < 20 µm, < 63 µm, < 200 µm, < 2000 µm,

Wie in Tabelle 12 zu sehen, korrelieren alle PAK am besten mit der Feinkornfraktion < 20 µm (F20) (R 0,83 – 0,97). Selbst mit der < 200 µm Fraktion korrelieren FL, PHEN, FLU und BghiP noch sehr stark (R > 0,9). Daher werden die PAK zur besseren Veranschaulichung auch auf die F20 Fraktion normiert.

5. Räumliche Verteilung der normierten Schadstoffkonzentrationen

Bei der Normierung auf den TOC ist der Verlauf der PAK-Verteilung in den küstennahen Gebieten deutlich gleichmäßiger (Abb. 20). Die Felder A, B, C, D und E scheinen nahezu auf dem gleichen Niveau zu liegen. Die Felder C und E zeigen etwas höhere Konzentrationen. Die zweithöchsten TOC bezogenen Konzentrationen liegen im Feld F. Die höchsten PAK Konzentrationen zeigen sich im Feld H. Das küstenferne Feld I scheint abgesehen von dem NAPH ähnlich hohe Konzentrationen wie die küstennahen Gebiete zu haben.

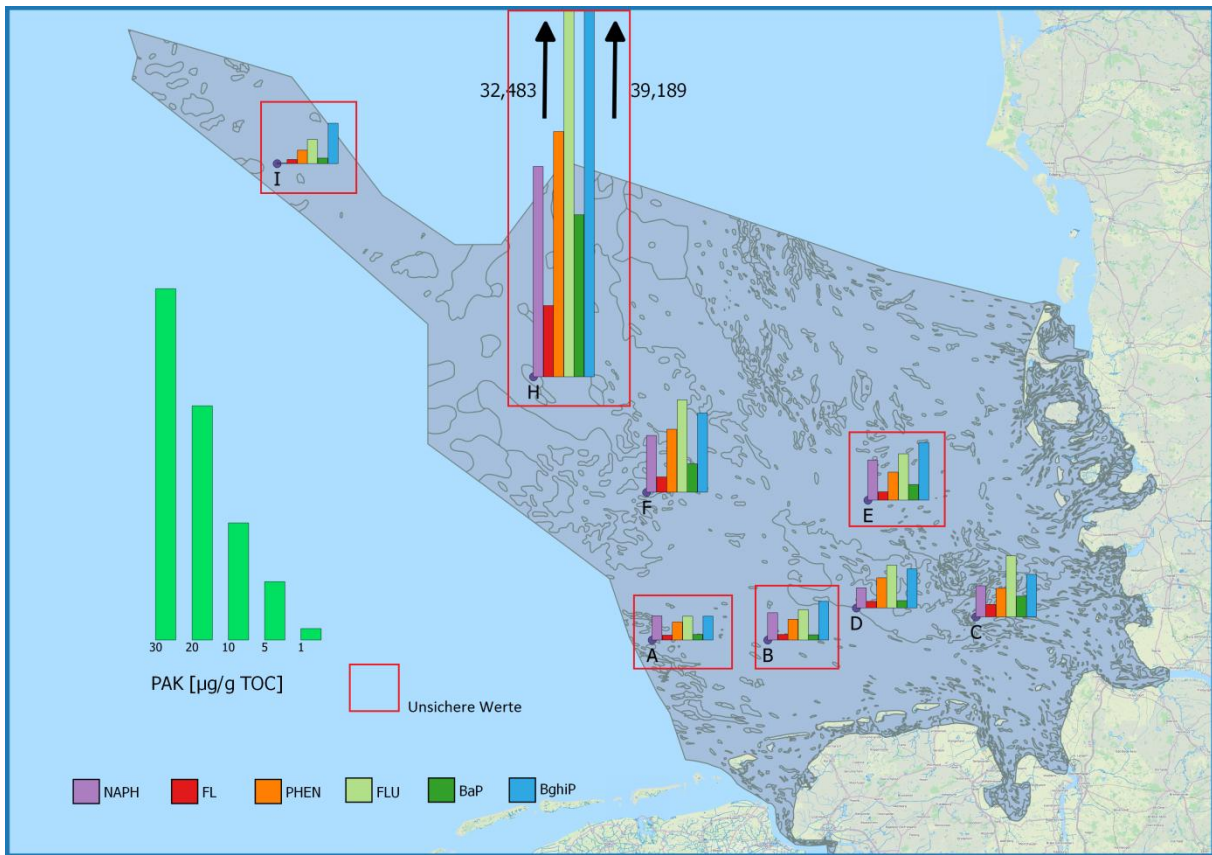


Abbildung 20: PAK-Konzentration bezogen auf TOC-Gehalt im Oberflächensediment der Deutschen Bucht im März 2013

6. Diskussion PAK

a. TOC-Normierung

Die Normierung auf den TOC-Gehalt ist wie schon bei den CKWs kritisch zu betrachten, denn die TOC-Gehalte liegen in den Feldern A, B, E, H und I unterhalb der Bestimmungsgrenze von 1,33 g/kg. In den Feldern A, E und I liegen sie sogar vollständig unterhalb der Nachweisgrenzen von 0,26 g/kg. Das bedeutet, dass in diesen Messgebieten die Normierung auf den TOC-Gehalt den analytischen Fehler vervielfachen kann. Die Felder A, B, E und I könnten damit auch sehr viel niedriger liegen. Das Feld H scheint sehr belastet zu sein, jedoch lag der TOC-Gehalt bei 0,31 g/kg, welches sehr nahe an der Nachweisgrenze liegt. Würde auf die Bestimmungsgrenze 1,33 g/kg normiert werden, würden die Konzentrationen ca. 9 Mal niedriger liegen. Auf die Hälfte der Bestimmungsgrenze bezogen, würden sie ca. 5 Mal niedriger liegen und damit etwas unterhalb von Feld F. Selbst dies wäre für ein küstenfernes Gebiet vergleichsweise hoch.

