

Hochschule für angewandte Wissenschaften Hamburg
Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie

**Feinkornfraktion als Normierungs-Tool für
chlorierte Kohlenwasserstoffe und polyzyklische
aromatische Kohlenwasserstoffe in Sedimenten
der Deutschen Bucht**

Bachelorarbeit

im Studiengang
Umwelttechnik

vorgelegt von

Steffen Röhrs

Matrikel-Nummer: XXXXXXXXXX

am 07. August 2017

Erstgutachterin: Prof. Dr. habil. Gesine Witt (HAW)
Zweitgutachterin: Dr. Berit Brockmeyer (BSH)

Abstract

The measurement of pollutants in sediments is a common monitoring tool for assessing the quality of a waterbody, a benthic zone or sediment. However, the larger and more diverse the investigated area, the more difficult it is to compare pollutant concentrations in sediments. This is a consequence of the changing pollutant affinity to the sediment depending on its characteristics such as grain size distribution and total organic carbon concentration (TOC), which in turn can be different at various sampling points. Therefore, the concentrations of pollutants in sediments are usually normalized to the TOC-content. This thesis investigates, if the measurement of pollutants in the fine grain fraction (particles $< 63 \mu\text{m}$) can be used as an alternative tool to TOC-normalization, if it is suitable for a routine use and would give an improved comparability of results for different types of sediments. Yet, the pollutant concentrations in sediments correlate with its grain size distribution, because hydrophobic pollutants have a higher affinity to adsorb to small particles due to their higher surface/volume-ratio. Hence, one can assume that a normalization to the fine grain fraction could be an alternative to TOC normalization. Sixteen sediment samples, taken in the German Bight, were analyzed in this work to investigate this assumption. Therefore, the concentrations of various polychlorinated biphenyls and polyaromatic hydrocarbons were determined in the fine grain fraction in a concentration range between 0,023 and 209,987 ng/g dry weight, and compared to pollutant concentrations in the total sediment. Furthermore, the total sediment grain size distribution and the TOC content of both, the total sediment (range from 1,03 to 7,52 mg TOC/g dry weight) and the fine grain fraction (range from 8,10 to 38,91 mg TOC/g dry weight) were determined. The results show correlations between TOC content and pollutant concentrations, as well as between fine grain fraction and pollutant concentrations. It needs more effort to extract the fine grain fraction of the sediment, than measuring the TOC content additional to the pollutant concentration and takes more time. For example, the fine grain fraction gives information about substances which cannot be measured in the total sediment, because they would be under the detection limit. The data show, that the alignment of sediments with different properties improves by measuring in the $< 63 \mu\text{m}$ fraction, compared to TOC normalization. A better alignment of sediment properties would make different monitoring-programs more comparable. Although the process for extracting the fine grain fraction has to be optimized yet, this work shows, that the fine grain fraction is indeed a good alternative to TOC-normalization for sediment monitoring.

Kurzfassung

Die Messung von Schadstoffen in Sedimenten ist ein gängiges Monitoring-Verfahren zur Bewertung der Güte eines Gewässers, Benthals oder Sediments. Je größer und diverser das Untersuchungsgebiet ist, desto schwieriger ist es eine gute Vergleichbarkeit der Schadstoffkonzentrationen zu gewährleisten. Grund hierfür sind variierende Sedimenteigenschaften, wie die Korngrößenverteilung oder der Gehalt an organischen Kohlenstoff, die eine uneinheitliche Schadstoffaffinität zur Folge haben. Daher werden die Konzentrationen üblicherweise auf den TOC-Gehalt des Sediments normiert. Diese Arbeit untersucht, ob die Messung von Schadstoffen in der Feinkornfraktion (FKF; im Rahmen dieser Arbeit als Partikel $< 63 \mu\text{m}$ definiert) eine Alternative zur TOC-Normierung darstellt und für den Routineeinsatz geeignet ist. Zwischen Partikelgröße und Schadstoffkonzentration besteht ein direkter Zusammenhang, da kleine Partikel aufgrund ihres größeren Oberflächen/Volumen-Verhältnisses eine höhere Affinität besitzen hydrophobe Schadstoffe zu adsorbieren. Dies ist der Grund zu der Annahme, dass die FKF als alternatives Normierungstool zum TOC-Gehalt geeignet ist. Um diese Annahme zu prüfen, wurden im Rahmen dieser Arbeit von 16 Sedimentproben aus der Deutschen Bucht die FKF durch Siebung abgetrennt und auf organische Schadstoffe untersucht. Es wurden chlorierte Kohlenwasserstoffe und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in der FKF in Konzentrationsbereichen von 0,023 bis 209,987 ng/g Trockenmasse (TM) bestimmt und mit Konzentrationen im Gesamtsediment verglichen. Des Weiteren wurden Korngrößenverteilungen und TOC-Gehalte in der FKF im Bereich von 8,10 bis 38,91 mg TOC/g TM, sowie im Gesamtsediment von 1,03 bis 7,52 mg TOC/g TM gemessen. Die Ergebnisse zeigen sowohl Korrelationen zwischen TOC-Gehalt und Schadstoffkonzentrationen, als auch zwischen FKF-Anteil und Schadstoffkonzentration. Die Gewinnung der FKF bedeutet gegenüber der TOC-Messung einen Mehraufwand und nimmt mehr Zeit in Anspruch. Allerdings ergeben sich auch Vorteile gegenüber der TOC-Normierung. Es können beispielsweise Aussagen über Substanzen getroffen werden, die bei Messungen im Gesamtsediment unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Die Daten zeigen, dass Sedimente mit unterschiedlichen Eigenschaften mit der FKF-Methode in einigen Bereichen stärker angeglichen werden, als durch TOC-Normierung. Eine bessere Angleichung der Sedimenteigenschaften hätte eine verbesserte Vergleichbarkeit verschiedener Monitoring-Programme zur Folge. Obwohl das Verfahren zur Gewinnung der FKF noch optimiert werden muss, zeigen die Daten, dass die FKF eine gute Alternative zur TOC-Normierung für Sediment Monitoring darstellt.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	iii
Tabellenverzeichnis	iv
Abkürzungsverzeichnis	v
1 Einleitung	1
2 Wissenschaftliche Grundlagen	4
2.1 Chlorierte Kohlenwasserstoffe.....	4
2.2 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	7
2.3 Gaschromatographie-Massenspektrometrie	7
2.3.1 Gaschromatographie.....	8
2.3.2 Elektronenstoßionisation	9
2.3.3 Triple-Quadrupol-Massenspektrometer.....	10
2.3.4 Ion-Trap Massenspektrometer	10
3 Material und Methoden	12
3.1 Probenmaterial.....	12
3.2 Gewinnung der Feinkornfraktion (< 63 µm)	14
3.3 Aufarbeitung.....	16
3.3.1 Mikrowellenextraktion	16
3.3.2 Zentrifugieren und Einengen der Mikrowellenextrakte	17
3.3.3 Säulenchromatographie mit Kieselgel (SiO ₂).....	18
3.3.4 Aufreinigung mittels Gel-Permeations-Chromatographie	18
3.3.5 Zugabe des Injektionsstandard CB78.....	19
3.4 Messbedingungen.....	20
3.5 Bestimmung des TOC-Gehalts und der Korngrößenverteilung.....	20
4 Ergebnisse und Diskussion	22
4.1 Räumliche Schadstoffverteilung in Sedimenten der Deutschen Bucht	22
4.1.1 Schadstoffgehalte normiert auf die Trockenmasse	22
4.1.2 TOC-Gehalte in der Deutschen Bucht.....	26
4.1.3 TOC-normierte Schadstoffgehalte in der Deutschen Bucht.....	29
4.2 Feinkornfraktion als Normierungstool	31
4.2.1 Praktische Gewinnung der Feinkornfraktion.....	31
4.2.2 Wiederfindung, Blindwerte und Referenzprobe.....	33
4.2.3 Bedeutung der Feinkornfraktion	34
4.2.4 Beziehung zwischen TOC und Feinkornfraktion	35
4.2.5 Schadstoffverteilung in der Feinkornfraktion	38
5 Schlussfolgerung und Ausblick	46
6 Literaturverzeichnis	48

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Eintragspfade von POPs in die Umwelt (The Quality Status Report 2010, OSPAR Commission)	1
Abb. 2: PCB 28 und PCB 153	5
Abb. 3: HCH	5
Abb. 4: HCB	6
Abb. 5: DDT	6
Abb. 6: Auswahl einiger PAK	7
Abb. 7: Schema eines GC in einem GC-MSMS-System	8
Abb. 8: Beprobte Stationen in der Deutschen Bucht	13
Abb. 9: Fließschema des verwendeten Systems zur Gewinnung der < 63 µm-Fraktion	15
Abb. 10: Schema des Analyseprozesses	16
Abb. 11: CKW-Konzentrationen in Oberflächensedimenten der AWZ	25
Abb. 12: PAK-Konzentrationen in Oberflächensedimenten der AWZ	25
Abb. 13: Hjulström-Diagramm (Reineck & Singh, 1980, p. 9)	26
Abb. 14: TOC-Gehalte in Oberflächensedimenten der deutschen AWZ	27
Abb. 15: Konzentrationen des PCB 153 vs. TOC-Gehalte an den betrachteten Stationen	27
Abb. 16: Auf TOC normierte PAK-Konzentrationen in Oberflächensedimenten der AWZ	30
Abb. 17: Auf TOC normierte CKW-Konzentrationen in Oberflächensedimenten der AWZ	30
Abb. 18: Mittlere Korngrößenverteilung und TOC-Gehalte im Gesamtsediment ...	35
Abb. 19: TOC-Gehalte im Gesamtsediment versus < 20 µm- und < 63 µm-Fraktion	36
Abb. 20: TOC-Gehalte im Gesamtsediment und in der Feinkornfraktion bezogen auf den Anteil der Partikel < 63 µm	37
Abb. 21: PAK-Konzentrationen im Gesamtsediment und in der < 63 µm-Fraktion	38
Abb. 22: CKW-Konzentrationen im Gesamtsediment und in der < 63 µm-Fraktion	39
Abb. 23: PAK-Konzentrationen in der Feinkornfraktion	40
Abb. 24: CKW-Konzentrationen in der Feinkornfraktion	40

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Liste der zur Aufarbeitung verwendeten Chemikalien.....	12
Tab. 2: Koordinaten der Stationen in Dezimalgrad.....	14
Tab. 3: Einzelkomponenten des internen Standards	17
Tab. 4: Temperaturprogramm während der Extraktion	17
Tab. 5: Bedingungen beider GC-MSMS Verfahren	20
Tab. 6: Bestimmtheitsmaß R^2 für die Schadstoffkonzentration und TOC- Gehalte der Leitsubstanzen, K_{ow} -Werte der jeweiligen Substanzen (National Library of Medicine, o. J.) ¹ und (Shiu & Mackay, 1986) ²	28
Tab. 7: Variationskoeffizienten von Doppel- und Mehrfachsiebungen in % als Maß für die Variabilität der Siebungen.....	32
Tab. 8: PAK-Konzentrationen [ng/g TM] im Gesamtsediment und in der FKF an der Station URST6, Konzentration in absteigender Reihenfolge	42
Tab. 9: CKW-Konzentrationen [ng/g TM] im Gesamtsediment und in der FKF an der Station URST6, Konzentration in absteigender Reihenfolge	43
Tab. 10: Vergleich der Konzentration in der FKF (CFKF), der gemessenen (CMess) und der berechneten Konzentrationen (CRech) im Gesamtsediment der Stationen WB1 und URST6 mit Angabe der jew. Abweichung zwischen CGes-Mess und CGes-Rech; Konzentrationen in ng/g TM; Abweichung in %	45
Tab. A. 1: Umweltqualitätsnormen (UQN), die vom italienischen Parlament (Gesetzesdekret 219/2010) für Schadstoffe in Sedimente von Küstengebieten, Lagunen und Küstenteichen verabschiedet wurde	I
Tab. A. 2: Komponenten des internen Standards und die zugehörigen Analyten	I
Tab. A. 3: Gemessene Konzentrationen im Referenzmaterial IAEA-408 und Vertrauensbereiche	II
Tab. A. 4: PAK-Konzentrationen im Feinkornanteil (< 63 µm) aus Sedimenten der Deutschen Bucht in [ng/g TM] (1)	IV
Tab. A. 5: PAK-Konzentrationen im Feinkornanteil (< 63 µm) aus Sedimenten der Deutschen Bucht in [ng/g TM] (2)	VI
Tab. A. 6: CKW-Konzentrationen im Feinkornanteil (< 63 µm) aus Sedimenten der Deutschen Bucht in [ng/g TM]	VII
Tab. A. 7: PAK-Konzentrationen in Sedimenten der Deutschen Bucht in [ng/g TM] (1).....	IX
Tab. A. 8: PAK-Konzentrationen in Sedimenten der Deutschen Bucht in [ng/g TM] (2).....	X
Tab. A. 9: CKW-Konzentrationen in Sedimenten der Deutschen Bucht in [ng/g TM]	XI
Tab. A. 10: TOC-Gehalt in Sedimenten der Deutschen Bucht in [mg/g TM].....	XII
Tab. A. 11: PAK-Konzentrationen in Sedimenten der Deutschen Bucht, normiert auf ihren TOC-Gehalt in [µg/g TOC] (1)	XIII
Tab. A. 12: PAK-Konzentrationen in Sedimenten der Deutschen Bucht normiert auf ihren TOC-Gehalt in [µg/g TOC] (2).....	XIV
Tab. A. 13: CKW-Konzentrationen in Sedimenten der Deutschen Bucht normiert auf ihren TOC-Gehalt in [µg/g TOC].....	XV

Abkürzungsverzeichnis

ACE	Acenaphten
ACY	Acenaphtylen
ANT	Anthracen
AWZ	Ausschließliche Wirtschaftszone
BAA	Benz(a)anthracen
BAP	Benz(a)pyren
BBF	Benz(b)fluoranthren
BGHIP	Benz(ghi)perylen
BSH	Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie
CHRTR	Crysen+Triphenylen
CKW	Chlorierte Kohlenwasserstoffe
DBAHA	Dibenz-ah-Anthracen
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
EI	Elektronenstoßionisation
FKF	Feinkornfraktion
FL	Fluoren
FLU	Fluoranthren
GC	Gaschromatograph(ie)
GC-MSMS	Gaschromatographie/Tandem-Massenspektrometrie
HCB	Hexachlorbenzol
HCH	Hexachlorcyclohexane
I123P	Indeno(1,2,3-cd)pyren
KAS	Kaltaufgabesystem
m/z	Masse/Ladung-Verhältnis
MS	Massenspektrometer/-trie
n.d.	not detected
NAPH	Naphthalin
NAPH-DM26	Naphthalin, 2,6-Dimethyl-
NAPH-DM-SUM	Naphthalin, Dimethyl-Summe
NAPH-M1	Naphthalin, 1-Methyl-
NAPH-M2	Naphthalin, 2-Methyl-
NAPH-TM235	Naphthalin, 2,3,5-Trimethyl-

NAPH-TM-SUM	Naphthalin, Trimethyl-Summe
p,p'-DDD	p,p'-Dichlordiphenyldichlorethan
p,p'-DDE	p,p'-Dichlordiphenyldichlorethen
p,p'-DDT	p,p'-Dichlordiphenyltrichlorethan
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB 101	2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl
PCB 118	2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl
PCB 138	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl
PCB 153	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl
PCB 180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl
PCB 28	2,4,4'-Trichlorobiphenyl
PCB 52	2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PHEN	Phenanthren
PHEN-DM36	Phenanthren, 3,6-Dimethyl
PHEN-DM-SUM	Phenanthren, Dimethyl-Summe
PHEN-M3	Phenanthren, 3-Methyl-
PHEN-M-SUM	Phenanthren, Methyl-Summe
PHEN-TM128	Phenanthren, 1,2,8-Trimethyl-
PHEN-TM-SUM	Phenanthren, Trimethyl-Summe
PLS	Particle-Laser-Sizer
POPs	persistent organic pollutants (persistente organische Schadstoffe)
PYR	Pyren
QqQ-MS	Triple-Quadrupol-Massenspektrometer
rpm	rotations per minute (Rotationen pro Minute)
THF	Tetrahydrofuran
TM	Trockenmasse
TRNONA	Transnonachlor
UQN	Umweltqualitätsnormen
WFR	Wiederfindungsrate

1 Einleitung

Im Zuge der Menschheitsgeschichte wurden in den vergangenen Jahrhunderten, zunehmend aber seit der Industrialisierung in den letzten 200 Jahren, Substanzen in die Umwelt eingebracht, die negative Auswirkungen auf Ökosysteme hatten und haben. Diese Substanzen werden im Allgemeinen als Umweltchemikalien bezeichnet und entstehen gezielt durch industrielle Prozesse, sowie unbeabsichtigt als Nebenprodukte, Abbauprodukte oder durch chemische Umwandlung ursprünglich nicht toxischer Substanzen. Sie können schon in geringen Mengen ein „beträchtliches Schadwirkungspotential für Mensch und Umwelt darstellen“ (Klöpffer, 2012, p. 5). Ein zentraler Fortschritt bei der Vermeidung von Umweltchemikalien war die POPs-Konvention von Stockholm, welche 2004 in Kraft getreten ist und Beschränkungen und Verbote für eine wichtige Gruppe von Umweltchemikalien enthält, die persistenten organischen Schadstoffe (engl. persistent organic pollutants – POPs).

Aufgrund ihrer Persistenz können trotz Verbot noch heute signifikante Konzentrationen dieser Chemikalien in der Umwelt nachgewiesen werden. Durch immer wieder neue Untersuchungen von Ökosystemen werden zudem fortlaufend weitere Substanzen als Umweltchemikalien identifiziert. Hinzu kommt der Eintrag aus anthropogenen Quellen und natürlichen Entstehungsprozessen, wie z.B. die Verbrennung von fossilen Energieträgern, Waldbrände oder Vulkanausbrüche. Die Eintragspfade von Umweltchemikalien in marine Ökosysteme können vielseitig sein, wie Abb 1. zeigt.

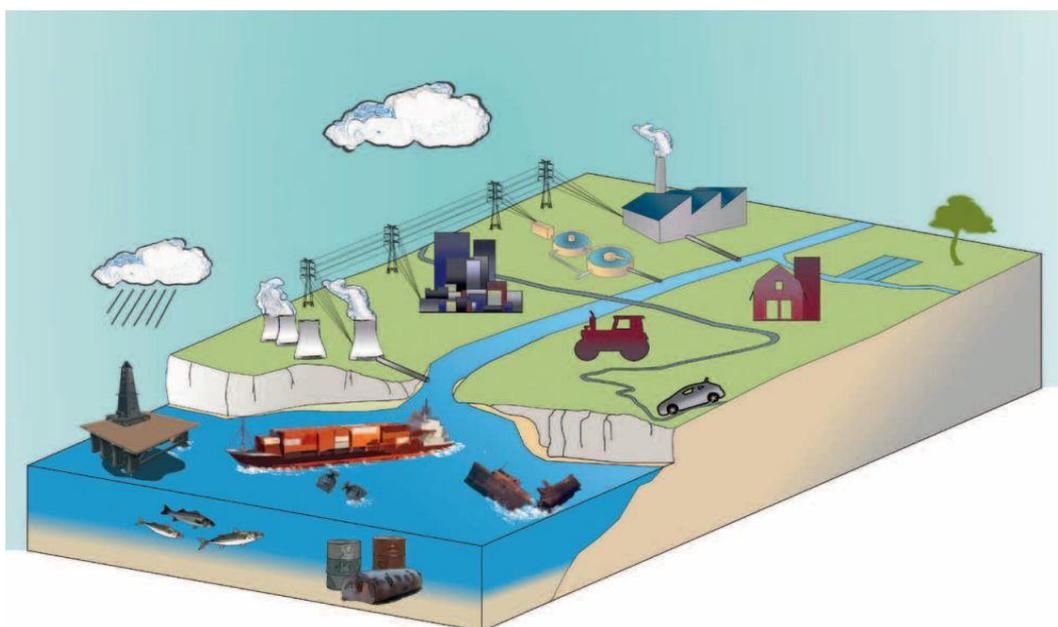


Abb. 1: Eintragspfade von POPs in die Umwelt (The Quality Status Report 2010, OSPAR Commission)

Einerseits können sie direkt eingetragen werden, z.B. durch Punktquellen wie Kläranlagen, Offshore-Anlagen, Havarien oder industrielle Unternehmen, andererseits indirekt durch Deposition aus der Atmosphäre von zuvor imitierten Stoffen z.B. aus der Landwirtschaft oder dem Verkehr. Die Haupteintragsquelle von Schadstoffen in die Ozeane stellen jedoch die Flüsse dar. Für den in dieser Arbeit untersuchten Raum, die deutsche Ausschließliche Wirtschaftszone (AWZ), ist hier insbesondere der Fluss Elbe zu nennen, der eine hohe Belastung durch menschliche Aktivitäten aufweist (Otte, et al., 2013).

Wurden Umweltchemikalien in ein marines Ökosystem eingetragen, verteilen sie sich abhängig von ihren chemischen Eigenschaften, wie zum Beispiel ihrer Polarität, unterschiedlich in den Kompartimenten des Ökosystems (Wasser, Porenwasser, Sediment, Biota). Sedimente adsorbieren aufgrund ihres Gehaltes an natürlichen organischen Kohlenstoff, insbesondere lipophile Schadstoffe (Ho & Burgess, 2009). Daher werden Sedimente für diese hydrophoben Schadstoffe auch als Senke bezeichnet und stellen einen gut geeigneten Untersuchungsgegenstand für Monitoring-Programme dar. Die Akkumulation von Schadstoffen im Sediment ist in hohem Maße von dessen Korngrößenverteilung abhängig. Die Feinkornfraktion adsorbiert Schadstoffe stärker als gröbere Kornfraktionen aufgrund ihres größeren Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen (Szava-Kovats, 2008).

Die Beschaffenheit der Sedimente, insbesondere die beiden Faktoren Kohlenstoffgehalt und Feinkornanteil sind daher nicht zu vernachlässigende Eigenschaften beim Vergleich der Belastungssituationen unterschiedlicher Sedimente. Bei der Analyse von Schadstoffgehalten in Sedimenten tritt aufgrund dieser unterschiedlichen Eigenschaften eine Inhomogenität in den ermittelten Konzentrationen auf. Das Ziel dieser Arbeit war es zu untersuchen, ob eine Normierung auf eben diese Sedimenteigenschaften – TOC (total organic carbon) und FKF - für die Sedimente der Deutschen Bucht geeignet ist, um diese Inhomogenität zu relativieren. Dabei sollten die jeweiligen Vor- und Nachteile der beiden Normierungsverfahren herausgestellt werden. Hierzu wurden Schadstoffgehalte in Oberflächensedimenten (obere 2 cm Schicht) der Deutschen Bucht und die entsprechenden Kohlenstoffgehalte gemessen, auf welche die Schadstoffgehalte normiert wurden. Parallel wurden mit dem unter 3.2 beschriebenen Verfahren die < 63 µm-Fractionen von den Sedimentproben abgetrennt und die Schadstoffgehalte jeweils in dieser Fraktion bestimmt. Auf dieser Basis sollte ein Vergleich beider Verfahren durchgeführt werden. Zusätzlich sollte das Verfahren zur Gewinnung der FKF auf eine Routinetauglichkeit erprobt, gegebenenfalls angepasst und bewertet werden. Die Arbeit wurde im Rahmen des Projektes North Sea Observation and Assessment of Habitats – kurz NOAH – durchgeführt und schließt thematisch direkt

an die Arbeit „Die Verteilung organischer Schadstoffe in ausgewählten Sedimentprovinzen der Deutschen Bucht“ von B. Sc. Moritz Kielmann an, die ebenfalls am BSH für das Projekt NOAH verfasst wurde.

