



Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg  
Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie

## **Die historische Entwicklung der Belastung des Sedimentes durch hydrophobe organische Schadstoffe in der Deutschen Bucht**

***Bachelorarbeit***

im Studiengang Umwelttechnik

vorgelegt von

**Thomas Ranftl**

**Matr.-Nr.:** [REDACTED]

Hamburg, den 14. November 2017

**Erstgutachterin:** Prof. Dr. habil. Gesine Witt (HAW)

**Zweitgutachterin:** Dr. Berit Brockmeyer (BSH)



## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Chance nutzen, mich bei allen Mitwirkenden zum Gelingen dieser Arbeit, zu bedanken.

An erster Stelle Danke ich Frau Prof. Dr. habil. Gesine Witt, die mich als 1. Gutachterin betreut und mir die Möglichkeit gegeben hat mein Praxis-Semester mit anschließender Bachelorarbeit im BSH durchführen zu können.

Ein großes Dankeschön geht auch an meine 2. Gutachterin Frau Dr. Berit Brockmeyer, die mir das Vertrauen gab am Projekt NOAH-Synthese mitwirken zu dürfen und ein Teil dieses Projektes zu werden. Des Weiteren hat Berit sich immer die Zeit für mich genommen, um Fragen zu beantworten.

Ein ganz besonderer Dank gebührt Frau M. Sc. Anna Elisabeth Lau die mich seit dem ersten Tag meines Praxissemesters betreute und mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand. Anna konnte mir mit einer Engelsgeduld komplizierte Sachverhalte verständlich machen und hatte auf alle Fragen immer die richtige Antwort. Sie hat mir das Selbstvertrauen gegeben die Proben selbstständig aufarbeiten zu können und hat mich beim Schreiben der folgenden Arbeit immer auf die richtige Bahn geleitet. Sie hat mir immer geholfen, wenn ich nicht weiter wusste. Das halte ich für keine Selbstverständlichkeit und deshalb verdient sie meinen größten Respekt.

Den Mitarbeitern des BSH-Sachgebietes M 34 danke ich auch vielfach, wobei ich den Mitarbeitern Helmut Dora und Jessica Störmann zu besonderem Dank verpflichtet bin. Sie trugen mit Antworten auf meine, nicht immer einfach zu verstehenden, Fragen zum erfolgreichen Absolvieren dieser Arbeit bei. Außerdem haben sie mit Ihrer Art und guter Laune dazu beigetragen meine Motivation, auch wenn es mal knifflig wurde, aufrecht zu erhalten.

Natürlich sind meine Mitkommilitonen Sarah Hillert, Dominik Kerschl und Chris Torben Harden nicht zu vergessen, da Sie mich ebenfalls mit Ihrer großen Hilfsbereitschaft unterstützt und einen nicht zu unterschätzenden Beitrag zu meiner Arbeit geleistet haben.

Meiner Partnerin Anita und unserem Kind Jordana danke ich sehr für Ihre emotionale Unterstützung während dieser doch entbehnungsreichen Zeit.

---

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie von ganzem Herzen dafür bedanken, dass Sie in jeder Phase meines Studiums für mich da waren und mich immer unterstützt haben.

## Abstract

In the following thesis, two sediment cores from the Helgoland Mulde (length of 24 and 28 cm, respectively) were investigated and analyzed qualitatively and quantitatively for organic pollutants by gas chromatography mass spectrometry. The aim of this research is (a) to set the concentrations of the investigated pollutants into an historical context by chronological classification e.g. by comparison with the time of industrial production or legal bans and (b) to compare the results with existing threshold values given by the OSPAR Commission. Within this thesis 15 polyaromatic hydrocarbons (PAH), seven polychlorinated biphenyls (PCB), three hexachlorocyclohexane isomers ( $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -), Dichlorodiphenyltrichloroethane and two of its metabolites (*p,p*DDD, *p,p*DDE) and hexachlorbenzene were investigated due to their environmental relevance and high potential of hazard.

The concentrations of the first core ("Helgoländer Mulde" 54° 6,660' N – 8° 2,342' E) increased in the lower layers of sediment and decreased in the upper layers (from the 7 to 1 cm). The maximum concentration for each of the investigated substances was detected the upper third of the core. Using the time of industrial production, restrictions, legal bans and sedimentation rate for the studied area, it was possible to set the determined pollutant concentrations in the first core into a chronological context. Thus the effects of restrictions and legal bans on contaminant trends could clearly be followed.

However, for the second core ("Helgoländer Mulde" 54° 3,203' N – 8° 1,085' E) it was not possible to identify a reasonable time scale due to a possible disturbance of its sediment layers by bioturbation or harbor sludge dumping. The concentrations of the investigated compounds in the second core were increasing up to the topmost layer with the exception of the PCB, 5- and 6-ring-PAH which showed two analogical maxima of concentrations in the middle layers of the core (9 to 17 cm).

In order to assess the state of the sea floor the determined concentrations in both sediment cores were compared to the assessment criteria set by the OSPAR Commission (Environmental Assessment Criteria – EAC, Effects Range Low - ERL). In both cores the concentrations of the planar chlorinated biphenyl (CB 118) exceeded the EAC in roughly half of the analysed sediment layers. The ERL was exceeded by Benzo[ghi]perylene in all layers of the first core and in 6 of 14 layers of the second core.

## Zusammenfassung

In der folgenden Arbeit wurden zwei Sedimentkerne aus der Helgoländer Mulde (Länge 24 und 28 cm) aufgearbeitet und mittels GC-MS Messverfahren qualitativ und quantitativ auf organische Schadstoffe analysiert. Ziel dieser Untersuchungen ist es, (a) die verschiedenen Schadstoffkonzentrationen durch einen Vergleich der industriellen Herstellung und Regulierungen zeitlich einzuordnen und (b) die Ergebnisse mit vorhandenen Grenzwerten der OSPAR Commission zu vergleichen. In dieser Arbeit wurden 15 polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), sieben polychlorierte Biphenyle (PCB), drei Hexachlorcyclohexan Isomere ( $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -HCH Isomere), Dichlor-diphenyl-trichlorethan (*p,p'*DDT) und dessen Metabolite (*p,p'*DDD, *p,p'*DDE) sowie Hexachlorbenzol (HCB) untersucht, da diese Substanzen eine große Umweltrelevanz und ein starkes Gefährdungspotenzial aufweisen.

Die Konzentrationen im ersten Kern ("Helgoländer Mulde" 54° 6,660' N – 8° 2,342' E) nahmen in den unteren Sedimentschichten zu, während sie in den oberen Schichten abnahmen (von 7 cm bis 1 cm Tiefe). Die maximale Konzentration aller untersuchten Substanzen wurde im oberen Drittel des Kerns erreicht. In Verbindung mit dem Beginn der industriellen Herstellung, Verboten und Regulierungen und der für dieses Gebiet üblichen Sedimentierungsrate konnten die Schadstoffeinträge zeitlich eingeordnet werden.

Im zweiten Kern ("Helgoländer Mulde" 54° 3,203' N – 8° 1,085' E) war es nicht möglich die ermittelten Konzentrationen in einen zeitlichen Kontext zu bringen. Hier wurden steigende Konzentrationen bis in die oberste Schicht des Kerns nachgewiesen. Eine Ausnahme stellten dabei die PCB und die 5- und 6-Ring-PAK dar. Für diese Komponenten wurden zwei annähernd gleiche hohe Konzentrationsmaxima in den mittleren Schichten des Kerns ermittelt (bei 9 und 17 cm).

Um den Zustand des Meeresbodens beurteilen zu können, wurden die Messergebnisse dahingehend überprüft, ob sie OSPAR-Bewertungskriterien einhalten (Environmental Assessment Criteria – EAC, Effects Range Low - ERL). In beiden Kernen wurden der EAC von CB 118 in etwa der Hälfte der Sedimentschichten überschritten. Der ERL wurde von BghiP in allen Schichten des ersten Kerns und in 6 von 14 Schichten des zweiten Kerns überschritten.

**Inhaltsverzeichnis**

Danksagung.....	i
Abstract.....	iii
Zusammenfassung.....	iv
Inhaltsverzeichnis.....	v
Abbildungsverzeichnis.....	vi
Tabellenverzeichnis.....	vi
Abkürzungsverzeichnis.....	vii
1. Einleitung.....	1
2. Grundlagen organische Schadstoffe.....	3
2.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe.....	4
2.2 Polychlorierte Biphenyle.....	6
2.3 Dichlor-diphenyl-trichlorethan.....	7
2.4 Hexachlorbenzol.....	8
2.5 Hexachlorcyclohexan.....	9
2.6 Regulierung.....	10
3. Material und Methoden.....	13
3.1 Ort der Probenahme.....	13
3.2 Art der Probennahme.....	17
3.3 Probenaufarbeitung.....	18
3.3.1 Trocknen und Mahlen der Proben.....	19
3.3.2 Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffes.....	19
3.3.3 Accelerated Solvent Extraction.....	20
3.3.4 Kieselgel Clean-Up.....	21
3.3.5 Gel Permeations Chromatographie.....	22
3.4 Messung der Proben.....	23
3.4.1 Gaschromatographie.....	23
3.4.2 Triple-Quadrupol-Massenspektrometer.....	24
3.4.3 Quadrupol-Ionenfalle.....	25
4. Ergebnisse und Diskussion.....	26
4.1 Qualitätssicherung.....	27
4.2 Chlorierte Kohlenwasserstoffe-Ergebnisse.....	29
4.3 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe – Ergebnisse.....	34
4.4 Zeitliche Einordnung der chlorierten Kohlenwasserstoffe.....	38
4.5 Zeitliche Einordnung der PAK-Ergebnisse.....	41
5. Fazit.....	44
6. Literaturverzeichnis.....	46
Anhang.....	I
A. Tabellen, Ergebnisse der TOC-Messungen Kern1 und 2.....	I

B. Bestandteile des internen Standards SED17-IS-SPIKE1 .....	II
C. Fluoranthen Standard zur Retentionszeitüberprüfung .....	II
D. Übersicht der Messergebnisse .....	III
E. Eidesstattliche Erklärung .....	VIII

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Strukturen der 15 untersuchten PAK (ChemSketch) .....	4
Abbildung 2 Strukturen der sieben untersuchten Polychlorierten Biphenyle (ChemSketch) ...	7
Abbildung 3 Strukturformeln DDT und dessen Metabolite (ChemSketch) .....	8
Abbildung 4 Strukturformel HCB (ChemSketch) .....	8
Abbildung 5 Strukturformeln HCH-Isomere (ChemSketch) .....	9
Abbildung 6 Zeitstrahl Herstellung und Regulierung der untersuchten Schadstoffe .....	12
Abbildung 7 Ort der Probennahme .....	16
Abbildung 8 Darstellung der Sedimentbeschreibung der Kerne (DC-Bohr) .....	17
Abbildung 9 Probennahme Gerät Multi Corer (©R. Velten) .....	17
Abbildung 10 Schema Probenaufarbeitung .....	18
Abbildung 11 CKW Konzentrationen an Kern 1 .....	31
Abbildung 12 CKW Konzentrationen an Kern 2 (OriginPro) .....	33
Abbildung 13 PAK Konzentrationen an Kern 1 (OriginPro) .....	35
Abbildung 14 PAK Konzentrationen an Kern 2 (OriginPro) .....	37
Abbildung 15 P/A Verhältnis ( <i>links</i> ); Flu/Pyr Verhältnis ( <i>rechts</i> ) (OriginPro) .....	43

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Koordinaten der Sedimentkernprobennahme .....	13
Tabelle 2 Verwendete Chemikalien zur Probenaufarbeitung .....	18
Tabelle 3 Bestandteile und Hersteller der HPLC-Anlage .....	22
Tabelle 4 Parameter der GPC-Methode .....	22
Tabelle 5 Parameter der GC-MS-Messmethode .....	26
Tabelle 6 Maxima der Leitsubstanzen (TM/TOC) Kern 1 .....	27
Tabelle 7 Maxima der Leitsubstanzen (TM/TOC) Kern 2 .....	27
Tabelle 8 OSPAR Schadstoffkriterien .....	30

## Abkürzungsverzeichnis

### Abkürzungsverzeichnis der chem. Substanzen

Abkürzung	Name
NAPH	Naphthalin
ACY	Acenaphthalin
ACE	Acenaphthen
FL	Fluoren
ANT	Anthracen
PHEN	Phenanthren
FLU	Fluoranthren
PYR	Pyren
BAA	Benz[a]anthracen
CHRTR	Chrysen-triphylen
BBF	Benzo[b]fluoranthren
BAP	Benzo[a]pyren
DBACA	Dibenz[ac]anthracen
I123P	Ideno[123]pyren
BGHIP	Benzo[gh]perylen
PCB 28	2,4,4'-Trichlorbiphenyl
PCB 52	2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl
PCB 101	2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl
PCB 118	2,3',4,4',5'-Pentachlorbiphenyl
PCB 138	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl
PCB 153	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl
PCB 180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl
<i>p,p'</i> DDD	<i>p,p'</i> Dichlordiphenyldichlorethan
<i>p,p'</i> DDE	<i>p,p'</i> Dichlordiphenyldichlorethen
<i>p,p'</i> DDT	<i>p,p'</i> Dichlordiphenyltrichlorethan
HCB	Hexachlorbenzol
$\alpha$ -HCH	Alpha-Hexachlorcyclohexan
$\beta$ -HCH	Beta- Hexachlorcyclohexan
$\gamma$ -HCH	Gamma- Hexachlorcyclohexan
C	Kohlenstoff
CL	Chlor
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
<i>n</i> -HEX	<i>n</i> -Hexan
DCM	Dichlormethan
ACE	Aceton
HE	Helium
AR	Argon
TCN	Transnonachlor
NAPH-DM 26	Naphthalin, 2,6-Dimethyl
NAPH-DM-SUM	Naphthalin, Dimethyl-Summe
NAPH-M 1	Naphthalin, 1-Methyl
NAPH-M 2	Naphthalin, 2-Methyl
NAPH-TM 235	Naphthalin, 2,3,5-Trimethyl
NAPH-TM SUM	Naphthalin, Trimethyl-Summe
PHEN-DM 36	Phenanthren, 3,6-Dimethyl
PHEN-DM-SUM	Phenanthren, Dimethyl-Summe

PHEN-M 3	Phenanthren, 3-Methyl
PHEN-M-SUM	Phenanthren, Methyl-Summe
PHEN-TM 128	Phenanthren, 1,2,8-Trimethyl
PHEN-TM-SUM	Phenanthren, Trimethyl-Summe
PCB 78	3,3',4,5-Tetrachlorbiphenyl

### Abkürzungsverzeichnis für allgemeine Begriffe

Abkürzung	Name
ASE	Accelerated Solvent Extraction
BSH	Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie
CKW	Chlorierte Kohlenwasserstoffe
GC	Gaschromatographie
GPC	Gel Permeations Chromatographie
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IS	Interner Standard
IT	Ion Trap
m/z	Massen/Ladungsverhältnis
MRM	Multiple Reaction Monitoring
MS	Massenspektrometrie
NOAH	North Sea Observation and Assessment of Habitats
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
QqQ	Tripel Quadrupol
TM	Trockenmasse
TOC	Total Organic Carbon
OSPAR	Völkerrechtlicher Vertrag zum Schutz der Nordsee und des Nordatlantiks
POP	Persistent Organic Pollutants
NG	Nachweisgrenze
BG	Bestimmungsgrenze
WFR	Wiederfindungsrate
STABW	Standardabweichung
ERL	Effects Range Low
EAC	Environmental Assessment Criteria
BC	Background Concentration
BAC	Background Assessment Concentration
LfU	Landesamt für Umweltschutz

## 1. Einleitung

Die natürliche Gier und das Bestreben nach immer mehr Wissen und immer größer, höher und schneller zu werden, führte dazu, dass der Mensch seit Anbeginn viele Erfindungen und Entdeckungen gemacht hat, welche im ersten Augenblick als Revolution der Wissenschaft galten ohne an eventuelle Folgen oder Auswirkungen zu denken. Mit dem Beginn der Industrialisierung vor rund 200 Jahren, brach auch die Zeit der Massenproduktion und die Entwicklung von immer leistungsfähigeren Maschinen, welche auch ständig steigende Anforderungen an das Material mit sich brachten, an. Während früher natürliche Öle (tierische Fette oder Olivenöl) zur Verringerung von Reibung oder Wasser zur Kühlung ausreichten, mussten im Zuge dieser Entwicklung neue Stoffe mit besseren Eigenschaften produziert werden. Diese wurden aus Rohöl gewonnen oder synthetisch hergestellt. In den 30-iger und 40-iger Jahren des vergangenen Jahrhunderts wurden beispielsweise PCB (Polychlorierte Biphenyle) in großen Mengen zur Isolierung in Transformatoren eingesetzt, da diese Substanzen schwer entflammbar und nicht elektrisch leitend sind (Conrad 2000).

Ein anderes Beispiel ist das DDT (Dichlordiphenyltrichlorethan), welches als Insektizid weltweit in großen Mengen hergestellt und eingesetzt wurde, um den steigenden Bedarf an Agrarprodukten zu gewährleisten. Dies sind nur zwei Beispiele für Substanzen, die ohne an ihre Folgen und Auswirkungen auf die Umwelt und den Menschen zu kennen, hergestellt, verarbeitet und der Umwelt zugeführt wurden. Erst mit voranschreitender Zeit kam es zu unerklärlichen Todesfällen von Tieren und Anhäufungen von bis dahin eher seltenen Krankheiten und es wurde begonnen, die Ursachen dafür zu finden. Die Forschung deckte auf, dass viele dieser „Wundersubstanzen“ giftig (toxisch auf Organismen wirken, sich in deren Gewebe anreichern (Bioakkumulation) und kaum in der Umwelt abgebaut werden (Persistenz). Viele dieser Stoffe wurden in Deutschland, nach bekannt werden ihrer Eigenschaften, schnell verboten. Weltweit wurden im Stockholmer Übereinkommen von 2001 ein Teil dieser Schadstoffe zu „POP“ (Persistent Organic Pollutants) zusammengefasst und „das dreckige Dutzend“ genannt. Diese wurden mit wenigen Ausnahmen 2004 weltweit verboten (Commission 2004). Vier Substanzen/-gruppen aus diesem Dutzend wurden in dieser Arbeit untersucht.

Die in dieser Arbeit untersuchten Substanzen werden den organischen Schadstoffen zugeordnet und haben die Eigenschaft hydrophob (wasserabweisend) zu sein und sind somit vorzugsweise in Schwebstoffen und Sedimenten nachzuweisen. Somit kann Sediment als Archiv für Schadstoffeinträge aus unterschiedlicher Herkunft angesehen werden. Die Eintragungspfade der organischen Schadstoffe sind sehr unterschiedlich. Beispiele sind Flüsse, Schiffemissionen und atmosphärischer Eintrag durch Deposition. Das in dieser Arbeit untersuchte Sediment stammt aus Sedimentkernen, die in der Helgoländer Mulde entnommen wurden. Diese befindet sich in der südöstlichen Nordsee.

Der Haupteintragspfad von Schadstoffen in die Nordsee sind Flüsse, welche in die Nordsee münden. Der Rhein und die Elbe sind die größten Flüsse, deren Mündungsgebiet in der Nordsee liegt. Der Abfluss der Elbe hat maßgebliche Auswirkungen auf das untersuchte Sediment-Gebiet in der Helgoländer Mulde, welches die hier untersuchten Sedimente am stärksten beeinflusst. Die Elbe ist ca. 1090 km lang und entspringt in Tschechien. Der Flussverlauf der Elbe geht durch ländliche Gegenden (Mitführung von Pestiziden und Insektiziden) und durch Großstädte, wie Dresden, Magdeburg und Hamburg (Eintrag von PAK und PCB). Die Wassermenge, mit der die Elbe in die Nordsee mündet, beträgt ca. 860 m<sup>3</sup>/s (ISKE 2015).

Die Nordsee ist ein Teil des Atlantischen Ozeans und unterliegt einem ca. zwölf stündigen Wechsel von Ebbe und Flut. Die südliche Nordsee ist mit dem angrenzenden Ärmelkanal die am dichtesten befahrene Schifffahrtsroute der Welt und trägt unter anderem mit ihren Emissionen zu der Schadstoffbelastung in der Nordsee bei. Bestandteile dieser Emissionen sind PAK (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe), welche zum Teil kanzerogene (krebserzeugende) Eigenschaften aufweisen. Die PAK entstehen nicht nur durch Schiffemissionen, sondern werden im Allgemeinen bei der Verbrennung fossiler Stoffe emittiert. Auch auf natürlichem Wege, bspw. bei Vulkanausbrüchen und der Umwandlung von organischem Material zu Erdöl, entstehen PAK. Die PAK-Substanzgruppe umfasst eine Vielzahl von Kohlenstoffverbindungen, die sich durch eine unterschiedliche Anzahl von aromatischen Ringen auszeichnen. Diese ringförmigen Verbindungen sind sehr stabil und machen einige Vertreter der PAK-Gruppe zu persistenten

Verbindungen (Indeno[123]pyren, Benzo[a]pyren). Des Weiteren haben PAK auch hydrophobe Eigenschaften und lassen sich deshalb gut in Sedimenten nachweisen. Ziel dieser Arbeit ist es, anhand von Konzentrationsverläufen, den Eintrag von organischen Schadstoffen zeitlich einordnen zu können und mit diesen Daten den Eintrag und die Wirksamkeit von Regulierungen zu überprüfen. Die Sedimente stammen aus zwei Kernen, welche 2016 genommen wurden und eine Länge von 24 und 28 cm aufwiesen. Mit der Untersuchung von Sedimentkernen sollen Zeiträume abgedeckt werden, in denen organische Schadstoffe erstmals in die Umwelt gelangt sind um dadurch gleichzeitig festzustellen, wie sich die Konzentrationen mit der Zeit entwickelt haben. Diese Arbeit wurde im Rahmen des Projektes NOAH (North Sea – Observation and Assessment of Habitats) Synthese durchgeführt, welches sich unter anderem mit der Charakterisierung und Kartierung von Habitaten bezüglich umweltrelevanter Schadstoffe (Habitat Atlas) beschäftigt (Bockelmann und Frank-Detlef 2016). Die Sedimentproben wurden im BSH (Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie) Sülldorf aufgearbeitet und ausgewertet.