Die in der Abbildung 20 in rot markierte Felder sind also nicht geeignet für die Diskussion räumlicher Verteilungen bezogen auf den TOC-Gehalt. Verlässliche Werte lassen sich nur für die Felder C, D und F angeben.

Solche Unsicherheiten können damit umgangen werden, dass auf die Feinkornfraktion normiert wird. Denn diese liefern meist für sandige Gebiete zuverlässigere Ergebnisse. Außerdem zeigten die PAK die beste Korrelation mit der $< 20 \mu\text{m}$ Fraktion (Tabelle 12). In der nachfolgenden Abbildung 21 wurden somit die PAK-Werte auf die $< 20 \mu\text{m}$ Feinkornfraktion normiert. Wie zu sehen ist, wurden die Unsicherheiten bestätigt. Die Felder A, B, E und I liegen tatsächlich unterhalb der anderen Messgebiete. Das Feld H liegt im selben Bereich wie die Felder F, D und C. Die am stärksten belasteten Gebiete sind die Felder C und F, gefolgt von H und D.

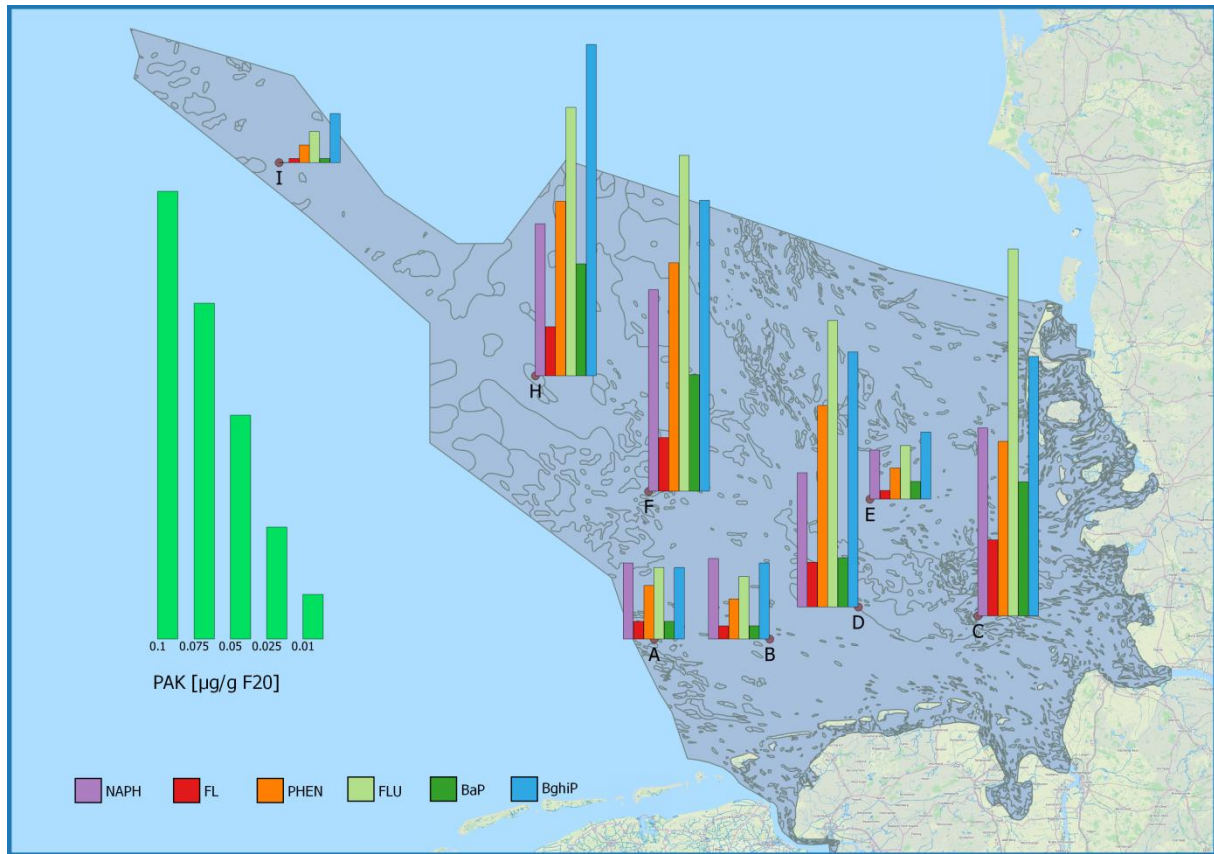


Abbildung 21: PAK-Konzentration bezogen auf den Feinkornanteil $< 20 \mu\text{m}$ (F20) im Oberflächengewässer der Deutschen Bucht im März 2013

Es fällt auf dass die erhöhten Konzentrationen auf dem Verlauf des Elbe-Urstromtals liegen. In der Abbildung 21 ist zu sehen, dass PAK-Verteilungen im Sediment keinem Gradienten folgen, die Konzentration in den Feldern C, D, F und H liegen normiert auf die F20-Fraktion auf dem selben Niveau. Dies lässt auf sehr diffuse Quellen schließen.

b. Besondere Gebiete

Die Messgebiete mit geringen Konzentrationen sind diejenigen die wenig Feinkorn- bzw. TOC-Anteil haben, abgesehen vom Feld H. Das Feld H hat einen sehr geringen mittleren TOC-Gehalt von 0,31 g/kg und einen geringen < 20 µm Feinkornanteil von 7,9 % der jedoch über dem Feinkornanteil der Felder A, B, E und I (F20 1,1 % bis 6,6 %) liegt. Wie im Kapitel 3.1 Untersuchungsgebiete beschrieben ist das Feld H eine Sedimentprovinz, die sich von den umliegenden Sedimenttypen durch den höheren Kies- und Schluff-Anteil unterscheidet. Durch dieses Feld verlaufen zwei Pipelines, jedoch zeigt das Diagramm der PAK-Ratios (Abbildung 19) keine Anzeichen für einen petrogenen Ursprung der PAK. Die einzelnen Stationen liegen im Diagramm vollständig auf der pyrogenen Seite, was auf einen atmosphärischen Eintrag hindeutet.

