

***LEICHTFLÜCHTIGE HALOGENIERTE KOHLENWASSERSTOFFE -
VORKOMMEN, VERHALTEN UND BEDEUTUNG
IN KÜSTENGEBIETEN***

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
im Fachbereich Geowissenschaften
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Oliver Christof

aus

Salzgitter

Hamburg

2002

Als Dissertation angenommen vom Fachbereich Geowissenschaften der Universität Hamburg
aufgrund der Gutachten von Prof. Dr. Walter Michaelis
und Dr. Martin Wiesner

Hamburg, dem 09.01.2002

Was immer der Erde widerfährt, widerfährt auch den Kindern der Erde.
Wenn die Menschen auf die Erde spucken, bespucken sie sich selbst.
Denn dies wissen wir: Die Erde gehört nicht den Menschen,
der Mensch gehört der Erde. Alle Dinge sind miteinander verbunden [...].
Der Mensch hat das Netz des Lebens nicht gewoben,
er ist nur ein Strang in diesem Netz.
Was immer er dem Netz antut, tut er sich selber an.

Indianer Häuptlinge in Seattle im Jahr 1885 vor dem
Präsidenten der Vereinigten Staaten von Amerika

Im Gedenken an meinen Vater und meine Großmutter

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	III
Abkürzungsverzeichnis	IV
1. Einleitung	1
1.1 Schwerpunkte der LHKW-Forschung	2
1.2 Zielsetzung	3
2. LHKW in der Umwelt	5
2.1 Quellen und Einsatzbereiche	5
2.2 LHKW-Prozesse in der Umwelt	9
2.3 Untersuchungsgebiete	16
3. Methodenentwicklung	18
3.1 Purge-and-Trap	19
3.1.1 Extraktion der Wasserphase	19
3.1.2 Trocknung	21
3.1.3 Fokussierung der Substanzen	22
3.2 Probennahme und Aufbau	26
3.3 Analyse der Einzelsubstanzen	29
3.3.1 Desorption	29
3.3.2 Trennung	30
3.3.3 Detektion	31
3.3.4 Zusätzliche Methodenbestandteile	32
3.3.5 Aufbau und Ablauf der Thermodesorptionseinheit mit GC/MS	32
3.4 Identifizierung und Quantifizierung	34
3.4.1 Identifizierung	34
3.4.2 Quantifizierung	36
3.5 Zusammenfassung der analytischen Parameter	42
4. Ergebnisse und Diskussion Teil 1: Biogas Transfer in Estuaries (BIOGEST)	43
4.1 Projekt	43
4.2 Untersuchungsgebiet	44
4.3 Probennahmestrategie	46
4.4 Ergebnisse der LHKW-Untersuchungen aus BIOGEST	46
4.4 Konzentrationen und Grenzwerte	49
4.5 Diskussion der LHKW-Ergebnisse aus BIOGEST	51
4.5.1 Vergleich zwischen LHKW-Konzentrationen und der Salinität	51
4.5.2 Identifizierung gemeinsamer Quellen	62
4.5.3 Identifizierung von natürlichen Quellen und Adsorptionsprozessen	63
4.5.4 Saisonaler Vergleich der LHKW-Konzentrationen in der Schelde	65
4.6 Zusammenfassung	68

5. Ergebnisse und Diskussion Teil 2: Elbe	69
5.1 Untersuchungsgebiet und Probennahmestrategie	69
5.2 Ergebnisse der Probennahme in der Elbe (April 1999 bis April 2000)	71
5.3 Konzentrationsvergleich	74
5.4 LHKW-Konzentrationen entlang des Elbeästuars	75
5.5 Betrachtung der einzelnen Probennahmestellen	82
5.6 Einfluss der Wassertemperatur und des Abflusses auf die Konzentrationen der LHKW an den einzelnen Probennahmestellen	84
5.7 Frachtberechnung	91
5.8 Vergleich der Konzentrationen und Frachten zwischen Zollenspieker und Seemannshöft	92
5.9 Zusammenfassung	94
6. Salzwiesen	95
6.1 Allgemein	95
6.2 Ergebnisse und Diskussion	97
7. Zusammenfassung	99
8. Literaturverzeichnis	102
9. Anhang	117

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Walter Michaelis bedanken, der es mir ermöglichte diese Arbeit durchzuführen und sie mit wertvollen Anregungen unterstützte.

Herrn Dr. Martin Wiesner danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Bei Dr. Richard Seifert bedanke ich mich für die Diskussionsbereitschaft und Hilfestellung während der vergangenen Jahre.

Für die sehr gute Zusammenarbeit und Unterstützung bei der Probennahme in der Elbe bin ich den Mitarbeitern der Arbeitsgemeinschaft für die Reinerhaltung der Elbe, der Umweltbehörde der Stadt Hamburg sowie den Umweltämtern in Stade und Itzehoe sehr verbunden. Mein besonderer Dank gilt hierbei den Herren Bergemann, Burkhardt, Franke und Flandung.

Das BIOGEST Projekt wurde mit finanzieller Unterstützung der Europäischen Union, Förderkennzeichen ENV4-CT96-0213, durchgeführt. Den Schiffsbesatzungen der *Belgica*, und der *Navicula* sowie allen Mitwirkenden während der Probennahme auf See bin ich für ihre tatkräftige Unterstützung sehr verbunden.

Mein herzlicher Dank gilt auch allen Mitarbeitern der AG Michaelis, insbesondere meinen Zimmerkollegen Volker Thiel und Eva Annweiler, die mir durch die schwierigen Zeiten geholfen haben, und Sabine Beckmann, die mir jederzeit in praktischer Hinsicht eine grosse Hilfe war. Für wertvolle Anregungen möchte ich mich besonders bei Gabriele Thal, Thomas Pape, Michael Holzwarth und Siegmund Ertl bedanken.

Zudem möchte ich mich bei Jörg, Petra und Oliver für die Unterstützung in den letzten Jahren bedanken.

Ein besonderer Gedanke gilt meiner Mutter, die mich während meiner gesamten Studienzeit unterstützt und mich in den schwierigen Phasen immer wieder aufgebaut hat, sowie meinem „kleinen“ Bruder Patrick, der immer für mich da war.

Abkürzungsverzeichnis

ARGE	Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe
BIOGEST	Biogas Transfer in Estuaries (EU-Projekt)
DBP	Desinfektionsnebenprodukte (Desinfektion By-Produkts)
ECD	Elektronen-Einfang-Detektor (Electron-Capture-Detector)
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
FID	Flammen-Ionisations-Detektor (Flame-Ionisation-Detector)
GC	Gaschromatograph, Gaschromatographie
GC/MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
IKSR	Internationale Kommission zum Schutze des Rheins
IfBM	Institut für Biogeochemie und Meereschemie, Universität Hamburg
LAWA	Länder Arbeitsgemeinschaft Wasser
LHKW	Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe
MS	Massenspektrometer, Massenspektrometrie
m/z	Verhältnis der Masse eines Fragmentions zu seiner Ladung; entspricht in der Regel der Masse des Fragmentions amu
ODP	Ozon Schädigungspotenzial (Ozone Depletion Potential)
POC	Partikulärer organischer Kohlenstoff (Particulate Organic Carbon)
psu	Practical salinity unit
SPM	Suspendiertes partikuläres Material (Suspended Particulate Matter)
Rp	Responsefaktor
rt	Retentionszeit
TIC	Total-Ionenstrom (Total Ion Current)
UNEP	United Nations Environmental Programme, Ozone Secretariat

1. Einleitung

Der anthropogene Einfluss auf die Umwelt hat in den vergangenen 150 Jahren beträchtlich zugenommen. Stetig wachsende globale Bevölkerungszahlen führten zu einem steigenden Nahrungsmittel- und Energiebedarf, der eine verstärkte Industrialisierung mit einem erhöhten Einsatz an Chemikalien zur Folge hatte. Von den zur Zeit 12 Millionen weltweit bekannten chemischen Verbindungen stellen ca. 1% aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften eine akute Gefährdung für die Umwelt dar (SCHALL, 1994). Allein in der Europäischen Union werden über 100.000 Chemikalien vermarktet. In den letzten 30 Jahren wurden die Auswirkungen dieser industriell erzeugten Verbindungen im Zusammenhang mit Schlagwörtern wie „Ozonloch“, „Saurer Regen“, „Treibhauseffekt“, „globale Erwärmung“ und „Gifte in Nahrungsmitteln“ in der Öffentlichkeit intensiv diskutiert. Die Kenntnis über das umweltschädliche Verhalten verschiedener Chemikalien führte zu einer Vielzahl von Gesetzen und Regularien zum Schutz der Umwelt. Trotz dieser Bemühungen und weiter führender Untersuchungen sind noch immer zahlreiche Prozesse und Folgeerscheinungen der Emission dieser Substanzen in die Natur nicht vollständig aufgeklärt. Um einen besseren Einblick in die biogeochemischen Kreisläufe zu erhalten, bedarf es weiterer Forschungen in den verschiedenen Kompartimenten der Umwelt.

Zu den am häufigsten in der Umwelt nachgewiesenen Schadstoffen gehören die leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe (LHKW).

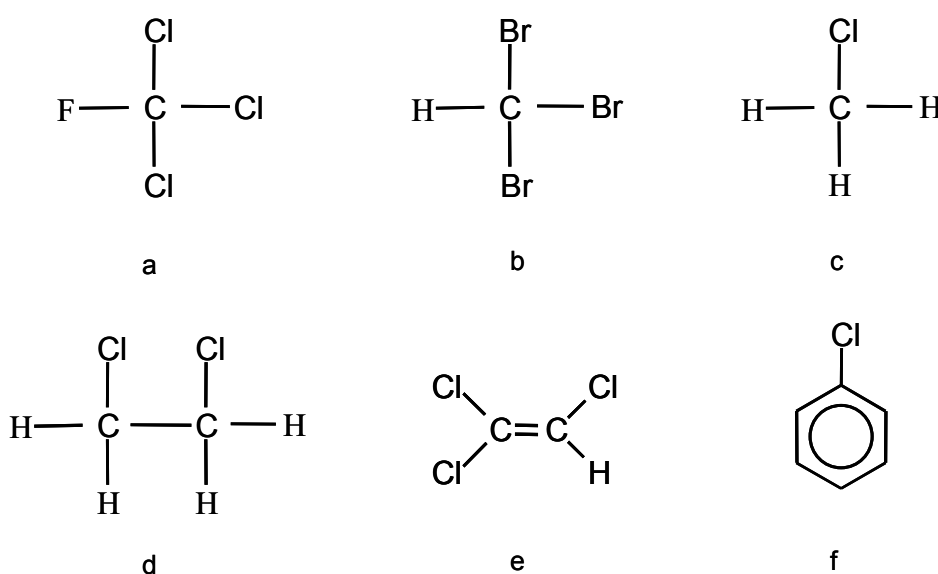


Abb. 1 Strukturformeln ausgewählter leichtflüchtiger halogenierter Kohlenwasserstoffe: a) Trichlorfluormethan b) Tribrommethan c) Chlormethan d) 1,2-Dichlorethan e) Trichlorethen und f) Chlorbenzol.

In dieser Verbindungsklasse werden bromierte, chlorierte, iodierte und fluorierte Kohlenwasserstoffe mit bis zu vier Kohlenstoffatomen und chlorierte Benzole zusammengefasst. Die Reinstsubstanzen sind, mit wenigen Ausnahmen, unter Normalbedingungen Flüssigkeiten und Gase mit Siedepunkten zwischen -24°C (Chlormethan) und 215°C (Hexachlorbutadien).

1965 berichteten DUCE *et al.* erstmalig über „halogenhaltige Gase“ in der Umwelt, ohne diese näher zu charakterisieren. Mittels neuer analytischer Nachweisverfahren gelang es LOVELOCK *et al.* (1973), diese als LHKW nachzuweisen. Seitdem sind LHKW Gegenstand intensiver Forschung auf den Gebieten der analytischen Chemie, der Biogeochemie, der Biochemie und der Atmosphärenchemie. Dies ist zum einem dadurch begründet, dass viele Verbindungen dieser in der Umwelt weit verbreiteten Komponentengruppe allergene, toxische, kanzerogene, mutagene oder teratogene Wirkungen zeigen (WELLHÖRNER, 1990; BLAHA *et al.*, 1998). Zum anderen hat die Erkenntnis des großen Einflusses halogenhaltiger Gase auf die Chemie der Atmosphäre, insbesondere als Treibhausgase und Reaktionspartner bei chemischen Prozessen in der Atmosphäre (Zerstörung der Ozonschicht), verstärkte Forschungsaktivitäten hervorgerufen. Gerade das klimarelevante Verhalten vieler halogener Komponenten führte zu einer systematischen Einschränkung der Freisetzung dieser Verbindungen in die Atmosphäre (MONTREAL PROTOKOLL, 1987). In diesem Zusammenhang sind besonders die Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) zu nennen. Aufgrund ihrer chemischen Stabilität mit Lebensdauern in der Atmosphäre zwischen 55 und 550 Jahren werden sie in der Troposphäre kaum zersetzt und gelangen so in die Stratosphäre, wo sie erheblich zum Ozonabbau beitragen (WMO, 1999). Seit dem 1.7.1997 ist die Produktion und der Verbrauch von fünf voll halogenierten FCKW von der Europäischen Union untersagt. Weitere Einschränkungen und Verbote für halogenierte Verbindungen sind im Montreal Protokoll von 1987 und den folgenden Deklarationen festgelegt. Seit diesem Zeitpunkt sind die Emissionsraten der FCKW deutlich zurückgegangen (MCCULLOCH and MIDGLEY, 1998).

1.1 Schwerpunkte der LHKW-Forschung

Neben den oben beschriebenen Schwerpunkten werden LHKW in der Forschung als Tracer für die Bestimmung von Wasserbewegungen und zur Charakterisierung von Wassermassen genutzt (FOGELQVIST *et al.*, 1982; KRYSELL, 1991). Tracer sind Substanzen, die punktuell eingeleitet werden, um deren Konzentrationsverteilung in der Umwelt zu beobachten. Mit Hilfe der gewonnenen Daten können Aussagen über das Mobilitätsverhalten

sowie über die Richtung und Geschwindigkeit der Transportprozesse der Verbindungen getroffen werden. Da für natürliche LHKW keine einfach zu beschreibenden Konzentrationsverteilungen vorliegen, sind diese für eine Tracerstudie nicht geeignet. Bei meereschemischen Untersuchungen wird deshalb bevorzugt auf anthropogen produzierte LHKW wie Tetrachlormethan zurückgegriffen (FOGELQVIST *et al.*, 1982; DRYSEN *et al.*, 1990).

Weitere Schwerpunkte in der LHKW-Forschung sind die

- a) Identifizierung von natürlichen und anthropogenen Quellen und die Abschätzung ihrer Beiträge zum globalen Haushalt (GRAEDEL and KEENE, 1995; LOBERT *et al.*, 1999);
- b) Charakterisierung der Abbaumechanismen und Transformationsprozesse in unterschiedlichen Bereichen der Umwelt (FETZNER, 1998; BRADLEY and CHAPPELLE, 1999);
- c) Suche nach Möglichkeiten zur Reduzierung der halogenhaltigen Pestizidemissionen aus der Landwirtschaft (GAN *et al.*, 1998; YATES *et al.*, 1998);
- d) Abschätzung ihrer Relevanz für die Atmosphärenchemie und die Veränderungen ihres Spektrums infolge der vereinbarten Reduzierungen bei der Produktion sowie bei den Emissionen (MONTZKA *et al.*, 1999; WMO, 1999).

1.2 Zielsetzung

LHKW sind weit verbreitete Kontaminaten und stellen aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften eine Gefahr für Mensch und Umwelt dar. Die bisherigen Untersuchungen bezüglich dieser Verbindungen fanden im wesentlichen in der Atmosphäre sowie im Grundwasserbereich und in den Ozeanen statt. In den letzten Jahren wurden vermehrt Analysen in Küstenregionen durchgeführt, da infolge des Auftretens nährstoffreicher Wassermassen eine erhöhte Bioproduktion der Verbindungen in diesen Gebieten erwartet wird. Messungen in Ästuaren wurden ebenfalls durchgeführt, wobei sich die Probennahmen hauptsächlich auf den Bereich höhere Salinitäten von 25-35 psu (**p**ractical **s**alinity **u**nit) beschränkten. Nur vereinzelt wurden die Konzentrationen von LHKW in einem Ästuar über den gesamten Salinitätsbereich von 0 bis 35 psu und deren Beiträge zum Inventar des entsprechenden Randmeeres bestimmt (DRYSEN *et al.*, 1990; VAN ZOEST and VAN ECK, 1991). Die bisher vorliegenden Ergebnisse lassen eine grundlegende Bewertung des Verhaltens und der bestimmenden Prozesse der LHKW in Ästuaren sowie ihres Einflusses auf andere Kompartimente der Umwelt nur bedingt zu (MINISTERIAL DECLARATION OF THE 4TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PROTECTION OF THE NORTH SEA, 1995).

Aufgrund der bekannten Auswirkungen der LHKW auf die Umwelt ist eine detaillierte Untersuchung der Bildungsmechanismen bzw. der Transportprozesse sowie der daraus resultierenden Konzentrationen dieser Substanzen in Ästuaren von großer Bedeutung. In dieser Arbeit wurde erstmalig der LHKW-Haushalt in verschiedenen europäischen Ästuaren mit einem einheitlichen Verfahren bestimmt.

Ziele der vorliegenden Arbeit waren die

- **Entwicklung und Standardisierung eines Off-Line Purge-and-Trap-Systems mit anschließender Thermodesorption und Identifizierung mittels Gaschromatographie und gekoppelter Massenspektrometrie. Eine grundlegende Anforderung an das Purge-and-Trap-System war ein hohes Maß an Mobilität, um einen Schiffseinsatz zu ermöglichen;**
- **erstmalige Aufnahme der vorhandenen LHKW in verschiedenen europäischen Ästuaren;**
- **Charakterisierung der jährlichen LHKW-Verteilung im Elbeästuar;**
- **Identifizierung möglicher natürlicher und anthropogener LHKW-Quellen in den Ästuaren.**

2. LHKW in der Umwelt

2.1 Quellen und Einsatzbereiche

LHKW können sowohl anthropogenen als auch natürlichen Ursprungs sein, wobei sich für eine Vielzahl von LHKW beide Quellen nachweisen lassen. So wurden in den Emissionen von Vulkanen über 130 verschiedene LHKW gefunden, darunter die bisher als ausschließlich anthropogener Herkunft angesehenen Trichlorfluormethan und Dichlordifluormethan (JORDAN *et al.*, 2000). Die im großen Maßstab in der Industrie eingesetzten Trichlorethen und Tetrachlorethen wurden in Emissionen von Algen der Nordsee beobachtet (ABRAHAMSSON *et al.*, 1995).

Zwar ist bekannt, dass die meisten polyhalogenierten C₁- bis C₄-Verbindungen hauptsächlich aus anthropogenen Quellen stammen, während die Monohalomethane in der Natur synthetisiert werden (KEPPLER, 2000). Trotzdem bereitet die eindeutige Zuordnung eines halogenorganischen Moleküls zu einer natürlichen Quelle Schwierigkeiten, wenn auch der Mensch das identische Molekül in beträchtlichen Mengen herstellt. Ein möglicher Lösungsweg ist der Einsatz von Isotopenmessungen. Durch den Vergleich der Isotopenwerte können Aussagen über die Produzenten getroffen werden (ERTL, 1997).

Natürliche Quellen

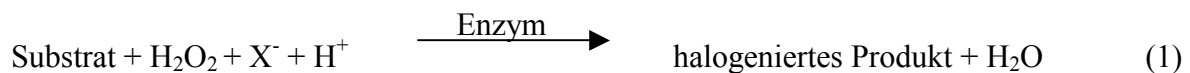
Die Anzahl der bekannten natürlichen Organohalogenverbindungen nimmt ständig zu und beträgt zur Zeit ca. 3000 (GRIBBLE, 2000). LHKW wurden in höheren Pflanzen (HARPER, 1993), in Emissionen aus Vulkanen (JORDAN *et al.*, 2000) und Böden (KEPPLER *et al.*, 2000), bei Wald- und Grasbränden (LOBERT *et al.*, 1999) und während Reaktionen in der Atmosphäre (LOVELOCK *et al.*, 1973) nachgewiesen. Zudem wurde die Bildung dieser Verbindungen bei Halogenaustauschreaktionen im Ozean (CLASS and BALLSCHMITER, 1987; 1988), in und durch Bakterien (FAULKNER, 1980) sowie in Pilzen und verschiedenen Arten von marinen Algen (GESCHWEND *et al.*, 1985; MANLEY *et al.*, 1992; TOKARCZYK and MOORE, 1994) beobachtet.

Zahlreiche Untersuchungen befassten sich mit den LHKW-Emissionen von Algen in den verschiedenen Regionen der Ozeane (STURGES *et al.*, 1992; NIGHTINGALE *et al.*, 1995; LATURNUS *et al.*, 1996, 1997, 1998; BAKER *et al.*, 1999). Die Zusammensetzung und die Konzentrationen der emittierten halogenierten Verbindungen hängen sowohl von der Gattung der Algen als auch von ihren Lebensbedingungen (Temperatur, Salzgehalt, Sonneneinstrahlung usw.) ab. Die hohe Bandbreite an unterschiedlichen Verbindungen zeigt eine

Untersuchung von FAULKNER (1980), der in einer Rotalgenart über 250 natürliche halogenierte Verbindungen nachgewiesen hat.

Mit einer geschätzten Biomasse von 280 Tg ($Tg = 10^{12}$ g) stellen die Algen eine der bedeutendsten Quellen für LHKW dar, wie eine Untersuchung von CARPENTER and LISS (2000) herausstellt. Die Ergebnisse zeigen, dass der Anteil des von Makroalgen emittierten Tribrommethans zum globalen Haushalt in der Atmosphäre nicht wie bisher angenommen 20%, sondern 70% beträgt. Dies bedeutet eine Tribrommethan-Nettoemission durch Makroalgen von $0,135 \text{ Tg a}^{-1}$.

Die Produktionsmechanismen von LHKW in Algen und Pflanzen wurden von zahlreichen Wissenschaftlern untersucht (WEVER *et al.* 1987; WUOSMA and HAGER, 1990; WALTER and BALLSCHMITER, 1991; 1992; URHAHN and BALLSCHMITER, 1998). Eine Erkenntnis ist, dass die Produktion von halogenhaltigen Verbindungen über enzymatische Reaktionsabläufe kontrolliert wird. In vielen Organismen ist die Enzymklasse der Haloperoxidasen verantwortlich für die Bildung polyhalogener Methane. Ihre Wirkung beruht auf der Fähigkeit, Halogenide ($X^- = Cl^-, Br^-, I^-$, nicht F^-) mit Hilfe von H_2O_2 in organische Moleküle (Substrate) einzubauen. Haloperoxidasen sind die einzigen halogenierenden Enzyme, die bis heute isoliert werden konnten (NEIDELMANN and GEIGERT, 1986).



Neben dem Nachweis von Haloperoxidasen in Pflanzen und Algen wurden diese Abläufe auch in den Schilddrüsen von Säugetieren und Vögeln, in den Sekreten exokriner Drüsen und den Eiern von Seeigeln beobachtet (MASON *et al.*, 1982; WEISS *et al.*, 1986; MOORE, 1995). Die Fluorierung organischer Substrate mittels Haloperoxidasen ist aufgrund des hohen Oxidationspotenzials von Fluor nicht möglich. Es gibt allerdings Organismen, die fluororganische Verbindungen herstellen können. Über deren Syntheseweg ist jedoch bisher nichts bekannt (REID *et al.*, 1995).

Eine weitere Möglichkeit der Bildung von Halomethanen ist die extrazelluläre Genese. Hierbei reagieren die von den Algen emittierten hypohalogenigen Säuren mit dem im Wasser vorliegenden organischen Material (WEVER *et al.*, 1991).

Die natürliche Funktion der LHKW im Wasser ist bisher noch nicht vollständig erfasst. Wahrscheinlich werden diese Verbindungen von den Algen zur chemischen Abwehr gegen Bakterien und Fressfeinde eingesetzt. Die einfachen Halomethane wie Brom- und Chloromethan agieren möglicherweise als Zwischenprodukte in der Synthese von komplexeren

halogenierten Verbindungen oder resultieren aus dem Zerfall dieser Verbindungen nach dem Absterben der Algen (HAY, 1992).

Untersuchungen der Bodenluft in einem Tannenwaldboden zeigten hohe Emissionsraten von Trichlormethan – 100 bis 1000 ng m⁻² h⁻¹ (HOEKSTRA *et al.*, 1998a; 2001). Die Abschätzungen des globalen Trichlormethaneintrags aus Waldgebieten schwanken zwischen 14 ± 4 Gg a⁻¹ (HOEKSTRA *et al.*, 1998b) und 200 Gg a⁻¹ (KHALIL and RASMUSSEN, 1999). Die Trichlormethanproduktion in den Böden entsteht durch Chloroperoxidase-katalysierte Chlorierung von Huminstoffen und über Pilzgruppen (*Basisdiomyceten*) (HOEKSTRA *et al.*, 1995; 1998b). Neben diesen Quellen wurde ein weiterer Weg der Produktion in Böden nachgewiesen: Untersuchungen von KEPPLER (2000) haben gezeigt, dass neben Trichlormethan Monohalomethane (bis zum Butan) abiotisch in Böden gebildet werden können. Eine Ausnahme sind die Fluorverbindungen, für die keine natürliche Produktion feststellbar ist. Die Bildung ist abhängig von drei Parametern – von dem Gehalt an organischem Kohlenstoff (z.B. Huminstoffe), von der Halogenidkonzentration (Cl⁻, Br⁻, I⁻ nicht F⁻) und von dem Gehalt verfügbarer Oxidationsmittel (z.B. Eisen(III)-Oxide). Besonders die Zusammensetzung der Huminstoffe im Boden ist ein entscheidender Faktor. Die Bindungsverhältnisse der unterschiedlichen Stoffe innerhalb des Bodens sind noch immer nicht vollständig aufgeklärt (RICHNOW *et al.*, 1993; MICHAELIS *et al.*, 1995). Auf der Grundlage seiner Ergebnisse berechnete KEPPLER (2000) eine jährliche Produktionsmenge von 2,1 Tg für Chlormethan, 30 Gg für Brommethan und 60 Gg für Iodmethan aus den weltweit vorhandenen Böden.

Eine weitere bedeutende Quelle für LHKW und besonders für Chlormethan stellen Wald- und Grasbrände dar. Die geschätzten Chlormethanemissionen liegen zwischen 0,4 bis 1,3 Tg a⁻¹ (ANDREAE, 1993; ANDREAE *et al.*, 1996). Als Syntheseweg wird die Reaktion von Chloratomen aus dem pflanzliche Gewebe mit freien Methylradikalen, die in der Flamme entstehen, angenommen.

Nach ersten Massenbilanzen übersteigt die natürliche Bildung einiger Verbindungen wie Chlormethan, Trichlormethan oder Tetrachlormethan die anthropogene Synthese um das Zehn- bis Einhundertfache (WEVER *et al.*, 1991; HOEKSTRA and DE LEER, 1995). Die mit Abstand am häufigsten produzierte natürliche halogenorganische Verbindung ist Chlormethan. HARPER (2000) ermittelte einen anthropogenen Chlormethaneintrag von 26 Gg a⁻¹ gegenüber einer Freisetzung von 5 Tg a⁻¹ aus natürlichen Quellen. Damit ist Chlormethan für 20% des gesamten stratosphärischen Chlorgehalts verantwortlich. 1970 übertrafen die industriell produzierten LHKW erstmals den durch Chlormethan verursachten stratosphärischen Chlorgehalt (WEISENSTEIN *et al.*, 1992).

Anthropogene Quellen

Als Hauptquelle für anthropogene LHKW gilt deren Produktion und Einsatz in zahlreichen industriellen und chemischen Prozessen. Eine Übersicht über industriell produzierte und in die Umwelt emittierte LHKW geben FETZNER (1998) und die UNEP (1999). LHKW finden Anwendung als Lösungsmittel (z.B. Dichlormethan und Trichlormethan) sowie in der Metallentfettung (z.B. Trichlorethen und Tetrachlorethen) und dienen als Ausgangsprodukte für zahlreiche chemische Synthesen bzw. entstehen dort als Nebenprodukte (z.B. Tetrachlormethan bei der Produktion von FCKW). Zudem werden sie als Kühl- oder Aufschäummittel (z.B. Dichlordifluormethan), in der Trockenreinigung von Textilien (z.B. Tetrachlorethen), in der Feuerbekämpfung (Halone) und als Pestizide bzw. Fungizide in der Landwirtschaft (z.B. Brommethanderivate) eingesetzt. Ferner werden sie im täglichen Haushalt als Desinfektions- und Reinigungsmittel verwendet. In Abbildung 2 sind beispielhaft die industriellen Synthesewege für halogenierte Ethane und Ethene aus Ethen ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) dargestellt. Das Schema zeigt die Vielzahl an Verbindungen, die bei der Synthese als Haupt- und Nebenprodukte entstehen. Beispiele für die produzierten Verbindungen sind: Trichlorethen ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$), Tetrachlorethen ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$), 1,2-Dichlorethen ($\text{ClHC}=\text{CHCl}$), Trichlorethan ($\text{H}_3\text{C}-\text{CCl}_3$) und Chlordifluorethan ($\text{ClF}_2\text{C}-\text{CH}_3$).