## 2. Grundlagen organische Schadstoffe

Heute sind ca. 18 Millionen chemische Verbindungen bekannt, wovon der größte Anteil von organischen Verbindungen eingenommen wird. Bestandteil von organischen Verbindungen ist immer das Element Kohlenstoff. Etwa 20.000 dieser Verbindungen haben eine industrielle Bedeutung und werden in großen Mengen hergestellt (BSH 2007). Ungefähr 2.000 organische Verbindungen werden als umweltrelevant eingestuft, d.h. sie werden als Schadstoffe bezeichnet, weil sie persistent (in der Umwelt beständig), toxisch (giftig) und/oder bioakkumulativ (reichern sich in der Nahrungskette an) sind (BSH 2007).

In dieser Arbeit wurden zwei Sedimentkerne auf die organischen Schadstoffgruppen Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW) untersucht. Dabei werden unter den CKW die Substanz Dichlor-diphenyl-trichlorethan (DDT) und dessen Metabolite, Polychlorierte Biphenyle (PCB), Hexachlorbenzol (HCB) und die eher polare Substanzgruppe der Hexachlorcyclohexane (HCH) zusammengefasst. Diese beiden Schadstoffgruppen werden im Folgenden näher erläutert (BSH 2007; UPB o. J. 1).

## 2.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) bestehen aus zwei oder mehreren kondensierten aromatischen Ringen und sind organische Verbindungen. Von den hunderten bekannten PAK werden in dieser Arbeit 15 typische aromatische Verbindungen betrachtet und untersucht (Abb.1). In Monitoring Programmen werden üblicherweise stellvertretend für diese Stoffgruppe die 16 von der EPA (Environmental Protection Agency) als prioritäre Schadstoffe angegebenen PAK analysiert. Diese sind sehr giftig, spiegeln ein breites Spektrum der Substanzgruppe wider und sind chemisch leicht nachzuweisen. Das Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie untersucht 14 der EPA-PAK und zusätzlich weitere methylierte Vertreter der Substanzgruppe. Da das EPA-PAK Benzo[k]fluoranthren chromatographisch schwer zu trennen ist wird es nicht ausgewertet und anstelle des EPA-PAK Dibenz[ah]anthracen wird das Dibenz[ac]anthracen analysiert.

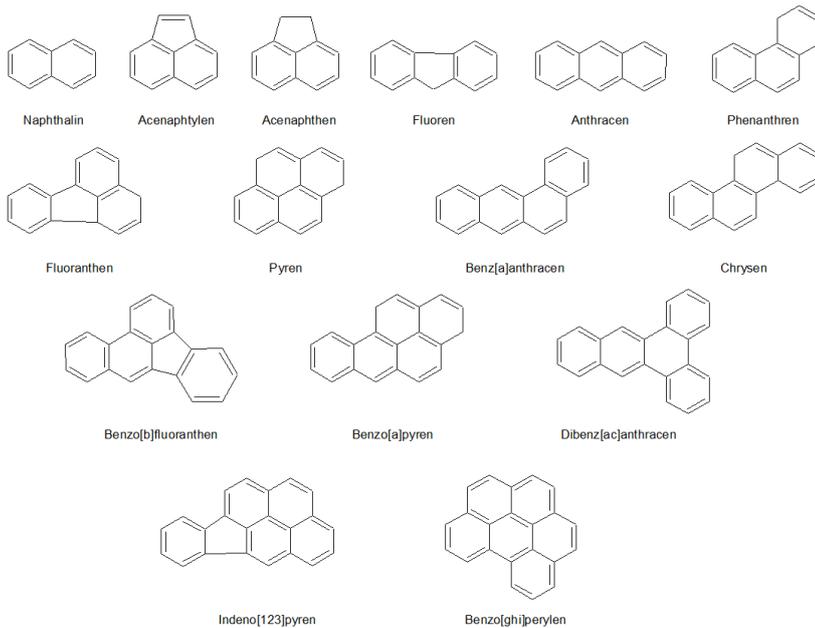


Abbildung 1 Strukturen der 15 untersuchten PAK (ChemSketch)

Strukturell sind sich die PAK ähnlich (Abb. 1), sie unterscheiden sich jedoch zum Teil deutlich in ihren Eigenschaften. Dies wird zum Beispiel anhand der unterschiedlichen  $K_{ow}$ -Werte deutlich ( $\log K_{ow}$  Bereich 3,3 - 8) (Loewe und Theobald 2007). Der  $K_{ow}$ -

Wert ist der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient eines Stoffes und ein Maß für dessen Polarität. Der  $K_{ow}$ -Wert ergibt sich aus der Verteilung der Substanz zwischen der polaren Wasserphase und dem unpolaren, lipophilen Octanol. Die  $K_{ow}$ -Werte der verschiedenen organischen Schadstoffe variieren über einen weiten Bereich und werden in der Regel mit dem Logarithmus angegeben ( $\log K_{ow}$ ). Die  $\log K_{ow}$ -Werte dieser Substanzen liegen im Bereich von 1 bis 8. Umso höher der  $\log K_{ow}$ -Wert desto unpolarer ist die Substanz. Stoffe mit einem  $\log K_{ow}$ -Wert größer eins gelten als lipophil, haben eine hohe Affinität zu festen Phasen, wie zum Beispiel Sedimenten, und reichern sich in Organismen an (Bioakkumulation). Das am niedrigsten kondensierte PAK Naphthalin (Naph) hat einen  $\log K_{ow}$ -Wert von 3,3 und ist somit relativ flüchtig, im Vergleich zu Benzo(ghi)perylen, ein 6-Ring-Aromat mit einem  $\log K_{ow}$ -Wert von 7,2, hat Naphthalin eine geringe Affinität zu Schwebstoffen, während sich Benzo(ghi)perylen stark an Schwebstoffen und Sedimenten anreichert (Loewe und Theobald 2007).

PAK entstehen unter anderem bei der unvollständigen Verbrennung (Pyrolyse) organischer Materialien und können ubiquitär in der Umwelt nachgewiesen werden. Grundsätzlich gilt: umso niedriger die Verbrennungstemperatur und je weniger Sauerstoff vorhanden ist, desto mehr PAK entstehen bei der Verbrennung. Ein großer Teil der in der Umwelt nachweisbaren PAK stammen aus anthropogenen Prozessen (z.B. Abfallverbrennung und Abgase von Fahrzeugen), es gibt aber auch die biogene Entstehung von PAK durch Waldbrände und Vulkanausbrüche. PAK sind auch natürlicher Bestandteil von fossilen Ressourcen wie Kohle und Erdöl (UBA 2016).

Die chemisch-physikalischen Eigenschaften von PAK sind stark von ihrer Molekülgröße abhängig. Überwiegend sind PAK lipophile Substanzen, sie sind also in Fetten und Ölen sehr gut löslich und reichern sich darin an. Mit zunehmender Molekülgröße steigt die Lipophilie der PAK. Daraus ergibt sich, dass sich die hochkondensierten PAK bevorzugt in Organismen anreichern. Diese Aromaten sind nicht nur persistent, bioakkumulierend und toxisch (PBT) sondern wirken auch cancerogen, also krebserzeugend, und zählen somit auch zu den CMR-Substanzen (Cancerogen-Mutagen-Reproduktionstoxisch). PAK können auf verschiedenste Weise in den Organismus gelangen wie zum Beispiel durch das Atmen, mit der Nahrung oder auch durch die Haut. Diese Eigenschaften, das ubiquitäre Vorkommen

und die vielfältigen Entstehungsarten machen die PAK zu einer sehr problematischen und besorgniserregenden Substanzgruppe (UBA 2016).

## 2.2 Polychlorierte Biphenyle

In dieser Arbeit wurden die sechs sogenannten „Ballschmitter PCB Leit-Kongeneren“ untersucht (Abb.2), da diese einen Rückschluss auf den PCB-Gesamtgehalt einer Probe zulässt, wenn die Konzentration der sechs PCB mit dem Faktor 5 multipliziert wird. PCB (Polychlorierte Biphenyle) sind eine Verbindungsklasse die aus 209 Kongeneren besteht und aus einem Biphenyl-Grundgerüst aufgebaut sind. Dabei unterscheiden sich die Kongenere in der Anzahl und Stellung der Chloratome. Des Weiteren werden im BSH die Proben auf das PCB-Kongener 118 untersucht für die Bewertung dioxinähnlicher PCB. PCB sind farb- und geruchslos und sind nicht brennbar. Sie wirken cancerogen, stark wassergefährdend und fruchtschädigend (LfU 2004). Da PCB sehr lipophil sind (log  $K_{ow}$ -Werte 5-7) binden sie sich, ähnlich wie PAK, an Schwebstoffen und Sedimente und sind somit sehr gut in den Sedimentkernen nachzuweisen (Loewe und Theobald 2007).

Im Jahr 1929 wurden PCB erstmals künstlich hergestellt. Nachdem bekannt werden ihrer negativen Eigenschaften wurde ihre Verwendung 1989 in Deutschland verboten (siehe Kap. 2.6). PCB kamen in vielen verschiedenen Bereichen zum Einsatz. So wurden sie beispielsweise als Schmierstoffe, Weichmacher für Lacke und Farben, in Silikon für Dehnungsfugen, in Wärmetauscher Anlagen und in Kondensatoren eingesetzt. Die Auswirkungen von PCB auf die Umwelt sind unterschiedlich. In geschlossenen Systemen stellen PCB kaum eine Gefahr für die Umwelt dar. Nur bei Undichtigkeiten kann es zur PCB Belastung der Luft kommen. In offenen Systemen wie zum Beispiel Dehnungsfugenmasse oder Anstriche verdampfen PCB direkt in die Umgebungsluft. Da PCB einen sehr geringen Dampfdruck haben, ist eine Belastung durch langanhaltende Freisetzung gegeben. Aufgrund ihrer oben beschriebenen chemischen Eigenschaften reichern sich PCB in der Umwelt an, insbesondere in der Nahrungskette in Fettgewebe und Fisch. Die große Gefahr der PCB besteht darin, dass ihre Halbwertszeit bis zu 100 Jahre beträgt und das ist der Grund, dass es immer noch Einträge von PCB in die Umwelt, trotz Verbotes, gibt. Das führt dazu, dass PCB belastetes Material nicht einfach verbrannt werden kann, sondern als Sondermüll entsorgt werden muss (UBA 2017).

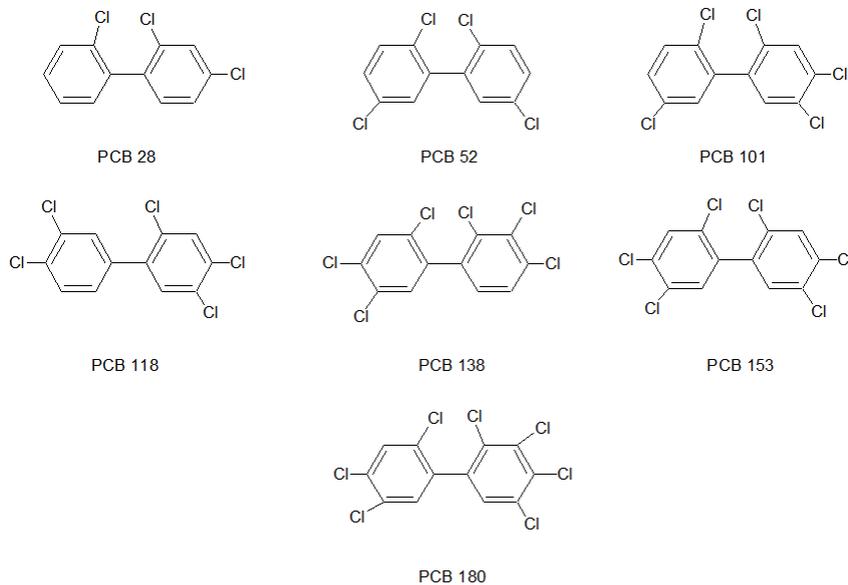


Abbildung 2 Strukturen der sieben untersuchten Polychlorierten Biphenyle (ChemSketch)

### 2.3 Dichlor-diphenyl-trichlorethan

DDT (Dichlor-diphenyl-trichlorethan) wurde Anfang der 1940-iger als Kontaktinsektizid in der Landwirtschaft eingesetzt. Es ist chemisch beständig und zeigt eine große und schnelle, toxische Wirkung gegen Arthropoden (Insekten und Kleinkrebse). Des Weiteren war DDT günstig herzustellen. Zu diesem Zeitpunkt waren jedoch noch keine schädlichen Wirkungen des Pestizids auf Pflanzen und Säugetiere bekannt. Während des zweiten Weltkrieges wurde DDT weitläufig als Schutzmittel gegen seuchenübertragende Insekten eingesetzt. Seit den 50-iger Jahren wird DDT in den tropischen Gebieten gegen die Malaria übertragende Anopheles-Mücke eingesetzt.

Erst Anfang 1970 brachte man in den USA und Deutschland, den starken Rückgang der Greifvogel-Populationen mit dem Einsatz von DDT in Verbindung. Man entdeckte, dass DDT zu einer hohen Brüchigkeit der Eierschalen führte, was die Vermehrung der Vögel negativ beeinflusste. Ein Verbot von DDT (siehe Kapitel 2.6) in den USA und der BRD (1972) brachte Erfolg und der Greifvogel-Bestand erholte sich (UBA 2009). Aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften sind DDT und deren

Metabolite (Abb.3) persistent, bioakkumulierend und somit ebenfalls ubiquitär in der Umwelt nachzuweisen (UBA 2009). Das Hauptabbauprodukt des DDT ist das Dichlordiphenyldichloreth-en (*p,p'*-DDE) (Abb.3 rechte Strukturformel) und steht unter Verdacht kanzerogen, mutagen und ein endokriner Disruptor zu sein, der das physiologische Gleichgewicht des Hormonsystems von Säugetieren stört. Der zweite in dieser Arbeit untersuchte Metabolit von DDT ist Dichlordiphenyldichlorethan (*p,p'*DDD) (Abb.3 linke Strukturformel) und hat ebenfalls eine insektizide Wirkung. Zudem gibt es Hinweise das auch dieser Metabolit kanzerogen und hormonell wirksam ist (UPB o. J. 1).

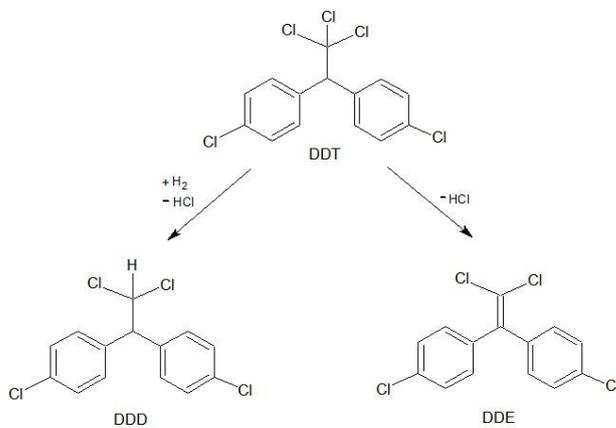


Abbildung 3 Strukturformeln DDT und dessen Metabolite (ChemSketch)

## 2.4 Hexachlorbenzol

Hexachlorbenzol (HCB) ist, seitdem dessen fungizide Wirkung 1945 bekannt wurde, als Pestizid und Fungizid eingesetzt worden. Außerdem war HCB Bestandteil von Holzschutzmitteln, Desinfektionsmitteln und Flammschutzmitteln. Des Weiteren fand HCB Anwendung als Stabilisator in Farben, Weichmacher für Kunststoffe und war Bestandteil von pyrotechnischen Produkten. HCB (Abb.4) ist eine persistente Substanz mit relativ hohem Dampfdruck und ist in der Umwelt ubiquitär vorhanden. Der log

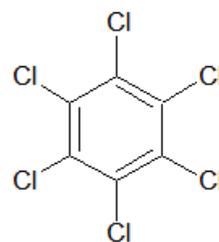


Abbildung 4 Strukturformel HCB (ChemSketch)

Kow-Wert 5,45 von HCB zeigt auf, dass diese Verbindung ( $C_6Cl_6$ ) sehr gut fettlöslich ist und sich in der biologischen Nahrungskette anreichert. HCB steht im Verdacht kanzerogen und teratogen (fruchtschädigend) zu wirken (UPB o.J. 2).

## 2.5 Hexachlorcyclohexan

Hexachlorcyclohexan (HCH) wurde seit dem Ende des zweiten Weltkrieges industriell hergestellt und kam als Insektizid in der Landwirtschaft zum Einsatz. Bei der Synthese von HCH aus Benzol und Chlor entsteht ein Isomeren Gemisch welches „technisches HCH“ genannt wird. Es setzt sich aus 65 - 70 %  $\alpha$ -HCH, 7 - 20 %  $\beta$ -HCH, 14 - 15 %  $\gamma$ -HCH, 6 - 10 %  $\delta$ -HCH und 1 - 2 %  $\epsilon$ -HCH zusammen. Die insektizide Wirkung geht jedoch nur vom  $\gamma$ -Isomer aus. „Technisches HCH“ wurde nicht nur als Insektizid verwendet, sondern war auch Bestandteil von Wildabwehrmitteln, Materialschutz und Nebelkerzen.

Nachdem bekannt wurde, dass das  $\gamma$ -HCH (Lindan) das einzige wirksame Isomer ist, wurde dieses bei der Synthese isoliert und die restlichen HCH-Isomere als Abfall, oftmals nicht umweltgerecht, entsorgt. Bei der Herstellung von einer Tonne Lindan fallen ca. 9 Tonnen Abfallisomere an. Lindan wirkt als Fraß-, Atem- und Berührungsgift gegen Insekten. Beim Menschen wurde Lindan gegen parasitäre Hautkrankheiten und Kopfläuse eingesetzt.

Das BSH untersucht die drei Hauptisomere  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -HCH (Abb.5). Diese wurden von der US-Umweltbehörde unterschiedlich in ihrer kanzerogenen Wirkung eingestuft:  $\gamma$ -HCH ist nachweislich krebserregend,  $\alpha$ -HCH wurde als wahrscheinlich und  $\beta$ -HCH als möglicherweise kanzerogen eingestuft.

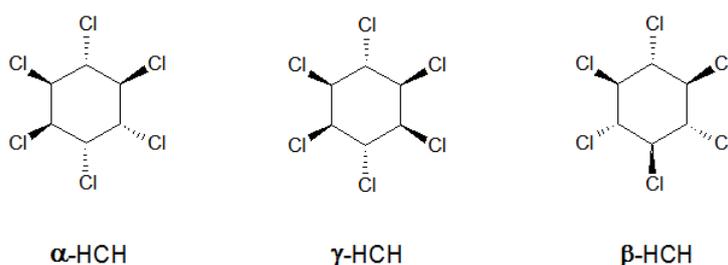


Abbildung 5 Strukturformeln HCH-Isomere (ChemSketch)

Grundsätzlich sind alle HCH-Isomere schlecht wasserlöslich. Dennoch gibt es Ausnahmen, wie das  $\gamma$ -HCH, welches um ein Vielfaches wasserlöslicher ist als das

$\beta$ -HCH. Somit ist zu vermuten, dass das  $\beta$ -HCH in den hier untersuchten Sedimentkernen in höheren Konzentrationen nachzuweisen ist (ittershagen 2006).

## 2.6 Regulierung

Um den Schadstoffeintrag anhand der untersuchten Sedimentkerne zeitlich einordnen zu können, müssen die industrielle Produktion und die Regulierungen bzw. Verbote der untersuchten Substanzen in Betracht gezogen werden.

In der Abbildung 6 ist der Zeitpunkt dargestellt an dem PCB für den breiten Anwendungsbereich industriell produziert wurde. Bis 1989 wurden in Deutschland PCB für elektrische Geräte, im Bergbau und für offene Anwendungen eingesetzt. Die weltweite Produktion umfasst über 1.000.000 t. Die Firma Bayer produzierte PCB unter den Handelsnamen Clophen und Elanol (Dr. Roland Weber 2015).

DDT wurde im Jahr 1942 von der J.R. Geigy AG unter den Handelsnamen Gesarol und Neocid in großen Mengen hergestellt. Gesarol enthält ca. 5 % reines DDT. Bis 1972 wurden weltweit ca. 2.000.000 t DDT in die Umwelt eingetragen. Die Jahresproduktionsmenge betrug in Westdeutschland bspw. im Jahr 1965 30.000 t (Pfeil 2014).

Die industrielle Produktion von technischem HCH begann in Deutschland unmittelbar nach dem zweiten Weltkrieg. Die Firmen E. Merck in Darmstadt und C.H. Boehringer Sohn in Ingelheim stellten ab 1951 technisches HCH industriell her und kurz darauf wurde der Wirkstoff  $\gamma$ -HCH aus dem technischen HCH isoliert und als Insektizid Lindan vermarktet. Die Produktionsmenge in Deutschland belief sich im Jahr 1979 auf 1.700 t Lindan, wofür ca. 15.300 t HCH hergestellt wurden (Dr. Heidelore Fiedler et.al. 1993).