Ähnlich verhält es sich für das Feld F. Die PAK Konzentrationen sind hier sowohl auf die TM als auch auf die Feinkornfraktion normiert erhöht. Durch dieses Feld führen dieselben Pipelines wie durch das Feld H. In der Abbildung 19 ist zu sehen, dass die Station F2 deutlich im petrogenen Bereich liegt. Ob dies mit den Pipelines oder mit einer lokalen Ölverschmutzung der Schifffahrt zusammenhängt kann anhand der zur Verfügung stehenden Daten nicht geklärt werden. Die anderen Stationen liegen im pyrogenen Bereich. Daher wäre es denkbar, dass der Schiffsverkehr in diesem Gebiet seinen Teil zu den erhöhten PAK-Werten beiträgt. Das westlich benachbarte Messgebiet UE15 des BSH-Monitoringprogrammes zeigte schon 2006 und 2007 erhöhte Werte und auch 2013 lagen die Werte recht hoch.

Tabelle 13: Vergleich Feld F mit benachbartem Feld UE15

Feld	NAPH	FL	PHEN	FLU	BAP	BGHIP
UE15	0,048	0,014	0,050	0,085	0,042	0,078
F	0,045	0,012	0,051	0,075	0,026	0,065

Wie die Tabelle 13 verdeutlicht sind die PAK-Werte in dieser Region erhöht.

Schon im Bericht „System Nordsee 2006 & 2007“ (Theobald in (Loewe et al. 2013)) wurde beschrieben, dass die PAK-Werte in der zentralen Deutschen Bucht sehr hoch sind. Eine ursächliche Verbindung zu der großen Schifffahrtsroute um diese Gebiete herum konnte jedoch noch nicht nachgewiesen werden.

Das Messfeld mit den mit Abstand höchsten auf die Trockenmasse bezogenen PAK Konzentrationen ist das Feld C (Abbildung 18). Auf dem Gebiet dieses Feldes wurden von 1961 bis 1980 Klärschlamm verklappt (Dethlefsen 1991). Jedoch liegt es bei den normierten Konzentrationen im selben Bereich wie die Felder D, F und H. Das lässt darauf schließen, dass der Klärschlamm keine zusätzliche PAK Quelle war. Sondern die hohen PAK Konzentrationen, der besonders hohen TOC-Gehalte in diesem Gebiet (Helgoländer Schlickloch) geschuldet sind.

c. PAK Verhältnisse

An den Mittelwerten der PAK über alle Messstationen (Abbildung 17) ist zu sehen, dass die 2- bis 3-Ring-Aromaten weniger hoch konzentriert sind, als die 4- bis 6-Ring-Aromaten. Dies zeigt, dass der größere Teil der PAK über atmosphärische Deposition aus Verbrennungsprozessen in die Deutsche Bucht gelangt und weniger über Verschmutzungen aus Erdöl und Erdölprodukten. Dies wird durch die PAK-Ratios (Abbildung 19) unterstützt, denn auch in diesem ist zu sehen, dass die pyrogene Herkunft von PAK an den meisten Stationen überwiegt.

d. Varianzen in den ausgewählten Feldern

Auch für die PAK Messungen sollen die Messgebiete repräsentativ für die jeweiligen Sedimenteigenschaften sein. Dies wird über die Varianz der PAK-Konzentrationen innerhalb der Messgebiete geprüft. In der Tabelle 11 sind die Variationskoeffizienten (=Standardabweichung/Erwartungswert) der jeweiligen Substationen aufgelistet. Gemittelt für jedes Feld ergibt sich die Tabelle 14.

Tabelle 14: Mittlere Variationskoeffizienten der Messgebiete

Feld	A	B	C	D	E	F	H	I
Ø VarK.	0,40	0,47	0,33	0,52	0,57	0,66	0,58	/

Es ist zu sehen, dass die PAK-Konzentrationen im Feld C am wenigsten variieren und im Feld F am meisten. Insgesamt ist der Variationskoeffizient weit unter 1, welches bedeutet, dass die Messwerte weit weniger als um den Mittelwert schwanken. Daher kann gesagt werden, dass die Messgebiete homogen genug und somit repräsentativ sind.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, die räumliche Verteilung ausgewählter organischer Schadstoffe aus den Substanzklassen der CKW und PAK in den vom Projekt NOAH gewählten Sedimentprovinzen der Deutschen Bucht zu untersuchen. Neben dem aktuellen Belastungszustand, sollte das Verteilungsverhalten der Schadstoffe in Abhängigkeit von der Sedimentbeschaffenheit der Meeresböden analysiert werden. Damit soll festgestellt werden, ob die gewählten Messgebiete homogen und damit repräsentativ genug sind, um ausgehend von diesen Sedimentprovinzen auf den Belastungszustand größerer Sedimentareale schließen zu können.

Hierzu wurden auf zwei Feldkampagnen im Frühjahr 2013 auf ausgewählten Messfeldern mit jeweils fünf Probenahmestationen in der deutschen AWZ Sedimentproben genommen. Die Sedimentproben wurden anschließend quantitativ auf organische Schadstoffe mittels GC/MS-Technik analysiert.

Ein Ergebnis der CKW Analysen ist, dass die höchsten Konzentrationen für das sehr stabile und damit persistente PCB-Isomer CB153 vorliegen. Dieses PCB lag an den meisten Messstationen deutlich über den Konzentrationen der Organochlor-Insektizide (HCB und pp-DDD). Die HCH-Isomere waren durch ihre relativ gute Wasserlöslichkeit nur wenig im Sediment konzentriert. An den meisten Stationen lagen die Konzentrationen der α - und β -Isomere unterhalb der Nachweisgrenzen. Nur das γ -Isomer (Lindan) war flächendeckend messbar

Die CKW-Konzentrationen lagen in den sandigen Gebieten unterhalb der Bestimmungsgrenzen (Felder A, B, E, H und I). Nur in den feinkörnigeren Gebieten, welche einen merklichen Anteil an organischem Kohlenstoff aufwiesen, waren die Konzentrationen erhöht (Felder C, D und F). Diese Felder liegen auf schlickreicheren Gebieten entlang des Elbe-Urstromtals. Die höchsten Konzentrationen der CKW waren im schlickreichen Gebiet vor Helgoland (Feld C), dem so genannten „Helgolandänder Schlickloch“ zu verzeichnen. Eine Normierung auf den TOC-Gehalt hat gezeigt, dass die Konzentrationen in diesem Gebiet nicht nur wegen des erhöhten Anteils an organischem Kohlenstoff erhöht waren, sondern hier eine lokale Belastung vorlag. Bis 1980 wurde auf diesem Gebiet Klärschlamm verklappt, der anscheinend stark mit CKW belastet gewesen war.

