



Friedrich-Schiller-Universität Jena



Diplomarbeit zum Thema

**Erprobung, Optimierung und Validierung eines  
Analyseverfahrens für polychlorierte Biphenyle (PCB)  
und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)  
in marinen Sedimenten der Ostsee**

eingereicht von  
Lars-Eric Heimbürger

geb. am 01.01.1979  
in Erfurt

an der  
**Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena,  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie,  
Lehrbereich Umweltanalytik**

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Jürgen W. Einax

2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Detlef E. Schulz-Bull

## **Widmung**

Este trabajo es dedicado a Victor, uno de mis amigos mejores, quién ha partido este mundo demasiado temprano.

## **Danksagung**

Vielen Dank für die herzliche Aufnahme, Unterstützung und die Betreuung im Rahmen meiner Diplomarbeit an alle Mitarbeiter des IOW und dem Lehrbereich Umweltanalytik der Friedrich-Schiller-Universität Jena, insbesondere:

Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Jürgen W. Einax für die freundliche Übernahme des externen Themas sowie seinem Interesse am Fortgang meiner Arbeit und für die zahlreichen Ratschläge.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Detlef E. Schulz-Bull danke ich für die Überlassung des interessanten und aktuellen Themas und die gute, kontinuierliche Betreuung meiner Arbeit.

Astrid Lertz, Ines Hand und Dirk Wodarg danke ich für die hervorragende Betreuung im Labor des IOW und für ihre Hilfe bei der Auswertung der Ergebnisse.

Dr. Nicole Auer und Dr. Joanna Waniek möchte ich für ihre ständige Ansprechbarkeit und Unterstützung während der letzten Monate danken.

Rainer Kay und Gehard Lehnert danke ich für die reibungslose und interessante Zusammenarbeit beim Umbau der Gefriertrocknungsanlage.

Des Weiteren gilt mein Dank Herrn Dr. Jörg Kraft für seine hervorragende Betreuung, Herrn Dr. Thomas Leipe für die Unterstützung bei der Auswertung der Sedimentkernprofile, sowie Silvia Klein für die Möglichkeit der TOC- und Quecksilber-Messung.

Dank zudem an Dr. Gesine Witt, Dr. Bert Manzke, Dr. Jacek Beldowski, Dr. Manfred Reichenbacher, Dr. Ralf Prien, Dr. Joachim Kuss, Erika Trost, Irina Goldschmidt und Karine Roy.

Auch Martin Menge, Swen Körsten, Dörthe Borck, Matthias Pohl und Dominik Rösner gilt an dieser Stelle mein Dank.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mich während meines gesamten Studiums unterstützte.

Et pour ne pas oublier ma petite amie Stephanie Marocco qui m'a donné l'énergie et la volonté dans mes études ces dernières années.

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung.....	1
2	Theoretischer Hintergrund .....	4
2.1	Eigenschaften der PCB und PAK.....	5
2.2	Entstehung und Quellen .....	8
2.3	Eintrag und Verbleib der PAK und CKW.....	9
2.4	Abbau .....	10
2.5	Gefährdungspotenzial.....	11
2.6	Methodenvergleich.....	13
2.7	Gesamter organisch gebundene Kohlenstoff-TOC .....	18
3	Material und Methoden .....	19
3.1	Untersuchungsgebiet .....	19
3.2	Probennahme .....	21
3.3	Aufarbeitung der Sedimente.....	22
3.4	GC-MS .....	25
3.5	Bestimmung des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs .....	28
3.6	Quecksilber-Bestimmung .....	29
4	Ergebnisse und Diskussion.....	30
4.1	Qualitätssicherung .....	30
4.2	Ergebnisse der PCB- und PAK-Gehalte der Oberflächensedimente .....	37
4.3	Diskussion der PCB- und PAK-Gehalte der Oberflächensedimente .....	43
4.4	Ergebnisse der PCB- und PAK-Gehalte des Sedimentkerns .....	44
4.5	Diskussion der PCB- und PAK-Gehalte des Sedimentkerns .....	48
5	Zusammenfassung .....	52
6	Literaturverzeichnis.....	56
7	Anhang .....	A
7.1	Liste der verwendeten Chemikalien .....	A
7.2	Liste der verwendeten Geräte.....	A
7.3	Tabellenverzeichnis.....	B
7.4	Abbildungsverzeichnis .....	B
7.5	Tabellen.....	C

## Abkürzungsverzeichnis:

AAS	-	Atomabsorptionsspektrometrie
$A_{\text{ex}}$	-	Peakfläche des externen Standards
$A_{\text{int}}$	-	Peakfläche des internen Standards
$A_{\text{INT}}$	-	Peakfläche des internen Standards in der Probe
$A_{\text{Pr}}$	-	Peakfläche der Probe
Ace	-	Acenaphthen
Acy	-	Acenaphtylen
$\text{Al}_2\text{O}_3$	-	Aluminiumoxid
Ant	-	Anthracen
ASE	-	Accelerated Solvent Extraction
BaA	-	Benzo(a)anthracen
BaP	-	Benzo(a)pyren
BbF	-	Benzo(b)fluoranthen
BF	-	Berechnungsfaktor
BkF	-	Benzo(k)fluoranthen
BMP	-	Baltic Monitoring Programme
BP	-	Benzo(g,h,i)perylen
BSH	-	Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie Hamburg
Chr	-	Chrysen
CKW	-	chlorierte Kohlenwasserstoffe
DBA	-	Dibenzo(a,h)anthracen
p,p'-DDT	-	1,1,1-Trichlor-2,2-bis-(4-chlorophenyl)ethan
ECD	-	Elektroneneinfangdetektor
EI	-	Elektronenstoßionisation
FID	-	Flammenionisationsdetektor
Fl	-	Fluoren
Fluo	-	Fluoranthen
GC	-	Gaschromatograph
GKSS	-	Gesellschaft für Kernenergieverwertung in Schiffbau und Schifffahrt
GmbH	-	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
HCB	-	Hexachlorbenzol
HCH	-	Hexachlorcyclohexan
HELCOM	-	Helsinki-Kommission

HPLC	-	Hochleistungsflüssigchromatographie
Inc.	-	amtlich als Aktiengesellschaft eingetragen (Incorporated)
Ind	-	Indeno(1,2,3-c,d)pyren
INTEX	-	Mischung aus internem und externem Standard
IOW	-	Institut für Ostseeforschung Warnemünde
LB	-	Lübecker Bucht (Oberflächensediment)
Ltd.	-	entspricht GmbH (limited company)
K4	-	Station nordwestlich Hiddensee (Oberflächensediment)
K7	-	Station westliches Arkonabecken (Oberflächensediment)
K8	-	Station östliches Arkonabecken (Oberflächensediment)
K <sub>OW</sub>	-	Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und n-Octanol
M2	-	Station Mecklemburger Bucht (Oberflächensediment)
MB28	-	Station in der Bottenwiek (Sedimentkern)
M <sub>ex</sub>	-	absolute Menge des externen Standards
M <sub>int</sub>	-	absolute Menge des internen Standards
M <sub>INT</sub>	-	Menge des internen Standards in der Probe
m <sub>Pr</sub>	-	Einwaage der Probe
MS	-	Massenspektrometer
MUC	-	Multicorer
MW	-	Mittelwert
N	-	Höhe des Rauschens (noise)
n.b.	-	nicht berechnet
n.n.	-	nicht nachgewiesen
Naph	-	Naphthalen
NCI	-	Negative chemische Ionisation
NDIR	-	Nichtdispersive Infrarotspektroskopie
PAK	-	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	-	Polychlorierte Biphenyle
Phen	-	Phenanthren
POP	-	persistente organische Schadstoffe (persistent organic pollutants)
PSU	-	practical salinity unit
PTFE	-	Polytetrafluorethylen
PTV	-	programmed-temperature vaporizer
PVC	-	Polyvinylchlorid

Pyr	-	Pyren
R	-	Kohlenstoffhaltige Substanz
®	-	amtlich registrierte Marke (registered)
SFE	-	Supercritical Fluid Extraction
SIM	-	Selected ion monitoring
S	-	Signalhöhe/Peakhöhe der Substanz in der Probe
SiO <sub>2</sub>	-	Siliziumoxid
SPM	-	Suspendiertes partikuläres Material
TC	-	gesamter gebundene Kohlenstoff (total carbon)
TCDD	-	2,3,7,8-Tetrachloro-dibenzo-p-dioxin
TIC	-	gesamter anorganisch gebundene Kohlenstoff (total inorganic carbon)
™	-	unregistrierte Marke (trademark)
TOC	-	gesamter organisch gebundene Kohlenstoff (total organic carbon)
TS	-	Trockensubstanz
UNEP	-	United Nations Environment Programme
US-EPA	-	Umweltbehörde der USA
w	-	Gehalt
w <sub>BG</sub>	-	Bestimmungsgrenze
w <sub>ist</sub>	-	gemessener Gehalt
w <sub>NWG</sub>	-	Nachweisgrenze
w <sub>soll</sub>	-	richtiger Gehalt
WFR	-	Wiederfindungsrate
WHO	-	Weltgesundheitsorganisation
∑	-	Summe



## 1 Einleitung und Zielsetzung

Als Vertreter für die organischen Schadstoffe wurden im Rahmen dieser Arbeit die polychlorierten Biphenyle (PCB) und die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) untersucht. PCB und PAK sind in der marinen Umwelt weit verbreitet. Sie verfügen über ein großes toxisches Potenzial, kombiniert mit einer hohen Persistenz, weisen zudem kanzerogene und mutagene Eigenschaften auf. Sie stellen infolgedessen eine erhebliche Gefahr für Ökosysteme dar [1, 2]. In der Wissenschaft, vor allem im Bereich der Umweltforschung, haben diese Schadstoffe daher in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Es ist von großer Wichtigkeit, Eintrag, Verteilung und Verbleib dieser Substanzen in der marinen Umwelt zu untersuchen.

Die PCB zählen zu den problematischsten Schadstoffen ausschließlich anthropogenen Ursprungs, die sich in der Biosphäre nur sehr langsam umwandeln bzw. abgebaut werden [3]. Dagegen werden bei den PAK die niedermolekularen bi- und trizyklischen Verbindungen teilweise durch bakterielle, photolytische und biologische Prozesse abgebaut, während die höhermolekularen PAK sich gegenüber diesen Einwirkungen weitestgehend resistent zeigen [4].

PCB und PAK sind aufgrund ihrer ökotoxischen Relevanz (Akkumulation über Nahrungsketten in höhere Organismen) Bestandteil des Baltic Monitoring Programme (BMP) und der Baltic Marine Environment Protection Commission [5]. Polychlorierte Biphenyle wurden seit den frühen 30-er Jahren des 20. Jh. industriell erzeugt und fanden als technische Gemische Anwendung in geschlossenen Systemen z.B. als Kühlmittel, Dielektrika, Hydraulikflüssigkeit sowie in offenen Systemen z.B. in Farben, Kunststoffen oder Schmiermitteln [3]. Der Einsatz der PCB ist nach Produktionsverboten (z.B. USA 1977, BRD 1983) aufgrund von bekannt gewordenen Umweltrisiken nach einem Produktionsmaximum Anfang der 70-er Jahre von 50000 t/a rückläufig. Bedingt durch die Persistenz der PCB und wegen des weiträumigen Transportes über die Atmosphäre bleiben die Risiken dieser Stoffklasse jedoch bestehen. Die Überwachung dieser Verbindungsklasse ist deshalb dringend notwendig.

Die untersuchten PAK (bestehend aus zwei bis sechs kondensierten aromatischen Ringen) werden, basierend auf ihren Eigenschaften und ihren Molmassen, in zwei Klassen von PAK unterteilt, und zwar in die 2- und 3- Ringaromaten (Naphthalen bis Fluoren) und die 4- bis 6- Ringaromaten (Pyren bis Indeno-[1,2,3-c,d]pyren). Mit steigendem Molekulargewicht nimmt die Wasserlöslichkeit der PAK ab. Sie treten wegen ihrer Hydrophobie ( $\log K_{ow} = 3-8$ ) im Meerwasser überwiegend an suspendiertem partikulären Material (SPM) gebunden auf. Man

unterscheidet außerdem pyrogene und petrogene PAK. Pyrogene PAK entstehen bei unvollständigen Verbrennungsprozessen vorwiegend unter Sauerstoffmangel und werden hauptsächlich über die atmosphärische Deposition (diffuse Quelle), durch die Einleitung industrieller sowie kommunaler Abwässer in die Meere (Punktquellen) und über kontaminiertes Flusswasser in marine Lebensräume eingetragen [2]. Petrogene PAK sind in Erdöl und dessen Produkten enthalten. Eine wesentliche lokale Quelle für petrogene PAK im Meerwasser stellen Tankerunfälle bzw. das Ablassen von Ballastwässern und die Tankreinigung auf See dar [6]. Natürliche Synthese-Prozesse, hervorgerufen durch z.B. Bakterien, Algen oder Schwämme, führen, verglichen mit der anthropogenen Produktion, nur in sehr geringem Umfang zu einer weiteren Schadstoffbelastung der Meere (Lipiatou and Saliot 1991). Der jährliche Eintrag in die marine Umwelt wird auf 230000 Tonnen geschätzt [7].

PCB und PAK werden dem Wasser zunächst dadurch entzogen, dass sie aufgrund ihrer lipophilen Eigenschaft im Meerwasser leicht an organisches oder anorganisches gelöstes partikuläres Material gebunden werden, auf den Meeresgrund hinabsinken und im Sediment angereichert werden. Dabei weisen die Schadstoffgehalte eine starke Abhängigkeit vom gesamten organisch gebundenen Kohlenstoff (TOC) der Sedimente auf; je höher der TOC-Gehalt der Sedimente ist, desto mehr PCB und PAK sind in ihm gebunden [8].

Die Ostsee ist durch ihren eingeschränkten Wasseraustausch und die starke Schichtung des Wassers in besonderem Maß sensitiv gegenüber anthropogenen Einflüssen und gehört daher zu den gefährdeten marinen Ökosystemen [9]. Witt und Trost konnten bereits 1999 eine starke PAK-Kontamination der Ostsee belegen [10, 11]. Ein in der inneren Mecklenburger Bucht liegendes Verklappungsgebiet ist sehr stark mit PCB und PAK belastet [12, 13]. Hier wurden in den 50-er und 60-er Jahren vermutlich Schlacken und Schlämme aus nahen Metallhütten verklappt.

Ziel dieser Diplomarbeit war die Erprobung, Optimierung und Validierung eines veränderten Analysenverfahrens für PCB und PAK in marinen Sedimenten der Ostsee. Es wurde eine Gefriertrocknungsanlage anstelle einer Zentrifuge zur Entfernung des die Extraktion störenden Porenwassers eingesetzt. Die in der Erprobungsphase festgestellten Kontaminationen mussten beseitigt werden. Nach der, durch den Umbau der Gefriertrocknungsanlage erfolgten, Optimierung des Analysenverfahrens wurde dessen Validierung bezüglich der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sowie der Wiederungsraten und der Richtigkeit vorgenommen.

Um den Einsatz des verbesserten Analysenverfahrens in der Routineanalytik des IOW vorzubereiten und zu erproben, sollte es zunächst mit dem bisherigen verglichen werden und danach für eine neue Probe eingesetzt werden. Zum Vergleich wurden fünf Oberflächensedimente, für die schon die ,mit dem bisherigen Analysenverfahren ermittelten, Ergebnisse vorlagen, ausgewählt. Das Institut für Ostseeforschung Warnemünde (IOW) führt jährliche Beprobungen der Oberflächensedimente des Pelagials<sup>1</sup> der Ostsee durch, um diese im Rahmen der Verwaltungsvereinbarung mit dem Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie (BSH) Hamburg auf PCB und PAK zu untersuchen und Trends zu Belastungen aufzuzeigen.

Als Anwendung des verbesserten Analysenverfahrens auf eine neue Probe, wurde erstmals ein Sedimentkern aus dem nördlichsten Becken der Ostsee, der Bottenwiek, von dem IOW untersucht. Sedimentkernuntersuchungen des IOW zur PCB- und PAK-Belastung der Beckengebiete der Ostsee wurden bisher u. a. im Gottlandtief und in der Mecklenburger Bucht [14] durchgeführt.

---

<sup>1</sup> festlandsferner Freiwasserbereich, d.h. das offene Meer

## 2 Theoretischer Hintergrund

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten organischen Schadstoffe gliedern sich in die Gruppe der chlorierten Kohlenwasserstoffe (CKW) und die der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK).

Der Begriff CKW schließt alle organischen Verbindungen ein, die ein oder mehrere Chloratome enthalten. CKW finden u.a. Verwendung als Ausgangsprodukte für Kunststoffe (z.B. Vinylchlorid zur Herstellung von PVC) und als synthetische Lösemittel (z.B. Trichlorethan, Trichlorethylen, Dichlormethan). Außerdem wurden sie in großen Mengen als Schädlingsbekämpfungsmittel, wie z.B. Chlordan (1,2,4,5,6,7,8,8-Octachlor-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methano-indan), Lindan (Hexachlorcyclohexane) und p,p'-DDT (1,1,1-Trichlor-2,2-bis-(4-chlorophenyl)ethan) eingesetzt.

Als Vertreter der CKW werden am IOW die polychlorierten Biphenyle (PCB), p,p'-DDT und dessen Metaboliten, sowie Hexachlorbenzol (HCB) und die Hexachlorcyclohexane (HCH) analysiert [15]. Untersuchungen zeigten, dass sich p,p'-DDT und dessen Metaboliten, HCB und HCH bevorzugt in der Wassersäule und weniger im Sediment befinden [16], so dass diese in der folgenden Arbeit nicht berücksichtigt wurden. Da die Gefriertrocknungsanlage in Zukunft auch für Wasserfilterproben eingesetzt werden soll, musste sie auch für diese Analyten optimiert werden.

PAK und PCB sind als Schadstoffgruppen mit ubiquitärer Verbreitung und hoher Akkumulationstendenz bekannt. Aufgrund ihres kanzerogenen, mutagenen und/oder teratogenen Potenzials ist die Überwachung ihrer Verteilung in der Umwelt zwingend erforderlich [15].

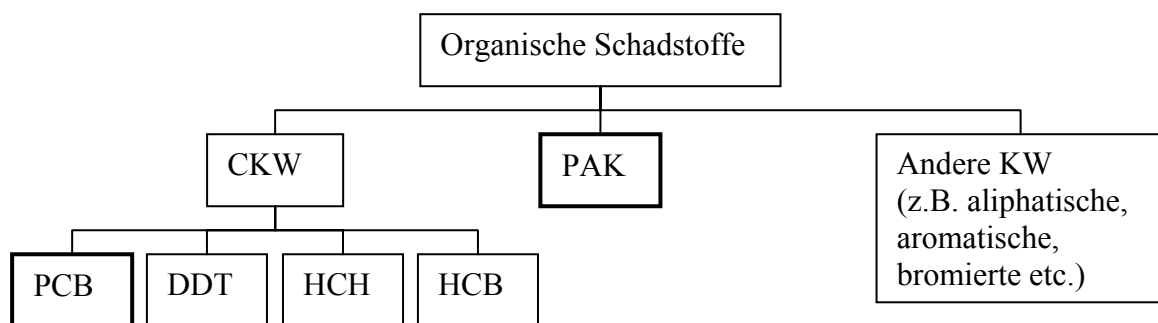


Abbildung 2-1: Übersicht Organische Schadstoffe

## 2.1 Eigenschaften der PCB und PAK

Die Stoffgruppe der polychlorierten Biphenyle (PCB) beschreibt die Derivate des Biphenyls, bei denen Chlor an eine oder mehrere der 10 möglichen Positionen gebunden ist. In Abhängigkeit von der Anzahl und der Position der Chloratome an beiden Phenylringen umfasst die Substanzklasse der polychlorierten Biphenyle 209 mögliche Einzelverbindungen [17, 18]. Von diesen wurden folgende acht repräsentative Kongenere untersucht (Abbildung 2-2):

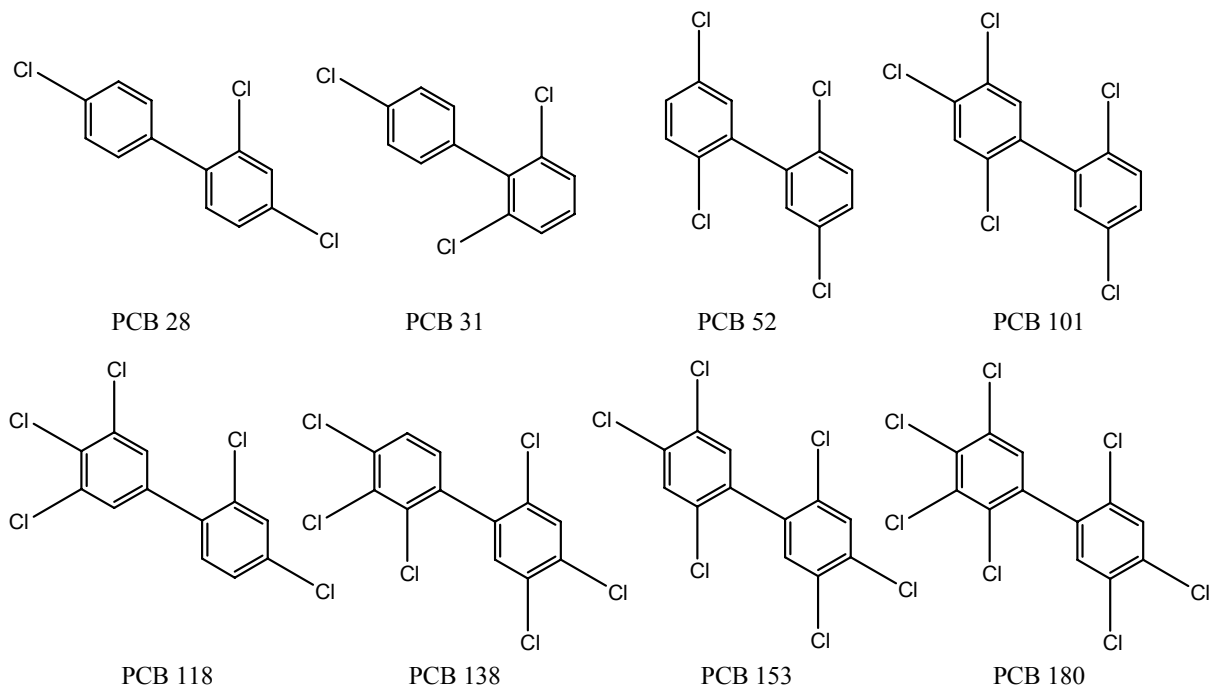
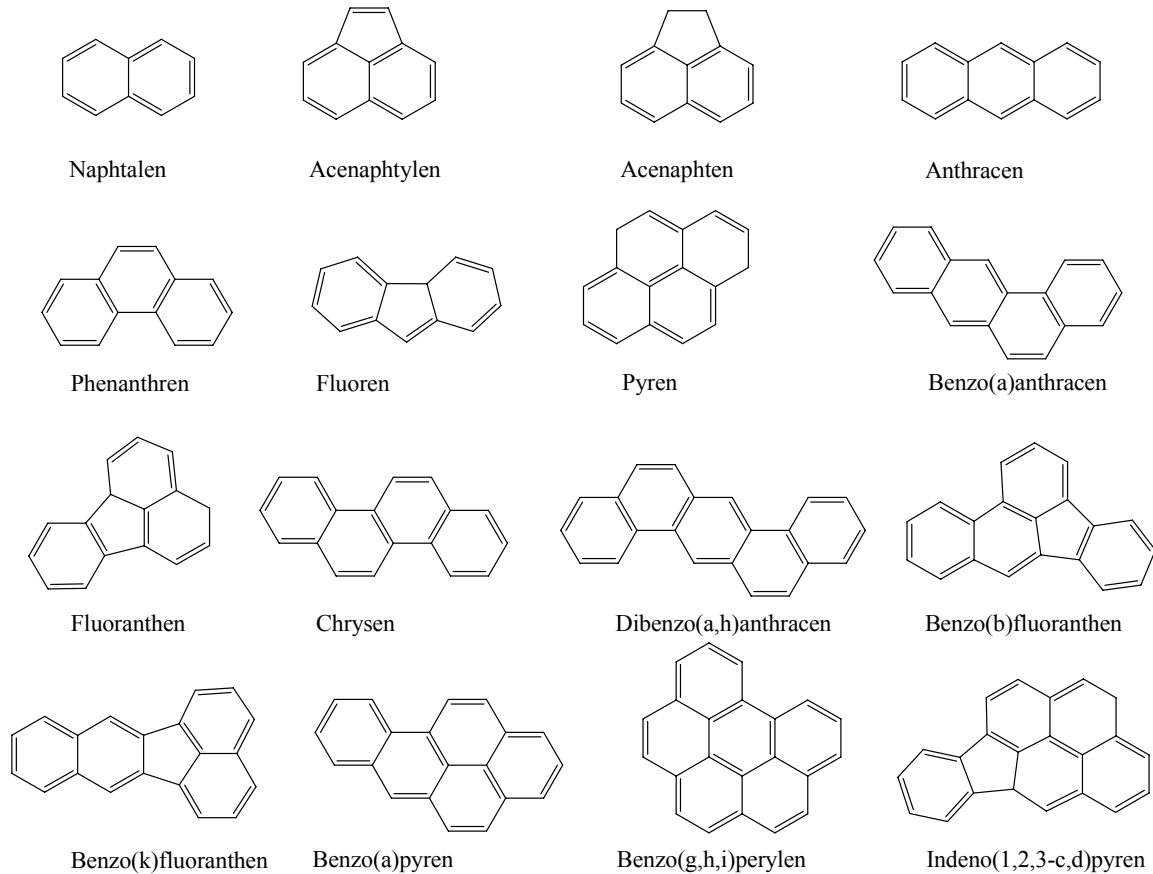


Abbildung 2-2: Strukturen der 8 repräsentativen Kongenere (ChemDRAW Ultra)

Diese acht PCB wurden als Leitsubstanzen gewählt, weil sie die Bandbreite der PCB mit ihren variierenden Eigenschaften (z.B. Siedepunkt, Löslichkeit, etc.) charakterisieren. Da sich die von der IUPAC vorgeschlagene Nomenklatur [19] als zu kompliziert erwies, hat sich die von Ballschmitter und Zell vorgeschlagene Variante durchgesetzt [20]. Dabei wird auf umständliche Positionsbezeichnungen verzichtet und stattdessen werden die verschiedenen PCB von 1-209 nummeriert. Polychlorierte Biphenyle sind schwer entflammbar, plastifizierend, elektrisch nicht leitend und werden biologisch und chemisch kaum abgebaut [21].