Nach dem zweiten Weltkrieg (ca. 1946) wurde HCB kommerziell hergestellt ist aber auch ein unbeabsichtigtes Nebenprodukt bei der Synthese verschiedener organischer Verbindungen. In den 70er Jahren gab es zwei Produktionsstätten von HCB in Deutschland, eine in Leverkusen (Bayer AG) und die andere in Rheinfelden (Dynamit Nobel). Das gesamte Produktionsvolumen in Westdeutschland betrug im Jahr 1976 6.600 t, wobei dabei 4.000 t HCB unabsichtlich als Nebenprodukt entstanden sind (Dr. Heidelore Fiedler et.al. 1995).

Ein Großteil der in dieser Arbeit untersuchten Schadstoffe werden durch die Elbe in die Nordsee eingetragen. Diese fließt durch die ehemalige DDR und Tschechien und

es gab bis 1989 keine einheitliche Regulierung, in der DDR, Tschechien und der BRD, der Schadstoffproduktion und deren Inverkehrbringens. Da sich die Orte der Probenahme der in dieser Arbeit untersuchten Sedimentkerne unmittelbar im Mündungsgebiet der Elbe befinden, wirkt sich die Regulierung von Schadstoffen auf Seiten der ehemaligen BRD nur bedingt auf die Ergebnisse dieser Untersuchung aus, da in der DDR andere Richtlinien galten bspw. wurde DDT in Westdeutschland 1972 verboten und in der DDR war die Nutzung nicht beschränkt.

Im Jahr 1992 wurde ein vollständiges Anwendungsverbot für Pflanzenschutzmittel beschlossen welche HCB und technisches HCH beinhalten. Für das Pflanzenschutzmittel Lindan ( $\gamma$ -HCH) gab es jedoch eine Ausnahmeregelung zur Anwendung gegen Birkenkäfer in geschälter Rinde und als Gieß- und Streumittel (Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten 10.11.1992, 10.11.1992).

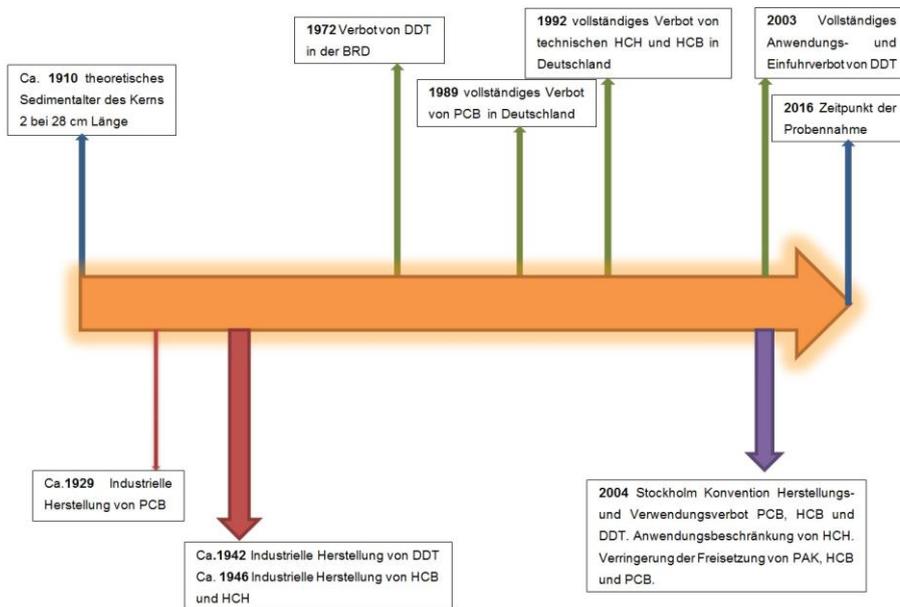
Ein Herstellungs-, Inverkehrbringens- und Verwendungsverbot für PCB in Deutschland wurde 1989 beschlossen (Bundesgesetzblatt 18.07.1989). Außerdem gibt es seit 2004 eine Baggergutrichtlinie (OSPAR 2004) welche Richtwerte für die Konzentration organische Schadstoffe im Baggergut festlegt. Hier gilt bspw. für PCB (Summe) ein Richtwert von 40 ng/g TS wenn Baggergut aus dem Hamburger Hafen in die Helgoländer Mulde verbracht werden soll (Wieger 2009).

Für die Anwendung und Herstellung von DDT und deren Metaboliten gilt in der BRD schon seit 1972 ein Verbot (Bundesministerium für Jugend, Familie und Gesundheit 07.08.1972) mit den Ausnahmen das DDT ausschließlich zur Bekämpfung von Läusen, der Pharao-Ameise und der Bettwanze angewendet werden darf. In der DDR wurde DDT auch nach 1972 als Pflanzenschutzmittel eingesetzt. Ein gemeinsames vollständiges Anwendungs- und Einfuhrverbot von DDT und seinen Isomeren wurde, mit einer Änderung in der Pflanzenschutzverordnung von 1992, erst im Jahr 2003 beschlossen (Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten 25.11.2013).

Ein Verbot von PAK gibt es nicht, da diese natürlicher Bestandteil von Erdöl und weiteren fossilen Ressourcen sind und unter anderem auch bei biogenen Prozessen entstehen (siehe Kapitel 2.1). In der REACH-Verordnung gibt es aber Beschränkungen für bspw. die Verwendung von bestimmten Rohstoffen zur Herstellung von Reifen. „Ab dem 01. Januar 2010 dürfen Weichmacheröle nicht für

die Herstellung von Reifen oder Reifenbestandteile in Verkehr gebracht oder verwendet werden wenn sie mehr als 1 mg/kg Benzo(a)pyren enthalten.... (Europäisches Parlament und Rat 30.12.2006)“.

Das Bemühen die organischen Schadstoffe zu regulieren ist nicht nur Bestandteil deutscher Politik, sondern auch von großer internationaler Bedeutung. Somit wurde auf der Stockholmer-Konvention im April 2004 ein internationales Übereinkommen getroffen, welches die Beendigung oder Einschränkung der Produktion, Verwendung und Freisetzung von persistenten organischen Schadstoffen (POP) reguliert. Die POP-Verordnung (EU Verordnung (EG) Nr. 850/2004) verpflichtet die ratifizierenden Staaten unter anderem die Herstellung, das Inverkehrbringen und die Verwendung von HCB, PCB und DDT zu verbieten. Des Weiteren beschränkt die Verordnung die Herstellung und das Inverkehrbringen von HCH. Ein weiterer Bestandteil der Stockholmer-Konvention beinhaltet die Verringerung der Freisetzung von HCB, PCB und PAK (Europäisches Parlament und Rat 29.04.2004). Diese Verordnung ist im Mai 2004 in Deutschland in Kraft getreten.



**Abbildung 6 Zeitstrahl Herstellung und Regulierung der untersuchten Schadstoffe**

(PCB Herstellung: Jochen Flasbar h; Präsident des Umweltbundesamt 2013; DDT Herstellung: Pfeil 2014; HCB Herstellung: LfU 1995; HCH Herstellung: LfU 1993; DDT Verbot 1972: Bundesministerium für Jugend, Familie und Gesundheit 1972; PCB Verbot Deutschland: Bundesgesetzblatt 1989; Verbot technisches HCH und HCB Deutschland: Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten; Vollständiges DDT Verbot Deutschland 2003; Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten)

### 3. Material und Methoden

Im folgenden Kapitel werden der Ort und die Art der Probennahme näher betrachtet und auf die Methodik der Aufarbeitung der Sedimentkerne genauer eingegangen. Außerdem wird die Messmethoden für die PAK- und CKW-Messung vorgestellt. Die Probenaufarbeitung wurde anhand einer BSH internen Arbeitsanweisung durchgeführt.

#### 3.1 Ort der Probennahme

Die Nordsee ist ein Randmeer des Atlantischen Ozeans und hat eine durchschnittliche Tiefe von 94 m. Der Salzgehalt liegt bei 3,5 ‰. Die typischen Wassertemperaturen in der offenen Nordsee liegen im Sommer bei 15 °C und im Winter bei 6 °C. Die Nordsee unterliegt starken Gezeiten-Strömungen wo sich Ebbe und Flut im etwa 12 Stunden Rhythmus abwechseln (ISKE 2015).

Die zwei in dieser Arbeit untersuchten Sedimentkerne wurden in der Helgoländer Mulde der Nordsee südöstlich der Insel Helgoland genommen (Koordinaten Tab.1).

**Tabelle 1** Koordinaten der Sedimentkernprobennahme

Probename	Breite	Länge
Kern 1	54° 6,660' N	8° 2,342' E
Kern 2	54° 3,203' N	8° 1,085' E
Tonne E3	54° 03' N	07° 58' E

Der Ort der Probennahme (Abb. 7 links) befindet sich in der deutschen ausschließlichen Wirtschaftszone (AWZ). Als AWZ wird das Meeresgebiet bezeichnet welches sich Seewärts des Küstenmeeres (12-Seemeilen-Zone) bis max. zur 200-Seemeilen-Grenze erstreckt (Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung).

Der Meeresboden der Deutschen Bucht besteht hauptsächlich aus Mischsand (Fein- bis-Grobsand) mit bindigen Anteilen aus Schluff und Ton von bis zu 20 %. Im Unterschied dazu setzt sich der Meeresboden an den Probenahmestationen aus Feinsand und einem bindigen Anteil von mehr als 50 % zusammen (siehe Abb. 8).

Um möglichst genaue Angaben über den Eintrag von Schadstoffen machen zu können, ist es wichtig einen möglichst ungestörten Sedimentkern zu bekommen. Im

Folgenden werden Gründe genannt welche die zeitliche Einordnung beeinflussen können. An erster Stelle ist die durchschnittliche Sedimentierungsrate von 2,6 mm/Jahr (Hebbeln 2003), durch extreme Wetterereignisse und unterschiedlicher Gezeitenintensität, nicht immer konstant. Zweitens können bei der Probennahme (Kap. 3.2) des Kerns z.B. die einzelnen Sedimentschichten durchmischt oder gestaucht werden, was zu eventuellen Fehlinterpretationen der Ergebnisse führen kann. Es besteht zudem die Möglichkeit, dass durch das Fischen mit Schleppnetzen der Meeresboden aufgewirbelt und durchmischt und die natürliche Schichtung des Sediments so gestört wird. Des Weiteren befindet sich das Gebiet der Probennahme, insbesondere die Probenmestation von Kern 2, in der Nähe der „Tonne E3“ (Koordinaten Tab. 1) welches seit Oktober 2005 Verklappungsgebiet für Baggergut aus dem Gebiet Norderelbe, Köhlbrand und Süderelbe ist (HPA 2015). Hierbei handelt es sich um frisches Sediment (nicht älter als ein Jahr), welches vor der Baggerung umfangreich auf ökotoxikologische Wirkung untersucht wird.

Zwischen Oktober 2005 und Januar 2008 wurden 4,5 Mio. m<sup>3</sup> Baggergut aus dem Hamburger Hafen? zum Verklappungsgebiet „Tonne E3“ verbracht (HPA 2015). Danach wurden vom Land Schleswig-Holstein weitere 6,5 Mio. m<sup>3</sup> (befristet bis Dezember 2015) genehmigt (Schleswig-Holsteinischer Landtag 2016), wovon ein Volumen von 5,0 Mio. m<sup>3</sup> für die Verbringung in Anspruch genommen wurden (HPA 2015).

Um die Auswirkungen für die Umwelt so gering wie möglich zu halten wurde für die Schüttstelle „Tonne E3“ ein Schüttradius von 1 km (Abb. 7 rechts unten) festgelegt. Dieser hat eine Entfernung von 15 km zu Helgoland, von 8 km zum Seevogelschutzgebiet und von 22 km zum Nationalpark Wattenmeer Schleswig-Holstein (HPA 2015).

Um zu verdeutlichen (Abb. 7 rechts oben) wie es zu einer Beeinflussung der Sedimentzusammensetzung im Probengebiet kommen kann, werden im Folgenden die Strömungsverhältnisse betrachtet, die in unmittelbarer Nähe zum Probengebiet vorherrschen. Im Mittel herrschen im Bereich des Probenahmegebietes etwa 45 % zyklonalen Strömungen vor, d.h. die Strömung verläuft im küstennahen Bereich von West über Ost nach Norden. Im Gegensatz dazu sind nur 13 % der Strömung antizyklonal, weitere 24 % weisen ein variables Strömungsmuster auf und können somit keinem definierten Muster zugeordnet werden. Die restlichen 18 % der

Strömungsverläufe sind von untergeordneter Bedeutung. Strömungen in Richtung SW und NO treten nicht auf (BSH 2017c).

Der überwiegend vorherrschende Strömungsverlauf ist beispielhaft in Abb. 8 dargestellt. Hier wird deutlich, dass die Strömung in der Helgoländer Bucht mit ca. 0,6 m/s in östlicher Richtung verläuft. Diese Begebenheit macht es möglich, dass das Sediment aus dem Verklappungsgebiet um „Tonne E3“ Einfluss auf den Kern 2 nimmt. Durch Gezeiten- und Wettereinflüsse kann es jedoch auch zu einer Änderung der Strömungsrichtung kommen.

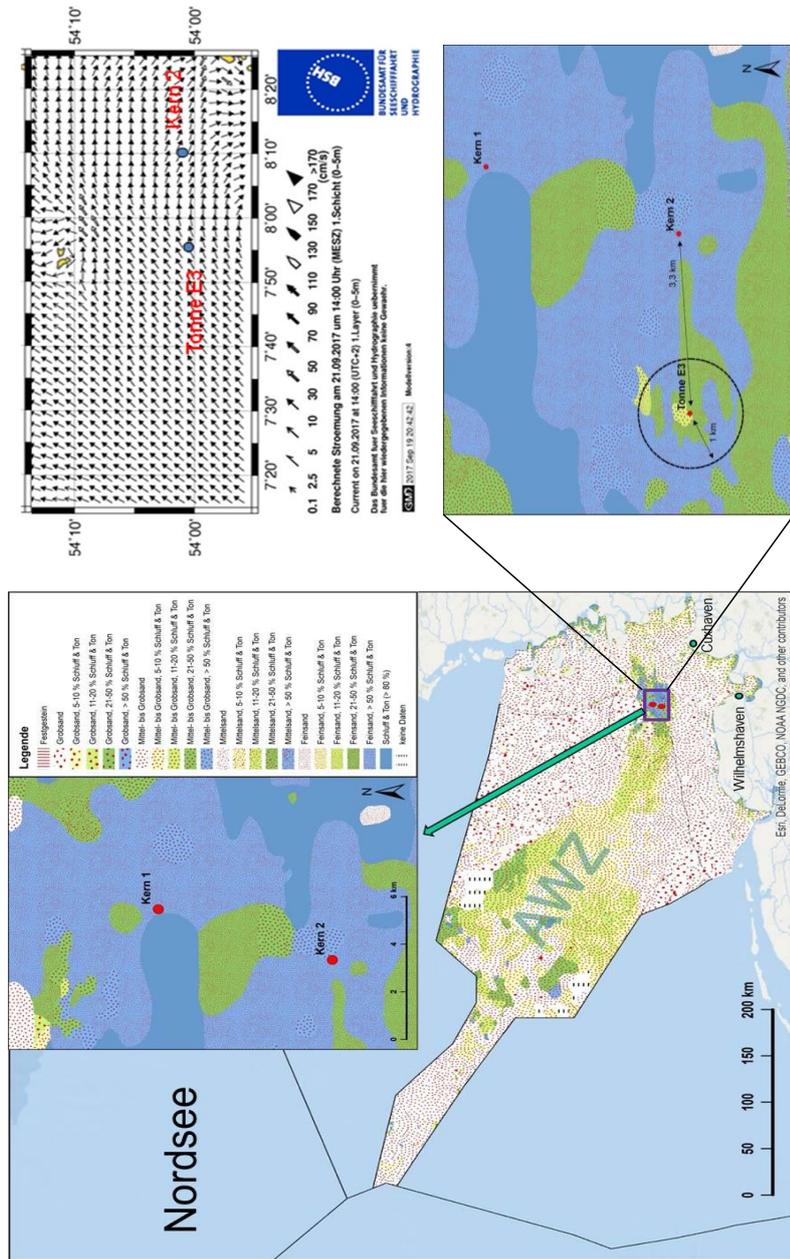


Abbildung 7 Ort der Probennahme (nach FIGGE 2013 (GPDN) (links); Verklappungsgebiet um "Tonne E3" (GRASS,GIS) (rechts unten); Strömungsverlauf "Helgoländer Mulde" (BSH 2017) (rechts oben))

### 3.2 Art der Probennahme

Die in dieser Arbeit untersuchten Sedimentkerne wurden auf der Forschungsfahrt HE468 mit dem Forschungsschiff FS Heincke in der norddeutschen Bucht mit einem Multi-Corer (MUC) der Firma Oktopus (Abb. 9) gezogen. Der MUC ist ein mobiles Probennahme Gerät welches in unterschiedlichen Wassertiefen flexibel einsetzbar ist und bis zu 8 Sedimentkerne gleichzeitig ziehen kann. In die Haltevorrichtungen des MUC werden Polycarbonat Zylinder mit einer Länge von 610 mm und einem Außendurchmesser von 100 mm eingesetzt. Der MUC wurde an beiden Stationen mit einer Sinkgeschwindigkeit von 0,3 m/s an einem Stahlseil in 27 m Wassertiefe herabgelassen. Beim Erreichen des Meeresgrundes hakt die Arretierung des MUC aus und der Probenzylinder sinkt in den Boden. Beim erneuten Anziehen des Stahlseils wird eine Mechanik ausgelöst welche den Boden des Zylinders dicht verschließt. Die Hiev-Geschwindigkeit betrug ebenfalls 0,3 m/s. Laut Probennahme Protokoll hat Kern 1 eine Länge von 27 cm und Kern 2 eine Länge von 33 cm. An Bord des Schiffes wurden die Sedimentkerne in zwei Zentimeter dicke Scheiben geschnitten, in vorgereinigte Aluminiumschalen verpackt und bis zur Probenvorbereitung bei -18 °C eingefroren. Für Kern 1 wurden 12 und für Kern 2 14 Proben eingefroren. Es ist davon auszugehen, dass die fehlenden Zentimeter zur ursprünglich auf dem Probennahmeprotokoll angegebenen Länge der Kerne durch Kernverlust beim Übersetzen der Kerne auf die Schneidvorrichtung verloren gingen. Die Sedimenttypenbeschreibung der Kerne ist in Abbildung 8 graphisch dargestellt.



Abbildung 9 Probennahme Gerät Multi Corer (©R. Velten)

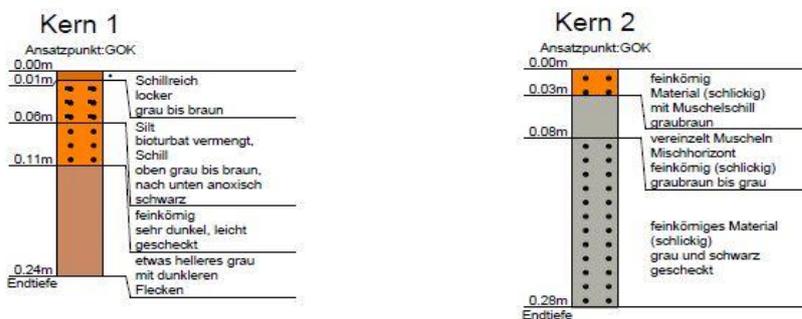


Abbildung 8 Darstellung der Sedimentbeschreibung der Kerne (DC-Bohr)

### 3.3 Probenaufarbeitung

Die Aufarbeitung und Analyse der Sedimentkernproben erfolgte nach den in der folgenden Grafik (Abb. 10) abgebildeten Schritten.

Alle verwendeten Glasgeräte wurden vor der Benutzung in einer Labor-Spülmaschine gereinigt und anschließend mit selbst destilliertem Aceton und Hexan dekontaminiert. Die Glasgeräte wurden vor Verwendung im „Memmert UN 55“ Ofen für

8 Stunden bei 240 °C ausgeheizt. Alle weiteren Laborgeräte wie z.B. Spatel und Pinzetten wurden ebenfalls vor Benutzung mit Aceton und Hexan gereinigt. Alle verwendeten Chemikalien für die Probenaufarbeitung sind in der folgenden Tabelle (Tab. 2) aufgeführt:

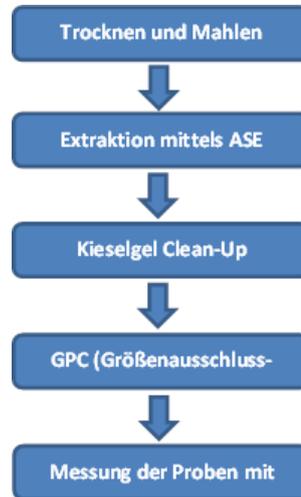


Abbildung 10 Schema Probenaufarbeitung

Tabelle 2 Verwendete Chemikalien zur Probenaufarbeitung

Substanz	Hersteller / Händler	Reinheit / Bemerkungen
Acetanilid	Merck	
Aceton	Baker	Ultra Resi-Analyzed
Argon	ALPHAGAZ	Reinstgas Qualität 6.0
Diatomeenerde	ThermoFisher	extrahiert und ausgeglüht
Dichlormethan	Baker	Ultra Resi-Analyzed
Helium	Linde	Reinstgas
Isooctan	Baker	Ultra Resi-Analyzed
Kieselgel	Merck	Korngröße 45 µm, Wassergehalt ca. 6 %
Kupferpulver	Merck	Fein gepulvert, Korngröße < 0,63 µm Reinheit 99 %
Natriumsulfat	Merck	99 %
Mess-2, marines Referenzmaterial	NRC	
n-Hexan	Baker	Ultra Resi-Analyzed
Salpetersäure	Merck	ω = 65 %
Salzsäure	Merck	ω = 25 % und 32 %
Spülaceton	BSH	intern destilliert
Spülhexan	BSH	intern destilliert
Stickstoff	Linde	Reinstgas

**Kommentiert [AL1]:** Schau dir mal das Format der Tabellen in meiner BSC Arbeit an. Das sieht irgendwie „aufgeräumter“ aus.