Bei den Analysen der PAK zeigte sich, dass die 4- bis 6-Ring-Aromaten im Sediment dominieren. Dazu hat die Untersuchung der PAK-Ratios gezeigt, dass der überwiegende Teil der Belastungen aus pyrogenen Quellen stammt. Der größte Teil der PAK ist damit wohl aus der Atmosphäre in die marine Umwelt der Deutschen Bucht gelangt. Dies zeigt sich auch darin, dass die PAK deutlich flächiger verteilt sind als die CKW. Es sind keine lokalen Quellen zu erkennen. Die höchste auf die TM bezogene Konzentration der PAK liegt ebenfalls im Helgoländer Schlickloch (Feld C). Jedoch zeigt sich bei der Normierung der Konzentrationen, dass die Gebiete sehr gleichmäßig belastet sind. Das lässt darauf schließen, dass die Verklappung des Klärschlammes nicht zur Erhöhung der PAK-Konzentrationen in dem Feld C beigetragen hat.

Die Untersuchungen der Messgebiete des Projektes NOAH bestätigen, dass diese Felder als Repräsentanten homogener großer Sedimentflächen geeignet sind. Die TOC-Gehalte, Feinkornanteile und Schadstoffkonzentrationen variieren innerhalb der Felder in einem tolerierbaren Bereich ($\text{VarK.} < 1$). Einzig Feld D liegt deutlich auf zwei verschiedenen Sedimentarealen und sollte daher besser in zwei Felder unterteilt werden.

Die Normierung der Schadstoffkonzentrationen auf den organischen Kohlenstoff zeigte deutlich, dass diese nur für Sedimente mit gut messbarem TOC-Gehalt sinnvoll ist. Für die Betrachtung der Schadstoffkonzentrationen, besonders die der PAK, ist für die Deutsche Bucht die Normierung auf den Feinkornanteil $< 20 \mu\text{m}$ geeigneter als die Normierung auf den

TOC. Diese liefert auch in Gebieten mit geringen Feinkornanteilen präzisere Werte. Zugleich korrelierten die Schadstoffkonzentrationen in dieser Arbeit besser mit der dieser Fraktion (<20 µm) als mit dem organischen Kohlenstoff. Eine Überprüfung bestehender Normierungsverfahren sollte vorgenommen werden.

Wie eingangs erwähnt, sollen die ausgewählten Sedimentprovinzen dazu dienen den Umweltzustand des Meeresbodens der Deutschen Bucht zu bewerten. Hierfür wurden von der OSPAR-Kommission Konzentrationswerte veröffentlicht, mit Hilfe derer eine Bewertung stattfinden kann. Weiterführend müssten die gemessenen Schadstoffkonzentrationen mit diesen Richtwerten verglichen werden.

8 Literaturverzeichnis

- Arbeitsvorschrift BSH, 2014. *Aufbereitung, Extraktion und chromatographische Vorreinigung von marinen Sediment- und Schwebstoffproben, M34055, Verf. Helmut Dora, Hamburg.*
- Benner, B.A., Gordon, G. & Wise, S.A., 1989. Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: A roadway tunnel study. *Environ. Sci. Technol.*, 23, pp.1269–1278.
- BGBL., 1980. *Verordnung über Anwendungsverbote und -beschränkungen für Pflanzenbehandlungsmittel (Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung), Bundesgesetzblatt I, Nr. 79, Bonn, 30. Dezember 1980, 2335-2341,*
- Borck, D., 2006. *Mobilität, Bioverfügbarkeit und toxische Effekte polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) in Sedimentkernen der westlichen Ostsee (Mecklenburger Bucht).* Rostock.
- Brodsky, J., 1986. *Zusammenhang von Molekülstruktur und Retention in "reversed-phase"-HPLC-Systemen bei Chlorbenzolen (HCB) und Polychlorbiphenylen (PCB).* Ulm.
- De Bruin, J., 1979. *Reduction of Chlordane, DDT, Heptachlor, Hexachlorobenzene and Hexachlorocyclohexane Isomers Contained in Effluents Taking Into Account the Best Technical Means Available: Final Report,* Amsterdam.
- BRUNNER, S. et al., 1990. Henry`s law constants for polychlorinated biphenyls: Experimental determination and structure-property relationships. *Environmental Science and Technology*, 24, pp.1751–1754.
- BSH, Organische Schadstoffe. Available at:
http://www.bsh.de/de/Meeresdaten/Beobachtungen/Meereschemische_Daten/Organische_Schadstoffe.jsp [Accessed June 26, 2015].
- Cammann, K., 2001. *Instrumentelle Analytische Chemie,* Heidelberg; Berlin: Spektrum Akademischer Verlag GmbH.
- Colombo, J.C. et al., 1989. Determination of hydrocarbon sources using n-alkanes and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata. *Argentina. Environ. Sci. Technol.*, 23, pp.888–894.
- Dethlefsen, V., 1991. *Erfahrungen der Bundesrepublik Deutschland mit der Verklappung von Klärschlämmen,* Cuxhaven.
- Deutsche Krebsgesellschaft, 2006. Umwelt und Arbeit- Dioxin/Verbrennungsprodukte. Available at:
http://www.krebsgesellschaft.de/umwelt_dioxinverbrennungsprodukte,1077.html [Accessed October 11, 2006].
- DOONG, R.A., CHANG, S.M. & SUN, Y.C., 2000. Solid-phase microextraction and Headspace Solid-Phase Microextraction for determining the distribution of sixteen US Environmental Protection Agency polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. *Journal of Chromatography*, 879, pp.177–188.