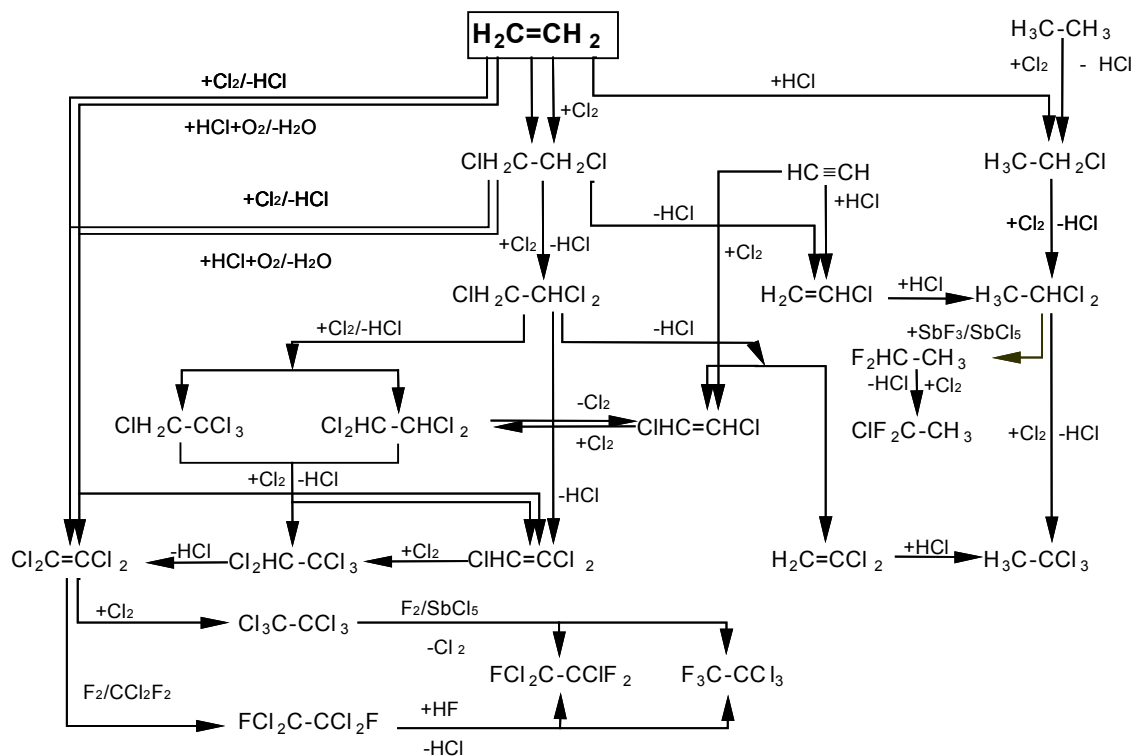


Abb. 2 Synthesewege von halogenierten Alkanen und Alkenen aus Ethen (nach ERTL, 1997)

Viele der anthropogen produzierten LHKW können während der Produktion, des Transportes, der Lagerung und ihres Einsatzes in die Umwelt gelangen.

Hauptquellen der LHKW-Kontamination in Flüssen und Ästuaren sind die Schifffahrt, Einleitungen kommunaler Abwässer und verschiedener Industriezweige sowie die an die Gewässer angrenzende Landwirtschaft. Ein besonderes Augenmerk gilt hierbei dem Chlor, das in reiner Form und in verschiedensten Verbindungen in die Flüsse eingebracht wird. Bei 90% aller Kraftwerke wird in regelmäßigen Abständen das Kühlwasser gechlort, um dem Biofouling in Wärmetauschern vorzubeugen, und anschließend in die angrenzenden Gewässer zurückgeleitet (MILLS *et al.*, 1998). Beim Chloren des Kühlwassers entstehen die sogenannten Desinfektionsnebenprodukte (DBP= **D**isinfektion **B**y-**P**rodukts). Den Hauptanteil der DBP bilden Trichlormethan und Tribrommethan sowie die gemischt halogenierten Verbindungen Bromdichlormethan und Dibromchlormethan (FOGELQVIST and KRYSELL, 1991). Man fasst diese Verbindungen als Trihalomethane zusammen und weist ihnen ein eindeutig karzinogenes Potenzial zu (BULL and KOPFLER, 1991). Die Bildung von Trihalomethanen wird auf die Reaktion von Chlor mit im Wasser vorhandenen Bromidionen und nachfolgender Haloformreaktion mit Huminstoffen zurückgeführt. Sie hängt von der Temperatur, der Zusammensetzung des organischen Anteils im Wasser, der Salinität, dem pH-Wert, der Sonneneinstrahlung und der Dauer sowie der Menge des eingesetzten Chlors ab (PÄTZOLD *et al.*, 1989; FOGELQVIST and KRYSELL, 1991). Außer in der oben beschriebenen „Trihalomethan-Quelle“ entstehen diese Verbindungen in der Zellstoffindustrie während der Papierbleiche mit chlorhaltigen Chemikalien (PÄTZOLD *et al.*, 1989) und im Trinkwasser nach der Desinfektion mit Chlor (ROSTAD *et al.*, 2000).

2.2 LHKW-Prozesse in der Umwelt

Atmosphäre

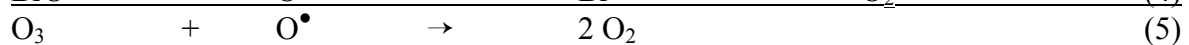
Die Auswirkungen der LHKW auf die Umwelt sowie deren Transformationsprozesse in den unterschiedlichen Bereichen des Ökosystems sind ein wichtiges LHKW-Forschungsgebiet. Der Abbau in den verschiedenen Gebieten verläuft nach unterschiedlichen Mechanismen und dementsprechend variieren die Abbauzeiten der einzelnen LHKW deutlich (HOWARD, 1990). Der abiotische Abbau der LHKW in der Atmosphäre findet im wesentlichen durch photochemische Prozesse statt. Es handelt sich hierbei um oxidative Prozesse durch photochemisch produzierte aktive Sauerstoffspezies, wobei OH-Radikale und Ozonmoleküle die bestimmenden Oxidantien sind (CHAMEIDES and DAVIS, 1980;

NOY *et al.*, 1987). Die mittlere Lebensdauer der LHKW in der Atmosphäre variiert je nach Verbindung zwischen 2-3 Wochen (Tribrommethan) und bis zu 550 Jahren (Chlorpentafluorethan). Im Zusammenhang mit der Degradation von Ozon gilt neben den FCKW ein besonderes Interesse dem Brommethan (CH_3Br), das wesentlich zur Freisetzung von elementarem Brom in die Atmosphäre beiträgt (COLMANN *et al.*, 1998). Untersuchungen haben gezeigt, dass Brom gegenüber Chlor (je Atom) ein 50fach höheres Potenzial zum Abbau von Ozon aufweist (ADAMS *et al.*, 1998). Unter „konstanten“ Bedingungen bildet sich in der Stratosphäre pro Zeiteinheit ebenso viel Ozon, wie vernichtet wird. Halogenide verschieben dieses Gleichgewicht in Richtung der Sauerstoffatome. Anhand der Reaktion mit Brommethan wird im Folgenden exemplarisch der Weg des Ozonabbaus dargestellt.

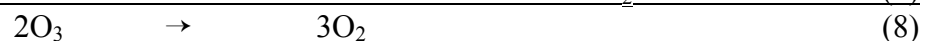
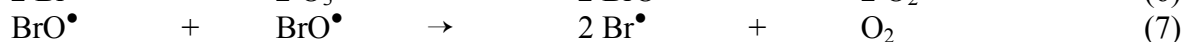
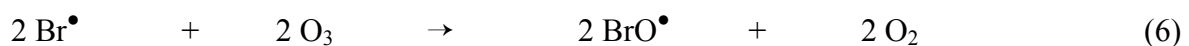
Nach dem Eintrag in die Atmosphäre und der dort folgenden photolytischen Spaltung (2) reagiert das entstandene Bromradikal mit dem Ozon unter Bildung von Sauerstoff (3 bzw. 6). Das ebenfalls daraus resultierende BrO -Radikal kann nachfolgend mit einem Sauerstoffradikal (4) oder einem weiteren BrO -Radikal (7) reagieren. In der Bilanz ergibt sich damit in beiden Fällen ein Abbau von Ozon zu Sauerstoff, bei dem die gebildeten Bromradikale katalytisch wirken (WOFSY *et al.*, 1975). Das Ozon-Radikal entsteht bei der Photolyse von NO_2 (bei $h\nu < 410 \text{ nm}$).



Reaktion 1



Reaktion 2



Jedes Bromatom kann bis zu 100.000 Ozonmoleküle zerstören, bevor es deaktiviert wird oder in die Troposphäre zurückkehrt (CRUTZEN, 1990).

Aufgrund seiner die Ozonschicht schädigenden Wirkung wurde die Anwendung von Brommethan als Fungizid und Pestizid in der Agrarwirtschaft der EU ab 2001 und wird weltweit ab 2005 untersagt (ENDS, 1998). Die Leistungsfähigkeit einer Substanz, atmo-

sphärisches Ozon zu zerstören, wird mit Hilfe des Ozonschädigungspotenzials (ODP= Ozone Depletion Potential) bewertet. ODP ist eine Maßzahl, die die Fähigkeit einer Substanz widerspiegelt, den Ozongehalt der Stratosphäre zu verringern. Diese Maßzahl ist bezogen auf die in einem Jahr emittierte Einheitsmenge eines Stoffes X relativ zum Effekt der gleichen Menge der Bezugssubstanz Trichlorfluormethan (ODP= 1). ODP-Werte werden durch die mittlere Lebenszeit in der Atmosphäre und durch die chemische Natur des katalytischen, ozonabbauend wirkenden reaktiven Teilchens, das von Ozon abbauenden Stoffen beim Zerfall freigesetzt wird, bestimmt (WMO, 1999).

Neben diesem Ozon schädigendem Verhalten können LHKW auch noch als Treibhausgase direkt in den Klimahaushalt der Erde eingreifen. Der Absorptionsquerschnitt ist ein quantitatives Maß für das Absorptionsvermögen eines Atoms oder Moleküls für Licht einer gegebenen Wellenlänge, der in Quadratzentimeter pro Teilchen ($\text{cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$) dargestellt wird. Aufgrund ihres großen Absorptionsquerschnittes ist ihre Bedeutung mit der des klassischen Treibhausgases Kohlendioxid vergleichbar (GRAEDEL and CRUTZEN, 1994).

Toxizität

Über die Nahrungskette kann es zu einer Anreicherung von LHKW in Lebensmitteln kommen. Hierdurch entsteht ein großes Gefährdungspotenzial für die Menschen, da die chlorierten Kohlenwasserstoffe wie Chlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan, 1,1,2-Trichlorethan und 1,2-Dichlorbenzol besonders humantoxisch sind (WELLHÖRNER, 1990). Zudem wurde in Laborversuchen das karzinogene Potenzial von Trihalomethanen, die vornehmlich während des Duschens und über das Trinkwasser aufgenommen werden können, nachgewiesen (BULL and KOPFLER, 1991; MILLS *et al.*, 1998). Voraussetzungen für toxische Wirkungen sind metabolische Umformungen zu besonders reaktiven Spezies wie Epoxiden und Radikalen. In der Regel läuft die biotische Umwandlung von Fremdstoffen in einer Zelle als oxidativer Prozess ab. In einem weiteren Mechanismus wird ein Elektron von Cytochrom-P-450 auf ein Chloratom einer direkt an das Enzym gekoppelten Chlor-Kohlenstoffverbindung übertragen. Dies führt zu Radikalen hoher Reaktivität und zu Reaktionen mit den umgebenden Eiweißen (BROERMANN, 1988).

Neben der toxischen Wirkung haben viele halogenhaltige Naturstoffe auch eine hohe Wirksamkeit als Arzneimittel. So ist z.B. Chloramphenicol, das von dem Bakterium *Streptomyces venezuelae* produziert wird, ein hoch wirksames Breitbandantibiotikum (SCHÖLER *et al.*, 2000).

Biologischer Abbau

Die Mechanismen der bakteriellen Dehalogenierung einzelner LHKW wurden ausführlich von FETZNER (1998) beschrieben. Mikroorganismen des Bodens, die LHKW abbauen können, sind in erster Linie Bakterien (Actinomyceten) und Pilze. Hierbei wird zwischen zwei Arten von Abbaureaktionen unterschieden. Beim *Catabolismus* kommt es zu einer vollständigen Mineralisierung der „Quelle“. Hingegen führt der Abbau beim *Cometabolismus* nur bis zu einer bestimmten Stufe. Die entstehenden Produkte bleiben entweder erhalten oder werden von anderen Organismen weiter metabolisiert (SCHEUNERT, 1994).

Im Gegensatz zu dem schnellen atmosphärischen Abbau durch die Reaktion mit OH-Radikalen sind die höheren LHKW wie 1,1,1-Trichlorethan oder Tetrachlorethen in Boden und Grundwasser sehr langlebig, da sie biologisch meist schwer abbaubar sind. Die chemische Anbindung an Huminstoffe im Boden wird noch eingehend untersucht (MICHAELIS *et al.*, 1995; RICHNOW *et al.*, 1997). Diese langen Abbauezeiten führten Anfang der 80er Jahre zu zahlreichen, von chlorierten Lösungsmitteln verursachten Boden- und Grundwasserschadensfällen (ERTL, 1997).

Wässriges Milieu

Durch unsachgemäße Handhabung und Lagerung werden LHKW ins Grund- und Oberflächenwasser eingetragen. Die aus diesen Einträgen in das aquatische Milieu resultierenden Prozesse sind vielfältig. Trichlorethen und Tetrachlorethen gehören zu den fünf am häufigsten nachgewiesenen Kontaminationen im Grund- und Oberflächenwasser (BULTER and HAYES, 2000). Um die Belastungen durch anthropogene Einträge zu verringern und den natürlichen Abbau der LHKW zu unterstützen, wurden verschiedene begleitende Maßnahmen eingesetzt. Beispiele hierfür sind der Einsatz von FeO oder Mn(IV) unter reduzierenden Bedingungen (BRADLEY *et al.*, 1998; ARNOLD and ROBERTS, 2000), von methanogenen Bakterien oder Enzymen (MAYMO-GATELL *et al.*, 1997; BRADLEY and CHAPELLE, 1999) und von Vitamin B₁₂ als Katalysator in homogenen und heterogenen Systemen (BURRIES *et al.*, 1996).

Ein wichtiger natürlicher Transformationsprozess ist die nucleophile Substitution von bromierten und iodierten Kohlenwasserstoffen im Meerwasser. Die hierbei wirkenden Mechanismen wurden erstmals für die Bildung von Chlormethan aus Iodmethan von ZAFIRIOU (1975) beschrieben.



Weitere Halogenaustauschreaktionen von natürlichen LHKW im Meerwasser wurden von CLASS and BALLSCHMITER (1988) sowie MOORE and TOKARCZYK (1992) untersucht.



Zudem können folgende chemisch-physikalischen und biologischen Prozesse das Verhalten und damit die Konzentrationen von LHKW im wässrigen Milieu (u. a. Ästuaren) bestimmen: Austausch zwischen der Wasser- und der Gasphase, Vermischung von Süß- und Salzwasser, Austausch zwischen der Wasserphase und dem partikulären Material (Adsorption und Desorption), chemische Umwandlung (Photolyse, Hydrolyse und Halogenaustauschreaktionen) und biologische Umwandlung (biologischer Abbau) (KRYSELL and NIGHTINGALE, 1994).

In Küstengebieten ist der Austausch von LHKW mit der Atmosphäre ein wichtiger Prozess, der von dem Gleichgewichtszustand zwischen der Wasser- und der Luftphase abhängig ist. Der Gleichgewichtszustand einer gasförmigen Verbindung zwischen Wasser- und Gasphase wird über die Henrykonstante beschrieben. Sie ist eine stark temperatur- und substanzabhängige Konstante, wobei mit sinkender Temperatur das Löslichkeitsprodukt der Verbindungen im Wasser ansteigt. Infolge der hohen Flüchtigkeit und der geringen Löslichkeit der LHKW im Wasser ist der Austausch von der Wasser- in die Gasphase der bevorzugte Prozess. In zahlreichen Untersuchungen wird das Ausgasen aus dem Oberflächenwasser als bestimmender Vorgang für die Konzentration und Verteilung für LHKW in Ästuaren beschrieben (DRYSSEN *et al.*, 1990; KRYSELL and NIGHTINGALE, 1994; DEWULF *et al.*, 1998). Der Eintrag von LHKW in das Oberflächenwasser über Niederschlag wird als zu vernachlässigend geschildert (BIDLEMANN, 1988).

Eine Umkehr des oben beschriebenen Prozesses wurde in arktischen Regionen beobachtet (ABRAHAMSSON *et al.*, 1995). Durch die Atmosphäre gelangen LHKW in diese Bereiche, wo sie aufgrund der geringen LHKW-Konzentrationen im Wasser und den niedrigen Temperaturen von der Luft- in die Wasserphase transferiert werden können.

Der Abbau von LHKW im marinen Umfeld ist ein vergleichsweise langsam ablaufender Vorgang, der durch Hydrolyse und Photolyse bestimmt ist. Der Prozess der Hydrolyse wurde von ELLIOT and ROWLAND (1993) beschrieben ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ und F).



Bei einer Temperatur von 25°C und einem pH-Wert von 7 wurden Halbwertszeiten von 40,5 Jahren für Tetrachlormethan, 1850 Jahren für Trichlormethan und $1,3 \times 10^6$ Jahren für Trichlorethen ermittelt (JEFFERS *et al.*, 1989). Die Halbwertszeiten der Verbindungen sind bei der Photolyse direkt von der Wassertiefe abhängig (GEEN, 1992). Ein biologischer Abbau von LHKW im marinen System wurde bisher nur einmal erwähnt. KRYSELL *et al.* (1994) haben einen möglichen biologischen Abbau von Tetrachlormethan unter anoxischen Bedingungen vorgeschlagen. In anderen Untersuchungen konnte ein solcher Abbau jedoch nicht nachgewiesen werden (DEWULF and VAN LANGENHOVE, 1997).

Ein weiterer Prozess im aquatischen Milieu ist die mögliche Bioakkumulation oder Adsorption von LHKW an vorliegendes partikuläres Material oder im Sediment, der jedoch in einigen Untersuchungen als zu vernachlässigender Prozess bewertet wurde (DRYSSEN *et al.*, 1990; DEWULF *et al.*, 1996, ROOSE *et al.*, 2001). Die nachgewiesenen Konzentrationen lagen deutlich unter denen der Wassersäule. Der Grund für die mangelnde Adsorption liegt in dem lipophilen Charakter der LHKW, der sich auch im Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ausdrückt (DEWULF and VAN LANGENHOVE, 1997).

Die bisherigen Untersuchungsergebnisse hinsichtlich der Vermischung der unterschiedlichen Wassermassen zeigen, dass dieser Vorgang bei der Verteilung der LHKW nur eine untergeordnete Rolle spielt (DRYSSEN *et al.*, 1990).

In Tabelle 1 sind Quellen und Senken in der Umwelt sowie Anwendungsgebiete und Produktionszahlen industriell erzeugter LHKW dargestellt.

Tab. 1 Quellen, Senken, Produktionszahlen und Anwendungsgebiete ausgewählter LHKW.

Substanz	Freisetzung durch	Senke/Abbau	Produktion [Gg a ⁻¹]	Anwendungsgebiet als/bei
Chlormethan ^{a,b,e}	Algen, höhere Pflanzen, Ionenaustausch-Reaktionen, Wald- und Grasbrände	Atmosphäre	3300	Produktion von Silikon, Zwischenprodukt bei Methylierungsreaktionen
Dichlormethan ^{a,b,e}	Algen, Industrie	Atmosphäre	515	Extraktionsmittel, Entfettungsmittel
Trichlormethan ^{a,b,e}	Wasserchlorung, Algen, Industrie, Böden	Atmosphäre, Wasser	365	Abbeizmittel Extraktionsmittel, FCKW-Produktion
Tetrachlormethan ^{a,b,e}	Algen, Industrie	Atmosphäre, Wasser	575	Arzneimittelherstellung, chemische Synthesen FCKW-Produktion, Extraktionsmittel
Chlorethan ^{a,b,e}	Industrie, in Folge von Abbauprozessen	Bakterien, Enzyme, Atmosphäre	300	Flammenschutzmittel Extraktionsmittel und Ethylierungsmittel
1,2-Dichlorethan ^{a,b,e}	Industrie, in Folge von Abbauprozessen	Bakterien, Enzyme, Atmosphäre	17.500	Edukt bei der Produktion von chlorierten Ethanen, Extraktionsmittel
1,1,1-Trichlorethan ^{a,b,e}	Industrie	Bakterien, Enzyme, Atmosphäre	450	Lösungsmittel in der Trockenreinigung
Chlorethen ^{a,e}	Industrie, in Folge von Abbau	Bakterien, Enzyme, Atmosphäre	13.600	Metallentfettung, Bestandteil von Aerosolsprays
Trichlorethen ^{a,b,e}	Industrie, in Folge von Abbauprozessen, Algen	Bakterien, Enzyme, Atmosphäre	390	Edukt in der PVC Herstellung
Tetrachlorethen ^{a,b,e}	Industrie, in Folge von Abbauprozessen, Algen	Bakterien, Enzyme, Atmosphäre	600-700	Edukt in der organischen Synthese
Brommethan ^{c,d,e}	Algen, höhere Pflanzen, Industrie	Ozean, Atmosphäre	162	Extraktionsmittel, Lösungsmittel in der Gummi- und Farbenproduktion
Dibrommethan ^{c,d,e}	Wald- und Grasbrände, Autoabgase	Photolyse, Böden	~	Metallentfettung, Zwischenprodukt, Lösungsmittel in unterschiedlichen Industriebereichen
Tribrommethan ^{c,e}	Algen, Industrie, höhere Pflanzen	Atmosphäre, Bakterien	~	Pestizid, Edukt bei der Grignard Reaktion zur Synthese von Pharmazeutika
	Wasserchlorung, Algen, Industrie, Böden	Halogenaustausche	~	früher Antiklopfmittel, heute Edukt in der organischen Synthese
Dichlorodifluormethan ^{e,f}	Industrie, Vulkanemissionen	Ozean, Atmosphäre Photolyse	~	Trennung von Mineralgemischen, früher im Einsatz als Pharmazeutikum
Trichlorfluormethan ^{e,f}	Industrie, Vulkanemissionen	Atmosphäre, Photolyse	225	Kältemittel, Treibmittel, Lösungsmittel
	Industrie, Vulkanemissionen	Atmosphäre, Photolyse	220	Kältemittel, Treibmittel, Lösungsmittel

a) FETZNER, 1998 b) KEENE *et al.*, 1999 c) GALAPATE *et al.*, 1999 d) GOODWIN *et al.*, 1998 e) RÖMPP, 1995 f) JORDAN *et al.*, 2000

2.3 Untersuchungsgebiete

Ästuarie sind Übergangszonen zwischen Süßwasser (Flüsse) und Salzwasser (Küstengebiete/Meere). Sie gehören zu den komplexesten und dynamischsten Systemen in der Umwelt. Unter dem Einfluss der Tiden weisen die Wassermassen in einem Ästuar einen periodischen Wechsel der Fließrichtung und des Wasserstandes auf sowie die gesamte Bandbreite des Salzgehaltes vom oligohalinen bis zum polyhalinen Bereich. Ästuarie zeichnen sich durch spezifische Flora- und Faunaelemente aus, die sich den besonderen Bedingungen in diesen Gebieten angepasst haben.

Die intensive Nutzung der Ästuarie als Wasserwege und als Standort zahlreicher Industrieanlagen sowie großer Städte führte in einer Vielzahl von Ästuarie zu einer starken Schädigung des gesamten Ökosystems. Ein Beispiel hierfür ist der Schwund des Fischbestandes sowohl hinsichtlich des Artenreichtums als auch hinsichtlich der Menge in den großen europäischen Ästuarie wie z.B. der Elbe (ARGE, 2000a). In den vergangenen 30 Jahren bemühten sich staatliche und örtliche Behörden durch intensive Untersuchungen, Festlegungen von Grenzwerten für die Einleitungen von Abwässern und Einschränkungen in der Industrieansiedlung, eine Verbesserung der Qualität dieser Gebiete zu erreichen. Für große Flüsse und deren Ästuarie, wie die des Rheins oder der Elbe, etablierten sich eigenständige Organisationen (ARGE= Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe; IKSR= Internationale Kommission zum Schutz des Rheins) mit dem Ziel, die Belastung dieser Ökosysteme zu überwachen und auf Verschmutzungen hinzuweisen. Neben diesen Institutionen werden in den meisten Ästuarie, wie z.B. in der Oder, Forschungsprojekte durchgeführt, um Qualitätskriterien für die verschiedenen Bereiche der Flüsse zu entwickeln und Anregungen hinsichtlich Sanierungs- und wasserbaulichen Maßnahmen zu liefern (KNÖCHEL *et al.*, 1998).

Charakteristisch für Ästuarie sind unterschiedliche Gehalte an Schwebstoffen, die wie gelöstes Material (z.B. Nähr- und Schadstoffe) vom Oberwasser zugeführt oder auch im Ästuar *in situ* gebildet werden. Infolge der starken mechanischen Kräfte, die während der Tiden herrschen, wird das partikuläre Material in diesen Bereichen aufgewirbelt und in Schwebe gehalten. In diesem System sind die Schwebstoffe für zahlreiche Substanzklassen hinsichtlich auftretender physikalischer und chemischer Prozesse sowie als Quellen von großer Bedeutung.

Ein Ästuar kann hinsichtlich des Salzgehaltes in drei Sektoren eingeteilt werden (BEARMANN, 1991) :

a) *Oberes Ästuar:*

oligohaliner Bereich mit einem Salzgehalt unter 5 psu, bestimmt durch Süßwasser mit Tideneinfluss.

b) *Mittleres Ästuar:*

mesohaliner Bereich mit einem Salzgehalt zwischen 5 und 25 psu, Mischung zwischen Salz- und Süßwasser.

c) *Unteres Ästuar:*

polyhaliner Bereich mit einem Salzgehalt über 25 psu, bestimmt durch die freie Verbindung zum Meer.

Diese Einteilung ist insofern unvollkommen, als sich die physikalischen und chemischen Wasserparameter einer Lokalität des Ästuars stetig im Zeitverlauf ändern, und sie daher keinerlei geographische Festlegung darstellt.

Eine zweckmäßige Basis für die Klassifizierung von Ästuaren bietet die Art der Zirkulation und der Schichtung des Wassers. Demzufolge können Ästuare in drei Kategorien eingeteilt werden (BEARMANN, 1991):

- *Hochgradig geschichtete oder Salzkeil-Ästuare (z.B. der Rhein):*

Hierbei ist die Strömung im Ästuar stark durch die Gezeiten dominiert. Diese Ausprägung ist speziell an den Mündungen großer Flüsse zu beobachten. Da sich weniger dichtes Süßwasser über das Salzwasser schichtet, bildet sich ein bodennaher, landeinwärts gerichteter Salzwasserkeil.

- *Partiell oder mäßig gemischte Ästuare (z.B. die Chesapeake Bay):*

Befinden sich der Süßwasser- und der Gezeitenstrom nahezu im Gleichgewicht, ist die durch die Tideperiodizität verursachte Turbulenz die dominierende mischende Kraft. Das Tiefenprofil des Salzgehalts ist weniger steil als bei Salzkeil-Ästuaren, und es bilden sich komplexe horizontale und vertikale Muster aus verschiedenen Wasserkörpern.

- *Vollständig durchmischte oder vertikale homogene Ästuare (z.B. die Loire):*

Bei starker Gezeitenströmung findet eine massive Mischung der Wassermassen im Ästuar statt. Wesentliche physikalische und chemische Unterschiede der Wassermassen bei diesem Typ sind eher in horizontaler als in vertikaler Richtung erkennbar.