2 Wissenschaftliche Grundlagen

Wie in der Einleitung bereits erläutert wurde, stellen die persistenten organischen Schadstoffe eine wichtige Gruppe von Umweltchemikalien dar. In Monitoring-Programmen werden sie daher regelmäßig untersucht. In dieser Arbeit wurden die organischen Schadstoffe betrachtet, die im BSH Monitoring-Programm jährlich in den Sedimenten der Nordsee analysiert werden. Dazu gehören die Polychlorierten Biphenyle (PCB), einige organochlor Pestizide (im BSH werden diese zusammen mit den PCB als chlorierte Kohlenwasserstoffe – CKW – zusammengefasst) und die polyaromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK). In den folgenden Abschnitten (2.1 und 2.2) werden die Eigenschaften dieser Substanzgruppen kurz beschrieben. Die Substanzen haben alle gemeinsam, dass sie aufgrund ihrer chemischen Struktur **persistent**, **bioakkumulativ** und **toxisch** sind und daher zu den sogenannten PBT-Substanzen gehören. Zusätzlich werden in diesem Kapitel die theoretischen Grundlagen des in dieser Arbeit verwendeten analytischen Messverfahrens, die Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS), erläutert (Abschnitt 2.3)

2.1 Chlorierte Kohlenwasserstoffe

Polychlorierte Biphenyle besitzen eine hohe Persistenz, akkumulieren aufgrund ihrer Lipophilie in der Nahrungskette und können, insbesondere an der Spitze der Nahrungskette, zu toxischen Effekten führen. Durch ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften, wie unter anderem einer geringen Wärmeleitfähigkeit, einer hohen Dielektrizitätskonstante und einer guten Temperaturbeständigkeit, fanden sie oft Anwendung im technischen Bereich. Sie wurden in Transformatoren und Kondensatoren elektrischer Geräte verbaut und fanden in Hydraulikölen Verwendung, wie zum Beispiel im Bergbau (Fent, 2013, pp. 12-13). Darüber hinaus wurden sie als Kühl- und Isolierflüssigkeit, sowie als Weichmacher für Lacke und Klebstoffe eingesetzt (Brockmeyer & Theobald, 2016, p. 9). Die Fa. Monsanto Industrial Chemical Co. (St. Louis, MO) produzierte eine Serie von PCB-Gemischen unter dem Namen Aroclor. Auch europäische Firmen produzierten PCB-Gemische, wie z.B. Prodelec (Frankreich, Produkte: Phenoclor, Pyraléne), Bayer AG (Deutschland, Produkt: Clophen) oder Caffaro (Italien, Produkte: Fenclor, Apirolino). Es wurden weltweit über 1 Mio. Tonnen PCB hergestellt (Kimbrough & Jensen, 1989; Calmano, 2001). Nach einer Empfehlung der OECD von 1973 PCB nicht mehr in offenen Systemen einzusetzen, erfolgte 1978 das Verbot in diesen. Seit 1989 besteht ein generelles Verbot des Inverkehrbringens von PCB (Dieckmann, et al., 2010, p. 72). Dennoch können noch immer durch PCB-haltige Materialien,

Abfallbeseitigung und Remobilisierung aus belasteten Sedimenten PCB freigesetzt werden (Brockmeyer & Theobald, 2016, p. 9).

Die chemische Struktur der PCB besteht aus zwei Benzolringen die durch eine Einfachbindung miteinander verknüpft sind (Biphenyl-Grundgerüst, s. Abb. 2). An die Benzolringe können unterschiedlich viele Chloratome in verschiedenen Stellungen gebunden sein.

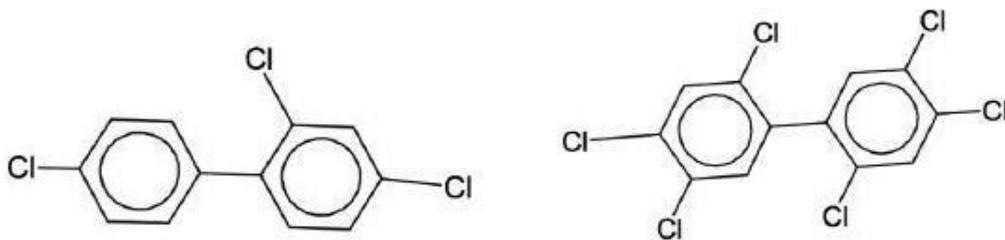


Abb. 2: PCB 28 und PCB 153

Durch die variierende Anzahl und Position der Chloratome zählen 209 Kongenere in die Gruppe der PCB. Die Toxizität von PCB ist abhängig vom Grad der Chlorierung sowie vom sterischen Aufbau. Insbesondere PCB mit einer räumlich coplanaren Konfiguration wie z.B. das PCB 126 sind hochtoxisch. Akute Symptome einer PCB Vergiftung sind u.a. Chlorakne oder abnorme Pigmentierungen (Fent, 2013, p. 12).

Hexachlorcyclohexane (HCH) sind je nach ihrer Konfiguration unterschiedlich toxisch. Die α - und δ -Isomere besitzen eine relativ geringe Toxizität, das γ -Isomer (Lindan) hingegen eine hohe. Lindan wurde als Insektizid eingesetzt bis es durch die Verordnung Nr. 850/2004 des europäischen Parlaments und des Rates seit 2007 EU-weit verboten wurde. Das β -Isomer zeichnet sich durch eine geringe akute, aber eine hohe chronische und kumulative Toxizität aus (Streit, 1991, p. 317).

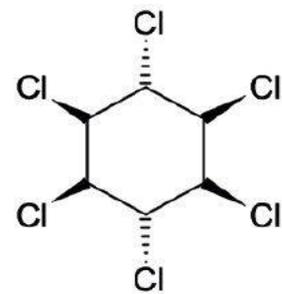


Abb. 3: HCH

Hexachlorbenzol (HCB) ist ebenfalls ein POP, welcher ubiquitär in der Umwelt nachzuweisen ist. Es wurde als Fungizid bei der Saatgutbehandlung und als Holzschutzmittel verwendet. Außerdem wurde HCB als Zusatzstoff zu pyrotechnischen Erzeugnissen gegeben und bei der PVC-Herstellung, sowie bei der Herstellung von Gummi und Isoliermaterialien eingesetzt (Streit, 1991, p. 314). Des Weiteren wurde HCB als Weichmacher und Flammschutzmittel für Kunststoffe und Schmiermittel verwendet. Seit 1993 ist in Deutschland sowohl die Herstellung, als auch die Weiterverarbeitung verboten, doch durch Verbrennungsprozesse oder bei der Herstellung von CKW wird HCB noch immer emittiert (Brockmeyer & Theobald, 2016, p. 9). Aufgrund ähnlicher Eigenschaften wie Lipophilie und Volatilität gehen von HCB ähnliche Umweltprobleme wie von PCB aus. So findet beispielsweise eine Biomagnifikation entlang des Nahrungsnetzes statt, Biota höherer Trophieebenen sind daher großen Belastungen ausgesetzt (Schwarzenbach, et al., 2003, p. 369). Außerdem wird es, genau wie PCB, aufgrund des Temperaturgefälles zwischen industrialisierten, wärmeren Gebieten und den Polarregionen über die Atmosphäre zur Arktis und Antarktis transportiert, wo es kondensiert. Diese Kaltphasenanreicherung belastet zunehmend die Polarregionen (Ebinghaus, et al., 2014, p. 310).

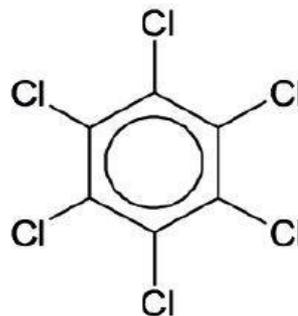


Abb. 4: HCB

Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) wurde zwischen 1940 und 1970 großräumig als Pestizid eingesetzt. In der Umwelt wird DDT entweder anaerob zu Dichlordiphenyldichlorethan (DDD) oder aerob zu Dichlordiphenyldichlorethen (DDE) umgewandelt, weshalb DDT meist als Summe aller drei Substanzen angegeben wird. Der Einsatz von DDT ging einher mit einer Reihe von Begleiterscheinungen wie dem Rückgang von Wanderfalken- und Greifvögel-Populationen.

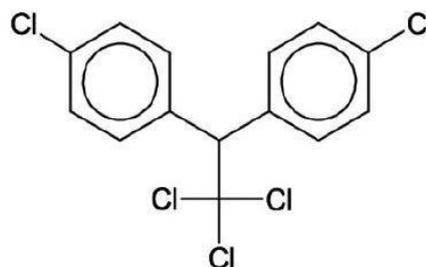


Abb. 5: DDT

Durch die Anreicherung des DDT wurden die Eierschalen der Vögel brüchiger und Junge wurden beim Brüten erdrückt. Zudem weist DDT eine hohe aquatische Toxizität, insbesondere auf Invertebraten auf (Fent, 2013, pp. 277-281). DDT verbleibt im Gegensatz zu PCB oder HCH aufgrund der geringen Flüchtigkeit vornehmlich in der Umgebung der Quellregion, weshalb die Polargebiete von DDT weitestgehend unbeeinträchtigt bleiben (Ebinghaus, et al., 2014, p. 312). In Europa wurde DDT bereits in den 70er-Jahren verboten. Da DDT

jedoch stark persistent ist, ist es noch heute in Deutschland nachweisbar. Zudem kann es durch den Import von Agrarprodukten aus Ländern, in denen es kein DDT-Verbot gibt eingetragen werden (Brockmeyer & Theobald, 2016, p. 9). In elf Entwicklungsländern wird DDT bis heute zur Bekämpfung von Malaria übertragenden Moskitos eingesetzt (Fent, 2013, p. 280).

2.2 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

PAK bestehen aus zwei oder mehreren kondensierten aromatischen Ringen. Sie werden nicht synthetisch hergestellt wie beispielsweise PCB, sondern sind in fossilen Brennstoffen (Benzin, Öl, Kohle) enthalten. Die Haupteintragsquelle von PAK in die Umwelt ist daher auch die Verbrennung solcher Stoffe. Aber auch Waldbrände, der direkte Eintrag von Mineralölen oder der Einsatz von Steinkohlenteer als Holzschutzmittel zählen zu den weiteren Eintragsquellen. Einige PAK haben eine starke kanzerogene Wirkung (Schwarzenbach, et al., 2003, p. 291). Sie können auch die Reproduktion von Organismen negativ beeinflussen und beeinträchtigen zudem das Immunsystem. Da PAK sehr lipophil sind, weisen auch sie eine starke Biomagnifikation im Nahrungsnetz auf, wodurch besonders in höheren Organismen wie fischfressenden Vögeln und Säugetieren erhöhte Konzentrationen von PAK nachzuweisen sind. PAK zählen zu den am weitesten verbreiteten POP in der marinen Umwelt (Brockmeyer & Theobald, 2016, p. 10).

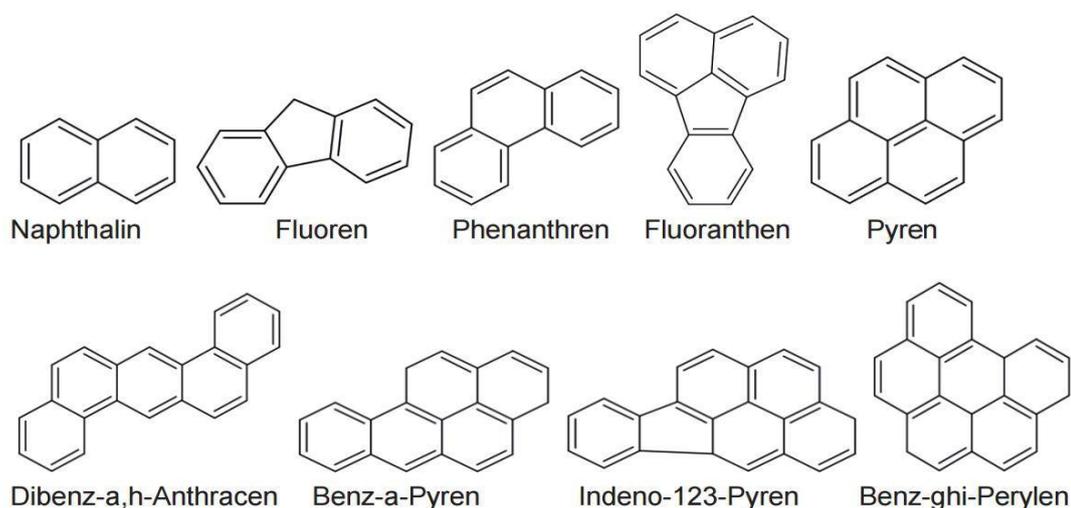


Abb. 6: Auswahl einiger PAK

2.3 Gaschromatographie-Massenspektrometrie

Die Kopplung eines Gaschromatographen (GC) mit einem Massenspektrometer (MS) ist heute ein Standardverfahren in der chemischen Analytik. Es handelt sich

dabei um die Kopplung zweier für sich stehender Analysetechniken. Die GC wird dazu eingesetzt komplexe Stoffgemische in ihre Einzelteile aufzutrennen (s. Kap. 2.3.1). Das Schema eines GC ist in Abb. 7 dargestellt. Die nachfolgende Massenspektrometrie ist das Detektionsverfahren, welches zur qualitativen Identifizierung und zur Quantifizierung der einzelnen Komponenten dient. Vor der Detektion im MS werden die Analyten ionisiert und selektiert. Zur Ionisierung wurde sowohl bei der Messung der CKW als auch bei der PAK Messung die Elektronenstoßionisation eingesetzt (s. Kap. 2.3.2). Die Quantifizierung der PAK erfolgte mit einem Triple-Quadrupol-Massenspektrometer (QqQ-MS). Für die Quantifizierung der CKW wurde eine Ionenfalle (Saturn, Fa. Varian) eingesetzt. Auf die beiden Messverfahren wird in den Abschnitten 2.3.3 und 2.3.4 eingegangen.

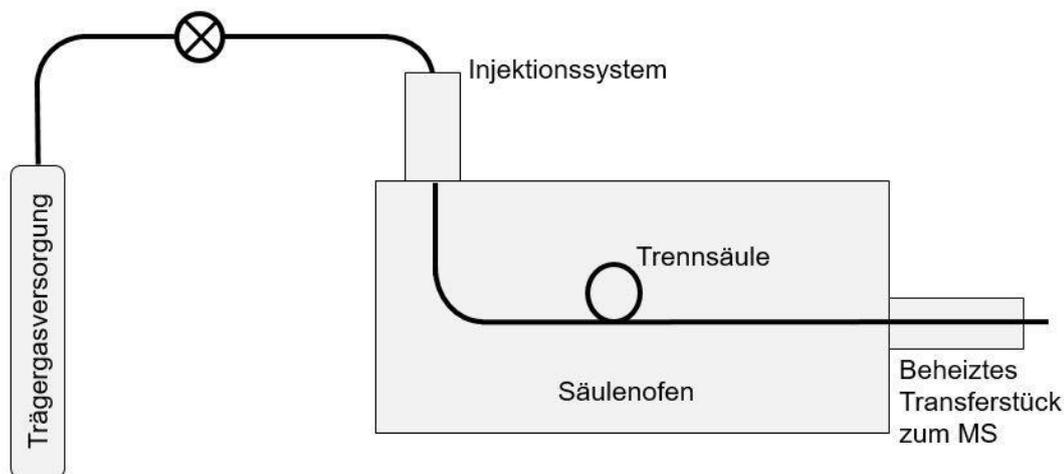


Abb. 7: Schema eines GC in einem GC-MSMS-System

2.3.1 Gaschromatographie

Chromatographische Trennverfahren besitzen eine feste stationäre Phase und eine mobile Phase. Im Falle der Gaschromatographie ist die mobile Phase gasförmig und wird auch als Trägergas (engl. carrier gas) bezeichnet (s. Abb. 7, Trägergasversorgung). Damit das Trägergas weder mit der Probe, noch mit dem Trägermaterial der stationären Phase in Wechselwirkung tritt, sind vorzugsweise Gase zu wählen die chemisch weitestgehend inert sind. Geeignet sind die Gase Stickstoff, Helium, Argon und mit Einschränkungen Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid. Die Auswahl des Trägergases beeinflusst die Höhe der theoretischen Böden (Cammann, 2001).

Die Injektion erfolgt durch ein Kaltaufgabesystem (KAS, wird auch als cooled injection system oder programmable temperature vaporization (PTV) bezeichnet) bei dem die Probe durch den automatischen Probengeber in einen heruntergekühlten Injektor injiziert wird. Anschließend erfolgt dann eine rasche Erhitzung des Injektors auf die gewünschte Temperatur. Das birgt den Vorteil, dass die Probe nicht in Kontakt mit heißen Oberflächen gerät, was eine Diskriminierung höhersiedender Verbindungen verringert (Cammann, 2001). Nach der Injektion wird die Probe zusammen mit dem Trägergas durch die thermostatisierte Trennsäule des GC befördert. Heute sind fast ausschließlich Kapillarsäulen im Einsatz, da sie 100.000 und mehr theoretische Trennstufen erreichen als früher verwendete gepackte Säulen (Cammann, 2001). Ihre innere Oberfläche ist mit verschiedenen Phasen beschichtet wie z.B. Polydimethylsiloxan-Phasen, die geeignet sind um unpolare Analyten zu trennen oder Wachphasen mit denen polare Stoffe getrennt werden können. Diese verschiedenen Beschichtungen der Säule stellen die stationäre Phase dar und sollen mit der Probe in Wechselwirkung treten. Die Komponenten, die in der Probe vorhanden sind verlassen den Säulenausgang mit zeitlichen Abständen, abhängig von ihrer jeweiligen Flüchtigkeit und ihrer chemischen Wechselwirkungen mit der stationären Phase. Die Trennung wird zusätzlich dadurch begünstigt, dass sie bei einer festgelegten Temperatur oder einem Temperaturgradienten stattfindet, was gleichzeitig auch die Retentionszeiten verkürzt. Die Flüchtigkeit der Analyten ist bei der Temperatureinstellung genauso zu beachten wie die thermische Stabilität der Molekülstruktur. Nach dem Passieren der Säule werden die getrennten Substanzen über ein beheiztes Transferstück in den MS-Detektor weitergeleitet.

(Schwedt, 2008; Bouchonnet, 2013)

2.3.2 Elektronenstoßionisation

Das Verfahren der Elektronenstoßionisation (EI) besteht darin, gasförmige Moleküle mit energiereichen Elektronen anzuregen. Dazu muss das Molekül in einer hochverdünnten Gasphase vorliegen. Dies lässt sich bei Drücken im Bereich von 10^{-4} Pa, die gewöhnlich in der Ionenquelle herrschen, leicht erreichen. Bei der Kollision soll ein Teil der kinetischen Energie des Elektrons auf das Molekül übertragen werden. Ist dieser Prozess bezüglich der Energieübertragung erfolgreich, kann die übertragene Energie die Ionisierungsenergie des

Neutralteilchens übertreffen, dann wird ein Elektron entfernt und es kommt zur gewünschten Ionisation unter Bildung eines Radikal-Ions:

(Gross, 2011, p. 24)



2.3.3 Triple-Quadrupol-Massenspektrometer

Ein QqQ-MS besteht aus drei hintereinander angeordneten Quadrupolen, die aus je vier parallelen, kreiszylindrischen Metallstäben aufgebaut sind und in der Lage sind Ionen nach ihrem Masse/Ladungsverhältnis (m/z) zu filtern. An den Quadrupol wird ein hochfrequentes elektrisches Feld angelegt, welches die Ionen in Schwingung versetzt. Der Ionenstrahl wird in Längsrichtung zwischen den Metallstäben geführt. An die gegenüberliegenden Metallstäbe wird eine Gleichspannung angelegt, deren Phasen um 180° verschoben sind. Die gegenüberliegenden Stäbe weisen daher dieselbe Polarität auf. Die Spannung ist so einstellbar, dass Ionen bestimmter m/z auf einer stabilen Bahn geführt werden. Ionen mit anderem m/z hingegen befinden sich auf instabilen Bahnen und werden bei Berührung mit den Stäben des Quadrupols entladen (Schwedt, 2008, p. 327). Auf diese Weise wird der erste Quadrupol (Q_1) betrieben. Am zweiten Quadrupol (q_2) wird kein Feld angelegt, er soll nur eine ionenführende Wirkung haben. Zusätzlich kann der q_2 als Stoßkammer/-zelle fungieren, indem ein Stoßgas (meist Stickstoff, Helium oder Argon) eingeleitet wird und durch Kollision mit den Mutterionen Fragmentionen entstehen. Diese werden im dritten Quadrupol Q_3 selektiert und anschließend im Detektor durch einen Elektronenvervielfacher (Multiplier) detektiert (Gross, 2011, p. 472). Diesen Vorgang bezeichnet man als multiple reaction monitoring (MRM) oder selected reaction monitoring (SRM).

2.3.4 Ion-Trap Massenspektrometer

Das Grundprinzip der Ionenfalle (engl. Ion-Trap; IT) unterscheidet sich vom Quadrupol insofern, dass die Ionen durch magnetische und elektrische Felder zurückgehalten bzw. „gefangen“ werden. Man unterscheidet bei der IT zwischen einem linearen und einem dreidimensionalen Aufbau. In dieser Arbeit wurde eine dreidimensionale IT eingesetzt. Dreidimensionale IT bestehen aus einer Ringelektrode, welche zur Mitte hin verjüngt ist und zwei gewölbten Endkappen. Zwischen der Elektrode und den Endkappen wird ein dreidimensionales Wechselfeld erzeugt, welches Ionen bestimmter m/z auf stabilen Bahnen hält,

während unerwünschte Ionen die IT verlassen oder mit der Innenwand kollidieren. Dreidimensionale IT erstellen Massenspektren der Probe und besitzen eine höhere Empfindlichkeit als ein Quadrupol.

3 Material und Methoden

Im Folgenden soll die in dieser Bachelorarbeit durchgeführte Gewinnung und Aufarbeitung der Proben der Sediment-Feinkornfraktion geschildert werden. Die der Sedimentsiebung nachgestellte Aufarbeitung der Proben erfolgte nach einer etablierten, akkreditierten Methode, die im BSH schon seit einigen Jahren zur Analyse von Sediment angewendet wird. Um Blindwerte zu minimieren, wurden alle Arbeitsgeräte aus Glas, die während der Aufarbeitung mit den Proben in direkten Kontakt kamen, vor ihrer Verwendung in einer Laborspülmaschine gereinigt, mit Aceton und *n*-Hexan gespült und bei 250°C 8 h ausgeheizt. Geräte aus Metall wurden gereinigt und ebenfalls gründlich mit Aceton und *n*-Hexan gespült. Zur Kontrolle wurde in jeder Aufarbeitungssequenz, parallel zu den Proben, ein Lösungsmittel-Blindwert mit aufgearbeitet und wie eine reale Probe behandelt.

Eine tabellarische Auflistung der Chemikalien, die bei der Aufarbeitung eingesetzt wurden, befindet sich in Tab. 1. Bei der Siebung und Aufarbeitung wurde ausschließlich mit einem Milli-Q Integral 5 gefiltertes Wasser verwendet (im Folgenden Reinstwasser genannt).

Tab. 1: Liste der zur Aufarbeitung verwendeten Chemikalien

Chemikalie	Reinheit/Bemerkung	Hersteller
Aceton	For Organic Residue Analysis	J.T. Baker
Dichlormethan	For Organic Residue Analysis	J.T. Baker
2,2,4-Trimethylpentan	Assay \geq 99,8%	J.T. Baker
Kieselgel	for column chromatography (0,063-0,200 mm)	Merck KGaA
Kupferpulver	Assay \geq 99%, particle size $<$ 63 μ m	Merck KGaA
Natriumsulfat	Assay \geq 99,0%	Merck KGaA
<i>n</i> -Hexan	For Organic Residue Analysis	J.T. Baker
Reinstwasser	-	MilliQ
Salpetersäure	Min. 65%	Merck KGaA
Salzsäure	Assay \geq 25%, for analysis	Merck KGaA
Tetrahydrofuran	Purity (GC) \geq 99,9%, for liquid chromatography	Merck KGaA

3.1 Probenmaterial

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 16 Proben aufgearbeitet und analysiert. Für einige Proben wurden zur Qualitätskontrolle auch Mehrfachanalysen durchgeführt. Die Probennahme erfolgte durch das BSH auf der Monitoring-Fahrt (AT239) im Juni 2016 mit dem Forschungsschiff „Atair“ an 16 verschiedenen Stationen (s. **Fehler!**

Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.) An allen Stationen wurden drei parallele Beprobungen durchgeführt (A, B und C). Für die Probenahme wurde ein Kastengreifer (Reineck-Greifer) aus Edelstahl eingesetzt. Dieser ermöglicht eine kontaminationsfreie, reproduzierbare Probenahme. Nach der Probenahme wurden die Proben bei -18°C in Aluminiumschalen gelagert. Zur Messung der Schadstoffe wurde ein Teil der Proben (A) vom BSH analysiert (Gesamtsediment), der andere Teil wurde im Rahmen dieser Arbeit zunächst gesiebt und anschließend analysiert (Feinkornfraktion). Die Ergebnisse der Gesamtsediment-Analysen wurden vom BSH für diese Arbeit zur Verfügung gestellt. Um genügend Probenmaterial für die Siebversuche zu erhalten, wurden im Labor Mischproben (B/C) der Parallelbeprobungen hergestellt. Der Probenahmeort HPAE3 wurde sowohl am Anfang als auch am Ende der Monitoring-Fahrt angefahren, so dass für diese Station insgesamt sechs Proben vorlagen: zwei Einzelproben (A und D) und vier Proben (B, C, E und F), die zu zwei Mischproben (B/C und E/F) vereinigt wurden. Die Sedimentprobenahmestellen der AT239 Monitoring-Fahrt sind auf der Karte der Deutschen Bucht in Abb. 8 dargestellt, die Koordinaten können aus Tab. 2 entnommen werden.