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe sind organische Schadstoffe, deren Grundgerüst aus mindestens 2 kondensierten, in einer Ebene liegenden Benzolringen besteht [1]. Ihre Substanzklasse umfasst weit über 100 Substanzen. Von der Umweltbehörde der USA

(US-EPA<sup>2</sup>) wurden 16 nicht substituierte PAK aufgrund ihres häufigen Vorkommens in der Umwelt, ihrer relativ einfachen Nachweisbarkeit und ihres Gefährdungspotentials als Leitsubstanzen für die Untersuchung dieser Schadstoffklasse ausgewählt (Abbildung 2-3).



**Abbildung 2-3: Strukturen der 16 EPA-PAK (ChemDRAW Ultra)**

PAK sind kristalline Verbindungen, deren Schmelzpunkte zwischen 80 und 438 °C liegen. Im Meerwasser ist ihre Löslichkeit aufgrund ihres molekularen Aufbaus sehr gering. Sie nimmt mit zunehmender Anzahl der Ringe bzw. mit steigendem Molekulargewicht ab (Tabelle 2-1). Die Lipophilie der PAK bzw. PCB führt zu deren bevorzugter Adsorption an partikuläres organisches Material. Als Maß der Lipophilie wird der Verteilungskoeffizient  $K_{ow}$  einer Substanz in einem Gemisch von n-Octanol und Wasser verwendet (Formel 2-1).

<sup>2</sup> Environmental Monitoring Systems Laboratory, Office Of Research And Development, U.S. Environmental Protection Agency

$$K_{OW} = \frac{c_{Oct}}{c_{H_2O}}$$

2-1

$c_{Oct}$  = Konzentration in n-Octanol in mol/L

$c_{H_2O}$  = Konzentration in Wasser in mol/L

Je höher der  $K_{ow}$ - bzw.  $-\log K_{ow}$ -Wert ist, desto höher ist auch die Fettlöslichkeit einer Substanz und um so schlechter löst sie sich in Wasser [22]. Diese Eigenschaft geht einher mit der Tendenz zur Akkumulation in Böden und Sedimenten und führt zur Anreicherung im Fettgewebe von Tieren [23]. In

Tabelle 2-1 sind die untersuchten PCB und PAK mit ausgewählten Eigenschaften zusammengefasst:

Tabelle 2-1: Liste der untersuchten PCB und PAK

	Substanz	Substanz (Abkürzung)	Molmasse in g/mol	Siedepunkt in °C	Löslichkeit in µg/L	$-\log K_{ow}$	
Zahl der Chloratome	3	2,4,4'-Trichlorbiphenyl	PCB 28	257	655	407	-
		2,4',6-Trichlorbiphenyl	PCB 31	257	656	-	5,79
	4	2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	PCB 52	292	697	121	-
	5	2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	PCB 101	326	740	4,2	6,5
		2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl	PCB 118	326	742	-	-
	6	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl	PCB 138	360	782	1,5	-
		2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	PCB 153	360	784	1,2	6,9
7	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	PCB 180	395	824	0,3	-	
Zahl der Zyklen	2	Naphthalen	Naph	128	218	31700	-
	3	Acenaphthen	Ace	152	265	16100	-
		Acenaphthylen	Acy	154	279	3930	-
		Fluoren	Fl	166	298	1980	-
		Phenanthren	Phen	178	340	1290	4,46
		Anthracen	Ant	178	342	73	4,55
		4	Fluoranthren	Fluo	202	375	260
	5	Pyren	Pyr	202	404	135	5,00
		Benzo(a)anthracen	BaA	228	435	14	5,74
		Chrysen	Chr	228	448	2	5,63
		Benzo(b)fluoranthren	BbF	252	-	1,2	5,78
	6	Benzo(k)fluoranthren	BkF	252	480	0,6	5,86
		Benzo(a)pyren	BaP	252	495	3,8	5,91
		Dibenzo(a,h)anthracen	DBA	278	524	62	-
Indeno(1,2,3-c,d)pyren		Ind	276	-	0,3	-	
	Benzo(g,h,i)perylen	BP	276	-	0,5	-	

PCB nach: [24, 25, 26], PAK nach: [27, 28]

## 2.2 Entstehung und Quellen

Polychlorierte Biphenyle sind ausschließlich anthropogenen Ursprungs [29]. Seit 1929 industriell hergestellt, fanden sie weltweit Anwendung vor allem in Wärmeüberträgern, Transformatoren und elektrischen Kondensatoren, in Hydraulikanlagen, sowie als Weichmacher in Anstrichstoffen, Dichtungsmassen und Kunststoffen. Sie sind in großen Mengen als technische Mischungen, wie z.B. Aroclor (USA), Chlophen (Deutschland), Chlorofen (Polen) und Sovol (UdSSR) produziert worden [15]. Sie bestehen aus komplexen Mischungen von vielen der 209 theoretisch möglichen Kongenere [17, 18]. Die weltweite Produktion erreichte ihren Höhepunkt in den 70-er Jahren mit 50000 t/a [30]. Obwohl die technische Produktion zum Ende dieses Jahrzehnts abnahm [31], sind immer noch große Mengen vor allem in älteren technischen Geräten in Verwendung. In den meisten Ländern wurde der Vertrieb von PCB in den 80-er Jahren verboten. Die Produktion wurde zumeist schon früher eingestellt. Viele Anwendungen sind jedoch sehr langlebig, weshalb die ordnungsgemäße Entsorgung auch in Zukunft von großer Bedeutung bleiben wird. So erfordert die Außerbetriebnahme PCB-haltiger Transformatoren und Leistungskondensatoren in der Regel den Ersatz durch andere, PCB-freie Geräte. PCB-haltige Baustoffe wie Beschichtungen und dauerelastische Fugendichtungen lassen sich meist nur im Zusammenhang mit einer größeren Gebäudesanierung oder einem Gebäudeabriss entfernen. PCB sind außerdem in nennenswerter Konzentration in Kabelisolierungen und Kleinkondensatoren, in den Motoren von Haushaltsgeräten und in Leuchtstofflampen zu finden. Werden sie beim Entsorgen dieser Geräte nicht vom übrigen Abfall getrennt, stellen sie eine bedeutende diffuse Quelle für PCB dar. In Müllverbrennungsanlagen, die bei nicht ausreichend hohen Temperaturen arbeiten, entstehen aus ihnen Dioxine und Furane [15].

PAK werden überwiegend bei thermischen Zersetzungsprozessen von organischem Material unter Sauerstoffmangel gebildet. Neben dem anthropogenen Eintrag gibt es auch verschiedene natürliche Quellen für diese Schadstoffe. Zu den Wichtigsten gehören Wald- und Steppenbrände, Gewitter, Vulkanausbrüche und Eruptionen aus Tiefseegräben. Außerdem ist bekannt, dass auch Mikroorganismen und Pflanzen zur Synthese von PAK fähig sind [32]. Mit dem Beginn der Industrialisierung im 20. Jahrhundert kam es aufgrund zunehmender Nutzung fossiler Energieträger zu einem verstärkten Eintrag anthropogener PAK, der den natürlichen Eintrag um Größenordnungen übertraf. Zu den Hauptemittenten zählen die Aluminium- und Stahlindustrie, Gaswerke und Kokereien, Raffinerien, Altölaufbereiter, Kraftfahrzeuge und Müllverbrennungen. Außerdem sind PAK in erheblichen Mengen in geräucherten Lebensmitteln, Grillprodukten und Tabakrauch zu finden. Die



Hauptimmissionen stellen PAK-belastete atmosphärische Stäube von Kraftwerken und Fahrzeugen dar [2]. Es wird zwischen pyrogen und petrogen erzeugten PAK unterschieden. Erstere entstehen bei unvollständigen Verbrennungsprozessen unter Sauerstoffmangel. Dabei werden bevorzugt die höhermolekularen 4- bis 6-Ring-Aromaten gebildet. Petrogene PAK sind vor allem Bestandteil von Erdöl und dessen Produkten. Den Hauptanteil stellen die Fraktionen der 2- und 3-Ring-Aromaten dar [1].

### **2.3 Eintrag und Verbleib der PAK und CKW**

Obwohl für Ozeane an sich der atmosphärische Eintrag überwiegt [33, 34, 35] erfolgt der größte Eintrag von PCB in die Küstenbereiche der Ostsee über Flüsse [36, 37, 38]. Für die PAK zeichnet sich ein ähnliches Bild ab, denn auch sie werden meist über atmosphärische Deposition in die Umwelt eingetragen [1]. PAK werden über die Atmosphäre entweder gasförmig oder an Partikel gebunden global transportiert. Doch auch für diese Substanzklasse dominiert der Flusseintrag (58,8 %), gefolgt von Einleitungen kommunaler und industrieller Abwässer (31,8 %) und Schiffsverkehr (8,8 %) die Ostsee [39]. Über viele Jahrzehnte wurden industrielle und häusliche Abwässer unbehandelt in die Flüsse und die Küstengewässer eingeleitet. Dabei war die Oder der am stärksten belastete Fluss Mitteleuropas [40]. Die Oderbucht stellt allerdings kein Anreicherungsgebiet dar. Stattdessen werden die Schadstoffe, an organisches Material gebunden, in Meeresgrundnähe in die großen Becken transportiert [41]. Untersuchungen des IOW zeigten die Oder als eine der Haupteintragsquellen für PAK in die Pommersche Bucht und das Arkonabecken [14]. Der weltweite Eintrag in die Weltmeere beträgt ca. 200000 t/a [42], wobei die Sedimente als wichtigste Senke fungieren. PAK werden im Meerwasser leicht an Schwebstoffe adsorbiert, die auf den Meeresgrund absinken und werden im Sediment angereichert [43]. Die Verteilung der PAK in Sedimenten schwankt weitgehend in Abhängigkeit von ihrer Struktur sowie ihrem Molekulargewicht. Aufgrund ihres lipophilen Charakters werden PAK im Sediment akkumuliert, wobei die höhermolekularen und lipophileren 4- bis 6-Ring-Aromaten wegen ihrer höheren Persistenz dominieren [1].

Durch ihre chemische und biologische Stabilität [21] sind PCB als ubiquitäre anthropogene Schadstoffe zu einem globalen Problem geworden. Sie besitzen das Potenzial, sich um mehrere Größenordnungen in der Nahrungskette anzureichern. Darüber hinaus werden sie über große Entfernungen durch die Luft transportiert, so dass sie sich auch in kälteren Regionen, in denen sie nie verwendet wurden, akkumulieren. Besonders hohe PCB-Gehalte sind im Fettgewebe arktischer Säuger wie Robben und Eisbären, aber auch in der Muttermilch

der Inuit-Frauen zu finden [15]. Infolge von Bioturbationsprozessen, menschlichen Aktivitäten (z.B. Schleppnetzfisherei), Bodenströmungen und Turbulenzen können auch sedimentgebundene Schadstoffe in die Wassersäule resuspendiert werden und sind folglich bioverfügbar für Organismen. Bei den PAK überwiegt die Tendenz zur Biokonzentration, der direkten Anreicherung von Stoffen aus dem Umweltmedium ohne Berücksichtigung der Aufnahme über die Nahrung.

Beim Menschen erfolgt die Exposition durch direktes Inhalieren belasteter Luft, die Aufnahme kontaminierter Nahrung sowie durch Hautkontakt mit kontaminiertem Material. Wegen ihrer Persistenz in der Umwelt, ihrer Bioakkumulation, ihres Potenzials für Ferntransport und ihrer schädlichen Wirkungen auf Umwelt und Gesundheit gehören die PCB zu den persistenten organischen Schadstoffen (POP). Sie sind damit Gegenstand des Stockholmer Übereinkommens über persistente organische Schadstoffe der UNEP<sup>3</sup> vom Mai 2001, das am 17. Mai 2004 in Kraft getreten ist.

### **2.4 Abbau**

Das Stockholmer Übereinkommen stellt in Artikel 6 die Forderung, dass POP-haltige, also auch PCB enthaltende Abfälle, „so entsorgt werden, dass die darin enthaltenen persistenten organischen Schadstoffe zerstört oder unumkehrbar umgewandelt werden, so dass sie nicht mehr die Eigenschaften persistenter organischer Schadstoffe aufweisen, oder auf andere Weise umweltgerecht entsorgt werden, wenn ihre Zerstörung oder unumkehrbare Umwandlung nicht die unter Umweltgesichtspunkten vorzuziehende Möglichkeit darstellt“ [44]. Die Europäische Union hatte schon 1996 nur vier Beseitigungsverfahren für PCB-haltige Abfälle zugelassen [45]. Während die biologische Behandlung bisher bei der Entsorgung PCB-haltiger Abfälle praktisch keine Rolle spielt, finden die Verbrennung und verschiedene physikalisch-chemische Verfahren, wie z.B. Hydrierungen, Umsetzungen mit alkalischen Substanzen, Reaktionen mit metallischem Natrium, Oxidationen an Oberflächen flüssiger Metalle oder Salze und Pyrolysen breite Anwendung. In Deutschland werden flüssige PCB-Abfälle in der Regel in Sonderabfallverbrennungsanlagen oder ausgewählten Zementwerken bei hohen Temperaturen verbrannt. Außerdem stehen Untertagedeponien zur Dauerlagerung fester PCB-haltiger Abfälle zur Verfügung. Obwohl Technologien zur Reinigung PCB-kontaminierter Metallteile von Transformatoren entwickelt wurden, werden diese Teile normalerweise in Untertagedeponien abgelagert [15].

---

<sup>3</sup> United Nations Environment Programme, chemicals, Persistent Organic Pollutants ([www.chem.unep.ch](http://www.chem.unep.ch))

PAK sind im Allgemeinen schwer biologisch abbaubar, dabei unterliegen die niedermolekularen PAK stärkeren Abbauprozessen als die 4- bis 6-Ring-PAK. Bakterien, Hefen und höhere Pilze sind dazu befähigt, PAK unter aeroben Bedingungen vollständig oder zumindest teilweise zu metabolisieren. Der Abbau höhermolekularer PAK ist aufgrund abnehmender Wasserlöslichkeit und geringerer Bioverfügbarkeit limitiert. Für Abbauprozesse im Meerwasser ist Sauerstoff nötig, daher sind PAK unter anoxischen Bedingungen, wie sie in marinen Sedimenten vorherrschen, persistent [1]. Als weitere typische Abbauprozesse sind die chemische Oxidation sowie die Photooxidation in der Atmosphäre zu nennen.

## 2.5 Gefährdungspotenzial

Die Auswertung zweier Massenvergiftungen mit PCB-verunreinigten Lebensmitteln („Yusho“, Japan 1968 und „Yu Cheng“, Taiwan 1979) führte erstmals zu gesicherten Erkenntnissen über Langzeitwirkungen von PCB auf Lebewesen. Neben chronischen toxischen Wirkungen (Chlorakne, Haarausfall und Hyperpigmentierungen) werden den PCB heute fetale Missbildungen sowie Feminisierungen männlicher Tiere mit der Folge geringerer Fertilität und abnehmender Populationen zugeschrieben. Eine unter toxikologischen Gesichtspunkten hervorzuhebende Kongenerengruppe sind die so genannten „dioxin-ähnlichen PCB“. In ihnen liegen die beiden Phenylringe aufgrund fehlender Chloratome in den ortho-Positionen in einer Ebene. Das planare PCB-Molekül verhält sich toxikologisch ähnlich dem 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (TCDD), das nach einem Unfall am 10. Juli 1976 in Norditalien als „Sevesodioxin“ traurige Berühmtheit erlangte. Deshalb hat die WHO den nicht-ortho-substituierten sowie einigen mono-ortho-substituierten PCB-Kongeneren Toxizitätsfaktoren relativ zum TCDD zugeordnet. In der „Strategie der Gemeinschaft für Dioxine, Furane und polychlorierte Biphenyle“ [46] ist deshalb festgelegt, dass diese PCB eine besondere Aufmerksamkeit erhalten.

PAK besitzen neben umweltgefährlichen Eigenschaften kanzerogene und mutagene Potenziale. Dabei weisen die niedermolekularen 2- und 3-Ring-PAK eine hohe akute Toxizität auf, wohingegen viele der höhermolekularen PAK ein hohes kanzerogenes und mutagenes Potential zeigen. Letztere stellen somit die für den Menschen gefährlichsten PAK dar. Lungenkrebs und Hautkrebs sind die häufigsten durch PAK verursachten Krebsarten [47]. Die kanzerogene Wirkung beruht auf durch Metabolisierung im Organismus entstandene freie Radikale, die die Zellstrukturen angreifen. Benzo(a)pyren wurde als Leitkomponente definiert, da für diese Substanz die kanzerogene Wirkung beim Menschen nachgewiesen ist. Von den im Sediment festgelegten PAK geht ein ständiges Risiko in Bezug auf marine

Organismen aus. Dabei sind benthische Lebensgemeinschaften den Schadstoffkonzentrationen im Sediment direkt ausgesetzt. Durch Bioturbationsprozesse werden Schadstoffe aus dem Sediment in die Wassersäule freigesetzt. Dabei wird von den Organismen schadstoffreiches Porenwasser aus dem Sediment gepumpt oder Partikel werden aus tieferen Schichten an die Sediment-Wassergrenzfläche gefördert. Als Folge der Freisetzung der Schadstoffe in die Wassersäule werden andere Organismen, die dieses Wasser filtrieren (z.B. Muscheln) erhöhten Schadstoffgehalten ausgesetzt.

## 2.6 Methodenvergleich

In diesem Abschnitt werden die verschiedenen Verfahrensparameter des Analysenverfahrens vorgestellt und verglichen (Abbildung 2-4).

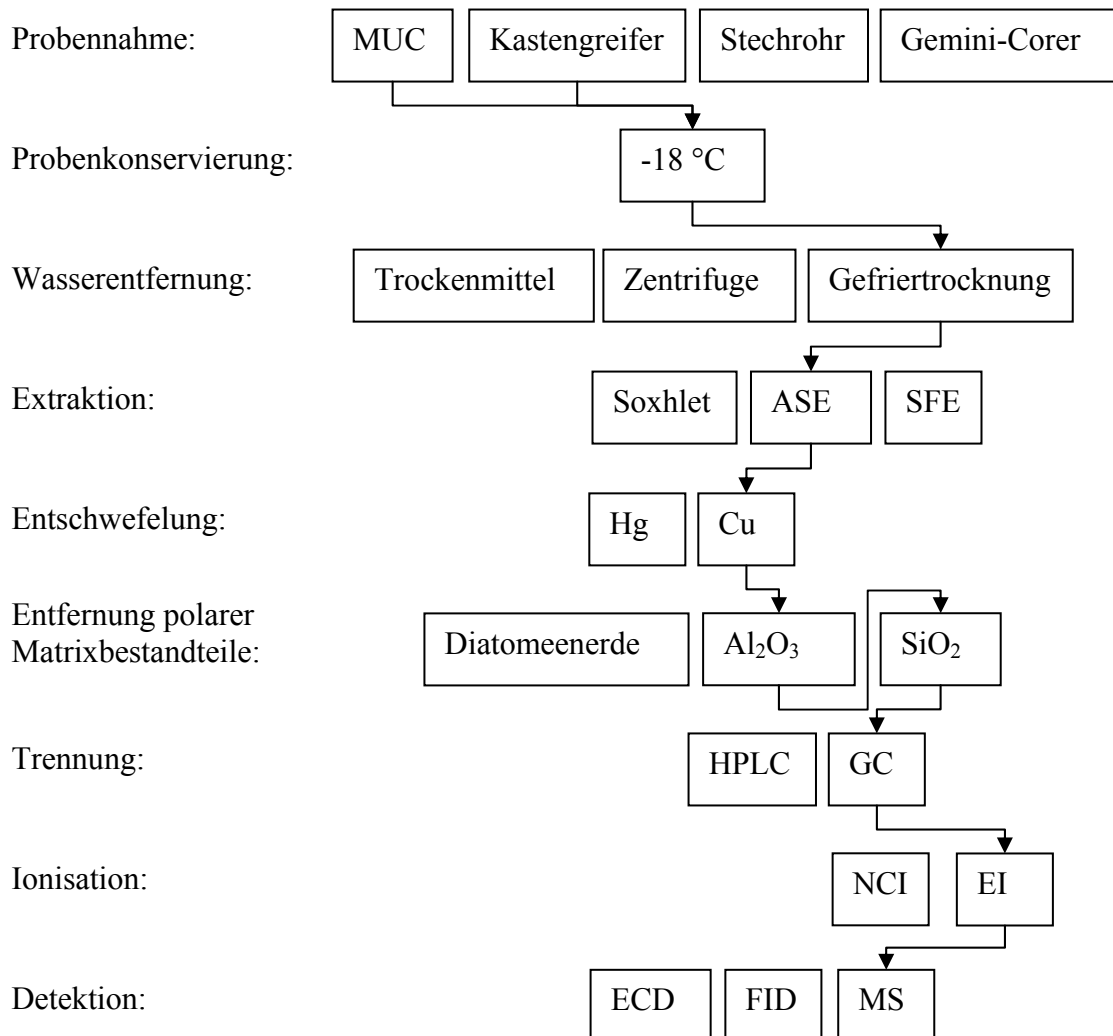


Abbildung 2-4: Schaltbild Methodenvergleich

### 2.6.1 Probennahme



Die Probennahmegeräte für marine Sedimente variieren nach der analytischen Aufgabenstellung. Genügen Aussagen über die Belastung des Oberflächensediments wird meist der Kastengreifer eingesetzt. Er besteht aus zwei Schaufeln aus verzinktem Stahl, die

einer Baggerschaufel gleich in den Meeresboden greifen. Sollen die Sedimente nach der Tiefe aufgelöst analysiert werden, kommen Multicorer (MUC), Gemini-Corer und Stechrohr zum Einsatz. Der Multicorer besteht aus einer Batterie von bis zu 8 Acrylzylindern, die an einem Traggerüst befestigt sind. Nachdem es bis auf den Meeresboden herabgelassen wurde, drücken Gewichte die 60 cm langen Zylinder gleichzeitig in das Sediment. Der entscheidende Vorteil besteht in der einfachen Handhabung zur Gewinnung von Parallelproben auch aus großen Tiefen.