- Fiedler, D.H., 1995. Stoffbericht Hexachlorbenzol (HCB). In *Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle, Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung*. Karlsruhe: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg.
- Fiedler, D.H., 1993. Stoffbericht Hexachlorcyclohexan (HCH). In *Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle*. Karlsruhe: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg.
- Fitz, N., 2007. *Methodenentwicklung zur Bestimmung polybromierter Diphenylether im Fettgewebe mariner Säuger mittels GC / MS*.
- GPDN, 2012. *Geopotenzial Deutsche Nordsee - Modul B - Dokumentation Nr. 2 - Erstellung der Karte zur Sedimentverteilung auf dem Meeresboden in der Deutschen Nordsee nach der Klassifikation von FOLK (1954, 1974)* M. Naumann et al., eds.,
- Gschwend, P.M. & Hites, R.A., 1981. Fluxes of the polycyclic aromatic compounds to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, pp.2359–2367.
- Hartmann-Schreier, J., 2005. RÖMPP - HCH - Georg Thieme Verlag KG. Available at: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-08-00613> [Accessed June 26, 2015].
- Heimbürger, L.-E., 2006. *Erprobung, Optimierung und Validierung eines Analyseverfahrens für polychlorierte Biphenyle (PCB) und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in marinen Sedimenten der Ostsee*. Friedrich-Schiller-Universität Jena.
- Kaltenböck, K., 2008. *Chromatographie für Einsteiger* 1. Auflage., Weinheim: Wiley-VCH Verlag.
- Karickhoff, S., Brown, D. & Scott, T., 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research*, 13(3), pp.241–248.
- Koch, C., 1991. *Umweltchemikalien* 2. Auflage., Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft.
- Law, R.J., 1986. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the marine environment: an overview. *ICES Coop. Res. Rep.*, 142, pp.88–100.
- Lindemann, M. & Blaß, W., 2007. RÖMPP - DDT - Georg Thieme Verlag KG. Available at: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-04-00214?update=true> [Accessed June 27, 2015].
- Lipiatou, E. & Albaigés, J., 1994. Atmospheric deposition of hydrophobic organic chemicals in the northwestern Mediterranean Sea: comparison with the Rhone river input. *Marine Chemistry*, 46(1-2), pp.153–164. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304420394900523> [Accessed November 19, 2014].
- Loewe, P. et al., 2005. *Nordseezustand 2003*, Hamburg und Rostock.
- Loewe, P., Klein, H. & Weigelt-Krenz, S., 2013. *System Nordsee 2006 & 2007: Zustand und Entwicklung. Bericht des BSH, Nr. 49*,
- Neff, J., 1979. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment: sources, fates and biological effects. Available at: <http://bases.bireme.br/cgi->

bin/wxislind.exe/iah/online/?IsisScript=iah/iah.xis&src=google&base=REPIDISCA&lang=p&nextAction=Ink&exprSearch=149062&indexSearch=ID [Accessed November 18, 2014].

Prüfanweisung BSH, 2012a. *Bestimmung von organischen Schadstoffen im Sediment mit GC-MS-MS auf dem Varian 1200, M34350, Verf. Helmut Dora, Hamburg.*

Prüfanweisung BSH, 2012b. *Bestimmung von organischen Schadstoffen in Sedimenten und Schwebstoffen mit GC-MS-MS (Ion Trap), M34600, Verf. Helmut Dora, Hamburg.*

Rippen, G., 1994. *Handbuch Umweltchemikalien, Stoffdaten, Prüfverfahren, Vorschriften, eco- med, Landsberg/Lech, Loseblattsammlung, Redaktioneller Stand 1994,*

RÖMPP-Redaktion & Blaß, W., 2005. RÖMPP - Hexachlorbenzol - Georg Thieme Verlag KG. Available at: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-08-01128> [Accessed June 27, 2015].

RÖMPP-Redaktion, Geldsetzer, F. & Blaß, W., 2007. RÖMPP - polychlorierte Biphenyle - Georg Thieme Verlag KG. Available at: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-16-03148#Literatur> [Accessed June 27, 2015].

Sicre, M.A. et al., 1987. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: Occurrence and origin. *Atmos. Environ.*, 21, pp.2247–2259.

Sternzenbach, D., 1997. *Entwicklung eines Analysenverfahrens zu Bestimmung von chlorierten Kohlenwasserstoffen in marinen Sediment und Schwebstoffen unter besonderer Berücksichtigung der überkritischen Fluidextraktion, Hamburg und Rostock.*

TVO, 1991. *Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe, zuletzt geändert am 1. April 1998, BGBl, Trinkwasserverordnung. IX-4,*

Wise, S.A. et al., 1988. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in a coal tar standard reference material. *Anal. Chem.*, 60, pp.887–894.

Witt, G., 1995. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Sediment of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 31, pp.237–248.

9 Anhang

Anhang 1: Klassifikationskriterien von Sedimenten nach FOLK (1954, 1974).