### 3.3.1 Trocknen und Mahlen der Proben

Für die Aufarbeitung der Sedimentproben ist es wichtig diese zu trocknen da der eingeeengte Extrakt wasserfrei sein muss, wird die Probe nach dem Auftauen, eingewogen und für 72 Stunden unter einem sterilen Abzug (Fa. Holten) getrocknet. Um den Wassergehalt der Proben bestimmen zu können wird das getrocknete Sediment nochmals gewogen. Für die Aufarbeitung ist es außerdem wichtig, dass sich die Probe in einem homogenen Zustand befindet. Dafür wurde das Sediment in einer Fliehkraftmühle (Fa. Retsch, PM 400) 20 min bei 150 U/min gemahlen und abschließend in beschriftete Gläser überführt.

### 3.3.2 Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffes

Mithilfe des Elementaranalysators „varioEL“ wurden die Sedimentproben auf den TOC-Gehalt (Total Organic Carbon) untersucht. Die Schadstoffkonzentration im Sediment korrelieren mit dem TOC-Gehalt, kann so eine grobe Abschätzung über den zu erwartenden Schadstoffgehalt in der Probe gemacht werden (Zitat). Dafür wurden für eine Doppelbestimmung je 10-20 mg Sediment pro Probe in Silberkapseln eingewogen. Zur Qualitätskontrolle wurden zwei Doppelbestimmungen eines marinen Referenzmaterial eingewogen (je 10 – 20 mg), die jeweils am Anfang und Ende der Messsequenz mitgemessen wurden. Um sicher zu stellen, dass sich in der Probe nur organischer Kohlerstoff befindet wurde anschließend zu allen Silberkapseln 200 µl 2 molare Salzsäure gegeben dabei wird der anorganische Kohlenstoff in CO<sub>2</sub> (Kohlenstoffdioxid) umgewandelt. Um die Flüssigkeit wieder loszuwerden, wurden die Proben für ca. 3 Stunden bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet. Nach Abkühlung ist in ebenfalls mit Säure vorbehandelte leere Kapseln Acetanilid für zwei Kalibrier-Serien eingewogen worden. Abschließend wurden die Kapseln verschlossen und fest in einem Zinnschiffchen verpresst. Im Elementaranalysator wird eine quantitative CO<sub>2</sub> Analyse durchgeführt. Durch einen thermischen Aufschluss im Sauerstoffstrom erfolgt die Oxidation des organischen Kohlenstoffes zu Kohlenstoffdioxid welches dem Detektor zugeführt und gemessen wurde.

Die Ergebnisse der TOC Werte von Kern 1 und 2 sind dem Anhang D zu entnehmen.

### 3.3.3 Accelerated Solvent Extraction

Um organische Schadstoffe aus der Sedimentprobe zu extrahieren wurde die beschleunigte Lösemittelextraktion (Firma Dionex, Modell ASE 350, ASE - Accelerated Solvent Extraction) eingesetzt. Die Extraktion erfolgt dabei unter erhöhtem Druck (hier 103 bar) und bei einer erhöhten Temperatur von 100 °C. Diese Bedingungen bewirken eine starke Beschleunigung der Reaktionskinetik, so dass die Desorption der Analyten von der Matrix sowie der Lösungsprozess wesentlich schneller verlaufen. Als Extraktionsmittel wurde ein Gemisch von Aceton/n-Hexan (1:1, v/v) verwendet. Die Sedimentproben wurden eingewogen, mit aktiviertem Kupferpulver (zur Entschwefelung) und Diatomeenerde versetzt und in eine 22 ml fassende Extraktionshülse (Thermo Fisher, Resteck) gefüllt. Diatomeenerde wird als Füllmaterial verwendet um Totvolumina zu vermeiden. Diese bleibt bei Kontakt mit Lösemitteln und bei hohen Drücken chemisch stabil bleibt und beeinflusst die Probe nicht. Außerdem unterstützt die Diatomeenerde die Benetzung des Sedimentes mit dem Extraktionsmittel.

Der Boden der Extraktionshülse wurde zuvor mit einem Glasfaserfilter bestückt. Für Blindwert-Proben wurde lediglich Diatomeenerde in die Extraktionshülsen gefüllt. Die Blindwerte wurden analog zu den Proben durch die gesamte Aufarbeitung geführt. Blindwerte sind für die Auswertung sehr wichtig, da sie kein Probenmaterial enthalten und die gesamte Aufarbeitung durchlaufen. Sie geben somit Aufschluss darüber welche Substanzen beispielsweise durch die Aufarbeitung oder durch kontaminierte Arbeitsgeräte in die Proben gelangen. Diese Ergebnisse werden bei der Auswertung der Ergebnisse von den Konzentrationen der jeweiligen Analyten in den Proben abgezogen.

Um eventuelle Fehler beim Analyseverfahren erkennen zu können wird ein interner Standard (IS) verwendet. Der interne Standard besteht aus Substanzen, die eine chemische Ähnlichkeit mit den Analyten aufweisen und nicht in der Probe vorhanden sind. Der IS wird in bekannter und gleicher Konzentration zu allen Proben und zu den Blindwerten gegeben. Idealerweise wird das deuterierte oder <sup>13</sup>C-markierte Analogon des Analyten verwendet. Da es sehr kostenintensiv ist für jeden Analyten einen markierten IS zu kaufen, geht man meist einen Kompromiss ein und quantifiziert mehrere Analyten über einen IS. Im IS sollten möglichst alle Substanzgruppen die mit dem Analysegang erfasst werden vertreten sein.

Auf alle in dieser Arbeit analysierten Proben und Blindwerte wurde 1 ml IS gegeben. Die Komponenten des IS sind in Anhang B aufgeführt.

Die Extraktion besteht aus folgenden Schritten: Zuerst wird das Lösemittelgemisch in die ASE-Zelle gepumpt. Danach wird die Zelle, unter konstanten Druck, aufgeheizt. Die Extraktionstemperatur ist nach 5 Minuten erreicht und es erfolgt die Überführung des Extraktes in ein Glas Vial (60 ml). Anschließend wird die ASE-Zelle mit Lösemittel gespült. Es folgt ein zweiter Extraktionszyklus. Am Ende des Extraktionsvorgangs werden alle Leitungen und die ASE-Zelle mit Stickstoff gespült (Manfred H. Gey, 2015). Die gewonnenen Extrakte wurden anschließend mit einem Parallelverdampfer (Büchi Syncore) bei max. 0,2 bar Unterdruck und 45°C auf 1 ml volumenreduziert. Zum Austreiben des verbliebenen Acetons aus den Proben wurden diese zwei Mal mit ca. 2 ml n-Hexan aufgefüllt und jeweils erneut volumenreduziert.

#### 3.3.4 Kieselgel Clean-Up

Der nächste Aufarbeitungsschritt ist das Kieselgel Clean-Up. Hierbei wird mithilfe der stationären Phase (Kieselgel Ø 45 µm, 6 % Wassergehalt) und der mobilen Phase (Hexan (HEX) und Dichlormethan (DCM) (70/30, v/v)) eine Trennung der Probe in polare und unpolare Bestandteile vorgenommen. Dem Kieselgel Clean-Up liegt das Prinzip der Adsorptions-Chromatographie zu Grunde. Durch die unpolare Lösemittel HEX und DCM werden die polaren Inhaltsstoffe der Probe vom Kieselgel zurückgehalten und die unpolare Bestandteile (unter anderem PAK) passieren die Säule. Für das Clean-Up wurden Glassäulen (3 ml) mit einer Glasfaserfritte verschlossen und mit 0.5 g Kieselgel befüllt und verdichtet. Um in der Probe verbliebenes Wasser zu entfernen wurde zusätzlich eine Spatelspitze Natriumsulfat auf die Säule gegeben. Die Säulenpackung wurde anschließend mit einer weiteren Fritte verschlossen. Nach dem Platzieren der Säulen auf dem Manifold (Machery & Nagel) wurden diese mit jeweils 30 ml DCM (Dichlormethan) und 30 ml HEX (n-Hexan) unter Vakuum gereinigt und konditioniert. Danach erfolgte die Probenaufgabe aus den Büchi-Gläsern auf die Säulen. Die Büchi-Gläser wurden je 3-mal mit ca. 0,5 ml HEX/DCM nachgespült und die Spüllösung wurde ebenfalls auf die Säulen gegeben. Abschließend wurde mit 5 ml HEX/DCM (70:30, v/v) eluiert. Die Extrakte wurden unter Stickstoff auf 0.2 ml (gravimetrisch geprüft) volumenreduziert.

### 3.3.5 Gel Permeations Chromatographie

Die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) ist eine Größenausschluss-Chromatographie welche Moleküle nach ihrem hydrodynamischen Volumen trennen. Die Chromatographie-Säule ist mit einem porösen Polymer gefüllt, welches die großvolumigen Moleküle passieren lässt und die kleinen Moleküle in den Poren zurückhält. Für die Durchführung der GPC wurde ein Probenvolumen von 0,5 ml benötigt. Den Extrakten wurden deshalb mit DCM (Flussmittel) auf 0,5 ml aufgefüllt. Um das Trennverhalten der Säule überprüfen zu können, wurde vor und nach jeder Probensequenz ein Fluoranthenstandard (6220 ng/ml) vermessen und dessen Retentionszeit notiert.

Um die Analyten von Matrixbestandteilen abzutrennen, wurde die Fraktion von 8.00 bis 16.30 Minuten gesammelt. Die Bestandteile der für die GPC verwendeten HPLC-Anlage und Methodenparameter sind in Tabelle 3 und 4 aufgelistet. Nach der GPC-Fraktionierung wurden die Proben erneut unter Stickstoff auf 0.2 ml eingengt. Anschließend erfolgte eine Zugabe des Injektionsstandard CB 78 (0,2 ml) um eventuelle Fehler bei der gaschromatischen Messung nachvollziehen zu können und ein erneutes einengen auf 0.2 ml. Die Extrakte wurden bis zur Messung im Kühlschrank bei 4°C gelagert.

Tabelle 3 Bestandteile und Hersteller der HPLC-Anlage

Name	Hersteller
Pumpe L-6200 Intelligent Pump	Merck
Autosampler	Agilent
Säulenofen	Agilent
Fluoreszenzdetektor 821-FP	Spectroscopic (Japan)
Integrator	HP
Fraktionssammler Foxy 200	ISCO

Tabelle 4 Parameter der GPC-Methode

Parameter	
Injektionsvolumen	0,5 ml
Flussrate	1 ml min <sup>-1</sup>
Temperatur Säulenofen	60 °C
Säule	Phenogel 5 100Å (300x7,80 mm)
Vorsäule	Phenogel 5 (50x7,80 mm)
Laufzeit	22 min
Wellenlänge des Detektors	Ex. 364 nm, Im. 418

### 3.4 Messung der Proben

Die Messung der Sedimentproben erfolgte mit einer Gaschromatographie- (GC) Massenspektrometrie- (MS) Kopplung. Die Kopplung beider Anlagen geschieht mittels beheiztem Transferstück zwischen Kapillarsäule des Gaschromatographen und der Ionenquelle des Massenspektrometers. Dieses hat den Vorteil, dass wenig Substanz verbraucht wird, da einzelne Fraktionen nicht mehr isoliert werden müssen und es wird eine schnelle Analyse, auch von komplexen Gemischen, erreicht (Budzikiewicz 2012 S. 11). Die verwendeten Parameter der Messmethode sind in Tab. 5 aufgeführt. Es wurden 2 verschiedene Messungen durchgeführt. Bei der ersten Messung sind mit einem Tripel-Quadrupol-Massenspektrometer die PAK quantifiziert worden und in der zweiten Messung wurden mittels Quadrupolionenfalle PCB, HCH, HCB und DDT quantifiziert. Die Trennung der Probe durch die Gaschromatographie ist für beide Messungen an baugleichen GC-Anlagen, CP 3800 der Firma Varian durchgeführt worden. Die verwendete Trennsäule zur PAK-Messung ist die VF-5 ms Säule (30 m Länge, 0,25 mm Innendurchmesser und 0,25 µl Filmdicke) des Herstellers Varian und zur Trennung der chlorierten Stoffe ist eine HT 8 (25 m Länge, 0,22 mm Innendurchmesser und 0,25 µl Filmdicke) der Firma SGE Analytical Science, verwendet worden. Im Folgenden wird eingehender auf die angewandte Methode eingegangen.

#### 3.4.1 Gaschromatographie

Gaschromatographie (GC) ist ein physikalisch-chemisches Trennverfahren, bei dem sich die zu trennenden Substanzen zwischen zwei Phasen verteilen: der stationären und der mobilen Phase. Die Stationäre Phase ist eine Kapillarsäule mit einer Innenbeschichtung (Film), die aus verschiedenen Materialien bestehen kann wie z.B. Polydimethylsiloxan oder polaren Wachphasen. Die mobile Phase ist das Trägergas, das die Analyten durch die Kapillarsäule transportiert. Um Wechselwirkungen mit dem Analyten auszuschließen wird ein weitestgehend inertes Gas verwendet, in diesem Fall Helium, welches keine Reaktion mit dem Analyten und der stationären Phase eingeht (Cammann 2001).

Durch einen Autosampler wird die Probe mittels Splitless-Injektion in ein heißes Insettröhrchen injiziert. Hier wird die Probe verdampft und alle Probenbestandteile gelangen unzersetzt und quantitativ in kurzer Zeit über eine Vorsäule auf die

Trennsäule. Die Probenbestandteile treten mit den Beschichtungen der stationären Phase in Wechselwirkung. Da die verschiedenen Substanzen der Probe unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften haben, wechselwirken einige Komponenten der Probe schwach mit der stationären Phase und werden somit nur wenig retardiert (verzögert), während andere Substanzen stärker wechselwirken und deren Passierdauer durch die Säule dadurch verlängert wird. Idealerweise sind die Wechselwirkungen der einzelnen Substanzen so unterschiedlich, dass eine vollständige Auftretung der untersuchten Substanzen stattfindet (Cammann 2001).

Die getrennten Probenbestandteile werden nach Verlassen der Säule über ein beheiztes Transferstück in den MS-Detektor geleitet.

### 3.4.2 Triple-Quadrupol-Massenspektrometer

Die Messung der PAK wurde mit einem Triple-Quadrupol-Massenspektrometer durchgeführt. Das Triple-Quadrupol-Massenspektrometer besteht aus einer Ionisierungseinheit (EI), drei Quadrupolen zur Massenselektion und einem Multiplier (Elektronenvervielfacher).

Das Trägergas transportiert die getrennten Analyten in die Elektronenionisation. Hier wird dem Molekül durch Energiezufuhr ein Elektron abgespalten wodurch ein positiv geladenes Ion entsteht. Dabei wird ein Elektronenstrahl von einer Glühkathode emittiert und zu einer Anode beschleunigt. Dieser steht senkrecht zum Molekülstrom der Probe. Zwischen der Glühkathode und der Anode wird eine Potenzialdifferenz von 70 V angelegt, sodass die Elektronen eine kinetische Energie von 70 eV erhalten, diese Energie ist nötig um ein Elektron von dem Molekül abzuspalten (Budzikiewicz 2012, S. 17).

Die entstandenen Ionen werden durch ein elektrisches Feld zum Triple Quadrupol (QqQ) geleitet. Dieser besteht aus zwei Massenanalysatoren (Q1, Q3) und einer Kollisionszelle (q2). Beim Betreiben des QqQ im MRM-Modus (multiple reaction monitoring) isoliert der erste Quadrupol Ionen eines definierten Massen-Ladungsverhältnisses ( $m/z$ ) und leitet diese über eine Zwischenzone (Interface oder Stoßkammer) in das q2 weiter. Hier findet eine gezielte Fragmentierung einer ausgewählten Masse durch Stoßaktivierung (Collision Induced Decomposition, CID) statt (Cammann 2001). Als Kollisionsgas wird Argon verwendet. Im dritten Quadrupol

(Q3) wird erneut ein Fragment-Ion mit einem definierten  $m/z$  Verhältnis selektiert. Das Ion trifft auf den Multiplier und schlägt ein Elektron heraus. Dieses wird im Multiplier (Elektronenvervielfacher) vervielfacht und anschließend detektiert. Die Höhe des Detektorsignals entspricht der Menge des Stoffes welcher auf den Detektor auftrifft

Ein Quadrupol besteht aus vier Metallstäben welche parallel im Quadrat angeordnet sind. Die sich jeweils gegenüberliegenden Stäbe sind leitend miteinander verbunden. Durch das Anlegen von Wechselfeldern/Gleichspannung an zwei sich gegenüberliegenden Stäben bauen sich elektrische Felder mit abwechselnder positiver/negativer Polarität auf. Die geladenen Ionen treten in Wechselwirkung mit den Feldern. So fliegen positiv geladene Ionen, in der positiven Phase, in die Mitte des Stabsystems und in der negativen Phase werden die Ionen zu den Stäben beschleunigt. Wie weit die Ionen aus ihrer geradlinigen Bahn seitlich abgelenkt werden hängt von der Frequenz der Wechselfeldern und von der Masse der Ionen ab. Durch eine geeignete Variation von Gleich- und Wechselfeldern wird erreicht, dass zu einem Zeitpunkt nur ein Ionen mit einem bestimmten  $m/z$ - Verhältnis den Quadrupol durchfliegen kann (Budzikiewicz 2012 S. 33-34).

### 3.4.3 Quadrupol-Ionenfalle

Die chlorierten organischen Schadstoffe wurden mittels Quadrupol-Ionenfalle (Quadrupol, q-Ion Trap, IT) quantifiziert. Auch in diesem Verfahren werden die Ionen durch Wechselfelder zwischen Elektroden auf Bahnen geführt. Die Ionenfalle kann man sich wie ein Käfig vorstellen indem die Ionen gefangen sind. Durch Veränderung der Elektrodenspannung können Ionen eines bestimmten  $m/z$ -Verhältnisses den Käfig verlassen. Erfolgt die Veränderung kontinuierlich erhält man ein Massenspektrum.

Tabelle 5 Parameter der GC-MS-Messmethode

Methode	Parameter	Schadstoffgruppe
Injektionstemperatur	90 °C → 5 °C min <sup>-1</sup> → 250 °C Splitless	CKW
Injektionsvolumen	2 µl	
Temperatur Manifold	80 °C	
Trap Temperatur	200 °C	
Temperatur Transferline	280 °C	
Temperaturprogramm	1 min 90 °C → 10 °C min <sup>-1</sup> → 170 °C → 3 °C min <sup>-1</sup> → 40 min 290 °C	
Trärgas	Helium	
Flussrate	1,3 ml min <sup>-1</sup>	
Modus	MS-MS	
Injektionstemperatur	60 °C → 10 °C min <sup>-1</sup> → 280 °C Splitless	PAK
Injektionsvolumen	2 µl	
Ionenquellen Temperatur	230 °C	
Temperaturprogramm	0,2 min 60 °C → 5 °C min <sup>-1</sup> → 0,1 min 100 °C → 3,5 °C min <sup>-1</sup> → 4 min 290 °C	
Trärgas	Helium	
Flussrate	1 ml min <sup>-1</sup>	
Modus	MS-MS	

**Kommentiert [AL2]:** Ich würde diese Tabelle anders aufbauen: 3 Spalten → Methode, CKW Messung, PAK Messung (also die beiden Methoden nebeneinander dass man direkt vergleichen kann).

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die während dieser Arbeit getroffenen Maßnahmen zur Qualitätssicherung und die ermittelten Ergebnisse der bearbeiteten Proben vorgestellt. Hierbei werden Maxima, Abweichungen, Auffälligkeiten, Besonderheiten bei den Messungen und die festgelegten OSPAR-Schadstoffkriterien (OSPAR 2014) (Tab. 8) genauer betrachtet. In den Tabellen 6 und 7 sind die gemessenen maximalen Konzentrationen auf TM/TOC (Trockenmasse/Total Organic Carbon) normiert der Leitsubstanzen aufgeführt. Leitsubstanzen sind „Indikatorsubstanzen“ welche repräsentativ für Schadstoffklassen oder Substanzgruppen stehen, diese erleichtern das Erkennen von Konzentrationsänderungen und Belastungsschwerpunkten (Brockmeyer et. al. 2016).

Tabelle 6 Maxima der Leitsubstanzen (TM/TOC) Kern 1

Leitsubstanzen Kern 1	Maximum ng/g TM	TOC-Gehalt in %	Maximum ng/g 2,5 % TOC	Tiefe in cm
<b>g-HCH</b>	0,05	0,95	0,13	7
<b>CB153</b>	1,31	0,95	3,43	7
<b>p,p'DDE</b>	0,57	0,90	1,57	9
<b>NAPH</b>	35,88	0,90	99,45	9
<b>PHEN</b>	56,97	0,90	157,92	9
<b>FLU</b>	85,15	0,90	236,04	9
<b>I123P</b>	126,47	0,90	350,58	9

Tabelle 7 Maxima der Leitsubstanzen (TM/TOC) Kern 2

Leitsubstanzen Kern 2	Maximum ng/g TM	TOC-Gehalt in %	Maximum ng/g 2,5 % TOC	Tiefe in cm
<b>g-HCH</b>	0,06	1,02	0,14	5
<b>CB153</b>	0,93	1,08	2,16	9
<b>p,p'DDE</b>	0,33	1,08	0,91	9/TM
<b>NAPH</b>	27,37	1,08	63,43	9
<b>PHEN</b>	35,74	1,02	87,65	5
<b>FLU</b>	48,69	1,04	117,52	3
<b>I123P</b>	74,15	1,08	171,87	9

#### 4.1 Qualitätssicherung

Die Qualitätssicherung soll die Zuverlässigkeit und Qualität von Messergebnissen erhöhen und soll Fehler bei der Aufarbeitung so früh wie möglich aufzeigen und Hinweise auf mögliche Fehlerquellen geben. Um eine qualitative Aussage über eine Substanz treffen zu können, muss diese oberhalb einer stoffspezifischen Grenze liegen, diese wird Nachweisgrenze (NG) genannt, für eine quantitative Bewertung eines Stoffes muss dessen Messwert über der für diesen Stoff festgelegten Konzentration, der Bestimmungsgrenze (BG), liegen.