Foto: Anja Neutzling

Abbildung 2-5: Probennahme mit dem Multicorer in der Bottenwiek

Alternativ werden das Stechrohr für geringe Wassertiefen und der Gemini-Corer für besonders lange Sedimentkerne verwendet. Der Gemini-Corer besteht aus einem 90 cm langem in der Mitte teilbaren Zylinder.

### 2.6.2 Wasserentfernung

Trockenmittel

Zentrifuge

Gefriertrocknung

Die Entfernung des Porenwassers stellt einen entscheidenden Verfahrensparameter dar. Das Porenwasser muss entfernt werden, um die vollständige Extraktion der organischen Schadstoffe zu gewährleisten. Wird die Entfernung unterlassen, kommt es zur Ausbildung eines Gleichgewichtes zwischen wässriger und fester Phase, das die Extraktion behindert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Zentrifuge durch die Gefriertrocknung ersetzt und mit dieser verglichen (Abschnitt 4.2.1.). Trockenmittel, wie z.B. Natriumsulfat, stellen keine Alternative dar, da sie die Trennsäule des GC belasten.

### 2.6.3 Extraktionsverfahren

Um die PCB und PAK aus dem Sediment zu extrahieren, wird die Fest-flüssig-Extraktion angewendet. Die Schadstoffe, die überwiegend an die Sedimentmatrix adsorbiert sind, müssen aus der festen Matrix in die flüssige organische Phase überführt werden, um so der Analytik zugänglich zu sein. Von den möglichen Extraktionsverfahren haben nur drei wesentliche Bedeutung für die Analyse von PCB und PAK erlangt:

Soxhlet

ASE

SFE

Soxhlet-Extraktion    Accelerated Solvent Extraction    Supercritical Fluid Extraction

Am häufigsten kommen die Soxhlet-Extraktion und die ASE zur Anwendung. Die Verwendung der Soxhlet-Extraktion ist mit großem zeitlichen Aufwand (bis zu 72 h) und einem hohen Verbrauch an Lösungsmitteln verbunden. Seit einigen Jahren wird zur Extraktion von PCB und PAK bevorzugt die ASE eingesetzt. Sie arbeitet bei höheren Drücken (ca. 140 bar) und höheren Temperaturen (100°C). Dadurch wird die Extraktionszeit auf 5-10 min verkürzt und erheblich weniger Lösungsmittel verbraucht. Dies gestattet eine schnelle Analytik und ist zudem auch kostengünstiger. Gängige Lösungsmittel sind Dichlormethan, n-Hexan und Aceton. Durch deren Mischung werden die Eigenschaften auf die jeweiligen Anforderungen eingestellt. Die SFE, bei der überkritisches Kohlendioxid verwendet wird, hat sich für die Extraktion von PCB und PAK in marinen Sedimenten nicht durchgesetzt.

### 2.6.4 Entschwefelung

Hg

Cu

Quecksilber

Kupfer

Der in den Sedimenten meist als Eisensulfid enthaltene Schwefel muss entfernt werden. In der Vergangenheit wurde vor allem Quecksilber unter der Bildung von Quecksilbersulfid eingesetzt. Aufgrund dessen Giftigkeit wird heute meist Kupfer verwendet. Durch das

entstehende schwarze Kupfersulfid ist zudem gut sichtbar, ob der Aufreinigungsschritt erfolgreich war.

### 2.6.5 Clean-up

Um eine einfache und störungsfreie Analytik zu ermöglichen, ist die Abtrennung von störenden Stoffen von den Analyten notwendig. Im Anschluss an die Fest-flüssig-Extraktion wird deshalb eine Festphasenextraktion durchgeführt, um polare Substanzen abzutrennen. Zur Abtrennung der polaren Matrixbestandteile stehen verschiedene Adsorbentien zur Verfügung:

Diatomeenerde	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
---------------	-------------------------	----------------

Natürliches Kieselgur      Aluminiumoxid      Kieselgel

Diatomeenerde besteht aus den Siliziumoxidschalen fossiler Kieselalgen (Diatomeen). Die hochreinen Adsorbentien Aluminiumoxid und Kieselgel sind dem natürlichen Produkt Diatomeenerde vorzuziehen, da diese Spuren von PCB und PAK enthalten kann.

### 2.6.6 GC mit verschiedenen Detektoren

HPLC	GC
------	----

Hochleistungsflüssigchromatographie      Gaschromatographie

Die Analyse von PCB und PAK kann durch verschiedene Analysentechniken erfolgen. Die meisten basieren auf der Gaschromatographie (GC) als Trennverfahren. Alternativ ist die Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) in Verbindung mit einem Fluoreszenzdetektor einsetzbar. Jedoch ist sie aufgrund schlechterer Auflösung meist die zweite Wahl. Durch die hinzukommenden Kosten, die durch den hohen Eluentenverbrauch der HPLC verursacht werden, entscheiden sich kleinere Laboratorien meist für den Einsatz der GC. Die Wahl des geeigneten Detektors ist entscheidend. Die Detektion mit dem Elektroneneinfangdetektor (ECD) ist sehr sensitiv für PCB und PAK. Nachteilig ist, dass er alle halogenierten und andere elektroneneinfangenden Gruppen eines Moleküls detektiert und damit eine geringe Spezifität aufweist. Die Verwendung dieses Detektors erfordert eine sehr gute



chromatographische Aufreinigung der Probe. Sollen mehrere Substanzen mit hoher Matrixbelastung gleichzeitig erfasst werden, sind andere Detektoren zu favorisieren.

ECD

FID

MS

Elektroneneinfangdetektor

Flammenionisationsdetektor

Massenspektrometer

Der Flammenionisationsdetektor (FID) stellt aufgrund seines geringen Responseverhaltens gegenüber halogenierten Verbindungen keine Alternative dar. Der Detektor der Wahl ist das Massenspektrometer (MS), das mit verschiedenen Ionisatoren gekoppelt sein kann.

NCI

EI

Negative chemische-Ionisation

Elektronenstoßionisation

Von den zahlreichen Ionisierungstechniken kommen für die Analyse von PCB und PAK vorrangig die Negative Chemische Ionisation (NCI) und die Elektronenstoßionisation (EI) zum Einsatz.

NCI: Als Negative Chemische Ionisation bezeichnet man die Ionisation von Substanzen durch die Anwesenheit eines Reaktantgases. Durch die chemische Reaktion des Reaktandions mit der Analysesubstanz tritt eine „weiche“ Ionisation ein und liefert meist das Molekülion. Die Selektivität der Reaktion und die Fragmentierung werden durch die Wahl des Reaktandengases gesteuert. Durch Negative Chemische Ionisation werden vorwiegend negative Ionen gebildet [48].

EI: Electron Impact Ionization, Elektronenstoßionisation. Generell wird bei heutigen GC/MS-Geräten mit einer Energie von 70 eV ionisiert. Es entstehen überwiegend positive Ionen [48] Durch diese „harte“ Ionisation treten relativ komplexe Massenspektren mit zahlreichen Fragmentionen auf. Oft fehlt das Molekülion.

Aufgrund der peakarmen Spektren lässt sich die Struktur unbekannter Verbindungen mittels NCI nur schwer aufklären. Bei chlorierten Stoffen setzt sich das Spektrum hauptsächlich aus dem Molekülpeak und dem Chlorpeak zusammen. Probleme bereiten außerdem die optimale Einstellung des Massenspektrometers und die Optimierung des in die Ionenquelle

einströmenden Reaktandengases. Dieses bestimmt im Wesentlichen die Empfindlichkeit der Analyse.

Die Elektronenstoßionisation weist gegenüber der NCI höhere Nachweisgrenzen auf. Sie zeichnet sich jedoch durch wesentlich einfachere Durchführbarkeit und höhere Stabilität aus. Für die Analyse von PCB und PAK in Proben mit Matrixeinflüssen ist die EI vorzuziehen, um eine strukturelle Absicherung durch das Massenspektrum zu garantieren.

## **2.7 Gesamter organisch gebundene Kohlenstoff-TOC**

Die Sedimenteigenschaften beeinflussen das Akkumulationsverhalten von Schadstoffen. Sedimente mit einem hohen Anteil an organisch gebundenem Kohlenstoff sind stärker belastet. Schon früh wurde der lineare Zusammenhang zwischen organisch gebundenem Kohlenstoff und Sorptionstendenz der PAK erkannt. Das bedeutet, dass PAK hauptsächlich an organischem Material im Sediment adsorbiert vorliegen [14, 49, 50]. Insbesondere aus Verbrennungsprozessen stammende PAK, sog. pyrogene PAK, sind stärker an Partikel gebunden als PAK petrogener Herkunft. Dabei steigt die nicht desorbierbare PAK-Fraktion mit zunehmendem Partikeldurchmesser an [51]. Es ist bekannt, dass sowohl der organische Kohlenstoffgehalt als auch die Gegenwart von Ruß [52, 53] den Verteilungsprozess von Schadstoffen zwischen Sediment und Porenwasser und demnach die Bioverfügbarkeit [54] beeinträchtigen können. Prahl und Carpenter wiesen darauf hin, dass PAK aus Verbrennungsprozessen nicht in der Lage sind, an Sorptions- und Desorptionsprozessen zwischen Sediment und Porenwasser teilzunehmen [55]. Pyrogene PAK scheinen sich sehr schlecht in Wasser [4] bzw. Porenwasser [56] zu lösen und sind somit weniger bioverfügbar [57]. Basierend auf Sorptionsexperimenten an Sedimentkernen konnte festgestellt werden, dass nur ein Teil der pyrogenen PAK im Sediment in der Lage war, mit dem Porenwasser ins Gleichgewicht zu kommen [52, 58]. Die Bestimmung des TOC ist in Abschnitt 3.5 beschrieben.

## 3 Material und Methoden

### 3.1 Untersuchungsgebiet

Mit einem Volumen von  $21600 \text{ km}^3$  und einer Fläche von  $415000 \text{ km}^2$  ist die Ostsee eines der größten Brackwassermeere der Erde. Sie ist nur über die 3 flachen Meerengen Kleiner Belt, Großer Belt und Øresund, die einen vertikalen Gesamtquerschnitt von nur  $0,35 \text{ km}^2$  aufweisen, mit der Nordsee verbunden [59]. Dadurch ist der horizontale Zustrom von salz- und sauerstoffreichem Atlantikwasser stark eingeschränkt [60]. Zusätzliche Hindernisse für einen ungehemmten Wasseraustausch im Übergangsbereich zwischen Nord- und Ostsee bilden die Drogden und Darßer Schwelle, mit Tiefen von nur 7 und 18 m [59, 61].

Aufgrund dieser hydrografischen Besonderheiten besitzt die Ostsee eine charakteristische Schichtung. Das salzreiche schwere Tiefenwasser ist ganzjährig von einer, durch das Wasser von mehr als 200 Flüssen ausgesüßten Oberflächenschicht getrennt [59]. Die dazwischen liegende Dichtesprungschicht, die Pyknokline, unterbindet den vertikalen Austausch zwischen beiden Wasserkörpern weitgehend. Die Erneuerung des Tiefenwassers, welche durch die kaskadenartige Schwellen- und Beckenstruktur der Ostsee behindert wird, kann lediglich durch Salzwassereinbrüche erfolgen. Allerdings finden diese nur in größeren Abständen bei bestimmten Wetterverhältnissen statt [62]. Solche Einstromereignisse führen zur Umschichtung des Wasserkörpers und damit zu einer Erhöhung des Salz- und Sauerstoffgehaltes [59]. Umgekehrt führt deren Ausbleiben über längere Zeit, aufgrund der mikrobiellen Remineralisierung organischen Materials, langfristig zu Sauerstoffmangel im Tiefenwasser. Das letzte Einstromereignis fand im Zeitraum vom 6. bis 25. Januar 2003 statt und brachte ca.  $180 \text{ km}^3$  salz- und sauerstoffreiches Atlantikwasser in die Ostsee [63]. Die Flusswasserzufuhr stellt mit ca.  $480 \text{ km}^3$  pro Jahr die dominierende Größe im Wasserhaushalt der Ostsee dar [60].

Der stark eingeschränkte Wasseraustausch mit dem offenen Ozean, die permanente Schichtung der Ostsee und ihre durch Schwellen geprägte Beckenstruktur führen dazu, dass sie in großem Maße sensitiv gegenüber natürlichen und anthropogenen Einwirkungen ist. Das Einzugsgebiet, in dem über 80 Millionen Menschen leben, ist mit einer Fläche von  $1,74 \cdot 10^6 \text{ km}^2$  nahezu viermal so groß wie die Ostsee selbst. Bedingt durch die intensive Landwirtschaft und die hohe Industrialisierung in diesem Gebiet gelangen erhebliche Schadstofffrachten über Flüsse in die Ostsee. Die mittlere Verweilzeit des Meerwassers beträgt 25 bis 40 Jahre, wodurch die Anreicherung von Schadstoffen in der Ostsee

begünstigt wird [59]. In vergangenen Untersuchungen der HELCOM<sup>4</sup> [5] wurden 132 so genannte „hot spots“ von Altlasten in der Ostsee identifiziert. Am 9. April 1992 unterschrieb Deutschland die HELCOM Konvention und verpflichtete sich, die marine Umwelt der Ostsee vor allen Verschmutzungsquellen zu schützen und ihr ökologisches Gleichgewicht wiederherzustellen und zu sichern.

Um zu beurteilen, wie stark dieses intrakontinentale Mittelmeer<sup>5</sup> belastet ist, wurden seitdem intensive Untersuchungen zur Verteilung organischer Schadstoffe, wie z.B. CKW [38, 64, 65, 66, 67] und PAK [6, 14, 39, 43, 68] im Sediment sowie in der Wasserphase durchgeführt.

---

<sup>4</sup> Helsinki Commission-Baltic Marine Environment Protection Commission

<sup>5</sup> Begriff der Meeresphysik, der die Eigenschaften des Meeres beschreibt

### 3.2 Probennahme

Im Rahmen des Sedimentmonitorings wurden im Juni 2005 mit dem Forschungsschiff „Professor Albrecht Penck“ an 5 ausgewählten Stationen mittels Kastengreifer Oberflächensedimentproben genommen (Abbildung 3-1).

Außerdem wurde am 07. März 2006 mit dem Forschungsschiff „Maria S. Merian“ ein Sedimentkern (MB28) von 12 cm Länge im südwestlichen Bottenwiek entnommen. Dieser wurde noch an Bord in 2 cm lange Segmente geteilt. Bis zur Aufarbeitung im IOW- Labor wurden die Sedimentproben in Aluschalen abgefüllt und bei -18 °C eingefroren.

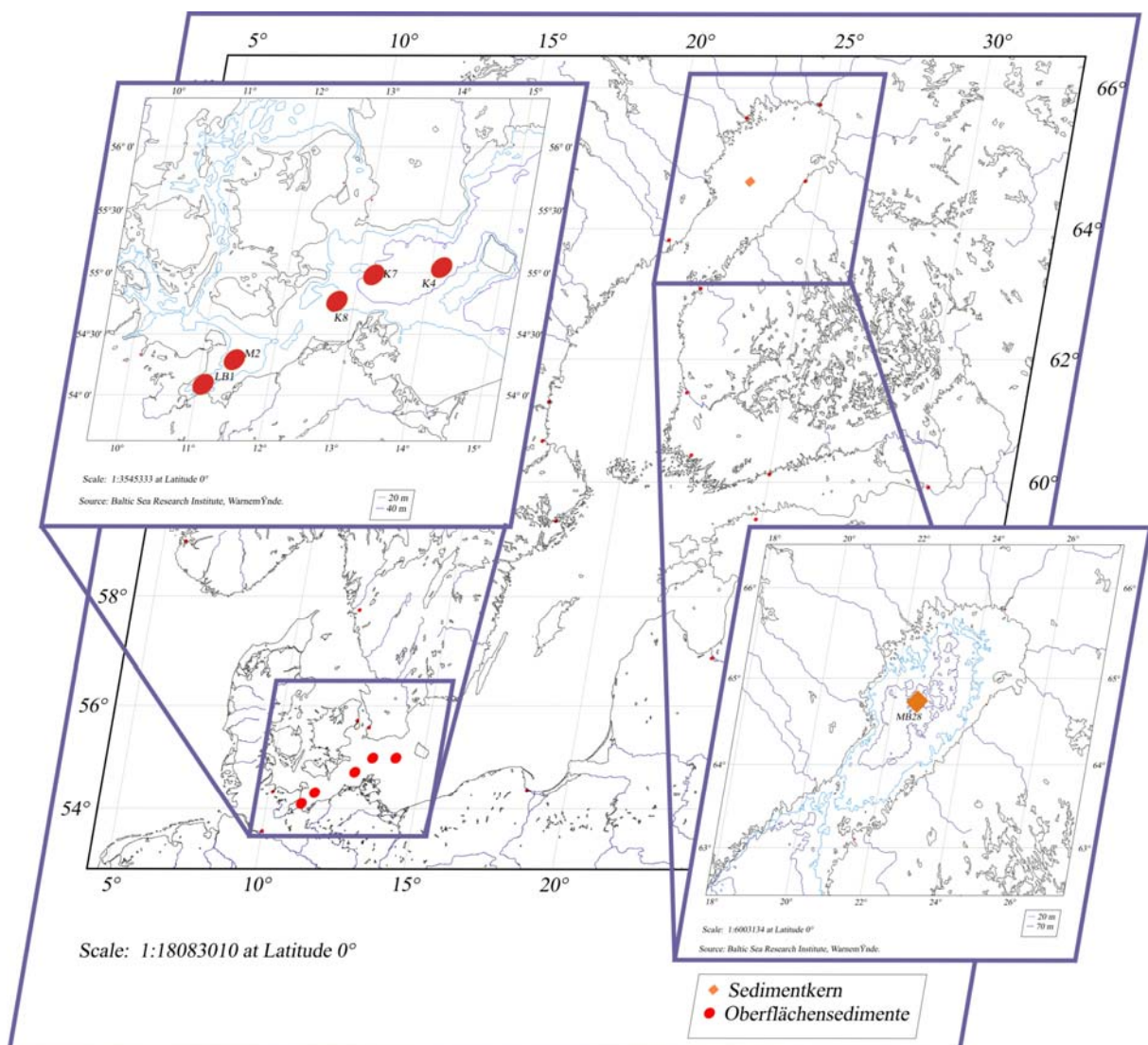


Abbildung 3-1: Karte der Ostsee mit Probennahmestationen (Pangaea/ PanMap, Corel DRAW X3)

### 3.3 Aufarbeitung der Sedimente

#### 3.3.1 Gefriertrocknung

Die Sedimente wurden kurz angetaut, um sie in 250 mL Kolben (NS 29) zu füllen. Danach wurden sie für mindestens 2 Stunden bei  $-18\text{ °C}$  eingefroren, um freies Wasser in Eis zu überführen.

Ein Schwerpunkt dieser Diplomarbeit befasste sich mit der Modifizierung der Gefriertrocknungsanlage (Martin Christ GmbH), um die Aufarbeitung von Sedimenten, die nur Spuren von den zu untersuchenden Schadstoffen enthalten, zu ermöglichen. Umfangreiche Blindwertmessungen zeigten, dass für die Kontamination der Proben die von der Firma verwendeten Vollgummihähne verantwortlich waren. Für die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden diese durch Kugelhähne aus Edelstahl (Schwer Fittings GmbH) ersetzt.

Die Proben wurden für 72 Stunden an der modifizierten Anlage (Abbildung 3-2) gefriergetrocknet, im Achatmörser homogenisiert und nach Probenverjüngung (1-2 g) in eine ASE-Kartusche (11 mL) gefüllt.



Abbildung 3-2: Gefriertrocknungsanlage mit den modifizierten Kugelhähnen

### 3.3.2 Accelerated Solvent Extraction-ASE

Nach Zugabe des internen Standards wurden die Sedimente mit dem Accelerated Solvent Extractor (Dionex AG) mit einem Hexan/Aceton-Gemisch (3:5, v:v) extrahiert. Alle Lösungsmittel wurden durch Destillation in Festkörperkolonnen (ILUDEST GmbH) gereinigt und frisch verwendet.

Das Programm bestand aus zwei statischen Zyklen, bei denen die Kartuschen auf 100 °C erhitzt und einem Druck von 140 bar ausgesetzt wurden. Der erste Zyklus umfasste 2 Extraktionen von jeweils 10 Minuten. Anschließend folgten 4 Nachextraktionen von jeweils 5 Minuten. Das Extrakt mit einem Volumen von 100 mL wurde zuerst an der Abblasvorrichtung (Zymark GmbH) und nach Überführung in einen Nasenkolben (100 mL, NS 14,5) am Rotationsverdampfer (Heidolph GmbH) auf ca. 500 µl eingeeengt.

Das überschüssige Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer bei 30 °C Wasserbadtemperatur und einem Druck von 220 mbar entfernt. Diese Bedingungen wurden in allen folgenden Arbeitsgängen zur Aufkonzentrierung beibehalten.

### 3.3.3 Entschwefelung

Die Entschwefelung erfolgte nach der Standardarbeitsanweisung G06\_02 vom GKSS [69], bei der aktiviertes Kupfer verwendet wird. Dazu wurden 5,5 g Kupferpulver in eine Bakerbond spe™-Säule (Mallinckrodt Baker Inc.) gegeben und mit 25 mL 37 %iger Salzsäure gewaschen. Darauf folgten 150 mL Reinstwasser, 100 mL Aceton und 150 mL Hexan.

Von dem so aktivierten Kupfer wurden mit einer Pasteurpipette ca. 0,4 g auf das vorher eingeeengte Hexanextrakt gegeben und mit dem Reagenzschüttler (Heidolph GmbH) kurz gemischt. Die Probe wurde 30 Minuten im Ultraschallbad (Bransonic®) behandelt. Nachdem sich Kupfer und Kupfersulfid abgesetzt hatten, wurde zunächst die darüberstehende Lösung abgenommen und in einer Bakerbond-Säule mit PTFE-Fritte filtriert. Im Anschluss wurde die durch Zugabe von Hexan entstandene Suspension überführt und filtriert. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer (Heidolph GmbH) auf ca. 500 µL eingeeengt. Der gesamte Vorgang wurde einmal wiederholt, um die vollständige Schwefelentfernung zu gewährleisten.

### 3.3.4 Bakerbond Clean-Up

Zur Abtrennung polarer Substanzen wurde ein Baker-Bond Doppelsäulen-Clean-up aus Aluminiumoxid (3 g) in der oberen und Kieselgel (3 g) in der unteren Säule verwendet (Abbildung 3-3). Die Adsorbentien wurden zuvor im Röhrenofen 4 Stunden ausgeglüht und unmittelbar vor der Verwendung mit Reinstwasser teilweise deaktiviert. Dazu wurden 15 mL pro 100 g Aluminiumoxid und 3,5 mL pro 100 g Kieselgel verwendet.

Nach der Konditionierung der Säulen mit 10 mL Dichlormethan und 10 mL Hexan wurden die Proben aufgegeben und anschließend mit 12 mL Hexan und 40 mL einer Mischung aus Dichlormethan und Hexan (1:10, v:v) eluiert. Das Eluat wurde zuerst an der Abblasvorrichtung (Zymark GmbH) und nach Überführung in ein Zentrifugenreagenzglas (10 mL, NS 14,5) am Rotationsverdampfer (Heidolph GmbH) auf 50–100 µl eingengt.