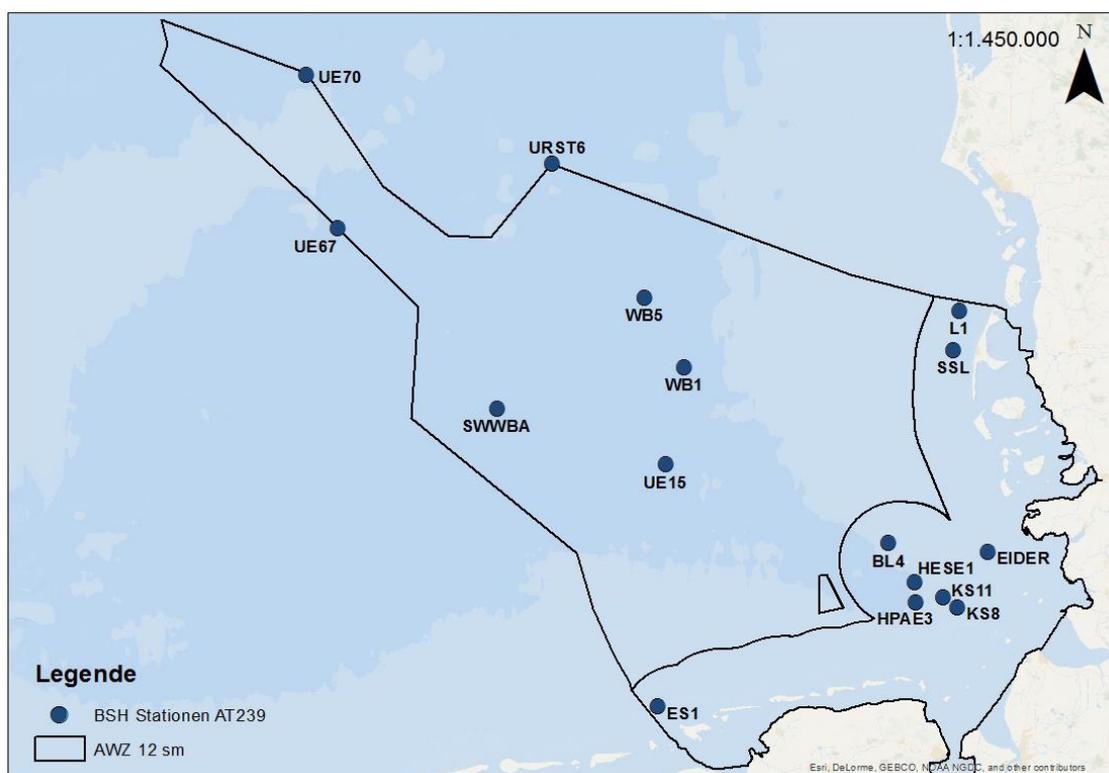


Abb. 8: Beprobte Stationen in der Deutschen Bucht

Tab. 2: Koordinaten der Stationen in Dezimalgrad

Probenahmestelle	Grad nördlicher Breite	Grad östlicher Länge
BL4	54,25	7,80
EIDER	54,23	8,38
ES1	53,67	6,50
HESE1	54,12	7,96
HPAE3	54,05	7,97
KS11	54,07	8,13
KS8	54,03	8,21
L1	55,05	8,20
SSL	54,92	8,17
SWWBA	54,67	5,50
UE15	54,50	6,50
UE67	55,25	4,50
UE70	55,77	4,25
URST6	55,51	5,75
WB1	54,83	6,58
WB5	55,07	6,33

3.2 Gewinnung der Feinkornfraktion (< 63 µm)

Das Abtrennen und Anreichern der FKF aus den Sedimentproben wurde mittels Siebung und Durchflusszentrifuge vorgenommen (Fließschema siehe Abb. 9). Die Siebung erfolgte mit einem Siebturm (Fa. Retsch), ausgestattet mit einem 125 µm und 63 µm Sieb sowie einer Auffangschale. Zur Unterstützung der Siebung war der Siebturm auf einem Siebschüttler (Fa. Fritsch) und einem Taumeltisch (BSH-Eigenbau) platziert. Durch die Vibration des Siebschüttlers und die Bewegung des Taumeltisches wurden die auf den Sieben befindlichen Achatkugeln (vier Kugeln je Sieb) chaotisch über die Siebe bewegt, wodurch eine vollständige Siebung der Probe erreicht wurde. Die < 63 µm-Fraktion des Sediments gelangte vom Siebturm in eine Durchflusszentrifuge (Contifuge 17RS, Fa. Heraeus Sepatech), wo deren Anreicherung erfolgte. Die Siebungen wurden nass durchgeführt.

Dazu wurde mit Hilfe einer Pumpe (Fa. Gather) und einem 2 L Reservoir Reinstwasser im Kreislauf durch das System rezykliert. Die einzelnen Komponenten wurden durch Teflon-Schläuche miteinander verbunden.

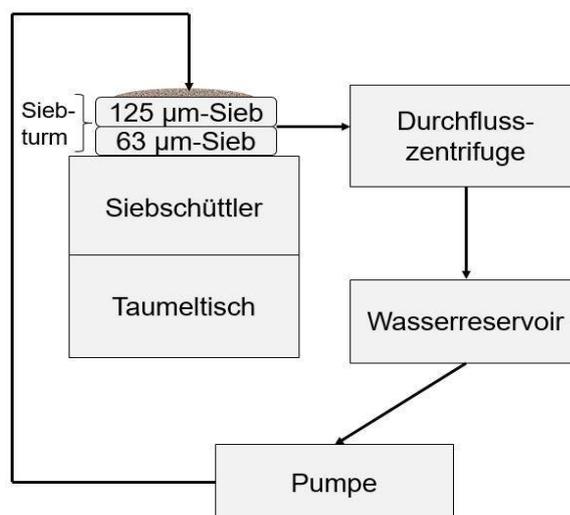


Abb. 9: Fließschema des verwendeten Systems zur Gewinnung der $< 63 \mu\text{m}$ -Fraktion

Die Rotationsgeschwindigkeit der Durchflusszentrifuge betrug 5000 Umdrehungen pro Minute (engl. rotations per minute - rpm). Nachdem der Wasserkreislauf hergestellt war, erfolgte die Aufgabe der Probe auf das $125 \mu\text{m}$ -Sieb. Je nach Probenbeschaffenheit betrug die Dauer der Siebung 2 h bis 4 h. Die $< 63 \mu\text{m}$ -Fraktion wurde überwiegend in der Zentrifuge zurückgehalten. Nach Beendigung des Siebganges wurde diese mit einem Spatel aus dem Zentrifugeneinsatz entnommen und auf eine Trocknungsschale gegeben. In der Probe vorhandene Schwebstoffe wurden jedoch beim Austreten des Reinstwassers aus der Zentrifuge mitgerissen und gelangten in das Wasserreservoir. Um eine Diskriminierung der an den Schwebstoffen befindlichen organischen Schadstoffe zu vermeiden, wurde das gesamte für die Siebung verwendete Wasser abzentrifugiert und die Schwebstoffe aus den Zentrifugengläsern in die Trocknungsschale überführt.

Die gewonnene FKF wurde für 72 h unter einem Abzug (Fa. Holten) getrocknet. Nach der Trocknung wurde die Probe in eine Glasflasche (250 mL, Fa. Schott) überführt und bis zur weiteren Aufarbeitung im Dunkeln gelagert.

3.3 Aufarbeitung

Die wesentlichen Schritte des Probenbearbeitungsprozesses von der Probenahme bis zur Messung sind in Abb. 10 schematisch dargestellt. Die einzelnen Schritte der Aufarbeitung werden im Folgenden detailliert erläutert.

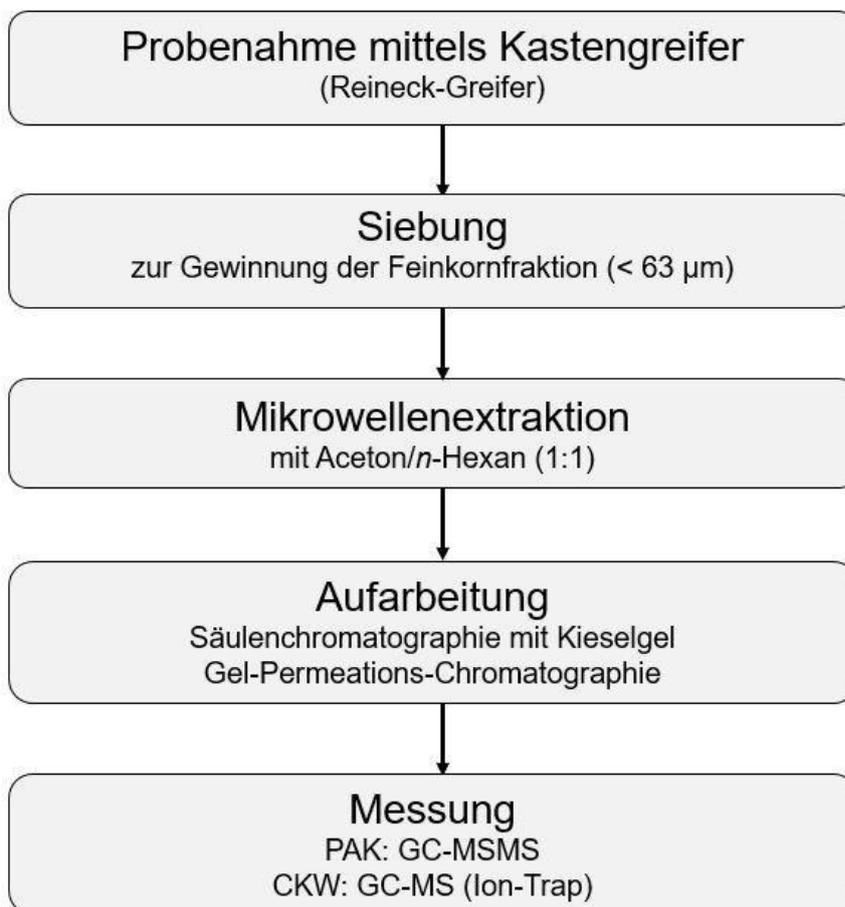


Abb. 10: Schema des Analyseprozesses

3.3.1 Mikrowellenextraktion

Die Extraktion der Analyten aus der FKF der Sedimentproben erfolgte mittels Mikrowellenextraktion. Verwendet wurde das Mikrowellensystem μ PREP-A der Fa. MLS GmbH. Zur Entfernung von Schwefelkomponenten aus der Probe, wurde bei der Einwaage aktiviertes Kupferpulver (0,2 g) zur Probe (2 g) gegeben.

Die Extraktion der Probe (FKF) erfolgte mit 50 mL *n*-Hexan-Aceton-Gemisch (1:1, v/v). Zusätzlich erfolgte die Zugabe von 1 mL internem Standard zur Probe, um Verluste der Analyten während Aufarbeitung nachvollziehen zu können. Die Komponenten des internen Standards sind in Tab. 3 aufgeführt.

Tab. 3: Einzelkomponenten des internen Standards

Komponente	Ist-Konzentration	Zugabe	Ziel-Konzentration
NAPH-D8	4,000 ng/mL	1,0 mL	40,00 ng/mL
ACE-D10	4,000 ng/mL	1,0 mL	40,00 ng/mL
ANT-D10	4,000 ng/mL	1,0 mL	40,00 ng/mL
FLU-D10	4,000 ng/mL	1,0 mL	40,00 ng/mL
BEP-D12	4,000 ng/mL	1,0 mL	40,00 ng/mL
BGHIP-D12	4,000 ng/mL	1,0 mL	40,00 ng/mL
ϵ -HCH	500 ng/mL	1,0 mL	5,00 ng/mL
TCN	500 ng/mL	1,0 mL	5,00 ng/mL
PCB 185	500 ng/mL	1,0 mL	5,00 ng/mL
p,p'-DDT-D8	500 ng/mL	1,0 mL	5,00 ng/mL

Das Temperaturprogramm des Extraktionslaufes ist Tab. 4 zu entnehmen.

Tab. 4: Temperaturprogramm während der Extraktion

Phase	Beschreibung
Aufheizphase	8 Minuten bis 120°C ¹ bei 800 Watt
Extraktion	10 Minuten bei 120°C bei 800 Watt
Abkühlphase	ca. 60 Minuten

3.3.2 Zentrifugieren und Einengen der Mikrowellenextrakte

Im Anschluss an die Mikrowellenextraktion wurden die Extrakte zentrifugiert um das Sediment vom Lösungsmittel zu trennen. Dazu wurde jede Probe aus dem Becherglas quantitativ in ein Zentrifugenglas überführt und 20 Minuten bei 2500 rpm zentrifugiert (Zentrifuge 4-16 K, Fa. Sigma). Anschließend wurde der Überstand aus dem Zentrifugenglas in ein Einenggefäß dekantiert und mit einem Parallelverdampfer (Büchi Syncore, Fa. Büchi) auf ca. 1 mL eingengt. Die Heiztemperatur betrug 45°C und die Kühltemperatur 12°C, das Rack wurde auf eine Rotationsgeschwindigkeit von 200 rpm eingestellt um ein gleichmäßiges Sieden der Extrakte zu gewährleisten. Diese drei Parameter (Heiz-, Kühltemperatur und Rotationsgeschwindigkeit) wurden auch im weiteren Aufarbeitungsverlauf für

¹ Temperatur im Teflonbecher

Volumenreduzierungen verwendet. Der Druck wurde zunächst auf 470 hPa und bei Erreichen der Kühlzone schrittweise bis zu einem Enddruck von 200 hPa reduziert.

3.3.3 Säulenchromatographie mit Kieselgel (SiO₂)

Das Säulen Clean-Up wurde als Aufarbeitungsschritt eingesetzt, um unerwünschte, polare Matrixbestandteile zu entfernen. Die Säulen wurden mit etwas Quarzwolle, 3 g Kieselgel (SiO₂) und ca. 1 g Natriumsulfat (Na₂SO₄) gefüllt. Vor der Probenaufgabe wurden die Säulen mit 15 mL Dichlormethan gewaschen und 15 mL *n*-Hexan konditioniert. Dann erfolgte die Probenaufgabe. Anschließend wurde mit 15 mL *n*-Hexan/Dichlormethan (3:1, v/v) eluiert. Das Eluat wurde aufgefangen und am Parallelverdampfer auf ca. 0,5 mL eingengt. Dazu wurden bzgl. Temperatur und Rotationsgeschwindigkeit die gleichen Einstellungen gewählt, wie unter 3.3.2. Anschließend wurde die Probe in ein Vial überführt und im Stickstoffstrom unter gravimetrischer Kontrolle auf 200 µL eingengt.

3.3.4 Aufreinigung mittels Gel-Permeations-Chromatographie

Bei der Aufreinigung mittels Gel-Permeations-Chromatographie werden die Probenbestandteile nach Molekülgröße aufgetrennt. Große Moleküle passieren die Säule schneller, da sie weniger stark mit ihrer stationären Phase wechselwirken. Kleinere Moleküle treten stärker mit der stationären Phase in Wechselwirkung und haben deshalb eine spätere Retentionszeit. So können unerwünschte Matrixbestandteile, die sich in ihrer Molekülgröße von den Zielanalyten unterscheiden mit Hilfe einer Fraktionierung aus der Probe entfernt werden.

Die für die Gel-Permeations-Chromatographie verwendete HPLC-Anlage (Autosampler und Pumpe von Fa. Perkin Elmer, Series 200; Säulenofen von Fa. SunChrom, Suntherm 100; Fluoreszenzdetektor von Fa. Gamma Analysen Technik GmbH, GAT-PFD-301; Schreiber von Fa. Shimadzu, C-R8A Chromatopac) ist mit einem Fraktionssammler (Fa. Combi Flash, Foxy 200) kombiniert und wurde mit Tetrahydrofuran (THF) als Laufmittel betrieben. Jede Probe wurde vor der Injektion mit 310 µL THF versetzt. Die Trennung erfolgte isokratisch mit einer Flussrate von 1 mL. Die Fraktion von 9,5 Min. bis 17 Min. wurde aufgefangen und anschließend am Parallelverdampfer eingengt. Die Gesamtlaufzeit der Trennung betrug 18 Min. Danach wurde die gesammelte Fraktion am Parallelverdampfer eingengt, die Probe in ein Vial überführt und die Probe im Stickstoffstrom unter gravimetrischer Kontrolle auf ein Endvolumen von 200 µL gebracht.

3.3.5 Zugabe des Injektionsstandard CB78

Nun erfolgte ein Lösungsmittelwechsel zu 2,2,4- Trimethylpentan (Isooctan). Danach erfolgte die Zugabe von 200 μL des Injektionsstandards (gelöst in Isooctane) und ein erneutes einengen der Probe im Stickstoffstrom unter gravimetrischer Kontrolle auf ein Endvolumen von 200 μL . Für die Wahl des Injektionsstandards war entscheidend, dass es sich um eine Substanz handelt die in den Proben nicht vorkommt und den Analyten ähnlich ist. Verwendet wurde daher das PCB 78 (3,3',4,5-Tetrachlorobiphenyl), welches selten in der Umwelt nachweisbar ist, da es vermutlich keine Anwendung in industriellen PCB-Gemischen (s. Kap. 2.1) fand. Gestützt wird diese Hypothese durch die von Ballschmitter und Zell 1980 untersuchten PCB-Gemische (insgesamt 7; verschiedene Aroclor und Clophen), die allesamt kein PCB 78 enthielten (Ballschmitter & Zell, 1980, pp. 28-29). Der Injektionsstandard dient dazu, Variationen des Einspritzvolumens und geringe Veränderungen Ionisationsausbeute zu kompensieren (Eiceman, et al., 2004, pp. 76, 3387-3394).

3.4 Messbedingungen

Die theoretischen Grundlagen der gaschromatographischen Messungen wurden bereits unter Abschnitt 2.3 beschrieben. Die konkreten Analyse-Bedingungen sind in der Tab. 5 aufgeführt.

Tab. 5: Bedingungen beider GC-MSMS Verfahren

Gerät/Parameter	CKW-Messung²	PAK-Messung³
Gaschromatograph	CP3800, Fa. Varian	CP3800, Fa. Varian
Injektor	Optic 3, Fa. PAS	Optic 3, Fa. ATAS
Injektion	splitless, KAS (90°C→5°C/s→250°C)	splitless, KAS (60°C→10°C/s→280°C)
Injektionsvolumen	2 µL	
Trägergas	Helium 5.0	
Flussrate	const. 1,3 mL/min	const. 1 mL/min
Trennsäule	HT 8, Fa. SGE, 25 m Länge, 0,22 mm ID, 0,25 µm Filmdicke	
Vorsäule	unbelegt, deaktiviert, Fa. Agilent, 2-5 m Länge, 0,53 mm ID, mit Press-Fit- Verbinder an Trennsäule gekoppelt	
Temperaturprogramm	90°C für 1 min halten Mit 10°C/min auf 170°C Mit 3°C/min auf 290°C 290°C für 40 min halten Stabilisierungszeit 0 min	
Massenspektrometer	Saturn2000, Fa. Varian, Ion-Trap, Trap-Temp.: 200°C, Transfer-Line- Temp.: 280°C, Axiale Modulation 4,1 V	1200, Fa. Varian

3.5 Bestimmung des TOC-Gehalts und der Korngrößenverteilung

Der TOC-Gehalt in der FKF und dem Gesamtsediment wurde mit dem Elementaranalysator varioEL (Fa. Elementar) bestimmt. Es wurden jeweils etwa

² Die aufgeführten Bedingungen wurden der Prüfanweisung M34600 vom BSH entnommen

³ Die aufgeführten Bedingungen wurden der Prüfanweisung M34350 vom BSH entnommen

15 mg der homogenisierten Probe in kleine Zinn-Kapseln eingewogen. Anschließend wurden 200 µL Salzsäure (2 mol/L) zu den Proben gegeben und diese anschließend bei 110°C für drei Stunden in den Trockenschrank gestellt. So wurden die anorganischen Kohlenstoffanteile, die meist in Form von Carbonaten vorliegen, aus der Probe entfernt. Im Elementaranalysator werden die Kapseln bei 950°C in einer sauerstoffangereicherten Heliumatmosphäre explosionsartig verbrannt und das entstandene CO₂ über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) gemessen.

Die Korngrößenverteilung wurde mit einem Particle-Laser-Sizer (PLS) der Fa. Fritsch bestimmt. Das Verfahren beruht auf dem physikalischen Gesetz der Refraktion. Die Ultraschall-Dispersionseinheit wird mit Wasser aus der Wasserleitung versorgt, mit der der PLS verbunden ist. Zur Sedimentprobe, welche sich in einer Plexiglasdose befindet, wird eine geringe Menge Reinstwasser hinzugegeben und mit einem Spatel zu einer feuchten Paste verrührt, um Fehler durch Inhomogenität bei der Probenzugabe zu vermeiden. Bevor die Paste in die Dispersionseinheit gegeben wird, werden dem Wasser in der Einheit 2 mL Natriumpyrophosphat-Decahydrat-Lösung (Na₄P₂O₇ • 10 H₂O) als weiteres Dispergiermittel hinzugefügt. Hierdurch wird eine optimale Durchmischung der Suspension erreicht, die durch die anschließende Probenzugabe entsteht. Auf die Suspension wird ein konvergenter Laserstrahl gerichtet. Von dem entstehenden Streulichtmuster wird mittels Fourier-Transformation auf die Größe des beugenden Objektes geschlossen. Um Einflüsse durch Ultraschall und Pumpvorgänge auf die Messung zu berücksichtigen, wird für jede Probe eine Doppelbestimmung durchgeführt. Weichen die Ergebnisse beider Messungen mehr als 10% voneinander ab, folgt eine dritte Bestimmung.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die in Kap 4.1.1 diskutierten Daten über die Schadstoffgehalte im Gesamtsediment wurden vom BSH im selben Zeitraum erhoben wie die Daten über die FKF und für diese Arbeit zur Diskussion zur Verfügung gestellt. Die Daten bezüglich der Schadstoffkonzentrationen im Feinkornanteil, sowie die TOC-Gehalte und die Korngrößenverteilungen in den Sedimenten, wurden im Rahmen dieser Arbeit erhoben.

Angesichts der hohen Anzahl untersuchter Verbindungen (15 CKW und 27 PAK), würden Karten oder Diagramme mit allen gemessenen Substanzen unüberschaubar werden. Aus diesem Grunde stehen bei der Interpretation der Daten charakteristische Leitsubstanzen im Vordergrund, die vom BSH durch hierarchische Clusteranalysen bestimmt wurden (Brockmeyer & Theobald, 2016, pp. 15-19). Die Leitsubstanzen stehen mit ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften, ihrem Aufbau oder ihrer Toxizität repräsentativ für bestimmte Schadstoffgruppen. Die Analysen ergaben, dass folgende Verbindungen sich als geeignete Leitsubstanzen erweisen:

CKW-Leitsubstanzen: γ -HCH, HCB, p,p'-DDE, PCB 28, PCB 153

PAK-Leitsubstanzen: NAPH, PHEN, FLU, I123P, NAPH-DM-SUM, PHEN-M-SUM

Die Substanzen aller untersuchten Substanzen sind im Anhang in Tab. A. 4 - Tab. A. 13 zu finden. Substanzen deren Konzentrationen unterhalb der analytischen NG liegen, sind in Berechnungen nicht berücksichtigt. Liegen die Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze, sind die gemessenen Konzentrationen in den anhängenden Tabellen als < „Bestimmungsgrenze“ angegeben. Berechnungen wurden in diesem Fall mit der halben Bestimmungsgrenze (BG) durchgeführt.