3. Methodenentwicklung

In den letzten drei Jahrzehnten wurden verschiedene Methoden zum Nachweis von LHKW aus Wasserproben entwickelt und eingesetzt. Aufgrund der zum Teil sehr geringen Konzentrationen einzelner LHKW im wässrigen Milieu ist eine Anreicherung der Verbindungen notwendig, um auch geringste Substanzmengen (pg L^{-1} bis ng L^{-1}) nachweisen zu können. Trotz einzelner Versuche einer direkten Injektion von Wasserproben auf die Säule eines Gaschromatographen (EKLUND *et al.*, 1978; GROB and HABICH, 1983), ist die Extraktion aus der Wasserphase die übliche Methode zur Bestimmung von LHKW. Grundsätzlich lässt sich die Analyse der LHKW in zwei Schritte unterteilen:

1. Extraktion aus der Wasserphase.
2. Gaschromatographische Trennung mit anschließender Detektion.

Beispiele für die eingesetzten Methoden zum Nachweis von LHKW sind: Extraktion mit Lösungsmitteln (ABRAHAMSSON and KLICK, 1990; LATURNUS, 1993), Festphasenmikroextraktion (JAMES and STACK, 1997; GROTE *et al.*, 1999) und Purge-and-Trap Extraktion (KRYSELL and NIGHTINGALE, 1994; DEWULF *et al.*, 1998). Neben diesen Verfahren werden auch noch die Head-Space-Methode (COWEN and BAYNES, 1980; SINGH *et al.*, 1983) und die Closed-Loop-Stripping-Technik (GROB and ZÜRCHER, 1976) verwendet.

Bei der Auswahl der Methode stehen folgende Aspekte im Vordergrund: Einfache Handhabung, Vermeidung von Substanzverlusten, hohe Empfindlichkeit und eine kontaminationsfreie Analyse. Zudem ist die Wahl des jeweiligen Verfahrens von der Art und der Konzentrationsverteilung der Zielverbindungen abhängig. So lassen sich schwerflüchtige Verbindungen am Besten durch die Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln analysieren, während leichtflüchtige Verbindungen besser mit Purge-and-Trap-Methoden nachzuweisen sind.

Zum Nachweis der LHKW aus der Wasserphase wurde in Zusammenarbeit mit der AG Prof. Matz (TU Harburg) eine Off-Line Purge-and-Trap-Apparatur mit anschließender Thermodesorption, gaschromatographischer Trennung und massenspektrometrischer Identifizierung entwickelt.

3.1 Purge-and-Trap

Das Purge-and-Trap-Verfahren wurde generell in den 70er Jahren entwickelt und ist das am häufigsten eingesetzte System zur Analyse von LHKW aus der Wasserphase.

Das Verfahren gliedert sich in drei Schritte: Zuerst erfolgt die Extraktion (*Purge*-Schritt) der Zielverbindungen aus einem definierten Volumen einer Wasserprobe mittels eines inerten Gases (Stickstoff oder Helium). Anschließend werden die gelösten Gase in einer Falle (Adsorbens oder Kapillaren) fokussiert (*Trap*-Schritt). Um eine Anreicherung von Wasser auf dem Fallenmaterial zu vermeiden, werden vor dem Fokussieren der Verbindungen Wasserfallen eingebaut.

Die Vorteile der Purge-and-Trap-Methode liegen in einer niedrigen Nachweisgrenze, der einfachen Handhabung und der Möglichkeit, die leichtflüchtigen Verbindungen zu erfassen. Daneben werden durch den Einsatz tiefsiedender Gase beim Extrahieren die Zielverbindungen aus dem Gasstrom sehr leicht durch Ausfrieren bzw. Adsorption angereichert.

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen der Off-Line- und der On-Line-Methode. Bei der On-Line-Methode ist die Purge-and-Trap-Einheit direkt mit der anschließenden Desorption sowie der gaschromatographischen Trennung mit folgender Detektion verbunden. Hingegen werden bei der Off-Line-Methode die gewonnenen Extrakte zunächst gelagert, bevor die weitere Analyse erfolgt. Der Vorteil der On-Line-Methode liegt in den geringeren Kontaminationsmöglichkeiten, der Nachteil jedoch darin, dass die Probe zunächst komplett analysiert werden muss, bevor eine weitere Messung erfolgen kann.

Im Folgenden werden die einzelnen Schritte der Purge-and-Trap-Methode erläutert und die gewählten Randbedingungen mit denen anderer Autoren verglichen.

3.1.1 Extraktion der Wasserphase

Die Effizienz beim Überführen aus der Wasser- in die Gasphase hängt von folgenden Parametern ab:

Extraktionsgas

Für die Extraktion der Zielverbindungen aus der Wasserphase ist die Wahl eines geeigneten Extraktionsgases ein wesentlicher Aspekt. Als Extraktionsgase kommen nur solche in Frage, die keine Reaktionen mit den Zielverbindungen aufweisen. Die am häufigsten eingesetzten Gase sind Helium und Stickstoff, wobei die Löslichkeit von

eingesetzten Gase sind Helium und Stickstoff, wobei die Löslichkeit von Helium im Wasser geringer ist, als die von Stickstoff (He : $0,94 \text{ cm}^3/100 \text{ cm}^3$, N_2 : $2,33 \text{ cm}^3/100 \text{ cm}^3$; WEAST and ASTLE, 1981). Daher sind auch sehr kleine Heliumblasen im Wasser beständiger als Stickstoffblasen der gleichen Größe. Folglich ist die Entgasung mit Helium aufgrund der relativ größeren Anzahl kleiner Gasblasen mit einer größeren Oberfläche effizienter.

Außerdem ist die Anzahl und Größe der Gasblasen sowie die Gasflussgeschwindigkeit, mit der die Wasserprobe extrahiert wird, von Bedeutung. Das Extraktionsgas wird in den meisten Fällen durch eine Fritte geleitet, die aufgrund ihrer Porenöffnungen die Größe und Anzahl der Blasen pro Zeiteinheit bestimmt. Bei einem zu hohen Gasfluss kann es zu einem „Durchbrechen“ der Zielverbindungen auf dem Adsorbens kommen. Hierbei können bereits adsorbierte Verbindungen wieder von dem Adsorbens gelöst werden. Die Gasflussgeschwindigkeit muss dem Volumen der Probe, der Art der Zielverbindungen sowie dem gewählten Adsorbens angepasst sein und für jede Methode optimiert werden.

In dieser Arbeit wurde zur Extraktion der LHKW aus den Wasserproben Helium durch eine Glas-Fritte (Porengröße 6, 10-16 μm) geleitet.

Temperatur der Wasserprobe

Bei Gasaustauschprozessen spielt die Temperatur eine wesentliche Rolle. Die Effizienz des Übergangs von der Wasser- in die Gasphase lässt sich durch die Steigerung der Temperatur erhöhen (DEWULF and VAN LANGENHOVE, 1997). Da die Probennahmen zu unterschiedlichen Jahreszeiten in den verschiedenen Ästuaren durchgeführt wurden, variierte die Wassertemperatur in den Proben deutlich (7°C bis 22°C). Obwohl in anderen Untersuchungen auf eine Temperaturkontrolle verzichtet wurde, ist die einheitliche Thermostatisierung der Proben eine unverzichtbare Voraussetzung für reproduzierbare Ergebnisse (KUSS, 1994). Aus diesem Grund wurden die Proben während des Extraktionsvorgangs mittels eines Ultraschall-Wasserbades auf 55°C temperiert. Der Einsatz von Ultraschall führt zu einer weiteren Effizienzerhöhung des Transfers von der Wasser- in die Gasphase.

Entgasungsvolumen und Zeit

Die in offenen Ozeanen, Küstengebieten und Ästuaren nachgewiesenen Konzentrationen der LHKW liegen zwischen 10 pg L^{-1} und 400 ng L^{-1} . Bedingt durch Algenblüten oder Kontaminationen wurden auch Konzentrationen bis zu $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ gemessen (CLASS and

BALLSCHMITER, 1987; 1988; KRYSELL and NIGHTINGALE, 1994; DEWULF and VAN LANGENHOVE, 1997, DEWULF *et al.* 1998; MIERMANS *et al.*, 2000). Die optimale Extraktionsdauer hängt neben der Gasflussgeschwindigkeit vom Volumen der Wasserprobe ab und erhöht sich mit steigendem Volumen. Um auch geringe Konzentrationen nachweisen zu können, wurde ein Volumen von 550 ml ausgewählt. Bei diesem Wasservolumen hat sich ein Zeitrahmen von 30 min als optimale Extraktionsdauer erwiesen.

Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die von anderen Autoren eingesetzten Probenmengen, Gase, Gasflüsse, Temperaturen und Extraktionszeiten bei dem Nachweis von LHKW aus verschiedenen Medien mittels Purge-and-Trap-Extraktion.

Tab. 2. Bedingungen beim Entgasen von LHKW aus unterschiedlichen Medien mittels einer Purge-and-Trap-Einheit.

Medium	Proben- menge	Gas	Gasfluß [ml min ⁻¹]	Temperatur [°C]	Zeit [min]
Flusssediment ^{a)}	300-400 g	He	100	60	70
Flusswasser ^{b)}	1000 ml	He	100	60, 30	60
Regenwasser ^{c)}	3 ml	N ₂	20	0	4
Trinkwasser ^{d)}	5 ml	He	8, 40	RT	15, 10
Meerwasser ^{e)}	50 ml	N ₂	50-60	RT	30
Meerwasser ^{f)}	5 ml	He	40	40	5
Meerwasser ^{g)}	5 ml	N ₂	25	RT	5, 10

^{a)} BIANCHI *et al.*, 1991 ^{b)} BIANCHI *et al.*, 1989 ^{c)} FUJITA *et al.*, 1991 ^{d)} COCHRAN and HENSON, 1988

^{e)} MIERMANS *et al.*, 2000 ^{f)} KRYSELL and NIGHTINGALE, 1994 ^{g)} LATURNUS, 1993

RT: Raumtemperatur

3.1.2 Trocknung

Das im Extraktionsgasstrom mitgeführte Wasser muss vor der Fokussierung der Zielverbindungen entfernt werden. Durch einen hohen Wasseranteil im Probengasstrom kann es zu einer Blockierung der Falle sowie zu Problemen bei der nachfolgenden gaschromatographischen Trennung, wie z.B. einer Verschiebung der Retentionszeit oder einer Senkung der Empfindlichkeit, kommen. Die eingesetzten Trockenmittel müssen zwei grundlegende Bedingungen erfüllen:

- eine möglichst quantitative Entfernung des Wassers aus dem Probengasstrom und
- keine Reaktionen bzw. Adsorption mit den Zielverbindungen.

In der Literatur ist der Einsatz verschiedener Wasserfallen beschrieben. Als Trockenmittel werden eingesetzt: anorganische Salze wie Magnesiumperchlorat oder Kaliumcarbonat (DRYSSEN *et al.*, 1990, HASELMANN *et al.*, 2000), Nafiontrockner (SIMMONDS, 1984; KRYSELL and NIGHTINGALE, 1994; CHRISTOF *et al.*, 2001) und Kühlwasserkondensor (WERKHOFF und BRETTSCHEIDER, 1987; KUSS, 1994).

Bei dem Einsatz von Magnesiumperchlorat wurden Verschlechterungen bei der Extraktionseffektivität und Probleme bei der Chromatographie infolge von sogenannten Störpeaks beobachtet (LATURNUS, 1993; URHAHN and BALLSCHMITER, 1998). Für die anderen Trockenmitteln sind keine Störungen bekannt (DEWULF and VAN LANGENHOVE, 1997).

Das in dieser Arbeit entwickelte System nutzt zur Trocknung des Probengasstroms eine Kombination aus drei seriell geschalteten Wasserfallen in der Reihenfolge: Kühlwasserkondensor, Nafiontrockner und Magnesiumperchlorat (siehe Abb. 3). Diese Kombination erlaubt eine vollständige Entfernung des Wassers aus dem Probengasstrom. Im Gegensatz zu den im vorherigen Absatz beschriebenen Problemen führte der Einsatz von Magnesiumperchlorat zu keiner Verschlechterung der Qualität der Ergebnisse.

3.1.3 Fokussierung der Substanzen

Nach der Extraktion aus der Wasserphase werden die Zielverbindungen mit Hilfe von Fallen aufkonzentriert. In der Regel bestehen diese entweder aus polierten Stahlkapillaren und Kapillarsäulen (KRYSELL, 1991; LATURNUS, 1993; MIERMANS *et al.*, 2000) oder aus mit Adsorbentien beladenen Röhren (zumeist Glas) unterschiedlicher Länge (LATURNUS, 1993; KUSS, 1994). Die gebräuchlichste Methode ist die Fokussierung der Zielverbindungen auf Adsorbentien. Der Vorteil gegenüber den Kapillaren liegt in der Aufbewahrungszeit der gewonnenen Extrakte, da die Proben bei entsprechender Kühlung über längere Zeiträume (Monate) gelagert werden können. Außerdem kann für die jeweiligen Zielverbindungen das effektivste Adsorbens eingesetzt werden. Deshalb wurde auch in dieser Arbeit ein Adsorbens zur Fokussierung der Zielverbindungen benutzt.

Adsorbenseigenschaften

Die Wahl des jeweiligen Adsorbens hängt von vielen Faktoren ab und muss auf die jeweiligen Zielverbindungen sowie auf das Medium, aus dem sie extrahiert werden, abgestimmt sein. Im Folgenden werden die wichtigsten Faktoren für die Wahl eines Adsorbens dargestellt.

Adsorptions- und Desorptionseigenschaften

Grundvoraussetzung bei der Wahl des Adsorbens ist eine hohe Affinität zu den Zielverbindungen. Die zahlreichen auf dem Markt erhältlichen Adsorbentien (z.B. Tenax, Carbotrap, Carbosieve) zeigen bezüglich verschiedener Verbindungsklassen unterschiedliche Adsorptionseigenschaften. Die Fähigkeit, eine Verbindung zu adsorbieren, wird über das Durchbruch- oder Retentionsvolumen beschrieben. Hierunter versteht man das Luftvolumen mit einer definierten Konzentration der Zielverbindung, das unter den gegebenen Adsorptionsbedingungen (Temperatur, Gasfluss) über das Adsorbens geleitet werden kann, ohne dass es zu einem „Durchbrechen“ der Substanzen kommt (QUACK, 1994). Das Retentionsvolumen wird durch die Struktur, durch die Siedepunkte und die Konzentrationen der Zielverbindungen beeinflusst (DEWULF and VAN LANGENHOVE, 1997).

Die adsorbierten Verbindungen sollten mit möglichst kurzen Desorptionszeiten und niedrigen Temperaturen vom Adsorbens gelöst werden, damit es nicht zu Veränderungen der Struktur oder zu Reaktionen der Verbindungen untereinander kommt. Zudem können lange Desorptionszeiten zu einer Verschlechterung der Chromatographie (Peakform) führen.

Wasseraffinität

Eine geringe Affinität zur Adsorption von Wasser ist ein wichtiger Faktor bei der Wahl des Adsorbens. So ist ein Adsorbens, das gute bis sehr gute Adsorptionseigenschaften für halogenierte Methane zeigt, wie z.B. Carbosieve, bei Messungen aus wässrigen Phasen aufgrund seiner hohen Affinität zu Wasser ungeeignet. Durch eine zu hohe Wasserbeladung auf dem Adsorbens kann es zu einer Verminderung der Trennleistung der nachgestellten Chromatographie, einer Blockade der Kryofokussierung in der Thermo-desorptionseinheit und somit zu einem Qualitätsverlust der gesamten Analyse kommen.

Temperaturstabilität

In dem eingesetzten Temperaturbereich darf es nicht zur Bildung von Artefakten oder zu Strukturveränderungen des Adsorbens kommen. Dies könnte zu erhöhten Blindwerten oder Substanzverlusten durch mangelnde Adsorptionseigenschaften führen.

Einfluss der Präparation auf das Adsorbens

Die Leistungsfähigkeit eines Adsorbens hängt von seiner eingesetzten Menge und Art (Dichte und Größe der Packung) sowie von der Wahl der Randbedingungen (Temperatur, Gasflussgeschwindigkeit beim Extrahieren) ab. Ein entscheidender Faktor ist die Temperatur, bei der die Zielverbindungen auf dem Adsorbens fokussiert werden. Zur Fokussierung werden verschiedenste Kältemittel eingesetzt; die Temperaturen beim Ausfrieren der Zielverbindungen schwanken zwischen -4°C und -196°C .

Tabelle 3 gibt einen Überblick über die verwendeten Fallen, Kälte- und Heizmittel sowie über die Fokussier- und Desorptionstemperaturen verschiedener Untersuchungen.

Tab. 3. Vergleich der eingesetzten Adsorbentien und Temperaturen beim Fokussieren und Desorbieren von LHKW aus der Wasserphase

Autor	Fokussier- tempeartur [°C]	Kälte- mittel	Desorptions- tempertaur [°C]	Heiz- mittel	Adsorbens/ Falle
LATURNUS, 1993	-196	Eiswasser/ Salzmischung	80	Heizluftföhn	Stahl- kapillare
LATURNUS, 1993	-196	flüssiger Stickstoff	100	Wasser	Tenax TA
KUSS, 1994	-120	flüssiger Stickstoff	200/250	elektrische Heizung	Tenax GR
KRYSELL and NIGHTINGALE, 1994	-150	flüssiger Stickstoff	100	Wasser	Stahl- kapillare
MIERMANS <i>et al.</i> , 2000	-120	flüssiger Stickstoff	200	elektrische Heizung	Kapillar- säule
CHRISTOF <i>et al.</i> , 2001	-40	Trocken- eis	220	elektrische Heizung	Tenax TA

Die in dieser Arbeit eingesetzte Purge-and-Trap-Einheit wurde für kurze Einsätze auf Schiffen entwickelt. Aus Gründen einer leichteren Handhabung wurde anstelle des üblicherweise eingesetzten flüssigen Stickstoffs Trockeneis – aus einer Flasche mit flüssigen

CO₂ – zur Kühlung der Adsorbentien benutzt. Bei einer Temperatur von -40°C wurden alle Zielverbindungen fokussiert.

Die Lebensdauer der Fallen hängt von der Häufigkeit des Einsatzes, den gewählten Temperaturen bei der Adsorption und der Desorption, den zu untersuchenden Verbindungen, der Zusammensetzung der Wasserprobe und der Art des Adsorbens ab. Ein eindeutiger Hinweis auf Qualitätsverluste des Adsorbens sind Probleme bei der Chromatographie, die sich in einer schlechten Peakform und mangelnder Trennleistung bemerkbar machen. Der Nachweis derartiger Veränderungen ist am einfachsten anhand von Standardtests mit leichtflüchtigen Verbindungen zu erbringen.

Eine Kombination verschiedener Adsorbentien, sogenannte mehrstufige Fallen, verhindert das Durchbrechen einzelner Verbindungen und ermöglicht die Erfassung einer Vielzahl verschiedener Verbindungen. Der Nachteil mehrstufiger Fallen ist der Kompromiss bezüglich der Wahl der Randbedingungen bei der Extraktion (z.B. Temperatur, Gasflussgeschwindigkeit). Dies kann aufgrund der unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften zu einer mangelnden Effizienz bei der Desorption der einzelnen Verbindungen und zu einer Verschlechterung der Nachweisgrenzen führen (HELMIG *et al.*, 1989; XU-LIANG and HEWITT, 1994).

Ausgewähltes Adsorbens

Die Einsatzmöglichkeiten sowie die Vor- und Nachteile verschiedener Adsorbentien sind ausführlich untersucht und verglichen worden (RUDOLPH *et al.*, 1990; CAMEL and CAUDE, 1995; MATISOVIA and SKRABAKOVA, 1995).

Das in dieser Arbeit eingesetzte Tenax TA (Polymer aus 2,6-Diphenyl-p-phenylenoxid, Chrompack) gehört zu den am häufigsten eingesetzten Adsorbentien bei der Analyse von LHKW (CLASS and BALLSCHMITER 1987; 1988; LATURNUS, 1993; KUSS, 1994; DEWULF *et al.*, 1998). Es zeichnet sich durch eine hohe Thermostabilität (bis 375°C), eine geringe Affinität zu Wasser und einem guten Retentionsvolumen bezüglich der LHKW aus. Die Bildung von Artefakten (z.T. Carbondisulfid) durch unbeabsichtigte Nebenreaktionen ist gering und minimiert sich beim Mehrfacheinsatz (ROBERTS *et al.*, 1983). Bei Blindversuchen mit unbelegtem Tenax TA wurde keine Artefaktbildung beobachtet.

3.2 Probennahme und Aufbau

Vorbereitung und Konditionierung des Adsorbens

Jeweils 120 mg Tenax TA (Mesh 60/35) wurden in Glasröhrchen (Länge 159 mm, I.D. 6 mm, Chrompack) gefüllt, durch Schütteln verdichtet und mit Glaswolle fixiert. Anschließend wurden die befüllten Glasröhrchen für 1h bei 250°C und einem Heliumdurchfluss von 100 ml min⁻¹ ausgeheizt. Zur Vermeidung von Blindwerten sollte die Temperatur beim Konditionieren des Adsorbens mindestens 20°C über der Temperatur beim Desorbieren der Verbindungen liegen. Vor dem Befüllen mit Tenax TA wurden die Glasröhrchen zunächst mit destilliertem Wasser und anschließend mit Aceton gereinigt. Nach dem Konditionieren wurden sie mit 1/8" Swagelockverschraubungen (mit Teflon-Dichtung) verschlossen. Da DEWULF and VAN LANGENHOVE (1995) in ihren Untersuchungen Kontaminationen durch die Teflondichtungen feststellten, wurden die Dichtungen 2h bei 200°C ausgeheizt. Ausgiebige Testreihen zu möglichen Verunreinigungen durch die Dichtungen oder einer mangelnden Abdichtung während der Lagerung bei Raumtemperatur und im Eisfach, zeigten keine Kontaminationen. Grundsätzlich wurden die Tenaxfallen einen Tag vor der jeweiligen Probennahme konditioniert.

Probennahme

Alle eingesetzten Glasgeräte und Probenflaschen wurden vor der Probennahme und der Analyse mit destilliertem Wasser und Aceton gespült und anschließend 3h bei 220°C ausgeheizt. Die Probennahmen erfolgten mit einem Niskin-Wasserschöpfer oder mit 2L Braunglasflaschen aus dem Oberflächenwasser der Ästuarare. Da in dieser Arbeit alle im Oberflächenwasser vorliegenden LHKW, also auch die möglicherweise an partikuläres Material adsorbierten Verbindungen, qualitativ und quantitativ bestimmt werden sollten, wurden die Wasserproben unfiltriert analysiert. Ein weiterer Grund, der gegen das Filtrieren der Wasserproben spricht, sind mögliche Kontaminationen oder Verluste der Zielverbindungen bei dem Vorgang (KRYSELL and NIGHTINGALE, 1994). Für die Analyse sowie den Transport und die kurzfristige Lagerung wurden die Proben blasenfrei in Glasflaschen (Duran, Schott) überführt. Grundsätzlich wurden bei jeder Probennahme Doppelproben genommen und analysiert. Zur Überprüfung der Extraktionseffektivität und zur späteren Quantifizierung wurde jeder Probe deuteriertes Trichlormethan (Trichlormethan-d) als interner Standard zugefügt. Regelmäßig durchgeführte Testversuche mit LHKW-freiem Wasser zeigten keine Kontaminationen bei der Nutzung des Niskin-Wasserschöpfers oder

den Braunglasflaschen, so dass eine Verfälschung der Ergebnisse aus diesem Bereich ausgeschlossen werden konnte.

Generell wurden die Proben bis zur Analyse (durchgängig innerhalb von 12h) unter Lichtausschluss bei 4°C gelagert. Weitere Maßnahmen zur Konservierung des Wassers wurden nicht getroffen. Testversuche zeigten, dass sich die Konzentrationen der Zielverbindungen innerhalb einer Zeitspanne von 24h nicht veränderten.

Mit zunehmender Lagerungsdauer können jedoch biologische und chemische Umsetzungs- und Abbaureaktionen zu einer relevanten Veränderung des Probenmaterials führen. Gegen einen möglichen photochemischen Abbau können die Proben in dunklen Flaschen oder unter Lichtausschluss aufbewahrt werden (DAWES and WALDLOCK, 1994). Eine weitere Möglichkeit der Konservierung ist das Einfrieren der Wasserproben in Stahlbehältern (KHALIL *et al.*, 1983; ZOCCOLILLO and RELLERORI, 1994). Um einen biologischen Abbau zu verhindern, wurde Quecksilberchlorid eingesetzt (GESCHWEND *et al.*, 1980) oder die Probe mittels Salzsäure auf pH 2 eingestellt (DEWULF and VAN LANGENHOVE, 1995).

Einen ausführlichen Vergleich der Vor- und Nachteile der verschiedenen Methoden, der eingesetzten Gase und Adsorbentien sowie der Probennahmestrategien bieten die Veröffentlichungen von DEWULF and VAN LANGENHOVE (1997) und GOLFIONPOULOUS *et al.* (2001).

Der schematische Aufbau der Purge-and-Trap-Einheit ist in Abbildung 3 dargestellt.

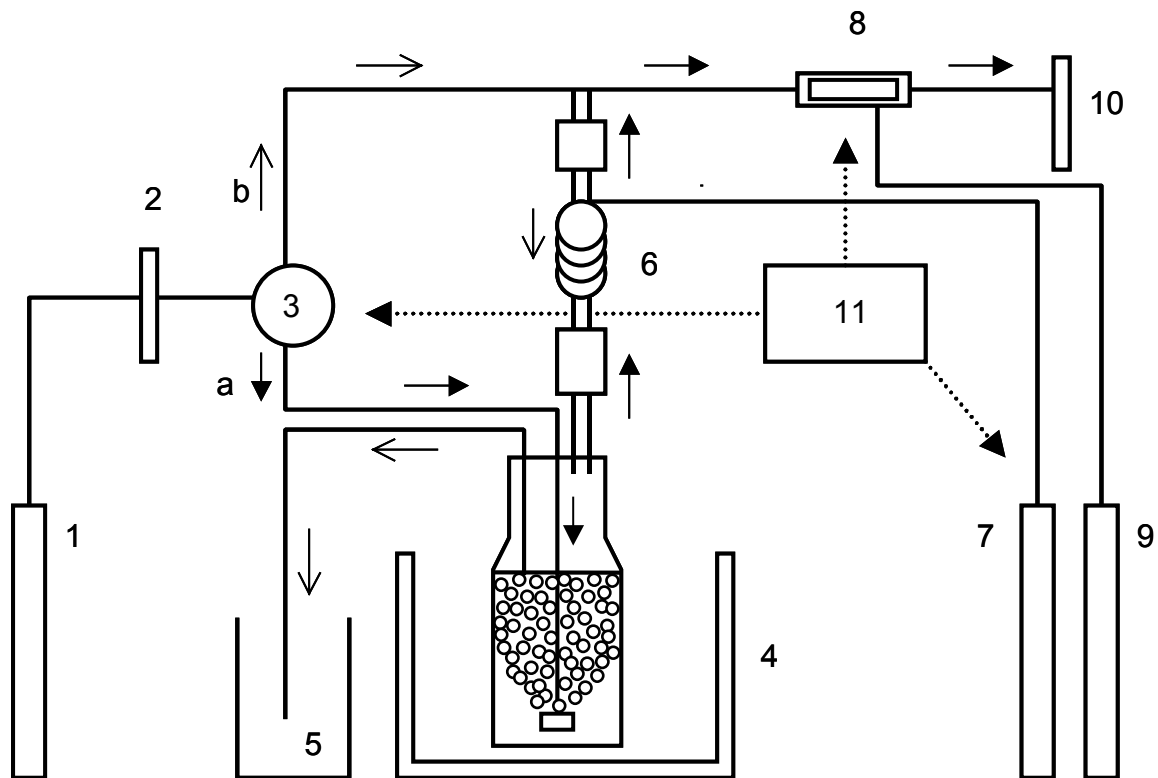


Abb. 3 Schematischer Aufbau der Purge-and-Trap-Einheit zum Nachweis von LHKW

1. Helium als Extraktionsgas
2. Nadelventil zur Regulierung des Heliumgasstroms
3. 6-Port Valcoventil
4. Ultraschallwasserbad mit Anschluss für Probengefäß und Glas-Fritte
5. Überlaufgefäß
6. Seriell geschaltete Wasserfallen:
Kühlkondensor, Nafiontrockner, Magnesiumperchlorat
7. N₂ für den Gegenstrom im Nafiontrockner
8. Verschraubung für die Tenaxfalle
9. CO₂ zur Kühlung des Adsorbens
10. Durchflussmanometer
11. Elektronische Steuereinheit

.....➔ Elektronische Steuerung

——➔ Richtung des Gasstroms während der Volumeneinstellung

——➔ Richtung des Gasstroms während der Extraktion

Ablauf einer Analyse an der Purge-and-Trap-Einheit

Nach dem Einsetzen der Probenflaschen in die Purge-and-Trap-Einheit wird das Volumen auf 550 ml justiert und das überschüssige Wasser in das Überlaufgefäß (5) geleitet. Hierzu wird der Heliumgasstrom nicht durch die Fritte, sondern über die Wasserfallen auf die Probe geleitet (Richtung b, siehe Abb. 3). Die Richtungsänderung des Gasstroms erfolgt über ein 6-Port Valcoventil (3). Während der Volumeneinstellung wird die Tenaxfallen (8) mittels CO₂-Kühlung (9) auf -40°C gekühlt. Anschließend wird die Strömungsrichtung des Heliumgasstroms mit dem Valcoventil umgestellt, und die Probe bei einer Flussrate von 75 ml min⁻¹ im Ultraschallwasserbad bei 55°C für 30 min entgast (Richtung a). Die Einstellung des Heliumflusses erfolgt mit einem Nadelventil (2). Nach der Extraktion der Gase wird der Probengasstrom zur Entfernung des mitgeführten Wassers über eine Kombination aus drei Wasserfallen (6) geleitet. Diese bestehen aus einem Kühlwasserkondensor (T= 1°C), einem Nafiontrockner, durch den N₂ (7) als Trocknungsgas geleitet wird, sowie Magnesiumperchlorat. Nach dieser Kombination werden die Zielverbindungen aus dem Probengasstrom auf der Tenaxfalle (8) adsorbiert. Die Einstellung der Fokussierungstemperatur und die Dauer der Extraktion sowie das Ansteuern des 6-Port Valcoventils erfolgen über eine elektronische Steuereinheit (11). Der Heliumfluss während der Extraktion wurde mit einem Durchflussmanometer (10), das hinter der Adsorptionseinheit installiert ist, kontrolliert.