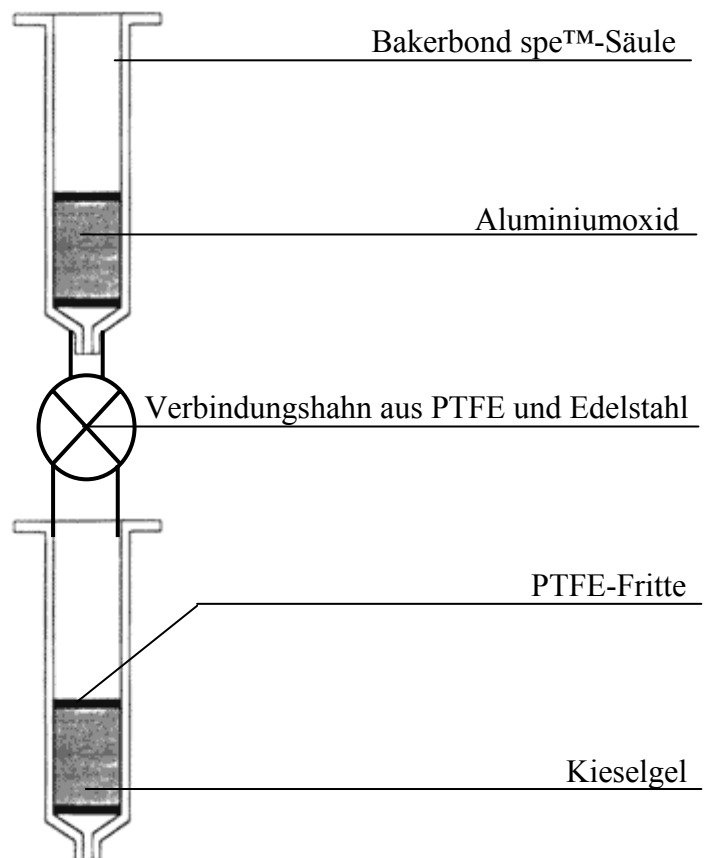


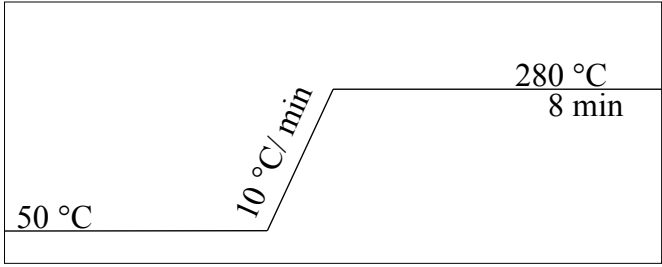
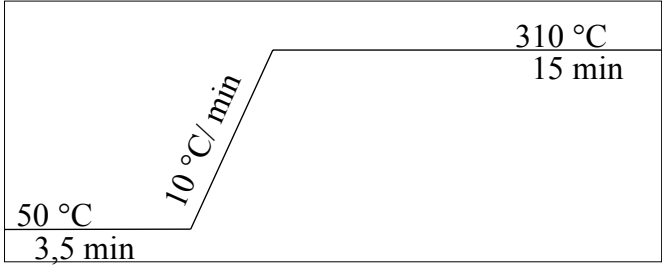
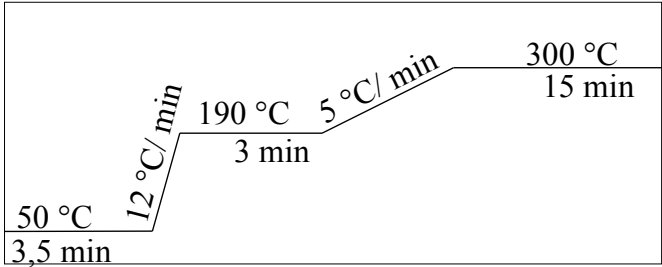
Abbildung 3-3: Aufbau des Bakerbond Doppelsäulen Clean-ups



### 3.4 GC-MS

Zur Analyse der CKW und PAK per Gaschromatographie (GC) wurden die gereinigten Extrakte auf einer unpolaren Säule (Restek GmbH) in die Einzelkomponenten aufgetrennt und mit dem gekoppelten Massenspektrometer (MS) quantifiziert. Die Verfahrensbedingungen sind in Tabelle 3-1 aufgeführt.

Tabelle 3-1: Analysenparameter des GC-MS

	Gerät/ Hersteller	Parameter
Injektion	Autosampler A200SE CTC Analytics AG	V: 2 µl solvent split 0,4 min, splitless 4 min PTV: 
Trennung	Trace GC Thermo Finnigan GmbH  Kapillarsäule XTI-5 30 m x 0,25 mm Filmdicke 0,25 µm Restek GmbH	CKW:   PAK: 
Detektion	Automass III GC-MS Thermo Finnigan GmbH	Elektronenstoßionisation 70 eV SIM-Modus

Um die Empfindlichkeit des MS für die zu analysierenden Komponenten zu steigern, erfolgte die Detektion im Selected Ion Monitoring-Modus (SIM-Modus). Zur

Quantifizierung wurden zwei Massenspuren aus dem gesamten Spektrum jedes Analyten ausgewählt.

Trotz der energiereichen „harten“ Elektronenstoßionisation treten intensive Signale der durch aromatische Ringe stabilisierten Molekülonen auf, die als Hauptmasse analysiert wurden. Außerdem wurde eine zweite, im Weiteren als Nebenmasse bezeichnete, Massenspur detektiert. Die beiden Signalintensitäten liegen in einem für das Molekül charakteristischen Verhältnis vor. Die Erfüllung dieses Kriteriums diente der Qualitätsabsicherung. Die Auswertung der Chromatogramme wurde manuell mit dem Programm Xcalibur durchgeführt. Für die Quantifizierung wurden die Peakflächen der einzelnen Massenspuren integriert.

Mit jeder Sequenz wurden zwei Standardmischungen (INTEX) der CKW und PAK analysiert. Diese bestanden aus 75 µL internem und 100 µL externem Standard mit folgenden Konzentrationen (Tabelle 3-2):

**Tabelle 3-2: Konzentrationen der verwendeten Standards**

	<b>Intern</b>	<b>Extern</b>
<b>PAK</b>	100 pg/µL	100 pg/µL
<b>CKW PCB</b>	15 pg/µL	10 pg/µL
<b>DDT</b>	15 pg/µL	10 pg/µL
<b>HCH</b>	100 pg/µL	10 pg/µL

Die Begriffe Interner bzw. Externer Standard werden wie folgt definiert:

**Interner Standard:** Eine nicht in der Probe enthaltene Substanz wird in definierter Menge der Probe zugegeben und als interne Bezugsgröße für die Quantifizierung benutzt. Die relative Signalthöhe bzw. Signalfläche bekannter Konzentrationen der Analysensubstanz, bezogen auf den internen Standard in gleich bleibender Konzentration, wird zur Kalibrierung des Verfahrens herangezogen [48].

**Externer Standard:** Quantifizierung durch externe Standardisierung. Die Signalthöhe bzw. Signalfläche bekannter Konzentrationen der Analysensubstanz wird zur Kalibrierung des Verfahrens herangezogen. Die Kalibrieranalysen laufen getrennt (extern) von den Analysen der Proben [48].

Die Bestimmung der Berechnungsfaktoren erfolgte nach Formel 3-1:

$$BF = \frac{A_{\text{int}} \cdot M_{\text{ex}}}{M_{\text{int}} \cdot A_{\text{ex}}} \quad 3-1$$

BF	-	Berechnungsfaktor	
$A_{\text{int}}$	-	Peakfläche des internen Standards	
$M_{\text{ex}}$	-	absolute Menge des externen Standards	in ng bzw. pg
$M_{\text{int}}$	-	absolute Menge des internen Standards	in ng bzw. pg
$A_{\text{ex}}$	-	Peakfläche des externen Standards	

$$w = BF \cdot \frac{M_{\text{INT}} \cdot A_{\text{Pr}}}{A_{\text{INT}} \cdot m_{\text{Pr}}} \quad 3-2$$

w	-	Gehalt	in ng/g TS bzw. pg/g TS
$M_{\text{INT}}$	-	Menge des internen Standards in der Probe	in ng bzw. pg
$A_{\text{Pr}}$	-	Peakfläche der Probe	
$A_{\text{INT}}$	-	Peakfläche des internen Standards in der Probe	
$m_{\text{Pr}}$	-	Einwaage der Probe	in g TS

Die Verwendung eines internen Standards ermöglicht die Quantifizierung (Formel 3-2) der analysierten Substanzen unabhängig von der Injektionsmenge und den Verlusten während der Aufarbeitung. Um diese Verluste genauer beschreiben zu können, wurden von allen Analyten Wiederfindungsraten bestimmt. Hierzu wurden einer bereits extrahierten Probe eine definierte Menge externen Standards und der  $^{13}\text{C}$ -markierte bzw. deuterierte interne Standard zugesetzt. Diese wurde zusammen mit den Proben aufgearbeitet und analysiert. Zur Qualitätsabsicherung durchliefen außerdem zwei Standardsedimente des Quasimeme-Interkalibrierungs-Programms<sup>6</sup> das Analysenverfahren. Blindwerte sind ein limitierendes Kriterium in der Spurenanalytik. Deshalb befasste sich ein großer Teil der Arbeit mit der Verbesserung des Verfahrens bei dem Einsatz der Gefriertrocknung. Der gesamte Arbeitsablauf von der Probennahme bis zur massenselektiven gaschromatographischen Bestimmung der CKW und PAK ist in Abbildung 2-4 zusammengefasst. Die berechneten Gehalte wurden auf die Trockenmasse bezogen. Außerdem wurden, um die Ergebnisse

<sup>6</sup> Ringversuch "Quality Assurance of Information for Marine Environmental Monitoring in Europe"

besser interpretieren zu können, der organische Kohlenstoffgehalt und der Quecksilbergehalt des Sedimentkerns bestimmt.

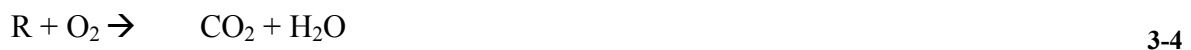
### 3.5 Bestimmung des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs

Der gesamte organisch gebundene Kohlenstoff (TOC) wird aus der Differenz des gesamten gebundenen Kohlenstoffs (TC) und des gesamten anorganisch gebundenen Kohlenstoffs (TIC) gebildet (Formel 3-3). Die beiden Summenparameter wurden mit dem NDIR-Gerät Multi EA 2000 (Analytik Jena) bestimmt.

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{TIC} \quad 3-3$$

TOC	-	Gesamter organisch gebundene Kohlenstoff
TC	-	Gesamter gebundene Kohlenstoff
TIC	-	Gesamter anorganisch gebundene Kohlenstoff

Zur Analyse des gesamten gebundenen Kohlenstoffs (TC) wurden jeweils 100 mg Sediment in Keramikscheibchen eingewogen und bei 1400 °C verascht. Das durch Pyrolyse und Oxidation im Sauerstoffstrom entstandene Kohlendioxid (Formel 3-4) wurde abgekühlt und durch einen Entfeuchter geleitet. Danach wurde es über einen Halogenabsorber in die Messzelle des nicht-dispersiven Infrarot (NDIR)-Detektors geleitet und erzeugte ein der Konzentration proportionales Signal.



R - Kohlenstoffhaltige Substanz

Für die Bestimmung des gesamten anorganisch gebundenen Kohlenstoffs (TIC) wurden ebenfalls 100 mg des Sediments abgewogen und mit wenigen µL Reinstwasser in einen 50 mL Erlenmeyerkolben überführt. Bei einer Temperatur von 70 °C wurden unter Rühren 6 mL 50 %ige Phosphorsäure zugegeben, um das mineralisch gebundene Karbonat als CO<sub>2</sub> auszutreiben. Dieses wurde analog zum gesamten gebundenen Kohlenstoff detektiert.

### 3.6 Quecksilber-Bestimmung

Quecksilber wurde mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) bestimmt. Aufgrund seines niedrigen Dampfdruckes (10-20 mg Hg/m<sup>3</sup> Luft) kommt für das Element Quecksilber eine besondere Analysenmethode, die Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie zum Einsatz. Für die Bestimmung in Feststoffen, wie z.B. Sedimenten, macht man sich die Eigenschaft der Amalgambildung mit Metallen zunutze. Bei Temperaturen über 500 °C werden alle Quecksilberverbindungen zersetzt und elementares Quecksilber verdampft. Der erzeugte Quecksilberdampf wird über ein Goldnetz geleitet und dort unter Amalgambildung angereichert. Die nachfolgende thermische Freisetzung des Quecksilbers aus dem Amalgam ermöglicht eine sehr empfindliche Bestimmung durch die zeitliche Fokussierung des Probeneintrags. Der Quecksilberdampf wird in die Quarzküvette geleitet, die zur Vermeidung von Kondensation des Quecksilbers an den Wänden auf über 100 °C erwärmt ist. Als Strahlungsquelle wird eine Quecksilberdampfampe verwendet. Quecksilber wird nicht auf der Resonanzlinie ( $\lambda=184,9$  nm) gemessen, weil die Untergrundabsorption durch Luftsauerstoff auf der selben Wellenlänge erfolgt. Stattdessen wird auf einer weniger empfindlichen Spektrallinie ( $\lambda=253,7$  nm) detektiert [70].

Zum Einsatz kam das Gerät DMA-80 (MLS-Mikrowellen-Labor-Systeme) mit einem automatisierten pneumatischen Probengeber. Von den Sedimentproben wurden ca. 100 mg in Probenschiffchen eingewogen und auf den sich im Probenwechsler befindlichen Drehteller gelegt. Die extrem niedrige Nachweisgrenze ( $x_{NG}=0,001$  µg/L), die mit geringem apparativem Aufwand zu erreichen ist, ermöglicht die zuverlässige Bestimmung des Quecksilbers.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Qualitätssicherung

Die meisten der heute eingesetzten Analysenverfahren unterliegen gesetzlichen Bestimmungen. Ein Analysenverfahren muss bestimmte Qualitätsmerkmale aufweisen, um die Forderungen der analytischen Fragestellungen zu erfüllen. Neben der Empfindlichkeit und der Spezifität ist auch die Richtigkeit des Verfahrens sicherzustellen. Zudem ist ein zuverlässiges Analysenverfahren nur dann gegeben, wenn die zu dokumentierende Qualität zu jedem Zeitpunkt in der Routineanalytik eingehalten wird.

#### 4.1.1 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Um für Realproben entscheiden zu können, ob eine Substanz nachgewiesen wurde, ist die Ermittlung der Nachweisgrenze ( $w_{\text{NWG}}$ ) erforderlich. Sie gibt den niedrigsten Gehalt an, bei dem eine Substanz mit einer relativen Ergebnisunsicherheit nachgewiesen werden kann [48]. Die Nachweisgrenze ist definiert als derjenige Gehalt, bei dem das Signal-zu-Rauschverhältnis (S/N) den Wert  $S/N=3$  aufweist [71]. Daraus lässt sich die Nachweisgrenze nach Formel 4-1 berechnen:

$$w_{\text{NWG}} = \frac{3 \cdot N \cdot w_{\text{Substanz}}}{S} \quad 4-1$$

$w_{\text{NWG}}$	-	Nachweisgrenze	in ng/g TS bzw. pg/g TS
N	-	Höhe des Rauschens	
$w_{\text{Substanz}}$	-	Gehalt der Substanz in der Probe	in ng/g TS bzw. pg/g TS
S	-	Signalhöhe/Peakhöhe der Substanz in der Probe	

Der Faktor 3 entspricht der relativen Ergebnisunsicherheit von 33,3 %. Die Berechnung der Nachweisgrenzen ( $w_{\text{NWG}}$ ) über einen Standard lässt Matrixeinflüsse der Probe unberücksichtigt. Deshalb erfolgte die Berechnung der „realen“ Nachweisgrenzen über eine Probe des Sedimentkernes. In den Tabellen 4-1 und 4-2 werden die ermittelten Nachweisgrenzen gezeigt:

Tabelle 4-1: Nachweisgrenzen der PCB

PCB	$w_{\text{NWG}}$ in pg/g TS
28/31	11,4
52	12,2
101	58,8
118	22,3
138	88,3
153	17,1
180	9,36

Tabelle 4-2: Nachweisgrenzen der PAK

PAK	$w_{\text{NWG}}$ in ng/g TS
Naphthalen	2,25
Acenaphthylen	0,684
Acenaphthen	0,147
Fluoren	0,212
Phenanthren	0,0631
Anthracen	0,114
Fluoranthren	0,126
Pyren	0,101
Benz(a)anthracen	0,0695
Chrysen	0,187
Benz(b)fluoranthren	0,0882
Benz(k)fluoranthren	0,145
Benz(a)pyren	0,192
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	0,163
Dibenzo(a,h)anthracen	0,112
Benz(g,h,i)perylene	0,118

Die Nachweisgrenzen für PCB lagen zwischen 9,36 pg/g TS (PCB 180) und 88,3 pg/g TS (PCB 138), die der PAK zwischen 0,0631 ng/g TS (Phenanthren) und 2,25 ng/g TS (Naphthalen).

Die Bestimmungsgrenze ( $w_{\text{BG}}$ ) gibt den niedrigsten Gehalt an, bei dem eine Substanz mit einer relativen Ergebnisunsicherheit quantitativ bestimmt werden kann [48]. Die Bestimmungsgrenze ergibt sich nach Formel 4-2 [71]:

$$w_{\text{BG}} = 3 \cdot w_{\text{NWG}} \quad 4-2$$

$w_{\text{BG}}$  - Bestimmungsgrenze in ng/g TS bzw. pg/g TS

$w_{\text{NWG}}$  - Nachweisgrenze in ng/g TS bzw. pg/g TS

Der Faktor 3 entspricht der relativen Ergebnisunsicherheit von 33,3 %. Die Werte sind von den herrschenden experimentellen Bedingungen und vom Tuning-Zustand des GC/MS abhängig. Die „realen“ Bestimmungsgrenzen für das Verfahren sind in den Tabellen 4-3 und 4-4 beschrieben:

**Tabelle 4-3: Bestimmungsgrenzen der PCB**

<b>PCB</b>	<b>w<sub>BG</sub> in pg/g TS</b>
28/31	34,1
52	36,6
101	176
118	66,9
138	265
153	51,3
180	28,1

**Tabelle 4-4: Bestimmungsgrenzen der PAK**

<b>PAK</b>	<b>w<sub>BG</sub> in ng/g TS</b>
Naphthalen	6,76
Acenaphthylen	2,05
Acenaphthen	0,441
Fluoren	0,636
Phenanthren	0,189
Anthracen	0,342
Fluoranthren	0,378
Pyren	0,303
Benz(a)anthracen	0,209
Chrysen	0,561
Benz(b)fluoranthren	0,265
Benz(k)fluoranthren	0,435
Benz(a)pyren	0,576
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	0,489
Dibenzo(a,h)anthracen	0,336
Benz(g,h,i)perylene	0,354

Die Bestimmungsgrenzen für PCB lagen zwischen 28,1 pg/g TS (PCB 180) und 265 pg/g TS (PCB 138), die der PAK zwischen 0,189 ng/g TS (Phenanthren) und 6,76 ng/g TS (Naphthalen).

Die Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenzen wurden während des bisherigen Analysenverfahrens in der Routineanalytik, schon während der Auswertung der Peaks durch die Auswertesoftware Xcalibur berücksichtigt, jedoch nicht determiniert.

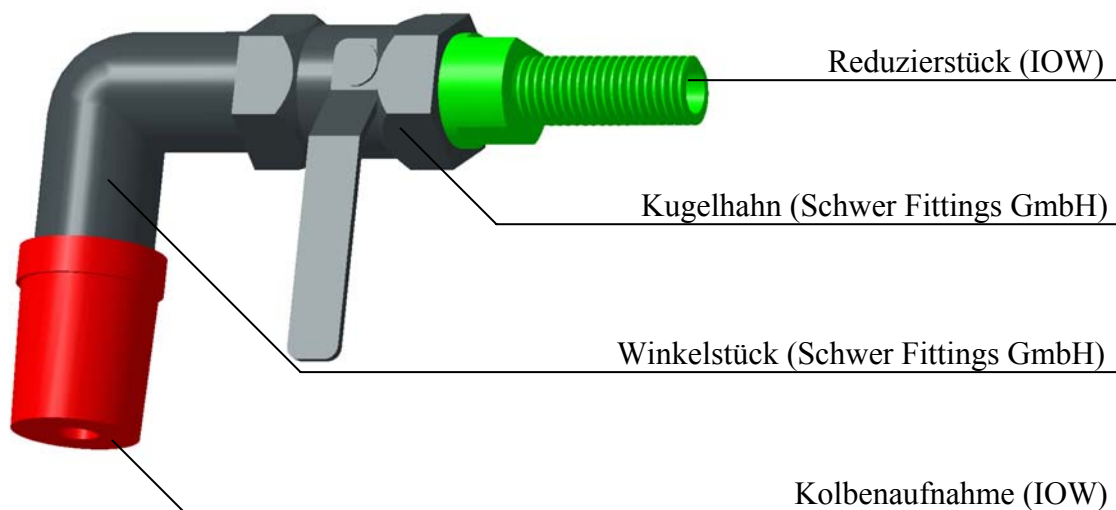
#### 4.1.2 Blindwerte

Die Qualität eines Analysenverfahrens für Gehalte im Spurenbereich wird zum großen Teil von Blindwerten bestimmt. Die Veränderung nur eines Parameters bedarf umfangreicher Voruntersuchungen, bevor die veränderte Methode für Realproben anwendbar ist. Wie im Abschnitt 2.6.2 ausführlich beschrieben, stellte die Gefriertrocknung als Alternative zum Zentrifugieren der Sedimente die wesentliche Neuerung des Verfahrens dar. Bereits die Vorversuche wiesen auf eine starke Kontaminationsquelle hin. Blindwerte wurden sowohl von allen verwendeten Chemikalien, als auch von allen Aufarbeitungsschritten bestimmt. Für die Bestimmung des Blindwertes der Gefriertrocknungsanlage wurden Glasfasermikrofilter (Whatman Ltd.) verwendet. Sie wurden mit 2 mL Reinstwasser befeuchtet, eingefroren und analog den Proben aufgearbeitet und analysiert. Nachdem die Gefriertrocknungsanlage (Martin Christ GmbH) als Kontaminationsquelle bestimmt wurde, folgte die Untersuchung der einzelnen Bauteile. Die Vermutung, dass die werksseitig montierten Vollgummihähne die



Ursache darstellen, bestätigte sich. Dazu wurde ein Hahn mit einem Tropfen Aceton gespült und dieser auf 5 mL verdünnt. Die Analyse mittels GC/MS zeigte ein den Blindwerten der Gefriertrocknung ähnliches Muster. Dabei dominierten neben den HCH und HCB vor allem PCB 101, PCB 28/31 sowie Phenanthren, Fluoranthren und Pyren.

Anhand dieser Ergebnisse wurden Kugelhähne (Schwer GmbH, Abbildung 4-1) verbaut. Diese bestehen aus Edelstahl und sind mit Teflondichtungen versehen. In den Acrylzyylinder der Gefriertrocknungsanlage wurden Gewinde (M8) geschnitten und passende Reduzierstücke aus Edelstahl in der Werkstatt des IOW angefertigt. Außerdem wurden konische Kolbenaufnahmen (NS 29) aus einem vollen Teflonzylinder gedreht.



**Abbildung 4-1: modifizierter Kugelhahn**

Die beschriebenen Umbaumaßnahmen führten zu erheblich niedrigeren Blindwerten, z.B. PCB 101 von 3000 pg auf unter 10 pg. Diese Werte beziehen sich auf den Eintrag an Verschmutzungen bezogen auf die Aufarbeitung einer Probe. Die akkumulierten Blindwerte der Gefriertrocknung und der ASE sind vergleichbar. Das bedeutet, dass die Kontaminationsquelle identifiziert und beseitigt wurde. Um die Größenordnung der Blindwerte zu ermitteln, wurde der Mittelwert aus 3 Parallelbestimmungen mit den Gehalten der Oberflächensedimente ins Verhältnis gesetzt. Die Blindwerte des veränderten Analysenverfahrens für PCB lagen im Durchschnitt unter 4 %, für PCB 28/31 mit 11,5 % am höchsten (Tabelle 4-5). Für die 16 Vertreter der PAK lagen die Blindwerte im Mittel unter 3 %, für Naphthalen und Acenaphthen mit 9,47 % am höchsten (Tabelle 4-6).

Tabelle 4-5: Blindwerte der PCB

PCB	Blindwert in %
28/31	11,5
52	6,24
101	3,65
118	1,10
138	1,69
153	0,908
180	1,72

Tabelle 4-6: Blindwerte der PAK

PAK	Blindwert in %
Naphtalen	9,47
Acenaphthylen	7,63
Acenaphthen	9,41
Fluoren	7,87
Phenanthren	4,37
Anthracen	0,438
Fluoranthren	0,567
Pyren	0,240
Benz(a)anthracen	n.b.
Chrysen	0,234
Benz(b)fluoranthren	n.b.
Benz(k)fluoranthren	n.b.
Benz(a)pyren	0,162
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	n.b.
Dibenzo(a,h)anthracen	n.b.
Benz(g,h,i)perylene	0,178

In den Tabellen 4-5 und 4-6 sind höhere Werte für die leichtflüchtigen Vertreter beider Klassen gezeigt. Es liegt die Vermutung nahe, dass sie sich bedingt durch ihren niedrigen Dampfdruck in der Gefriertrocknung in geringem Maße anreichern. Dennoch stellen diese Werte ein für die Spurenanalytik sehr gutes Ergebnis dar.