Um die Messergebnisse der in dieser Arbeit untersuchten Sedimentproben beurteilen zu können, wurde die Wiederfindungsrate (WFR) des internen Standards (IS) in den Proben berechnet. Hierbei wird die Peakfläche des IS in der Probe mit dem Mittelwert der Peakflächen des jeweiligen IS in den Kalibrierlösungen verglichen. Die Kalibrierung wird bei jeder Sequenz durchgeführt und setzt sich in der vorliegenden Arbeit aus sechs verschiedenen Konzentrationsstufen im Bereich von 2 bis 100 ng/ml für die PAK und 2 bis 100 ng/ml für die CKW zusammen. Ein Kalibrierstandard

enthält dabei die deuterierten Substanzen des IS, welche auch zu Beginn der Aufarbeitung den Proben zugegeben wurde, und die zu quantifizierenden Analyten. Die durchschnittliche WFR bei der PAK Messung lag bei 82 % bei einer durchschnittlichen Standardabweichung von 15 % bei 182 berücksichtigten Messergebnissen. Eine Ausnahme bildet hierbei das NAPH-D8, für das mit 54 % die geringsten WFR ermittelt wurden. Der Grund dafür ist die hohe Flüchtigkeit des Naphthalins. Naphthalin hat den höchsten Dampfdruck aller in dieser Arbeit betrachteten PAK. Durch die vielen Aufarbeitungsschritte ist ein Verlust dieser Komponente durch ein Übergehen in die Dampfphase die wahrscheinlichste Erklärung für die geringeren WFR dieser Komponente. Die WFR für die übrigen IS für die PAK (CB 78, ACE-D10, ANT-D10, FLU-D10, BEP-D12 und BGHIP-D12) lagen im als gut bewertbaren Bereich von 71 % (BGHIP-D12; STABW 19 %) bis 102 % (FLU-D10; STABW 12%).

Die WFR des IS der für die CKW Messung verwendet wurde (SED17-IS-SPIKE1), befinden sich im Durchschnitt bei 101 % mit einer STABW von 15 % bei 130 Messergebnissen. Bei der Messung der chlorierten Kohlenwasserstoffe fällt besonders die WFR des *p,p'*DDT-D8 auf. Sie liegt mit zwei Ausnahmen immer über 100 % und vier ermittelte WFR liegen über 150 % (max. 158%). Diese hohen WFR sind dadurch zu erklären, dass das *p,p'*DDT-D8 beim Passieren des Liners im Injektor der GC-Anlage in Wechselwirkung mit dessen Oberfläche tritt. Dies hat zur Folge, dass *p,p'*DDT-D8 zu *p,p'*DDD-D8 und *p,p'*DDE-D8 umgewandelt wird. Die Matrix in den Proben belegt den Liner und minimiert so diese Effekte, während in den Kalibrierlösungen eine solche Belegung nicht stattfindet. Die WFR der übrigen Bestandteile des IS (CB78, HCHE, TCN, und CB185) sind in einem guten Bereich von 88 % (HCHE; STABW 19 %) und 109 % (CB78; STABW 12 %).

Die Qualität und Reproduzierbarkeit der Aufarbeitung wurde durch die dreifache Bearbeitung der Probe HE 468 #2 bei 9 cm dokumentiert. Der Mittelwert der WFR dieser Proben für NAPH-D8 liegt bei 37 % mit einer STABW von 15 % und für *p,p'*DDT-D8 bei 145 % STABW 5 %. Die mittlere WFR der Dreifachaufarbeitung anderen CKW-Substanzen im IS (CB78, HCHE, TCN, und CB185) liegt bei 106 % (STABW 6 %) und der übrigen IS-PAK (CB 78, ACE-D10, ANT-D10, FLU-D10, BEP-D12 und BGHIP-D12) bei 95 % (STABW 8 %). Für die weitere Interpretation der

Daten wird der Mittelwert der dreifachen Aufarbeitungsergebnisse verwendet und die jeweilige Standardabweichung mit einem Fehlerbalken in den Graphiken dargestellt. Aufgrund der hohen Analytkonzentrationen (PYR, BBF, I123P und BghiP) in den Proben Kern 1 7-15 cm oberhalb des höchsten Kalibrationsstandards wurden die Proben 1:4 verdünnt.

Aufgrund von schlechten WFR (< 50% für HCHE, TCN, *p,p'*DDT-D8 und CB185) wurde die Probe 3 cm des ersten Kerns ein zweites Mal aufgearbeitet.

## 4.2 Chlorierte Kohlenwasserstoffe-Ergebnisse

In diesem Unterkapitel werden die Ergebnisse der CKW-Messung der in dieser Arbeit untersuchten Sedimentkernproben vorgestellt und diskutiert. Die in den Abbildungen jeweils links dargestellten Graphiken zeigen die auf Trockenmasse bezogenen ermittelten Konzentrationen. Auf der jeweils rechten Seite der Abbildungen sind die auf TOC<sup>1</sup> normierten (ng/g 2,5 % TOC) Konzentrationen dargestellt. Zusätzlich sind in den rechten Grafiken die OSPAR-Kriterien ERL (Effects Range Low) bzw. EAC (Environmental Assessment Criteria) aus der Tabelle 8 aufgenommen, eingezeichnet. Diese Kriterien sollen dazu dienen den Zustand des Meeresbodens besser bewerten zu können. Der EAC gibt an, dass Konzentrationen unterhalb dieses Kriteriums keine chronischen Effekte in marinen Spezies hervorrufen. Der ERL gibt an, wie hoch die max. Konzentration von Schadstoffen sein darf, um kaum nachteilige Effekte für marine Organismen zu verursachen. Zur besseren Orientierung sind alle einzelnen Konzentrationsabbildungen mit einem kleinen Buchstaben gekennzeichnet.

Die Messungen der chlorierten Kohlenwasserstoffe (CKW) an Kern 1 (Abb. 11) ergaben für alle untersuchten Substanzen einen sehr ähnlichen Konzentrationsverlauf. Das Konzentrationsmaximum bei den PCB (Abb. 11g) wurde für CB 153 mit 1,31 ng/g TM in einer Tiefe von 7 cm ermittelt. Bei DDT und seinen Metaboliten wurde für *p,p'*DDD mit 1,15 ng/g TM in 9 cm die höchste Konzentration gemessen.

<sup>1</sup> Die Normierung auf TOC nach Michelsen wurde wie folgt berechnet:

$$\frac{\text{ng}}{\text{g}} \text{ 2,5 \% TOC} = \text{conc TM} * \left( \frac{2,5 \% \text{ TOC}}{\text{TOC \%}} \right)$$

Conc. TM = Konzentration des Analyten in TM (ng/g TM)

TOC % = TOC in Trockenmassen (%)

2,5 % TOC = Normierungsgröße (%)

Die Ergebnisse der TOC-Normierung sind in Tabelle 7.4 aufgeführt.

**Tabelle 8 OSPAR Schadstoffkriterien**

Für den Zeitpunkt  $T_0$  (vor Einsatz) und  $T_1$  (aktuelles Umweltbewertungskriterium), BC – Background Concentration, BAC – Background Assessment Concentration, EAS – Environmental Assessment Criteria, ERL – Effects Range Low

Gruppe	Substanz	Sediment (ng/g 2,5 % TOC)	$T_0$	$T_1$	$T_1$
		Hintergrund/geringe Konzentrationen			
		BC	< BAC	< EAC	< ERL
Pestizide	g-HCH	0,0/0,5			3
	pp-DDE	0,0/0,5			2,2
	HCB	0,0/0,5			20
PCB	CB 28	0,0/0,5	0,22	1,7	
	CB 52	0,0/0,5	0,12	2,7	
	CB 101	0,0/0,5	0,14	3	
	CB 118	0,0/0,5	0,17	0,6	
	CB 138	0,0/0,5	0,15	7,9	
	CB 153	0,0/0,5	0,19	40	
	CB 180	0,0/0,5	0,1	12	
PAK	NAPH	5	8		160
	PHEN	17	32		240
	ANT	3	5		85
	FLU	20	39		600
	PYR	13	24		665
	BaA	9	16		261
	CHR/TR	11	20		384
	BaP	15	30		430
	BghiP	45	80		85
	I123P	50	103		240

Formatiert: Schriftart: Arial, Schriftfarbe: Automatisch

Für HCB (Abb.11c) wurde die höchste Konzentration in 9 cm Tiefe mit 0,3 ng/g TM festgestellt. Die höchste Konzentration bei den HCH-Isomeren (Abb. 11e) wurde für das  $\beta$ -HCH in einer Tiefe von 7 cm mit 0,17 ng/g TM ermittelt. Der Anstieg zum Maximum von 13-bis 7 cm ist bei allen CKW Konzentrationen zu beobachten. Die Konzentrationsverläufe von TOC-und TM normierten Ergebnissen sehr ähnlich. Der Grund dafür sind die konstanten TOC Konzentrationen (Anh. D), die für die Proben des Kern 1 bestimmt wurden ( $0,84 \% \pm 0,11 \%$ ). Die in der OSPAR definierte EAC Konzentration liegt für CB 118 (Abb. 11h) bei 0,6 ng/g 2,5 % TOC (siehe Tab. 8). Diese Konzentration wurde in Kern 1 im Teufenbereich von 1 bis 9 cm überschritten. Die Konzentration in 7 cm Tiefe ist sogar mehr als doppelt so hoch wie das EAC (1,28 ng/g 2,5 % TOC). Die ERL und EAC Kriterien wurden durch kein weiteres Messergebnis überschritten.

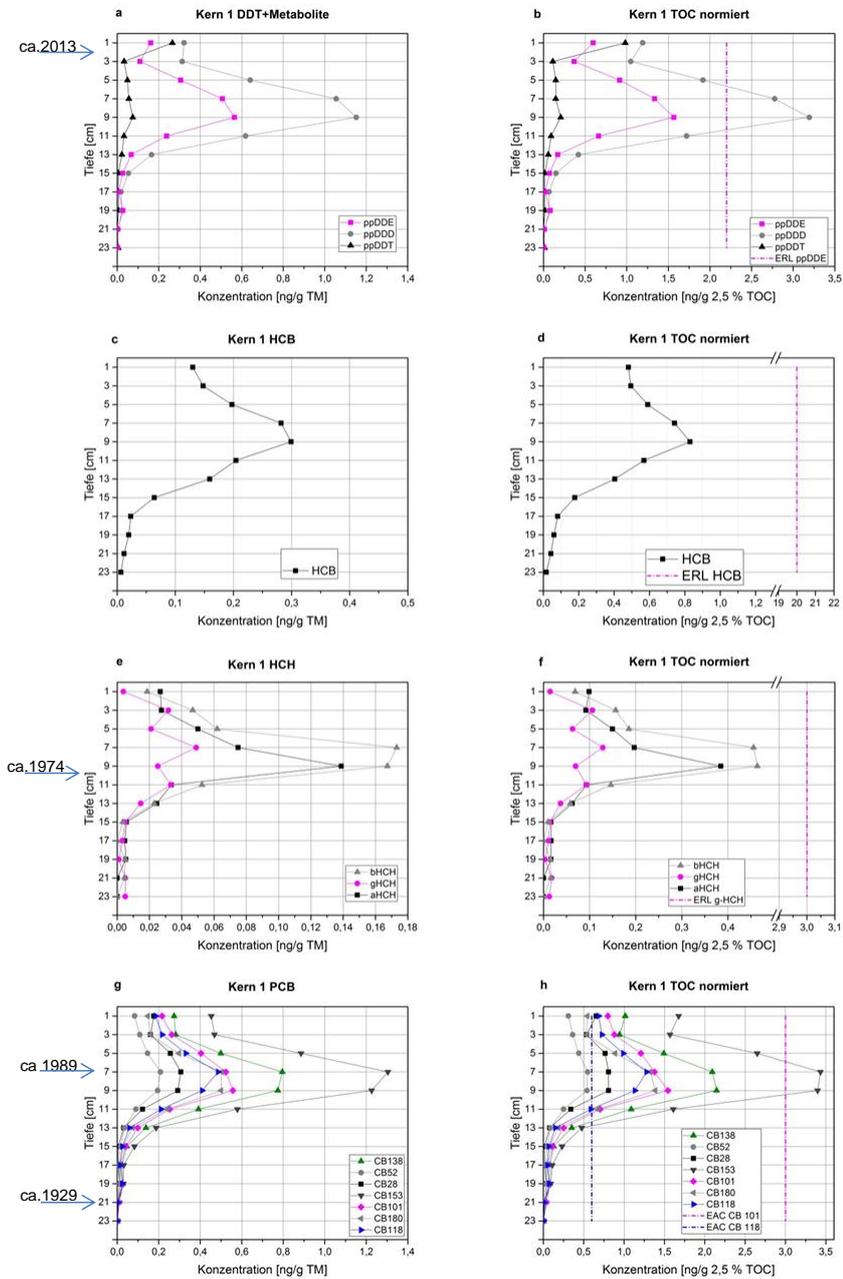


Abbildung 11 CKW Konzentrationen an Kern 1 Normiert auf Trockenmasse (a, c, e, g) bzw. TOC (b, d, f, h); ERL (Effects Range Low); EAC (Environmental Assessment Criteria)

Die Ergebnisse der CKW Messungen des zweiten Kerns sind in Abbildung 12 dargestellt.

Die Standardabweichung der dreifachen Probenaufarbeitung lag für HCB (Abb. 12k) bei 7 %. Der Messwert für HCB bei 19 cm (in der Grafik mit einem roten Pfeil gekennzeichnet) wurde nicht für die Ergebnisauswertung berücksichtigt, da eine etwa 10-fach höhere Konzentration ermittelt wurde als für die restlichen Proben. Die Konzentration von HCB liegt im Mittel bei  $0,19 \pm 0,15$  ng/g TM. Bei allen gemessenen CKW des Kerns 2 ist eine Konzentrationsabnahme im Bereich von 13 bis 17 cm zu beobachten. Das Konzentrationsmaximum von *p,p'*DDD (Abb. 12i) liegt in 3 cm Tiefe mit 0,78 ng/g TM, bei HCB ebenfalls in 3 cm Tiefe mit 0,45 ng/g TM, bei den HCH-Isomeren (Abb. 12m) ist das  $\beta$ -HCH mit 0,12 ng/g TM in 1 cm Tiefe am höchsten konzentriert und für die PCB (Abb. 12o) zeigte CB 153 in 9 cm Tiefe mit 0,93 ng/g TM die höchste Konzentration. Die OSPAR-Bewertungskriterien in Kern 2 (TOC normiert) sind nur für CB 118 (Abb. 12p) überschritten worden. Die Proben der Tiefe von 1 cm bis 9 cm und 17 cm liegen über dem EAC. Die höchste gemessene Konzentration für CB 118 ist 1,01 ng/g 2,5 % TOC in 9 cm Tiefe.

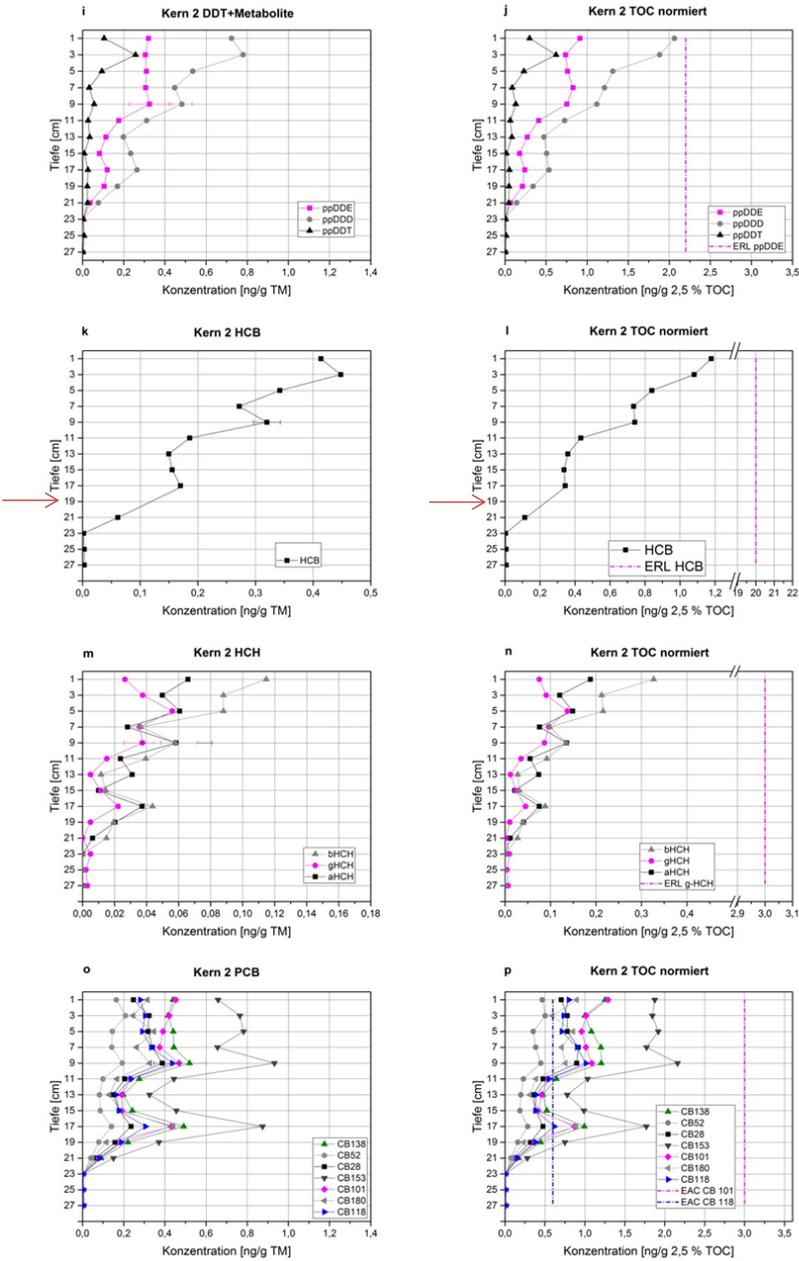


Abbildung 12 CKW Konzentrationen an Kern 2 (OriginPro)  
 Normiert auf Trockenmasse (i, k, m, o) bzw. TOC (j, l, n, p); ERL (Effects Range Low); EAC (Environmental Assessment Criteria)

### 4.3 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe – Ergebnisse

Im Folgenden Unterkapitel werden die Ergebnisse der PAK-Messungen erläutert und graphisch dargestellt. Die 15 gemessenen PAK wurden jeweils nach der Anzahl ihrer kondensierten Ringe in den Abbildungen zusammengefasst. Die Zusammenfassung erfolgte in folgenden Untergruppen: 2-3 Benzol-Ringe, 4 Benzol-Ringe und 5-6 Benzolringe. Wie in Kapitel 4.2 sind auch hier auf der linken Seite der Abbildungen jeweils die PAK Konzentrationen in TM (ng/g) und auf der rechten Seite sind die auf TOC (ng/g 2,5 % TOC) normierten Konzentrationen dargestellt.

Die PAK-Konzentration des Kerns 1 ist in der Abbildung 13 dargestellt. Die niedrigkondensierten 2-3 Benzol-Ring-Aromaten (Abb.13q) liegen in einem Konzentrationsbereich von 0,94 - 56,97 ng/g TM. Phenanthren (PHEN) weist eine bis zu 6-mal so hohe- und NAPH (Naphthalin) eine bis zu 3-mal so hohe Konzentration auf als die anderen vier PAK (ACY, ACE, FL und ANT) dieser Gruppe. Die Konzentrationen steigen von 21 bis 9 cm an. Die signifikanten Konzentrationsmaxima bilden in dieser Gruppe NAPH mit 35 ng/g TM und PHEN mit 56,97 ng/g TM. Danach nehmen die Konzentration bis zur obersten Sedimentschicht wieder ab.

Die Konzentrationsbereiche der 4-Ring Aromaten (Abb.13s) liegt bei 18,71 ng/g TM bis 85,15 ng/g TM. Die höchste Konzentration bei dieser PAK-Gruppe weist FLU (Fluoranthen) in einer Tiefe von 9 cm auf. Für alle gemessenen 4-Ring Aromaten (FLU, PYR, BAA und CHRTR) steigen die Konzentrationen von 21 cm bis 9 cm an. Allerdings bleiben die PYR-Konzentrationen von 19 cm bis 9 cm auf einem Niveau von ca. 60 ng/g TM. Die höchsten Konzentrationen der 4-Ring Aromaten sind in 9- bzw. 11 cm Tiefe gemessenen worden. Ab 9 cm sinkt die Konzentrationen aller 4-Ring Aromaten bis zur obersten Sedimentschicht ab.