Nach Beendigung des Extraktionsvorganges wurden die Tenaxfallen mit 1/8" Swagelockverschraubungen verschlossen und bei -20°C bis zur weiteren Analyse gelagert. Testversuche mit Standards zeigten keine Veränderung der Konzentration oder Zusammensetzung der fokussierten Komponenten innerhalb eines Zeitraums von 10 Monaten.

3.3 Analyse der Einzelsubstanzen

Die Analyse der Zielverbindungen erfolgt in drei Schritten:

- a) Desorption der Substanzen mit einem inerten Gas von dem Adsorbens,
- b) gaschromatographische Trennung und
- c) Detektion und Auswertung der eluierten Substanzen.

3.3.1 Desorption

Die auf den Fallen gesammelten Verbindungen müssen durch eine thermische Desorption von den Adsorbentien gelöst werden. Neben den käuflich zu erwerbenden Systemen verschiedener Firmen zur Desorption (Supelco, Chrompack) wurden auch selbst entwickel-

te Geräte eingesetzt (JONSSON and BERG, 1980; BAUMANN and HEUMANN, 1987). Das Prinzip der thermischen Desorption ist, die adsorbierten Verbindungen mit einem inerten Gas unter Aufheizen von dem Adsorbens zu lösen und in einer nachfolgenden Falle (Kryofokussierung) bei niedrigen Temperaturen (0°C bis -250°C) zu fokussieren. Die Ausgestaltung der Kryofokussierung ist ein wichtiges Kriterium für die quantitative Retention der vom Adsorbens gelösten Verbindungen, damit auch sehr leichtflüchtige Verbindungen zurückgehalten werden können und keine Aerosole gebildet werden, die zu einem Substanzverlust führen können (KAISER, 1988). Durch schnelles Aufheizen (4s) der Kryofokussierung werden die Substanzen auf die Säule im Gaschromatographen injiziert und dort getrennt.

Die in dieser Arbeit eingesetzte Thermodesorptionseinheit besteht aus einem elektronisch gesteuerten 6-Port Valcoventil (2), das über Stahlkapillaren mit den weiteren beiden Teilen der Thermodesorptionseinheit, der Desorptionseinheit (3) und der Kryofokussierung (4), verbunden ist. Das 6-Port Valcoventil bestimmt die Fließrichtung des Trägergases und wird isotherm auf 180°C gehalten, um mögliche Adsorptionen oder Reaktionen an den Metallteilen zu vermeiden. Die Tenaxfallen werden in die Desorptionseinheit, die mit dem Valcoventil verbunden ist, eingespannt. Bei 190°C werden die Komponenten von dem Adsorbens desorbiert. Die Kryofokussierung besteht aus einem mit 4 mg Tenax TA (Mesh 60/80, Chrompack) gefüllten Glasröhrchen (50µl), das über eine Swagelock-Dichtung mit der Kapillarsäule des Gaschromatographen verbunden ist. Über ein Thermoelement werden die Fokussierungstemperatur (-40°C) und die Desorptionstemperatur (220°C) kontrolliert. Die Steuerung des 6-Port Valcoventils sowie die Einstellung der Temperaturen und der Zeiten beim Desorbieren, Fokussieren und Injizieren werden über eine elektronische Steuereinheit geregelt.

In Abbildung 4 ist die Thermodesorptionseinheit mit gekoppelter Gaschromatographie und Massenspektrometrie schematisch dargestellt.

3.3.2 Trennung

Die Trennung der injizierten Verbindungen erfolgte mit einer Kapillarsäule in einem Gaschromatographen 8060 (Fisons Instrument). Für die Analyse komplexer Gemische aus leichtflüchtigen halogenierten Verbindungen werden zumeist lange und/oder dünn belegte Kapillarsäulen, sogenannte PLOT (Porous Layer Open Tubular) Fused-Silica Säulen, eingesetzt. Als Trennsäule wurde eine GasProTM GSC Kapillarsäule (Länge 30 m, I.D. 0.32 mm, J&W Scientific) eingesetzt. Diese zeigte eine gute bis sehr gute Trennung der Ziel-

verbindungen unter den gegebenen Analysebedingungen auf (siehe Abb. 5). Als Trägergas wurde Helium mit einem Vordruck von 67 kPa verwendet.

Folgendes Temperaturprogramm wurde verwendet: 40°C isotherm für 10 min, von 40°C bis 220 °C mit 6°C min⁻¹; isotherm für 10 min, von 220°C bis 240°C mit 25°C min⁻¹; isotherm für 10 min.

3.3.3 Detektion

Nach der gaschromatographischen Trennung wurden unterschiedliche spezifische Detektoren zur Identifizierung der Verbindungen eingesetzt. Der gebräuchlichste Detektor in der Gaschromatographie (GC) ist der Flammen-Ionisations-Detektor (FID= Flame-Ionisation-Detector). Allerdings ist er für den Nachweis halogenierter Verbindungen nur bedingt geeignet und wird für diese Verbindungsklasse selten eingesetzt. Der Elektronen-Einfang-Detektor (ECD= Electron-Capture-Detector) ist der am häufigsten eingesetzte Detektor bei der Analyse halogenierter Verbindungen. Der ECD enthält eine β -Strahlenquelle (meist ⁶³Ni), die das aus der GC-Säule austretende Trägergas ionisiert. Dieses strömt zwischen zwei Elektroden und erzeugt dort einen konstanten Hintergrundstrom. Befinden sich im Trägergas Moleküle mit hoher Elektronenaffinität (z.B. Halogenide, Nitrogruppen oder Cyanogruppen), fangen diese freie Elektronen ab und vermindern somit den Hintergrundstrom. Mit Hilfe eines Software-Programms wird dieser Strom mit der Messlaufzeit aufgenommen. Der Vorteil des ECD liegt in den niedrigen Nachweisgrenzen sowie in der leichten Handhabung, die einen mobilen Einsatz der Analyse (z.B. einen Schiffseinsatz) erleichtert.

Ein weiterer Detektor, der bei der Analyse von LHKW eingesetzt wird, ist das Massenspektrometer (MS). Bei der Massenspektrometrie werden die Moleküle durch Elektronenbeschuss ionisiert, so dass sie energetisch angeregt werden. Dies führt zu einem Zerfall in geladene und ungeladene Fragmente. Das Auftreten und die relativen Intensitäten dieser diagnostischen Molekülbruchstücke werden im Massenspektrum aufgezeichnet und lassen Rückschlüsse auf die Struktur der Primärverbindung zu. Ein Vorteil des MS gegenüber dem ECD ist der weite lineare Messbereich, der mehr als vier Größenordnungen betragen kann (OEHME, 1996), und die Möglichkeit einer Strukturanalyse durch die Massenspektren. Inzwischen sind durch die Weiterentwicklung in der Massenspektrometrie Nachweisgrenzen im unteren pg-Bereich (< 250 pg) möglich, so dass der Vorteil der niedrigeren Nachweisgrenze des ECD nicht mehr gegeben ist.

Als Detektor wurde in dieser Arbeit ein MD 800 (Fisons Instruments) eingesetzt. Messbedingungen: Massenbereich: 33-300 amu, Ionisierungsmodus: EI, Ionisierungsenergie: 70 eV, Interfacetemperatur: 250°C, Quelltemperatur: 200°C.

3.3.4 Zusätzliche Methodenbestandteile

Die entwickelte Methode bietet mit einem in Reihe geschaltetem ECD/FID-Tandem (10) eine weitere Detektormöglichkeit. Da es sich bei dem ECD um einen zerstörungsfrei arbeitenden Detektor handelt, kann der Detektorausstrom des ECD direkt durch den FID geleitet werden. Der Vorteil der Reihenschaltung gegenüber einer Parallelschaltung liegt darin, dass sämtliches Probenmaterial durch beide Detektoren geführt wird, und so niedrigere Nachweisgrenzen als bei einer Aufteilung des Gasstroms erreicht werden können. Durch die zusätzliche Möglichkeit der Detektion mittels ECD und FID erhöht sich die Mobilität der gesamten Analytik. Nach dem Entkoppeln des GC vom MD 800 kann so an den Probennahmestellen (z.B. im Schiffseinsatz) die gesamte Analyse der LHKW vor Ort durchgeführt werden. Durch den Einsatz des FID können neben den halogenierten auch andere Verbindungen in geringen Konzentrationen nachgewiesen und Überlagerungspeaks gemessen werden.

Eine weitere Option der entwickelten Methode ist die Messung von gasförmigen Proben. Hierzu wurde eine Probenschleifeneinheit (11) zwischen der Trägergaszufuhr und der Thermodesorptionseinheit eingebaut. Sie besteht aus zwei Probenschleifen mit 1 ml und 2 ml Volumen. Mit einer gasdichten Luer-Lock-Spritze (5 ml) können auf diesem Weg gasförmige Proben in das System gegeben und analysiert werden. Durch die Einsparung des Purge-and-Trap-Schrittes wird zum einen Zeit gewonnen und zum anderen die Möglichkeit einer Kontamination vermindert. Der Nachteil liegt im limitierten Volumen der Aufgabe und der daraus resultierenden geringen Konzentrationen der Zielverbindungen, die auf das System gegeben werden können. Diese Möglichkeit der entwickelten Methode wurde bei Messungen von LHKW-Emissionen in Salzwiesen eingesetzt (siehe Kapitel 6).

3.3.5 Aufbau und Ablauf der Thermodesorptionseinheit mit GC/MS

Im Stand-By-Betrieb ist die Desorptionseinheit (3) von der restlichen Anlage getrennt. Der Trägergasstrom verläuft über die Probenschleifeneinheit (11), das Valcoventil (2), die Kryofokussierung (4) und den Gaschromatographen (7) in das MD 800 (8). Die Tenaxfalten werden zur Vermeidung von Wasserkondensation an der Außenwand auf Zimmertem-

peratur erwärmt. Die Substanzen sollten nur der für sie notwendigen Desorptionstemperatur ausgesetzt werden, um die thermische Belastung zu minimieren. Deshalb werden die Tenaxfallen entgegengesetzt zur Sammelrichtung in die Desorptionseinheit eingesetzt. Der Ablauf der Thermodesorption wird über die Steuerung gestartet und erfolgt in drei Schritten:

- a) Desorption: Zuerst wird die Tenaxfalle auf 190°C erhitzt (Dauer 2 min), zeitgleich wird die Kryofokussierung zunächst bei 220°C für 10s ausgeheizt, um dann mittels CO₂-Kühlung auf -40°C eingestellt zu werden.
- b) Kryofokussierung: Nach der Desorption leitet das Valcoventil den Trägergasstrom zuerst über die Desorptionseinheit (3) und anschließend auf die Kryofokussierung (4), wo die desorbierten Verbindungen erneut fokussiert werden (Dauer 2 min).
- c) Injektion: Nach 2 min wird die Kryofokussierung schnell (4s) auf 220°C erhitzt, und die Verbindungen werden auf die Kapillarsäule injiziert. Hier werden die Verbindungen getrennt und anschließend im Massenspektrometer analysiert.

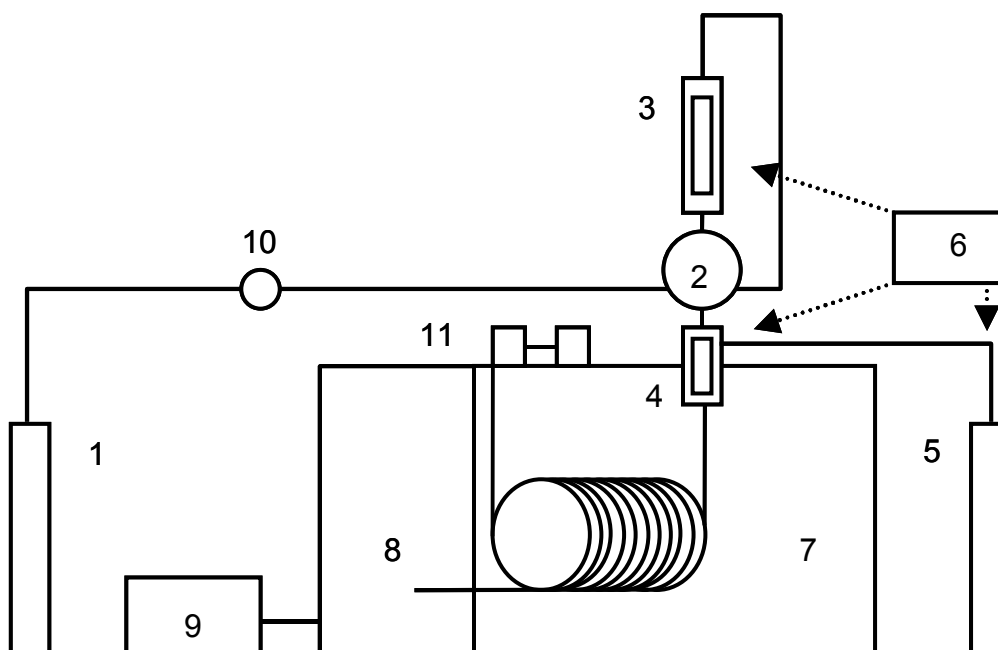


Abb. 4 Schema der Thermodesorptionseinheit mit gekoppelter Gaschromatographie-Massenspektrometrie

- | | |
|---|--|
| 1. Trägergas | 7. Gaschromatograph HP 8060 |
| 2. 6-Port Valcoventil mit Heizblock | 8. Massenspektrometer MD 800 |
| 3. Desorptionseinheit | 9. PC zur Auswertung |
| 4. Kryofokussierung | 10. Probenschleifeneinheit |
| 5. CO ₂ zur Kühlung | 11. Tandemdetektor bestehend aus ECD und FID |
| 6. Steuerung der Thermodesorptionseinheit | |

Die optimalen Zeiten der Desorption, des Sammelns auf der Kryofokussierung und des abschließenden Injizierens auf die Säule wurden in zahlreichen Testversuchen ermittelt. Das Temperaturprogramm des GC wird zeitgleich mit der Thermodesorption gestartet.

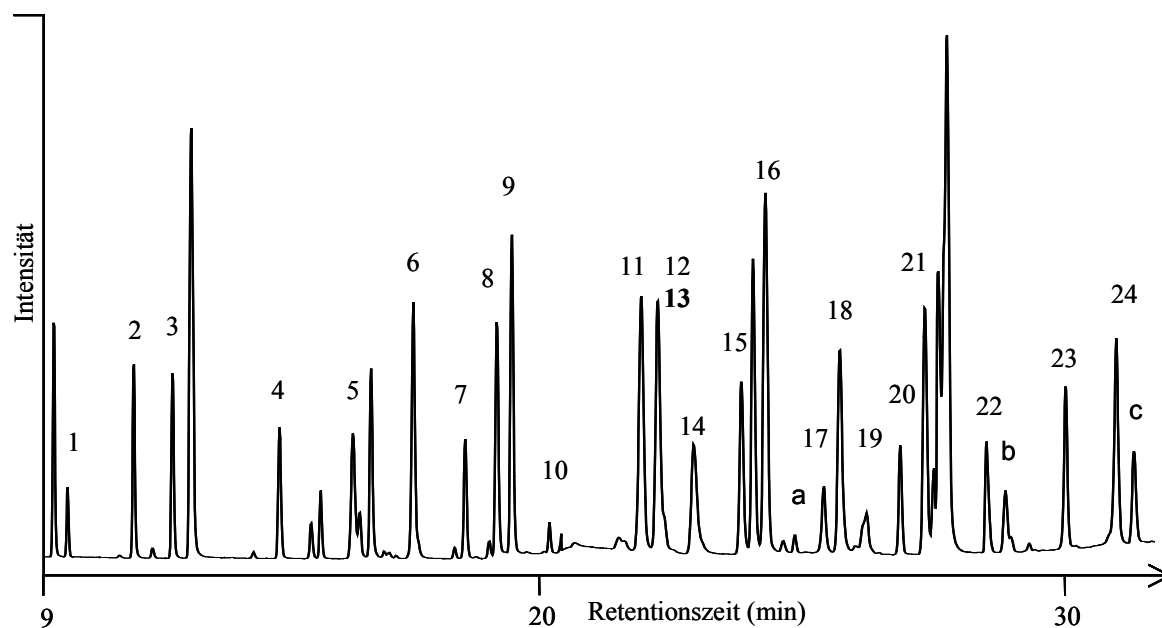
3.4 Identifizierung und Quantifizierung

Ein Hauptziel dieser Arbeit war es, mit der entwickelten Methode ein möglichst breites Spektrum der LHKW in der Wasserphase zu identifizieren und zu quantifizieren. Deshalb wurden die Bedingungen so gewählt, dass alle in einem Gesamtstandard (siehe Kap. 3.4.1) enthaltenen Verbindungen in möglichst niedrigen Konzentrationen und ohne größere Substanzverluste nachzuweisen sind.

3.4.1 Identifizierung

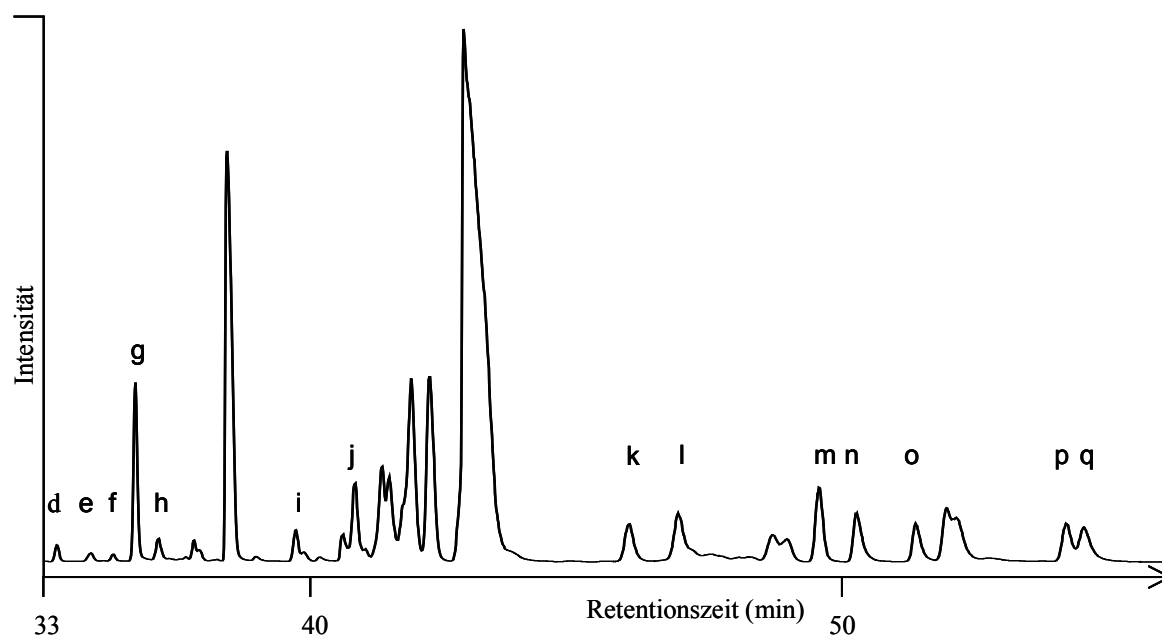
Die Identifizierung der Verbindungen erfolgte anhand der Retentionszeiten (r_t) im Vergleich mit Referenzsubstanzen und ihrer Massenspektren. Von der Umweltbehörde der USA werden für die Analyse von flüchtigen Kohlenwasserstoffen und Halogenkohlenwasserstoffen verschiedene Komponentengemische empfohlen. Die Referenzlösungen (methanolische Lösungen von Substanzen mit $2000 \mu\text{g Substanz ml}^{-1}$, Supelco) enthalten 6 bis 12 Verbindungen und wurden zu einer Stammlösung vereinigt. Aus dieser Stammlösung wurden Verdünnungen im Bereich von 10 pg L^{-1} bis $5 \mu\text{g L}^{-1}$ angesetzt. Neben dieser Stammlösung wurden von 20 Einzelsubstanzen identische Verdünnungsreihen hergestellt. Die Lagerung der Stamm- und Eichlösungen erfolgte in Glasgefäßen mit Deckeln (Teflondichtung) unter Lichtausschluss im Kühlschrank. Neben den im Standard enthaltenen LHKW konnten weitere 15 LHKW während der Messung von Realproben in den untersuchten Ästuaren auf der Grundlage von Massenspektren identifiziert werden.

Abbildung 5 zeigt den Total-Ionenstrom (Total Ion Current= TIC) eines Gesamtstandards. Die in dieser Arbeit ausführlich diskutierten Verbindungen, inklusive des internen Standards, eluieren mit kurzen Retentionszeiten. Die Zahlen (1-24) über den Peaks verweisen auf die Verbindungen in Tabelle 6. Die größtenteils zu späteren Zeiten eluierenden 18 LHKW (a-q) werden im Ergebnisteil nicht diskutiert. Die weiteren Peaks resultieren aus Kohlenwasserstoffen, die ebenfalls im Standard enthalten, aber für das Ziel dieser Arbeit nicht relevant sind.



1) Dichlordifluormethan 2) Chlormethan 3) Chlorethen 4) Brommethan 5) Trichlorfluormethan 6) 1,1-Dichlorethen 7) Chlorethan 8) Dichlormethan 9) *trans*-1,2-Dichlorethen 10) Bromchlormethan 11) *cis*-1,2-Dichlorethen 12) Trichlormethan **13) Trichlormethan-d (IS)** 14) Tetrachlormethan 15) 1,1-Dichlorethan 16) Trichlorethen 17) Dibrommethan 18) 1,1,1-Trichlorethan 19) Bromdichlormethan 20) Tetrachlorethen 21) 1,2-Dichlorethan 22) Dibromchlormethan 23) 1,1,2-Trichlorethan 24) Tribrommethan

a) 1,1-Dichlorpropen b) 1,2-Dichlorpropen c) *cis*-1,3-Dichlorpropen



d) *trans*-1,2-Dichlorpropen e) 1,2-Dibrommethan f) Chlorbenzen g) 1,1,1,2-Tetrachlorethan h) 1,3-Dichlorpropan i) Brombenzol j) 1,1,2,2-Tetrachlorethan k) 1,3-Dichlorbenzen l) 1,4-Dichlorbenzol m) 1,2-Dichlorbenzol n) 1,2,3-Trichlorpropan o) 1,2,3-Trichlorbenzol p) Hexachlorbutadien q) 1,2,4-Trichlorbenzol

Abb. 5 Total-Ionenstrom des Gesamtstandards mit internem Standard (IS).

3.4.2 Quantifizierung

Bei der Quantifizierung muss beachtet werden, dass die Bestimmung der Konzentrationen der einzelnen Verbindungen von verschiedenen Faktoren abhängig ist. Diese sind die Temperaturen beim Extrahieren und bei der Adsorption, die Art und die Anzahl der Blasen (Frittengröße) und die Dauer sowie die Gasflussgeschwindigkeit beim Extrahieren. Außerdem sind die Art, die Menge und die Packung des Adsorbens sowie die Temperaturen und Zeiten bei der Thermodesorption (Desorbieren, Fokussieren, Injizieren) von Bedeutung. Schließlich besteht eine Abhängigkeit von den gewählten chromatographischen Bedingungen (Art und Länge der Säule sowie die Trägergasgeschwindigkeit) und der Art des Detektors.

Die Qualität der gesamten Analyse-Methode kann über vier Faktoren definiert werden. Diese sind:

- a) der lineare Bereich des Detektors,
- b) die Nachweisgrenze,
- c) die Extraktionseffektivität und
- d) die Reproduzierbarkeit.

Linearer Bereich des MD 800

Eine hohe Reproduzierbarkeit ist uneffektiv, wenn eine Linearitätsabweichung von 10-20% innerhalb einer 10- bis 100fachen Konzentrationsveränderung auftritt (OEHME, 1996). Zur Überprüfung des linearen Bereiches wurden Referenzlösungen mit LHKW in unterschiedlichen Verdünnungen – 10 pg L^{-1} bis 5 µg L^{-1} – angesetzt. Zur Vermeidung von Kontaminationen durch höhere Konzentrationen wurde nach einem Blindwert die niedrigste Konzentration zuerst vermessen. Der untere lineare Bereich wird durch die Nachweisgrenze bestimmt, während der obere Bereich durch Sättigungseffekte in der Ionenquelle definiert ist.

Jede Verdünnung wurde achtmal analysiert und es ergab sich ein linearer Bereich von 100 pg L^{-1} bis 4 µg L^{-1} . Bei höheren Konzentrationen wurden die Proben in entsprechend niedrigere Konzentrationsbereiche verdünnt.

Nachweisgrenze des analytischen Systems

Ein entscheidendes Kriterium für die Qualität der Analytik ist die Nachweisgrenze der LHKW. Diese hängt neben zahlreichen anderen Faktoren von der Empfindlichkeit des Detektors für die einzelnen Verbindungen (Response) und von der Ablösung der Phase von

der Säule ab. Je stärker sich die Phase löst, desto höher ist das Untergrundrauschen. Eine Substanz gilt als nachgewiesen, wenn sie ein Signal-Rauschverhältnis von 3:1 aufweist (OEHME, 1996). Zur Ermittlung der Nachweisgrenze wurden unterschiedliche Konzentrationen der Stammlösungen in zuvor LHKW-freies Wasser gegeben und unter den gleichen Bedingungen wie die Realproben analysiert. Bei Unterschreitung des Signal-Rauschverhältnisses war die Nachweisgrenze erreicht. Die ermittelten Nachweisgrenzen für die Zielverbindungen lagen zwischen $0,075 \text{ ng L}^{-1}$ (Dichlordifluormethan) und $0,260 \text{ ng L}^{-1}$ (Dibrommethan). Damit liegt die Nachweisgrenze der entwickelten Methode im Bereich der ECD-Detektoren. In Tabelle 4 sind die Nachweisgrenzen verschiedener Methoden von fünf ausgewählten Verbindungen gegenübergestellt. Diese sind Trichlormethan (TCM), Trichlorethen (TCE), Tetrachlorethen (PCE), Tribrommethan (TBM) und Dibromchlor-methan (DBCM).

Tab. 4 Nachweisgrenzen (NG) verschiedener Methoden fünf ausgewählter LHKW

Autor	Extraktion/ Detektor	NG (in ng L^{-1})				
		TCM	TCE	PCE	TBM	DBCM
KRYSELL and NIGHTINGALE, 1994	Purge-and-Trap ECD	0,2	0,01	0,08	0,1	0,02
GÖTZ <i>et al.</i> , 1998	Flüssig-Flüssig MS	20	10	10	3	2
KUIVINEN and JONSSON, 1999	Head-Space ECD	100	100	100	100	100
MIERMANS <i>et al.</i> , 2000	Purge-and-Trap MS	2	5	3	-	-
CHRISTOF <i>et al.</i> , 2001	Purge-and-Trap MS	0,1	0,1	0,1	0,21	0,2

Der Vergleich der Daten aus Tabelle 4 zeigt, dass die in dieser Arbeit verwendete Analyse-einheit eine vergleichbare und zum Teil tiefere Nachweisgrenze als die anderen Methoden aufweist. Lediglich das von KRYSELL and NIGHTINGALE (1994) eingesetzte System weist bei den ausgewählten Verbindungen eine geringere Nachweisgrenze auf.

Die Nachweisgrenzen der restlichen Zielverbindungen (1-24) sind in Tabelle 6 und für die weiteren LHKW (a-q) in Tabelle A5 im Anhang aufgelistet.

Extraktionseffektivität und Reproduzierbarkeit

Um Aussagen über die Genauigkeit einer Methode machen zu können, müssen die möglichen Substanzverluste, die während einer Extraktion auftreten können, ermittelt werden. Die hieraus resultierende Extraktionseffektivität muss bei der Berechnung der Substanzkonzentrationen in den Wasserproben berücksichtigt werden. Zur Ermittlung der Extraktionseffektivität nach einmaligem Extrahieren wurden mit Referenzlösung versetzte Wasserproben extrahiert, bis keine der Zielverbindungen mehr nachgewiesen werden konnte.