4.1 Räumliche Schadstoffverteilung in Sedimenten der Deutschen Bucht

4.1.1 Schadstoffgehalte normiert auf die Trockenmasse

Die vom BSH ermittelten Schadstoffkonzentrationen im Gesamtsediment sind im Anhang in Tab. A. 7, Tab. A. 8 und Tab. A. 9 aufgeführt. Die Konzentrationen der Leitsubstanzen, die exemplarisch für verschiedene Gruppen der CKW und PAK stehen, sind in Abb. 12 und Abb. 11 dargestellt. Die am höchsten konzentrierten CKW sind p,p'-DDT (0,91 ng/g TM) und Hexachlorbenzol (0,65 ng/g TM) an der Station HPAE3 und PCB 153 (0,47 ng/g TM) an der Station KS11. Die höchste gemessene

Konzentration jeder einzelnen untersuchten Substanz, liegt entweder an der Station HP AE3, KS11 oder WB5 vor. Über die Verteilung in der AWZ ist festzuhalten, dass die Substanzen an den Stationen vor der Elbmündung (KS11, KS8, HESE1 und HP AE3) im Vergleich zu den anderen Stationen höhere Konzentrationen aufweisen. Dies liegt zum einen an der Schadstofffracht, die durch die Elbe in die Nordsee eingetragen wird und folglich zu höheren Konzentrationen im Elbmündungsgebiet führt, verglichen mit dem im offenen Meer führt. Zum anderen sind anthropogene Eingriffe in dieser Umgebung eine Ursache. Die „KS Stationen“ liegen am ehemaligen Klärschlammverklappungsgebiet von Hamburg und an der Station HP AE3 wird seit 2005 belasteter Hafenschlick ausgebracht. Sowohl an der nördlichen (L1), als auch an der südlichen Grenze im Küstenbereich (ES1) der AWZ, sind die Konzentrationen geringer. Eine Besonderheit stellt das Sandentnahmegebiet vor der Insel Sylt (SSL) dar. Trotz geographischer Nähe zur Station L1, liegen hier Konzentrationen vor, die um einen mittleren Faktor von 7,5 höher sind als an der Station L1. Grund hierfür ist die anthropogen veränderte Geomorphologie des Meeresbodens, die zu einer stärkeren Ablagerung von feinkörnigem Material führt und die damit einhergehende Erhöhung TOC-Gehaltes (4,99 mg TOC/g TM, im Vgl. dazu L1: 1,46 mg TOC/g TM).

Die Stationen entlang des Elbe-Urstromtals weisen von der südlichsten Messstation UE15 (0,041 ng PCB 153/g TM), über WB1 (0,052 ng PCB 153/g TM) in nördliche Richtung, bis hin zu WB5 (0,078 ng PCB 153/g TM) zunehmende Konzentrationen auf. Hexachlorbenzol stellt diesbezüglich an der Station WB1, mit einer Konzentration von 0,12 ng/g TM, eine Ausnahme dar. Die Abb. 12 und insbesondere die Abb. 11 machen dieses Muster deutlich. An den selben Stationen nehmen auch der Feinkorn-Anteil und der TOC-Gehalt im Sediment, entsprechend dem Schadstoffkonzentrations-Anstieg zu. Der Anteil von Partikeln < 63 µm beträgt an der Station UE15 29,7 %, an WB1 49,1 % und an WB5 87,4 %. Der TOC-Gehalt steigt von 2,39 mg TOC/g TM an UE15, über 3,86 mg TOC/g TM an WB1 bis zu 5,26 mg TOC/g TM an WB5 an. Im so genannten „Entenschnabel“, dem küstenentferntesten Gebiet der Deutschen AWZ (UE67, UE70), liegen die CKW-Konzentrationen größtenteils unter ihren jeweiligen Bestimmungsgrenzen, welche zwischen 0,002 ng/g TM und 0,020 ng/g TM liegen. Die Konzentrationen von γ-Hexachlorcyclohexan, Hexachlorbenzol, und Transnonachlor liegen an fast allen Stationen unterhalb ihrer Bestimmungsgrenze.

Die Konzentrationsverteilung der PAK weist einige Parallelen zur Verteilung der CKW auf. Die Konzentrationen sind im Elbmündungsbereich höher, als an den küstenferneren Stationen. Auch steigen die Konzentrationen entlang des Elbe-Urstromtals ebenfalls von Süden nach Norden. Die niedrigsten PAK-Konzentrationen

liegen im „Entenschnabel“ vor. Das Bundesministerium für Umwelt, Natur und Reaktorsicherheit kam bei der Zustandsbewertung der Nordsee für die Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie (2008/56/EG) ebenfalls zu dem Schluss, dass die Schadstoffkonzentrationen lipophiler, organischer Schadstoffe von küstennahen Stationen in Richtung offene See abnehmen (BMU, V.i.S.d.P. Imhoff, 2012, pp. 46-47).

Um die erfassten Schadstoffkonzentrationen einordnen zu können, bietet sich ein Vergleich mit gesetzlichen Grenzwerten an. Gemäß der Richtlinie 2008/105/EG hat das italienische Parlament im Jahr 2010 das Gesetzesdekret Nr. 219 ausgestellt, in dem Umweltqualitätsnormen (UQN), in Form von Konzentrationsgrenzwerten, für Sedimente von Küstengebieten definiert wurden (Grenzwerte in Tab. A. 1 im Anhang). Zieht man diese zum Vergleich heran, sieht man dass die meisten Werte unterhalb dieser UQN liegen. Einige Substanzen überschreiten diese jedoch. An der Station HP AE3 im Elbmündungsgebiet liegen die Konzentrationen von Hexachlorbenzol (gemessen: 0,654 ng/g; UQN: 0,400 ng/g), β -Hexachlorcyclohexan (gemessen: 0,213 ng/g; UQN 0,200 ng/g) und p,p'-DDD (gemessen: 2,719 ng/g; UQN: 0,800 ng/g) über den jeweiligen UQN. Der auffälligste PAK war Benz(b)fluoranthen, der die UQN an den Stationen HESE1, KS11 und WB5 überschreitet. Alle anderen Konzentrationen lagen unterhalb der UQN. Da die Matrix Sediment eine hohe Komplexität aufweist, wird für die UQN eine Toleranz von 20% berücksichtigt, die ebenfalls in die Bewertung der Konzentrationen miteinzubeziehen ist (Maggi, et al., 2012, pp. 82-83).

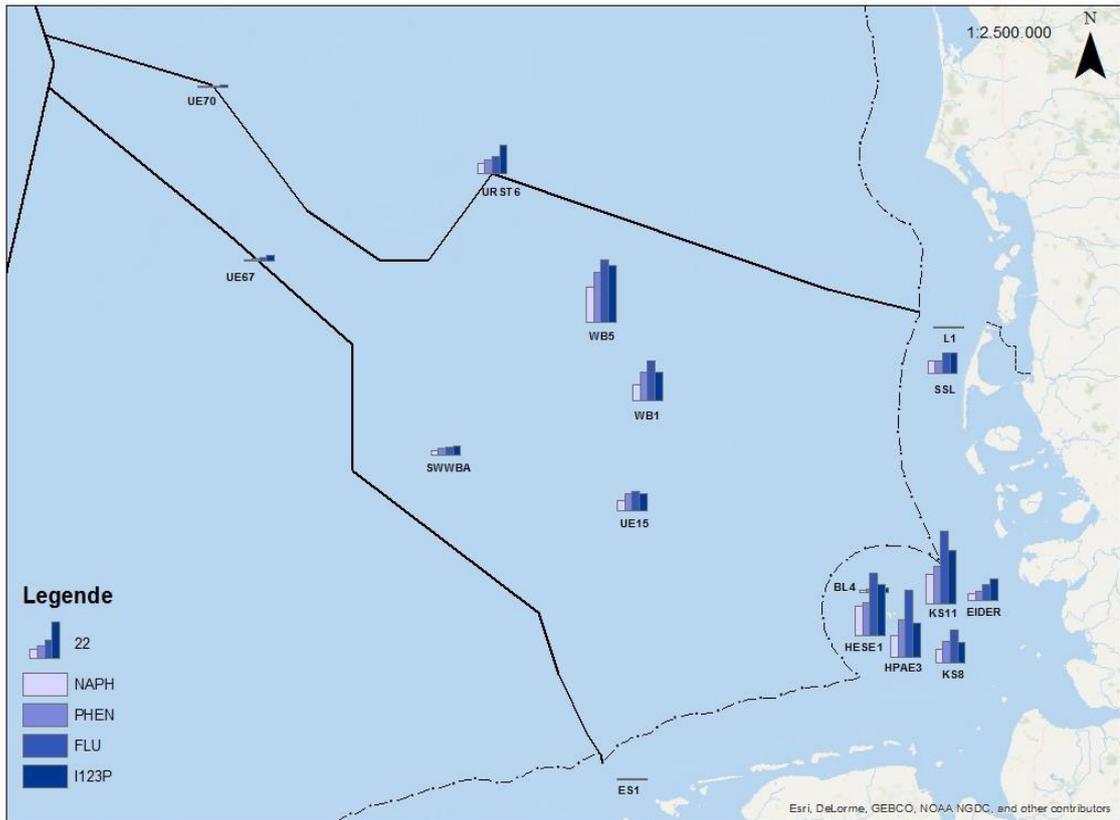


Abb. 12: PAK-Konzentrationen in Oberflächensedimenten der AWZ

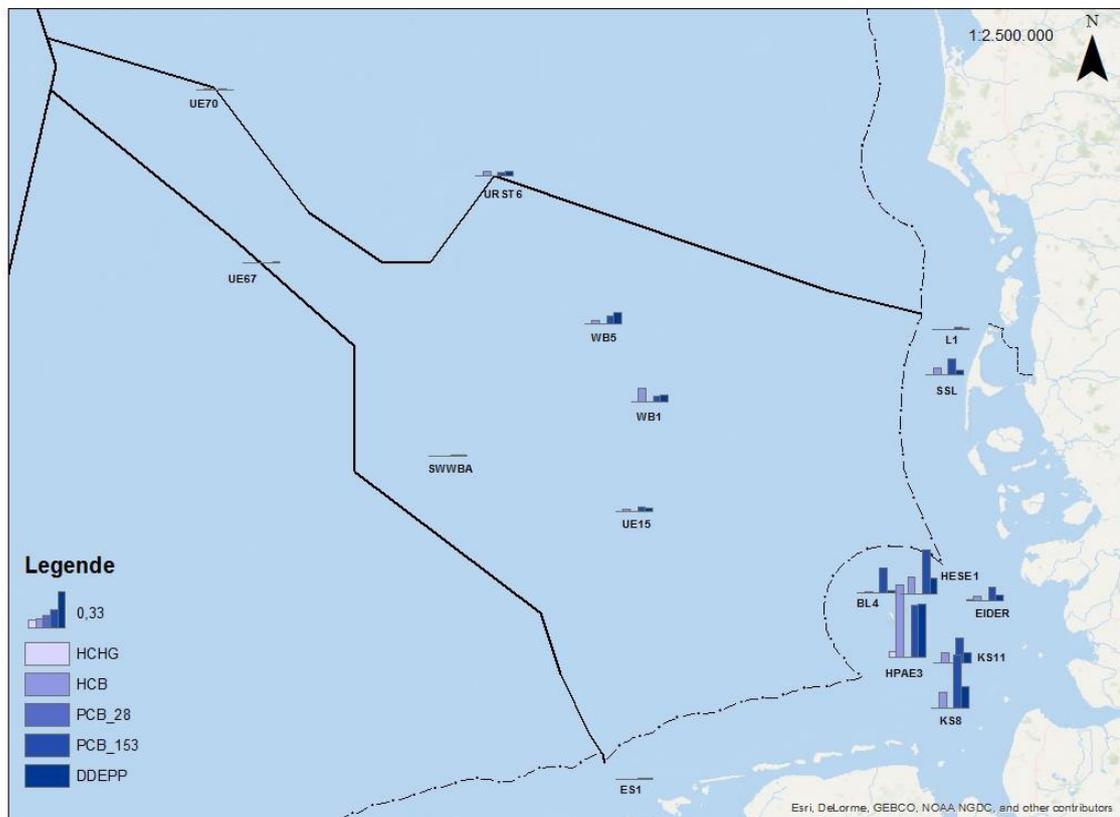
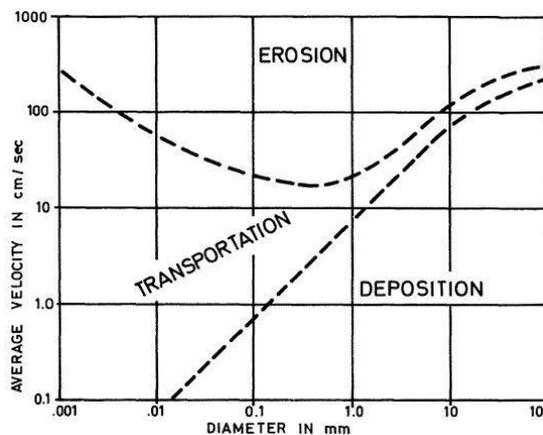


Abb. 11: CKW-Konzentrationen in Oberflächensedimenten der AWZ

4.1.2 TOC-Gehalte in der Deutschen Bucht

Wie bereits eingangs erwähnt, ist die Verteilung der Schadstoffe stark von chemischen und physikalischen Sedimenteigenschaften abhängig. Die lipophilen, organischen Schadstoffe binden bevorzugt an organischem Material im Sediment, dessen Gehalt durch die Messung des TOC bestimmt werden kann (Kap. 3.5). Der TOC-Gehalt im Sediment variiert geographisch aufgrund unterschiedlicher Bioaktivität, Erhaltungsbedingungen und durch klastischen Eintrag (Rantitsch, et al., 2004, p. 226). Er ist bedingt durch die Sedimentation von organischem Material. Das Hjulström-Diagramm in Abb. 13 zeigt, dass größere Schwebstoffe und



suspendierte Stoffe eher sedimentieren als kleinere. Außerdem zeigt es, dass die

Abb. 13: Hjulström-Diagramm (Reineck & Singh, 1980, p. 9)

Fließgeschwindigkeit die Sedimentation beeinflusst. Das organische Material sedimentiert vermehrt in strömungsberuhigten Gewässerabschnitten. Beide Faktoren führen zu einer heterogenen Verteilung des TOC-Gehalts im Sediment. Wie der TOC-Gehalt mit den Konzentrationen der Schadstoffe korreliert, wird beim Vergleich von Abb. 14 und den Abb. 12 bzw. Abb. 11 deutlich. Wie die Konzentrationen, weisen auch die TOC-Gehalte im Elbmündungsgebiet höhere Werte auf, als an den anderen Stationen. Dies könnte unter anderem auf die Organik zurückzuführen, die durch den Fluss Elbe bis in diesen Bereich transportiert wird. Bezüglich des TOC-Gehaltes sind die Stationen KS11 (5,94 mg TOC/g TM), HESE1 (7,52 mg TOC/g TM), HPAE3 (5,04 mg TOC/g TM), aber auch KS8 (4,13 mg TOC/g TM) hervorzuheben. Die Stationen an der nördlichen und südlichen Grenze der AWZ, L1 (1,46 mg TOC/g TM) und ES1 (1,28 mg TOC/g TM), weisen geringe TOC-Gehalte, sowie die Station SSL (4,99 mg TOC/g TM) einen hohen TOC-Gehalt auf. Die TOC-Gehalte im Elbe-Urstromtal nehmen, wie die Schadstoffgehalte, von UE15, über WB1 nach WB5 zu. Die Stationen im „Entenschnabel“, an denen die Schadstoffe relativ niedrige Konzentrationen aufweisen, zeigen auch niedrige TOC-Gehalte.

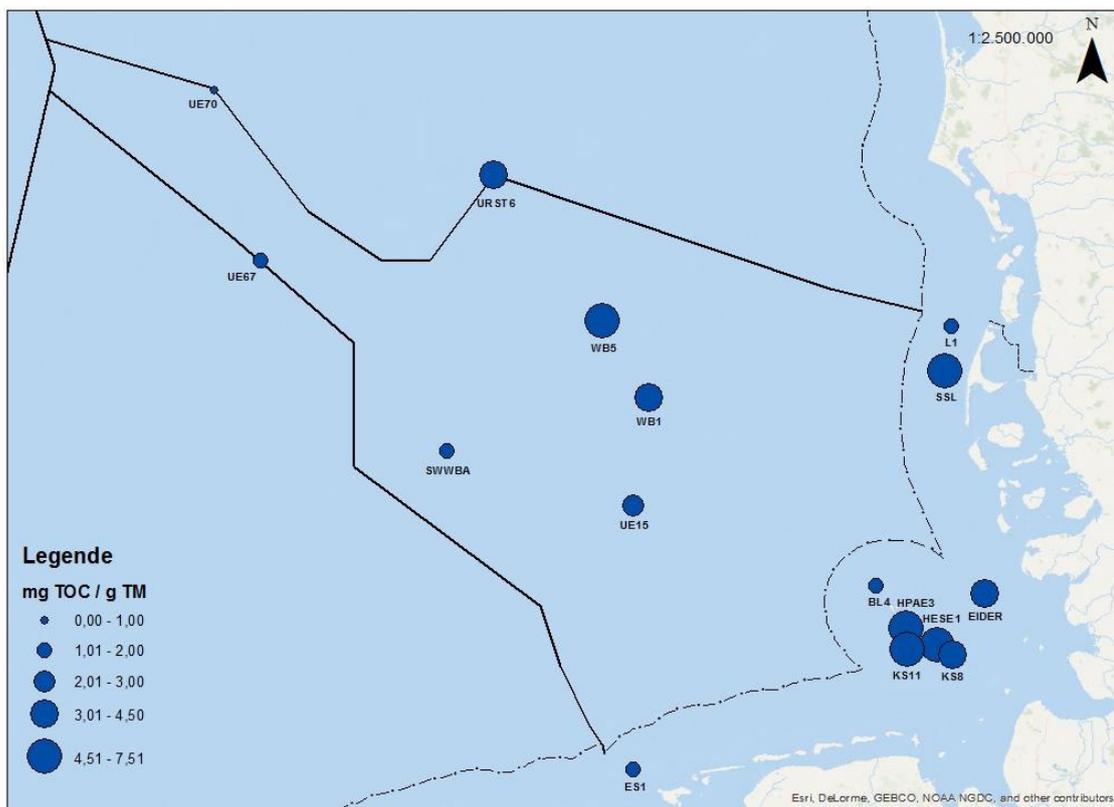


Abb. 14: TOC-Gehalte in Oberflächensedimenten der deutschen AWZ

Durch die Normierung auf TOC werden die Einflüsse der Sedimenteigenschaften auf die Konzentration der Schadstoffe daher kompensiert. Dies erlaubt es Konzentrationen in verschiedenen Sedimenttypen zu vergleichen und aussagekräftigere Bewertungen über die räumliche Verteilung von Schadstoffen und zeitliche Trends zu machen.

Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass der TOC nur die Menge des organischen Anteils im Sediment wiedergibt. Qualitative Merkmale, wie die chemische Zusammensetzung des organischen Materials, sind für die Bindung von Schadstoffen ebenfalls von Bedeutung und werden in diesem Parameter nicht mit einbezogen. Um zu sehen wie gut der TOC-Gehalt mit den einzelnen Schadstoffen korreliert, wurden die Konzentrationen über die TOC-Gehalte an den untersuchten

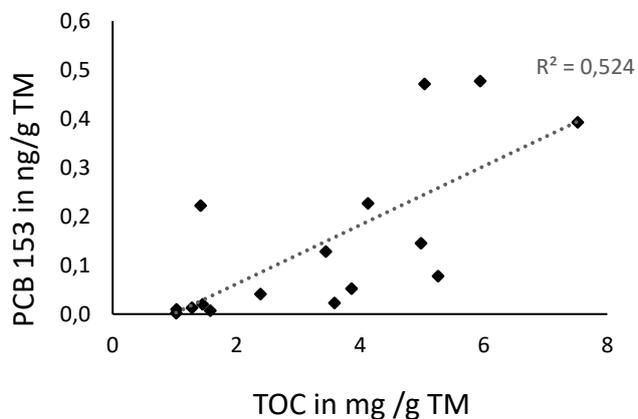


Abb. 15: Konzentrationen des PCB 153 vs. TOC-Gehalte an den betrachteten Stationen

Stationen aufgetragen und das Bestimmtheitsmaß R^2 ermittelt (für PCB 153 in Abb. 15 beispielhaft dargestellt). Die Bestimmtheitsmaße sind in Tab. 6 aufgeführt. Zusätzlich wurden die K_{OW}-Werte der Substanzen in die Tabelle aufgenommen, um zu sehen, ob ein Zusammenhang zur Lipophilie der Substanzen besteht.

Tab. 6: Bestimmtheitsmaß R^2 für die Schadstoffkonzentration und TOC-Gehalte der Leitsubstanzen, K_{OW}-Werte der jeweiligen Substanzen (National Library of Medicine, o. J.)¹ und (Shiu & Mackay, 1986)²

Substanz	Bestimmtheitsmaß R^2	K _{OW} -Werte
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,8307	6,70 (est.) ¹
Naphthalin	0,8224	3,30 ¹
Fluoranthren	0,7893	5,16 ¹
PCB 28	0,7341	5,80 ($\pm 0,20$) ²
Phenanthren	0,6977	4,46 ¹
PCB 153	0,5240	6,90 ($\pm 0,20$) ²
PHEN-M-SUM	0,4831	-
NAPH-DM-SUM	0,3665	-
p,p'-Dichlordiphenyldichlorethen	0,3341	6,51 ¹

Die Substanzen Hexachlorbenzol und γ -Hexachlorcyclohexan sind in Tab. 6 nicht aufgelistet, da Konzentrationen dieser Substanzen an allen Stationen außer HPAE3 und HESE1 unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze liegen und die Bestimmtheitsmaße daher nicht aussagekräftig sind. Sechs der neun Substanzen, die in Tab. 6 aufgeführt sind, weisen zwischen Konzentration und TOC-Gehalt ein Bestimmtheitsmaß von über 50 % auf. Beim DDT-Metaboliten p,p'-DDE ($R^2=0,3341$) und den Naphthalin- ($R^2=0,3665$) und Phenanthren-Summenparametern ($R^2=0,4831$), die beide für alkylierte PAK stehen, korrelieren Schadstoffkonzentration und TOC-Gehalt am wenigsten. Welche qualitativen Merkmale die Ursache hierfür sind ist nicht eindeutig auszumachen. Einige Substanzen mit großem Bestimmtheitsmaß weisen hohe K_{OW}-Werte auf, wie zum Beispiel Indeno(1,2,3-cd)pyren oder Fluoranthren, andere wie Naphthalin hingegen weisen weniger hohe K_{OW}-Werte auf. p,p'-DDE besitzt in dieser Auflistung das kleinste Bestimmtheitsmaß, hat allerdings einen ähnlichen großen K_{OW}-Wert wie Indeno(1,2,3-cd)pyren. Die Daten zeigen, dass der Zusammenhang zwischen der Konzentration und dem TOC-Gehalt je nach Substanz unterschiedlich stark ausgeprägt, aber dennoch immer vorhanden ist. Die Adsorptionsfähigkeit des organischen Materials ist demnach für einige Substanzen stärker als für andere. Aus

den K_{ow} -Werten lässt sich jedoch die Vermutung schließen, dass dies nicht in direktem Zusammenhang mit der Lipophilie der jeweiligen Substanzen steht.

4.1.3 TOC-normierte Schadstoffgehalte in der Deutschen Bucht

Um eine bessere Vergleichbarkeit von Messergebnissen zu erzielen wird der in 4.1.2 beschriebene Zusammenhang zwischen Gehalt an organischem Kohlenstoff und Schadstoffkonzentration im Sediment genutzt, um die ermittelten Gehalte zu normieren. In Abb. 16 und Abb. 17 sind die Schadstoffkonzentrationen normiert auf den TOC-Gehalt der jeweiligen Stationen dargestellt. Der Normierungseffekt ist besonders bei benachbarte Stationen, mit abweichenden Konzentrationsbereichen wie L1 und SSL zu erkennen. Mittelt man alle gemessenen, nicht normierten PAK-Konzentrationen an beiden Stationen, ergibt sich zwischen beiden Mittelwerten ein Faktor von 8,6. Nimmt man die gleiche Rechnung bei den normierten PAK-Konzentrationen vor, ist der Faktor 3,5. Durch die Normierung ist der gemittelte Konzentrationsunterschied um mehr als die Hälfte gesunken. Bei den CKW reduziert sich derselbe Faktor von 5,2 auf 2,0. Der Normierungseffekt wird ersichtlich, wenn man die Stationen SSL und L1 auf den Karten in Abb. 16 und Abb. 17 (TOC normierte Konzentrationen) mit den Karten in Abb. 12 und Abb. 11 (Konzentrationen ohne Normierung) vergleicht. Durch die Normierung kann die Inhomogenität eines Datensatzes, die u.a. durch variierende organische Anteile im Sediment hervorgerufen wird, ausgeglichen werden.