Die 5-6 Benzol-Ring PAK (Abb. 13u) wurden in einem breiten Konzentrationsbereich von 7,68 ng/g TM bis 107,26 ng/g TM detektiert, wobei die höchste Konzentration in 9 cm Tiefe für Benz-b-Fluoranthen (BBF) gemessen wurde. Im Gegensatz zu den niedriger kondensierten Aromaten zeigen die 5-6 Benzol-Ring PAK keinen deutlichen Anstieg und Abfall der Konzentrationen im Tiefenprofil des Sedimentkerns. Dennoch ist eine Zunahme der Konzentrationen von 21 bis 9 cm und eine Abnahme ab 9 cm zur obersten Sedimentschicht zu erkennen. Die Konzentrationen von BghiP

(Abb. 13v) überschreiten in allen Schichten (23 - 1 cm) die OSPAR-ERL Kriterien (85 ng/g 2,5 % TOC). Das Maximum von 232,51 ng/g 2,5 % TOC liegt bei einer Tiefe von 11 cm. Alle anderen OSPAR-Kriterien wurden in Kern 1 nicht überschritten.

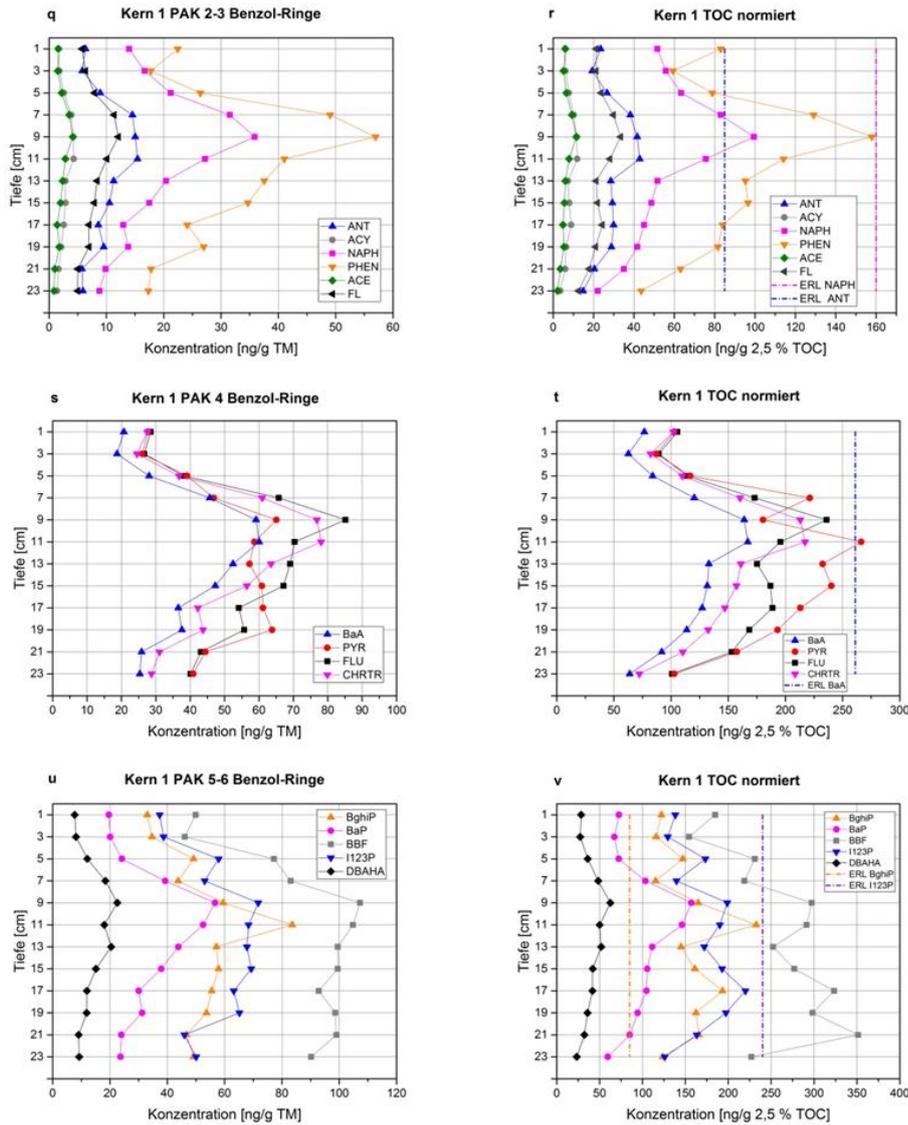


Abbildung 13 PAK Konzentrationen an Kern 1 (OriginPro)  
 Normiert auf Trockenmasse (q, s, u) bzw. TOC (r, t, v); ERL (Effects Range Low)

Die Konzentrationen der PAK, die in Kern 2 gemessen wurden zeigen, im Gegensatz zu den Konzentrationen in Kern 1, zwei Maxima im Profil des Sedimentkerns. Die niedrig kondensierten PAK (2-3 Ring Aromaten, Abb. 14w) befinden sich in einem Konzentrationsbereich von 0,94 ng/g TM bis 35,74 ng/g TM. Die maximale Konzentration von PHEN wird in 5 cm Tiefe erreicht. Von 27 bis 23 cm sind die Konzentrationen konstant, danach stiegen sie bis zur 17 cm Schicht an. Anschließend nehmen die Konzentrationen bis zur 13 cm Schicht ab, worauf ein erneuter Konzentrationsanstieg bis zur 9 cm Schicht folgt (Maximum von ACE, ACY, NAPH und FL). Von 9 cm Tiefe bis zur obersten Schicht des Sedimentkerns ist kein deutlich abnehmender Trend der Konzentrationen festzustellen.

Die 4 Ring-Aromaten (Abb. 14y) zeigen einen sehr ähnlichen Konzentrationsverlauf wie die niedriger kondensierten PAK. Die niedrigste Konzentration bei den 4-Ring Aromaten wurde für Benz-a-Anthracen (BAA) mit 4,23 ng/g TM bei 27 cm gemessen und die höchste für PYR mit 53,62 ng/g TM in 3 cm Tiefe.

Die 5-6 Benzol-Ring-PAK (Abb. 14ä) liegen in einem Konzentrationsbereich von 1,78 ng/g TM für Dibenz-ah-Anthracen (DBAHA) in 27 cm Tiefe und 93,61 ng/g TM für BBF in 17 cm Tiefe. Bei den hochkondensierten PAK sind die oben beschriebenen zwei Peaks im Konzentrationsprofil des Kerns bei 17- und 9 cm sehr deutlich zu erkennen. BBF weist dabei im Mittel von 54,25 ng/g TM  $\pm$  25,83 ng/g TM die höchsten Konzentrationen auf. BBF ist auch das einzige gemessene PAK dieser Gruppe welches das Maximum bei 17 cm aufzeigt. Die Standardabweichung der dreifachen Probenaufarbeitung für BghiP, DBAHA und BBF beträgt 17 %, 19 % bzw. 13 %.

Bei den TOC normierten Messergebnissen überschreitet den ERL nur BghiP (Abb. 14ö) bei 9 – 1 cm sowie in 17 cm Tiefe überschritten (85 ng/g 2,5 % TOC). Die höchste gemessene Konzentration von BghiP in Kern 2 überschreitet den ERL um 127,74 ng/g 2,5 % TOC.

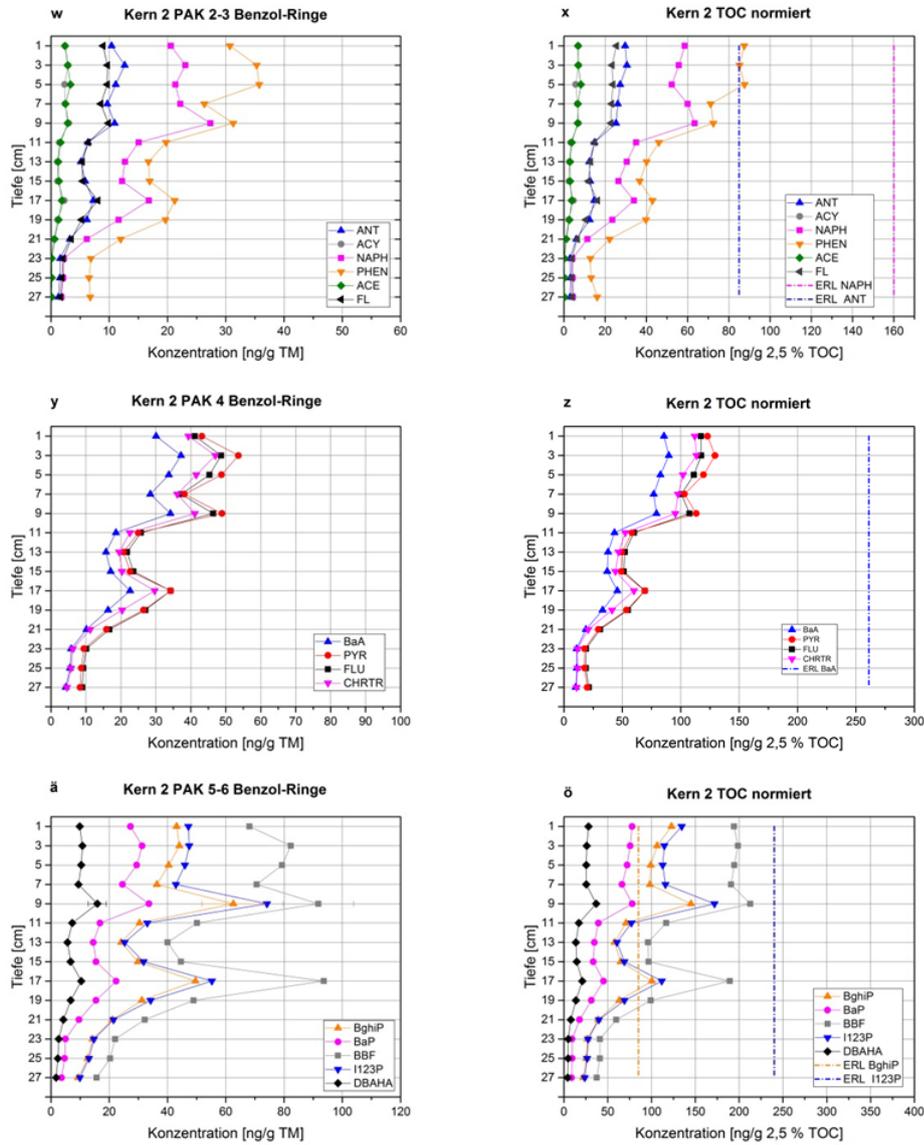


Abbildung 14 PAK Konzentrationen an Kern 2 (OriginPro)  
 Normiert auf Trockenmasse (w, y, ä) bzw. TOC (x, z, ö); ERL (Effects Range Low)

#### 4.4 Zeitliche Einordnung der chlorierten Kohlenwasserstoffe

Für die zeitliche Einordnung des Schadstoffeintrages ist es wichtig, dass es sich um einen ungestörten Sedimentkern handelt, da nur dann eine verlässliche Aussage über den Zeitraum des Schadstoffeintrages möglich ist. Um zu prüfen, ob die Sedimentationsrate von ca. 2,6 mm/Jahr (Hebbeln 2003) (2 cm Sedimentschicht entspricht dann 8,4 Jahren) auf die Sedimentkerne angewendet werden kann, ist es möglich die PCB-Konzentrationen (Abb.11g) der Proben in Betracht zu ziehen. Der Sedimentkern 1 wurde im Jahr 2016 genommen und da die angenommene Sedimentationsrate ca. 2,6 mm/Jahr beträgt, kann die unterste Sedimentschicht von 23 cm auf ca. 1920 datiert werden. In einer Schichttiefe von 21 cm des Kern 1 konnte die erste PCB-Konzentration quantitativ von CB 153 mit 0,009 ng/g TM nachgewiesen werden. Von 1920 bis zum Beginn der industriellen Herstellung von PCB ist ein Zeitraum von ca. 9 Jahren vergangen. Dieser Zeitraum entspricht ungefähr der Neuablagerung von 2 cm Sediment auf dem Meeresboden.

Das ermittelte Sedimentalter in 21 cm Tiefe von ca. 87 Jahren deckt sich auch mit der beschriebenen industriellen Herstellung von PCB (siehe Kapitel 2.6). Ab diesem Zeitpunkt ist der Konzentrationsverlauf (Abb. 11g) bis 15 cm schwach (von 0,009 bis 0,08 ng/g TM CB 153) und bis 7 cm (max. Konzentration CB 153 1,3047 ng/g TM) stark steigend, was die industrielle Herstellung von PCB widerspiegelt. Bis zum Jahr 1985 wurden 159.052 t PCB in Deutschland produziert (weltweit 1.325.810 t) (Roland 2013). Die stark fallende Konzentrationen (von 1,31 bis 0,45 ng/g TM CB 153) ab 7 cm bis zur Sedimentoberfläche ist mit dem vollständigen PCB-Verbot von 1989 zu erklären (vgl. Kapitel 2.6). Wenn eine Sedimentationsrate von 2,6 mm/Jahr zu Grunde gelegt wird, stimmt der Zeitpunkt des Verbotes annähernd mit dem Abfall der Konzentrationen im Sedimentprofil überein. Dies deutet darauf hin, dass das strikte Verbot dieser Stoffgruppe ganz klare Auswirkungen auf die Abnahme der Konzentrationen in den oberen Sedimentschichten zur Folge hatte.

Bei der Betrachtung der HCH Konzentrationen (Abb. 11e) fällt auf, dass  $\gamma$ -HCH bis zu 6-mal niedriger konzentriert ist als das  $\alpha$ - und  $\beta$ -HCH-Isomer. Die Ursache dafür könnte im Herstellungsprozess des technischen HCH liegen (siehe Kapitel 2.5), wo über 4-mal so viel  $\alpha$ -HCH wie  $\gamma$ -HCH hergestellt wurde. Ein weiterer Grund für den Konzentrationsunterschied zwischen den HCH-Isomeren ist der Herstellungsprozess

für Lindan ( $\gamma$ -HCH), bei dem für die Herstellung von einer Tonne Lindan 9 t Abfallisomere anfallen (Kap. 2.5). Des Weiteren sind die sehr niedrigen Konzentrationen des  $\gamma$ -HCH von max. 0,049 ng/g TM bei 7 cm Tiefe und im Mittel von 0,032 ng/g TM kennzeichnend dafür das mehr  $\alpha$ - und  $\beta$ -HCH-Isomere (mittlere Konzentration von  $\alpha$ - und  $\beta$ -HCH 0,66 ng/g TM;  $\alpha$ -HCH max. 0,14 ng/g TM bei 9 cm;  $\beta$ -HCH max. 0,17 ng/g TM) hergestellt wurden. Zusätzlich führen auch die relativ polaren Eigenschaften der HCH-Isomere (log Kow Werte von 3,6 - 3,9) dazu, dass nur geringe Konzentrationen der HCH-Isomere im Sediment nachgewiesen werden konnten (Mittelwert: 0,052  $\pm$  0,047 ng/g TM). Die HCH-Isomere sind aufgrund ihrer Hydrophilie zu einem größeren Anteil in der Wasserphase zu finden, während sie nur etwa zu 10 % an Schwebstoffen und Sediment gebunden sind (BSH 2007). Die deutliche Konzentrationsabnahme (von 0,03 ng/g TM auf 0,02 ng/g TM) des  $\gamma$ -HCH von 11 cm bis 9 cm, kann mit dem Verbot des technischen HCH-Gemisches in der Forst- und Landwirtschaft im Jahre 1974 in Zusammenhang gebracht werden. Der erneute Anstieg der  $\gamma$ -HCH Konzentration (von 0,02 auf 0,05 ng/g TM) in der 7 cm Schicht ist möglicherweise auf die Herstellung des Lindans zurückzuführen, welche sich von 1974 bis 1979 um ein Dreifaches erhöht hat (LfU 1993).

Die  $p,p'$ -DDT-Konzentrationen (Abb. 11a) und die der Metabolite  $p,p'$ -DDD und  $p,p'$ -DDE (Abb. 16 oben links) zeigen, dass  $p,p'$ -DDT in geringeren Konzentrationen im Vergleich zu dessen Metaboliten nachgewiesen wurde. Dies könnte auf die niedrigere Beständigkeit des  $p,p'$ -DDT gegenüber dessen Metaboliten zurückzuführen sein. Ab der 13 cm-Schicht wurden  $p,p'$ -DDT Konzentrationen über der NG gemessen. Der Mittelwert aus den Konzentrationen von 3 bis 13 cm beträgt 0,045 ng/g TM. Die gemessene Konzentration für  $p,p'$ -DDT in der obersten Sedimentschicht von 0,27 ng/g TM sind mehr als das Sechsfache höher als die mittlere  $p,p'$ -DDT Konzentration von 0,05  $\pm$  0,06 ng/g TM. So wird unter aeroben (Sauerstoff vorhanden) Bedingungen  $p,p'$ -DDT in  $p,p'$ -DDE umgewandelt. Bei anaeroben Bedingungen entsteht aus der Muttersubstanz  $p,p'$ -DDD. Des Weiteren wird  $p,p'$ -DDE zu  $p,p'$ -DDD wenn es reduziert wird. Aufgrund dieser Abbauprozesse von  $p,p'$ -DDT im Sediment, lässt sich die auffällig hohe Konzentration von  $p,p'$ -DDD im Kern 1 erklären. Es ist zu vermuten, dass der Konzentrationsanstieg in der obersten Schicht des Kerns durch einen  $p,p'$ -DDT Neueintrag hervorgerufen wurde. Da der Einsatz von DDT zu diesem Zeitpunkt jedoch schon verboten war, könnte es sich

hierbei um eine Freisetzung von Altlasten (HLfU 2009) wie z.B. durch das Elbehochwasser von 2013 handeln. Ein Vergleich von *p,p'*DDT-Konzentrationen im Elbe-Gebiet bei HH-Seemanns Höft (südwestlich von Hamburg) vor und nach dem Hochwasser, der von Schwandt und Mitarbeitern (2013) durchgeführt wurde, ergab, dass die *p,p'*DDT Konzentrationen nach dem Hochwasser über 6-mal so hoch waren wie im Jahr 2002 (2002: 15 ng/g TM; 2013: 92 ng/g TM).

Eine weiterer Grund für den Anstieg des *p,p'*DDT bei 1 cm Tiefe könnte in der Analytik liegen, da die WFR für *p,p'*DDT-D8 beim hier nur 82 % beträgt und im restlichen Sediment ist die mittlere WFR  $119 \pm 17$  %.

Der Abfall der *p,p'*DDD Konzentrationen nach dem Konzentrationsmaximum bei 9 cm von 1,1525 ng/g TM kann ebenfalls auf die Regulierung des DDT Einsatzes in der damaligen BRD von 1972 (Kap. 2.6) zurückgeführt werden.

Die ansteigenden Konzentrationen des Hexachlorbenzols (HCB) (Abb. 11c) von 17 cm bis 9 cm können mit dessen steigenden Produktion von 1946 bis 1992 in Zusammenhang gebracht werden (Dr. Heidelore Fiedler et.al. 1995). Auch hier sind die Auswirkungen des Verbotes von 1992 (Kap.2.6) durch die ab der 7 cm-Schicht abnehmenden HCB Konzentrationen zu erkennen.

Aufgrund des in Kap. 4.2. beschriebenen Verlaufes der CKW-Konzentrationen des Kerns 2, stellt sich eine zeitliche Einordnung als schwierig dar. Wie in Abbildung 18 zu erkennen ist, gibt es keinen einheitlichen Konzentrationsverlauf welcher auf Auswirkungen von Schadstoffregulierungen hinweist. Deutlich zu erkennen ist, dass die erste Konzentration welche die BG überschreitet bei 21 cm liegt und kann somit (wie bei Kern 1) etwa auf das Jahr 1929 datiert werden. Die räumliche Nähe zu Kern 1 lässt vermuten, dass der Eintrag von Schadstoffen ähnlich verlaufen ist und die Konzentrationsmaxima sich vergleichen lassen. Wie im Abschnitt 3.1 beschrieben, könnte der Grund für die unregelmäßige Verteilung der CKW-Konzentrationen das von der Strömung mitgeführte Verklappungssediment vom Gebiet „Tonne E3“ sein. Wenn dieses der Fall wäre, müssten die gemessenen Konzentrationen wesentlich höher als im ersten Kern sein, so lagen bspw. die PCB 153 Konzentration im Hamburger Hafen 1998 bei 12 ng/g TM (Dr. Ralf Kott 2005) und im Vergleich dazu lag die PCB 153 Konzentration (Abb. 12o) im Kern 2 mit 0,76 ng/g TM um ein vielfaches da drunter. Ein Vergleich der Summen der CKW-Gehalte ergab, dass die Konzentration von der PCB-Summe im Kern 1 17,18 ng/g TM und Kern 2 22,99 ng/g

TM, von DDT+Metabolite im Kern 1 6,95 ng/g TM und Kern 2 7,12 ng/g TM, von den HCH Isomeren in Kern 1 1,15 ng/g TM und Kern 2 1,19 ng/g TM und von HCB im Kern 1 10,13 ng/g TM und Kern 2 13,36 ng/g TM sehr nahe beieinander liegen. Somit kann man eine Beeinflussung von verklapptem Sediment auf die Konzentration im zweiten Kern sehr gut ausschließen.

Eine wahrscheinlichere Möglichkeit für die Durchmischung des zweiten Kerns ist die Bioturbation des Meeresbodens. Bioturbation [turbation = durchmischen] bezeichnet die Durchmischung des Meeresbodens durch Organismen welche Sedimente aufnehmen, die Nährstoffe verwerten und das restliche Sediment wieder ausscheiden, wodurch es zu einer Umschichtung des Sedimentes kommt. Dies könnte der Grund für die annähernd gleiche CKW-Schadstoffkonzentration an Kern 1 und Kern 2 aber die unterschiedliche Verteilung sein.