Die Berechnung der Extraktionseffektivität (EE) erfolgte nach der Formel von SIMMONDS (1984).

$$EE (\%) = \frac{A}{A + B + C + \dots} \times 100$$

EE	= Extraktionseffektivität in %
A	= Peakfläche nach der 1. Extraktion
B	= Peakfläche nach der 2. Extraktion
C	= Peakfläche nach der 3. Extraktion

Zur Ermittlung der optimalen Extraktionseffektivität wurden der Gasfluss, die Temperatur des Wasserbades und die Zeit variiert. Hierbei sollte sowohl eine möglichst komplette Extraktion aller Verbindungen erfolgen als auch gleichzeitig ein Durchbrechen der leichtflüchtigen Verbindungen auf dem Adsorbens oder eine Verstopfung der Kryofokussierung vermieden werden.

Die Tests zeigten einen Anstieg der Extraktionseffektivität mit steigendem Gasfluss und steigender Temperatur. Für die entwickelte Analytik zum Nachweis von LHKW erwies sich ein Gasfluss von 75 ml min^{-1} bei einer Extraktionsdauer von 30 min als die beste Lösung. Unter diesen Bedingungen ergab sich eine Extraktionseffektivität für die Zielverbindungen, die zwischen 76,3% (Bromchlormethan) und 97,8% (Trichlorfluormethan) variierte.

Die Testversuche für die Nachweisgrenze und die Extraktionseffektivität wurden bei jeder Einstellung achtmal wiederholt, um Aussagen über die Reproduzierbarkeit treffen zu können. Die Ergebnisse für die Zielverbindungen sind in der Tabelle 6 aufgelistet. Die Werte für die in dieser Arbeit nicht weiter diskutierten LHKW sind im Anhang in Tabelle A5 dargestellt.

Bestimmung der Konzentration

Im Gegensatz zu Analysen mit einem ECD, bei denen mit Hilfe externer Eichreihen quantifiziert wird, werden in der Massenspektrometrie interne Standards eingesetzt. Der Einsatz eines internen Standards ist die einzige Methode, die eine automatische Kompensation von Veränderungen der Ionisationsausbeute im MS (Kontamination der Ionenquelle, Schwankungen im Quellendruck) erlaubt. Voraussetzung für die Wahl eines internen Standards sind ein ähnliches Fragmentierungsverhalten wie die zu quantifizierenden Verbindungen und eine Retentionszeit, die nicht weiter als 10-15 min von denen der Zielverbindungen entfernt ist. Aus diesem Grunde werden zumeist deuterierte Verbindungen als interner Standard verwendet. Diese haben den Vorteil, dass sie in der Umwelt nicht vorkommen und ein ähnliches Fragmentierungsverhalten wie die undeuterten Verbindungen zeigen. Durch den Einbau schwerer stabiler Isotope wird die Molekülmasse zu einer höheren Masse verschoben. Selbst bei gaschromatographischer Koelution besteht die Möglichkeit, die markierten und unmarkierten Verbindungen massenspektrometrisch unterscheiden zu können. Neben der Quantifizierung dient der interne Standard auch zur Qualitätskontrolle, da auftretende Verluste oder Probleme durch Veränderung seiner Peakfläche oder -form deutlich werden.

Nach OEHME (1996) wird der interne Standard aufgrund des Zeitpunktes der Zugabe zu den Probenmaterial folgendermaßen definiert:

Tab. 5 Bezeichnung des internen Standards in Bezug auf seine Anwendung (OEHME, 1996).

Zeitpunkt des Zusatzes des Standards	Bezeichnung	Funktion
Vor der Probenahme z.B. auf dem Adsorbens	Probennahmestandard	Zur Korrekturberechnung von Verlusten der gesamten Methode, inklusive Probennahme
Vor der Extraktion	Extraktionsstandard	Zur Korrekturberechnung von Extraktionsverlusten und Aufarbeitungverlusten
Vor der Probenaufarbeitung; vor der Quantifizierung	Aufarbeitungsstandard Wiederfindungsstandard	Zur Korrekturberechnung von Aufarbeitungsverlusten; erlaubt die Berechnung der Verluste der vorhergehenden Schritte

Bei dem in dieser Arbeit eingesetzten internen Standard Trichlormethan-d handelte es sich um einen Extraktionsstandard.

Berechnungsgrundlagen

Für die Berechnung der Konzentrationen wird mit Hilfe von internen Standards zunächst ein sogenannter Responsefaktor für jede zu quantifizierende Verbindung i in Bezug auf den internen Standard ermittelt.

Dies geschieht durch die Analyse bekannter Mengen der zu quantifizierenden Verbindung i sowie des verwendeten internen Standards. Der Responsefaktor (R_p) berechnet sich nach OEHME (1996) wie folgt:

$$R_p = \frac{(C_{x_i}) \times (A_{IS} \times K_{IS})}{(C_{x_{IS}}) \times (A_i \times K_i)}$$

R_p	= Responsefaktor der Verbindung i in Bezug auf den internen Standard
C_{x_i}	= Konzentration der Verbindung i im Referenzstandard
$C_{x_{IS}}$	= Konzentration des internen Standards im Referenzstandard
A_i	= Fläche des Signals der Verbindung i im Chromatogramm
A_{IS}	= Fläche des Signals des internen Standards im Chromatogramm
K_i	= Korrekturfaktor der Verbindung i berechnet aus der Extraktionseffektivität
K_{IS}	= Korrekturfaktor des internen Standards berechnet aus der Extraktionseffektivität

Mit Hilfe des Responsefaktors der Verbindung i und der zur Probe zugesetzten bekannten Menge an internem Standard kann die Gesamtkonzentration m_i der Verbindung i , die in der Probe enthalten ist, ermittelt werden.

$$m_i = \frac{C_{x_{IS}} \times A_i \times R_p \times K_W}{A_{IS}}$$

m_i	= Konzentration der Verbindung i in der Probe
$C_{x_{IS}}$	= Konzentration des internen Standards, der der Probe zugegeben wurde
A_i	= Fläche des Signals der Verbindung i
A_{IS}	= Fläche des Signals des internen Standards
R_p	= Responsefaktor der Verbindung i bezogen auf den internen Standard
K_W	= Korrekturfaktor, um die ermittelte Konzentration auf ein bestimmtes Probenvolumen hochzurechnen

Tab. 6 Ermittelte Methodenparameter der Zielverbindungen und des internen Standards (IS): (inklusive des Basisfragments m/z): Retentionszeit (rt), Extraktionseffektivität (EE), Nachweisgrenze (NG) und Standardabweichung (STD).

Nr.	Substanz	rt [min]	EE [%]	NG [ng L ⁻¹]	STD [%]	m/z
2	Chlormethan	11,9	91,2	0,083	2	50
8	Dichlormethan	18,9	80,6	0,081	4	49
12	Trichlormethan	21,5	93,1	0,093	5	83
14	Tetrachlormethan	21,9	96	0,091	7	117
7	Chlorethan	18,1	94,2	0,110	6	64
15	1,1-Dichlorethan	23,1	88,6	0,097	4	63
21	1,2-Dichlorethan	27,1	79,8	0,115	5	62
18	1,1,1-Trichlorethan	25,0	95,3	0,112	4	97
23	1,1,2-Trichlorethan	30,1	78,1	0,260	7	97
3	Chlorethen	12,5	95,2	0,100	7	62
6	1,1-Dichlorethen	16,9	95,6	0,120	3	61
9	<i>trans</i> -1,2-Dichlorethen	19,0	92,4	0,095	6	61
11	<i>cis</i> -1,2-Dichlorethen	21,3	81,6	0,093	5	61
16	Trichlorethen	23,6	90,6	0,100	7	130
20	Tetrachlorethen	26,6	93,5	0,099	7	166
4	Brommethan	14,7	87,9	0,150	6	94
17	Dibrommethan	24,7	80,2	0,260	6	174
24	Tribrommethan	31,4	77,3	0,210	7	173
10	Bromchlormethan	19,8	76,3	0,230	8	49
19	Bromdichlormethan	25,3	76,8	0,183	8	83
22	Dibromchlormethan	28,3	79,3	0,163	6	127
1	Dichlordifluormethan	9,5	97,8	0,075	2	85
5	Trichlorfluormethan	15,6	97,8	0,076	2	101
13	Trichlormethan-d (IS)	21,6	82,7	0,096	4	84

Die ermittelten Methodenparameter der Verbindungen a-q sind im Anhang in Tabelle A5 aufgelistet. Weitere physikalische und chemische Parameter aller untersuchten Verbindungen sind in Tabelle A6 aufgeführt.

3.5 Zusammenfassung der analytischen Parameter

Purge-and-Trap

Probenvolumen	550 ml
Gase	He als Trägergas, N ₂ im Gegenstrom im Nafiontrockner, CO ₂ zur Kühlung des Adsorbens
Wasserfallen	Kombination aus drei seriell geschalteten Fallen: Kühlwasserkondensor (1°C), Nafiontrockner und Magnesiumperchlorat
Temperaturen	Wasserbad T = 55°C, Fokussierungstemperatur T = - 40°C
Gasflussgeschwindigkeit	75 ml min ⁻¹
Extraktionsdauer	30 min
Adsorbens	120 mg Tenax TA (Mesh 30/60, Chrompack)

Thermodesorption mit GC/MS-Analyse

Gase	He als Trägergas, CO ₂ zur Kühlung der Kryofokussierung
Thermodesorptionseinheit	(i) Desorptionseinheit (ii) 6-Port Valcoventil mit Heizblock (T = 180°C) (iii) Kryofokussierung, gefüllt mit 4 mg Tenax TA (Mesh 60/80, Chrompack)
Temperaturen	Desorption T = 190°C, Kryofokussierung T = -40°C, Injektion T = 220°C
Gaschromatograph	HP 8060 (Fisons Instrument)
Kapillarsäule	GasPro™ GSC Säule (Länge 30m, I.D. 0.32 mm, J&W Scientific)
Trägergasfluss	2,56 ml min ⁻¹
Temperaturprogramm	40°C isotherm (10 min), von 40°C bis 220 °C mit 6°C min ⁻¹ ; isotherm (10 min), von 220°C bis 240°C mit 25°C min ⁻¹ ; isotherm (10 min)
Massenspektrometer	MD 800 (Fisons Instruments). Messbedingungen: Massenbereich: 33-300 amu, Quellentemperatur: 200 °C, Ionisierungsenergie: 70 eV, InterfaceTemperatur: 250 °C Scan-Mode: EI,
Analysendauer	55 min

4. Ergebnisse und Diskussion Teil 1: Biogas Transfer in Estuaries (BIOGEST)

4.1 Projekt

Die Probennahmen in den Ästuaren des Rheins (24.-28.11.1998), der Schelde (25.-29.09.1998 und 5.-10.10.1998), der Loire (11.-14.09.1998) und der Themse (15.-19.02.1999) fanden im Rahmen des EU-Projektes „Biogas Transfer in Estuaries“ (BIOGEST) statt.

Im Mittelpunkt dieses Projektes steht die Frage, inwieweit Ästuare eine signifikante Quelle für Biogase auf globaler Ebene darstellen. Aufgrund der physikalisch-chemischen Eigenschaften, der hohen biologischen Aktivität und einer Vielzahl von natürlichen und anthropogenen Produzenten stellen Ästuare eine potenzielle Quelle für Biogase dar. Trotz dieser Fakten sind Ästuare bisher nur im begrenzten Rahmen hinsichtlich der Biogas-Emissionen und der Auswirkungen auf die Atmosphäre untersucht worden.

Die Ziele von BIOGEST sind die:

- Bestimmung der Verteilung der Biogase im Oberflächenwasser europäischer Ästuare, die das Klima und die Chemie der Atmosphäre beeinflussen können;
- Evaluierung des Biogas-Austausches in europäischen Ästuaren und ihres Einflusses auf den globalen Haushalt;
- Identifizierung und Charakterisierung der Prozesse, die das Verhalten der Biogase beeinflussen;
- Entwicklung eines biogeochemischen Modells zur Bestimmung der Beziehung zwischen Biogas-Emissionen und den biogeochemischen Charakteristika in Ästuaren.

Insgesamt wurden neun europäische Ästuare (Gironde, Elbe, Ems, Themse, Loire, Schelde, Rhein, Sado und Duro, siehe Abb. 6) im Rahmen von BIOGEST auf folgende Parameter untersucht: Kohlendioxid (CO₂), Kohlenmonoxid (CO), Distickstoffoxid (N₂O), Ammoniak (NH₃), Methan (CH₄), Schwefelgase (z.B. Carbonylsulfid), C₂- bis C₄-Kohlenwasserstoffe, flüchtige Metalle (z.B. Quecksilber, Zinn) und LHKW. Als Begleitparameter wurden organischer und anorganischer Kohlenstoff, Sauerstoffgehalt, Nährstoffe, Primärproduktion sowie Temperatur, Salzgehalt, pH-Wert und Windgeschwindigkeit gemessen.

Neben der Bestimmung der LHKW wurden die Wasserproben auf organischen und anorganischen Kohlenstoff, Methan und C₂- bis C₄-Kohlenwasserstoffe vom Institut für Biogeochemie und Meereschemie (IfBM) der Universität Hamburg untersucht. Die Beschreibungen der Analysen der einzelnen Parameter sind in den Veröffentlichungen von DELLING *et al.* (1996) und SEIFERT *et al.* (1999) dargestellt. Weitere Informationen sowie Hinweise auf Veröffentlichungen sind auf der Internetseite des Projektes (www.ulg.ac.be/oceanbio/biogest/biogest.htm) zu finden. Einen Überblick über die Ergebnisse der Untersuchungen zu den biogeochemischen Prozessen und der Emissionen der Biogase in den untersuchten Ästuaren geben FRANKIGNOULLE *et al.* (2001).

4.2 Untersuchungsgebiet

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Ästuar der Loire, des Rheins, der Themse, der Elbe und der Schelde (2 mal) entwässern in den europäischen Atlantik (siehe Abb. 6). In der Tabelle 7 sind einige wichtige Merkmale dieser Ästuar aufgelistet.

Tab. 7 Wesentliche Merkmale der untersuchten Ästuar (MIDDELBURG *et al.*, 2001).

Ästuar	Fläche [km ²]	Einzugs- gebiet [10 ³ km ²]	Verweil- dauer ^{a)} [Tage]	Tiden Hub [m]	Abfluss [km ³ a ⁻¹]
Themse	215	14	30	3-5	2,1
Rhein	71	224	2-7	2-3	69,4
Schelde	269	22	30-90	2-5	3,8
Loire	41	121	30	3-6	27

^{a)} Verweildauer: Fließzeit einer spezifischen Wassermasse von der Quelle bis zur Mündung

Die Themse durchfließt den südlichen Teil Englands und gilt aufgrund der großen Anzahl angesiedelter Industriezweige als einer der am stärksten kontaminierten Flüsse Englands. Das Einzugsgebiet der 423 km langen Themse ist jedoch mit 14000 km² relativ klein. Trotzdem sind dort, inklusive London, 11 Millionen Menschen beheimatet. Das Ästuar der Themse weist einen hohen Anteil an partikulärem Material (SPM= Suspended Particulate Matter) auf, der durch die Gezeiten bestimmt wird.

Der Rhein, einer der meist genutzten Wasserwege in Europa, hat eine Gesamtlänge von 1320 km und etwa 50 Millionen Einwohner in seinem Einzugsgebiet. Er durchfließt die Schweiz, Deutschland, die Niederlande, Frankreich, Österreich, Belgien und Luxemburg.

Der größte Teil des Rheinwassers fließt in die Nordsee. Der Rhein endet in einem für Flüsse typischen Salzkeil-Ästuar, das sich durch eine kurze Verweildauer auszeichnet.

Die Schelde, die West-Belgien, den Nordwesten Frankreichs und den Südwesten der Niederlande durchläuft, mündet in ein gut durchmisches Ästuar mit langer Verweildauer. Mit Antwerpen liegt der zweitgrößte Binnenhafen Europas am Ufer der Schelde, sein starker Schiffverkehr hat erhebliche Folgen für das Ökosystem des Flusses.



Abb. 6 Karte der untersuchten Ästuarregionen im Rahmen des EU-Projekts „Biogas Transfer in Estuaries (BIOGEST)“.

Die Loire ist mit 1020 km Frankreichs längster Fluss, in dessen Ästuarbereich sich zahlreiche industrielle Anlagen befinden. Sie fließt durch Zentralfrankreich und mündet in den Atlantik. Das Loireästuar ist gut durchmischt mit einem hohen Anteil an SPM (1 g L^{-1}).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich das Rheinästuar deutlich von den anderen Flüssen abhebt. Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Flüssen, die über ein gut durchmisches Ästuar mit einem hohen Anteil an Schwebstoffen und langen Verweilzeiten verfügen, besitzt der Rhein ein typisches Salzkeil-Ästuar mit einer geringen Trübung und einer kurzen Verweildauer. Diesen Gegensatz veranschaulichen ebenfalls die Parameter CO_2 -Partialdruck ($p\text{CO}_2$), CO_2 -Emissionen und Sauerstoffkonzentration: Die Loire, die

Themse und die Schelde weisen einen hohen pCO_2 -Wert und hohe CO_2 -Emissionen sowie eine geringe Sauerstoffkonzentration auf, der Rhein hingegen höhere Sauerstoffkonzentrationen und einen geringeren pCO_2 -Wert (FRANKIGNOULLE *et al.*, 1998; MIDDELBURG *et al.*, 2001).

4.3 Probennahmestrategie

Die Beprobung aus dem Oberflächenwasser der Ästuare erfolgte nicht an festgelegten Stellen, sondern in Abständen von 2-3 psu entlang des Salinitätsgradienten von den Forschungsschiffen. Die Proben wurden mit Hilfe eines Niskin-Wasserschöpfers aus unterschiedlichen Tiefen (5-18 m) der jeweiligen Ästuare genommen. Eine genaue Beschreibung der Funktion sowie der Vor- und Nachteile dieses Systems liefert KUSS (1994).

4.4 Ergebnisse der LHKW-Untersuchungen aus BIOGEST

In Tabelle 8 sind die Werte der 23 Zielverbindungen in den untersuchten Ästuaren aufgelistet. Für die folgende Diskussion der Daten wurden sie in Gruppen nach ihrer chemischen Struktur eingeteilt (Methane, Ethane usw.). Die 13 hervorgehobenen Verbindungen werden im Detail diskutiert. Um den Konzentrationsverlauf entlang des Ästuars aufzuzeigen, wurden die ermittelten Konzentrationen nach der Salinität der jeweiligen Wasserprobe in drei Bereiche untergliedert. Hierbei wurde die gleiche Einteilung wie im Kapitel 2.3 gewählt:

- a) Oligohaliner Bereich, mit einem Salzgehalt unter 5 psu.
- b) Mesohaliner Bereich, mit einem Salzgehalt zwischen 5 und 25 psu.
- c) Polyhaliner Bereich, mit einem Salzgehalt über 25 psu.

Die hochgestellten Buchstaben in der Tabelle verweisen auf extreme Konzentrationen, die höchstwahrscheinlich durch punktuelle Einträge verursacht wurden. Die Konzentrationen weiterer identifizierter und quantifizierter LHKW sind im Anhang aufgeführt.

Tab. 8 Konzentrationen (in ng L⁻¹) ausgewählter LHKW im Ästuar der Schelde (Mai und Oktober)

	Schelde (Mai 1998)			Schelde (Oktober 1998)		
	(n = 3)	(n = 9)	(n = 3)	(n = 3)	(n = 7)	(n = 4)
	< 5 psu	5 - 25 psu	> 25 psu	< 5 psu	5 - 25 psu	> 25 psu
Chlormethan	2,3 - 4,2	2,0 - 5,5	3,5 - 5,1	11,3 - 52,4	3,4 - 90,7	9,0 - 111,7
Dichlormethan	9,7 - 30,1	1,5 - 14,5 ^a	0,3 - 2,2	117,7 - 126,3	1,9 - 156,3	1,4 - 8,9
Trichlormethan	343 - 357	11,5 - 334,6	6,2 - 23,3^c	74,9 - 96,1	5,4 - 80,9	10,2 - 53,7
Tetrachlormethan	0,2 - 0,3	n.n. - 1,8	0,1 - 0,5	16,7 - 20,3	1,6 - 20,8	3,3 - 71,6
Chlorethan	1,6 - 2,1	0,1 - 1,6	0,1 - 0,3	2,6 - 3,9	0,3 - 8,3	0,3 - 1,0
1,1-Dichlorethan	4,2 - 7,2	0,1 - 2,9	0,2 - 0,3	5,4 - 13,7	0,1 - 5,6	0,2 - 0,3
1,2-Dichlorethan	55,2 - 145,1	0,9 - 38,9	0,1 - 0,8	79,3 - 91,3	2,0 - 88,3	0,5 - 4,9
1,1,1-Trichlorethan	5,2 - 11,6	0,3 - 9,8	0,5 - 2,0	6,8 - 16,8	0,6 - 8,7	0,5 - 1,0
1,1,2-Trichlorethan	n.n. - 16,6	n.n. - 16,3	n.n.	10,6 - 16,2	n.n. - 16,2	n.n. - 0,3
Chlorethen	3,6 - 7,9	0,5 - 2,4	0,3 - 0,6	25,4 - 36,3	0,2 - 18,8	0,4 - 1,5
1,1-Dichlorethen	0,3 - 1,7	n.n. - 0,6	n.n. - 0,3	3,0 - 4,1	0,1 - 2,8	0,1 - 1,1
<i>trans</i> -1,2-Dichlorethen	0,6 - 1,4	n.n. - 0,6	n.n.	1,6 - 2,6	n.n. - 1,6	n.n. - 0,1
<i>cis</i> -1,2-Dichlorethen	18,4 - 24,8	0,6 - 17,4	0,1 - 0,5	33,1 - 67,3	0,5 - 32,6	0,3 - 0,6
Trichlorethen	52,4 - 78,5	0,4 - 23,5	0,1 - 1,4	71,9 - 169,3	1,4 - 136,9	1,0 - 2,3
Tetrachlorethen	48,7 - 93,2	0,6 - 44,2	0,1 - 0,6	42,4 - 90,5	0,7 - 45,7	0,4 - 0,9
Brommethan	0,9 - 1,8	0,6 - 1,9	0,5 - 1,0	1,9 - 3,4	0,3 - 4,3	0,9 - 10,4
Dibrommethan	14,3 - 29,6	8,0 - 137,8	9,6 - 10,7	23,1 - 52,4	8,0 - 126,5	7,0 - 30,0
Tribrommethan	49,2 - 72,2	23,8 - 301,7	15,2 - 29,8	40,3 - 113,1	7,9 - 235,4	30,4 - 114,8
Bromchlormethan	3,0 - 3,6	0,2 - 5,8	0,4 - 0,7	n.n. - 0,2	0,2	n.n. - 0,2
Bromdichlormethan	2,4 - 7,9	0,2 - 54,8	1,2 - 1,8	3,6 - 6,2	0,2 - 5,1	0,5 - 0,7
Dibromchlormethan	10,4 - 15,6	1,3 - 36,3	1,1 - 2,4	6,2 - 9,7	0,2 - 22,7	2,9 - 4,1
Dichlordifluormethan	0,1 - 2,2	0,1 - 1,1^b	n.n.	1,3 - 3,8	n.n. - 3,3	n.n. - 1,7
Trichlorfluormethan	0,1 - 0,7	0,1 - 1,2	n.n. - 0,3	0,3 - 0,9	n.n. - 0,7	0,1 - 5,5

a) = 2924 ng L⁻¹ Dichlormethan; Salinität 10,4 psub) = 23,5 ng L⁻¹ Dichlordifluormethan; Salinität 10,4 psu

Die hochgestellten Buchstaben verweisen auf extrem hohe Konzentrationen

c) = 2921 ng L⁻¹ Trichlormethan; Salinität 32,1 psu

n.n. = unterhalb der Nachweisgrenze

n = Anzahl der Proben

Tab. 8 (Fortsetzung) Konzentrationen (in ng L⁻¹) ausgewählter LHKW im Ästuar der Themse, der Loire und des Rheins.

	Themse (Februar 1999)			Loire (September 1998)			Rhein (November 1997)		
	(n = 3)	(n = 8)	(n = 4)	(n = 3)	(n = 7)	(n = 4)	(n = 4)	(n = 6)	(n = 5)
	< 5 psu	5 - 25 psu	> 25 psu	< 5 psu	5 - 25 psu	> 25 psu	< 5 psu	5 - 25 psu	> 25 psu
Chlormethan	7,6 - 16,7	17,2 - 63,9	35,2 - 57,3	2,2 - 7,1	16,1 - 62,8	39,1 - 83,2	0,6 - 4,3	0,8 - 5,7	1,2 - 9,4
Dichlormethan	102,6 - 161,3	27,2 - 123,2	7,3 - 81,4	4,2 - 6,8	2,0 - 46,7	1,7 - 6,4	0,6 - 7,9	2,4 - 18,5 ^e	3,6 - 74,3
Trichlormethan	91,1 - 120,3	19,8 - 88,7	2,0 - 13,0	13,1 - 28,1	7,9 - 35,8	2,0 - 6,1	1,4 - 16,0	4,6 - 104,1	0,9 - 5,7
Tetrachlormethan	10,5 - 30,2	1,9 - 6,9	0,8 - 1,6	0,1	n.n. - 2,2	n.n. - 1,4	n.n. - 1,0	n.n. - 8,5	0,4 - 0,9
Chlorethan	3,0 - 4,3	n.n. - 3,3	0,6 - 1,7	0,1 - 1,2	n.n. - 10,1	0,1 - 3,6	n.n. - 0,6	n.n. - 1,3	n.n. - 0,7
1,1-Dichlorethan	7,7 - 13,1	0,9 - 5,6	n.n. - 0,3	0,1 - 5,3	n.n. - 5,7	n.n. - 0,1	n.n. - 0,9	n.n. - 1,9	n.n. - 0,6
1,2-Dichlorethan	3,4 - 6,7	3,8 - 7,0	1,1 - 1,7	2,6 - 5,5	6,5 - 28,0	1,5 - 11,2	1,1 - 31,6	9,0 - 92,9	0,9 - 101,2
1,1,1-Trichlorethan	31,1 - 47,8	4,9 - 21,3	2,3 - 4,0	9,5 - 34,4	3,2 - 13,2	n.n. - 12,7	n.n. - 2,5	n.n. - 2,8	0,8 - 11,8
1,1,2-Trichlorethan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1,9	n.n. - 2,0	n.n. - 2,2
Chlorethen	5,6 - 7,4	0,9 - 3,9	0,4 - 1,7	1,4 - 2,1	1,2 - 4,9	1,7 - 4,1	0,3 - 4,1	0,1 - 5,8	0,1 - 2,1
1,1-Dichlorethen	2,8 - 6,4	0,5 - 2,8	0,2 - 0,4	2,0 - 4,4	n.n. - 2,4	0,1 - 12,3	0,1	n.n. - 0,6	n.n. - 0,4
<i>trans</i> -1,2-Dichlorethen	1,6 - 3,8	0,1 - 1,5	n.n. - 0,1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n. - 0,2	n.n. - 0,2
<i>cis</i> -1,2-Dichlorethen	35,2 - 79,0	2,5 - 20,8	0,1 - 1,5	3,6 - 14,6	1,6 - 10,3	n.n. - 0,5	0,8 - 12,2	3,3 - 22,6	n.n. - 3,1
Trichlorethen	74,9 - 101,6	8,7 - 59,1	2,6 - 4,5	9,6 - 25,3	7,2 - 42,6	0,3 - 2,6	n.n. - 9,7	4,3 - 39,8	0,8 - 7,4
Tetrachlorethen	151,7 - 208,2	19,4 - 151,1	0,7 - 6,8	11,2 - 26,5 ^d	6,4 - 45,9	0,1 - 12,3	n.n. - 2,9	n.n. - 19,3	0,1 - 2,9
Brommethan	0,6 - 1,8	1,6 - 5,7	2,3 - 5,2	1,1 - 3,0	2,8 - 12,9	6,5 - 15,8	n.n. - 1,8	n.n. - 2,3	0,3 - 1,1
Dibrommethan	4,3 - 4,8	2,5 - 4,6	n.n. - 0,3	n.n. - 0,3	0,3 - 23,3	7,1 - 28,4	n.n.	n.n. - 2,3	n.n. - 8,1
Tribrommethan	11,3 - 13,6	5,4 - 10,7	n.n. - 3,8	n.n. - 0,2	0,2 - 29,9	17,3 - 49,6	n.n. - 15,8	4,2 - 17,1	4,0 - 91,5
Bromchlormethan	4,4 - 5,2	0,6 - 3,8	0,2 - 0,4	n.n. - 0,9	n.n. - 1,2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n. - 0,6
Bromdichlormethan	32,9 - 34,5	7,5 - 27,3	1,5 - 16,8	0,2	n.n. - 7,1	n.n. - 0,2	n.n. - 0,5	n.n. - 10,1	n.n. - 2,4
Dibromchlormethan	33,1 - 39,9	4,9 - 28,7	n.n. - 2,4	0,2	n.n. - 7,7	n.n. - 1,7	n.n. - 9,8	n.n. - 9,6	n.n. - 9,5
Dichlordifluormethan	5,9 - 9,2	2,3 - 4,7	1,4 - 2,7	n.n. - 0,1	n.n. - 6,2	n.n.	n.n. - 1,7	n.n. - 2,3	n.n. - 7,2
Trichlorfluormethan	1,9 - 2,3	1,2 - 8,7	0,9 - 1,2	2,9 - 5,4	3,7 - 5,9	0,1 - 5,9	n.n. - 0,6	0,1 - 0,4 ^f	n.n. - 5,4

^{d)} = 1199,7 ng L⁻¹ Tetrachlorethen; Salinität 0,4 psu^{e)} = 4796,8 ng L⁻¹ Dichlormethan; Salinität 10,4 psu

Die hochgestellten Buchstaben verweisen auf extrem hohe Konzentrationen

^{f)} = 910 ng L⁻¹ Trichlorfluormethan; Salinität 10,4 psu

n.n. = unterhalb der Nachweisgrenze

n = Anzahl der Proben

4.4 Konzentrationen und Grenzwerte

Die LHKW-Konzentrationen in den analysierten Proben variieren zwischen 0,1 und 4700 ng L⁻¹ und zeigen je nach Ästuar sowie Jahreszeit einen unterschiedlichen Gehalt der Zielverbindungen. Tabelle 9 gibt eine Übersicht der geltenden Grenzwerte für LHKW in Trink- und Oberflächenwasser in der Europäischen Union, den USA sowie der Institutionen Länder Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), Internationale Kommission zum Schutze des Rheins (IKSR) und Welt Gesundheitsorganisation (WHO). Die Summe der Trihalomethane bezieht sich nur auf die Verbindungen Trichlormethan, Tribrommethan, Dibromchlormethan und Bromdichlormethan.