In den folgenden Analysen wurde mit jeder Probensequenz ein Blindwert gemessen, um die Gehalte der Proben abzüglich des Blindwertes darzustellen. Fehlende Blindwertdaten für einzelne Messreihen, bedingt durch Aufarbeitungsfehler (z.B. Einengen bis zur Trockne), wurden durch den zuvor berechneten Mittelwert der drei Parallelbestimmungen substituiert. Zusätzlich wurde durch regelmäßiges Vermessen des Lösungsmittels Hexan zwischen den Proben abgesichert, dass auftretende Verschmutzungen der GC-Säule durch die Matrix der Probe nicht in die nächste Probe verschleppt wurden.

### 4.1.3 Wiederfindungsraten

Die Wiederfindungsrate (WFR) stellt ein weiteres Beurteilungskriterium für das Analysenverfahren dar, mit dem mögliche Verluste während der Aufarbeitung erkannt werden sollen. Werte nahe 100 % zeigen, dass der Analyt vollständig erfasst wurde. Zur Bestimmung der Wiederfindungsrate wurde schon zuvor extrahiertes Sediment mit einer Mischung des internen und externen Standards (INTEX) markiert. Dieses durchlief das Analysenverfahren analog den Proben. Die Wiederfindungsrate beschreibt das prozentuale Verhältnis des gemessenen Wertes zu dem richtigen Wert (Formel 4-3).

$$\text{WFR} = \frac{W_{\text{ist}}}{W_{\text{soll}}} \cdot 100 \%$$

4-3

WFR	-	Wiederfindungsrate	in %
$W_{\text{ist}}$	-	gemessener Gehalt	in ng/g TS bzw. pg/g TS
$W_{\text{soll}}$	-	richtiger Gehalt	in ng/g TS bzw. pg/g TS

Für die PCB wurden Wiederfindungsraten zwischen 90,8 % (PCB 101) und 103 % gefunden (Tabelle 4-7). Die erzielten Ergebnisse entsprechen denen des Jahresberichtes 2005 des IOW [72], bei dem Wiederfindungsraten von 82 % bis 107 % erreicht wurden.

**Tabelle 4-7: Wiederfindungsraten der PCB**

<b>PCB</b>	<b>WFR in %</b>
28/31	95,9
52	98,3
101	90,8
118	94,7
138	103
153	100
180	94,7

Die Wiederfindungsraten der PAK sind mit Werten von 88,3 % (Benz(k)fluoranthren) bis 104,4 % (Indeno(1,2,3-c,d)pyren) nur unwesentlich schlechter.

**Tabelle 4-8: Wiederfindungsraten der PAK**

<b>PAK</b>	<b>WFR in %</b>
Naphtalen	331,0
Acenaphthylen	89,5
Acenaphthen	102
Fluoren	97,3
Phenanthren	103
Anthracen	102
Fluoranthren	94,0
Pyren	93,9
Benz(a)anthracen	92,4
Chrysen	93,9
Benz(b)fluoranthren	102
Benz(k)fluoranthren	88,3
Benz(a)pyren	93,3
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	104
Dibenzo(a,h)anthracen	103
Benz(g,h,i)perylen	95,0

Naphthalen stellt aufgrund seines niedrigen Siedepunktes (218 °C) und der hohen Wasserlöslichkeit (31700 µg/L) mit 331 % eine Ausnahme dar (Tabelle 2-1). Dieses analytische Problem ist seit langem bekannt. Deshalb wird Naphthalen in den meisten Arbeiten nicht beschrieben. Der Jahresbericht 2005 des IOW [72] zeigt vergleichbare Werte zwischen 93 % und 113 % (ohne Naphthalen).

#### 4.1.4 Richtigkeit

Die Richtigkeit ist eine qualitative Bezeichnung für das Ausmaß der Annäherung des Erwartungswertes des Analysenergebnisses an den richtigen Wert. Der richtige Wert ist ein Näherungswert für den wahren Wert. Er kann z.B. aus Referenzmaterialien gewonnen werden [73]. Eine Möglichkeit zur Überprüfung der Richtigkeit von Analysenergebnissen bietet die Durchführung von Ringversuchen. Das Prinzip von Ringversuchen besteht darin, dass identische Proben von mehreren Laboratorien unabhängig voneinander analysiert werden. Das IOW nimmt regelmäßig an Ringversuchen des Quasimemeprojektes teil. Es werden gefriergetrocknete Sedimente an Laboratorien, die die Ostsee überwachen, ausgegeben. Zur Qualitätsabsicherung wurden bereits analysierte Sedimente dieser Ringversuche mit den Proben zusammen aufgearbeitet und analysiert. In den Tabellen 4-9 und 4-10 sind die von Quasimeme zertifizierten Ergebnisse mit den erlaubten prozentuellen Abweichungen und die im Rahmen dieser Arbeit erreichten Werte gezeigt.

**Tabelle 4-9: PCB-Gehalte des Sediments mit bekannten Gehalten**

PCB	$W_{\text{soll}}$ in pg/g TS	Erlaubte Abweichung in %	$W_{\text{ist}}$ in pg/g TS	Abweichung in %
28/31	1580	16,1	1710	8,30
52	520	17,3	738	42,0
101	1370	14,3	990	27,7
118	1360	14,3	1010	25,6
138	2710	13,4	2510	7,40
153	2710	13,4	3030	12,0
180	1590	14,1	1110	30,4

Tabelle 4-10: PAK-Gehalte des Sediments mit bekannten Gehalten

PAK	$W_{\text{soll}}$ in ng/g TS	Erlaubte Abweichung in %	$W_{\text{ist}}$ in ng/g TS	Abweichung in %
Naphthalen	64,1	20,3	59,2	7,71
Acenaphthylen	4,12	36,8	3,39	17,6
Acenaphthen	9,73	22,8	11,8	21,3
Fluoren	18,7	25,9	16,5	11,4
Phenanthren	121	16,6	73,7	39,0
Anthracen	20,5	24,7	20,2	1,11
Fluoranthren	172	25,9	84,6	51,0
Pyren	122	13,3	63,8	47,9
Benz(a)anthracen	66,9	14,0	68,3	2,02
Chrysen	97,9	13,5	83,7	13,5
Benz(b)fluoranthren	133	13,3	155	17,2
Benz(k)fluoranthren	57,4	21,2	61,1	6,42
Benz(a)pyren	70,1	13,9	82,5	17,8
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	103	17,4	94,3	8,66
Dibenzo(a,h)anthracen	26,5	31,4	21,4	19,2
Benz(g,h,i)perylene	86,8	18,3	73,4	15,4

Die Analyse des Referenzmaterials mit bekannten Gehalten an PCB und PAK bestätigte die Richtigkeit des Analysenverfahrens im Rahmen der erlaubten Abweichung. Außergewöhnlich hohe Abweichungen ergaben sich nur für wenige Analyten (PCB 52, PCB 180, Phenanthren, Fluoranthren, Pyren). Diese Fehler sind hauptsächlich auf Aufarbeitungsfehler zurückzuführen. Denn schon geringfügige Kontamination und Dekontamination während der Aufarbeitung von Proben, die nur Spurengehalte aufweisen, wirken sich drastisch auf die Qualität der Analysenergebnisse aus.

Allerdings sind einige der Abweichungen (PCB 52, PCB 180) seit längerem bekannt und stellen ein analytisches Problem des Analysenverfahrens dar. Ein Defizit des verwendeten Prüfverfahrens ist, dass es sich um schon lyophilisiertes Referenzmaterial handelt, und der mögliche Fehler der Gefriertrocknung bei der Überprüfung der Richtigkeit nicht berücksichtigt wird. Auch der mögliche Fehler des „alten“ Probenzubereitungsverfahrens, der durch die Verwendung der Zentrifuge entstand, ging nicht mit in die Überprüfung der Richtigkeit des Verfahrens ein.

## 4.2 Ergebnisse der PCB- und PAK-Gehalte der Oberflächensedimente

### 4.2.1 Vergleich Lyophilisat mit Zentrifugat

Im Rahmen des Ostseemonitorings, an dem das IOW teilnimmt, werden jährlich Oberflächensedimente ausgewählter Stationen analysiert. Im bisherigen Analysenverfahren wurden die nassen Sedimente zentrifugiert, um das die Extraktion störende Porenwasser zu

entfernen. Das entfernte Porenwasser wurde verworfen. Die durch Zentrifugation entwässerten Sedimente enthielten immer noch eine gewisse Restfeuchte. Dieses Verfahren barg 2 entscheidende Nachteile. Zum einen führte die Restfeuchtigkeit des Sediments dazu, dass die Extraktion nicht vollständig verlief. Zum anderen wurden vor allem die Gehalte der PCB und PAK, die über einer höhere Wasserlöslichkeit verfügen (Tabelle 2-1), unterschätzt. Das verworfene Porenwasser enthielt sowohl in der wässrigen Phase als auch an Partikel gebundene Schadstoffe, die nicht mit in den Analysenprozess gingen. Nachextraktionen des zuvor schon extrahierten Sediments zeigten immer noch hohe Gehalte an PCB und PAK. Auch in einer 2. Nachextraktion waren noch bemerkenswerte Gehalte dieser organischen Schadstoffe zu finden. Abbildung 4-2 zeigt exemplarisch die Ergebnisse einer Parallelbestimmung der PCB (LB1, LB2) eines Oberflächensedimentes aus der Lübecker Bucht (LB). Das Diagramm enthält außerdem die graphischen Darstellungen der 1. (LB11, LB21) und 2. Nachextraktion (LB12, LB22). Zusätzlich wurde jeweils die Summe der Extraktion und der 2 Nachextraktionen gebildet ( $\Sigma$ LB1,  $\Sigma$ LB2). Die Daten sind dem Monitoringbericht 2006 des IOW entnommen [72].

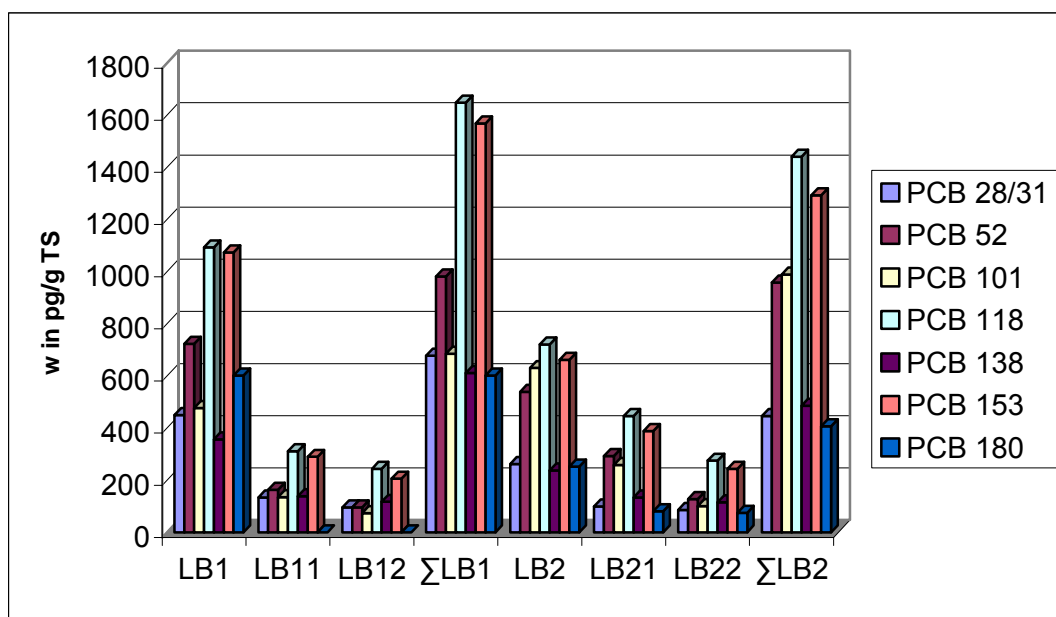
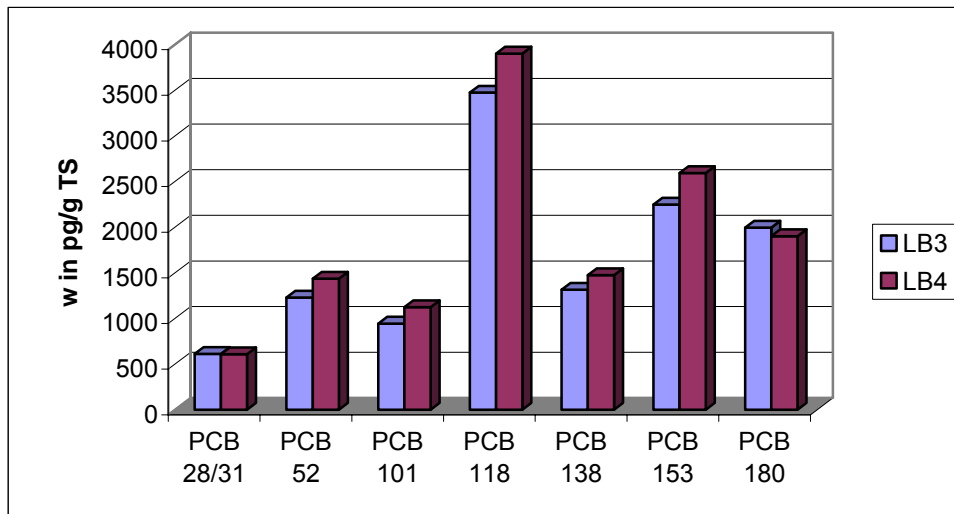


Abbildung 4-2: Ergebnisse der Nassextraktion

Das Oberflächensediment aus der Lübecker Bucht wurde mit der modifizierten Gefriertrocknungsanlage lyophilisiert und nach dem im Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Analysenverfahren aufgearbeitet. Außer der Substitution der Zentrifuge durch die Gefriertrocknungsanlage blieben alle anderen Verfahrensparameter unberührt. Zur

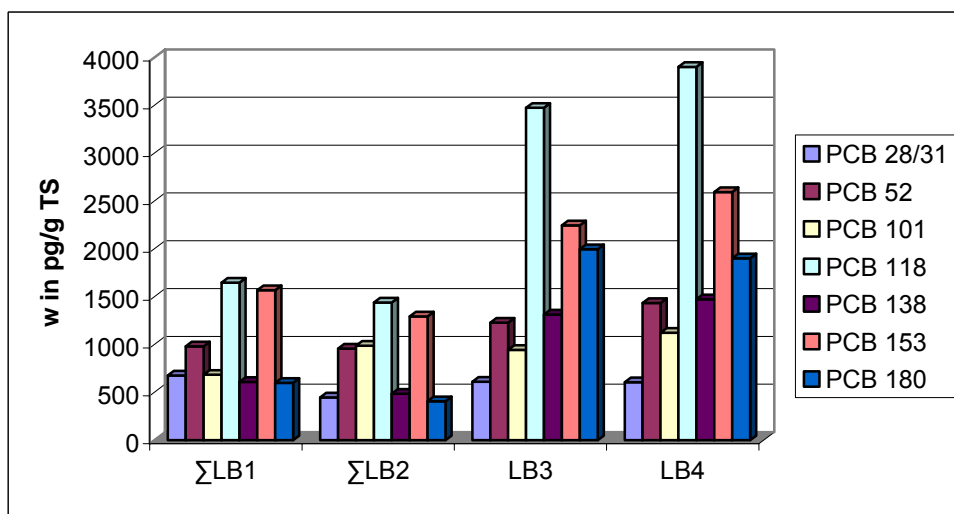
Absicherung der Ergebnisse wurde eine Parallelbestimmung durchgeführt. Die Gehalte der beiden Parallelbestimmungen (LB3, LB4) für PCB sind in Abbildung 4-3 gezeigt:



**Abbildung 4-3: Ergebnisse der Parallelbestimmung des Oberflächensedimentes aus der Lübecker Bucht (LB)**

Die gemessenen Gehalte für PCB weichen weniger als 10 % voneinander ab. Für die PAK wurde eine maximale Abweichung von 15 % festgestellt. Eine sichere Aussage, ob sich die Werte signifikant unterscheiden, kann nur über den t-Test erfolgen. Dieser setzt jedoch voraus, dass die Präzision bekannt ist. Die Bestimmung dieser war nicht möglich, da die Sedimente nur begrenzt verfügbar waren.

Vergleicht man die Werte der zentrifugierten mit denen der lyophilisierten Sedimentproben ist ein deutlicher Unterschied erkennbar (Abbildung 4-4):



**Abbildung 4-4: Vergleich Zentrifugat (ΣLB1, ΣLB2) mit Lyophilisat (LB3, LB4)**

Die Gehalte des Lyophilisates sind sowohl für PCB, als auch für PAK deutlich höher als die des Zentrifugates. Dieser Sachverhalt beweist, dass die Extraktion des feuchten Sedimentes nicht vollständig war. Sogar die aus den Extraktionen und deren 2 Nachextraktionen gebildeten Summen ( $\Sigma$ LB1,  $\Sigma$ LB2) reichen nicht an das Niveau der Gehalte (LB3, LB4) des gefriergetrockneten Sedimentes heran. Bei einer Nachextraktion (LB41) der Probe LB4 wurden für die PCB keine Gehalte nachgewiesen. Das bedeutet, dass die Extraktion der lyophilisierten Proben, im Gegensatz zu der der zentrifugierten Proben, vollständig war.

Der Methodenvergleich zeigt die deutlichen Nachteile der Probenvorbereitungsmethode mit der Zentrifuge auf. Die Gegenüberstellung der Summe der 8 PCB-Gehalte (Station Lübecker Bucht) des Zentrifugates (3870 pg/g TS) mit der des Lyophilisates (11700 pg/g TS) zeigt, dass die PCB-Gehalte des Oberflächensedimentes um den Faktor 3 unterschätzt wurden. Die Ergebnisse wurden durch eine Parallelprobe verifiziert. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Verbesserung des Analysenverfahrens nicht nur eine enorme Weiterentwicklung darstellt, sondern auch notwendig war.

#### 4.2.2 PCB-Gehalte der Oberflächensedimente

Die PCB-Belastung der Sedimente im Untersuchungsgebiet war sehr unterschiedlich. Die PCB-Gehalte der Probe der Station nordwestlich Hiddensee (K8) lagen alle unterhalb der Nachweisgrenzen. Durch das dort vorherrschende sandige Sediment und dessen sehr geringen Anteil an organischem Kohlenstoff ist dieser Standort nicht prädestiniert für die Anreicherung organischer Schadstoffe. Deshalb wurde diese Station nicht in die Auswertung in Tabelle 4-11 einbezogen. Tabelle 4-11 gibt eine kurze Übersicht über die PCB-Belastung der Oberflächensedimente an den 5 Stationen:

**Tabelle 4-11: Übersicht der PCB-Gehalte der Oberflächensedimente**

PCB	Bereich in pg/g TS		Mittelwert in pg/g TS	Median in pg/g TS
28/31	223	600	427	442
52	287	936	555	499
101	497	1440	855	743
118	459	1120	770	750
138	967	2590	1566	1350
153	143	3900	2270	1870
180	517	1470	824	653

Die Gehalte nehmen Werte zwischen 223 pg/g TS (PCB 28/31) und 3900 pg/g TS (PCB 153) ein. Die höchsten Gehalte wurden für die höherchlorierten Kongenere PCB 138 und PCB 153 festgestellt.



Die räumliche Verteilung der Belastung der Oberflächensedimente mit PCB ist in Abbildung 4-5 dargestellt. Die Ergebnisse der Stationsbeprobung sind dem Transekt folgend angeordnet: Lübecker Bucht (LB), Mecklenburger Bucht (M2), nordwestlich Hiddensee (K8), westliches Arkonabecken (K7) und östliches Arkonabecken (K4).

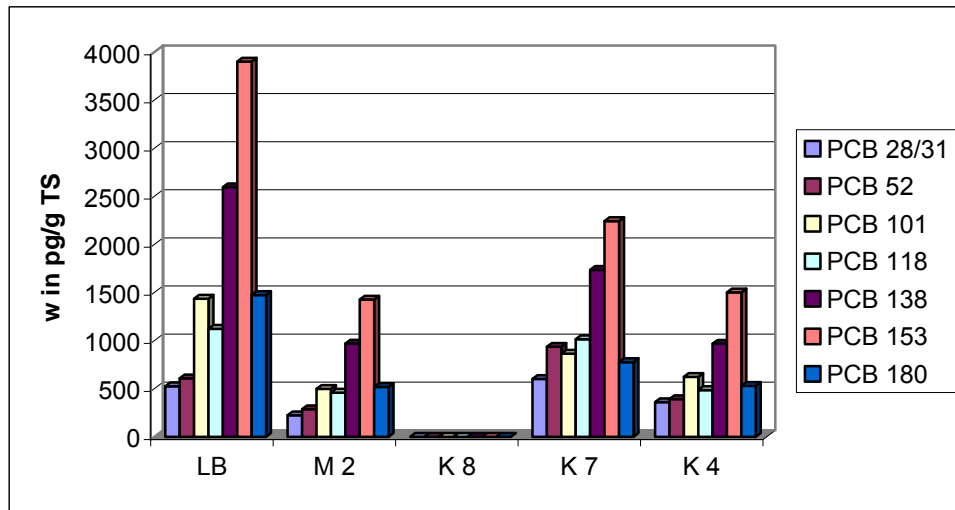


Abbildung 4-5: Räumliche Verteilung der PCB-Gehalte der Oberflächensedimente

Die Stationen Mecklenburger Bucht (M2:  $\sum\text{PCB}=4380$  pg/g TS) und östliches Arkonabecken (K4:  $\sum\text{PCB}=4850$  pg/g TS) weisen annähernd gleiche Gehalte an PCB auf. In der Lübecker Bucht (LB:  $\sum\text{PCB}=11700$  pg/g TS) und im westlichen Arkonabecken (K7:  $\sum\text{PCB}=8170$  pg/g TS) sind höhere Werte als im übrigen Untersuchungsgebiet zu beobachten. Aufgrund des sandigen Sediments und des geringen organischen Kohlenstoffgehaltes wurden für die Station nordwestlich Hiddensee keine Gehalte nachgewiesen. Die Ergebnisse der PCB-Gehalte der Oberflächensedimente werden in Abschnitt 4.3 diskutiert.

### 4.2.3 PAK-Gehalte der Oberflächensedimente

Auch für die PAK-Gehalte blieben die Werte der Station in der nordwestlichen Hiddensee (K8) aufgrund ihrer speziellen Charakteristik für die folgende Übersicht (Tabelle 4-12) unberücksichtigt:

Tabelle 4-12: Übersicht der PAK-Gehalte der Oberflächensedimente

PAK	Bereich in ng/g TS		Mittelwert in ng/g TS	Median in ng/g TS
Acenaphthylen	4,28	11,4	8,52	9,21
Acenaphthen	2,22	5,70	4,19	4,42
Fluoren	5,95	15,5	10,9	11,1
Phenanthren	40,4	95,6	68,2	68,3
Anthracen	9,79	23,9	15,6	14,3
Fluoranthen	114	250	174	166
Pyren	99,1	218	155	151
Benz(a)anthracen	53,7	99,0	80,4	84,5
Chrysen	34,9	70,4	54,0	55,3
Benz(b)fluoranthen	271	507	416	443
Benz(k)fluoranthen	72,9	130	107	112
Benz(a)pyren	111	193	146	141
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	170	351	265	269
Dibenzo(a,h)anthracen	24,7	47,5	37,1	38,1
Benz(g,h,i)perylen	153	288	233	245

Die Gehalte an PAK variieren zwischen 2,22 ng/g TS (Acenaphthen) und 507 ng/g TS (Benz(b)fluoranthen). Auffällig ist, dass die 4-6 Ring-PAK deutlich höhere Gehalte an allen Stationen aufweisen. Die PAK-Gehalte zeigen einen ähnlichen Verlauf entlang des Transektes wie die Gehalte der PCB. Die Station Lübecker Bucht (LB:  $\sum \text{PAK} = 2160$  ng/g TS) ist am höchsten belastet. Doch auch die Stationen im westlichen (K7:  $\sum \text{PAK} = 2080$  ng/g TS) und östlichen Arkonabecken (K4:  $\sum \text{PAK} = 1690$  ng/g TS) zeigen hohe Gehalte.