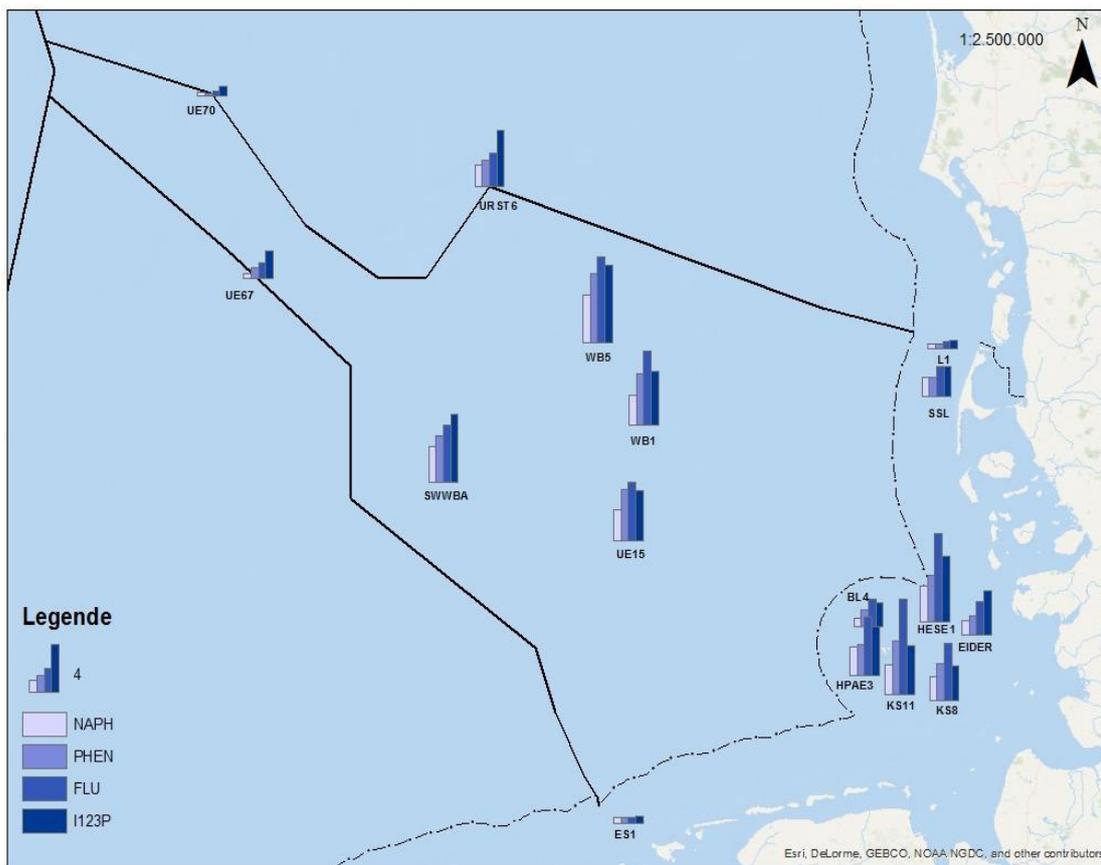


Abb. 16: Auf TOC normierte PAK-Konzentrationen in Oberflächensedimenten der AWZ

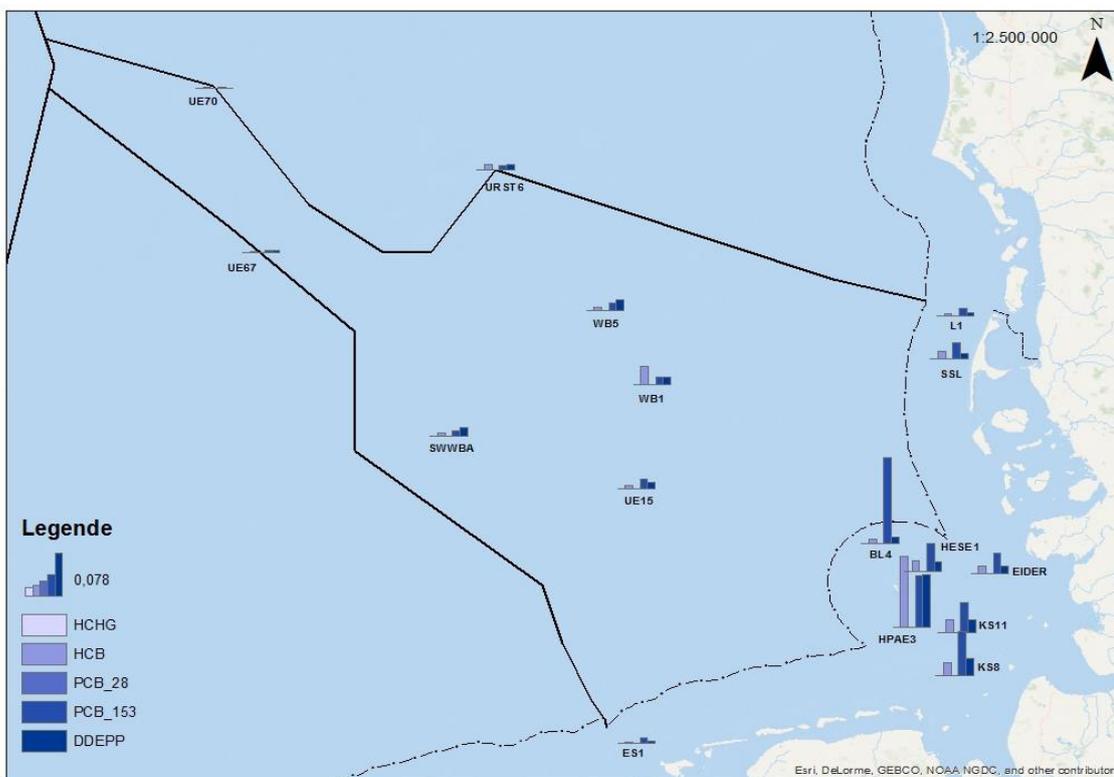


Abb. 17: Auf TOC normierte CKW-Konzentrationen in Oberflächensedimenten der AWZ

4.2 Feinkornfraktion als Normierungstool

Für das Monitoring von Schwermetallen im Spurenbereich in Böden und Sedimenten werden die Normierungseffekte der FKF schon seit Jahrzehnten genutzt. Die Adsorptionsfähigkeit für Spurenmetalle in der FKF wurden bereits in den 1970er Jahren beschrieben (Förstner & Müller, 1974). Üblicherweise wird dazu die $< 20 \mu\text{m}$ -Fraktion abgetrennt. Die Durchführung von Messungen in der FKF für Substanze, die in geringen Konzentrationen vorliegen ist in der Umweltanalytik also schon länger bekannt. Im Folgenden soll diskutiert werden, ob die FKF von Sedimenten auch für organische Schadstoffe als Normierungstool geeignet ist und eine Alternative zur TOC-Normierung darstellt. Dazu soll der Blick zunächst auf den Siebprozess gerichtet werden. Anschließend werden die Wiederfindungen des internen Standards, die Blindwerte und Referenzsedimente diskutiert, um einen Überblick über die Qualität und Vertrauenswürdigkeit der Ergebnisse zu geben.

4.2.1 Praktische Gewinnung der Feinkornfraktion

Siebungen gelten bei der Betrachtung eines gesamten Analyseprozesses oft als das „schwächste Glied“ aus analytischer Sicht. Eine berechtigte Frage die bei Siebungen immer wieder auftritt ist, ob es durch die Siebung zu Leaching-Effekten kommen kann, die das Ergebnis beeinflussen. Da der Prozesskreislauf in diesem Falle jedoch geschlossen ist und die Wassermenge im System während der Siebung konstant bleibt, wird das Verhältnis von Wasser zu Sediment klein gehalten und Leaching-Effekte oder Kontaminationen werden minimiert (Kersten & Smedes, 2002). Nachdem die Oslo- und Paris-Kommission (OSPAR) und die Helsinki-Kommission (HELCOM) die Notwendigkeit eines ganzheitlichen Qualitätsmanagements zur Bewertung von Normierungsverfahren deutlich machten, wurde das Projekt „Quality Assurance of Sample Handling“ – kurz QUASH – gegründet. Eine Studie von QUASH, in der erstmals ein Ringversuch durchgeführt wurde, an dem mehrere Labore teilnahmen, kam jedoch zu dem Ergebnis, dass die Variabilität der Siebausbeute kleiner ist als die analytische Variabilität und die Variabilität bei der Probenahme (Smedes, et al., 2000).

Für die Stationen URST6, SSL, WB1 und UE67 wurden Doppel- oder Mehrfachsiebungen durchgeführt. Um die Reproduzierbarkeit des hier angewendeten Siebverfahrens zu bestimmen, wurden die Variationskoeffizienten der Ergebnisse für diese Stationen berechnet. Da die Variationskoeffizienten aus den Messergebnissen berechnet wurden, sind sie jedoch kein direktes Maß für die Variabilität der Siebung, denn sie berücksichtigen sowohl Feld-, Sieb-, als auch Analysefehler. Sie geben also Aufschluss über die Variabilität des gesamten

Analyseprozesses inklusive der Siebung. Die hier bestimmten Koeffizienten geben erste Informationen, da sie jedoch in zwei der vier Fälle aus Doppelsiebungen bestimmt wurden, gilt es weitere Siebungen durchzuführen um bessere Aussagen machen zu können.

Tab. 7: Variationskoeffizienten von Doppel- und Mehrfachsiebungen in % als Maß für die Variabilität der Siebungen

Station	Beschreibung	PAK	CKW
URST6	Doppelsiebung	1,65 %	4,93 %
SSL	Doppelsiebung	3,53 %	25,70 %
WB1	Doppelsiebung, Siebung 1 wurde 2 Mal aufgearbeitet	7,55 %	7,96 %
UE67	Fünffachsiebung	41,32 %	62,83 %

Der hohe Variationskoeffizient der Probe UE67 kann dadurch erklärt werden, dass bei den ersten beiden Siebungen der Probe jeweils einen Defekt am Taumeltisch auftrat und somit eventuell keine vollständige Siebung erfolgte. Des Weiteren trat bei der dritten Siebung ein Fehler bei der Zentrifuge auf, sodass die Probe wieder eingefroren und erneut gesiebt werden musste. Diese Vorfälle erklären die hohen Variationskoeffizienten der Probe UE67. Die Größe des Variationskoeffizienten der Probe SSL für die CKW ist allerdings schwer zu erklären, da der Koeffizient der CKW mit 25,70 % um mehr als das Siebenfache größer ist als der Koeffizient der PAK. Unter Berücksichtigung der Konzentrationsbereiche in denen die Substanzen vorliegen, sind die Variationskoeffizienten von URST6 und WB1 gering, was mit den Ergebnissen von Smedes und Mitarbeitern (2000) übereinstimmt und dafürspricht, dass der Einfluss des Fehlers durch Siebung unwesentlich ist.

Während der Siebungen sind Probleme verschiedener Arten aufgetreten, die belegen, dass der Prozess noch nicht vollends optimiert ist. Zum einen trat bei einigen Siebungen Reinstwasser aus dem Zentrifugenrotor aus. Dies ist zu vermeiden, da das Wasser am Ende des Siebprozesses zentrifugiert wird, um Schwebstoffe zu gewinnen und der Probe zuzufügen und so eine Diskriminierung der kleinsten Partikel zu vermeiden. Grund hierfür können spröde gewordene O-Ringe sein, die den Rotor nicht mehr ausreichend abdecken. Dies kann durch den Kontakt mit Lösungsmittel bei der Säuberung der einzelnen Rotorbestandteile passieren. Deshalb ist darauf zu achten, dass vor der Reinigung der Rotorbestandteile mit Lösungsmittel alle O-Ringe herausgenommen werden und regelmäßig mit dem dafür vorgesehenen Silikon gefettet werden. Mit dem

Silikonfett sollte jedoch sparsam umgegangen werden. Es kam auch zum Austreten von Wasser am Siebturm, wenn zu viel Probenmaterial auf die Siebe gegeben wurde und diese dadurch verstopften. Eine Probenaufgabe von ca. 150 g erwies sich als geeignete aufzugebene Menge. Für Proben mit hohem Grobkorn-Anteil sollte jedoch mehr Sediment gesiebt werden, um für die anschließende Analytik ausreichend FKF zu erhalten. Doch da es insbesondere bei grobkörnigen Sedimenten zum Verstopfen der Siebe kommen kann, ist hier eine gestufte Probenzugabe zu empfehlen.

Wird eine Probe mit einem großen Anteil FKF gesiebt, kann es je nach aufgebener Probenmenge zu Blockagen im System kommen. Neben den Verbindungsschläuchen, ist der Ausgang der Auffangschale (unterster Teil des Siebturms, von wo aus die Partikel zur Zentrifuge geleitet werden) die anfälligste Stelle. Um Blockagen im System mit Sediment zu vermeiden, ist beim Aufbau ein großes Gefälle zwischen Siebturm und Durchflusszentrifuge zu wählen. So gelangt das Wasser am besten vom Siebturm in die Zentrifuge und die Sedimentpartikel werden von der Strömung mitgetragen.

4.2.2 Wiederfindung, Blindwerte und Referenzprobe

Die Wiederfindungsrate (WFR) des internen Standards liegt bei allen gemessenen Proben durchschnittlich bei 93,6%. Von 574 berechneten WFR lagen 434 (75,6 %) im Bereich zwischen 50% und 150%. Einen Ausreißer nach oben stellte p,p'-DDT-D8 dar, für das die vier höchsten WFR berechnet wurden (172,9%-179,2%). Der Grund hierfür könnte sein, dass es zwischen p,p'-DDT-D8 und der Lineroberfläche im GC-Injektor zu Wechselwirkungen kommt und das p,p'-DDT-D8 zu p,p'-DDD-D8 und p,p'-DDE-D8 umgewandelt wird. Diese Diskriminierung des p,p'-DDT-D8 ist in matrixfreien Lösungen, wie den Standardlösungen größer und in den Proben, je nach Matrixzusammensetzung geringer, was eine hohe WFR zur Folge hat.

Die gemessenen Blindwerte lagen bis auf zwei Ausnahmen im erwarteten Konzentrationsbereich. Die eine Ausnahme stellt Naphthalin dar. Für den einzigen analysierten bityklischen aromatischen Kohlenwasserstoff wurden erhöhte Konzentrationen in den Blindwerten gemessenen. Die Gründe hierfür könnten sein, dass Naphthalin, im Vergleich zu den anderen Analyten, einen hohen Dampfdruck besitzt, also sehr flüchtig und daher nahezu überall präsent ist. Die andere Ausnahme ist eine Aufarbeitungssequenz die durch erhöhte Fluoranthen- und Pyren-Konzentrationen in den Blindwerten auffiel. Insbesondere die Fluoranthen-Konzentration war auffällig hoch. Deshalb lag die Vermutung nahe, dass die Proben bei der Aufarbeitung mittels GPC durch den verwendeten Kontrollstandard zur Retentionszeitüberprüfung kontaminiert worden sind (siehe Kap. 3.3.4). Wahrscheinlich wurde die eigens für den Kontrollstandard vorgesehenen Hamilton

Spritze versehentlich dazu genutzt, die Proben mit THF zu versetzen und dass an den Innenwandungen der Spritze adsorbiertes Fluoranthren auf diese Weise in die Proben gelangte. Ob dies aber tatsächlich der Grund für die Kontamination war, konnte nicht mehr nachvollzogen werden. Pyren und Fluoranthren wurden für weitere Auswertungen aus der Aufarbeitungssequenz ausgeschlossen.

Für die Stoffe Benz(ghi)perylen, PCB 153, Hexachlorbenzol und Naphthalin wurden die Blindwertkonzentrationen mit den Kontrollgrenzen der methodenspezifischen Regelkarten verglichen. Alle Lösungsmittelblindwerte – bis auf den der erwähnten Aufarbeitungssequenz – bewegten sich im Bereich der Regelkartengrenzen.

Als zusätzliche Maßnahme zur Qualitätssicherung wurde Referenzmaterial (IAEA-408) aufgearbeitet und gemessen. Die gemessenen Konzentrationen und die vom Hersteller angegebenen Vertrauensintervalle sind im Anhang in Tab. A. 3 angegeben. Alle gemessenen Konzentrationen des Referenzmaterials liegen in den Vertrauensintervallen, bis auf Benz(b)fluoranthren (gemessen: 71,26 ng/g; Intervall: 32,00-69,00 ng/g) und α -HCH (gemessen: n.d.; Intervall: 0,21-1,50 ng/g).

4.2.3 Bedeutung der Feinkornfraktion

Zusätzlich zur Normierung durch das Abtrennen der FKF mittels Siebung, beinhalten die Schadstoffkonzentration in der FKF weitere Informationen. Sie sind u.a. aufgrund der höheren Mobilität der kleinen Partikel relevant für den Schadstofftransport in Oberflächensedimenten (Hilberg, 2015, p. 84). Darüber hinaus weisen die Schadstoffe in der < 63 μ m-Fraktion potentiell eine höhere Bioverfügbarkeit für im Benthos lebende Organismen auf, als Schadstoffe die an größere Sedimentpartikel gebunden sind., denn die Aufnahme der feinen Partikel in den Organismus erfolgt über die Inkorporation der partikulär gebundenen Schadstoffe (Calmano, 2001, p. 51). Die Messungen in der FKF zu Normierungszwecken liefern demnach schon an sich Daten, welche qualitative Aussagen über den Zustand des Meeresbodens als Lebensraum zulässt.

4.2.4 Beziehung zwischen TOC und Feinkornfraktion

Die Korngrößenverteilung ist aus mehreren Gründen eine relevante Sedimenteigenschaft für die Verteilung von Schadstoffen in Sedimenten. Zum einen weisen kleinere Sedimentpartikel ein größeres Oberflächen/Volumen-Verhältnis auf als größere, wodurch ihre Fähigkeit steigt Schadstoffe zu adsorbieren (Szava-Kovats, 2008, p. 629). Zum anderen besitzen Sedimente mit einem hohen Anteil feinkörniger Partikel, einen hohen TOC-Gehalt, was ihre Schadstoffaffinität abermals begünstigt (Brockmeyer & Theobald, 2016, p. 20). Dieser Zusammenhang wird in Abb. 18 veranschaulicht. Stationen mit höherem Feinkornanteil, wie z.B. WB5, KS11 oder HESE1, weisen höhere TOC-Gehalte auf. An den Stationen UE70, SWWBA, ES1 und BL4 liegt der Anteil von Partikeln $< 63 \mu\text{m}$ (in Abb. 18 blau und gelb dargestellt) unter 14 % und die TOC-Gehalte unter 1,5 mg TOC/g TM. An der Station HPAE3 ist der Anteil an Partikeln $< 20 \mu\text{m}$ mit 8,5 % im Verhältnis zu einem TOC-Gehalt von 5,04 mg TOC/g TM jedoch recht gering. Der Anteil von Partikeln zwischen 20 und 63 μm ist jedoch mit 42,2 % der höchste aller untersuchten Stationen. Daraus ergibt sich ein FKF-Anteil von über 50 %, was eine Erklärung für den hohen TOC-Gehalt an dieser Station ist. Ebenfalls ist die geographische Lage zu berücksichtigen, da durch die Elbe organisches Material bis in den Mündungsbereich transportiert wird.

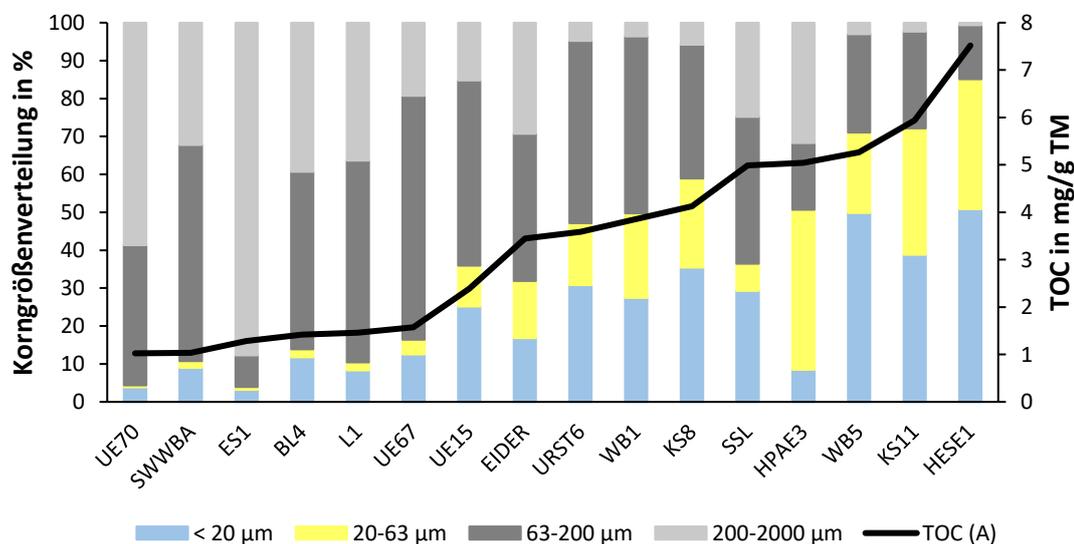


Abb. 18: Mittlere Korngrößenverteilung und TOC-Gehalte im Gesamtsediment

Der Zusammenhang zwischen TOC-Gehalt und FKF lässt den Schluss zu, dass die Abtrennung der FKF durch Siebung eine Alternative zur TOC-Normierung darstellen könnte. Wie stark die Korrelation zwischen TOC-Gehalt und Partikelgröße ist, veranschaulicht Abb. 19.

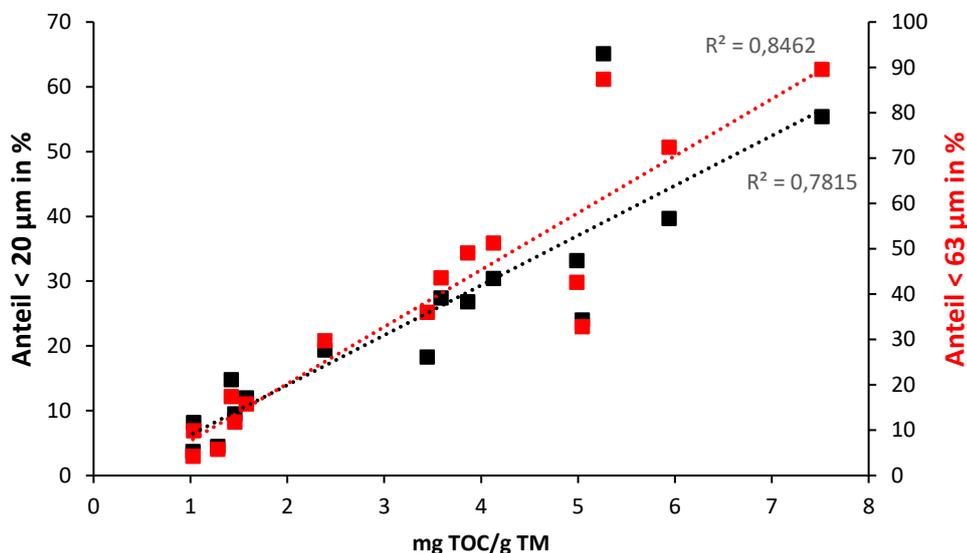


Abb. 19: TOC-Gehalte im Gesamtsediment versus < 20 µm- und < 63 µm-Fraktion

Hierzu sind die < 20 µm- und < 63 µm-Fraktion gegen die TOC-Gehalte im Gesamtsediment der Stationen aufgetragen. Während Abb. 18 den generellen Zusammenhang veranschaulicht, dass der TOC-Gehalt mit steigendem Feinkorn-Anteil zunimmt, veranschaulicht Abb. 19, dass es trotzdem nicht immer die kleinsten Fraktionen sind, die am besten mit dem TOC-Gehalt korrelieren. Die < 63 µm-Fraktion ($R^2 = 0,8462$) zeigt hier eine etwas bessere Korrelation zu den TOC-Gehalten als die < 20 µm-Fraktion ($R^2 = 0,7815$). Grund hierfür ist, dass sich das organische Material zwischen den verschiedenen Korngrößen-Fraktionen nicht immer gleichmäßig verteilt. Dies führt dazu, dass die Schadstoffkonzentrationen in der < 20 µm- oder < 63 µm-Fraktion nicht immer am größten sind (Opel, et al., 2010).

Die Abb. 18 und Abb. 19 beziehen sich auf den TOC-Gehalt im Gesamtsediment. Der TOC-Gehalt in der FKF zeigt ein entgegengesetztes Verhalten, wie in Abb. 20 dargestellt. Betrachtet man beispielsweise die Station KS11 in Abb. 18 sieht man, dass das Sediment an dieser Station mit 72,1% Partikeln < 63 µm einen hohen Anteil FKF besitzt. Dementsprechend ist auch der TOC-Gehalt im Gesamtsediment hoch. Der TOC-Gehalt in der FKF hingegen ist von allen betrachteten Stationen mit 9,37 mg TOC/g TM der zweitniedrigste. Der TOC-Gehalt im Gesamtsediment und

der TOC-Gehalt in der FKF verhalten sich bezogen auf die Korngrößenverteilung invers wie Abb. 19 zeigt. Ein Grund hierfür könnte die Siebung sein. Bei Sedimenten mit einem kleinen Anteil FKF und einem großen Anteil $> 63 \mu\text{m}$ Partikel ist der TOC-Gehalt im Gesamtsediment gering und beim Siebprozess wird viel Sediment abgetrennt. Bei Sedimenten mit einem großen Anteil FKF und einem kleinen Anteil $> 63 \mu\text{m}$ Partikel ist der TOC-Gehalt im Gesamtsediment groß, es wird jedoch weniger Sediment beim Siebprozess abgetrennt. Möglicherweise ist das Verhältnis von TOC-Gehalt im Gesamtsediment zur abgetrennten Fraktion nicht linear. Nach dieser Vermutung ist der TOC-Gehalt in der $> 63 \mu\text{m}$ -Fraktion so hoch, dass der Siebprozess zu einer Aufkonzentrierung des TOC-Gehaltes führen würde.