Tab. 9 Grenzwerte (in µg L⁻¹) ausgewählter LHKW im Wasser.

LHKW	LAWA ^{a)}		IKSR ^{a+b)}	EU ^{a+b)}	USA ^{a+b)}		WHO ^{a+b)}
	(A)	(T)	(T)	(T)	(A)	(T+F)	(T)
Dichlormethan	10	1		10			20
Trichlormethan	0,8	1	0,6	40	1240	0,19	30
Tetrachlormethan	7	3	1	10		0,4	2
1,2-Dichlorethan	2	1	1	3	20000	0,94	30
1,1,1-Trichlorethan	100	1	1				2000
Trichlorethen	20	1	1	70	21900	2,7	30-70
Tetrachlorethen	40	1	1	80	840	0,8	10-40
Tribrommethan						8,5-80	100
Bromdichlormethan				15		0,16-16	
Dibromchlormethan				25		0,8-80	
Σ Trihalomethane		100		100		80	200

(T): Schutzgut Trinkwasserversorgung

(A): Schutzgut Wasser-Ökologie

(F): Schutzgut Berufs- und Sportfischerei

^{a)} RIPPEN, 1996

^{b)} IRMER *et al.*, 1997

Der Vergleich der geltenden Grenzwerte zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen den Werten in den USA und in der EU. Jedoch gelten auch innerhalb der EU unterschiedliche Grenzwerte: So gilt für die Trihalomethane in den Niederlanden ein Grenzwert von 1 µg L⁻¹, in Schweden 50 µg L⁻¹ und in England 100 µg L⁻¹ (FOUNDATION WATER RESEARCH, 1994). Die WHO setzte 1984 aufgrund der bis dato bekannten Untersuchungen einen Grenzwert von 30 µg L⁻¹ für Trichlormethan fest. Die Überarbeitung der Richtlinien führte im Jahr 1993 zu einer Anhebung des Grenzwertes auf 200 µg L⁻¹ (WHO, 1993). Neben den staatlichen Stellen haben auch Institutionen wie die IKSR oder LAWA Grenzwerte

für LHKW und andere Verschmutzungen (z.B. Schwermetalle) festgelegt. Hierbei handelt es sich jedoch nur um Qualitätsziele ohne bindende Wirkung.

In den 148 analysierten Wasserproben wurde nur in vier Fällen eine Überschreitung der geltenden Richtlinien beobachtet, wobei die Trihalomethan-Konzentrationen in keiner Probe oberhalb der Grenzwerte lagen:

a) *Tetrachlorethen* ($1199,7 \text{ ng L}^{-1}$; $0,4 \text{ psu}$) in der Loire, September 1998.

Als einzige natürliche Quelle für Tetrachlorethen wird eine marine Alge beschrieben (ABRAHAMSSON *et al.*, 1995), die in der Loire jedoch nicht vorkommt. Diese Verbindung wird hauptsächlich zur Metallentfettung und als Lösungsmittel eingesetzt. Da die Probe in einem Bootshafen genommen wurde, kann diese Grenzwertüberschreitung für Tetrachlorethen in der Loire einem anthropogenen Ursprung zugeschrieben werden.

b) *Dichlormethan* (2924 ng L^{-1} , $10,4 \text{ psu}$) in der Schelde, Mai 1998 und c) *Dichlormethan* ($4796,8 \text{ ng L}^{-1}$, $10,4 \text{ psu}$) im Rhein, November 1997.

Die beiden erhöhten Werte für Dichlormethan sind höchstwahrscheinlich ebenfalls anthropogenen Ursprungs, da auch für diese Substanz bisher keine natürlichen Quellen in den Ästuaren nachgewiesen werden konnten. Dichlormethan wird überwiegend als Extraktions- und Lösungsmittel in der Industrie verwendet und könnte über unsachgemäße Handhabung in das Ästuar eingetragen worden sein.

d) *Trichlormethan* ($2921,2 \text{ ng L}^{-1}$; $32,1 \text{ psu}$) in der Schelde, Oktober 1998.

Aufgrund des hohen Salzgehalts der Probe ($32,1 \text{ psu}$) könnte eine natürliche Quelle, evtl. eine marine Alge, für den hohen Wert von Trichlormethan in der Schelde verantwortlich sein. Allerdings konnten keine Korrelationen mit Nährstoffen oder Chlorophyll a festgestellt werden. Zudem ist aufgrund der späten Jahreszeit eine natürliche Produktion eher unwahrscheinlich (FOGELQVIST *et al.*, 1982). Eine weitere mögliche Ursache für die hohe Konzentration könnte die mögliche Rückführung von Kühlwasser aus Kraftwerken, die das Wasser gegen Biofouling chlorieren, sein. In diesem Fall müssten allerdings auch die weiteren Trihalomethane und deren Folgeprodukte einen Anstieg der Konzentrationen zeigen, der jedoch nicht beobachtet werden konnte (siehe Tabelle 8). Zur eindeutigen Bestimmung der Quelle hätte eine detailliertere Probennahme erfolgen müssen. Insofern kann weder eine natürliche noch eine anthropogene Quelle oder eine Kombination beider ausgeschlossen werden.

4.5 Diskussion der LHKW-Ergebnisse aus BIOGEST

Ästuare sind durch komplexe, dynamische Prozesse bestimmt, die eine Studie der Chemie, des Gasaustausches und der Konzentrationen von LHKW erschweren. Faktoren, die die Konzentration und Verteilung der LHKW in Ästuaren beeinflussen, sind, neben der Temperatur, die Lichteinstrahlung, der Niederschlag und die Tideeffekte. Zudem beeinflussen variable Einträge von Salzwasser, die unvollständige Vermischung der Wassermassen und die Variabilität sowohl natürlicher als auch anthropogener Quellen die Konzentrationsverteilung in den Ästuaren.

Das Verhalten der LHKW wird dabei besonders durch folgende chemische und biologische Prozesse bestimmt (KRYSELL and NIGHTINGALE, 1994):

- Austausch zwischen der Wasser- und der Gasphase (Flüchtigkeit und Löslichkeit)
- Austausch zwischen Wasser und partikulärem Material (Adsorption und Desorption)
- Biologische Umwandlung (biologischer Abbau und Bioakkumulation)
- Chemische Umwandlung (Photolyse, Hydrolyse und *in situ* Reaktion)

Zur Bestimmung des Verhaltens der LHKW in den untersuchten Ästuaren wurden folgende Ansatzpunkte gewählt:

Vergleich

- zwischen ermittelten LHKW-Konzentrationen und der Salinität,
- der relativen Konzentration verschiedener LHKW zueinander,
- der LHKW-Konzentration mit verschiedenen Begleitparametern (z.B. Nährstoffe, SPM),
- saisonaler Schwankungen der LHKW-Konzentrationen (Schelde).

Aufgrund ihrer Relevanz für die Umwelt und der nachgewiesenen Konzentrationen werden für folgende LHKW diese Punkte im Detail diskutiert: Chlormethan, Trichlormethan, 1,2-Dichlorethan, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen, Brommethan, Dibrommethan, Tribrommethan, Dibromchlormethan, Bromdichlormethan, Trichlorfluormethan und Dichlordifluormethan.

4.5.1 Vergleich zwischen LHKW-Konzentrationen und der Salinität

Die Konzentrationsverläufe der LHKW entlang der Ästuare sind äußerst variabel (siehe Tab. 8). Die Salzgehaltkonzentrations-Diagramme geben Hinweise auf den Mischungsmechanismus zwischen dem Süßwasser und dem salzreichen Wasser der Küstengebiete sowie

auf mögliche Quellen im Verlaufe des Ästuars. Aus den Ergebnissen der Untersuchungen sind drei verschiedene Typen zu erkennen (siehe Abb. 7). Es handelt sich hierbei um Einteilungen, die nur den LHKW-Konzentrationsverlauf entlang des Ästuars veranschaulichen sollen; die realen Verläufe entsprechen nicht immer den idealisierten Darstellungen.

Für die Typen 1 und 2 scheint die Vermischung der Wassermassen der bestimmende Faktor für das Verhalten der LHKW entlang des Salinitätsgradienten zu sein. Während Typ 1 eine Verdünnung von LHKW-reichem Fluss- mit Salzwasser darstellt, repräsentiert Typ 2 das gegenteilige Verhalten, d.h. einen Anstieg der LHKW-Konzentrationen mit steigender Salinität. Die gewonnenen Ergebnisse führen zu einer weiteren Unterteilung des Typs 1 mit einer Quelle im oligohalinen Bereich (Typ 1a) sowie einer Quelle im mesohalinen Bereich (Typ 1b). Beide Typen zeigen Abweichungen von der linearen Abhängigkeit, die auftreten sollte, wenn nur die Verdünnung der bestimmende Prozess wäre. Prozesse, die zu einer Abweichung von einer einfachen Geraden im Salzgehaltkonzentrations-Diagramm führen können, sind die Freisetzung und Bindung an Partikel, natürliche Produktion, Austauschprozesse mit der Atmosphäre, Einmischung von Wasser anderer Herkunft (Seiteneinflüsse) und Zusammensetzung (DRYSSEN *et al.*, 1990; KRYSELL and NIGHTINGALE, 1994). Typ 3 zeigt keinerlei Abhängigkeit von der Salinität und ist bestimmt durch Punkteinträge und konstante Hintergrundwerte.

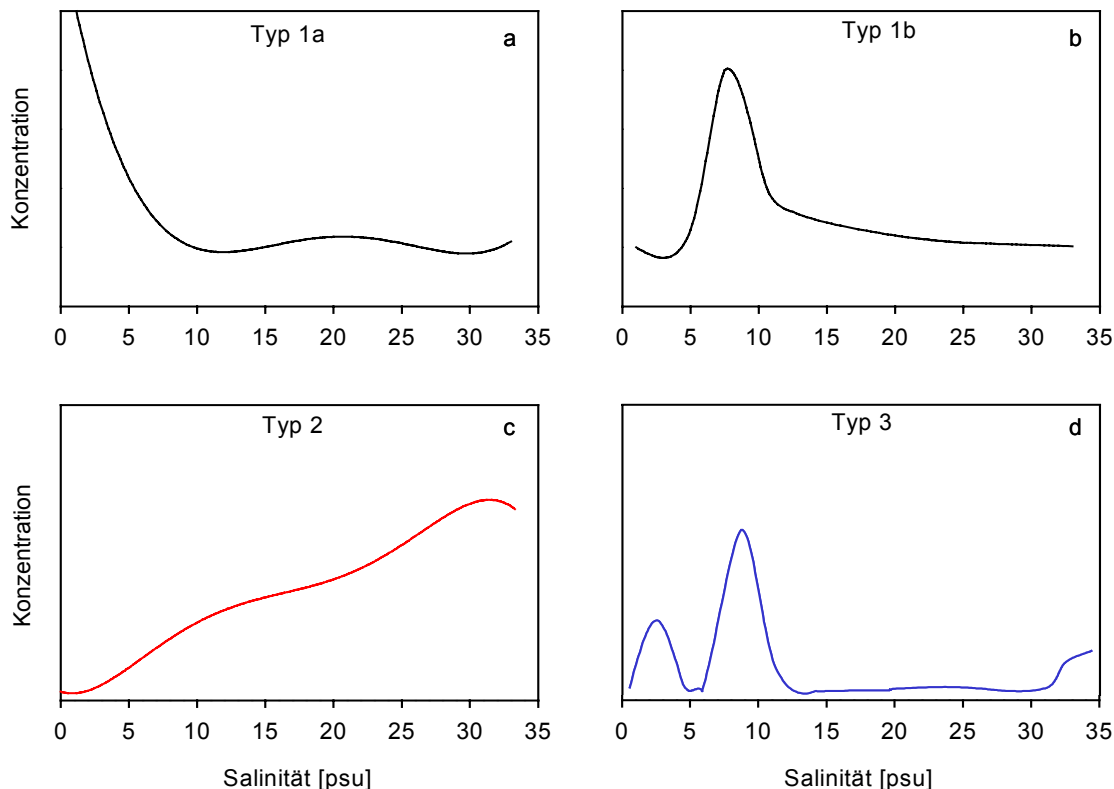


Abb. 7 LHKW-Konzentrationen vs. Salinität: a) Typ 1a; b) Typ 1b; c) Typ 2 und d) Typ 3.

Dem Typ 3 sind die LHKW-Verteilungen im Rhein zuzurechnen, die grundsätzlich keine Abhängigkeit von der Salinität zeigten und durch Punkteinträge bestimmt waren. Sie werden im weiteren nicht näher diskutiert.

Im Folgenden wird das Verhältnis der Konzentration zur Salinität anhand einzelner LHKW in den untersuchten Ästuaren beschrieben. In den Abbildungen werden die Namen für die Ästuare wie folgt abgekürzt: S1= Schelde, Mai 1998; S2= Schelde, Oktober 1998; T= Themse, Februar 1999 und L= Loire, September 1998.

Chlorierte Methane (Abb. 8)

Im Mittel wurden für Chlormethan die höchsten Konzentrationen in der Loire und der Themse nachgewiesen, gefolgt von der Schelde im Mai und Oktober. Die beobachteten Chlormethan-Konzentrationen während der beiden Schelde-Fahrten zeigten keine Abhängigkeit von der Salinität (Typ 3). Während sich im Oktober sowohl eine Quelle im oligohalinen Bereich als auch im Übergang zum polyhalinen Bereich verzeichnen ließ, ergaben sich im Mai konstante Konzentrationen von 2 bis 5,5 ng L⁻¹. Die Chlormethan-Konzentrationen in der Loire und der Themse zeigten einen Anstieg mit steigender Salinität, der auf eine Quelle im oberen Teil des Ästuars schließen lässt (Typ 2). In allen untersuchten Ästuaren verhielten sich Brommethan und Chlormethan entlang der Ästuare ähnlich, wobei Chlormethan durchgehend die quantitativ dominierende Verbindung darstellte. Ein Anstieg der Konzentrationen in diesen Verbindungen mit steigender Salinität ist bisher noch nicht in der Literatur beschrieben worden. Obwohl keine Korrelation mit Nährstoffen oder Chlorophyll a (siehe Kap. 4.5.3) gefunden wurde, ist eine biologische Quelle wahrscheinlich, da für die beiden Verbindungen keine gemeinsamen anthropogene Quelle bekannt ist. RHEW *et al.* (2000) beobachteten eine hohe Korrelation von Brommethan und Chlormethan bei Untersuchungen in Salz-Marsch-Gebieten und führte diese auf gleichartige, höchstwahrscheinlich biogene Einträge durch Pflanzen und/oder Böden zurück.

Trichlormethan ist eines der dominierenden Nebenprodukte, die bei der Chlorung von Wasser entstehen, und ein in der Industrie gebräuchliches Lösungsmittel. Zudem ist bekannt, dass Trichlormethan von marinen Algen emittiert wird. Die höchsten Konzentrationen wurden im Mai in der Schelde gefunden, gefolgt von der Themse, der Schelde im Oktober und der Loire. Die Darstellungen in den Salzgehaltkonzentrations-Diagrammen in allen untersuchten Ästuaren zeigen ein Verteilungsmuster vom Typ 1a mit einer Quelle im oligohalinen Bereich (siehe Abb. 8).

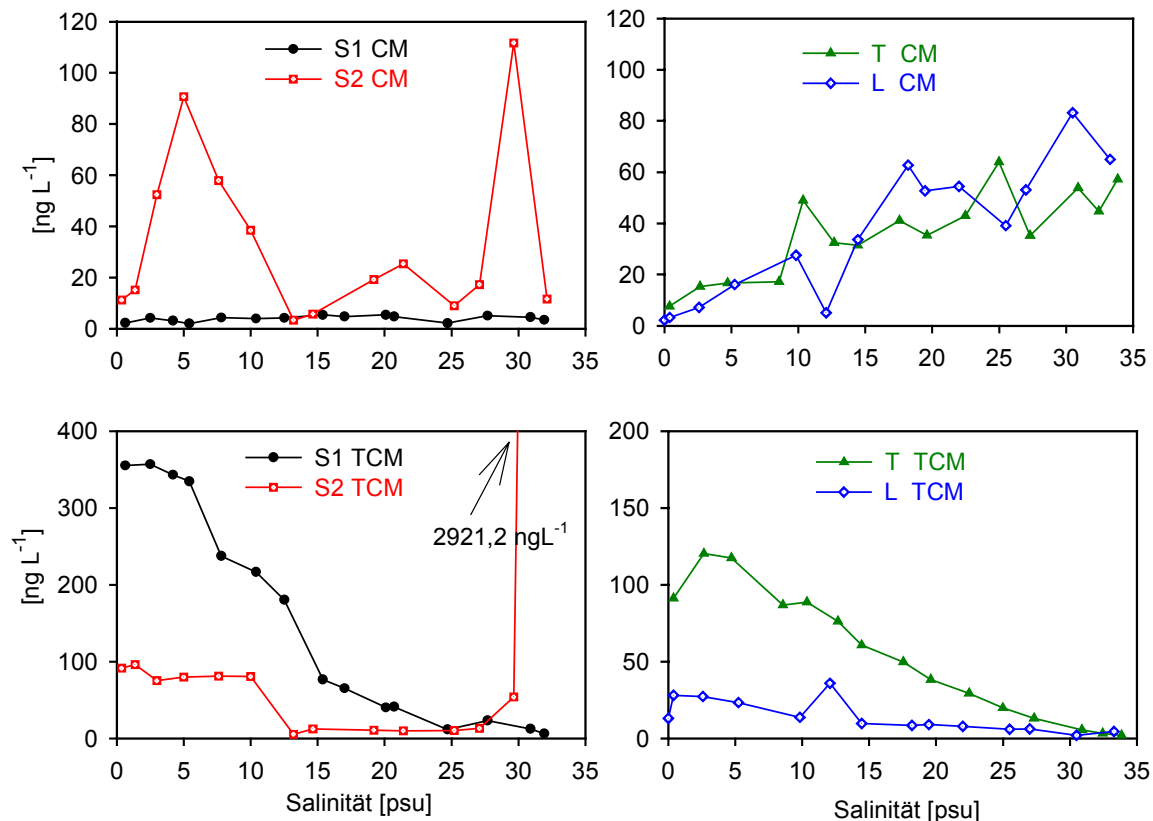


Abb. 8 Konzentration vs. Salinität für Chlormethan (CM) und Trichlormethan (TCM) in der Schelde im Mai (S1), der Schelde im Oktober (S2), der Themse (T) und der Loire (L).

Von diesem generellen Trend wurden nur zwei Abweichungen beobachtet:

- Eine ausgeprägte Punktquelle (2921,2 ng L⁻¹, 32 psu) im Mai in der Schelde. Da hier keine erhöhten Nährstoffwerte oder Chlorophyll-Konzentrationen gemessen wurden, ist dieser Eintrag vermutlich anthropogener Herkunft.
- Trichlormethan und die drei anderen Trihalomethane zeigen in der Loire im mittleren Teil des Ästuars (12 psu) einen plötzlichen Anstieg der Konzentrationen. Dies lässt auf einen anthropogenen Punkteintrag, vermutlich die Chlorung von Wasser, als Quelle schließen.

Chlorierte Ethane (Abb. 9)

1,2-Dichlorethan ist ein häufig eingesetzter Stoff in der chemischen Industrie. Die höchsten Konzentrationen wurden während der beiden Schelde-Untersuchungen verzeichnet (max. 150 ng L⁻¹), die mit steigender Salinität einen Abfall der Konzentrationen aufwiesen (Typ 1a). Die Konzentrationen in der Themse sind wesentlich geringer und zeigen eine Quelle im mesohalinen Bereich (Typ 1b), während in der Loire keine Abhängigkeit von der Salinität bei sehr geringen Konzentrationen zwischen 1 und 5 ng L⁻¹ gemessen wurden (Typ 3).

1,1,1-Trichlorethan wurde hauptsächlich als Ausgangsprodukt für die Herstellung von FCKW eingesetzt. Infolge der Beschränkungen durch das Montreal-Protokoll ist der Verbrauch und Einsatz in den letzten Jahren erheblich zurückgegangen. Die höchste Konzentration für 1,1,1-Trichlorethan wurde mit $47,8 \text{ ng L}^{-1}$ in der Themse gemessen. Die erzielten Ergebnisse zeigen für alle Ästuarie eine Quelle im oligohalinen Bereich mit einem nachfolgenden Abfall bei steigender Salinität (Typ 1a). Im Vergleich zu den anderen anthropogenen Verbindungen wie Trichlorethen oder Tetrachlorethen sind die 1,1,1-Trichlorethan-Konzentrationen sehr niedrig. Dieses Ergebnis lässt auf geringe, anthropogene Emissionen schließen. Den Befund bestätigen auch die Untersuchungen von MONTZKA *et al.* (1999), in deren Verlauf ein deutlicher Rückgang der Emission von 1,1,1-Trichlorethan in der Umwelt gezeigt werden konnte. Als Schlussfolgerung ihrer Untersuchungen prognostizierten sie, dass der Beitrag von 1,1,1-Trichlorethan zum atmosphärischen Gesamthaushalt des Chlors 1998 seinen Höhepunkt erreicht habe und in den nächsten 5-10 Jahren deutlich abnehmen werde.

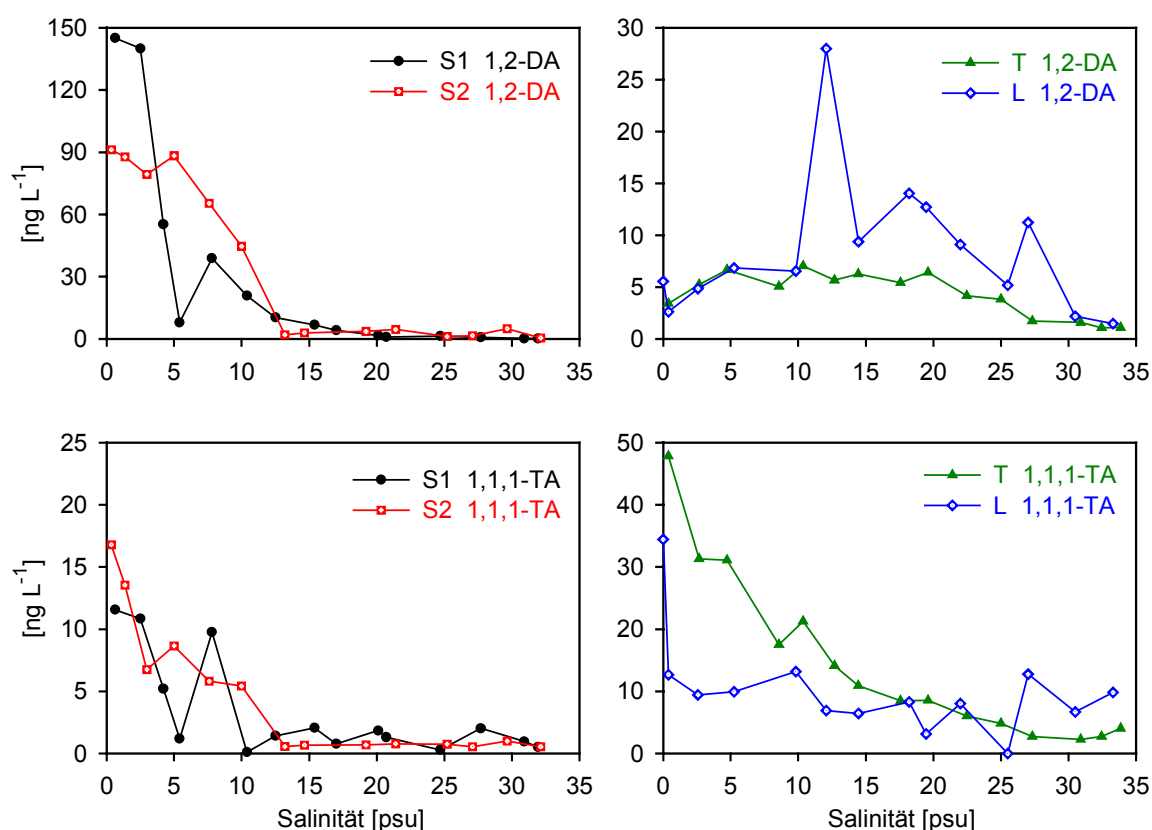


Abb. 9 Konzentration vs. Salinität für 1,2-Dichlorethan (1,2-DA) und 1,1,1-Trichlorethan (1,1,1-TA) in der Schelde im Mai (S1), der Schelde im Oktober (S2), der Themse (T) und der Loire (L).

Chlorierte Ethene (Abb. 10)

Trichlorethen und Tetrachlorethen gehören zu den am häufigsten nachgewiesenen Kontaminationen im Grund- und Oberflächenwasser (ABELSON, 1990; BULTER and HAYES, 1999). In allen untersuchten Ästuaren waren Trichlorethen und Tetrachlorethen die quantitativ dominierenden Verbindungen. Trichlorethen wies im Oktober in der Schelde die höchsten Konzentrationen auf (max. 180 ng L^{-1}), gefolgt von der Themse und der Schelde im Mai. In diesen Ästuaren sind immer Konzentrationsverläufe vom Typ 1a zu beobachten. Die Loire enthielt die niedrigsten Konzentrationen mit einer Quelle (12,1 psu) im mittleren Teil des Ästuars (Typ 1b).