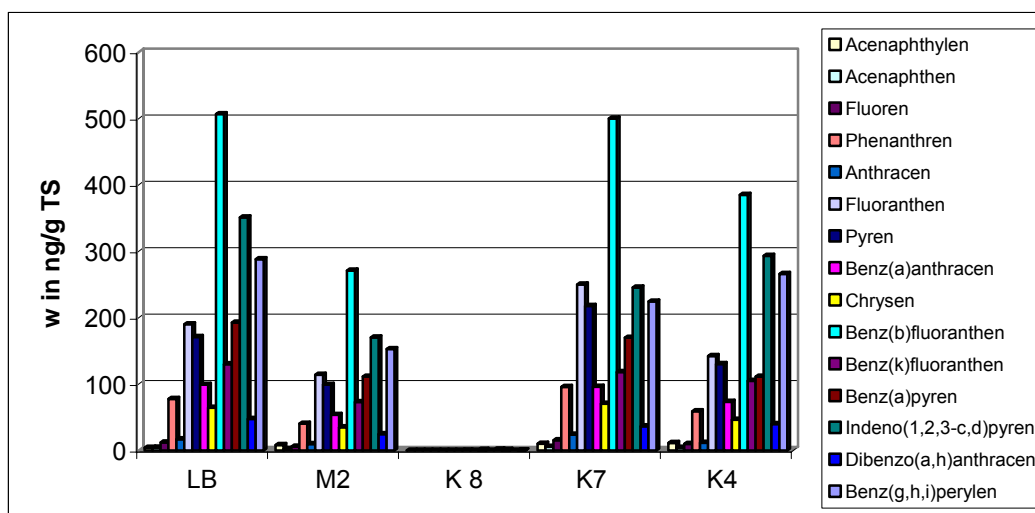


Abbildung 4-6: Räumliche Verteilung der PAK-Gehalte der Oberflächensedimente

### 4.3 Diskussion der PCB- und PAK-Gehalte der Oberflächensedimente

Die Station Lübecker Bucht stellt mit ihrem hohen Belastungsmuster an PCB und PAK einen Standort von besonderem Interesse dar. Mitte der 80-er Jahre wurde ein Programm gestartet, um die Verteilung geochemischer Parameter in Oberflächensedimenten der Hauptbecken der westlichen Ostsee zu erforschen [13]. Schon 1984 wurde ein hoch kontaminiertes Areal im inneren Teil der Lübecker Bucht entdeckt [74]. Nachforschungen ergaben, dass dort in den 50-er und 60-er Jahren des letzten Jahrhunderts Industriemüll von verschiedenen Industrien der Stadt Lübeck verklappt wurde. Hierbei handelte es sich vermutlich um Schlacken und Schlämme aus nahen Metallhütten. Bereits 20 Jahre nachdem das Verklappen gestoppt wurde, hatte sich mehr als die Hälfte des verklappten Industriemülls aufgrund von Resuspension und Transport von Oberflächensedimenten über den inneren Teil der Mecklenburger Bucht ausgebreitet [13]. Dieser Trend setzt sich weiter fort bis in die großen Becken der Ostsee, die letztlich als Senke fungieren.

Zu erwähnen ist allerdings, dass sich die Lübecker Bucht in einem Gebiet befindet, das durch eine diskontinuierliche Deposition von feinem Sediment gekennzeichnet ist. So führt eine Netto-Sedimentationsrate von ca. 1-2 mm pro Jahr [75] zu einer allmählichen Bedeckung des verklappten Materials. Mittlerweile ist dieser industrielle Abfall von einer teilweise 5-10 cm dicken schlammigen Sedimentschicht bedeckt [12]. Dieser Effekt wird durch den regen Schiffverkehr entlang des Transektes beeinträchtigt. Die Strahltriebwerke der Schiffe führen zur Verwirbelung des Meeresbodens und so zur Verteilung der Schadstoffe [75]. Die Tatsache, dass eine der Hauptschiffverkehrszonen Europas in dem Gebiet zwischen Lübeck und Skandinavien liegt, erklärt auch die hohen Gehalte sowohl an pyrogenen als auch an petrogenen PAK. Das Verteilungsmuster der PAK ist an allen Stationen vergleichbar. Es dominieren die 5-Ring-Aromaten. Die geringeren Gehalte der 2- und 3-Ring-PAK sind durch Abbauprozesse während des Transportes von den individuellen Quellen in die als Senken fungierenden Becken begründet. Die höhermolekularen PAK sind persistenter, werden nicht effektiv abgebaut und reichern sich deshalb an [76].

## 4.4 Ergebnisse der PCB- und PAK-Gehalte des Sedimentkerns

Der Sedimentkern wurde, wie in Abschnitt 2.6.1 beschrieben, noch an Bord des Forschungsschiffes Maria S. Merian in jeweils 2 cm lange Segmente unterteilt. Diese wurden einzeln analysiert und werden im Folgenden als Schicht 0-2 cm bis Schicht 10-12 cm beschrieben. Die Längenangaben in cm beziehen sich auf die Tiefe der jeweiligen Schicht.

### 4.4.1 PCB-Profil des Sedimentkerns

Die PCB-Gehalte der vier oberen Schichten des Sedimentkerns reichen von 51,1 pg/g TS (PCB 28/31, Schicht: 6-8 cm) bis 134 pg/g TS (PCB 153, Schicht: 4-6 cm). In den zwei unteren Schichten (8-10 cm, 10-12 cm) wurde nur PCB 153 bestimmt. Der Gehalt an PCB 52 lag in der Schicht 8-10 cm unter der Bestimmungsgrenze, die der anderen PCB sogar unter der jeweiligen Nachweisgrenze. Die PCB-Gehalte sind nach der Tiefe aufgelöst in Abbildung 4-7 dargestellt:

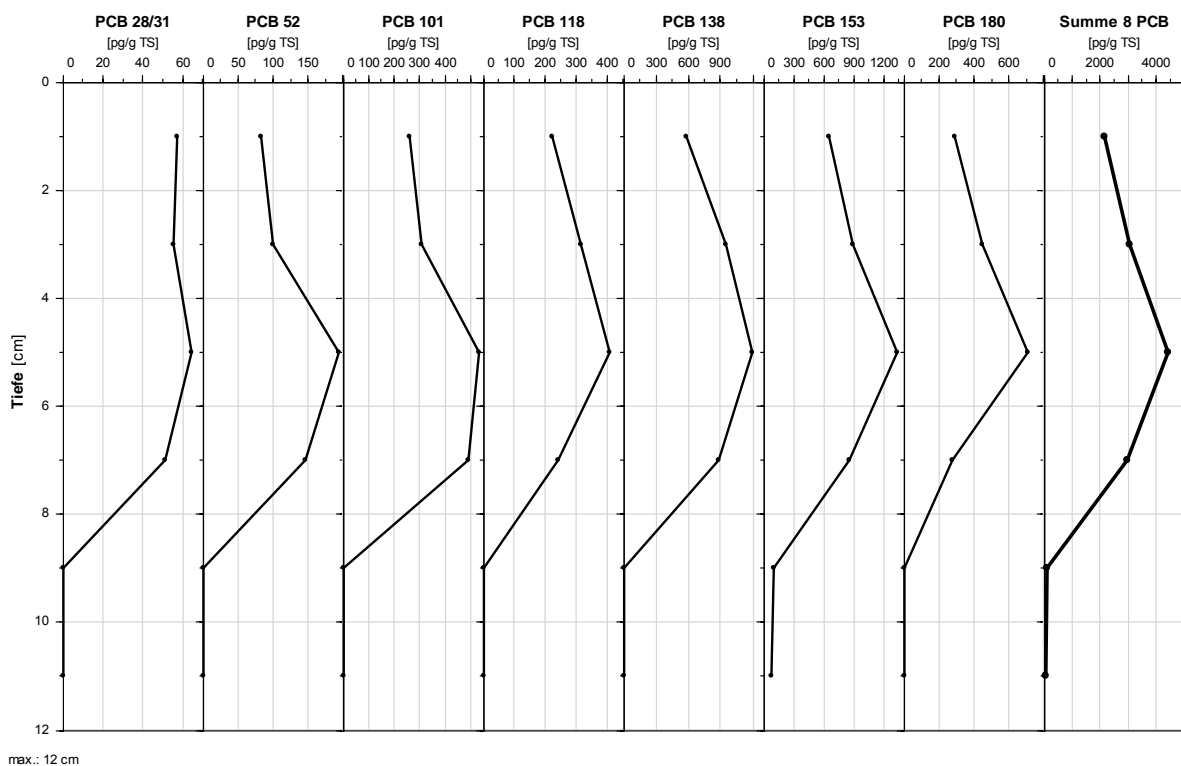


Abbildung 4-7: PCB-Profil des Sedimentkerns

Für alle PCB zeichnet sich ein ähnlicher Verlauf ab. Die Gehalte steigen bis zur Schicht 4-6 cm an, nehmen in der folgenden Schicht (Schicht 6-8 cm) leicht ab und erreichen ihre Minima bzw. Werte unter der Nachweisgrenze in den zwei untersten Schichten (Schicht 8-

10 cm, Schicht 10-12 cm). Das rechts abschließende Diagramm gibt die Summe der 8 PCB an. In Schicht 4-6 cm liegt das Maximum mit 4440 pg/g TS.

#### 4.4.2 PAK-Profil des Sedimentkerns

Exemplarisch sind 7 der 16 ausgewerteten PAK in Abbildung 4-8 dargestellt. Außerdem ist das Profil der Summe aller untersuchten PAK gezeigt:

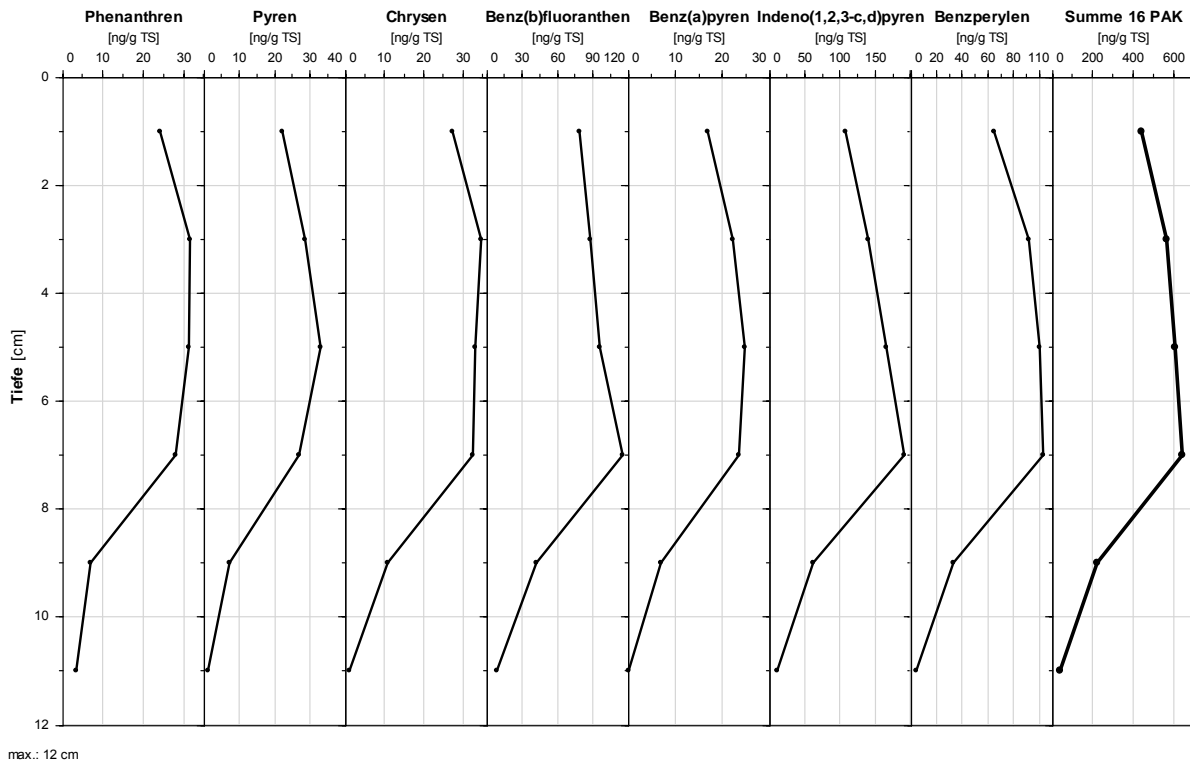
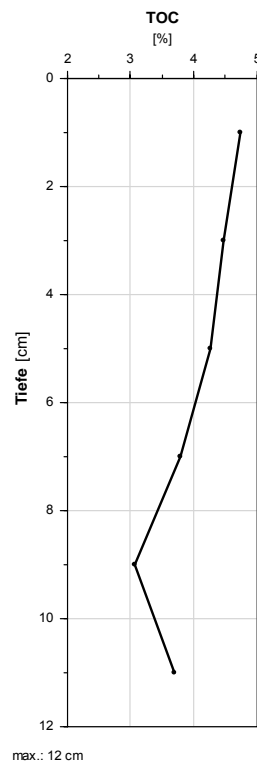


Abbildung 4-8: PAK-Profil des Sedimentkerns

Die Werte liegen zwischen 1,03 ng/g TS (Acenaphthen) und 191 ng/g TS (Indeno(1,2,3-c,d)pyren) in den oberen 4 Schichten. Die Gehalte der PAK zeigen ein ähnliches Profil, wie die der PCB. Das rechts abschließende Diagramm gibt die Summe der 15 PAK an. Das Maximum mit 641 ng/g TS liegt im Gegensatz zu den PCB in Schicht 6-8 cm.

### 4.4.3 TOC-Profil des Sedimentkerns

Die Gehalte des gesamten organischen Kohlenstoffs sind mit Werten zwischen 3,06 % (Schicht 8-10 cm) und 4,75 % (Schicht 0-2 cm) relativ konstant. Das Profil zeigt eine leichte Abnahme von der obersten (Schicht 0-2 cm) bis zur vorletzten Schicht (Schicht 8-10 cm). Der Gehalt der untersten Schicht (Schicht 10-12 cm) steigt wieder geringfügig an (Abbildung 4-9).



**Abbildung 4-9: TOC-Profil des Sedimentkerns**

Das TOC-Profil des Sedimentkerns wird in Abschnitt 4.5 zur Diskussion der PCB- und PAK-Profile verwendet.

#### 4.4.4 Quecksilberprofil des Sedimentkernes

Die Quecksilbergehalte des Sedimentkerns liegen zwischen 16,7 ng/g TS (Schicht 10-12cm) und 378 ng/g TS (Schicht 4-6 cm). Die Gehalte steigen bis in die Schicht 4-6 cm stetig an und sind danach wieder rückläufig.

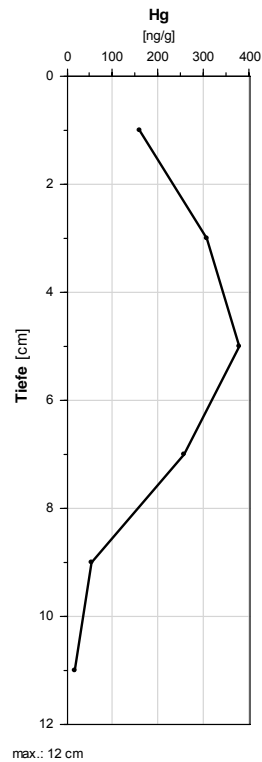


Abbildung 4-10: Quecksilberprofil des Sedimentkerns

Das Quecksilberprofil des Sedimentkerns wird in Abschnitt 4.5 zur Diskussion der PCB- und PAK-Profile verwendet.

## 4.5 Diskussion der PCB- und PAK-Gehalte des Sedimentkerns

Schadstoffprofile von ungestörten Sedimentkernen werden genutzt, um den historischen Verlauf von Schadstoffeinträgen zu beurteilen [77]. Die Probennahmestelle in der Bottenwiek wurde als ein geeignetes Gebiet für Sedimentkernanalytik beschrieben [78]. Der Sedimentkern stammt aus einer Wassertiefe von 120 m. Tiefenprofilmessungen während der Probennahme zufolge lag die Pyknokline bei 80 m. Im Frühjahr und Herbst werden nur die oberen 60 m der Wassersäule durch die Temperaturänderungen durchmischt [79]. Das darunterliegende suboxische Tiefenwasser bietet nur für wenige benthische Organismen eine Lebensgrundlage. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass nur wenig Bioturbation stattfindet und es sich um einen ungestörten Sedimentkern handelt.

Der südliche Teil der Ostsee ist aufgrund dichter Besiedlung des Einzugsgebietes mit Nährstoffen angereichert, während in der Bottenwiek, als nördlichstes aller Ostseebecken, eher oligotrophe Bedingungen herrschen. Insgesamt 14 Flüsse münden in die Bottenwiek und tragen ca. ein Drittel ( $148 \text{ km}^3$ ) des Gesamtsüßwassereintrages ( $454 \text{ km}^3$ ) in die Ostsee ein [80]. Die Ökosysteme, in denen die in die Bottenwiek fließenden Flüsse münden, liegen in der arktischen und der nördlichen gemäßigten Klimazone [81]. Die dünne Besiedlung und die geringe Landwirtschaft des Einzugsgebietes der Bottenwiek führen nur zu geringen Nährstoffeinträgen. Daher enthält die Wassersäule weniger Phytoplankton (Primärproduktion:  $25 \text{ g C/m}^2\text{a}$  [82]) und der gesamte organische Kohlenstoffgehalt des Sedimentes ist niedriger [83] als der der Tiefenbecken der zentralen und südlichen Ostsee, z.B. Gotland Becken 12 % [77]. Zusätzlich besteht ein Salinitätsgefälle des Oberflächenwassers der Ostsee in nordöstlicher Richtung ( $\text{PSU}^7=3,5$  [80, 84]), welches in Verbindung mit den dort herrschenden Temperaturen die Eisbildung begünstigt. So liegt der untersuchte Sedimentkern im südwestlichen Teil der Bottenwiek, die ab Mitte Januar bis Ende Mai vollständig mit Eis bedeckt ist [85]. Diese speziellen Charakteristika der Bottenwiek führen u.a. auch zu einer niedrigen Sedimentationsrate zwischen  $1 \text{ mm/a}$  [77] und  $1,9 \text{ mm/a}$  [86]. Der Vergleich mit datierten Sedimentkernen, die ähnliche Belastungsprofile zeigen, lässt auf eine Sedimentationsrate von  $1 \text{ mm/Jahr}$  bis  $1,2 \text{ mm/Jahr}$  schließen. Nimmt man diese Werte an, repräsentiert der Sedimentkern von 12 cm Tiefe den historischen Schadstoffeintrag des letzten Jahrhunderts. Die vertikale Verteilung der PCB (Summe von 8 PCB), der PAK (Summe von 16 PAK), des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs (TOC) und des Quecksilbergehalts (Hg) sind in Abbildung 4-11 gezeigt:

---

<sup>7</sup> Practical Salinity Unit (einheitslos), früher wurde der Begriff Salinität in ‰ verwendet



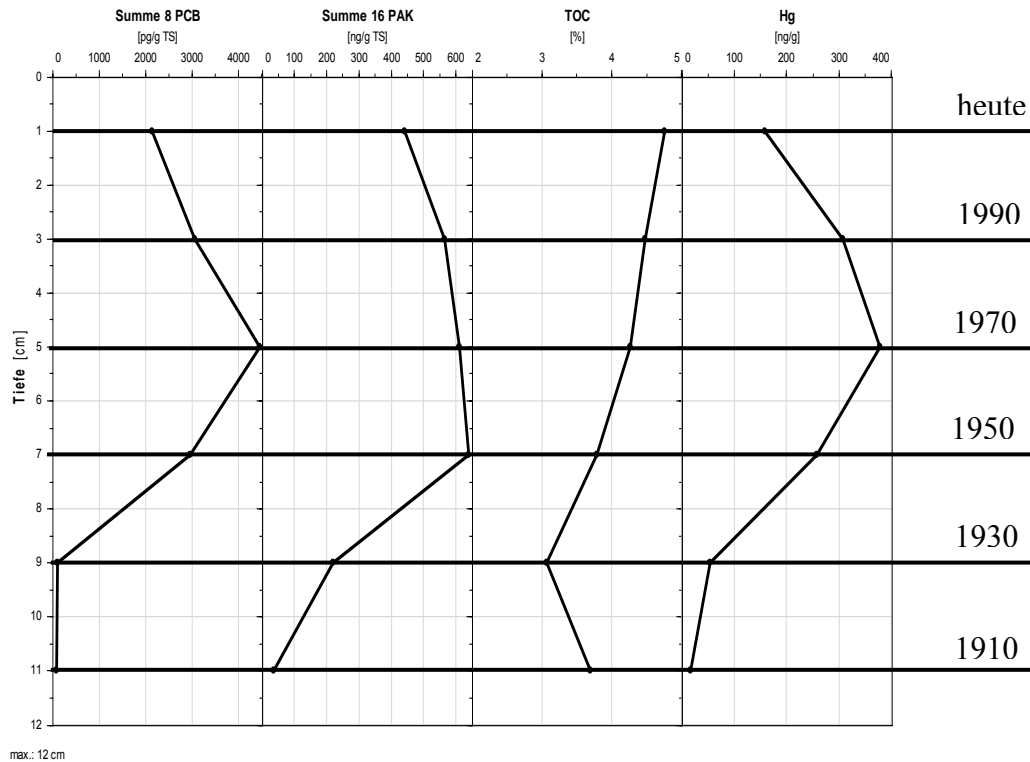


Abbildung 4-11: PCB-, PAK-, TOC- und Hg-Profile des Sedimentkerns

Obwohl für den Sedimentkern noch keine Datierung vorliegt, können anhand der Schadstoffprofile und dem Vergleich mit der Literatur Rückschlüsse auf das etwaige Alter der jeweiligen Schicht gezogen werden.

Das PCB-Profil verfügt über ein deutliches Maximum (4440 pg/g TS) um 1970. Diese hohen Werte wurden auch von anderen Autoren beschrieben. In einer Untersuchung aus den 80-er Jahren werden PCB-Gehalte von 5000 pg/g TS (Tiefe 0-5 cm) und mehr beschrieben [87]. Der Einsatz der PCB ist nach Produktionsverboten (z.B. USA 1977, BRD 1983) aufgrund von bekannt gewordenen Umweltrisiken nach einem Produktionsmaximum Anfang der 70-er Jahre von 50000 t/a rückläufig. Das PCB-Profil spiegelt diesen Sachverhalt exakt wider. Für die oberste Schicht wurde ein Gehalt von 2150 pg/g TS ermittelt. In anderen Arbeiten werden Gehalte von 1600 pg/g TS [88] bis 2020 pg/g TS [89] für die Schicht der oberen 2 cm beschrieben. Diese Werte charakterisieren zwar einen deutlichen Rückgang seit dem Verbot der PCB, dennoch werden sie weiterhin in die Umwelt eingetragen.

Die für die Zeit vor 1930 registrierten Gehalte sind auf die Probennahme zurückzuführen, denn vor dieser Zeit wurden PCB nicht produziert. Bei dem Eindringen des Multicorers in das Sediment werden Schadstoffe aus oberen hochbelasteten Schichten in die darunterliegenden verschleppt. Dieser Effekt ist in der Meeresforschung als Smearing bekannt [12].

Auch an dem PAK-Profil lässt sich die Geschichte dieser Schadstoffgruppe sehr gut nachvollziehen. PAK verfügen, im Gegensatz zu den PCB, über einen natürlichen Hintergrund. Doch schon die Werte um 1910 sind leicht erhöht. Mit Beginn der industriellen Revolution begann schon 1850 ein erhöhter Eintrag von PAK in die Umwelt. Das Maximum (641 ng/g TS) in den 50-er Jahren ist vor allem durch den Eintrag pyrogener PAK aus der Metallverhüttung und den Kraftwerken zu erklären. Doch auch der 2. Weltkrieg führte zu einem erhöhten Eintrag durch das enorme Aufkommen von Kraftfahrzeugen, Flugzeugen und Schiffen mit uneffizienten Verbrennungsmotoren.