#### 4.5 Zeitliche Einordnung der PAK-Ergebnisse

In diesem Unterkapitel werden die Ergebnisse der PAK-Messungen zeitlich eingeordnet. Wie im Kapitel 2.1 erläutert sind die Quellen für PAK natürlichen und anthropogenen Ursprungs und da es keine speziellen Anwendungsverbote gibt ist eine zeitliche Einordnung der gemessenen Konzentrationen in den Sedimentkernen anhand dieser Substanzen schwierig.

Der Konzentrationsverlauf des Kern 1 zeigt (Abb. 13q,s), besonders die 2-4 Ring Aromaten, einen zeitlichen Trend auf, welcher bei 9 cm ein Maximum (FLU 85,15 ng/g TM) aufweist. Eine mögliche Erklärung dafür ist der steigende Schiffsverkehr, die Energiegewinnung durch Kohlekraftwerke und auch die steigende Nutzung von Verbrennungsmotoren (PKW, LKW, Flugzeuge) tragen zur Erhöhung der PAK Konzentrationen bei. Beachtenswert ist der Konzentrationstrend der PAK von 9 bis 1 cm Tiefe, hier sinken die Konzentrationen der 2-3 Ring PAK (Abb.13q) von  $18,48 \pm 19,13$  ng/g TM (9 cm) auf  $7,56 \pm 7,43$  ng/g TM (1 cm), der 4 Benzol-Ring Aromaten (Abb.13s) von  $71,55 \pm 10,11$  ng/g TM auf  $26,12 \pm 3,15$  ng/g TM und den hochkondensierten 5-6 Ring PAK (Abb. 13u) von  $94,78 \pm 49,93$  ng/g TM auf  $29,52 \pm 14,60$  ng/g TM. Die Gründe dafür könnten die technischen Entwicklungen, welche Katalysatoren für KFZ, leistungsfähigere und gleichzeitig sauberere Verbrennungsmotoren und Regelungen für die Abgasreinigung von Schiffsantrieben sowie die Nutzung von saubererem Schiffsdiesel, sein. Des Weiteren könnte das

Umdenken bei der Energiegewinnung von fossilen Brennstoffen zu erneuerbaren Energien dazu beitragen, dass die PAK Konzentration im Kern 1 in der Summe bei 1 cm von 303,9 ng/g TM niedriger sind als bei 23 cm von 396,7ng/g TM.

Der zweite Kern weist eine andere Konzentrationsverteilung auf. Die ähnliche PAK Konzentrationssumme von 4100 ng/g TM (Kern 1 6800 ng/g TM) lassen vermuten, dass der Konzentrationsverlauf des gestörten Kern 2 ähnlich ausgesehen haben könnte.

Um feststellen zu können welchen Ursprung (biogen oder anthropogen) die PAK haben gibt es die Möglichkeit Verhältnisse zu bilden, mit einem PAK welches eindeutig anthropogenen Ursprung und einem biogenen PAK. Das PHEN (Phenanthren) ist das thermodynamisch stabilste 3 Ring-PAK und entsteht bei Verbrennungsprozessen mit extrem hohen Temperaturen und hat somit einen pyrogenen Ursprung. Im Gegensatz dazu entsteht das 3 Ring-PAK ANT (Anthracen) bei der langsamen thermischen Umwandlung von organischen Materials zu Erdöl und kann dem petrogenen Ursprung (biogen) zugeordnet werden. Wenn diese beiden PAK Konzentrationen ins Verhältnis gesetzt werden (P/A Verhältnis) und ein Wert größer 15 errechnet wird, gilt der Ursprung als petrogen. Bei Werten kleiner 15 wird von einer pyrogenen Quelle ausgegangen. Analog dazu wird das Flu/Pyr Verhältnis betrachtet. Hier gelten Werte größer 1 eher pyrogenen und kleiner 1 als petrogenen Ursprungs (Brockmeyer et al. 2016).

Die Ergebnisse Verhältnisbildung sind in Abbildung 15 dargestellt und zeigen, dass beim P/A Verhältnis die Quelle der PAK ausschließlich pyrogen ist mit dem maximalen P/A Verhältnis von 5,3 bei Kern 2 in 27 cm Tiefe. Dies lässt auf einen Schadstoffeintrag aus Verbrennungen schließen. Das Flu/Pyr Verhältnis befindet sich in allen Schichttiefen nahe der pyrogen/petrogenen Ursprungsgrenze und kann deshalb nicht einem Ursprung zugeordnet werden. Wenn der ungestörte Kern 1 als Maßstab angelegt wird, ist zu erkennen, dass die Verhältnisse von 17 bis 23 cm Tiefe auf eine petrogene Quelle hinweisen. Dies können natürliche Ölaustritte sein. Ab 15 cm Tiefe weisen die Ergebnisse auf einen pyrogenen Ursprung hin. Für den Wechsel von petrogen nach pyrogen bei den Ergebnissen des Flu/Pyr Verhältnisses könnte z.B. die Zunahme des Handelsschiffsverkehrs verantwortlich sein.

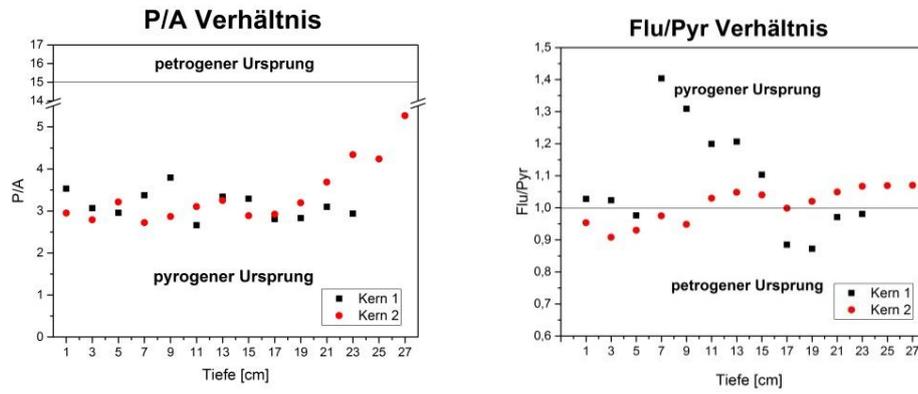


Abbildung 15 P/A Verhältnis (*links*); Flu/Pyr Verhältnis (*rechts*) (OriginPro)

## 5. Fazit

Im Rahmen dieser Bachelorarbeit wurden zwei Sedimentkerne aus der Helgoländer Mulde auf organische Schadstoffe untersucht. Das Ziel dieser Arbeit war es, die Schadstoffeinträge zeitlich einzuordnen und mögliche Konzentrationsabnahmen mit den Einsatzverboten bestimmter Substanzen bzw. -gruppen in Zusammenhang zu bringen. Hierfür war es notwendig, die Sedimentierungsrate in diesem Gebiet zu kennen.

Die Ergebnisse der CKW Konzentration lagen in den Bereichen von 0,001 ng/g TM bis 1,31 ng/g TM. Die Ergebnisse des ersten Kernes waren eindeutig, denn die gemessenen Konzentrationen der CKW Substanzen spiegelten das Bild vom Beginn der Herstellung (Konzentrationszunahme von 21 bis 9 cm) der CKW und Regulierung der verschiedenen chlorhaltigen Substanzen (Konzentrationsabnahme in den oberen Schichten) wieder. Der erste Nachweis von CKW Konzentrationen bei 21 cm und konnte somit dem Jahr 1929 zugeordnet werden.

Im zweiten Kern war die Summe der organischen Schadstoffkonzentrationen sehr ähnlich zu der des ersten Kernes, der Konzentrationsverlauf zeigte allerdings ein anderes Bild. Der Konzentrationsverlauf war in diesem Kern stetig steigend und fand sein Maximum bei 1 bis 3 cm (außer bei den PCB und 5-6 Ring PAK)

Die gemessenen Konzentrationen für die untersuchten PAK lagen im Bereich von 0,081 ng/g TM bis 163,29 ng/g TM. Die Konzentrationsverläufe in beiden Kernen waren überwiegend analog zu denen der CKW Substanzen. Die PAK sind über die gesamte Kernlänge nachweisbar. Trotz der vielfältigen Eintragspfade und Entstehungsmöglichkeiten der PAK, wurde für die PAK- Konzentrationen im ungestörten ersten Kern eine abnehmende Tendenz festgestellt. Dies könnten Indizien dafür sein, dass bspw. Katalysatoren, die Entwicklung neuer Kraftstoffe und der Trend erneuerbare Energien zu nutzen, positive Einflüsse auf Schadstoffkonzentrationen im Sediment haben.

Jede Probenaufarbeitung bringt ein gewisses Fehlerpotenzial mit sich, welches zum einen während der Durchführung, als auch bei der Auswertung der Analyseergebnisse berücksichtigt werden muss. Sämtliche Schritte der

Sedimentaufarbeitung umfassen einen Zeitraum von ca. fünf Tagen (inkl. TOC). Einige Teilschritte, wie zum Beispiel die Probenaufreinigung mittels Kieselgel Clean-Up (Säule darf nicht trockenlaufen) oder auch das Volumenreduzieren (kann zu Probenverlusten führen), können zu fehlerhaften Ergebnissen führen. Um diese möglichen Fehler zu minimieren, sind ein gutes Zeitmanagement, aufmerksames Arbeiten, sowie optimal funktionierende Gerätschaften notwendig.

Bei der Ergebnisanalyse müssen einige Faktoren beachtet werden. Dazu gehört das Korrigieren einer eventuellen Retentionszeitverschiebung, die korrekte Integration der Substanzpeaks, als auch das Prüfen der einzelnen Kalibriergeraden der Komponenten. Eine intensive Auseinandersetzung mit dem Messgerät, als auch mit dem Programm für das Auswerten der Ergebnisse ist unabdingbar.

Aufgrund von verschiedensten äußeren Einflüssen auf das Sediment, wie Bioturbation, Schleppnetzfischerei und Verklappung von Sediment, die dessen Schichtung stören können, ist eine zuverlässige Datierung ohne zusätzliche radiometrische Untersuchungen nur anhand von zeitlichen Markern der untersuchten Substanzen äußerst schwierig. Für die zukünftigen Probenahmen von Sedimentkernen sollten Gebiete gewählt werden, wo die oben genannten äußeren Einflüsse möglichst gering sind, um möglichst ungestörte Kerne untersuchen zu können.

Die Ergebnisse des ersten Kerns beweisen, dass Regulierungen für die Herstellung von Schadstoffen einen erkennbaren Rückgang der Schadstoffbelastung mit sich brachten. Dennoch zeigt der zweite Kern, dass, trotz einer identischen Art der Probenahme im gleichen Gebiet, signifikante Unterschiede im Konzentrationsverlauf durch die verschiedenen Sedimentschichten auftreten können und daher eine zeitliche Einordnung nicht möglich ist.

Abschließend ist festzustellen, dass ungestörte Sedimentkerne gute Indikatoren für zurückliegende, als auch gegenwärtige Schadstoffeinträge sind, da sich die zeitlichen Belastungstrends in sämtlichen Schichten widerspiegeln.

## 6. Literaturverzeichnis

- BMVJ (2000)** PCBAfallV Online verfügbar unter <https://www.gesetze-im-internet.de/pcbafallv/BJNR093210000.html> zuletzt geprüft am 27.09.2017
- Bockelmann; Frank-Detlef (2016):** NOAH: North Sea Observation and Assessment of Habitats – Synthese, zuletzt geprüft am 04.11.2017.
- Brockmeyer et. Al. 2016 Brockmeyer, B. Theobald, N. (2016):** 20 Jahre Monitoring organischer Schadstoffe in Sedimenten der Deutschen Bucht - Zustand und zeitliche Entwicklung; BSH 2016 zuletzt geprüft am 07.11.2017
- BSH (2007):** Organische Schadstoffe. Hg. v. BSH. BSH. Online verfügbar unter [http://www.bsh.de/de/Meeresdaten/Beobachtungen/Meereschemische\\_Daten/Organische\\_Schadstoffe.jsp](http://www.bsh.de/de/Meeresdaten/Beobachtungen/Meereschemische_Daten/Organische_Schadstoffe.jsp), zuletzt geprüft am 08.09.2017.
- BSH (2017 a)** <http://www.bsh.de/aktdat/modell/stroemungen/db5/sm14db5.gif> zuletzt geprüft am 22.09.2017.
- BSH (2017c)** Online verfügbar [http://www.bsh.de/de/Meeresdaten/Beobachtungen/Zirkulationskalender\\_Deutsche\\_Bucht/index.jsp](http://www.bsh.de/de/Meeresdaten/Beobachtungen/Zirkulationskalender_Deutsche_Bucht/index.jsp) zuletzt geprüft am 22.09.2017
- Budzikiewicz (2012)** Budzikiewicz, H. Schäfer, M. (2012): Massenspektrometrie
- Bundesgesetzblatt (7/18/1989):** Verordnung zum Verbot von polychlorierten Biphenylen, polychlorierten Terphenylen und zur Beschränkung von Vinylchlorid. PCB-, PCT,- VC-Verbotsverordnung. Source: Bundesgesetzblatt Online, pp. 1–3. Available online at [https://www.bgbl.de/xaver/bgbl/start.xav?start=//%5B@attr\\_id=%27bgbl189s1482...#\\_bgbl\\_\\_\\_\\_1505382978508](https://www.bgbl.de/xaver/bgbl/start.xav?start=//%5B@attr_id=%27bgbl189s1482...#_bgbl____1505382978508), checked on 9/14/2017.
- Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (11/10/1992):** Verordnung über Anwendungsverbote für Pflanzenschutzmittel, PflSchAnw 1992. In: BGBl. I S. 1887, checked on 9/13/2017.
- Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (11/25/2013):** Verordnung über Anwendungsverbote für Pflanzenschutzmittel, PflSchAnw 1992. In : BGBl. I S. 1887. Available online at [https://deref-gmx.net/mail/client/h0n9KrecO8U/dereferrer/?redirectUrl=https%3A%2F%2Fwww.gesetze-im-internet.de%2Fpflschanwv\\_1992%2Findex.html%23BJNR118870992BJNE000904377](https://deref-gmx.net/mail/client/h0n9KrecO8U/dereferrer/?redirectUrl=https%3A%2F%2Fwww.gesetze-im-internet.de%2Fpflschanwv_1992%2Findex.html%23BJNR118870992BJNE000904377), checked on 9/14/2017.

**Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung:**

772549\_nordsee\_anlageband. Anlage zur Verordnung über die Raumordnung in der deutschen ausschließlichen Wirtschaftszone in der Nordsee (AWZ Nordsee-ROV) vom 21. September 2009, S. 3. Online verfügbar unter [http://www.bsh.de/de/Meeresnutzung/Raumordnung\\_in\\_der\\_AWZ/Dokumente\\_05\\_01\\_2010/Anlage\\_Nordsee.pdf](http://www.bsh.de/de/Meeresnutzung/Raumordnung_in_der_AWZ/Dokumente_05_01_2010/Anlage_Nordsee.pdf), zuletzt geprüft am 08.09.2017.

**Bundesministerium für Jugend, Familie und Gesundheit (8/7/1972):** Gesetz über

den Verkehr mit DDT, DDT-Gesetz. Source: Bundesgesetzblatt Online. In : Bundesgesetzblatt. Available online at [https://deref-gmx.net/mail/client/GLdplrWpeTo/dereferer/?redirectUrl=https%3A%2F%2Fwww.juris.de%2Fportal%2Fportal%2F%2F16yl%2Fpage%2Fjurisw.psm%3Fpid%3DDokumentanzeige%26showdoccase%3D1%26js\\_peid%3DTrefferliste%26documentnumber%3D1%26numberofresults%3D10%26fromdoctodoc%3Dyes%26doc.id%3DBGBL1-1972-1385%26doc.part%3DD%26doc.price%3D0.0%23focuspoint](https://deref-gmx.net/mail/client/GLdplrWpeTo/dereferer/?redirectUrl=https%3A%2F%2Fwww.juris.de%2Fportal%2Fportal%2F%2F16yl%2Fpage%2Fjurisw.psm%3Fpid%3DDokumentanzeige%26showdoccase%3D1%26js_peid%3DTrefferliste%26documentnumber%3D1%26numberofresults%3D10%26fromdoctodoc%3Dyes%26doc.id%3DBGBL1-1972-1385%26doc.part%3DD%26doc.price%3D0.0%23focuspoint), checked on 9/14/2017.

**Commission, European (2004):** OSPAR list of chemicals for priority action. Hg. v. OSPAR Commission, checked on 12.11.2017

**Dr. Heidelore Fiedler et.al. (1993):** Stoffbericht Hexachlorcyclohexan (HCH). Edited by Landesanstalt für Umweltschutz, checked on 11/12/2017.

**Dr. Heidelore Fiedler et.al. (1995):** Stoffbericht Hexachlorbenzol (HCB). Edited by Landesanstalt für Umweltschutz, checked on 11/12/2017.

**Dr. Ralf Kott (2005):** Bestandsaufnahme Elbe/Hafen, checked on 11/12/2017.

**Dr. Roland Weber (2015):** Analyse und Trendabschätzung der Belastung der Umwelt und von Lebensmitteln mit ausgewählten POPs und Erweiterung des Datenbestandes der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder mit dem Ziel pfadbezogener Ursachenaufklärung. Edited by UBA, checked on 11/12/2017.

**Europäisches Parlament und Rat (29.04.2004):** Verordnung (EG) Nr. 850/2004, POP-Verordnung, vom UBA. In: Amtsblatt der Europäische Union. Online verfügbar unter [CELEX\\_32004R0850\\_DE\\_TXT.pdf](http://celex32004R0850_DE_TXT.pdf), zuletzt geprüft am 15.09.2017.

**Europäisches Parlament und Rat (4/29/2004):** Verordnung (EG) Nr. 850/2004, POP-Verordnung, revised UBA. In : Amtsblatt der Europäische Union. Available online at [CELEX\\_32004R0850\\_DE\\_TXT.pdf](http://celex32004R0850_DE_TXT.pdf), checked on 9/15/2017.

**Europäisches Parlament und Rat (30.12.2006):**

CL2006R1907DE0140010.0001.3bi\_cp 1.1, REACH, vom 1. In: REACH-Verordnung. Online verfügbar unter <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2006R1907:20121009:DE:PDF>, zuletzt geprüft am 14.09.2017.

**Europäisches Parlament und Rat (12/30/2006):**

CL2006R1907DE0140010.0001.3bi\_cp 1.1, REACH, revised 1. In: REACH-Verordnung. Available online at <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2006R1907:20121009:DE:PDF>, checked on 9/14/2017.

**Hebbeln (2003)** Hebbeln, D., Scheurle, C. and Lamy, F. (2003): Depositional History of the Helgoland Mud Area, German Bight, North Sea. , Geo-Marine Letters, 23, pp. 81-90

**HPA (2015):** Umgang mit Baggergut aus dem Hamburger Hafen. Verbringung von Baggergut zur Tonne E3. Kurzbericht 2015. Online verfügbar unter [https://www.hamburg-port-authority.de/.../170424\\_Kurzbericht\\_Tonne\\_E3\\_2015\\_fg...](https://www.hamburg-port-authority.de/.../170424_Kurzbericht_Tonne_E3_2015_fg...), zuletzt geprüft am 11.09.2017.

**ISKE (2015):** IKSE Flyer\_Die Elbe und ihr Einzugsgebiet dt\_Druckfassung\_11092015.indd, checked on 11/4/2017.

**Ittershagen (2006):** Microsoft Word - Hintergrundpapier HCH\_Final\_.doc. Online verfügbar unter [www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/3546.pdf](http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/3546.pdf), zuletzt geprüft am 08.09.2017.

**LfU (2004):** 512. Polychlorierte Biphenyle (PCB). Online verfügbar unter [www.bayern.de/lfu/abfall/rueckbau/pdf/512.pdf](http://www.bayern.de/lfu/abfall/rueckbau/pdf/512.pdf), zuletzt geprüft am 08.09.2017.

**LfU (2004):** 512. Polychlorierte Biphenyle (PCB). Available online at [www.bayern.de/lfu/abfall/rueckbau/pdf/512.pdf](http://www.bayern.de/lfu/abfall/rueckbau/pdf/512.pdf), checked on 9/8/2017.

**Loewe, Peter; Theobald, N. (2007):** Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie - Berichte des BSH - System Nordsee (49).

**Manfred H. Gey, 2015** 3. Auflage- Instrumentelle Analytik und Bioanalytik 71-72 Springer Verlag zuletzt geprüft am 23.09.2017

**OSPAR (2014):** Sammlung aller Monitoring-Kennblätter, checked on 11/12/2017.

**Pfeil, Sonja (2014):** Schadstoffinfo: Wollschuttmittel-DDT, checked on 11/12/2017.

**UBA (2009):** Hintergrundpapier des Umweltbundesamtes: Kampf gegen Malaria – DDT muss unter Kontrolle bleiben. Available online at [www.umweltbundesamt.de/publikationen/kampf-gegen-malaria](http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/kampf-gegen-malaria), checked on 9/8/2017.

**UBA (2016):** Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe. Online verfügbar unter <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/polyzyklische-aromatische-kohlenwasserstoffe>, zuletzt geprüft am 08.09.2017.

- UBA (2017):** POP- und PCB- haltige Abfälle. Online verfügbar unter <https://www.umweltbundesamt.de/themen/abfall-ressourcen/abfallwirtschaft/abfallarten/gefaehrliche-abfaelle/pop-pcb-haltige-abfaelle#textpart-1>, zuletzt geprüft am 08.09.2017.
- UPB (o. J. 1):** DDT und Metabolite. Dichlordiphenyltrichlorethan. Umwelt Probenbank des Bundes. Online verfügbar unter <https://www.umweltprobenbank.de/de/documents/profiles/analytes/10059>, zuletzt geprüft am 08.09.2017.
- UPB (o.J. 2):** Hexachlorbenzol. Online verfügbar unter <https://www.umweltprobenbank.de/de/documents/profiles/analytes/10050>, zuletzt geprüft am 08.09.2017
- Wieger (2009):** Umgang mit Baggergut in den Küstengewässern, checked on 11/12/2017.