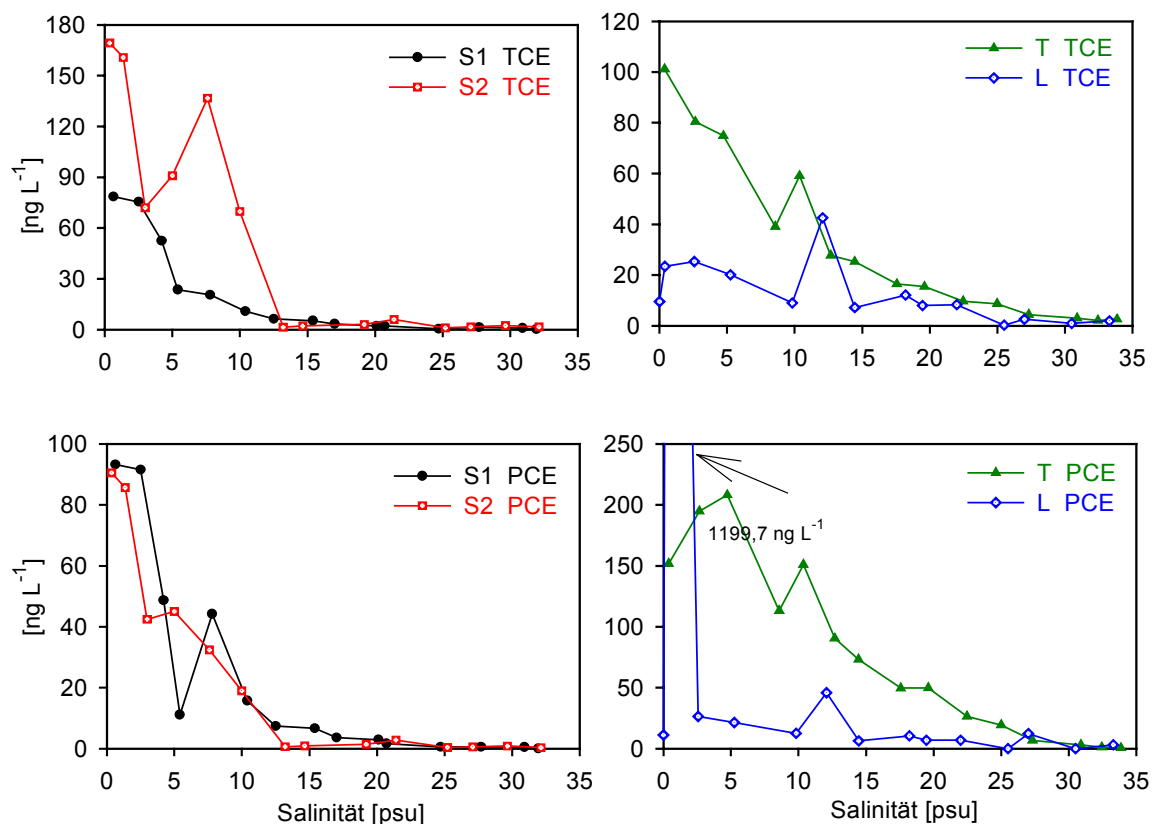


Abb. 10 Konzentration vs. Salinität für Trichlorethen (TCE) und Tetrachlorethen (PCE) in der Schelde im Mai (S1), der Schelde im Oktober (S2), der Themse (T) und der Loire (L).

Tetrachlorethen zeigte ebenfalls in allen Ästuaren eine Abnahme der Konzentrationen mit steigender Salinität (Typ 1a), wobei in der im Mittel Themse die höchsten Konzentrationen (210 ng L^{-1}) festgestellt wurden.

Als einzige natürliche Quelle für Trichlorethen und Tetrachlorethen sind die Emissionen aus marinen Algen bekannt (ABRAHAMSSON *et al.*, 1995). Deshalb muss für beide Verbindungen von anthropogenen Quellen im oligohalinen Bereich ausgegangen werden. In einigen Fällen wurde ein vorübergehender Anstieg der Konzentrationen beobachtet, aber nur in

der Loire (0,4 psu) wurde der Grenzwert der LAWA mit $1199,7 \text{ ng L}^{-1}$ überschritten (siehe Tabelle 9).

Bromierte Methane (Abb. 11 und 12)

Für Tribrommethan sind sowohl anthropogene (z.B. Chlorung von Wasser) als auch natürliche Quellen (z.B. Algen) bekannt. Die niedrigsten Konzentrationen (bis zu $13,6 \text{ ng L}^{-1}$) wurden in der Themse beobachtet, wobei diese eine Abnahme entlang des Salinitätsgradienten zeigten (Typ 1a). Während beider Untersuchungen in der Schelde konnten Quellen im vorderen mesohalinen Bereich mit anschließendem Abfall der Konzentrationen in Richtung der offenen See festgestellt werden (Typ 1b). In beiden Jahreszeiten waren die nachgewiesenen Konzentrationen (max. 350 ng L^{-1}) bei den Quellen relativ konstant (siehe Abb. 11). Da auch Dibromchlormethan eine ähnliche Abhängigkeit zur Salinität aufweist, ist die Chlorung von Wasser die wahrscheinlichste Quelle für diese hohen Konzentrationen. Das Salzgehaltkonzentrations-Diagramm für die Loire zeigt dagegen einen Anstieg der Konzentrationen im Salinitätsbereich 25 bis 27 psu. Da keine anthropogene Quelle ermittelt werden konnte, liegt vermutlich eine natürliche Quelle vor, obwohl keine Korrelation mit Nährstoffen oder Chlorophyll a gefunden wurde. Diese Annahme wird auch durch das analoge Verhalten von Chlormethan, Brommethan und Dibrommethan unterstützt.

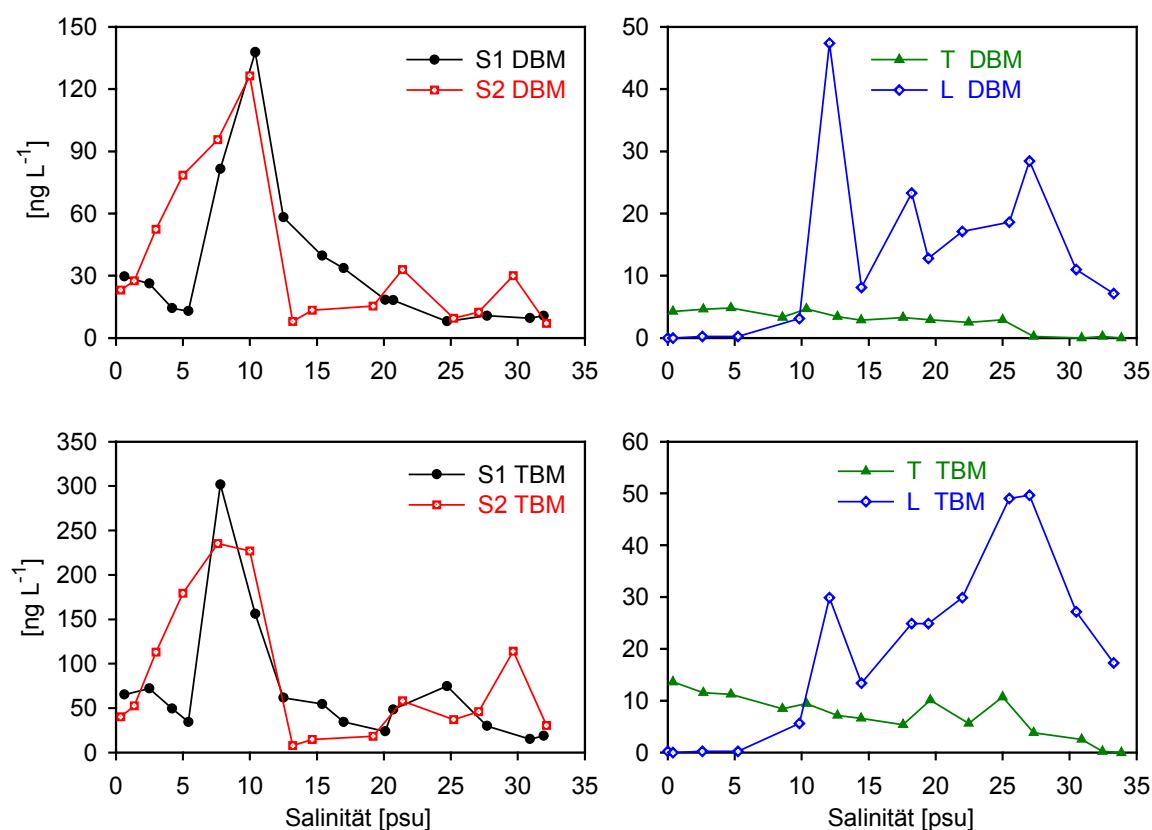


Abb. 11 Konzentration vs. Salinität für Dibrommethan (DBM) und Tribrommethan (TBM) in der Schelde im Mai (S1), der Schelde im Oktober (S2), der Themse (T) und der Loire (L).

Wie bei Tribrommethan wurde auch für Dibrommethan während der beiden Schelde-Fahrten eine Quelle im mesohalinen Bereich mit anschließendem Abfall der Konzentrationen beobachtet. Bemerkenswert sind die hohen Konzentrationen für Dibrommethan (bis 137 ng L^{-1}) in den Wasserproben bei niedrigem Salzgehalt. KRYSELL and NIGHTINGALE (1994) wiesen bei ihren Untersuchungen im Ästuar des Humber (Südosten Englands) ebenfalls erhöhte Konzentrationen im mesohalinen Bereich nach. Da sie keinen Hinweis auf eine anthropogene Quelle fanden, gingen sie von Süßwasseralgen als natürlicher Quelle aus. Der Konzentrationsverlauf in der Themse zeigt einen Typ 3-Verlauf mit Konzentrationen $< 5 \text{ ng L}^{-1}$.

Wie bereits im Abschnitt über die chlorierten Methane erläutert, zeigte Brommethan in allen untersuchten Ästuaren ein ähnliches Verhalten bezüglich der Salinität wie Chlormethan. Deshalb kann für Brommethan ebenfalls eine natürliche Quelle im polyhalinen Bereich der Themse und der Loire angenommen werden. Die höchsten Konzentrationen wurden in der Loire und der Themse beobachtet (siehe Abb. 12), während in den Proben der beiden Schelde-Fahrten die Werte deutlich unter 5 ng L^{-1} lagen - bis auf eine Ausnahme in der Schelde im Oktober.

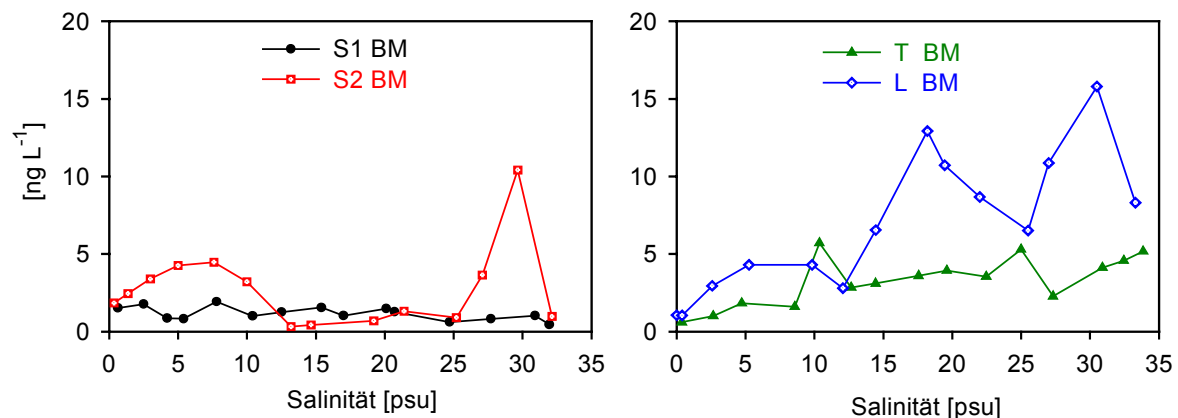


Abb. 12 Konzentration vs. Salinität für Brommethan (BM) in der Schelde im Mai (S1), der Schelde im Oktober (S2), der Themse (T) und der Loire (L).

Bromchlormethane (Abb. 13)

Dibromchlormethan und Bromdichlormethan entstehen als Nebenprodukte bei der Chlorung von Wasser (KUIVINEN and JOHANSSON, 1998) und werden in den Emissionen von Algen beobachtet (NIGHTINGALE *et al.*, 1995). Aufgrund des hohen Gesundheitsrisikos gelten für diese Verbindungen strikte Grenzwerte im Oberflächenwasser (siehe Tab. 9). Die höchsten Konzentrationen für Bromdichlormethan und Dibromchlormethan ließen sich während der beiden Schelde-Fahrten nachweisen. Hierbei zeigte Dibromchlormethan ein

nahezu identisches Verhalten wie Tribrommethan, wodurch die Vermutung einer anthropogenen Quelle bei dieser Probenahmestelle gestützt wird.

Beide Verbindungen hatten den gleichen Konzentrationsverlauf entlang der Ästuar. Die Ausnahme bildete Bromdichlormethan im Scheldeästuar im Oktober. Im Gegensatz zu den übrigen Konzentrationsverläufen, die eine Quelle im mesohalinen Bereich mit anschließendem Abfall der Werte zeigten (Typ 1b), wurden hier konstante Konzentrationen ohne Abhängigkeit von der Salinität ermittelt (Typ 3).

In der Themse konnte für beide Verbindungen ein Absinken der Konzentrationen entlang des Salinitätsgradienten nachgewiesen werden (Typ 1a), hingegen zeigten die Ergebnisse der Loire mit maximalen Konzentrationen von 10 ng L^{-1} (Typ 3) keine Abhängigkeit von der Salinität.

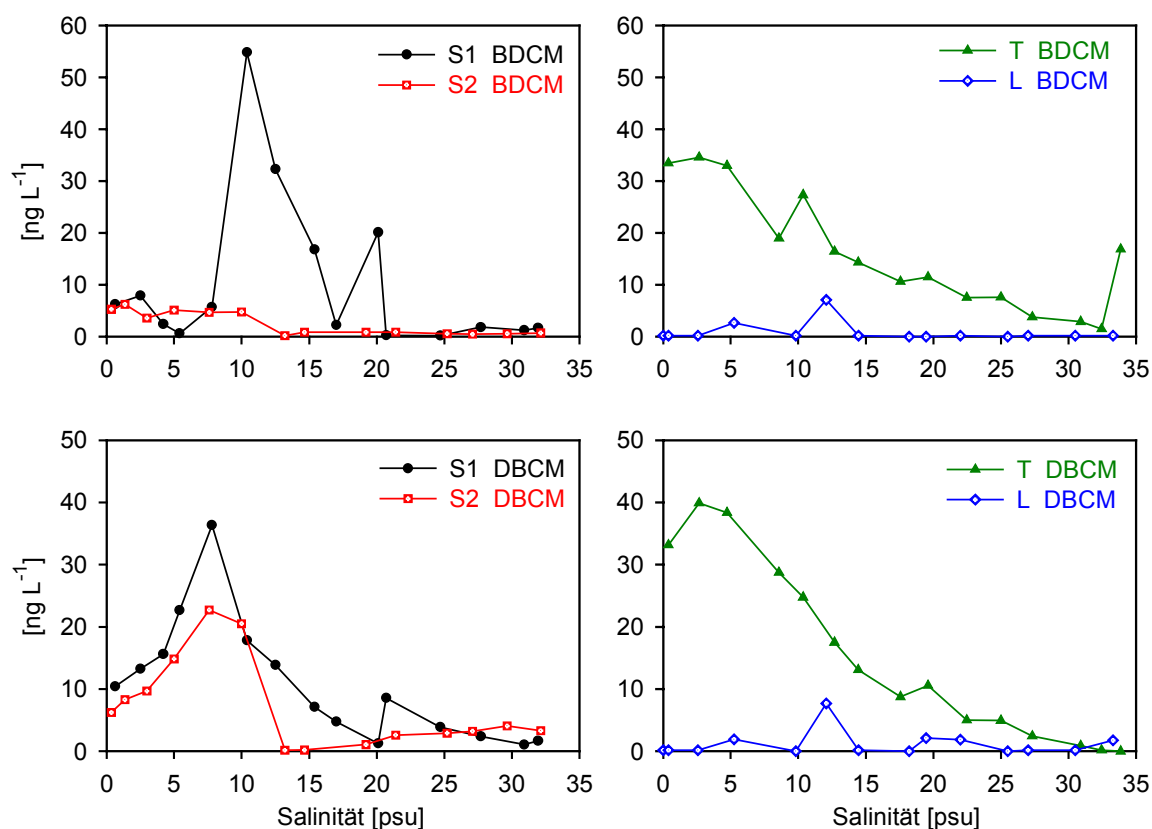


Abb. 13 Konzentration vs. Salinität für Bromdichlormethan (BDCM) und Dibromchlormethan (DBCM) in der Schelde im Mai (S1), der Schelde im Oktober (S2), der Themse (T) und der Loire (L).

Chlorfluormethane (Abb. 14)

Trichlorfluormethan war bis zu der Einstellung der Produktion im Jahr 1997 ein gebräuchliches Kühl- und Aufschäummittel und stellt die Basisverbindung zur Berechnung des ODP dar. Trotz der aufgestellten Regularien sind weltweit noch große Restmengen

vorhanden, die auch weiterhin in die Umwelt emittiert werden können. Erhöhte Konzentrationen im Oberflächenwasser sind ein Hinweis darauf, dass diese Verbindungen noch immer als anthropogen produzierte Kohlenwasserstoffe in die Umwelt eingetragen werden. Die beobachteten Konzentrationen in den Ästuaren lagen zumeist unter 2 ng L^{-1} . Lediglich im Rhein wurde mit 910 ng L^{-1} ein extrem hoher Wert nachgewiesen, der auf eine punktuelle Einleitung dieser Verbindung schließen lässt. Offensichtlich wird Trichlorfluormethan noch immer in die Umwelt emittiert und infolgedessen noch länger in der Atmosphäre präsent sein, als bisher angenommen (WMO, 1999). Die gefundenen Konzentrationen zeigten keinerlei Abhängigkeit von der Salinität und sind dementsprechend dem Typ 3 zuzuordnen.

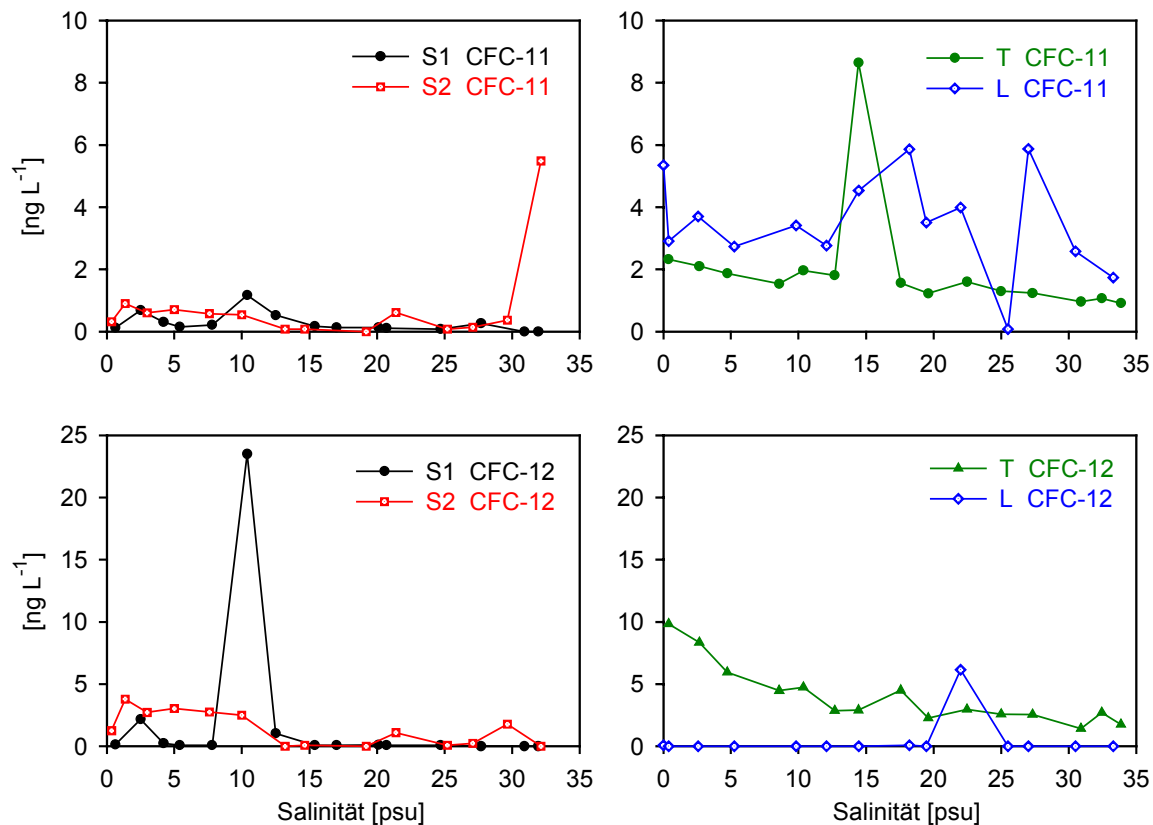


Abb. 14 Konzentration vs. Salinität für Trichlorfluormethan (CFC-11) und Dichlordifluormethan (CFC-12) in der Schelde im Mai (S1), der Schelde im Oktober (S2), der Themse (T) und der Loire (L).

Dichlordifluormethan findet seine Hauptanwendung als Ersatzmittel für Trichlorfluormethan. In den Ästuaren lag Dichlordifluormethan in ähnlichen Konzentrationen und einer nahezu deckungsgleichen Konzentrationsverteilung entlang des Salinitätsgradienten wie Trichlorfluormethan (Typ 3) vor. Lediglich in der Themse wurde eine Verteilung des Typs 1a beobachtet. Daher kann eine Quelle im oligohalinen Bereich vermutet werden. Die höchsten Konzentration wurden in der Schelde (Mai) mit $23,5 \text{ ng L}^{-1}$ (10,4 psu) gemessen.

Als einzige natürliche Quelle für beide Verbindungen sind bisher nur Emissionen aus Vulkanen bekannt (JORDAN *et al.*, 2000). Da diese hier ausgeschlossen werden können, sind die gefundenen Konzentrationen einem anthropogenen Einfluss zuzuschreiben.

Tabelle 10 bietet eine Übersicht der beobachteten Konzentrationsverteilungen in den untersuchten Ästuaren. Hierbei entsprechen die Zahlen in der Tabelle den zuvor gewählten Bezeichnungen für die einzelnen Typen.

Tab. 10 Übersicht der beobachteten Typen ausgewählter LHKW in den untersuchten Ästuaren.

LHKW	Schelde Mai. 98	Schelde Okt. 98	Themse Feb. 99	Loire Sep. 98
Chlormethan	3	3	2	2
Trichlormethan	1a	1a	1a	1a
1,2-Dichlorethan	1a	1a	1b	3
1,1,1-Trichlorethan	1a	1a	1a	1a
Trichlorethen	1a	1a	1a	1b
Tetrachlorethen	1a	1a	1a	1a
Brommethan	3	3	2	2
Dibrommethan	1b	1b	3	3
Tribrommethan	1b	1b	3	2
Bromdichlormethan	1b	3	1a	3
Dibromchlormethan	1b	1b	1a	3
Dichlordifluormethan	3	3	1a	3
Trichlorfluormethan	3	3	3	3

Aus der Übersicht wird deutlich, dass die meisten der Zielverbindungen einen Abfall der Konzentrationen entlang des Ästuars zeigen und somit dem Typ 1 zuzuschreiben sind. Dementsprechend ist die Verdünnung der Konzentrationen auf die Vermischung mit LHKW-armem Salzwasser sowie auf den Austausch von der Wasser- in die Gasphase zurückzuführen. Lediglich für Brom- und Chlormethan in der Themse und der Loire wurde ein Anstieg der Konzentrationen in Richtung der Küstengebiete beobachtet. Bis auf eine Ausnahme, Dichlordifluormethan in der Themse, wurde für die beiden Chlorfluor-Verbindungen keinerlei Abhängigkeit vom Salzgehalt nachgewiesen.

4.5.2 Identifizierung gemeinsamer Quellen

Zur Identifizierung gemeinsamer Quellen der nachgewiesenen LHKW wurden die Konzentrationen in einem Diagramm gegeneinander aufgetragen. Die ermittelten Korrelationskoeffizienten stellen hierbei nur einen Hinweis auf eine mögliche gemeinsame Quelle dar. Es wurden nur Verbindungen mit ähnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften korreliert. Wenn diese Substanzen aus der gleichen Quelle stammen (z.B. Flusswasser, Algenblüten), ist eine hohe Korrelation zu erwarten (KRYSELL and NIGHTINGALE, 1994). Aufgrund eines Problems mit der Korrelationsmatrix (Extraktionsproblem) was es nicht sinnvoll eine Faktorenanalyse für diesen Datensatz zu erstellen. Die Überprüfung wurde mit dem Bartlett-Test durchgeführt.

In Tabelle 11 sind die ermittelten Korrelationskoeffizienten aufgelistet. Die hervorgehobenen Werte verweisen auf eine gute bis sehr gute Korrelation.

Tab. 11 Korrelationskoeffizienten ausgewählter LHKW.

LHKW	Schelde Mai. 98	Schelde Okt. 98	Themse Feb. 99	Loire Sep. 98
Tribrommethan vs. Dibrommethan	0,49	0,92	0,78	0,55
Tribrommethan vs. Bromdichlormethan	0,08	0,34	0,50	0,01
Tribrommethan vs. Dibromchlormethan	0,66	0,91	0,62	0,02
Tribrommethan vs. Bromchlormethan	0,01	0,05	0,53	0,07
Tribrommethan vs. Brommethan	0,25	0,29	0,23	0,35
Tribrommethan vs. Trichlormethan	0,10	0,38	0,53	0,22
Dibrommethan vs. Brommethan	0,10	0,12	0,16	0,08
Dibrommethan vs. Bromdichlormethan	0,68	0,41	0,52	0,37
Dibrommethan vs. Dibromchlormethan	0,30	0,89	0,72	0,43
Chlormethan vs. Brommethan	0,15	0,79	0,87	0,91
Bromdichlormethan vs. Dibromchlormethan	0,03	0,56	0,85	0,84
Trichlormethan vs. Chlormethan	0,25	0,18	0,59	0,70
Trichlormethan vs. Bromdichlormethan	0,15	0,88	0,80	0,47
Trichlormethan vs. Dibromchlormethan	0,46	0,55	0,95	0,29
Trichlorethen vs. Tetrachlorethen	0,94	0,89	0,87	0,94
Trichlorethen vs. 1,2-Dichlorethan	0,92	0,87	0,22	0,34
Trichlorethen vs. 1,1,1-Trichlorethan	0,74	0,98	0,98	0,01
Tetrachlorethen vs. 1,2-Dichlorethan	0,97	0,85	0,44	0,50
Tetrachlorethen vs. 1,1,1-Trichlorethan	0,89	0,89	0,79	0,01
1,1,1-Trichlorethan vs. 1,2-Dichlorethan	0,86	0,83	0,51	0,25

Die Ergebnisse aus Tabelle 11 deuten auf gemeinsame Quellen für Trichlorethen und Tetrachlorethen in allen untersuchten Ästuaren mit Ausnahme des Rheins hin. Für beide Schelde-Fahrten wurden gemeinsame Quellen für 1,2-Dichlorethan und 1,1,1-Trichlorethan identifiziert, die vermutlich den gleichen Einleiter aufweisen wie Trichlorethen und Tetrachlorethen. Die Korrelationskoeffizienten für Chlormethan und Brommethan in der Themse (0,87) und Loire (0,91) bestätigen die bereits vermuteten gemeinsamen, sehr wahrscheinlich natürlichen Quellen. Aufgrund der hohen Korrelation zwischen Tribrommethan und Dibromchlormethan während der beiden Schelde-Fahrten ist von einer gemeinsamen Quelle, vermutlich Wasserchlorung, auszugehen. In ähnlicher Weise lassen die Korrelationskoeffizienten zwischen Trichlormethan, Dibromchlormethan und Bromdichlormethan in der Themse ebenfalls auf die Chlorung von Wasser als Quelle schließen. Die mangelnde Korrelation aller Trihalomethane zueinander könnte ihren Ursprung in der Zusammensetzung des organischen Materials und der anorganischen Inhaltsstoffe im Wasser haben. Bei einem Hintergrundwert von $< 50 \mu\text{g L}^{-1}$ für Brom ist Trichlormethan die bestimmende Verbindung, bei höheren Werten entsteht bevorzugt Tribrommethan. Generell gilt, dass eine Kombination von anthropogenen und natürlichen Quellen die Korrelation der verschiedenen LHKW zueinander verringert (KRYSELL and NIGHTINGALE, 1994).

4.5.3 Identifizierung von natürlichen Quellen und Adsorptionsprozessen

Das Auftragen der LHKW-Konzentrationen gegen die Werte für SPM oder partikulären organischen Kohlenstoff (POC= Particulate Organic Carbon) kann Hinweise auf mögliche Adsorptionsprozesse in den Ästuaren geben. Die Ergebnisse aus den Vergleichen (siehe Abb. 15) der LHKW-Konzentrationen mit den gewählten Kohlenstoffdaten zeigen keine offensichtlichen Korrelationen. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass der Prozess der Adsorption an organisches Material als ein zu vernachlässigender Vorgang anzusehen ist. Zu dem selben Ergebnis kamen bereits DRYSEN *et al.* (1990) bei Untersuchungen im Elbeästuar, sowie DEWULF *et al.* (1996) und ROOSE *et al.* (2001), die im Sediment des Scheldeästuars keine Anreicherung von LHKW im Vergleich zur Wasserphase fanden. Der Grund für die mangelnde Adsorption liegt in dem lipophilen Charakter der LHKW, der sich auch im Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ausdrückt (DEWULF and VAN LANGENHOVE, 1997). Gleichwohl wird in allen Untersuchungen auf die Möglichkeit der Adsorption von LHKW an partikuläres Material oder Sediment hingewiesen. Demzufolge

muss ungefiltertes Wasser analysiert werden, um den Gesamtgehalt der LHKW in der Wasserphase zu ermitteln.