Heute werden alle landgebundenen industriellen Emissionen nach strengsten Normen gefiltert. So wurde der Eintrag von Ruß und damit einhergehend von PAK reduziert. Außerdem verfügen immer mehr Dieselfahrzeuge über Rußpartikelfilter. Doch all diese Reglementierungen gelten nur an Land. Jeglicher Schiffverkehr bleibt davon unberührt. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass ein mittelgroßes Seeschiff mehr Schadstoffe ausstößt, als eine Flotte von 1000 Lastkraftwagen. Jährlich werden allein in den Gewässern der Europäischen Union  $35 \cdot 10^6$  t/a, weltweit  $120 \cdot 10^6$  t/a, Schweröl verbrannt [90]. Infolgedessen ist es nicht verwunderlich, dass auch in Oberflächensedimenten, die den aktuellen Eintrag erfassen, noch hohe PAK-Gehalte gefunden werden. Der in dem Sedimentkern gemessene Gehalt von 441 ng/g TS stimmt mit denen anderer Arbeiten überein. In einer aktuellen Studie wird ein PAK-Gehalt von 500 ng/g TS für die Bottenwiek beschrieben [88].

Das Profil des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs stellt einen Kontrollparameter dar. Da die Gehalte der untersuchten organischen Schadstoffe mit dem gesamten organisch gebundenem Kohlenstoff korrelieren, war dessen Bestimmung zwingend notwendig. Der für die obere Schicht (Schicht 0-2 cm) gemessene Wert (4,75 %) stimmt mit dem anderer Autoren überein (4 %) [88]. Der gesamte organisch gebundene Kohlenstoff nimmt bis zur Tiefe von 8-10 cm kontinuierlich ab. Deshalb sind die rückläufigen PCB- und PAK-Gehalte der oberen Schichten keineswegs auf einen Verdünnungseffekt zurückzuführen.

Auch der Quecksilbergehalt wurde im Rahmen dieser Arbeit als Kontrollparameter bestimmt. Trotz der potenziellen Bedeutung einer Remobilisierung sind Sedimente die Hauptsenke für das Quecksilber in der marinen Umwelt. Quecksilber ist ein ubiquitär vorkommendes Schwermetall. Die bedeutendste natürliche Quelle stellen Vulkane dar. Der überwiegende Teil dieses Metalls liegt als Sulfid fixiert vor. Quecksilbergehalte in Sedimenten ohne anthropogene Beeinflussung liegen zwischen etwa 20 und 60 ng/g TS [77, 91]. Im untersuchten Sedimentkern liegt der Quecksilbergehalt ab der Tiefe von 8 cm (Schicht 8-10 cm) in diesem Bereich (Schicht 8-10 cm: 53,2 ng/g TS, Schicht 10-12 cm: 16,7 ng/g TS).

Bei der angenommenen Sedimentationsrate bedeutet dies, dass vor 1930 kein nennenswerter anthropogener Eintrag an Quecksilber stattfand. Mit Einführung der Chloralkalielektrolyse 1892 und der Verwendung von Organo-Quecksilber-Verbindungen als Fungizide zur Saatgutbehandlung kam es zum erhöhten Quecksilbereintrag in die Umwelt [91]. Außerdem wurde Quecksilber viele Jahre als Bleichmittel in der Papierindustrie verwendet. Der Eintrag des Quecksilbers erfolgte hauptsächlich über die Atmosphäre. Allerdings sind die sehr hohen Quecksilbergehalte der Bottenwiek vermutlich auf weiträumige Dammkonstruktionen zur Energiegewinnung in den 60-er und 70-er Jahren zurückzuführen [92]. Die Zeitspanne zwischen Eintrag über Flusssysteme in die Ostsee bis zur endgültigen Sedimentation beträgt weniger als ein Jahr [76]. Diese Angaben stimmen mit den gemessenen Werten überein. Das Maximum (378 ng/g TS) der Quecksilbergehalte lag in der Schicht 4-6 cm, die die Jahre 1960 bis 1980 repräsentiert. In einem datierten Sedimentkern aus diesem Gebiet lag der maximale Quecksilbergehalt mit 420 ng/g TS in der Schicht, die das Jahr 1963 darstellt [92]. Der Quecksilbergehalt der obersten Schicht (Schicht 0-2 cm) lag bei 159 ng/g TS. Diese rückläufige Tendenz zeigten auch andere Untersuchungen aus dem Jahr 2003, die einen Quecksilbergehalt des Oberflächensedimentes von 220 ng/g TS angeben [88].

## 5 Zusammenfassung

Die Qualität eines Analysenverfahrens, für Gehalte im Spurenbereich, wird zum großen Teil von Blindwerten bestimmt. Durch Vorversuche wurde die Gefriertrocknungsanlage als Kontaminationsquelle identifiziert. Durch Substitution der werksseitig montierten Vollgummihähne durch modifizierte Kugelhähne ist diese beseitigt worden. Somit konnten für das Analysenverfahren erheblich niedrigere Blindwerte ermittelt werden. Die Blindwerte des veränderten Analysenverfahrens für PCB lagen im Mittel unter 4 %, die der 16 Vertreter der PAK unter 3 %, bezogen auf die Gehalte der Analyten in den untersuchten Sedimenten.

Ein wichtiges Qualitätskriterium jedes Analysenverfahrens ist, dass die Nachweisgrenzen und damit einhergehend die Bestimmungsgrenzen den analytischen Anforderungen genügen müssen. Mit dem verbesserten Analysenverfahren wurden, in Betracht der analytischen Aufgabenstellung, sehr gute Nachweisgrenzen erzielt. Für die Vertreter der PCB wurden Werte unter 90 pg/g TS, für die der PAK unter 2,25 ng/g TS erzielt. Die Bestimmungsgrenzen wurden aus den jeweiligen Nachweisgrenzen berechnet. Für die PCB ergaben sich Werte unter 265 pg/g TS und für die PAK unter 6,76 ng/g TS.

Als weiteres Qualitätskriterium wurden die Wiederfindungsraten des verbesserten Analysenverfahrens bestimmt und während der Anwendung des Analysenverfahrens stets kontrolliert. Für die PCB wurden Wiederfindungsraten zwischen 90,8 % und 103 % bestimmt und damit eine Verbesserung im Vergleich zu dem bisherigen Analysenverfahren (82 % bis 107 % [72]) erzielt. Die Wiederfindungsraten der PAK sind mit Werten von 88,3 % bis 104,4 % nur unwesentlich schlechter und entsprechen denen des bisherigen Analysenverfahrens (93 % und 113 % [72]). Diese Ergebnisse stellen ein für die analytischen Anforderungen sehr gutes Ergebnis dar.

Zur Validierung des verbesserten Analysenverfahrens wurde ein Referenzmaterial mit bekannten Gehalten an PCB und PAK untersucht und damit die Richtigkeit mit wenigen Ausnahmen im Rahmen der erlaubten Abweichung bestätigt. Ein Defizit des verwendeten Prüfverfahrens ist jedoch, dass es sich um schon lyophilisiertes Referenzmaterial handelt, und der mögliche Fehler der Gefriertrocknungsanlage, sowie der der Zentrifuge als Probenvorbereitungsverfahren, bei der Überprüfung der Richtigkeit nicht berücksichtigt wird. Die Überprüfung der Richtigkeit der Probenvorbereitung gestaltet sich schwierig, da die derzeit verfügbaren zertifizierten Referenzmaterialien bzw. die für Ringversuche eingesetzten Materialien im organischen Spurenbereich teilweise schon aufgearbeitete und homogenisierte Materialien sind.

Nach der Erprobung, Optimierung und Validierung des verbesserten Analysenverfahrens sollte es zunächst mit dem bisherigen Analysenverfahren verglichen werden. Dazu wurden fünf Oberflächensedimente, die schon zuvor mit dem bisherigen Analysenverfahren analysiert worden sind, in mit modifizierten Gefriertrocknungsanlage lyophilisiert und anschließend analysiert und verglichen werden.

Die gemessenen PCB- und PAK-Gehalte des Lyophilisates sind deutlich höher, als die des Zentrifugates. Die Vermutung, dass die Extraktion des feuchten Sedimentes nicht vollständig war, bestätigte sich. Die Nachextraktionen des zuvor schon extrahierten Sediments zeigten immer noch hohe Gehalte an PCB und PAK. Außerdem enthielt auch das verworfene Porenwasser noch PCB und PAK, die nicht mit in den analytischen Prozess eingingen. Die Extraktion der lyophilisierten Proben verliefen, im Gegensatz zu der der zentrifugierten Proben, nahezu vollständig. Diese Ergebnisse wurden durch Parallelproben verifiziert, bei denen die gemessenen Gehalte für PCB weniger als 10 %, die der PAK maximal 15 % voneinander abwichen. Bei einer Nachextraktion des schon extrahierten Lyophilisates wurden für die PCB keine Gehalte, für die PAK nur sehr niedrige Gehalte, nachgewiesen.

Der Methodenvergleich zeigt die deutlichen Nachteile der Probenvorbereitungsmethode mit der Zentrifuge auf. Die Gegenüberstellung der aufsummierten Gehalte der 8 PCB des Zentrifugates mit denen des Lyophilisates zeigte, dass die PCB-Gehalte des Oberflächensedimentes um den Faktor 3 unterschätzt wurden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Verbesserung des Analysenverfahrens nicht nur eine enorme Weiterentwicklung darstellt, sondern auch notwendig war.

Mit dem verbesserten Analysenverfahren wurden die Oberflächensedimente der fünf Stationen entlang des Transektes (Lübecker Bucht, Mecklenburger Bucht, nordwestlich Hiddensee, westliches Arkonabecken, östliches Arkonabecken) analysiert und ausgewertet. Die höchsten Gehalte wurden für die höherchlorierten Kongenere der PCB festgestellt. Die Stationen Mecklenburger Bucht und östliches Arkonabecken wiesen annähernd gleiche Gehalte an PCB auf. In der Lübecker Bucht und im westlichen Arkonabecken wurden höhere Werte als im übrigen Untersuchungsgebiet beobachtet. Die PCB-Gehalte der Probe der Station nordwestlich Hiddensee lagen alle unterhalb der Nachweisgrenzen.

Durch das dort vorherrschende sandige Sediment und dessen sehr geringen Anteil an organischem Kohlenstoff ist dieser Standort nicht prädestiniert für die Anreicherung organischer Schadstoffe. Die PAK-Gehalte zeigten einen ähnlichen Verlauf entlang des Transektes wie die Gehalte der PCB. Die Station in der Lübecker Bucht ist auch am höchsten

mit PAK belastet. Diese Station stellt mit ihrem hohen Belastungsmuster an PCB und PAK einen Standort von besonderem Interesse dar. Der zwischen 1950 und 1960 in diesem Gebiet verklappte Industriemüll ist eine präsenze Altlast. Es handelt sich um Schlacken und Schlämme aus nahen Metallhütten und anderen Industrien der Stadt Lübeck. Die Deposition von feinem Sediment sollte das verklappte Material langsam bedecken, doch durch Schiffsverkehr u.a. Faktoren kommt es zur Verwirbelung des Meeresbodens und so zur weiteren Verteilung der Schadstoffe [75]. Dieser Trend setzt sich weiter bis in die großen Becken der Ostsee fort, die letztlich als Senke fungieren.

Auch die hohen Gehalte sowohl an pyrogenen als auch an petrogenen PAK lassen sich auf den regen Schiffsverkehr entlang des Transektes erklären. Das Verteilungsmuster der PAK war an allen Stationen vergleichbar.

Nach dem Vergleich des verbesserten Analysenverfahrens wurde dieses für die Analyse eines Sedimentkerns eingesetzt. Während der ersten Expedition des neuen Eisrandschiffes Maria S. Merian wurde u.a. ein Sedimentkern aus der Bottenwiek genommen. Dieser wurde noch an Bord in sechs jeweils 2 cm lange Segmente unterteilt, die anschließend einzeln mit dem verbesserten Analysenverfahren analysiert wurden.

Für alle PCB zeichnet sich ein ähnlicher Verlauf ab. Die Gehalte steigen bis zu einer Tiefe von vier bis sechs Zentimetern an, nehmen in der folgenden Schicht leicht ab und erreichen ihre Minima bzw. Werte unter der Nachweisgrenze in den zwei untersten Schichten. Schadstoffprofile von ungestörten Sedimentkernen werden genutzt, um den historischen Verlauf von Schadstoffeinträgen zu beurteilen [77]. Mit Hilfe des Quecksilberprofils und dem Profil des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs als Kontrollparameter konnte gezeigt werden, dass es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um einen ungestörten Sedimentkern handelt. Obwohl für den Sedimentkern noch keine Datierung vorlag, konnten anhand der Schadstoffprofile und dem Vergleich mit der Literatur Rückschlüsse auf das etwaige Alter der jeweiligen Schicht gezogen werden. Der Sedimentkern repräsentiert mit einer angenommenen Sedimentationsrate von 1 mm/a und einer Länge von 12 cm den historischen Schadstoffeintrag der letzten 100 Jahre. Das PCB-Profil zeigt ein deutliches Maximum in der Schicht die die Jahre um 1970 verkörpert. Anfang der 70-er Jahre wurde aufgrund der bekannt gewordenen Umweltrisiken die Produktion von PCB verboten. Für die oberste Schicht wurden niedrigere Gehalte ermittelt, die zwar einen deutlichen Rückgang seit dem Verbot der PCB zeigen, aber auch, dass die PCB weiterhin in der Umwelt gegenwärtig sind.

Auch an dem PAK-Profil ließ sich die Geschichte dieser Schadstoffgruppe sehr gut nachvollziehen. Mit Beginn der industriellen Revolution begann schon 1850 ein erhöhter Eintrag von PAK in die Umwelt. Das Maximum in den 50-er Jahren ist vor allem durch pyrogene PAK aus der Metallverhüttung und den Kraftwerken zu erklären. Der Eintrag von PAK wurde durch die gesetzlich vorgeschriebene Filterung von industriellen Emissionen und die Entwicklung von Rußpartikelfiltern für Dieselfahrzeuge reduziert. In den oberen Schichten wurden noch relativ hohe PAK-Gehalte gefunden, weil von Schiffen weiterhin große Mengen PAK-belastete Abgase ungefiltert emittiert werden.

Abschließend läßt sich sagen, dass die Gefriertrocknungsanlage als Probenvorbereitungsmethode in dem Analysenverfahren eine enorme Verbesserung gegenüber der Zentrifuge darstellt und deshalb empfohlen wird. Nachdem durch die Umbaumaßnahmen störende Kontaminationsquellen beseitigt wurden, ist das veränderte Analysenverfahren für organische Schadstoffe in marinen Sedimenten einsetzbar.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] NEFF, J.M. (1979): Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment, Applied Science Publishers LTD, London.
- [2] LIPIATOU, E. und ALBAIGES, B. (1994): Atmospheric deposition of hydrophobic organic chemicals in the northwestern Mediterranean Sea: comparison with the Rhône river input, Mar. Chem. 46, Seite 153-164.
- [3] KOHLER, H.-P.E.; KOHLER-STAU, D. und ALDER, A.C. (1992): Mikrobielle Umwandlungen polychlorierte Biphenyle (PCB), GAIA 1, Seite 153-165.
- [4] READMAN, J.W. und MANTOURA, R.F.C. (1984): Distribution, composition and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the river Tamar catchment area and estuary, U.K., Parker, W.R. und Kinsman, D.J.J., Transfer processes in cohesive sediment systems Seite 155-170.
- [5] HELCOM (1989): JCP recommendations for updating and strengthening. Working paper 1998. Map of Hot Spots - 1997. Baltic Marine Environment Protection Commission. HELCOM Programme Implementation Task Force (HELCOM PITF). The Baltic Sea Joint Comprehensive Environmental Action Programme, Annual Report. In: <http://www.helcom.fi/pitf.html>.
- [6] WITT, G. (2000a): Eintrag, Transport und Verbleib von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in der Ostsee. Habilitationsschrift für das Fach Analytische Chemie an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock.
- [7] LAW, R.J. (1986): Polycyclic aromatic hydrocarbons in the marine environment: an overview, ICES Cooperative Research Report 142, Seite 88-100.
- [8] WITT, G. (1995): Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea, Mar. Pollut. Bull. 31 [237-248].
- [9] LOZÁN, J.L.; LAMPE, R.; MATTHÄUS, W.; RACHOR, E.; RUMOHR, H. und VON WESTERNHAGEN, H. (1996): Warnsignale aus der Ostsee - Wissenschaftliche Fakten 1, Parey Buchverlag, Berlin.
- [10] WITT, G. und TROST, E. (1999): Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in sediments of the Baltic Sea and of the German coastal waters, Chemosphere 38 [7], Seite 1603-1614.
- [11] WITT, G. und TROST, E. (1999): Distribution and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in Sediments and fluffy layer material from the Odra river estuary, Acta hydrochim. hydrobiol. 27 [5], Seite 308-315.
- [12] LEIPE, T.; KERSTEN, M.; HEISE, S.; POHL, C.; WITT, G.; LIEHR, G.A.; ZETTLER, M. und TAUBER, F. (2005): Ecotoxicity assessment of natural attenuation effects at a historical dumping site in the western Baltic Sea, Marine Pollution Bulletin 50, Seite 446-459.



- [13] LEIPE, T.; TAUBER, F.; BRÜGMANN, L.; IRION, G. und HENNINGS, U. (1998): Schwermetallverteilung in Oberflächensedimenten der westlichen Ostsee (Arkonabecken, Mecklenburger/Lübecker Bucht und Kieler Bucht), *Meyniana* 50, Seite 137-154.
- [14] WITT, G. und TROST, E. (1999a): Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in sediments of the Baltic Sea and of the German coastal waters, *Chemosphere* 38 [7], Seite 1603-1614.
- [15] (2006): PCB (Polychlorierte Biphenyle)-haltige Abfälle, PCB-haltige Geräte in Deutschland (Stand: Oktober 2005).
- [16] BOSSI, R.; LARSEN, B. und PREMAZZI, G. (1992): Polychlorinated biphenyl congeners and other chlorinated hydrocarbons in bottom sediments of lake Garda (Italy), *The Science of the Total Environment* 121, Seite 77-93.
- [17] SCHULZ, D. E.; PETRICK, G. und DUINKER, J. C. (1989): Complete characterization of polychlorinated biphenyl congeners in commercial Aroclor and Clophen mixtures by multidimensional gas chromatography-electron capture detection, *Environmental Science & Technology* 23, Seite 852-859.
- [18] KANNAN, N.; SCHULZ-BULL, D. E.; PETRICK, G. und DUINKER, J. C. (1992): High resolution PCB analysis of Kanechlor, Phenoclor and Sovol mixtures using multidimensional gas chromatography, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 47, Seite 201-215.
- [19] IUPAC (1979): International Union of Pure and Applied Chemistry, Commission on the Nomenclature of Organic Chemistry, Rigaudy, J. und Klesney, S.P., Blue Book, Nomenclature of Organic Chemistry, Sections A, B, C, D, E, F and H, Pergamon Press.
- [20] BALLSCHMITER, K. und ZELL, M. (1980): Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography, *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie* 302, Seite 20-31.
- [21] BLANZ, T.; SCHULZ-BULL, D.; EMEIS, K.C.; PETRICK, G. und DUINKER, J. C. (1999): Chlorobiphenyls in suspension and sediment of the southern Baltic Sea: a mass balance calculation since the onset of PCB-production, *Continental Shelf Research* 19, Seite 891-910.
- [22] BLIEFERT, C. (1994): *Umweltchemie*, VCH: Weinheim.
- [23] DOUCETTE, H.W. und ANDREN, A.W. (1988): Estimation of Octanol/Water Partition Coefficients: Evaluation of Six Methods for Highly Hydrophobic Aromatic Hydrocarbons, *Chemosphere* 17, Seite 345-359.
- [24] BRODSKY, J. (1986): Zusammenhang von Molekülstruktur und Retention in "reversed-phase"-HPLC-Systemen bei Chlorbenzolen (HCB) und Polychlorbiphenylen (PCB), Dissertation, Ulm.

- [25] KOCH, C. (1991): Umweltchemikalien 2. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- [26] BRUNNER, SIEGFRIED ; HORNING, EDUARD ; SANTL, HELMUT; WOLFF, EGMONT; PIRINGER, OTTO G.; ALTSCHUH, JOACHIM und BRÜGGEMANN, RAINER (1990): Henry's law constants for polychlorinated biphenyls: Experimental determination and structure-property relationships, Environmental Science and Technology 24 [11], Seite 1751-1754.
- [27] DOONG, R.A.; CHANG, S.M. und SUN, Y.C. (2000): Solid-phase microextraction and Headspace Solid-Phase Microextraction for determining the distribution of sixteen US Environmental Protection Agency polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples, Journal of Chromatography A 879, Seite 177-188.
- [28] TVO (1991): Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe, zuletzt geändert am 1. April 1998, BGBl, Trinkwasserverordnung. IX-4
- [29] PAL, D.; WEBER, J.B. und OVERCASH, M.R. (1980): Fate of Polychlorinated Biphenyls (PCB) in Soil-Plant Systems, Res. Rev. 74, Seite 45-98.
- [30] ADDISON, R. F. (1983): PCB replacements in dielectric fluids, Environmental Science & Technology 17 [10], Seite 486A-494A.
- [31] TANABE, S. (1988): PCB problems in the future: Foresight from current knowledge, Environmental Pollution 50, Seite 5-28.
- [32] KNORR, M. und SCHENK, D. (1968): The question of the synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons by bacteria, Arch. Hyg. (Berlin) 152, Seite 63-65.
- [33] SCHULZ, D. E.; PETRICK, G. und DUINKER, J. C. (1988): Chlorinated biphenyls in North Atlantic surface and deep water, Marine Pollution Bulletin 19 [10], Seite 526-531.
- [34] IWATA, H.; TANABE, S.; SAKAI, N. und TATSUKAWA, R. (1993): Distribution of persistent organochlorines in the oceanic air and surface seawater and the role of ocean on their global transport and fate, Environmental Science & Technology 27 [6], Seite 1080-1098.
- [35] BIDLEMAN, T. F. (1988): Atmospheric processes. Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning, Environmental Science & Technology 22 [4], Seite 36 -367.
- [36] BOON, J. P.; VAN ZANTVOORT, M. B.; GOVAERT, M. J. M. A. und DUINKER, J. C. (1985): Organochlorines in benthic polychaetes (*Nephtys spp.*) and sediments from the Southern North Sea. Identification of individual PCB components, Netherlands Journal of Sea Research 19 [2], Seite 93-109.
- [37] DUINKER, J. C. (1986): The role of small, low density particles on the partition of selected PCB congeners between water and suspended matter (North Sea area).
- [38] SCHULZ-BULL, D. E.; PETRICK, G. und DUINKER, J. C. (1991): Polychlorinated biphenyls in North Sea water, Marine Chemistry 36, Seite 365-384.