Andererseits lassen sich die Stationen UE70 und ES1 mittels Grubbsmethode (P(99%)) als Ausreißer definieren und der höhere TOC-Gehalt an der Station SSL kann auf die bereits erwähnte Geomorphologie an dieser Station zurückgeführt werden. Das Sylter Sandloch ist tiefer gelegen als die Bereiche darum herum, was zu einer Ansammlung von organischem Material führen kann. Schließt man diese drei Stationen aus der Betrachtung aus, zeigen die Messwerte einen konstanteren Verlauf des TOC-Gehaltes bei steigendem FKF-Anteil. Dies würde bedeuten, dass durch die Sedimentsiebung auch der TOC-Gehalt normiert wird. Um jedoch eine genauere Aussage treffen zu können, müssten diesbezüglich weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

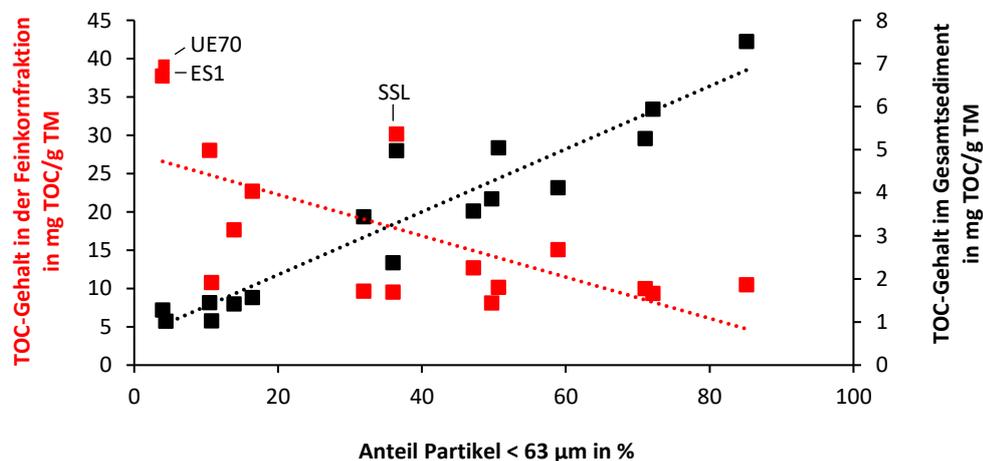


Abb. 20: TOC-Gehalte im Gesamtsediment und in der Feinkornfraktion bezogen auf den Anteil der Partikel $< 63 \mu\text{m}$

Zum Beispiel würde die Analyse der Korngrößenverteilungen mit TOC-Bestimmung der jeweiligen Fraktionen, insbesondere der $> 63 \mu\text{m}$ Fraktion, Aufschlüsse darüber geben, ob die Siebung zu einer Aufkonzentrierung des TOC-Gehaltes bei größeren Sedimenten führt oder ob die Ergebnisse oben genannten Stationen nicht repräsentativ sind.

4.2.5 Schadstoffverteilung in der Feinkornfraktion

In Abb. 21 und Abb. 22 werden die nicht normierten Schadstoffkonzentrationen im Gesamtsediment mit denen in der FKF verglichen, jeweils gemittelt über alle Stationen. Der direkte Vergleich zeigt den Zusammenhang der Schadstoffkonzentrationen. In der FKF sind dieselben Substanzen hoch konzentriert wie im Gesamtsediment. Bei den CKW sind dies p,p'-DDD (0,66 ng/g TM), PCB 153 (0,62 ng/g TM) und PCB 138 (0,41 ng/g TM). Bei den PAK sind es Benz(b)fluoranthen (108,24 ng/g TM), Naphthalin-Dimethyl-Summe (94,97 ng/g TM) und Fluoranthen (81,18 ng/g TM).

Diese Analogie gilt nicht nur für die Spitzenwerte, sondern für fast alle gemessenen Schadstoffe. Bei den PAK liegt ein mittlerer Faktor von 4,4 zwischen den Konzentrationen, bei den CKW ein mittlerer Faktor von 3,8. Die NG der Substanzen α -, β - und γ -Hexachlorcyclohexan (0,02; 0,01; 0,01 ng/g TM), sowie p,p'-DDT (0,01 ng/g TM) und Transnonachlor (0,01 ng/g TM) wurden an zehn oder mehr Stationen unterschritten, weshalb diese Substanzen nicht berücksichtigt wurden. Die Abb. 21 und die Abb. 22 zeigen, dass die Faktoren relativ konstant sind. Die prozentuale Standardabweichung der beiden Faktoren beträgt für die PAK 34,6 % (zu 4,4) und für die CKW 20,5 % (zu 3,8). Die Konzentrationen im Gesamtsediment und in der FKF unterscheiden sich demnach nicht grundsätzlich, sondern nur durch einen relativ konstanten Faktor.

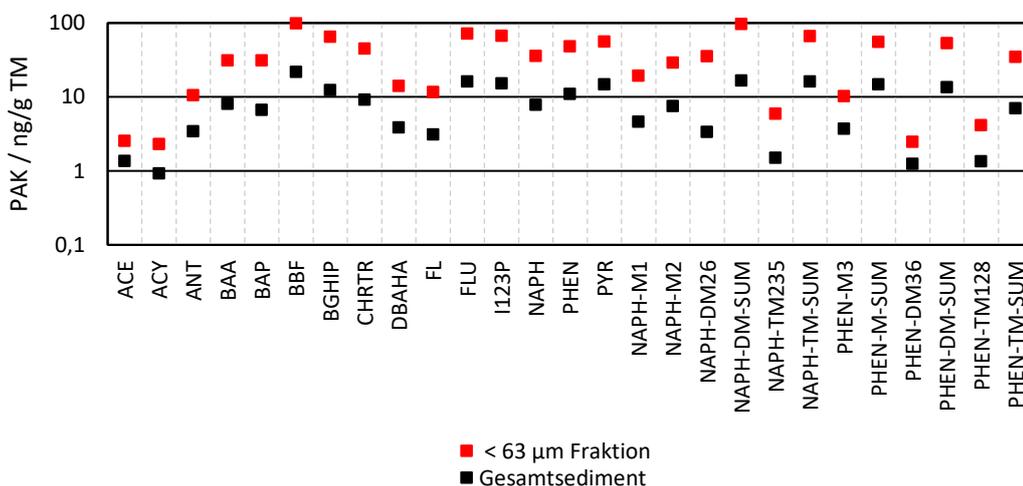


Abb. 21: PAK-Konzentrationen im Gesamtsediment und in der < 63 µm-Fraktion

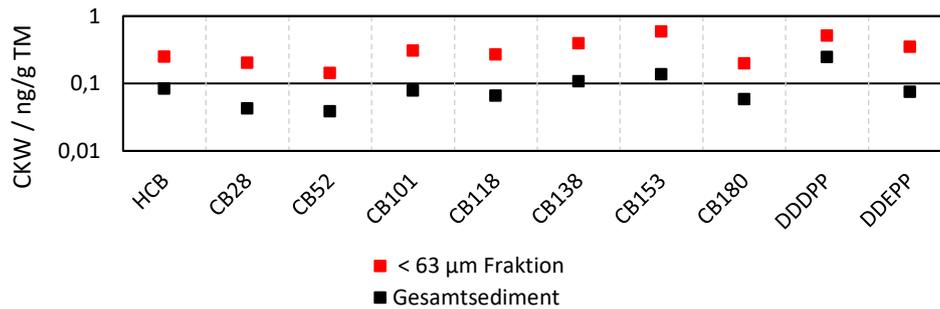


Abb. 22: CKW-Konzentrationen im Gesamtsediment und in der < 63 µm-Fraktion

Die Konzentrationen, die in der FKF gemessen werden, lassen demnach direkte Schlüsse über die Konzentrationen im Gesamtsediment zu. Der Zusammenhang wird deutlich, wenn man die Schadstoffverteilung der CKW und PAK innerhalb der FKF mit der bereits diskutierten Schadstoffverteilung im Gesamtsediment (Kap. 4.1.1, Abb. 12/Abb. 11 bzw. Kap. 4.1.3 Abb. 16/Abb. 17) vergleicht. Die Schadstoffe liegen in der FKF in höheren Konzentrationen vor, aber die Verteilungen sind denen im Gesamtsediment ähnlich. Die Konzentrationen nehmen von der Elbmündung bzw. der 12 Seemeilenzone (gestrichelte Markierung in der Karte) zu den küstenferneren Stationen ab und im Elbe-Urstromtal von den südlichen zu den nördlichen Stationen zu.

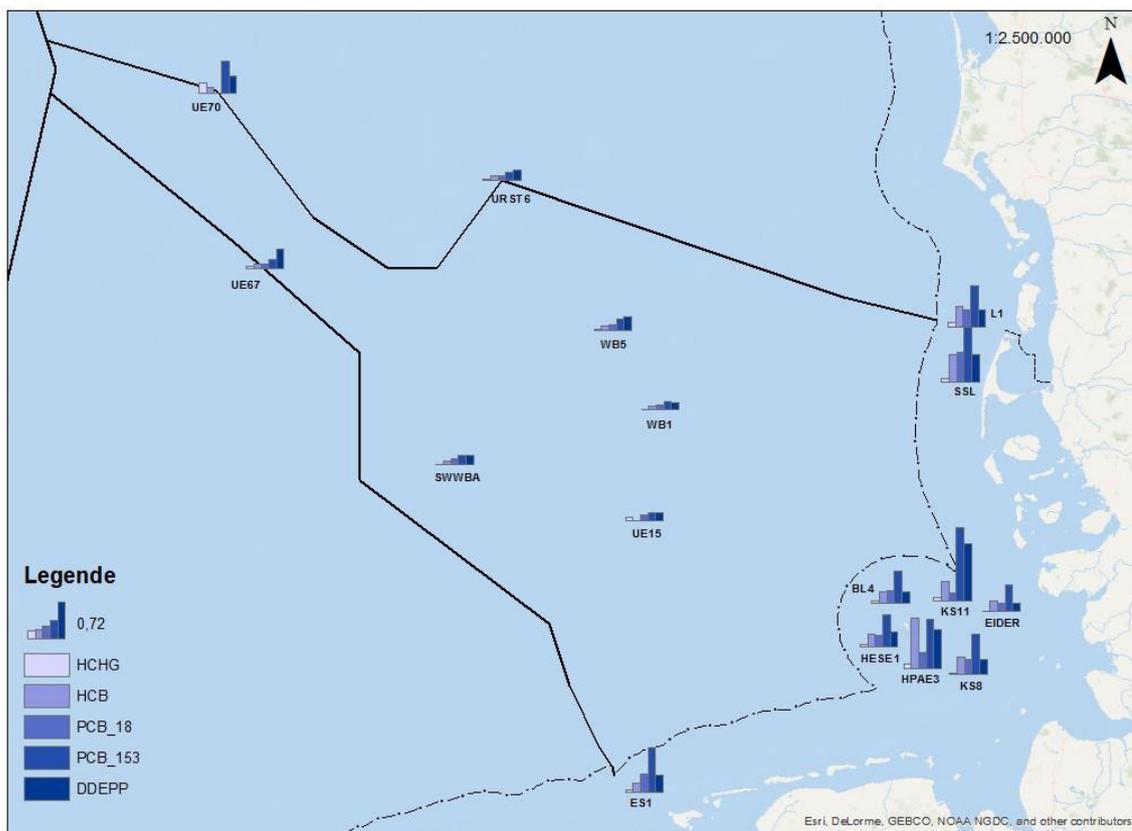


Abb. 24: CKW-Konzentrationen in der Feinkornfraktion

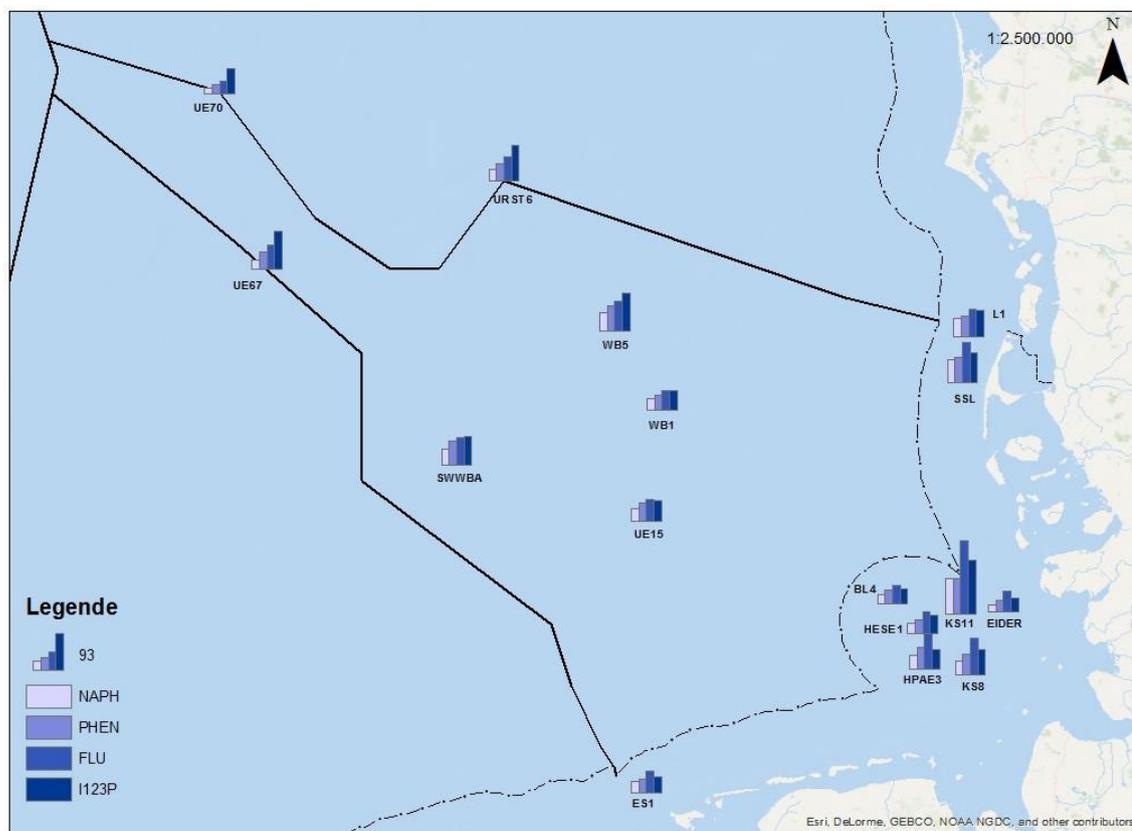


Abb. 23: PAK-Konzentrationen in der Feinkornfraktion

Betrachtet man die Schadstoffkonzentrationen in der FKF an einer einzelnen Station und vergleicht diese mit den Konzentrationen im Gesamtsediment an derselben Station, wird ersichtlich, dass die selben Substanzen hoch- oder niedrigkonzentriert sind. Zur Verdeutlichung sind die Substanzen und ihre Konzentrationen in der FKF und im Gesamtsediment, jeweils an der Station URST6 in Tab. 8 und Tab. 9 dargestellt und nach absteigender Konzentration sortiert. Es ergibt sich ein ähnliches Gesamtbild. Bei den CKW sind p,p'-DDE, p,p'-DDD, PCB 153 und PCB 138 im Gesamtsediment und in der FKF unter den fünf höchstkonzentrierten Substanzen. Bei den PAK sind die sieben höchstkonzentrierten Substanzen identisch. Dasselbe ist bei den niedrigkonzentrierten Substanzen zu beobachten. Jedoch gibt es auch Ausreißer, sowohl bei den CKW, als auch bei den PAK (z.B. HCB oder BAP, grau hervorgehoben). Diese könnte durch unzureichende Siebung in der Aufarbeitung oder durch partikulär gebundene Schadstoffe hervorgerufen worden sein. Bei den TOC normierten Werten treten Ausreißer in diesem Maße nicht auf.

Tab. 8: PAK-Konzentrationen [ng/g TM] im Gesamtsediment und in der FKF an der Station URST6, Konzentration in absteigender Reihenfolge

Gesamtsediment		Feinkornfraktion	
Benz(b)fluoranthen	20,63	Benz(b)fluoranthen	121,627
Naphthalin, Dimethyl-	17,57	Naphthalin, Dimethyl-	111,24
Indeno(1,2,3-cd)pyren	16,656	Indeno(1,2,3-cd)pyren	88,607
Naphthalin, Trimethyl-	15,812	Naphthalin, Trimethyl-	85,197
Benz(ghi)perylen	15,39	Benz(ghi)perylen	84,665
Fluoranthen	10,04	Fluoranthen	60,706
Phenanthren, Methyl-	9,66	Phenanthren, Methyl-	59,455
Phenanthren	7,744	Phenanthren,	56,135
Phenanthren,	7,693	Pyren	46,794
Pyren	7,508	Phenanthren	42,411
Crysen+Triphenylen	6,56	Crysen+Triphenylen	40,765
Naphthalin, 2-Methyl-	6,492	Phenanthren,	37,429
Naphthalin	6,222	Benz(a)pyren	35,346
Phenanthren,	5,475	Naphthalin, 2-Methyl-	35,235
Naphthalin, 1-Methyl-	4,822	Benz(a)anthracen	30,085
Benz(a)anthracen	3,193	Naphthalin, 2,6-	28,92
Dibenz-ah-Anthracen	2,87	Naphthalin	27,578
Naphthalin, 2,6-	2,604	Naphthalin, 1-Methyl-	26,443
Phenanthren, 3-	1,608	Dibenz-ah-Anthracen	16,249
Naphthalin, 2,3,5-	1,429	Phenanthren, 3-	9,888
Fluoren	1,394	Naphthalin, 2,3,5-	8,345
Benz(a)pyren	1,375	Fluoren	8,177
Anthracen	1,015	Anthracen	5,54
Phenanthren, 1,2,8-	0,797	Phenanthren, 1,2,8-	5,442
Phenanthren, 3,6-	n.d.	Phenanthren, 3,6-	2,673
Acenaphtylen	n.d.	Acenaphtylen	1,08
Acenaphten	n.d.	Acenaphten	1,016

Tab. 9: CKW-Konzentrationen [ng/g TM] im Gesamtsediment und in der FKF an der Station URST6, Konzentration in absteigender Reihenfolge

Gesamtsediment		Feinkornfraktion	
Hexachlorbenzol	0,036	p,p'-DDE	0,201
p,p'-DDE	0,033	PCB 153	0,147
p,p'-DDD	0,025	p,p'-DDD	0,137
PCB 153	0,023	PCB 138	0,136
PCB 138	0,022	PCB 118	0,104
PCB 118	0,02	PCB 101	0,101
PCB 28	0,015	PCB 28	0,083
PCB 101	0,015	Hexachlorbenzol	0,079
PCB 52	0,011	PCB 52	0,054
α -Hexachlorcyclohexan	n.d.	PCB 180	0,033
β - Hexachlorcyclohexan	n.d.	γ - Hexachlorcyclohexan	0,023
γ - Hexachlorcyclohexan	n.d.	p,p'-DDT	0,014
PCB 180	n.d.	α -Hexachlorcyclohexan	n.d.
p,p'-DDT	n.d.	β - Hexachlorcyclohexan	n.d.
Transnonchlor	n.d.	Transnonchlor	n.d.

Bei der TOC-Normierung wurde eine Angleichung der Schadstoffkonzentrationen der nah beieinanderliegenden Stationen SSL und L1 beobachtet. Diese Angleichung ist auch durch die FKF-Normierung gegeben, wie in Abb. 24 und Abb. 23 deutlich wird. Betrachtet man beispielsweise den Parameter Hexachlorbenzol, so liegt zwischen den Konzentrationen an SSL und L1 ein Faktor von 12,6. Durch die TOC Normierung verringert sich der Faktor zwischen den Konzentrationen auf 3,7 und durch die FKF-Normierung sogar auf 1,3. Durch beide Normierungsverfahren kann folglich eine treffendere Aussage über die Schadstoffbelastung in diesem Gebiet gemacht werden. Die Angleichung mit der FKF-Methode funktioniert an dieser Stelle besser als die Normierung auf TOC.

Die Normierung auf die FKF bietet gegenüber der TOC-Normierung den Vorteil, dass durch die höheren Konzentrationen auch Aussagen über Schadstoffe getroffen werden können, welche im Gesamtsediment eher gering konzentriert vorliegen. Ein Beispiel dafür ist γ -Hexachlorcyclohexan. Während es im Gesamtsediment nur an zwei Stationen (EIDER und HPAE3) erfasst werden konnte und an allen anderen Stationen unterhalb der NG lag, konnte es in der FKF in 13 der 17 Proben bestimmt werden. Durch Messung der Schadstoffgehalte in der FKF können also Aussagen

über Substanzen gemacht werden, die durch Messung der Schadstoffgehalte im Gesamtsediment nicht möglich sind.

Um eine Eignung der FKF-Normierung zu prüfen, wurden die Konzentrationen mit Hilfe der Daten der Korngrößenanalyse auf das Gesamtsediment hochgerechnet. Hierzu wurde die Konzentration in der FKF mit dem prozentualen Anteil der Feinkornpartikel $< 63 \mu\text{m}$ multipliziert. Die Hochrechnungen wurden für alle Stationen durchgeführt. In Tab. 10 sind die hochgerechneten Konzentrationen der Leitsubstanzen für die Stationen WB1 und URST6 exemplarisch aufgelistet. Bei Station WB 1 lagen die Hochrechnungen nah an den gemessenen Konzentrationen im Gesamtsediment und wichen im Mittel (auf alle Stoffe bezogen, nicht nur auf die hier aufgeführten Leitsubstanzen) nur 18,04 % von den gemessenen Werten im Gesamtsediment ab. Die Hochrechnungen für die Station URST 6 dagegen ergab größere Abweichungen. Der TOC-Gehalt ist an beiden Stationen ähnlich (WB1: 3,59 mg TOC/g TM; URST6: 3,86 mg TOC/g TM) und auch die Verteilung der Korngrößen ist vergleichbar (WB1: 27,4% $< 20 \mu\text{m}$, 22,3% 20-63 μm , 46,7% 63-200 μm , 3,6% 200-2000 μm ; URST6: 30,8% $< 20 \mu\text{m}$, 16,4% 20-63 μm , 48,1% 63-200 μm , 4,8% 200-2000 μm). Die Daten, die der Rechnung zu Grunde liegen, entstammen allerdings aus unterschiedlichen Proben. Während die Korngrößenbestimmung mit Probe A (vgl. 3.1) durchgeführt worden ist, wurden die Konzentrationen aufgrund der Probenmenge aus der Mischprobe BC bestimmt. Darüber hinaus wird die berechnete Konzentration mit der Konzentration im Gesamtsediment verglichen, die aus Probe A bestimmt wurde. Die Daten zeigen, dass eine Hochrechnung auf die Konzentration im Gesamtsediment grundsätzlich möglich ist. Die Homogenität des Sediments pro Station und Unterprobe könnte ein wichtiger Faktor sein, der diese Berechnung beeinflusst. Zukünftig sollte daher eine Mischprobe aus allen Kastengreiferproben gewonnen werden, um alle Parameter (TOC, KG, Gesamtsediment, FKF) vergleichbarer zu machen. Dennoch wird sich auch in diesem Fall bei sandigen Sedimenten eine Differenz bei Stoffen ergeben, die im Gesamtsediment Konzentrationen unterhalb der Bestimmungs- oder Nachweisgrenze (NG) aufweisen.