(Quelle: (GPDN 2012))

Klasse	Bedeutung	Grenzbedingungen
G – Gravel	Kies & Steine (>2 µm)	G: 80-100 %
mG – Muddy gravel	Kies, schluffig	G: 30-80 %; U-T:S < 1:1
msG – Muddy sandy gravel	Kies, sandig, schluffig	G: 30-80 %; U-T:S 1:1 – 9:1
sG – Sandy gravel	Kies, sandig	G: 30-80 %; U-T:S > 9:1
gM – Gravelly mud	Schluff, Ton, kiesig	G: 5-30 %; U-T:S < 1:1
gmS – Gravelly muddy sand	Sand, kiesig, schluffig	G: 5-30 %; U-T:S 1:1 - 9:1
gS – Gravelly sand	Sand, kiesig	G: 5-30 %; U-T:S >9:1
(g)M – Slightly gravelly mud	Schluff, Ton, gering kiesig	G: 1-5 %; U-T:S < 1:9
(g)sM – Slightly gravelly sandy mud	Schluff, Ton, sandig, gering kiesig	G: 1-5 %; U-T:S 1:9 - 1:1
(g)mS – Slightly gravelly muddy sand	Sand, schluffig, gering kiesig	G: 1-5 %; U-T:S 1:1 - 9:1
(g)S – Slightly gravelly sand	Sand, gering kiesig	G: 1-5 %; U-T:S > 9:1
M – Mud	Schluff & Ton (>63 µm)	G: 0-1 %; U-T:S > 1:9
sM – sandy Mud	Schluff, Ton, sandig	G: 0-1 %; U-T:S 1:9 - 1:1
mS – muddy Sand	Sand, schluffig, tonig	G: 0-1 %; U-T:S 1:1 - 9:1
Sand	Sand (63 – 2000 µm)	G: 0-1 %; U-T:S > 9:1

Anhang 2: Koordinaten der Probenahmestationen

Schiff	Reise-Code	Station	Latitude	Longitude	Datum
FS Heincke	HE395	A1	53,95	6,1698	12-Mrz-13
FS Heincke	HE395	A2	53,95	6,2972	12-Mrz-13
FS Heincke	HE395	A3	54,025	6,2972	12-Mrz-13
FS Heincke	HE395	A4	54,025	6,1698	12-Mrz-13
FS Heincke	HE395	A5	53,988	6,233	12-Mrz-13
FS Heincke	HE395	B1	53,95	6,8066	13-Mrz-13
FS Heincke	HE395	B2	53,95	6,95	13-Mrz-13
FS Heincke	HE395	B3	54,025	6,9339	13-Mrz-13
FS Heincke	HE395	B4	54,025	6,8066	13-Mrz-13
FS Heincke	HE395	B5	54,985	6,875	13-Mrz-13
FS Heincke	HE395	C1	54,025	7,9527	05-Mrz-13
FS Heincke	HE395	C2	54,025	8,08	06-Mrz-13
FS Heincke	HE395	C3	54,1	8,08	06-Mrz-13
FS Heincke	HE395	C4	54,1	7,9527	05-Mrz-13
FS Heincke	HE395	C5	54,064	8,016	06-Mrz-13
FS Heincke	HE395	D1	54,0535	7,2947	06-Mrz-13
FS Heincke	HE395	D2	54,0535	7,4221	06-Mrz-13
FS Heincke	HE395	D3	54,1285	7,4221	06-Mrz-13
FS Heincke	HE395	D4	54,1285	7,2947	06-Mrz-13
FS Heincke	HE395	D5	54,093	7,362	06-Mrz-13
FS Heincke	HE395	E1	54,4	7,3584	11-Mrz-13
FS Heincke	HE395	E2	54,4	7,4857	11-Mrz-13
FS Heincke	HE395	E3	54,475	7,4857	11-Mrz-13
FS Heincke	HE395	E4	54,475	7,3584	11-Mrz-13
FS Heincke	HE395	E5	54,437	7,42	11-Mrz-13
FS Heincke	HE395	F2	54,425233	6,266917	11-Mrz-13
FS Heincke	HE395	F3	54,5	6,266917	11-Mrz-13
FS Heincke	HE395	F4	54,5	6,139333	12-Mrz-13
FS Heincke	HE395	F5	54,468	6,195	12-Mrz-13
FS Atair	AT209	H2	54,79	5,63833333	31-Mai-13
FS Atair	AT209	H4	54,8683333	5,51	31-Mai-13
FS Atair	AT209	H5	54,8333333	5,58333333	31-Mai-13
FS Atair	AT209	I5	55,5	4,16666667	01-Jun-13

Anhang 3: Sediment-Beschaffenheit TOC-Gehalt und Siebfraktionen (F20, F63, F200, F2000)

Station	TOC [g/kg]	F20 [%]	F63 [g/kg]	F200 [%]	F2000 [%]
A1	0	1,352	1,865	4,228	99,985
A2	0	1,055	1,357	3,619	99,998
A3	0	2,219	3,002	11,207	100
A4	0	1,747	2,442	8,06	99,998
A5	0	2,224	3,211	9,14	99,97
B1	0,914	4,496	5,057	34,216	99,97
B2	0	6,61	7,768	51,022	99,997
B3	0,989	6,039	6,609	58,421	99,974
B4	0,692	5,681	6,455	48,481	99,99
B5	0	6,559	7,376	52,691	99,993
C1	7,158	35,963	57,317	96,95	100
C2	4,441	35,85	54,558	96,523	99,998
C3	8,581	51,775	79,295	99,368	100
C4	7,463	44,321	73,409	99,256	100
C5	5,876	41,435	67,999	98,786	100
D1	0,869	7,609	9,386	85,68	100
D2	1,764	10,528	17,646	95,657	100
D3	1,899	11,433	20,688	94,806	100
D4	2,145	12,265	22,934	96,409	100
D5	2,784	12,318	21,942	97,17	100
E1	0	4,271	4,552	31,87	99,966
E2	0	4,52	5,023	35,774	99,946
E3	0	1,945	2,113	13,869	99,965
E4	0	4,113	4,571	22,598	99,998
E5	0	4,929	5,344	30,842	99,965
F2	1,346	15,229	22,114	87,693	100
F3	4,756	31,447	40,743	88,875	100
F4	2,973	32,379	41,843	90,623	100
F5	1,32	24,034	32,439	88,023	100
H2	0	9,675	10,675	73,125	100
H4	0,678	7,1	7,425	75,7	100
H5	0	6,875	7,275	75	100
I5	0	4,075	4,475	40,85	100