- [39] WITT, G. (1995a): Distribution of petroleum hydrocarbons in Baltic Sea water 1992-1994, German Journal of Hydrography 47, Seite 231-245.
- [40] HELCOM (1993): Second Baltic Sea pollution load compilation Commission, Baltic Marine Environmental Protection. 45, 161
- [41] EMEIS, K.; CHRISTIANSEN, C.; EDELVANG, K.; JÄHMLICH, S.; KOZUCH, J.; LAIMA, M. J.; LEIPE, T.; LÖFFLER, A.; LUND-HANSEN, L. C.; MILTNER, A.; PAZDRO, K.; PEMPKOWIAK, J.; POLLEHNE, F.; SHIMMIELD, T.; VOSS, M. und WITT, G. (2002): Material transport from the near shore to the basinal environment in the southern Baltic Sea II: Synthesis of data on origin and properties of material, Journal of Marine Systems 35 [3-4], Seite 151-168.
- [42] LIPIATOU, E. und SALIOT, A. (1991): Fluxes and transport of anthropogenic and natural polycyclic aromatic hydrocarbons in the western Mediterranean Sea, Marine Chemistry 32, Seite 51-71.
- [43] WITT, G. (1995b): Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Sediment of the Baltic Sea, Mar. Pollut. Bull. 31 [237-248].
- [44] EG (2004): Stockholmer Übereinkommen über persistente organische Schadstoffe, Gemeinschaft, Europäische. 2006/507/EG
- [45] EG (1996): Richtlinie 96/59/EG des Rates über die Beseitigung polychlorierter Biphenyle und polychlorierter Terphenyle (PCB/PCT), Gemeinschaft, Europäische. 1.3.2.
- [46] EG (2001): Strategie der Gemeinschaft für Dioxine, Furane und polychlorierte Biphenyle, Mitteilung der Kommission an den Rat, das Europäische Parlament und den Wirtschafts- und Sozialausschuss, Gemeinschaft, Europäische. 2001/539
- [47] Deutsche Krebsgesellschaft (2006): Umwelt und Arbeit-Dioxin/Verbrennungsprodukte [11.10.2006]. URL: [http://www.krebsgesellschaft.de/umwelt\\_dioxinverbrennungsprodukte,1077.html](http://www.krebsgesellschaft.de/umwelt_dioxinverbrennungsprodukte,1077.html)
- [48] HÜBSCHMANN, H.-J. (1996): Handbuch der GC/MS, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim.
- [49] EVANS, K.M.; GILL, R.A. und ROBOTTHAM, P.W.J. (1990): The PAH and organic content of sediment particle size fractions, Wat. Air Soil Pollut. 51, Seite 13-31.
- [50] LEE, R.F.; GARDNER, W.S.; ANDERSON, J.W.; BLAYBLACK, J.F. und BARWELL-CLARKE, J. (1978): Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in controlled ecosystem enclosures, Environ. Sci. 17, Seite 282-286.
- [51] STEINER, D. und BURTSCHER, H.K. (1994): Desorption of perylene from combustion, NaCl, and carbon particles, Environmental Science & Technology 28 [7], Seite 1254-1259.
- [52] BUCHELI, T.D. und GUSTAFSSON, Ö. (2000): Quantification of the soot-water distribution coefficient of PAHs provides mechanistic basis for enhanced sorption observations, Environmental Science and Technology 34 [24], Seite 5144-5151.

- [53] GUSTAFSSON, Ö.; HAGHSETA, F.; CHAN, CH.; MACFARLANE, J. und GSCHWEND, P.M. (1997): Quantification of the dilute sedimentary soot phase: Implications for PAH speciation and bioavailability, *Environmental Science and Technology* 31 [1], Seite 203-209.
- [54] PARK, S.S. und ERSTFELD, K.M. (1999): The effect of sediment organic carbon content on bioavailability of hydrophobic compounds in aquatic ecosystems, *Environmental Pollution* 105, Seite 9-15.
- [55] PRAHL, F.G. und CARPENTER, R. (1983): Polycyclic aromatic hydrocarbons in Washington coastal sediments: An evaluation of atmospheric and riverine routes of introduction, *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, Seite 1013-1023.
- [56] SOCHA, S.B. und CARPENTER, R. (1987): Factors affecting pore water hydrocarbon concentrations in Puget Sound sediments, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 51, Seite 1273-1284.
- [57] FARRINGTON, J.W.; GOLDBERG, E.D.; RISEBROUGH, R.W.; MARTIN, J.H. und BOWEN, V.T. (1983): Mussel watch 1976-1978: An overview of the trace metal, DDE, PCB, hydrocarbon and artificial radionuclide data, *Environ. Sci. Technol.* 17, Seite 490-496.
- [58] MCGRODDY, S.E.; FARRINGTON, J.W. und GSCHWEND, P.M. (1996): Comparison of the in situ and desorption sediment-water partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls, *Environmental Science and Technology* 30 [1], Seite 172-177.
- [59] MATTHÄUS, W. (1996): Ozeanographische Besonderheiten, Lozán, J.L.; Lampe, R.; Matthäus, W.; Rachor, E.; Rumohr, H. und von Westernhagen, H., Warnsignale aus der Ostsee: Wissenschaftliche Fakten Seite 17-24, Parey Buchverlag, Berlin.
- [60] FENNEL, W. (1996): Wasserhaushalt und Strömungen, Rheinheimer, G., *Meereskunde der Ostsee 2* Seite 56-67, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [61] KÖSTER, R. und LEMKE, W. (1996): Morphologie und Bodenbedeckung, Rheinheimer, G., *Meereskunde der Ostsee 2* Seite 34-41, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [62] SCHINKE, H. und MATTHÄUS, W. (1998): On the causes of major Baltic inflows - an analysis of long time-series, *Cont. Shelf Research* 18 [1], Seite 67-97.
- [63] FEISTEL, REINER; LASS, U und NAUSCH, G (2003): Januar 2003: Salzwasser aus dem Kattegat strömt in die Ostsee, Pressebericht des Institutes für Ostseeforschung Warnemünde. URL:  
<http://www.io-warnemuende.de/research/salzwassereinbruch2003.html>
- [64] DANNENBERGER, D. (1996): Chlorinated microcontaminants in surface sediments of the Baltic Sea - Investigations in the Belt Sea, the Arkona Sea and the Pomeranian Bight, *Marine Pollution Bulletin* 32 [11], Seite 772-781.

- [65] DANNENBERGER, D. und LERZ, A. (1996): Polychlorinated biphenyls (PCB) and organochlorine pesticides in sediments of the Baltic and coastal waters of Mecklenburg-Vorpommern, *Deutsche Hydrographische Zeitschrift - German Journal of Hydrography* 48, Seite 5-26.
- [66] DANNENBERGER, D.; ANDERSSON, R. und RAPPE, C. (1997): Levels and patterns of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and biphenyls in surface sediments from the western Baltic Sea (Arkona Basin) and the Oder River estuarine system, *Marine Pollution Bulletin* 34 [12], Seite 1016-1024.
- [67] SCHULZ-BULL, D. E.; PETRICK, G.; KANNAN, N. und DUINKER, J. C. (1995): Distribution of individual chlorobiphenyls (PCB) in solution and suspension in the Baltic Sea, *Marine Chemistry* 48, Seite 245-270.
- [68] WITT, G. und TROST, E. (1999b): Distribution and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Sediments and fluffy layer material from the Odra river estuary, *Acta hydrochim. hydrobiol.* 27 [5], Seite 308-315.
- [69] GANDRASS, J. und ZOLL, M. (1996): Chlorinated Hydrocarbons in Sediments of the Elbe Catchment Area – Analytical Methods and Status of Pollution, *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 24 [5], Seite 212-217.
- [70] CAMMANN, KARL (2001): *Instrumentelle Analytische Chemie, Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung, Spektrum, Akademischer Verlag, Heidelberg-Berlin.*
- [71] ISO/WD (2003): *Water Quality-Guide to Analytical Quality Control for Water Analysis, 13530*
- [72] SCHULZ-BULL, D. E.; LERZ, A.; TROST, E. und WODARG, D. (2006): Regionale Verteilung chlorierter Kohlenwasserstoffe (CKW) und polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) im Pelagial und Oberflächensediment der Ostsee 2005, Rostock-Warnemünde, Institut für Ostseeforschung an der Universität Rostock
- [73] FUNK, WERNER; DAMMANN, VERA und DONNEVERT, GERHILD (1992): *Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie, VCH Weinheim.*
- [74] IRION, G. (1984): Schwermetallbelastung in Oberflächensedimenten der westlichen Ostsee, *Naturwiss.* 71, Seite 536-538.
- [75] PERTTILÄ, M. und BRÜGMANN, L. (1992): Review of contaminants in Baltic sediments, *ICES Cooperative Research Report*, 180, 135
- [76] WITT, G.; EMEIS, K.-C.; LEIPE, T. und LÖFFLER, A. (1999): Seasonal and regional variability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in fluffy layer material from the oder river estuary, 3rd BASYS Science Conference, Institut für Ostseeforschung Warnemünde
- [77] LEIPE, T. (2006): Persönliche Kommunikation: Auswertung des Sedimentkerns, Institut für Ostseeforschung-Warnemünde, Sektion Geologie.
- [78] ICES, INTERNATIONAL COUNCIL FOR THE EXPLORATION OF THE SEA (1993): Report of the working group on marine sediments in relation to pollution, Seite 1-72.

- [79] HELCOM (1996): Third periodic assessment of the state of the marine environment of the Baltic Sea, 1989-1993, Baltic Sea Environ. Proc., Helsinki Commission, Helsinki, Seite 252.
- [80] BERGSTROEM, S. und CARLSSON, B. (1994): River Runoff to the Baltic Sea: 1950-1990, *Ambio* 23, Seite 280-287.
- [81] STRAHLER, A.H. und STRAHLER, A.N. (1992): *Modern physical geography*, Wiley, New York.
- [82] ELMGREN, R. (1989): Mans impact on the ecosystem of the Baltic Sea-energy flows today and at the turn of the century, *Ambio* 18, Seite 326-332.
- [83] HUMBORG, C.; DANIELSSON, A.; SJÖBERG, B. und GREEN, M. (2003): Nutrient land-sea fluxes in oligotrophic and pristine estuaries of the Gulf of Bothnia, *Baltic Sea, Estuarine, Coastal and Shelf Science* 56 [3-4], Seite 781-793.
- [84] LEWIS, E.L. (1980): The Practical Salinity Scale 1978 and its antecedents, *IEEE J. Ocean. Eng. OE-5* [1], Seite 3-8.
- [85] DIETRICH, G. und SCHOTT, F. (1974): *Eisverhältnisse*, Magaard, L. und Rheinheimer, G., *Meereskunde der Ostsee* Seite 61-66, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- [86] JENSSEN, A. (1997): <sup>210</sup>Pb dating of sediment cores from the Baltic Sediment Baseline Study VKI Report, Hösholm, Denmark, Water Quality Institute, 904740/41, 23
- [87] PERTTILÄ, M. und HAATHI, H. (1986): Chlorinated hydrocarbons in the water and sediments of the sea areas around Finland, National Board of Waters publication 68, Seite 197-200.
- [88] CATO, INGMAR und KJELLIN, BERNT (2005): The national swedish status and trend monitoring programme based on chemical contamination in offshore sediment-an overview of the results from 2003, HELCOM MONAS-Monitoring and Assessment Group, Riga, Latvia, Sweden, 21-25 November 2005
- [89] VAN BAVEL, B.; NÄF, C.; BERGQVIST, P.-A.; BROMAN, D.; LUNDGREN, K.; PAPAPOSTA, O.; ROLFF, C.; STRANDBERG, B.; ZEBÜHR, Y.; ZOOK, D. und RAPPE, C. (1995): Levels of PCBs in the aquatic environment of the Gulf of Bothnia: Benthic species and sediments, *Marine Pollution Bulletin* 32 [2], Seite 210-218.
- [90] DIE\_ZEIT (2006): *Die Zeit-Wissen: Schwefel ahoi!*, *Die Zeit* 35/2006.
- [91] BRÜGMANN, L. (1993): *Meeresverunreinigung*, Akademie Verlag, Berlin.
- [92] POUTANEN, EEVA-LLIISA; LEIVUORI, MIRJA und ANDRULEWICZ, E. (2002): Environment of the Baltic Sea area 1994-1998, *Baltic Sea environment Proceedings* No.82B.

## 7 Anhang

### 7.1 Liste der verwendeten Chemikalien

<b>Chemikalie</b>	<b>Bemerkungen</b>	<b>Hersteller</b>
Aceton	Zur Analyse ACS	Merck AG, Darmstadt
Aluminiumoxid	90 aktiv neutral Korngröße: 0,063-0,200 mm (>230 mesh ASTM)	Merck AG, Darmstadt
Dichlormethan	Zur Analyse ACS	Merck AG, Darmstadt
n-Hexan	Zur Analyse ACS	Merck AG, Darmstadt
Kieselgel	60 reinst Korngröße: 0,063-0,200mm	Merck AG, Darmstadt
Kupfer	Pro analysi Korngröße <63µm (>230 mesh ASTM)	Merck AG, Darmstadt
Salzsäure	37% rauchend	Merck AG, Darmstadt
Standard-Kalziumkarbonat	Coal Standard 90810	ELTRA
Standard-DDT	Pesticide-Mix 14	Dr. Ehrenstorfer Reference Materials
Standard-HCH	Epsilon-HCH	Dr. Ehrenstorfer Reference Materials
Standard-PAK	PAK-Mix 9 (16 EPA-PAK)	Dr. Ehrenstorfer Reference Materials
Standard-PCB	PCB-Mix 3	Dr. Ehrenstorfer Reference Materials
Standard-PAK	Deuterierter-PAK-Standard	Dr. Ehrenstorfer Reference Materials
Standard-PCB	13C-PCB-Standard	Dr. Ehrenstorfer Reference Materials

### 7.2 Liste der verwendeten Geräte

<b>Gerät</b>	<b>Bezeichnung</b>	<b>Hersteller</b>
Abblasvorrichtung	TURBO VAP II Concentration Workstation	Zymark GmbH
Accelerated Solvent Extractor	ASE 200	Dionex AG
Automatischer Probengeber	Autosampler CTC A200SE	CTC Analytics AG
Bakerbond Säule	Bakerbond spe™	Mallinckrodt Baker Inc.
Destillationsanlage	Micropure V3.63p	Iludest GmbH
Gefriertrocknungsanlage	LOC 1M	Martin Christ GmbH
Modifiziert am IOW	Alpha 1-4	
Feinwaage	Satorius Research R200 D	Satorius GmbH
GC/MS:		
GC	GCQ	Finnigan MAT
MS	GCQ-Ion Trap	Finnigan MAT
Glasfasermikrofilter	47 mm Cat No 1825 047	Whatman Ltd. England
Pasteurpipetten	230 mm; 150 mm	Brand GmbH
Reagenzschüttler	REAX top	Heidolph GmbH
Reinstwasseranlage	Milli Q-Plus 185	Millipore
Röhrenofen	Tube furnace MTF	Carbolite
Rotationsverdampfer	Heidolph 2000	Heidolph GmbH
Ultraschallbad	Branson 1200	Branson®
Waage	Satorius BP 3100 S	Satorius GmbH

---

### 7.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Liste der untersuchten PCB und PAK .....	7
Tabelle 3-1: Analysenparameter des GC-MS .....	25
Tabelle 3-2: Konzentrationen der verwendeten Standards .....	26
Tabelle 4-1: Nachweisgrenzen der PCB .....	31
Tabelle 4-2: Nachweisgrenzen der PAK .....	31
Tabelle 4-3: Bestimmungsgrenzen der PCB .....	32
Tabelle 4-4: Bestimmungsgrenzen der PAK .....	32
Tabelle 4-5: Blindwerte der PCB .....	34
Tabelle 4-6: Blindwerte der PAK .....	34
Tabelle 4-7: Wiederfindungsraten der PCB .....	35
Tabelle 4-8: Wiederfindungsraten der PAK .....	35
Tabelle 4-9: PCB-Gehalte des Sediments mit bekannten Gehalten .....	36
Tabelle 4-10: PAK-Gehalte des Sediments mit bekannten Gehalten .....	37
Tabelle 4-11: Übersicht der PCB-Gehalte der Oberflächensedimente .....	40
Tabelle 4-12: Übersicht der PAK-Gehalte der Oberflächensedimente .....	42

### 7.4 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Übersicht Organische Schadstoffe .....	4
Abbildung 2-2: Strukturen der 8 repräsentativen Kongenere (ChemDRAW Ultra) .....	5
Abbildung 2-3: Strukturen der 16 EPA-PAK (ChemDRAW Ultra) .....	6
Abbildung 2-4: Schaltbild Methodenvergleich .....	13
Abbildung 2-5: Probennahme mit dem Multicorer in der Bottenwiek .....	14
Abbildung 3-1: Karte der Ostsee mit Probennahmestationen (Pangaea/ PanMap, Corel DRAW X3) .....	21
Abbildung 3-2: Gefriertrocknungsanlage mit den modifizierten Kugelhähnen .....	22
Abbildung 3-3: Aufbau des Bakerbond Doppelsäulen Clean-ups .....	24
Abbildung 4-1: modifizierter Kugelhahn .....	33
Abbildung 4-2: Ergebnisse der Nassextraktion .....	38
Abbildung 4-3: Ergebnisse der Parallelbestimmung des Oberflächensedimentes aus der Lübecker Bucht (LB) .....	39
Abbildung 4-4: Vergleich Zentrifugat ( $\Sigma$ LB1, $\Sigma$ LB2) mit Lyophilisat (LB3, LB4) .....	39
Abbildung 4-5: Räumliche Verteilung der PCB-Gehalte der Oberflächensedimente .....	41
Abbildung 4-6: Räumliche Verteilung der PAK-Gehalte der Oberflächensedimente .....	42
Abbildung 4-7: PCB-Profil des Sedimentkerns .....	44
Abbildung 4-8: PAK-Profil des Sedimentkerns .....	45
Abbildung 4-9: TOC-Profil des Sedimentkerns .....	46
Abbildung 4-10: Quecksilberprofil des Sedimentkerns .....	47
Abbildung 4-11: PCB-, PAK-, TOC- und Hg-Profile des Sedimentkerns .....	49



## 7.5 Tabellen

Absolute Blindwerte des verbesserten Analysenverfahrens (mit Lyophilisation)

<b>PCB</b>	<b>Blindwert in pg</b>	<b>PAK</b>	<b>Blindwert in ng</b>
28/31	50,5	Naphtalen	9,31
52	35,3	Acenaphthylen	0,633
101	33,9	Acenaphthen	0,442
118	8,82	Fluoren	0,950
138	28,7	Phenanthren	3,20
153	22,8	Anthracen	0,0698
180	15,8	Fluoranthen	1,01
		Pyren	0,380
		Benz(a)anthracen	n.n.
		Chrysen	0,131
		Benz(b)fluoranthen	0,0397
		Benz(k)fluoranthen	0,0104
		Benz(a)pyren	0,252
		Indeno(1,2,3-c,d)pyren	0,0331
		Dibenzo(a,h)anthracen	n.n.
		Benz(g,h,i)perylene	0,434

PCB-Gehalte Station Lübecker Bucht (LB) – Zentrifugat in pg/g

<b>PCB</b>	<b>LB1</b>	<b>LB11</b>	<b>LB12</b>	<b>ΣLB1</b>	<b>LB2</b>	<b>LB21</b>	<b>LB22</b>	<b>ΣLB2</b>
28/31	449	133	94,9	677	262	98,6	85,4	446
52	723	163	95,6	981	539	292	127	958
101	476	135	73,3	685	630	258	100	988
118	1090	311	243	1650	720	445	275	1440
138	356	138	117	611	237	133	115	485
153	1070	290	206	1570	661	388	244	1292
180	601	n.n.	n.n.	601	252	80,3	74,3	407

PCB-Gehalte Station Lübecker Bucht (LB) – Lyophilisat in pg/g TS

<b>PCB</b>	<b>LB3</b>	<b>LB4</b>	<b>LB41</b>
28/31	612	607	n.n.
52	1230	1440	n.n.
101	944	1120	n.n.
118	3470	3900	n.n.
138	1310	1470	n.n.
153	2250	2590	n.n.
180	2000	1900	n.n.

PCB-Gehalte der Oberflächensedimente in pg/g TS

PCB	LB	M2	K8	K7	K4
28/31	525	223	n.n.	600	360
52	607	287	n.n.	936	391
101	1440	497	n.n.	864	622
118	1120	458	n.n.	1020	485
138	2590	969	n.n.	1730	967
153	3900	1430	n.n.	2240	1500
180	1474	517	n.n.	776	530

PAK-Gehalte der Oberflächensedimente in ng/g TS

PAK	LB	M2	K8	K7	K4
Naphthalen	107	40,0	6,94	92,6	98,4
Acenaphthylen	4,28	8,23	n.n.	10,2	11,4
Acenaphthen	4,51	2,22	n.n.	5,70	4,34
Fluoren	12,1	5,95	n.n.	15,5	10,0
Phenanthren	77,6	40,4	n.n.	95,6	59,1
Anthracen	17,0	9,79	<0,342	23,9	11,7
Fluoranthren	190	114	n.n.	250	142
Pyren	171	99,1	n.n.	218	130
Benz(a)anthracen	99,0	53,7	0,20	95,8	73,2
Chrysen	64,3	35,0	n.n.	70,4	46,3
Benz(b)fluoranthren	507	271	0,991	500	385
Benz(k)fluoranthren	130	72,9	<0,435	118	105
Benz(a)pyren	193	111,4	1,61	170	111
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	351	170	1,02	245	293
Dibenzo(a,h)anthracen	47,5	24,7	<0,336	36,5	39,8
Benz(g,h,i)perylen	288	153	0,402	225	266

PCB-Gehalte des Sedimentkerns in pg/g TS

Tiefe	PCB 28/31	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 138	PCB 153	PCB 180	Summe PCB
0-2 cm	56,9	82,5	261	220	585	656	287	2150
2-4 cm	55,2	99,7	309	314	945	891	445	3060
4-6 cm	64,5	194	535	405	1200	1340	708	4440
6-8 cm	51,1	146	493	241	887	857	279	2950
8-10 cm	n.n.	<36,5	n.n.	n.n.	n.n.	105	n.n.	105
10-12 cm	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	80,4	n.n.	80,4

PAK-Gehalte des Sedimentkerns in ng/g TS

Tiefe	Acenaphthylen	Acenaphthen	Fluoren	Phenanthren
0-2cm	13,4	1,03	2,13	24,3
2-4cm	29,5	1,37	2,35	31,5
4-6cm	14,8	1,34	2,38	31,3
6-8cm	12,4	1,29	2,46	28,1
8-10cm	15,3	0,650	0,670	6,93
10-12cm	n.n.	0,530	n.n.	3,31

Tiefe	Anthracen	Fluoranthen	Pyren	Benz(a)anthracen
0-2cm	2,86	30,9	22,2	12,32
2-4cm	3,23	36,8	28,6	15,26
4-6cm	4,30	41,5	33,0	16,83
6-8cm	3,94	38,4	26,9	15,55
8-10cm	0,973	9,60	7,30	4,95
10-12cm	0,823	1,72	1,09	0,618

Tiefe	Chrysen	Benz(b)fluoranthen	Benz(k)fluoranthen	Benz(a)pyren
0-2cm	27,33	78,89	22,57	16,81
2-4cm	34,53	88,12	25,9	22,27
4-6cm	33,03	95,87	28,95	24,91
6-8cm	32,4	115,57	29,29	23,47
8-10cm	10,71	41,99	11,05	7
10-12cm	1,06	9	1,97	n.n.

Tiefe	Indeno(1,2,3-c,d)pyren	Dibenzo(a,h)anthracen	Benz(g,h,i)perylen	Summe PAK
0-2cm	108,36	13,52	64,54	441,1
2-4cm	139,26	16,11	91,8	566,56
4-6cm	165,03	16,18	100,42	609,79
6-8cm	191,27	16,57	103,2	640,81
8-10cm	62,23	7,30	33,13	219,81
10-12cm	10,56	1,40	4,62	36,7

TC-, TIC- und TOC-Gehalte des Sedimentkerns in %

Tiefe	TC	TIC]	TOC
0-2cm	4,89	0,13	4,75
2-4cm	4,60	0,12	4,48
4-6cm	4,39	0,12	4,27
6-8cm	3,90	0,12	3,79
8-10cm	3,18	0,12	3,06
10-12cm	3,82	0,13	3,70

Quecksilbergehalte des Sedimentkerns

Probe	M in g TS	Extinktion	m(Hg)in ng	w(Hg)in ng/g TS	MW w(Hg) in ng/g TS
0-2cm	0,102	0,482	17,0	166	
0-2cm	0,103	0,446	15,6	151	159
2-4cm	0,104	0,0669	32,4	311	
2-4cm	0,102	0,0638	30,9	302	306
4-6cm	0,100	0,0787	38,2	382	
4-6cm	0,106	0,0810	39,4	373	377
6-8cm	0,110	0,0655	31,8	289	
6-8cm	0,105	0,652	23,7	225	257
8-10cm	0,115	0,227	7,64	66,6	
8-10cm	0,101	0,122	4,03	39,9	53,2
10-12cm	0,102	0,0514	1,68	16,5	
10-12cm	0,110	0,0573	1,88	17,0	16,7

---

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbstständig unter Anleitung verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Alle Ausführungen, die wörtlich oder sinngemäß übernommen wurden, sind als solche gekennzeichnet.

Jena, den 13.10.2006

Lars-Eric Heimbürger