Tab. 10: Vergleich der Konzentration in der FKF (CFKF), der gemessenen (CMess) und der berechneten Konzentrationen (CRech) im Gesamtsediment der Stationen WB1 und URST6 mit Angabe der jew. Abweichung zwischen CGes-Mess und CGes-Rech; Konzentrationen in ng/g TM; Abweichung in %

Substanz	WB1				URST6			
	C _{FKF}	C _{Mess}	C _{Rech}	Abw.	C _{FKF}	C _{Mess}	C _{Rech}	Abw.
FLU	49,40	23,94	24,85	3,80	60,71	10,04	30,78	206,55
I123P	48,22	17,10	24,26	41,89	88,61	16,66	44,92	169,72
NAPH	27,52	9,41	13,84	47,06	27,58	6,22	13,98	124,72
PHEN	36,95	16,55	18,59	12,33	42,41	7,74	21,50	177,66
NAPH-DM-SUM	94,40	34,33	47,48	38,32	111,24	17,57	56,40	220,99
PHEN-M-SUM	51,64	25,75	25,98	0,88	59,46	9,66	30,14	212,05
HCB	0,049	0,12	0,02	-79,96	0,079	0,04	0,04	11,26
γ-HCH	n.d.	n.d.	n.d.	-	0,023	n.d.	0,01	-
PCB 28	0,085	0,04	0,04	18,76	0,083	0,02	0,04	180,54
PCB 153	0,143	0,05	0,07	38,33	0,147	0,02	0,07	224,04
p,p'-DDE	0,132	0,05	0,07	25,28	0,201	0,03	0,10	208,81

5 Schlussfolgerung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob die Ermittlung von Schadstoffkonzentrationen in der FKF eine bessere Vergleichbarkeit von Sedimentproben mit unterschiedlichen Eigenschaften ermöglicht und so eine mögliche Alternative zur konventionellen TOC-Normierung darstellt. Dazu wurden Sedimente an 16 verschiedenen Monitoring-Stationen des BSH in der AWZ auf ihren TOC-Gehalt, ihre Korngrößenverteilung sowie auf die CKW- und PAK-Belastung im Gesamtsediment und in der $< 63 \mu\text{m}$ -Fraktion analysiert.

Die Ergebnisse zeigen, dass ein Zusammenhang zwischen der Korngrößenverteilung und dem TOC-Gehalt in den Sedimenten der Deutschen Bucht besteht. Je höher der Anteil an feinkörnigen Partikeln, desto höher der TOC-Gehalt im Gesamtsediment. Die Korrelation zwischen $< 63 \mu\text{m}$ -Partikeln und dem TOC-Gehalt im Gesamtsediment besitzt ein Bestimmtheitsmaß von $R^2=0,8462$. Der Anteil an TOC in der FKF weist einen entgegengesetzten Zusammenhang auf. Je höher der Anteil an Partikeln $< 63 \mu\text{m}$ im Sediment, desto niedriger ist der TOC-Gehalt in der Feinkornfraktion. Dieser Zusammenhang sollte jedoch durch weitere Untersuchungen abgesichert werden.

Die mittels FKF gewonnenen Ergebnisse über die Schadstoffverteilung in der AWZ, ergeben dabei dasselbe Gesamtbild wie die TOC-normierten Ergebnisse. Höhere Belastungen im küstennahen Bereich und geringere Belastungen an küstenferneren Stationen, sowie eine Zunahme der Konzentrationen im Elbe-Urstromtal von Süden nach Norden.

Während die TOC-normierten Werte den Konzentrationsverhältnissen der nicht normierten Substanzen entsprechen, da alle Substanzen an einer Probenahmestelle durch den gleichen Wert (TOC-Gehalt) geteilt werden, können sich die Konzentrationsverhältnisse bei Messung der FKF jedoch verschieben. An der Station URST6 ist Hexachlorbenzol ohne Normierung der am höchsten konzentrierte CKW, in der FKF liegen hingegen sieben andere CKW in höheren Konzentrationen vor.

Weisen geographisch nah gelegene Stationen aufgrund unterschiedlicher Sedimenteigenschaften eine unterschiedlich starke Belastung auf, hilft die Normierung durch die Sedimentsiebung die Konzentrationen besser vergleichen zu können. Die gemessenen Konzentrationen an der Station L1 und SSL am Sylter Sandloch werden beispielsweise durch die FKF-Normierung stärker angeglichen, als durch die TOC-Normierung.

Die Normierung durch Messungen von Schadstoffen in der FKF bietet den Vorteil, dass Aussagen über Substanzen getroffen werden können, die in geringeren Konzentrationen vorkommen. Im Gesamtsediment konnte γ -Hexachlorcyclohexan an einer von 16 Stationen nachgewiesen werden, was eine Aussage über eine Verteilung dieser Substanz in der AWZ unmöglich macht. In der FKF ist γ -Hexachlorcyclohexan hingegen an 13 Stationen oberhalb der analytischen Nachweisgrenze bestimmt worden.

Die Normierungsmethode der Sedimentsiebung bedarf derzeit einem höheren zeitlichen Aufwand im Gegensatz zur die TOC-Normierung. Dies liegt daran, dass insbesondere bei Sedimenten mit einem großen Anteil grobkörniger Partikel, genügend Sediment auf die Siebe gegeben werden muss, um eine ausreichende Menge FKF für die anschließende Analytik zu erhalten. Um Verstopfungen der Siebe zu vermeiden ist es ratsam, die Probe in mehreren Schritten aufzugeben. Der Prozess ist daher nicht voll automatisiert. Hinzu kommt, dass die Geräte (Siebe, Zentrifuge inkl. Einsatz etc.) nach jeder Siebung gründlich mit Lösungsmittel gespült werden müssen, wohingegen die TOC-Bestimmung für alle Proben in einem Set durchgeführt wird. Der Zeitaufwand zur Gewinnung der FKF ist in etwa drei Mal so hoch, wie der der Bestimmung des TOC-Gehaltes.

Diese Bachelorarbeit hat sowohl Stärken, als auch Schwächen der FKF als Normierungstool offengelegt. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Normierung mittels FKF eine sehr vielversprechende Methode ist. Das Routine-Normierungsverfahren – die TOC-Normierung – wird sie derzeit jedoch nicht ersetzen können. Um die Methode hinsichtlich eines Routineeinsatzes zu optimieren, sollte die Automatisierung des Siebprozesses weiter verbessert werden. Eine einfache Maßnahme dazu wäre es, den Aufbau hinsichtlich eines höheren Gefälles zwischen Siebturm und Durchflusszentrifuge zu verändern. Die $< 63 \mu\text{m}$ -Partikel könnten auf diese Weise leichter mit dem Strom in die Zentrifuge transportiert werden und Ansammlungen oder Verstopfungen im Verbindungsschlauch würden verhindert werden. Außerdem wäre es sinnvoll, die Schadstoffkonzentrationen im Gesamtsediment und in der Feinkornfraktion sowie den TOC-Gehalt an ein und derselben Probe zu untersuchen. Dies würde zum Beispiel aussagekräftigere Angaben über die Hochrechnungen von FKF-Konzentration auf Gesamtsediment-Konzentration ermöglichen. Die Ergebnisse der Arbeit zeigen jedoch auch, dass die Schadstoffkonzentrationen durch die FKF-Normierung genauso gut und an einigen Stationen sogar besser angeglichen werden und es daher sinnvoll ist mehr Daten zu sammeln und weiter an der FKF als Normierungstool für organische Schadstoffe zu forschen.

6 Literaturverzeichnis

- Ballschmitter, K. & Zell, M., 1980. *Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCB) by Glass Capillary Gas Chromatography - Composition of Technical Aroclor- and Clophen-PCB Mixtures*: Fresenius (Springer-Verlag).
- BMU, V.i.S.d.P. Imhoff, H., 2012. *Anfangsbewertung der deutschen Nordsee nach Artikel 8 Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie*, Bonn: Bundesministerium für Umwelt, Natur und Reaktorsicherheit (BMU).
- Bouchonnet, S., 2013. *Introduction to GC-MS coupling*. London, New York: CRC-Press.
- Brockmeyer, B. & Theobald, N., 2016. *20 Jahre Monitoring organischer Schadstoffe in Sedimenten der Deutschen Bucht - Zustand und zeitliche Entwicklung*, Rostock und Hamburg: Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie.
- Calmano, W., 2001. *Untersuchung und Bewertung von Sedimenten*. Berlin; Heidelberg; New York; Barcelona; Hongkong; London; Mailand; Paris; Singapur; Tokio: Springer Verlag.
- Camman, K., 2001. *Instrumentelle Analytische Chemie*. Heidelberg und Berlin: Spektrum Akademischer Verlag GmbH.
- Dieckmann, J. et al., 2010. *Praxishandbuch Schadstoffe: Erkennen, Bewerten, Sanieren*. Norderstedt: Books on Demand GmbH.
- Ebinghaus, R., Temme, C. & Xie, Z., 2014. *Warnsignal Klima: Die Polarregionen. Wissenschaftliche Auswertung*.
- Eiceman, G. A. et al., 2004. *Gas Chromatography*: Anal. Chem.
- Fent, K., 2013. *Ökotoxikologie*, Stuttgart: Georg Thieme Verlag KG.
- Förstner, U. & Müller, G., 1974. *Schwermetallanreicherungen in datierten Sedimentkernen aus dem Bodensee und aus dem Tegernsee*. Heidelberg: Springer-Verlag.
- Gross, J. H., 2011. *Massenspektrometrie*, Heidelberg: Springer Spektrum.
- Hilberg, S., 2015. *Umweltgeologie - Eine Einführung in Grundlagen und Praxis*, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
- Hofmann-Hoepfel, J. & Schumacher, J., 2001. *Bodenschutzrecht - Praxis*: Springer Experten System.

- Ho, K. T. & Burgess, R. M., 2009. *Marine Sediment Toxicity Identification Evaluations (TIEs): History, Principles, Methods, and Future Research*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
- Hu, D., Martinez, A. & Hornbuckle, K. C., 2008. *Discovery of non-aro-chlor PCB (3,3'-Dichlorobiphenyl) in Chicago Air*, Iowa: Environmental Science & Technology.
- Jurado, E. et al., 2004. *Atmospheric Dry Deposition of Persistent Organic Pollutants to the Atlantic and Inferences for the Global Oceans*: Environmental Science & Technology.
- Kersten, M. & Smedes, F., 2002. *Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal trend monitoring*, Mainz, Deutschland and Haren, Netherlands: Royal Society of Chemistry.
- Kimbrough, R. & Jensen, A., 1989. *Halogenated Biphenyls, Terphenyls, Naphtalenes, Dibenzodioxins and related Products*. Amsterdam, New York, Oxford: Elsevier.
- Klöpffer, W., 2012. *Verhalten und Abbau von Umweltchemikalien, 2. Auflage*. Weinheim: WILEY-VCH.
- Maggi, C. et al., 2012. *Sediment and biota in trend monitoring of contaminants in transitional waters*, Rom: Elsevier Ltd..
- National Library of Medicine, o. J.. *toxnet*. [Online] Available at: <https://toxnet.nlm.nih.gov/> [Zugriff am 13 Juli 2017].
- Opel, O., Palm, W.-U., Steffen, D. & Ruck, W. K., 2010. *Inside-sediment partitioning of PAH, PCB and organochlorine compounds and inferences on sampling and normalization*: Elsevier.
- Otte, J. C. et al., 2013. *Contribution of Priority PAHs and POPs to Ah ReceptorMediated*, s.l.: Plos One.
- Pohlert, T., 2012. *Partikuläre Stoffströme in Flusseinzugsgebieten*, Koblenz: Bundesamt für Gewässerkunde.
- Rantitsch, G., Müller, N. & Ebner, F., 2004. *Geochemical and Mineralogical Investigations of Pannonian Sediments in the Clay Pit Mataschen (Styrian Basin, Austria)*: Joannea Geologie und Paläontologie.
- Reineck, H.-E. & Singh, I. B., 1980. *Depositional Sedimentary Environments*, Berlin, Heidelberg, New York: Spinger-Verlag.

- Schwarzenbach, R., Gschwend, P. & Imboden, D., 2003. *Environmental Organic Chemistry*, Canada: John Wiley & Sons.
- Schwedt, G., 2008. *Analytische Chemie*, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. GKaA.
- Shiu, W. Y. & Mackay, D., 1986. *A Critical Review of Aqueous Solubilities, Vapor Pressures, Henry's Law Constants, and Octanol-Water Partition Coefficients of the Polychlorinated Biphenyls*, U.S.: veröffentlicht von American Institute of Physics im Journal of Physical and Chemical Reference Data.
- Smedes, F. et al., 2000. *Interlaboratory Study On Sieving And Normalization Of Geographically Different Sediments*, FRS Marine Laboratory, Aberdeen: Quality Assurance of Sampling and Sample Handling (QUASH).
- Streit, B., 1991. *Lexikon Ökotoxikologie*, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH.
- Szava-Kovats, R. C., 2008. *Grain-size normalization as a tool to assess contamination in marine sediments: Is the 63 μm fraction fine enough?*, Tartu, Estland: Elsevier.

Anhang

Tab. A. 1: Umweltqualitätsnormen (UQN), die vom italienischen Parlament (Gesetzesdekret 219/2010) für Schadstoffe in Sedimente von Küstengebieten, Lagunen und Küstenteichen verabschiedet wurde.

Parameter	UQN / ng/g*
Benz(a)pyren	30
Benz(b)fluoranthen	40
Benz(ghi)perylene	55
Anthracen	45
Fluoranthen	110
Naphthalin	35
α -Hexachlorcyclohexan	0,2
β -Hexachlorcyclohexan	0,2
γ -Hexachlorcyclohexan	0,2
Dichlordiphenyltrichlorethan	1,0
Dichlordiphenyldichlorethan	0,8
Dichlordiphenyltrichlorethen	1,8
Hexachlorbenzol	0,4
Polychlorierte Biphenyle	8,0

*Aufgrund der komplexen Matrix ist eine Toleranz von 20% gegeben

Tab. A. 2: Komponenten des internen Standards und die zugehörigen Analyten

Name der Komponente	Zugehörige(r) Analyt(en)
Naphtalin-D8	ACY, NAPH, NAPH-M1, NAPH-M2
Acenaphthen-D10	ACE, ACY, FL, NAPH-M1, NAPH-M2, NAPH-DM26, NAPH-DM-SUM, NAPH-TM235, NAPH-TM-SUM
Anthracen-D10	ANT
Fluoranthen-D10	FLU, PYR, PHEN-M3, PHEN-M-SUM, PHEN-DM36, PHEN-DM-SUM, PHEN-TM128, PHEN-TM-SUM
Benz-e-Pyren-D12	BAP, BEP, BBF, BBFS, BJB, BKF
Benz(ghi)perylene-D12	BGHIP, I123P
ϵ -Hexachlorcyclohexan	α -HCH, β -HCH, γ -HCH
Tetrachlornaphthalin	CB31, CB101, CB105

Tab. A. 3: Gemessene Konzentrationen im Referenzmaterial IAEA-408 und Vertrauensbereiche

Schadstoff	gemessene Konz. in [ng/g]	Vertrauensbereich in [ng/g]
Acenaphten	1,64	-
Acenaphtylen	3,82	
Anthracen	10,29	8,00-13,00
Benz(a)anthracen	35,87	35,00-60,00
Benz(a)pyren	28,26	-
Benz(b)fluoranthen	71,26	32,00-69,00
Benz(ghi)perylen	49,70	20,00-52,00
PCB 101	1,13	0,81-1,70
PCB 118	1,21	0,90-1,60
PCB 138	1,25	1,10-2,10
PCB 153	1,74	0,98-2,10
PCB 180	1,07	0,85-1,20
PCB 28	0,39	0,35-0,98
PCB 52	0,52	0,38-0,93
Chrysen+Triphenylen	46,99	-
Dibenz-ah-Anthracen	12,43	
p,p'-DDD	0,99	0,56-1,70
p,p'-DDE	1,37	0,88-2,00
p,p'-DDT	0,69	0,48-0,98
Fluoren	4,77	-
Fluoranthen	84,87	53,00-93,00
Hexachlorbenzol	0,38	0,30-0,57
α -HCH	n.d.	0,210-1,50
β -HCH	n.d.	-
γ -HCH	0,49	-
Indeno(1,2,3-cd)pyren	47,84	
Naphthalin	28,67	16,00-47,00
Naphthalin-2,6-Dimethyl	6,03	-
NAPH-DM-SUM	31,06	-

Schadstoff	gemessene Konz. in [ng/g]	Vertrauensbereich in [ng/g]
Naphthalin-1-Methyl	4,13	-
Naphthalin-2-Methyl	10,23	-
Naphthalin 2,3,5 Trimethyl	2,08	-
NAPH-TM-SUM	36,75	-
Phenanthren	32,73	21,00-43,00
Phenanthren-3,6-Dimethyl	3,27	-
PHEN-DM-SUM	65,40	-
Phenanthren-3-Methyl	8,16	-
PHEN-M-SUM	39,88	-
Phenanthren-1,2,8-Trimethyl	4,88	-
PHEN-TM-SUM	42,85	-
Pyren	65,01	57,00-93,00
Transnonachlor	0,04	-

Informationen zu den nachfolgenden Tabellen: Der Probencode und weitere Erklärungen zur Probe sind durch einen Unterstrich getrennt.
 Abkürzungen: NG Nachweisgrenze; BG Bestimmungsgrenze; n.d. not detected; TM Trockenmasse S Siebung (bei mehrmaliger Siebung einer Probe);
 A Aufbereitung (bei mehrmaliger Aufbereitung einer Probe)

Tab. A. 4: PAK-Konzentrationen im Feinkornanteil (< 63 µm) aus Sedimenten der Deutschen Bucht in [ng/g TM] (1)

	ACE	ACY	ANT	BAA	BAP	BBF	BGHIP	CHRTR	DBAHA	FL	FLU	I123P	NAPH	PHEN	PYR
NG	0,21	0,17	0,12	0,31	0,35	0,31	0,05	0,08	0,29	0,18	0,11	0,33	0,26	0,10	0,21
BG	0,56	0,45	0,33	0,79	0,91	0,80	0,15	0,20	0,75	0,47	0,30	0,86	0,50	0,28	0,55
BL4	1,177	0,799	5,997	13,719	7,553	60,245	46,188	32,231	8,860	7,854	47,102	37,234	22,818	34,947	34,821
EIDER	1,175	0,745	7,710	25,531	20,388	58,312	32,927	35,942	8,219	7,605	52,772	34,071	18,493	29,421	41,542
ES1	2,785	1,814	8,689	20,986	24,458	60,387	34,295	31,606	7,916	9,792	53,293	40,204	29,881	35,343	39,942
HESE1	2,304	2,995	9,935	24,146	25,643	70,779	42,339	31,798	11,122	9,646	55,544	48,324	27,932	35,163	42,01
HPAE3_S3	3,307	2,037	14,988	32,123	25,908	76,842	46,576	45,062	12,066	11,962	71,900	48,021	32,86	49,136	55,302
HPAE3_S11	3,938	5,207	16,469	42,337	39,795	88,027	46,944	55,842	11,605	14,027	101,678	50,957	34,652	68,500	81,150
KS11	7,64	6,245	31,262	68,408	71,336	197,191	119,222	95,8	28,436	32,239	184,242	134,901	84,182	87,527	138,351
KS11_A2	8,376	5,92	32,309	74,699	75,005	209,987	123,906	106,214	29,959	35,037	187,292	139,523	92,052	90,493	140,071
KS8	2,494	1,479	15,205	42,084	39,103	97,75	55,986	55,295	12,941	14,460	92,740	63,145	36,166	52,547	67,909
L1	3,567	3,361	13,424	29,785	32,659	92,821	57,095	44,507	14,171	14,205	71,100	66,293	46,046	52,905	51,786
SSL	4,953	3,595	17,336	40,619	38,912	118,098	72,827	64,031	17,289	20,476	104,422	77,501	59,192	65,168	78,352

	ACE	ACY	ANT	BAA	BAP	BBF	BGHIP	CHRTR	DBAHA	FL	FLU	I123P	NAPH	PHEN	PYR
NG	0,21	0,17	0,12	0,31	0,35	0,31	0,05	0,08	0,29	0,18	0,11	0,33	0,26	0,10	0,21
BG	0,56	0,45	0,33	0,79	0,91	0,80	0,15	0,20	0,75	0,47	0,30	0,86	0,50	0,28	0,55
SSL_S2	4,982	2,910	16,234	40,187	37,705	113,32	69,531	63,501	16,255	18,395	98,449	72,610	56,280	63,209	71,825
SWWBA	2,112	1,826	7,602	36,699	38,930	121,703	79,884	48,816	16,472	11,401	70,565	74,263	41,55	60,964	59,463
UE15	1,933	2,264	7,305	25,313	27,617	77,341	51,466	33,449	11,598	7,334	53,323	52,184	30,707	45,586	47,142
UE67_S3	1,283	1,011	5,763	28,095	28,146	136,794	106,545	44,206	20,223	8,902	63,423	97,625	23,468	44,840	44,742
UE67_S4	1,312	1,023	6,056	27,406	18,976	132,444	108,247	47,488	20,188	8,907	62,806	88,330	24,110	43,659	44,334
UE67_S5_A2	1,389	2,041	6,165	29,408	25,275	136,971	100,423	43,747	19,074	8,224	61,208	103,753	22,195	41,385	45,569
UE70	<0,56	0,593	1,096	7,266	2,398	78,670	75,047	24,143	8,486	3,025	29,769	63,717	13,052	23,387	25,786
URST6	0,656	0,553	5,341	31,287	35,953	123,847	88,391	43,241	16,414	7,777	59,875	91,270	26,286	43,759	46,031
URST6_S2	1,377	1,608	5,739	28,883	34,739	119,408	80,94	38,290	16,084	8,578	61,538	85,945	28,870	41,063	47,558
WB1	0,933	0,763	5,308	26,618	26,952	73,766	49,038	34,635	9,627	6,965	49,881	47,882	27,432	36,986	44,459
WB1_A2	1,011	0,670	6,243	29,023	30,151	78,756	51,692	37,244	10,185	6,787	53,497	52,266	28,509	36,812	46,832
WB1_S2	1,555	2,257	5,963	21,871	25,429	67,977	42,728	26,824	8,750	6,262	44,826	44,523	26,611	37,051	39,609
WB5	2,692	4,260	9,810	39,925	50,022	134,39	91,108	49,967	21,979	11,760	76,088	95,129	48,030	64,757	67,802

Tab. A. 5: PAK-Konzentrationen im Feinkornanteil (< 63 µm) aus Sedimenten der Deutschen Bucht in [ng/g TM] (2)

	NAPH-M1	NAPH-M2	NAPH-DM26	NAPH-DM-SUM	NAPH-TM235	NAPH-TM-SUM	PHEN-M3	PHEN-M-SUM	PHEN-DM36	PHEN-DM-SUM	PHEN-TM128	PHEN-TM-SUM
NG	0,10	0,17	0,07	0,04	0,45	0,29	0,09	0,07	0,25	0,45	0,29	0,09
BG	0,28	0,44	0,19	0,10	1,18	0,77	0,24	0,19	0,64	1,18	0,76	0,24
BL4	12,963	15,986	19,678	47,556	2,571	29,867	6,427	32,780	1,471	33,216	2,011	20,186
EIDER	2,907	9,828	9,362	29,985	2,367	25,992	4,977	26,611	1,180	27,990	1,736	18,654
ES1	8,435	18,687	19,53	53,026	3,011	38,067	7,339	35,394	1,636	36,939	1,981	23,836
HESE1	8,713	16,832	17,054	49,138	3,145	39,197	7,282	36,511	1,549	32,888	2,331	24,147
HPAE3_S3_A1	10,128	19,336	21,967	59,201	3,381	45,784	9,016	46,112	1,995	44,202	3,225	32,389
HPAE3_S1_A1	11,049	22,188	21,442	59,605	3,284	43,650	10,848	51,484	2,212	46,746	2,970	32,019
KS11	16,417	38,081	19,862	83,402	6,140	74,090	16,429	77,513	3,681	79,842	5,524	53,242
KS11_A2	18,882	43,399	10,956	91,801	6,271	79,657	16,988	80,739	3,921	84,476	5,955	53,263
KS8	10,925	18,492	42,347	74,736	3,711	44,412	9,017	46,09	1,944	43,625	2,363	25,259
L1	13,391	30,908	124,895	176,041	4,516	62,990	11,900	59,213	2,552	58,753	3,403	36,012
SSL	16,051	32,213	126,506	184,898	6,237	83,081	14,371	70,175	3,535	71,451	4,598	44,543
SSL_S2	16,008	35,303	130,681	188,052	5,691	74,575	13,670	67,406	3,179	67,609	4,263	42,205
SWWBA	60,223	62,998	29,868	163,594	12,542	128,222	15,462	93,297	3,82	81,829	7,201	45,212
UE15	28,136	40,854	25,135	116,378	8,613	93,888	11,360	65,696	2,754	58,251	5,212	38,453
UE67_S3	19,696	24,408	30,362	93,366	6,881	74,704	10,316	58,524	2,589	54,194	5,670	36,75
UE67_S4	20,083	25,922	35,146	99,122	7,046	76,055	10,832	60,36	2,859	54,896	5,806	37,058
UE67_S5_A2	21,443	28,278	35,105	99,210	5,930	67,552	10,013	56,006	2,625	50,276	5,508	35,351