## Anhang

### A. Tabellen, Ergebnisse der TOC-Messungen Kern1 und 2

Probenname	TOC-Gehalt in %
HE468, #1, 0-2cm	0,68
HE468, #1, 2-4cm	0,75
HE468, #1, 4-6cm	0,84
HE468, #1, 6-8cm	0,95
HE468, #1, 8-10cm	0,90
HE468, #1, 10-12cm	0,90
HE468, #1, 12-14cm	0,99
HE468, #1, 14-16cm	0,90
HE468, #1, 16-18cm	0,72
HE468, #1, 18-20cm	0,83
HE468, #1, 20-22cm	0,70
HE468, #1, 22-24cm	0,99

Probenname	TOC-Gehalt in %
HE468,#2, 0-2	0,88
HE468,#2, 2-4	1,04
HE468,#2, 4-6	1,02
HE468,#2, 6-8	0,92
HE468,#2, 8-10	1,08
HE468,#2, 10-12	1,07
HE468,#2, 12-14	1,04
HE468,#2, 14-16	1,15
HE468,#2, 16-18	1,24
HE468,#2, 18-20	1,23
HE468,#2, 20-22	1,35
HE468,#2, 22-24	1,34
HE468,#2, 24-26	1,24
HE468,#2, 26-28	1,05

### B. Bestandteile des internen Standards SED17-IS-SPIKE1

Analyt	Konzentration ng/ml	Name
NAPH-D8	40	Naphthalin-d8
ACE-D10	40	Acenaphthen-d10
PHEN-D10	40	Phenanthren-d10
ANT-D10	40	Anthracen-d10
FLU-D10	40	Fluoranthren-d10
BAP-D12	40	Benz-a-pyren-d12
BEP-D12	40	Benz-e-pyren-d12
BGHIP-D12	40	Benz-ghi-perylen-d12
HCHE	5	epsilon-HCH
TCN	5	Tetrachlornaphthalin
CB185	5	PCB185
DDTOP-D8	5	Dichlor-diphenyl-trichlorethan-08
DDTPP-D8	5	Dichlor-diphenyl-trichlorethan-08
F-PBDE-28	10	Fluoriertes-Polybromiertes-Diphenylether-28
F-PBDE-47	10	Fluoriertes-Polybromiertes-Diphenylether-47
F-PBDE-100	10	Fluoriertes-Polybromiertes-Diphenylether-100
F-PBDE-160	10	Fluoriertes-Polybromiertes-Diphenylether-160

### C. Fluoranthren Standard zur Retentionszeitüberprüfung

Fluoranthren (Standard)	EGA-Chemie	98-99 %
-------------------------	------------	---------

## D. Übersicht der Messergebnisse

## Konzentrationen der nichtmethylierten PAK in ng/g TM

Probencode	NAPH	ACY	ACE	FL	PHEN	ANT	FLU	PYR	BAA	CHRTR	BBF	BAP	I123P	DBAHA	BGHIP
Nachweisgrenze	0,26	0,17	0,21	0,18	0,1	0,12	0,11	0,21	0,31	0,08	0,31	0,35	0,33	0,29	0,05
Bestimmungsgrenze	0,5	0,45	0,56	0,47	0,28	0,33	0,3	0,55	0,79	0,2	0,8	0,91	0,86	0,75	0,15
<b>Kern 1</b>															
HE468#1_0-2	13,96	1,62	1,64	5,75	22,45	6,36	28,52	27,75	20,71	27,52	49,94	19,63	37,36	7,68	33,00
HE468#1_2-4_A2	16,67	1,80	1,54	6,35	17,73	5,78	26,65	26,03	18,71	24,52	46,10	20,09	38,69	8,17	34,65
HE468#1_4-6	21,20	2,59	2,19	7,93	26,37	8,93	38,14	39,06	28,03	36,72	77,24	24,17	57,92	12,09	49,16
HE468#1_6-8	31,56	3,88	3,51	11,33	49,04	14,54	65,77	46,86	45,70	60,95	83,09	39,26	53,06	18,40	43,82
HE468#1_8-10	35,88	4,20	4,15	12,06	56,97	15,01	85,15	65,06	59,15	76,84	107,26	56,67	71,73	22,58	59,49
HE468#1_10-12	27,22	4,29	2,84	10,09	41,04	15,43	70,36	58,66	60,08	78,06	104,78	52,53	68,37	18,02	83,61
HE468#1_12-14	20,38	2,87	2,38	8,37	37,55	11,25	69,05	57,24	52,43	63,47	99,47	43,88	67,79	20,44	57,12
HE468#1_14-16	17,49	2,86	2,00	7,89	34,70	10,55	67,13	60,85	47,29	56,47	99,47	37,89	69,29	15,10	57,90
HE468#1_16-18	12,94	2,56	1,40	6,97	24,11	8,59	54,16	61,20	36,53	42,23	92,85	30,03	63,19	11,97	55,51
HE468#1_18-20	13,80	2,11	1,78	6,96	26,99	9,54	55,69	63,84	37,60	43,76	98,61	31,21	65,19	11,86	53,67
HE468#1_20-22	9,87	1,68	1,00	5,01	17,78	5,74	43,10	44,38	25,86	31,05	98,97	23,98	46,00	9,09	46,72
HE468#1_22-24	8,78	1,38	0,86	4,99	17,33	5,90	40,08	40,88	25,35	28,74	90,21	23,71	50,07	9,28	49,12
<b>Kern 2</b>															
HE468_2_0-2_M2	20,57	2,44	2,41	8,92	30,70	10,41	41,14	43,15	30,08	39,33	68,13	27,31	47,18	9,87	43,11
HE468_2_2-4_M2	23,08	2,94	2,87	9,69	35,29	12,65	48,69	53,62	37,19	47,04	82,30	31,30	47,45	10,81	44,05
HE468_2_4-6_M2	21,35	2,34	3,36	9,67	35,74	11,13	45,36	48,76	33,71	41,57	79,31	29,43	45,97	10,40	40,39
HE468_2_6-8_M2	22,19	2,42	2,50	8,56	26,32	9,67	37,20	38,17	28,42	36,11	70,59	24,56	42,86	9,44	36,33
HE468_2_8-10_M2	27,37	3,04	2,88	9,86	31,28	10,91	46,39	48,91	34,17	41,13	91,79	33,63	74,15	15,91	62,59
HE468_2_10-12_M2	15,05	1,43	1,65	6,37	19,76	6,36	25,74	24,99	18,58	22,56	50,13	16,86	33,07	7,30	30,39
HE468_2_12-14_M2	12,71	1,12	1,24	5,37	16,72	5,15	21,77	20,78	15,76	19,51	40,00	14,53	25,28	5,69	24,11
HE468_2_14-16_M2	12,21	1,13	1,39	5,46	16,93	5,86	23,57	22,67	17,08	20,29	44,60	15,48	31,78	6,77	29,84
HE468#2_16-18	16,80	2,29	1,86	8,04	21,24	7,27	34,21	34,25	22,61	29,66	93,61	22,37	55,22	10,38	49,61
HE468#2_18-20	11,60	1,14	1,32	5,27	19,66	6,15	27,01	26,48	16,33	20,36	48,96	15,48	34,20	6,79	31,19
HE468#2_20-22	6,17	0,52	0,63	3,47	11,96	3,25	16,68	15,90	10,14	11,23	32,18	9,64	21,48	4,27	21,07
HE468#2_22-24	2,22	0,10	0,13	2,10	6,86	1,58	10,07	9,44	5,80	6,25	21,99	4,97	14,72	2,68	14,26
HE468#2_24-26	2,11	0,11	0,14	1,90	6,54	1,54	9,29	8,69	5,45	5,74	20,32	4,67	13,06	2,39	12,62
HE468#2_26-28	1,82	0,08	0,13	1,66	6,74	1,28	8,94	8,36	4,23	4,55	15,66	3,65	9,94	1,78	9,30

Daten aus der 1 : 4 Verdünnung

Werte unter 10

Mittelwerte aus der Dreifachbestimmung

## Konzentrationen der nichtmethylierten PAK in ng/g 2,5 % TOC

Probencode	NAPH	ACY	ACE	FL	PHEN	ANT	FLU	PYR	BAA	CHRTR	BBF	BAP	I123P	DBAHA	BGHIP
<b>Kern 1</b>															
HE468#1_0-2	51,65	5,99	6,06	21,27	83,08	23,52	105,50	102,66	76,61	101,83	49,94	19,63	37,36	7,68	33,00
HE468#1_2-4_A2	55,80	6,03	5,15	21,25	59,36	19,37	89,23	87,17	62,64	82,09	46,10	20,09	38,69	8,17	34,65
HE468#1_4-6	63,41	7,76	6,54	23,71	78,88	26,69	114,06	116,82	83,85	109,83	77,24	24,17	57,92	12,09	49,16
HE468#1_6-8	83,06	10,21	9,25	29,81	129,07	38,25	173,11	123,34	120,27	160,42	83,09	39,26	53,06	18,40	43,82
HE468#1_8-10	99,45	11,64	11,50	33,44	157,92	41,62	236,04	180,35	163,96	213,00	107,26	56,67	71,73	22,58	59,49
HE468#1_10-12	75,69	11,94	7,91	28,06	114,15	42,92	195,68	163,14	167,09	217,09	104,78	52,53	68,37	18,02	83,61
HE468#1_12-14	51,70	7,28	6,04	21,23	95,26	28,55	175,17	145,21	133,01	161,00	99,47	43,88	67,79	20,44	57,12
HE468#1_14-16	48,68	7,95	5,57	21,95	96,60	29,56	186,87	169,40	131,65	147,09	99,47	37,89	69,29	15,10	57,90
HE468#1_16-18	45,07	8,92	4,89	24,26	83,97	29,92	188,65	213,15	127,23	157,19	92,85	30,03	63,19	11,97	55,51
HE468#1_18-20	41,76	6,38	5,40	21,04	81,65	28,86	168,48	193,14	113,75	132,39	98,61	31,21	65,19	11,86	53,67
HE468#1_20-22	35,04	5,95	3,56	17,79	63,13	20,37	153,07	157,61	91,83	110,28	98,97	23,98	46,00	9,09	46,72
HE468#1_22-24	22,10	3,46	2,16	12,55	43,61	14,85	100,87	102,87	63,80	72,33	90,21	23,71	50,07	9,28	49,12
<b>Kern 2</b>															
HE468_2_0-2_M2	58,63	6,95	6,86	25,42	87,50	29,68	117,25	122,98	85,73	112,07	194,14	77,82	134,45	28,12	122,84
HE468_2_2-4_M2	55,72	7,10	6,92	23,38	85,19	30,54	117,52	129,43	89,78	113,54	198,64	75,56	114,52	26,09	106,33
HE468_2_4-6_M2	52,36	5,73	8,23	23,72	87,65	27,28	111,22	119,57	82,66	101,92	194,48	72,18	112,73	25,49	99,03
HE468_2_6-8_M2	60,02	6,56	6,77	23,14	71,18	26,15	100,59	103,21	76,85	97,64	190,89	66,41	115,90	25,52	98,23
HE468_2_8-10_M2	63,43	7,05	6,67	22,85	72,49	25,29	107,51	113,35	79,20	95,33	212,74	77,95	171,87	36,88	145,07
HE468_2_10-12_M2	35,07	3,34	3,84	14,84	46,04	14,83	59,98	58,23	43,30	52,58	116,83	39,30	77,07	17,02	70,84
HE468_2_12-14_M2	30,48	2,68	2,99	12,88	40,11	12,34	52,22	49,83	37,78	46,79	95,92	34,85	60,62	13,65	57,81
HE468_2_14-16_M2	26,48	2,45	3,01	11,85	36,74	12,72	51,14	49,18	37,06	44,03	96,76	33,59	68,96	14,68	64,73
HE468#2_16-18	33,99	4,62	3,76	16,27	42,96	14,70	69,21	69,29	45,75	60,01	189,39	45,25	111,72	21,01	100,37
HE468#2_18-20	23,49	2,31	2,67	10,67	39,82	12,46	54,71	53,62	33,08	41,24	99,14	31,35	69,26	13,76	63,17
HE468#2_20-22	11,45	0,97	1,17	6,44	22,18	6,02	30,94	29,48	18,80	20,83	59,66	17,87	39,83	7,92	39,08
HE468#2_22-24	4,16	0,18	0,25	3,92	12,83	2,96	18,86	17,67	10,86	11,70	41,16	9,31	27,55	5,02	26,70
HE468#2_24-26	4,27	0,22	0,29	3,85	13,23	3,12	18,79	17,58	11,03	11,61	41,12	9,44	26,42	4,83	25,53
HE468#2_26-28	4,35	0,19	0,31	3,97	16,11	3,06	21,37	19,97	10,11	10,88	37,42	8,73	23,75	4,25	22,24

Daten aus der 1 : 4 Verdünnung

Mittelwerte aus der Dreifachbestimmung

## Konzentrationen der PCB in ng/g TM

Probencode	CB28	CB52	CB101	CB118	CB153	CB138	CB180
Nachweisgrenze	0,004	0,001	0,005	0,003	0,002	0,006	0,005
Bestimmungsgrenze	0,01	0,002	0,01	0,007	0,005	0,01	0,01
<b>Kern 1</b>							
HE468#1_0-2	0,18	0,08	0,22	0,19	0,45	0,27	0,15
HE468#1_2-4_A2	0,16	0,11	0,26	0,22	0,47	0,28	0,16
HE468#1_4-6	0,26	0,15	0,40	0,33	0,89	0,50	0,30
HE468#1_6-8	0,31	0,21	0,52	0,49	1,30	0,80	0,50
HE468#1_8-10	0,29	0,20	0,56	0,41	1,23	0,77	0,50
HE468#1_10-12	0,12	0,09	0,25	0,21	0,58	0,39	0,24
HE468#1_12-14	0,03	0,04	0,10	0,06	0,19	0,14	0,07
HE468#1_14-16	0,01	0,02	0,04	0,02	0,08	0,05	0,03
HE468#1_16-18	0,01	0,01	0,02	0,01	0,03	0,02	0,01
HE468#1_18-20	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,01
HE468#1_20-22	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
HE468#1_22-24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Kern 2</b>							
HE468_2_0-2	0,25	0,16	0,45	0,28	0,66	0,44	0,31
HE468_2_2-4	0,32	0,21	0,42	0,30	0,76	0,41	0,25
HE468_2_4-6	0,32	0,14	0,39	0,29	0,78	0,44	0,35
HE468_2_6-8	0,34	0,14	0,37	0,33	0,66	0,44	0,26
HE468_2_8-10	0,39	0,19	0,47	0,44	0,93	0,52	0,33
HE468_2_10-12	0,20	0,10	0,23	0,23	0,44	0,28	0,17
HE468_2_12-14	0,15	0,08	0,19	0,16	0,33	0,20	0,13
HE468_2_14-16	0,18	0,09	0,19	0,18	0,46	0,24	0,18
HE468#2_16-18	0,24	0,14	0,43	0,31	0,87	0,49	0,44
HE468#2_18-20	0,16	0,08	0,18	0,19	0,37	0,22	0,12
HE468#2_20-22	0,06	0,04	0,08	0,08	0,15	0,09	0,05
HE468#2_22-24	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
HE468#2_24-26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00

Werte unter NG

Werte unter BG

Mittelwerte aus der Dreifachbestimmung

### Konzentrationen der PCB in ng/g 2,5 % TOC

Probencode	CB28	CB52	CB101	CB118	CB153	CB138	CB180
<b>Kern 1</b>							
HE468#1_0-2	0,65	0,31	0,80	0,69	1,68	1,01	0,55
HE468#1_2-4_A2	0,54	0,36	0,88	0,73	1,57	0,94	0,54
HE468#1_4-6	0,77	0,44	1,21	0,99	2,65	1,49	0,89
HE468#1_6-8	0,81	0,55	1,38	1,28	3,43	2,09	1,33
HE468#1_8-10	0,81	0,54	1,54	1,14	3,40	2,15	1,39
HE468#1_10-12	0,34	0,25	0,70	0,59	1,61	1,09	0,67
HE468#1_12-14	0,08	0,09	0,25	0,15	0,48	0,35	0,19
HE468#1_14-16	0,03	0,05	0,12	0,07	0,23	0,13	0,08
HE468#1_16-18	0,03	0,03	0,06	0,05	0,11	0,08	0,04
HE468#1_18-20	0,04	0,04	0,07	0,07	0,09	0,08	0,04
HE468#1_20-22	0,01	0,03	0,04	0,02	0,03	0,02	0,01
HE468#1_22-24	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00
<b>Kern 2</b>							
HE468_2_0-2	0,70	0,47	1,29	0,80	1,88	1,25	0,90
HE468_2_2-4	0,78	0,50	1,02	0,73	1,84	1,00	0,59
HE468_2_4-6	0,78	0,35	0,96	0,71	1,92	1,08	0,85
HE468_2_6-8	0,92	0,39	1,01	0,90	1,77	1,20	0,71
HE468_2_8-10	0,90	0,45	1,09	1,01	2,16	1,20	0,76
HE468_2_10-12	0,48	0,23	0,55	0,54	1,04	0,64	0,39
HE468_2_12-14	0,35	0,20	0,46	0,39	0,78	0,47	0,31
HE468_2_14-16	0,39	0,19	0,41	0,38	0,99	0,52	0,40
HE468#2_16-18	0,48	0,28	0,87	0,62	1,77	0,99	0,89
HE468#2_18-20	0,32	0,16	0,37	0,38	0,75	0,45	0,23
HE468#2_20-22	0,12	0,07	0,15	0,15	0,28	0,17	0,09
HE468#2_22-24	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
HE468#2_24-26	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00
HE468#2_26-28	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00

Mittelwerte aus der Dreifachbestimmung

## Konzentration chlorierte Kohlenwasserstoffe ng/g TM

Probencode	ppDDE	ppDDD	ppDDT	HCB	aHCH	gHCH	bHCH
<b>Nachweisgrenze</b>	<b>0,002</b>	<b>0,007</b>	<b>0,008</b>	<b>0,002</b>	<b>0,01</b>	<b>0,004</b>	<b>0,005</b>
<b>Bestimmungsgrenze</b>	<b>0,005</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,006</b>	<b>0,02</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>
<b>Kern 1</b>							
HE468#1_0-2	0,161	0,322	0,265	0,130	0,027	0,004	0,019
HE468#1_2-4_A2	0,110	0,313	0,033	0,148	0,027	0,032	0,047
HE468#1_4-6	0,306	0,641	0,049	0,197	0,050	0,021	0,062
HE468#1_6-8	0,507	1,055	0,056	0,282	0,075	0,049	0,173
HE468#1_8-10	0,565	1,152	0,075	0,299	0,139	0,025	0,167
HE468#1_10-12	0,238	0,618	0,033	0,204	0,033	0,033	0,053
HE468#1_12-14	0,067	0,166	0,022	0,159	0,025	0,015	0,023
HE468#1_14-16	0,026	0,054	0,006	0,064	0,006	0,004	0,003
HE468#1_16-18	0,006	0,019	0,005	0,023	0,005	0,003	0,000
HE468#1_18-20	0,027	0,023	0,007	0,020	0,005	0,001	0,006
HE468#1_20-22	0,004	0,004	0,000	0,012	0,000	0,007	0,004
HE468#1_22-24	0,005	0,001	0,005	0,006	0,000	0,010	0,000
<b>Kern 2</b>							
HE468_2_0-2	0,320	0,724	0,105	0,414	0,066	0,026	0,115
HE468_2_2-4	0,305	0,780	0,257	0,448	0,050	0,038	0,088
HE468_2_4-6	0,310	0,536	0,094	0,342	0,061	0,056	0,088
HE468_2_6-8	0,307	0,448	0,033	0,272	0,028	0,036	0,036
HE468_2_8-10	0,325	0,483	0,056	0,320	0,058	0,037	0,058
HE468_2_10-12	0,176	0,311	0,027	0,186	0,024	0,015	0,039
HE468_2_12-14	0,114	0,198	0,035	0,150	0,031	0,007	0,012
HE468_2_14-16	0,082	0,234	0,009	0,156	0,019	0,011	0,014
HE468#2_16-18	0,120	0,265	0,026	0,170	0,037	0,022	0,044
HE468#2_18-20	0,105	0,170	0,023	1,834	0,020	0,009	0,019
HE468#2_20-22	0,037	0,077	0,025	0,061	0,006	0,001	0,015
HE468#2_22-24	0,003	0,000	0,004	0,002	0,000	0,006	0,000
HE468#2_24-26	0,000	0,002	0,008	0,002	0,000	0,002	0,000
HE468#2_26-28	0,001	0,004	0,001	0,003	0,000	0,003	0,000

Werte unter NG

Werte unter BG

Mittelwerte aus der Dreifachbestimmung

Wert wegen analytischem Fehler nicht berücksichtigt

### **E. Eidesstattliche Erklärung**

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Bachelorarbeit mit dem Thema „Die historische Entwicklung der Belastung des Sedimentes durch hydrophobe organische Schadstoffe in der Deutsche Bucht“ ohne fremde Hilfe selbstständig verfasst wurde und ich nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Wörtlich oder dem Sinn nach aus anderen Werken entnommene Stellen sind unter Angaben der Quellen kenntlich gemacht.

.....  
Thomas Ranftl  
Hamburg den 14.11.2017