Anhang 4: Deskriptive Statistik PCB

Schadstoff	Summe	Mittelwert	Median	Modalwert	Minimum	Maximum	Spannweite (Max-Min)
CB28	1,009	0,03058	0,005	0	0	0,193	0,193
CB52	0,752	0,02279	0,003	0	0	0,216	0,216
CB101	3,181	0,09639	0,008	0,002	0	1,907	1,907
CB118	1,727	0,05233	0,008	0	0	0,601	0,601
CB153	5,803	0,17585	0,011	0,002	0	3,574	3,574
CB138	4,267	0,1293	0,01	0	0	2,767	2,767
CB180	3,801	0,11518	0,002	0,002	0	2,856	2,856

Anhang 5: Deskriptive Statistik DDX

Schadstoff	Summe	Mittelwert	Median	Modalwert	Minimum	Maximum	Spannweite (Max-Min)
pp-DDE	1,054	0,03194	0,005	0	0	0,207	0,207
pp-DDD	1,883	0,05706	0,005	0	0	0,373	0,373
pp-DDT	0,272	0,00824	0	0	0	0,067	0,067

Anhang 6: CKW-Konzentrationen

Station	[µg/kg TM]			[µg/g TOC]		
	HCB	CB153	pp-DDD	HCB	CB153	pp-DDD
A1	0	0,002	0,002	0,000	0,016	0,016
A2	0	0,002	0	0,000	0,016	0,000
A3	0,001	0,002	0	0,008	0,016	0,000
A4	0	0	0	0,000	0,000	0,000
A5	0	0,004	0	0,000	0,031	0,000
B1	0	0,009	0,001	0,000	0,010	0,001
B2	0,004	0,009	0	0,031	0,070	0,000
B3	0,002	0,01	0	0,002	0,010	0,000
B4	0,003	0,013	0	0,004	0,019	0,000
B5	0	0,008	0,003	0,000	0,062	0,023
C1	0,067	0,329	0,181	0,009	0,046	0,025
C2	0,095	0,425	0,335	0,021	0,096	0,075
C3	0,6	0,575	0,373	0,070	0,067	0,043
C4	0,148	3,574	0,316	0,020	0,479	0,042
C5	0,133	0,395	0,281	0,023	0,067	0,048
D1	0,017	0,011	0,005	0,020	0,013	0,006
D2	0,01	0,048	0,024	0,006	0,027	0,014
D3	0,015	0,04	0,031	0,008	0,021	0,016
D4	0,01	0,052	0,023	0,005	0,024	0,011
D5	0,012	0,051	0,031	0,004	0,018	0,011
E1	0,002	0,006	0,003	0,016	0,047	0,023
E2	0,005	0,009	0,005	0,039	0,070	0,039
E3	0,001	0,003	0,001	0,008	0,023	0,008
E4	0,003	0,008	0,003	0,023	0,062	0,023
E5	0,003	0,01	0,004	0,023	0,078	0,031
F2	0,011	0,022	0,034	0,008	0,016	0,025
F3	0,034	0,08	0,084	0,007	0,017	0,018
F4	0,016	0,048	0,055	0,005	0,016	0,018
F5	0,01	0,029	0,044	0,008	0,022	0,033
H2	0,006	0,011	0,017	0,047	0,085	0,132
H4	0,003	0,004	0,004	0,004	0,006	0,006
H5	0,007	0,014	0,023	0,054	0,109	0,178
I5	0,003	0	0	0,023	0,000	0,000

Anhang 7: Konzentrationen der PCB- und DDX-Gruppen

Station	CB28	CB52	CB101	CB118	CB153	CB138	CB180	DDEPP	DDDPP	DDTPP
A1	0	0	0,002	0	0,002	0	0,001	0	0,002	0
A2	0	0	0	0	0,002	0	0	0	0	0
A3	0	0	0,002	0	0,002	0	0	0	0	0
A4	0	0	0,002	0	0	0	0	0,002	0	0
A5	0	0	0,003	0	0,004	0	0,001	0,004	0	0
B1	0	0	0,006	0,005	0,009	0,007	0,002	0	0,001	0
B2	0,005	0,004	0,008	0,008	0,009	0,009	0,002	0	0	0
B3	0	0,002	0,006	0,002	0,01	0,004	0	0,004	0	0
B4	0	0	0,007	0	0,013	0,01	0,002	0	0	0
B5	0,003	0	0,007	0,006	0,008	0,007	0	0,005	0,003	0
C1	0,136	0,073	0,168	0,159	0,329	0,197	0,15	0,138	0,181	0,022
C2	0,153	0,102	0,232	0,2	0,425	0,299	0,241	0,134	0,335	0,067
C3	0,193	0,126	0,299	0,257	0,575	0,348	0,231	0,207	0,373	0,066
C4	0,158	0,216	1,907	0,601	3,574	2,767	2,856	0,126	0,316	0,04
C5	0,14	0,099	0,218	0,196	0,395	0,258	0,19	0,127	0,281	0,03
D1	0,005	0,006	0,009	0,009	0,011	0,012	0,003	0,008	0,005	0,004
D2	0,019	0,014	0,03	0,026	0,048	0,035	0,011	0,02	0,024	0
D3	0,019	0,011	0,029	0,031	0,04	0,04	0,013	0,015	0,031	0,009
D4	0,025	0	0,029	0,027	0,052	0,042	0,013	0	0,023	0
D5	0,022	0,014	0,028	0,026	0,051	0,036	0,012	0,01	0,031	0
E1	0,003	0	0,003	0,004	0,006	0	0,002	0,005	0,003	0
E2	0,004	0	0,006	0	0,009	0,008	0,002	0	0,005	0
E3	0	0	0,002	0	0,003	0	0,001	0	0,001	0
E4	0,003	0	0,005	0	0,008	0,006	0,002	0,004	0,003	0
E5	0,004	0,003	0,007	0,004	0,01	0,006	0,002	0,005	0,004	0
F2	0,011	0,012	0,022	0,019	0,022	0,027	0,008	0,021	0,034	0
F3	0,046	0,026	0,055	0,071	0,08	0,061	0,024	0,085	0,084	0,03
F4	0,022	0,018	0,036	0,034	0,048	0,036	0,017	0,064	0,055	0
F5	0,017	0,012	0,023	0,017	0,029	0,024	0,008	0,032	0,044	0
H2	0,008	0,006	0,011	0,009	0,011	0,01	0,002	0,014	0,017	0,002
H4	0,003	0	0,004	0,003	0,004	0,003	0,001	0,004	0,004	0
H5	0,01	0,008	0,015	0,013	0,014	0,015	0,004	0,02	0,023	0,002
I5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Anhang 8: Konzentrationen der PAK [$\mu\text{g}/\text{kg TM}$]