	NAPH-M1	NAPH-M2	NAPH-DM26	NAPH-TM235	PHEN-M3	PHEN-DM36	PHEN-TM128	NAPH-DM-SUM	NAPH-TM-SUM	PHEN-M-SUM	PHEN-DM-SUM	PHEN-TM-SUM
NG	0,10	0,17	0,07	0,04	0,45	0,29	0,09	0,07	0,25	0,45	0,29	0,09
BG	0,28	0,44	0,19	0,10	1,18	0,77	0,24	0,19	0,64	1,18	0,76	0,24
UE70	2,124	1,945	5,544	24,577	1,736	15,019	3,788	22,934	1,283	35,357	2,599	29,602
URST6	25,591	34,503	27,745	106,393	7,899	78,818	9,376	57,14	2,547	54,504	5,000	33,578
URST6_S2	27,295	35,968	30,096	116,088	8,791	91,577	10,4	61,771	2,799	57,767	5,884	41,280
WB1	30,937	31,037	15,516	90,650	8,107	79,223	7,864	49,614	2,099	46,695	4,248	31,033
WB1_A2	25,492	34,487	17,592	96,519	8,223	79,203	8,328	52,053	2,180	47,741	4,370	31,659
WB1_S2	24,953	34,312	20,055	96,036	7,643	78,827	8,953	53,265	2,370	47,661	4,595	34,460
WB5	42,403	58,978	28,066	170,555	13,800	144,914	17,008	99,964	4,485	91,016	8,468	59,380

Tab. A. 6: CKW-Konzentrationen im Feinkornanteil (< 63 µm) aus Sedimenten der Deutschen Bucht in [ng/g TM]

	HCB	α-HCH	β-HCH	γ-HCH	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 138	PCB 153	PCB 180	p,p'-DDE	p,p'-DDD	p,p'-DDT	TRNONA
NG	0,002	0,01	0,005	0,004	0,004	0,001	0,005	0,003	0,002	0,006	0,005	0,007	0,002	0,008	0,006
BG	0,006	0,02	0,01	0,01	0,01	0,002	0,01	0,007	0,005	0,01	0,01	0,01	0,005	0,01	0,01
BL4	0,223	n.d.	n.d.	0,047	0,236	0,123	0,291	0,332	0,488	0,635	0,212	0,313	0,211	0,118	n.d.
EIDER	0,212	n.d.	n.d.	n.d.	0,150	0,100	0,228	0,223	0,312	0,524	0,203	0,426	0,149	0,028	n.d.
ES1	0,170	0,047	n.d.	0,047	0,361	0,217	0,505	0,449	0,627	0,882	0,194	0,099	0,323	0,056	0,020

	HCB	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 138	PCB 153	PCB 180	p,p'-DDE	p,p'-DDD	p,p'-DDT	TRNO	NA
NG	0,002	0,01	0,005	0,004	0,004	0,001	0,005	0,003	0,002	0,006	0,005	0,007	0,002	0,008	0,006	
BG	0,006	0,02	0,01	0,01	0,01	0,002	0,01	0,007	0,005	0,01	0,01	0,01	0,005	0,01	0,01	
HESE1	0,260	n.d.	0,047	0,045	0,225	0,150	0,265	0,245	0,38	0,624	0,240	0,411	0,292	0,059	n.d.	
HPAE3_S3_A1	0,892	0,220	0,301	0,093	0,298	0,263	0,473	0,409	0,648	0,837	0,364	1,511	0,545	0,165	n.d.	
HPAE3_S1_A1	0,982	0,139	0,225	0,085	0,290	0,238	0,481	0,34	0,679	0,995	0,456	1,704	0,711	0,114	<0,01	
KS11	0,360	0,053	0,082	0,067	0,157	0,423	0,754	0,404	0,574	1,377	0,519	2,049	1,204	0,213	<0,01	
KS11_A2	0,392	0,122	0,093	0,077	0,132	0,441	0,713	0,395	0,594	1,502	0,543	2,102	1,014	0,183	0,015	
KS8	0,330	n.d.	n.d.	0,033	0,300	0,172	0,364	0,395	0,498	0,782	0,309	0,699	0,291	0,069	n.d.	
L1	0,415	0,055	0,063	0,105	0,344	0,15	0,383	0,396	0,596	0,806	0,228	0,407	0,337	0,103	0,016	
SSL	0,543	0,080	0,076	0,056	0,648	0,268	0,506	0,502	0,728	1,048	0,348	0,707	0,507	0,090	n.d.	
SSL_S2	0,510	0,069	0,060	0,070	0,489	0,269	0,543	0,615	0,788	1,135	0,435	0,657	0,539	0,108	0,02	
SWWBA	0,066	n.d.	n.d.	n.d.	0,108	0,069	0,145	0,149	0,179	0,187	0,058	0,244	0,174	0,026	n.d.	
UE15	n.d.	n.d.	n.d.	0,049	0,104	0,068	0,105	0,129	0,146	0,156	0,038	0,167	0,146	0,055	0,013	
UE67_S3	0,099	n.d.	n.d.	0,072	0,107	0,092	0,132	0,14	0,163	0,201	0,035	0,16	0,34	0,025	<0,01	
UE67_S4	0,098	0,032	n.d.	0,05	0,094	0,071	0,14	0,15	0,166	0,185	0,032	0,120	0,376	n.d.	0,016	
UE67_S5_A2	0,094	n.d.	n.d.	0,043	0,078	0,072	0,125	0,133	0,151	0,185	0,036	0,118	0,452	n.d.	0,010	
UE70	0,113	n.d.	n.d.	0,195	n.d.	n.d.	0,434	0,22	0,467	0,621	0,126	0,091	0,332	0,157	0,041	
URST6	0,068	n.d.	n.d.	n.d.	0,070	0,048	0,089	0,096	0,117	0,129	0,029	0,126	0,19	0,028	n.d.	
URST6_S2	0,091	n.d.	n.d.	0,046	0,097	0,061	0,113	0,112	0,155	0,165	0,037	0,149	0,212	n.d.	<0,01	
WB1	0,046	n.d.	n.d.	n.d.	0,083	0,049	0,095	0,102	0,121	0,130	0,037	0,149	0,111	0,013	n.d.	
WB1_A2	0,046	n.d.	n.d.	n.d.	0,078	0,043	0,078	0,095	0,099	0,138	0,031	0,121	0,096	0,031	n.d.	
WB1_S2	0,056	n.d.	n.d.	n.d.	0,096	0,061	0,084	0,114	0,121	0,163	0,036	0,145	0,189	n.d.	0,014	
WB5	0,090	n.d.	n.d.	0,033	0,126	0,078	0,141	0,152	0,196	0,236	0,078	0,283	0,271	0,044	n.d.	

Tab. A. 7: PAK-Konzentrationen in Sedimenten der Deutschen Bucht in [ng/g TM] (1)

Diese Daten wurden vom BSH zur Verfügung gestellt.

	ACE	ACY	ANT	BAA	BAP	BBF	BGHIP	CHRTR	DBAHA	FL	FLU	I123P	NAPH	PHEN	PYR
BG	0,56	0,45	0,33	0,79	0,91	0,80	0,15	0,20	0,75	0,47	0,30	0,86	0,50	0,28	0,55
BL4	n.d.	n.d.	1,44	1,12	1,07	4,08	2,56	1,68	n.d.	n.d.	3,26	2,83	1,00	1,96	2,35
EIDE	n.d.	n.d.	1,43	2,65	n.d.	11,04	7,07	5,22	2,16	1,52	9,76	12,72	4,32	5,36	7,19
ES1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,50	0,41	n.d.	n.d.	0,66	n.d.	0,56	0,58	n.d.
HES	1,67	1,08	7,03	15,48	12,29	44,11	28,08	21,87	6,63	6,35	37,47	31,19	18,21	20,16	29,26
HPA	1,64	1,53	7,88	14,11	5,86	27,88	17,07	19,94	4,55	5,52	40,41	20,74	12,89	22,66	33,02
KS1	1,79	0,58	7,64	15,10	9,48	48,01	28,34	22,69	6,84	6,61	43,74	32,51	17,51	22,78	32,60
KS8	0,79	n.d.	2,86	6,76	4,67	21,17	11,94	11,15	3,02	3,06	20,04	12,17	8,40	12,75	15,41
L1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,19	1,01	0,56	n.d.	0,49	0,84	1,10	0,64	0,54	0,59
SSL	n.d.	n.d.	2,00	3,21	1,09	14,80	9,39	7,27	2,18	2,05	12,35	12,39	7,63	7,64	8,41
SW	n.d.	n.d.	0,44	1,58	n.d.	8,36	6,14	3,00	1,11	0,62	4,97	5,94	3,09	4,07	4,06
UE1	n.d.	n.d.	1,50	4,06	1,46	15,29	10,50	6,99	2,00	1,42	11,63	9,99	6,15	10,15	10,72
UE6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,81	3,83	1,40	n.d.	n.d.	2,07	3,72	0,63	1,42	1,48
UE7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,78	0,24	n.d.	n.d.	0,33	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
URS	n.d.	n.d.	1,02	3,19	1,38	20,63	15,39	6,56	2,87	1,39	10,04	16,66	6,22	7,74	7,51
WB	0,71	0,58	3,20	10,70	9,45	29,14	17,99	13,98	3,79	2,77	23,94	17,10	9,41	16,55	20,41
WB	1,54	0,85	4,53	18,41	19,72	53,81	36,36	23,49	7,52	5,44	37,84	34,37	21,21	30,45	34,43

Tab. A. 8: PAK-Konzentrationen in Sedimenten der Deutschen Bucht in [ng/g TM] (2)

Diese Daten wurden vom BSH zur Verfügung gestellt.

	NAPH-M1	NAPH-M2	NAPH-DM26	NAPH-DM-SUM	NAPH-TM235	NAPH-TM-SUM	PHEN-M3	PHEN-M-SUM	PHEN-DM36	PHEN-DM-SUM	PHEN-TM128	PHEN-TM-SUM
BG	0,28	0,44	0,19	0,19	0,10	0,64	1,18	1,18	0,77	0,76	0,24	0,24
BL4	0,40	0,81	0,67	2,36	0,16	1,98	n.d.	2,18	n.d.	2,16	n.d.	1,47
EIDER	1,91	3,66	1,67	7,02	0,45	4,75	n.d.	4,04	n.d.	3,63	0,28	2,58
ES1	n.d.	n.d.	n.d.	0,48	0,10	1,06	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,42
HESE1	5,87	10,41	8,80	30,42	2,22	25,73	4,71	23,08	1,19	23,99	1,85	13,42
HPAE3	3,09	6,32	3,23	14,90	1,01	16,32	3,35	16,84	0,78	16,45	1,46	10,96
KS11	5,82	10,63	4,40	24,50	2,03	23,65	4,90	22,96	0,98	19,81	1,53	13,52
KS8	1,54	5,58	3,58	12,62	1,01	13,47	2,49	11,84	n.d.	11,62	0,86	8,25
L1	n.d.	n.d.	0,27	0,64	0,10	0,98	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,39
SSL	2,62	4,86	2,57	10,39	0,66	8,03	1,30	6,36	n.d.	6,01	0,37	3,92
SWWBA	3,18	4,37	1,37	11,04	0,91	9,47	n.d.	5,49	n.d.	4,59	0,46	3,23
UE15	5,73	8,03	3,21	22,77	2,08	20,72	2,39	13,74	n.d.	11,27	1,14	7,14
UE67	0,38	0,76	0,76	2,59	0,22	2,55	n.d.	1,93	n.d.	1,75	n.d.	1,35
UE70	n.d.	n.d.	n.d.	0,33	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
URST6	4,82	6,49	2,60	17,57	1,43	15,81	1,61	9,66	n.d.	7,69	0,80	5,48
WB1	7,84	11,25	4,30	34,33	3,54	34,20	4,47	25,75	1,14	22,51	2,17	12,35
WB5	16,78	24,28	9,42	73,36	6,63	63,39	8,32	48,32	2,16	43,74	3,90	20,71

Tab. A. 9: CKW-Konzentrationen in Sedimenten der Deutschen Bucht in [ng/g TM]

Diese Daten wurden vom BSH zur Verfügung gestellt.

	HCB	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB138	PCB153	PCB180	p,p'-DDD	p,p'-DDE	p,p'-DDT	TRNONA
BG	0,006	0,020	0,010	0,010	0,010	0,002	0,010	0,007	0,005	0,010	0,010	0,010	0,005	0,010	0,010
BL4	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,05	0,14	0,08	0,19	0,22	0,15	0,02	0,02	n.d.	n.d.
EIDER	0,05	n.d.	n.d.	n.d.	0,04	0,03	0,06	0,05	0,10	0,13	0,06	0,09	0,05	n.d.	n.d.
ES1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	0,01	0,01	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
HESE1	0,15	0,03	0,03	n.d.	0,14	0,08	0,19	0,19	0,30	0,39	0,15	0,33	0,14	0,03	n.d.
HPAE3	0,65	0,11	0,21	0,05	0,11	0,13	0,30	0,14	0,35	0,47	0,24	2,72	0,49	0,91	n.d.
KS11	0,14	0,06	n.d.	n.d.	0,16	0,12	0,24	0,23	0,37	0,48	0,19	0,43	0,19	0,03	n.d.
KS8	0,10	n.d.	n.d.	n.d.	0,10	0,07	0,11	0,11	0,16	0,23	0,09	0,20	0,10	0,01	n.d.
L1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	n.d.
SSL	0,06	n.d.	n.d.	n.d.	0,04	0,03	0,07	0,07	0,11	0,15	0,05	0,09	0,04	0,01	n.d.
SWWB	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	0,01	0,01	0,01	n.d.	0,02	0,02	n.d.	n.d.
UE15	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	0,05	0,06	0,07	0,04	0,04	n.d.	0,02	0,02	n.d.	n.d.
UE67	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	0,01	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	n.d.
UE70	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
URST6	0,04	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	n.d.	0,03	0,03	n.d.	n.d.
WB1	0,12	n.d.	n.d.	n.d.	0,04	0,02	0,04	0,05	0,05	0,05	0,01	0,07	0,05	n.d.	n.d.
WB5	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	0,05	0,03	0,06	0,07	0,08	0,08	0,02	0,15	0,10	0,01	n.d.

Tab. A. 10: TOC-Gehalt in Sedimenten der Deutschen Bucht in [mg/g TM]

Probencode	TOC Gesamtsediment	TOC Feinkornfraktion
BL4	1,42	17,64
EIDER	3,44	9,64
ES1	1,28	37,74
HESE1	7,52	10,51
HPAE3	5,04	10,15
KS11	5,94	9,37
KS8	4,13	15,07
L1	1,46	28,03
SSL	4,99	30,14
SWWBA	1,03	10,79
UE15	2,39	9,52
UE67	1,58	22,72
UE70	1,03	38,91
URST6	3,59	12,70
WB1	3,86	8,10
WB5	5,26	10,00

Tab. A. 11: PAK-Konzentrationen in Sedimenten der Deutschen Bucht, normiert auf ihren TOC-Gehalt in [$\mu\text{g/g TOC}$] (1)

	ACE	ACY	ANT	BAA	BAP	BBF	BGHIP	CHRTR	DBAHA	FL	FLU	I123P	NAPH	PHEN	PYR
BL4	n.d.	n.d.	1,014	0,785	0,753	2,865	1,803	1,180	n.d.	n.d.	2,289	1,987	0,706	1,377	1,649
EIDER	n.d.	n.d.	0,415	0,769	n.d.	3,204	2,052	1,516	0,628	0,442	2,835	3,693	1,255	1,557	2,088
ES1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,392	0,316	n.d.	n.d.	0,518	n.d.	0,434	0,452	n.d.
HESE1	0,222	0,144	0,935	2,058	1,635	5,866	3,734	2,908	0,881	0,845	4,983	4,147	2,422	2,681	3,891
HPAE3	0,325	0,302	1,562	2,798	1,161	5,527	3,385	3,952	0,902	1,093	8,011	4,112	2,555	4,492	6,546
KS11	0,301	0,098	1,286	2,541	1,595	8,080	4,769	3,819	1,151	1,112	7,361	5,471	2,947	3,835	5,487
KS8	0,191	n.d.	0,692	1,638	1,130	5,129	2,891	2,701	0,732	0,741	4,853	2,949	2,034	3,089	3,732
L1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,819	0,691	0,384	n.d.	0,334	0,577	0,755	0,439	0,367	0,405
SSL	n.d.	n.d.	0,400	0,644	0,219	2,968	1,883	1,458	0,438	0,412	2,476	2,485	1,529	1,532	1,687
SWWBA	n.d.	n.d.	0,429	1,527	n.d.	8,085	5,938	2,898	1,070	0,600	4,807	5,746	2,986	3,936	3,929
UE15	n.d.	n.d.	0,628	1,699	0,609	6,397	4,396	2,924	0,837	0,594	4,867	4,180	2,573	4,249	4,485
UE67	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,053	2,427	0,887	n.d.	n.d.	1,310	2,358	0,400	0,900	0,936
UE70	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,762	0,229	n.d.	n.d.	0,319	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
URST6	n.d.	n.d.	0,283	0,890	0,383	5,752	4,291	1,829	0,800	0,389	2,799	4,644	1,735	2,159	2,093
WB1	0,184	0,149	0,829	2,771	2,448	7,548	4,660	3,622	0,981	0,717	6,201	4,428	2,438	4,286	5,286
WB5	0,292	0,161	0,860	3,499	3,748	10,224	6,909	4,462	1,429	1,034	7,190	6,531	4,029	5,786	6,542

Tab. A. 12: PAK-Konzentrationen in Sedimenten der Deutschen Bucht normiert auf ihren TOC-Gehalt in [$\mu\text{g/g TOC}$] (2)

	NAPH-M1	NAPH-M2	NAPH-DM26	NAPH-TM235	PHEN-M3	PHEN-DM36	PHEN-TM128	NAPH-DM-SUM	NAPH-TM-SUM	PHEN-M-SUM	PHEN-DM-SUM	PHEN-TM-SUM
BL4	0,284	0,571	0,472	1,661	0,115	1,389	n.d.	1,535	n.d.	1,519	n.d.	1,036
EIDER	0,556	1,063	0,485	2,038	0,131	1,379	n.d.	1,171	n.d.	1,054	0,080	0,748
ES1	n.d.	n.d.	n.d.	0,372	0,078	0,825	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,328
HESE1	0,781	1,384	1,170	4,046	0,295	3,422	0,627	3,070	0,158	3,190	0,245	1,784
HPAE3	0,612	1,252	0,640	2,954	0,201	3,235	0,663	3,337	0,155	3,261	0,290	2,172
KS11	0,980	1,790	0,741	4,124	0,342	3,981	0,824	3,864	0,165	3,334	0,258	2,276
KS8	0,373	1,350	0,866	3,057	0,244	3,262	0,603	2,869	n.d.	2,814	0,208	1,999
L1	n.d.	n.d.	0,183	0,440	0,071	0,670	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,268
SSL	0,525	0,974	0,516	2,084	0,133	1,609	0,260	1,276	n.d.	1,206	0,075	0,786
SWWBA	3,070	4,222	1,321	10,669	0,882	9,152	n.d.	5,307	n.d.	4,433	0,441	3,126
UE15	2,396	3,362	1,342	9,531	0,872	8,672	0,998	5,750	n.d.	4,717	0,479	2,988
UE67	0,241	0,480	0,483	1,640	0,142	1,615	n.d.	1,222	n.d.	1,112	n.d.	0,853
UE70	n.d.	n.d.	n.d.	0,318	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
URST6	1,344	1,810	0,726	4,899	0,398	4,409	0,448	2,693	n.d.	2,145	0,222	1,527
WB1	2,030	2,914	1,114	8,892	0,917	8,859	1,158	6,670	0,294	5,830	0,563	3,199
WB5	3,187	4,613	1,790	13,940	1,261	12,044	1,582	9,181	0,411	8,311	0,740	3,935

Tab. A. 13: CKW-Konzentrationen in Sedimenten der Deutschen Bucht normiert auf ihren TOC-Gehalt in [$\mu\text{g/g TOC}$]

	HCB	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 138	PCB 153	PCB 180	p,p'-DDE	p,p'-DDD	p,p'-DDT	TRNONA
BL4	0,008	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,038	0,097	0,058	0,135	0,156	0,108	0,012	0,012	n.d.	n.d.
EIDER	0,013	n.d.	n.d.	n.d.	0,011	0,008	0,018	0,016	0,029	0,037	0,016	0,014	0,014	n.d.	n.d.
ES1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,005	n.d.	0,006	0,008	0,010	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
HESE1	0,020	0,004	0,005	n.d.	0,018	0,011	0,025	0,025	0,040	0,052	0,020	0,018	0,018	0,004	n.d.
HPAE3	0,130	0,021	0,042	0,010	0,023	0,026	0,060	0,027	0,069	0,093	0,048	0,096	0,096	0,180	n.d.
KS11	0,024	0,010	n.d.	n.d.	0,027	0,020	0,041	0,039	0,063	0,080	0,032	0,032	0,032	0,005	n.d.
KS8	0,023	n.d.	n.d.	n.d.	0,025	0,017	0,028	0,025	0,038	0,055	0,022	0,023	0,023	0,003	n.d.
L1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,004	0,010	0,008	0,010	0,014	n.d.	0,006	0,006	n.d.	n.d.
SSL	0,013	n.d.	n.d.	n.d.	0,007	0,006	0,013	0,015	0,021	0,029	0,010	0,008	0,008	0,003	n.d.
SWWBA	0,007	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,006	n.d.	0,009	0,013	0,010	n.d.	0,015	0,015	n.d.	n.d.
UE15	0,005	n.d.	n.d.	n.d.	0,009	0,020	0,026	0,028	0,018	0,017	n.d.	0,010	0,010	n.d.	n.d.
UE67	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,004	n.d.	0,004	0,004	n.d.	n.d.	0,005	0,005	n.d.	n.d.
UE70	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,002	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
URST6	0,010	n.d.	n.d.	n.d.	0,004	0,003	0,004	0,006	0,006	0,006	n.d.	0,009	0,009	n.d.	n.d.
WB1	0,032	n.d.	n.d.	n.d.	0,009	0,005	0,011	0,012	0,014	0,013	0,004	0,014	0,014	n.d.	n.d.
WB5	0,006	n.d.	n.d.	n.d.	0,010	0,006	0,011	0,014	0,015	0,015	0,004	0,020	0,020	0,003	n.d.

Danksagungen

Diese Bachelorarbeit entstand im Sachgebiet „Organische Schadstoffe“ (M34) des Referates „Chemie des Meeres“ (M3) des Bundesamtes für Seeschifffahrt und Hydrographie.

An erster Stelle möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. habil. Witt für die Übernahme der Gutachtertätigkeit und die Herstellung des Kontaktes zum Sachgebiet M34 bedanken. Ohne Sie wäre es vermutlich weder zu meinem Praxissemester am BSH, noch zu dieser Arbeit gekommen.

Ein herzliches Dankeschön geht auch an Frau Dr. Brockmeyer, für die Bereitstellung dieses spannenden Themas, die Bereitschaft als Zweitgutachterin zu fungieren und die hilfreichen Korrekturvorschläge und Anmerkungen.

Ein ganz, ganz dickes DANKE geht an M. Sc. Anna Lau für die Betreuung des Praxissemesters und der Bachelorarbeit. Das Arbeiten mit dir hat von Tag 1 bis heute einfach nur Spaß gemacht. Du standst meinem gefährlichen Halbwissen mit deiner grenzenlosen analytischen Weisheit immer beiseite – und das ist keine Übertreibung! Egal ob während oder nach der Arbeitszeit, du warst immer sehr geduldig mit mir und hast mir die Dinge auch gerne dreimal erklärt. Ich habe sowohl im Labor, als auch beim Schreiben dieser Arbeit vieles von dir lernen können. Dafür bin ich sehr dankbar. Ich hätte mir keine bessere Betreuerin wünschen können.

Dankeschön M34ler für die schöne Zeit bei euch, ich habe sie sehr genossen! Ihr seid ein Haufen voller unglaublich schlauer, lustiger und liebenswerter Menschen. Es war wirklich ein Glück für mich, an euch geraten zu sein. Von Anfang an habe ich mich bei euch wohlfühlt. Ich hoffe ich habe das Vergnügen und treffe den einen oder anderen – oder auch alle – einmal wieder. An dieser Stelle möchte ich mich auch nochmal bei zwei besonderen M34lern bedanken, Helmut Dora und Jessica Störmann, die mir mit ihrer Erfahrung oft und gerne weitergeholfen haben.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich, beim BSH für die Bereitstellung der Proben und die Möglichkeit selbst an einer neuntägigen Monitoringfahrt teilnehmen zu können – ein Erlebnis, dass ich sicherlich nie vergessen werden.

Ein ganz liebes Dankeschön auch an meine Familie und Freunde, die mich während der Prüfungsphasen nur selten zu Gesicht bekommen haben, aber wenn es dann doch der Fall war, immer unterstützende Worte parat hatten.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei Jessica Soukup bedanken, für die menschliche und moralische Unterstützung, Motivationsspenden und das an der Stange halten in schwierigen Studienzeiten.