Station	NAPH	ACY	ACE	FL	PHEN	ANT	FLU	PYR
A1	0,203	0	0	0,04	0,236	0,163	0,348	0,425
A2	0,34	0	0	0,072	0,081	0	0,163	0,11
A3	0,27	0	0	0,037	0,179	0	0,143	0,154
A4	0,278	0	0	0,058	0,24	0	0,283	0,295
A5	0,243	0	0	0,076	0,263	0,052	0,389	0,37
B1	2,275	0,485	0	0,273	0,235	0,063	0,515	0,369
B2	0,373	0,013	0	0,105	0,37	0,019	0,621	0,551
B3	0,669	0	0,004	0,164	0,649	0,052	1,045	0,924
B4	0,694	0	0	0,191	0,753	0,175	1,2	1,092
B5	0,602	0	0	0,114	0,519	0	0,635	0,671
C1	15,576	7,937	1,268	8,452	15,673	5,572	28,692	23,354
C2	13,522	0,297	1,07	4,641	9,642	1,506	24,571	22,183
C3	19,076	2,095	2,433	9,007	25,128	10,117	52,311	40,685
C4	20,757	1,91	1,394	6,99	14,341	7,744	35,709	29,835
C5	18,125	0,934	1,531	7,231	18,401	6,576	33,583	28,536
D1	0,878	0	0	0,241	1,108	0,289	1,39	1,263
D2	3,671	0,061	0,178	1,19	5,599	2,529	8,825	9,52
D3	3,739	0,114	0,148	1,149	5,412	1,83	7,629	7,094
D4	4,46	0,21	0,29	1,666	7,352	16,102	9,982	9,265
D5	4,015	0,186	0,292	1,524	5,917	2	8,469	8,548
E1	0,31	0,024	0	0,079	0,296	0,245	0,498	0,421
E2	0,726	0	0	0,089	0,346	0	0,43	0,493
E3	0,103	0,013	0	0,023	0,067	0,072	0,153	0,164
E4	0,71	0,049	0,031	0,141	0,483	0,109	0,787	0,647
E5	0,368	0,011	0	0,125	0,355	0,271	0,688	0,574
F2	7,115	0,169	0,472	1,837	8,562	0,274	12,393	12,758
F3	19,362	1,347	1,324	5,597	23,764	4,136	33,972	29,587
F4	13,941	0,773	0,644	3,764	14,215	8,836	21,39	21,853
F5	7,086	0,134	0,27	1,867	7,058	1,692	10,487	11,398
H2	2,753	0,274	0,165	1,019	3,35	0,549	5,254	5,367
H4	1,186	0,051	0,03	0,284	1,191	0,472	1,624	1,455
H5	3,978	0,194	0,2	1,28	4,535	1,242	7,008	7,32
I5	0,011	0	0	0,046	0,152	0,048	0,269	0,2

Weiter auf der nächsten Seite.

Station	BAA	CHRTR	BBF	BAP	DBAHA	I123P	BGHIP
A1	0,109	0,194	0,504	0,103	0,038	0,309	0,338
A2	0,026	0,066	0,154	0,018	0	0,095	0,101
A3	0,048	0,111	0,28	0,029	0	0,154	0,173
A4	0,096	0,206	0,498	0,054	0,034	0,297	0,346
A5	0,115	0,261	0,54	0,107	0,05	0,363	0,36
B1	0,239	0,441	0,979	0,299	0,17	0,915	0,751
B2	0,16	0,417	1,117	0,107	0,095	0,784	0,753
B3	0,181	0,475	1,343	0,102	0,164	1,14	1,14
B4	0,282	0,611	1,656	0,206	0,174	1,287	1,298
B5	0,167	0,542	1,328	0,085	0,118	0,789	0,895
C1	15,205	20,227	38,052	12,971	6,28	25,908	22,95
C2	5,761	11,94	28,678	3,544	5,247	20,98	17,841
C3	30,779	38,466	64,256	27,232	9,366	40,649	35,427
C4	13	19,876	43,3	10,276	5,958	25,028	21,8
C5	10,046	15,4	36,682	10,738	6,977	28,697	23,385
D1	0,462	0,976	2,844	0,306	0,298	1,971	1,918
D2	2,511	4,479	9,844	1,838	1,529	6,97	6,904
D3	2,768	4,302	10,627	2,42	1,754	8,261	7,361
D4	1,584	6,709	10,869	0	1,801	5,848	9,023
D5	2,039	4,557	10,142	1,432	1,642	6,704	7,133
E1	0,139	0,279	0,84	0,171	0,095	0,697	0,613
E2	0,132	0,337	1,102	0,085	0,091	0,737	0,735
E3	0,034	0,086	0,27	0,026	0,024	0,206	0,19
E4	0,358	0,565	1,327	0,421	0,184	1,054	0,92
E5	0,151	0,317	0,927	0,155	0,118	0,818	0,719
F2	4,382	7,706	16,573	2,073	2,082	9,518	10,096
F3	19,224	23,528	47,225	21,118	6,882	31,878	30,801
F4	6,009	11,7	26,23	2,838	4,78	19,518	18,046
F5	3,603	5,353	14,288	3,685	2,339	10,491	9,32
H2	2,07	2,752	9,052	2,422	1,227	6,492	5,983
H4	0,55	0,825	3,072	0,613	0,438	2,387	2,302
H5	2,541	3,737	12,583	2,817	1,789	9,105	8,745
I5	0,081	0,174	0,537	0,061	0,058	0,509	0,446