Hohe Korrelationskoeffizienten zwischen den LHKW-Konzentrationen und Chlorophyll a können ein deutlicher Hinweis auf eine biologische Quelle sein. Die ermittelten Korrelationen in allen untersuchten Ästuaren ergaben jedoch nur eine geringe Übereinstimmung. Der wahrscheinlichste Grund für dieses negative Ergebnis könnten die hoch konzentrierten anthropogenen Einträgen sein, die die natürlichen überdecken. Zudem ist die Konzentration und die Art der bei natürlichen Prozessen z.B. durch Algen entstehenden LHKW abhängig von zahlreichen Begleitparametern wie der Sonneneinstrahlung, der Salinität und der Gattung. Folglich emittieren die verschiedenen Algen auch ein unterschiedliches LHKW-Spektrum (MANLEY *et al.*, 1992; EKDAHL *et al.*, 1998). Somit schließt eine fehlende Korrelation der LHKW-Daten mit Chlorophyll a natürliche Quellen in den untersuchten Ästuaren nicht aus, verringert aber ihre Wahrscheinlichkeit deutlich.

In Abbildung 15 sind zwei Beispiele für die Vergleiche zwischen den LHKW-Konzentrationen mit SPM und Chlorophyll a dargestellt.

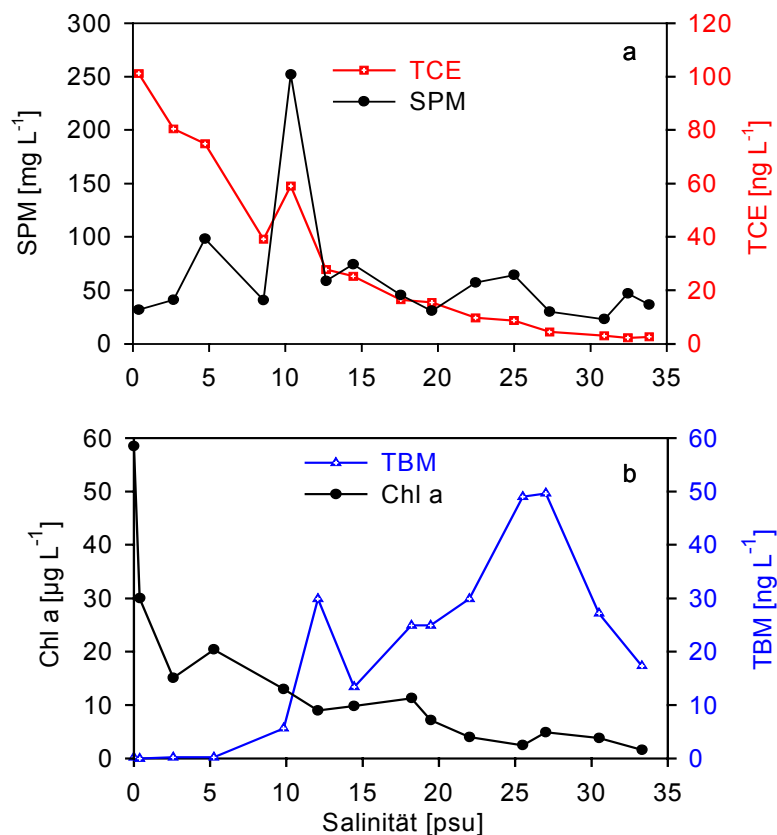


Abb. 15 Konzentrationen ausgewählter LHKW und verschiedener Begleitparameter vs. Salinität
a) Trichlorethen (TCE) und suspendiertes partikuläres Material (SPM) in der Themse, Februar 1999.
b) Tribrommethan (TBM) und Chlorophyll a (Chl a) in der Loire, September 1998.

4.5.4 Saisonaler Vergleich der LHKW-Konzentrationen in der Schelde

Anhand der ermittelten Werte der beiden Schelde-Fahrten im Mai und Oktober 1998 sollen saisonale Unterschiede der Konzentrationen und des Verhaltens der identifizierten LHKW ermittelt werden. Während der Probennahmen waren Tetrachlorethen, Trichlorethen, Trichlormethan sowie Tribrommethan und Dibrommethan die quantitativ dominierenden Verbindungen. Die Ergebnisse der beiden Fahrten zeigten ein ähnliches Verhalten der Zielverbindungen bezüglich der Abhängigkeit von der Salinität und der Korrelation mit den Begleitparametern. Demzufolge sind die Verdünnung mit Salzwasser und die Diffusion von der Wasser- in die Gasphase die ausschlaggebenden Prozesse in der Schelde.

Bisherige Untersuchungen hinsichtlich der Produktion natürlich gebildeter LHKW haben gezeigt, dass die Emissionsraten sowohl jahrezeitliche als auch tageszeitliche Variationen aufweisen. Grundsätzlich wurden erhöhte LHKW-Emissionen (z.B. aus Algen) in den Sommermonaten wie auch in der Mittags- und Abendzeit nachgewiesen (FOGELQVIST and KRYSELL, 1991; EKDAHL *et al.*, 1998). Ein entscheidendes Kriterium für die LHKW-Konzentrationen im Ästuar ist die Wassertemperatur, die im Mai generell um 2°C höher lag als im Oktober. Dementsprechend müssten im Mai geringere Konzentrationen der LHKW zu beobachten sein, da aufgrund der höheren Temperatur des Wassers der Austausch von der Wasser- in die Gasphase gegenüber dem im Oktober bevorzugt sein müsste. Auf der anderen Seite ist ein Anstieg der Emissionen für die natürlich produzierten LHKW im Mai zu erwarten, da die erhöhte Sonneneinstrahlung die Produktion unterstützt und in dieser Jahreszeit vermehrt Algenblüten auftreten.

Trotz der Konzentrationsunterschiede zwischen den beiden Jahreszeiten konnte kein genereller Trend bezüglich des Verhaltens der LHKW in den unterschiedlichen Jahreszeiten ermittelt werden. Um eine genauere Aussage über das saisonale Verhalten der LHKW treffen zu können, müssten weitere Messungen in den verschiedenen Jahreszeiten vorgenommen werden.

Bemerkenswert sind die Werte für Dibrommethan (siehe Abb. 11), die in beiden Jahreszeiten sowohl gleiche Konzentrationen als auch Konzentrationsverläufe entlang des Salinitätsgradienten aufwiesen. Vermutlich ist ein anthropogener Eintrag für die ermittelten Konzentrationen verantwortlich, da keine Korrelation mit entsprechenden Begleitparametern beobachtet wurde und keine natürliche Quelle in diesem Salinitätsbereich bekannt ist.

Der Vergleich der Konzentrationen für die Verbindungen Tribrommethan und Dibromchlormethan zeigt ein deckungsgleiches Verhalten mit einer hohen Korrelation entlang des Ästuars (siehe Abb. 16 und Tabelle 8). Hierbei weist Dibromchlormethan jeweils

nur 10-15% des Wertes von Tribrommethan auf. Die wahrscheinlichste Quelle für diese beiden Verbindungen ist die Rückführung von gechlortem Kühlwasser einer Industrieanlage in der Nähe der Probennahmestellen. Der Grund dafür, dass Trichlormethan und Bromdichlormethan kein ähnliches Verhalten zeigen, liegt vermutlich in den Randbedingungen (Salinität, Anteil des organischen Materials im Wasser usw.), die die Art und Konzentration der Trihalomethan-Bildung bestimmen (GALAPATE *et al.*, 1999).

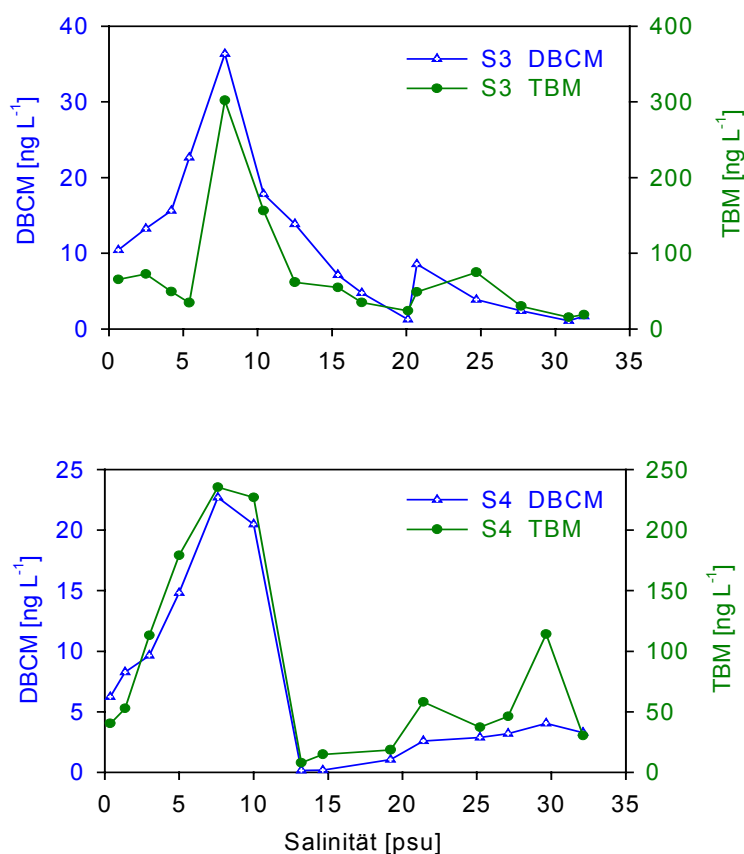


Abb. 16 Konzentrationen ausgewählter LHKW vs. Salinität

a) Dibromchlormethan (DBCM) und Tribrommethan (TBM) in der Schelde, Mai 1998

b) Dibromchlormethan (DBCM) und Tribrommethan (TBM) in der Schelde, Oktober 1998.

Zur Untersuchung der Konzentration an LHKW in der Nähe einer chemischen Anlage wurden in beiden Fahrten Proben vor einer Produktionsstätte von DOW-Chemical genommen und analysiert. Hierbei zeigte keine der Proben einen Anstieg der Konzentrationen für eine der Zielverbindungen. Dies schließt jedoch nicht die Einleitung von Schadstoffen oder die Rückführung von gechlortem Wasser aus, sondern bestätigt die Schwierigkeit eines definitiven Nachweises eines Punkteintrages. Die Probleme des Nachweises liegen darin, Zeitpunkt, Ort und Tiefe der Einleitung von Schadstoffen nachzuvollziehen. Zudem ist ein Ästuar ein sehr dynamisches System und die genaue Ermittlung der Einleitung wird zusätzlich durch sogenannte „bewegliche Quellen“ (z.B. Schiffsverkehr) erschwert.

Die bereits im vorigen Kapitel erwähnte gute Korrelation zwischen Trichlorethen, Tetrachlorethen, 1,2-Dichlorethan und 1,1,1-Trichlorethan während beider Probennahmen unterstützt die Annahme, dass die LHKW-Konzentration in der Schelde unabhängig von der Jahreszeit durch anthropogene Einträge bestimmt wird.

In Tabelle 12 sind die ermittelten Konzentrationen ausgewählter LHKW in der Schelde während der letzten Jahre aufgelistet. Die in der ersten Spalte aufgeführten Konzentrationen von MIERMANS *et al.* (2000) wurden im oberen Verlauf der Schelde (Süßwasser Bereich) genommen, während die Daten in den Spalten 2 und 3 (DEWULF and VAN LANGENHOVE, 1997; DEWULF *et al.*, 1998) aus Untersuchungen im äußeren Ästuar (polyhaliner Bereich) stammen. Die Daten von VAN ZOEST and VAN ECK (1991) zeigen den Rahmen der LHKW-Konzentrationen über den gesamten Bereich des Ästuars.

Tab. 12 Nachgewiesene Konzentrationen (in ng L⁻¹) ausgewählter LHKW im Scheldeästuar.

LHKW	IfBM 1998					
	1992-1997 ^{a)}	1995 ^{b)}	1993 ^{c)}	Mai	Okt.	1987-1989 ^{d)}
Trichlormethan	6800	73	43	6-356	5-96	< 10-1650
1,2-Dichlorethan	900	21	48	0,1-145	0,5-91	
1,1,1-Trichlorethan	600	15	102			< 10-5910
Trichlorethen	800	17	55	0,1-79	1-169	< 10-1570
Tetrachlorethen	2300	20	53	0,1-93	0,4-91	< 10-3520
Dibrommethan	200			8-138	7-127	
Tribrommethan	300			19-302	8-235	
Dibromchlormethan	>100			0,2-55	0,2-6	
Bromdichlormethan	>100			1,1-36	0,2-23	

IfBM= Institut für Biogeochemie und Meereschemie, Universität Hamburg

^{a)} MIERMANS *et al.*, 2000; ^{b)} DEWULF *et al.*, 1998; ^{c)} DEWULF and VAN LANGENHOVE, 1997; ^{d)} VAN ZOEST and VAN ECK, 1991

Ein Vergleich der Werte in Tabelle 12 verdeutlicht, dass die LHKW-Konzentrationen im Unterlauf der Schelde wesentlich höher sind als im Ästuar. Dementsprechend sind die Quellen für die LHKW-Konzentrationen eher in diesem Bereich als im Ästuar zu finden. Außerdem ist zu erkennen, dass die Belastung der Schelde mit LHKW in den letzten Jahren erheblich zurückgegangen ist. Dieser Trend wird auch durch den Bericht des niederländischen Umweltministeriums bestätigt, in dem die Verbesserung der allgemeinen Gütedaten der Schelde betont wird, die vermutlich aus den neuen, strengeren Grenzwerten und Regularien für der Einleitung von Abwässern resultieren.

Die Daten zeigen, dass aufgrund der hohen anthropogenen Einträge im Unterlauf der Schelde mögliche natürliche Quellen im Ästuar überdeckt werden. Infolge der neuen Richt-

linien sollte in den nächsten Jahren eine exaktere Aufklärung der natürlichen Quellen für LHKW in Ästuaren möglich sein.

4.6 Zusammenfassung

Wesentliche Ergebnisse der BIOGEST-Untersuchung

- Innerhalb der Arbeiten im Rahmen des BIOGEST-Projektes konnten 55 LHKW nachgewiesen werden. Die LHKW-Konzentrationen lagen generell zwischen $0,5 \text{ ng L}^{-1}$ und 200 ng L^{-1} . In vier Proben wurde eine Überschreitung der geltenden LHKW-Grenzwerte beobachtet.
- In allen untersuchten Ästuaren dominierten die vermutlich aus anthropogener Herkunft stammenden LHKW über die natürlich produzierten. Quantitativ bestimmende Verbindungen waren hierbei Trichlorethen, Tetrachlorethen, Trichlormethan, 1,2-Dichlorethan und Tribrommethan.
- Die meisten LHKW wiesen eine Abnahme der Konzentrationen entlang des Ästuars auf. Lediglich in der Themse und der Loire wurden für Brom- und Chlormethan ein Anstieg der Konzentrationen in Richtung der offenen See registriert.
- Als bestimmende Prozesse in den untersuchten Ästuaren konnten die Evaporation aus der Wasser- in die Gasphase sowie die Vermischung von Süß- und Salzwasser nachgewiesen werden. Hingegen stellt die Adsorption von LHKW an partikuläres Material und Sediment einen zu vernachlässigenden Prozess dar.
- Gemeinsame Quellen konnten für die Trihalomethane in der Schelde nachgewiesen werden. Zudem zeigten Trichlorethen und Tetrachlorethen in allen Ästuaren einen übereinstimmenden Konzentrationsverlauf auf. Für Brom- und Chlormethan wurden in der Loire und der Themse eine vermutlich natürliche Quelle im äußeren Ästuar nachgewiesen.
- Ein Vergleich der LHKW-Konzentrationen in der Schelde zeigt, dass das Ästuar eine geringere LHKW-Belastung aufweist als der obere Flussverlauf.

5. Ergebnisse und Diskussion Teil 2: Elbe

5.1 Untersuchungsgebiet und Probennahmestrategie

Die Elbe ist mit einer Länge von 1091 km einer der größten Flüsse Mitteleuropas in dessen Einzugsgebiet 24,7 Millionen Menschen leben. Sie durchfließt den nördlichen Teil der Tschechischen Republik und Deutschlands und mündet in die Deutsche Bucht. Das Ästuar zeichnet sich durch eine gute Durchmischung und eine lange Verweildauer des Wassers aus. Bis zu dem Zusammenbruch der osteuropäischen Industrie Anfang der 90er Jahre gehörte die Elbe zu den am stärksten kontaminierten Flüssen Europas. Der gesamte Fluss und besonders das Ästuar sind ständigen Belastungen durch die Schifffahrt oder andere anthropogene Einflüsse wie der Vertiefung der Fahrrinne ausgesetzt. Die Schwebstoffe haben für den Stofftransport und als Quellen bzw. Senken für zahlreiche Substanzen große Bedeutung. Der Hamburger Hafen wirkt für Schwebstoffe als Sedimentationsgebiet und muss daher ständig frei gehalten werden. Derzeit werden im Jahresmittel aus dem Hafenbecken ca. 2 Millionen m³ Sediment gebaggert (MIDDELBURG *et al.*, 2001). In Tabelle 13 sind einige der wichtigsten Merkmale der Elbe aufgeführt.

Tab. 13 Wesentliche Merkmale der Elbe (MIDDELBURG *et al.*, 2001).

Ästuar	Fläche [km ²]	Einzugs- gebiet [10 ³ km ²]	Verweil- dauer ^{a)} [Tage]	Tiden Hub [m]	Abfluß [km ³ a ⁻¹]
Elbe	327	146	15-30	2-4	213,7

^{a)} Verweildauer: Fließzeit einer spezifischen Wassermasse von der Quelle bis zur Mündung

Hauptziel des Projektes BIOGEST war die Identifizierung und Quantifizierung von Biogasen und anderen Begleitparametern in verschiedenen europäischen Ästuaren. Infolge des kurzen Zeitraumes der Fahrten handelte es sich bei den Probennahmen in BIOGEST nur um Momentaufnahmen in den jeweiligen Ästuaren. Einschränkungen liegen in der gewählten Probennahmestrategie, bei der die Proben entlang des Salinitätsgradienten und an nicht festgelegten Stromkilometern sowie in einheitlichen Probentiefen genommen wurden.

Für die Beprobung der Elbe wurde eine andere Probennahmestrategie gewählt. Ziel der Untersuchung in der Elbe war neben der Identifizierung des LHKW-Haushalts die Bestimmung der Abhängigkeit der Zielverbindungen vom Abfluss und von den saisonalen Schwankungen entlang des Ästuars. Die Probennahme in der Elbe erfolgte in Zusammen-

arbeit mit der ARGE sowie den Umweltbehörden der Länder Hamburg und Schleswig-Holstein (Itzehoe). Am 1. Juli 1977 wurde die ARGE von den drei Ländern Hamburg, Niedersachsen und Schleswig-Holstein installiert. Hauptanliegen der ARGE ist die enge Zusammenarbeit der Länder bezüglich wasserwirtschaftlicher Aufgaben, insbesondere in Fragen des Gewässerschutzes und der -ökologie. Neben den LHKW wird die Elbe von der ARGE auf folgende Parameter untersucht: Nährstoffe, Schwermetalle und Arsen, allgemeine Gütemessgrößen (pH-Wert, Sauerstoff usw.), Anionen und Kationen, organische Komplexbildner, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, Nitro- und Chlornitroaromaten, organischen und anorganischen Kohlenstoff und biologische Kenngrößen. Auf der Internetseite <http://www.arge-elbe.de> sind weitere Informationen über das Programm der ARGE zu finden.

Die Probennahmen in der Elbe für diese Untersuchung erstreckten sich über den Zeitraum von einem Jahr (April 1999 bis April 2000). Von April 1999 bis September 1999 wurden die Proben alle 2 Wochen und anschließend monatlich entnommen (insgesamt 17 Probennahmen). Im Gegensatz zur Beprobung in BIOGEST erfolgte die Entnahme der Wasserproben immer an festgelegten Stromkilometern, und zwar grundsätzlich aus 1m Wassertiefe und 1h vor Tide-Niedrigwasser sowohl an beiden Ufern als auch in der Strommitte. Anstelle eines Niskin-Wasserschöpfers wurden die Wasserproben mit Hilfe einer Eigenkonstruktion der Behörden in 2L Braunglasflaschen genommen, die bis zur Analyse im Dunkeln und gekühlt aufbewahrt wurden.

Aus den 26 Probennahmestellen der Elbe, die von der ARGE von der Quelle bis zur Nordsee betreut werden, konnten fünf Stationen für diese Arbeit ausgewählt werden. Sie sollten eine repräsentative Übersicht des Ästuars der Elbe liefern. Ein weiteres Kriterium bei der Auswahl war, dass die Stationen in regelmäßigen Abständen zueinander liegen sollten. Darüber hinaus wiesen diese Lokalitäten zusätzliche Besonderheiten wie seitliche Einflüsse, Industrieansiedelung und Landwirtschaft entlang des Ästuars auf. Es wurden folgende Probennahmestellen ausgewählt (siehe Abb. 17): Zollenspieker (km 599), Seemannshöft (km 629), Grauerort (km 661), Brunsbüttel (km 693) und Cuxhaven (km 725). Die Wassertiefe bei Zollenspieker beträgt 1,5 m, während an den anderen Probennahmestellen die Mindesttiefe bei 15,3 m liegt. Die Ergebnisse der Probennahmen an den Stellen Zollenspieker und Seemannshöft ermöglichen die Ermittlung des Einflusses der Stadt Hamburg und ihres Hafens auf den LHKW-Haushalt in der Elbe.

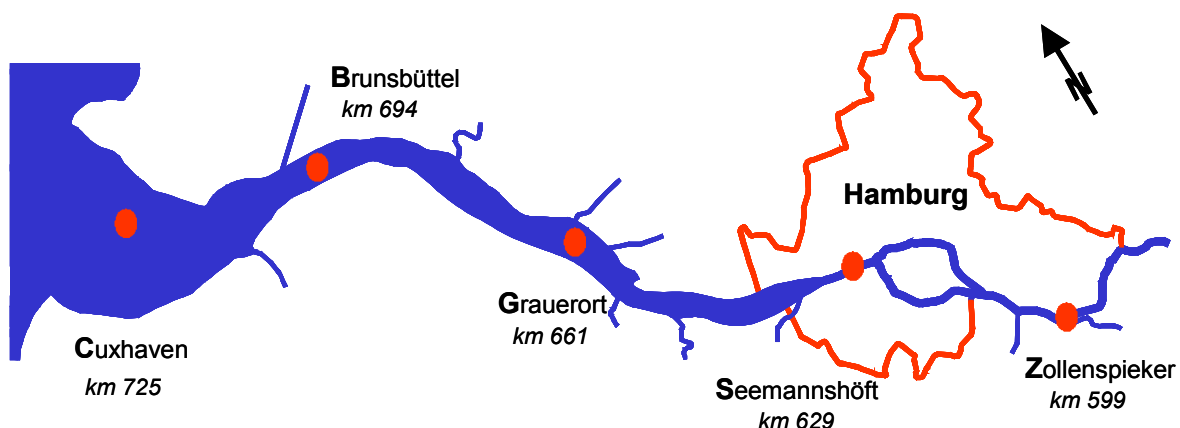


Abb. 17 Darstellung der Probennahmestellen entlang des Ästuars der Elbe

5.2 Ergebnisse der Probennahme in der Elbe (April 1999 bis April 2000)

In Tabelle 14 sind die Konzentrationen der 23 Zielverbindungen im Ästuar der Elbe an den fünf Probennahmestellen Zollenspieker (km 599), Seemannshöft (km 629), Grauerort (km 661), Brunsbüttel (km 694) und Cuxhaven (km 725) aufgeführt. Insgesamt wurden anhand von 168 Proben Gehalt und Zusammensetzung des LHKW-Inventars untersucht. Für die folgende Diskussion der Daten wurden sie in Gruppen gemäß ihrer chemischen Struktur eingeteilt. Die 13 hervorgehobenen Verbindungen werden im Detail diskutiert. Angegeben sind für die fünf Stationen und das gesamte Ästuar die maximalen und die minimalen Konzentrationen sowie die Mittelwerte. Der Mittelwert ist nur aufgeführt, wenn mindestens zwei Drittel der Proben Konzentrationen oberhalb der Nachweisgrenze aufwiesen. Insgesamt wurden 17 Probennahmen durchgeführt. Die Konzentrationen der weiteren im Elbeästuar identifizierten und quantifizierten LHKW sind im Anhang aufgeführt (Tabellen A1 und A3).

Tab. 14 Konzentrationen (in ng L⁻¹) in der Elbe im Zeitraum von April 1999 bis April 2000.

LHKW	Elbe		Zollenspieker (km 599)			Seemannshöft (km 629)		
	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum	Mittelwert	Minimum	Maximum	Mittelwert
Chlormethan	0,5	67,8	4,2	14,3	8,6	1,6	13,7	6,3
Dichlormethan	0,4	234,0	1,8	234,0	33,1	0,9	136,7	26,2
Trichlormethan	3,4	243,0	5,1	25,6	15,2	5,1	24,4	12,8
Tetrachlormethan	0,3	10,4	0,6	9,5	2,6	0,5	10,1	2,3
Chlorethan	n.n.	2,3	n.n.	2,1	0,7	n.n.	2,3	0,9
1,1-Dichlorethan	n.n.	1,6	n.n.	0,8	0,5	0,1	1,6	0,8
1,2-Dichlorethan	2,2	100,7	3,0	32,6	16,8	5,8	53,3	20,0
1,1,1-Trichlorethan	n.n.	4,5	0,4	2,3	1,3	0,1	2,0	1,1
1,1,2-Trichlorethan	n.n.	2,6	n.n.	2,3	0,8	n.n.	2,6	0,5
Chlorethen	0,1	8,5	1,4	5,5	3,0	0,3	8,5	3,0
1,1-Dichlorethen	n.n.	1,0	0,1	0,5	0,4	n.n.	0,5	0,2
<i>trans</i> -1,2-Dichlorethen	n.n.	4,9	1,0	4,0	2,5	0,2	3,0	1,5
<i>cis</i> -1,2-Dichlorethen	0,1	20,6	4,1	18,7	9,9	4,4	13,8	8,4
Trichlorethen	n.n.	163,1	3,6	34,7	14,4	1,5	30,7	11,2
Tetrachlorethen	n.n.	115,2	10,7	49,7	20,6	1,9	38,6	17,2
Brommethan	0,2	6,9	0,3	0,8	0,5	0,2	1,6	0,5
Dibrommethan	n.n.	14,8	0,0	1,4	0,5	n.n.	1,2	0,4
Tribrommethan	0,4	45,0	0,4	6,9	2,3	0,7	4,1	1,9
Bromchlormethan	n.n.	24,0	n.n.	14,9	2,8	n.n.	15,1	1,7
Bromdichlormethan	n.n.	62,5	n.n.	12,0	2,7	n.n.	62,5	6,6
Dibromchlormethan	n.n.	35,0	n.n.	1,2	0,4	n.n.	1,2	0,2
Dichlordifluormethan	1,3	16,0	1,3	16,0	4,1	1,8	9,4	3,4
Trichlorfluormethan	0,2	35,6	0,7	1,7	1,1	0,4	4,3	1,7

n.n. = unterhalb der Nachweisgrenze

Tab. 14 (Fortsetzung) Konzentrationen (in ng L⁻¹) in der Elbe im Zeitraum von April 1999 bis April 2000.

LHKW	Grauerort (km 661)			Brunsbüttel (km 694)			Cuxhaven (km 725)		
	Minimum	Maximum	Mittelwert	Minimum	Maximum	Mittelwert	Minimum	Maximum	Mittelwert
Chlormethan	0,5	24,6	8,1	1,9	26,3	11,3	14,5	67,8	39,3
Dichlormethan	1,4	73,8	25,2	0,5	59,6	15,9	0,4	98,1	18,5
Trichlormethan	20,4	243,0	102,9	11,2	59,7	25,9	3,4	19,7	7,6
Tetrachlormethan	1,4	10,4	3,5	0,5	4,8	1,5	0,3	1,6	0,9
Chlorethan	n.n.	1,4	0,6	n.n.	0,8	0,3	n.n.	0,9	0,4
1,1-Dichlorethan	n.n.	1,6	0,7	n.n.	0,6	0,2	n.n.	0,2	0,1
1,2-Dichlorethan	8,5	57,3	28,0	2,8	44,3	14,5	2,2	100,7	17,3
1,1,1-Trichlorethan	0,6	4,5	1,7	0,1	2,4	1,2	n.n.	1,9	1,0
1,1,2-Trichlorethan	n.n.	1,0	0,2	n.n.	0,9	0,1	n.n.	0,8	0,3
Chlorethen	0,4	3,2	1,8	0,1	2,0	0,9	0,2	0,9	0,5
1,1-Dichlorethen	n.n.	1,0	0,5	n.n.	0,4	0,2	n.n.	0,2	0,1
<i>trans</i> -1,2-Dichlorethen	0,1	4,9	1,7	n.n.	1,1	0,4	n.n.	0,4	0,1
<i>cis</i> -1,2-Dichlorethen	4,8	20,6	11,1	0,5	7,2	2,7	0,1	1,6	0,4
Trichlorethen	0,7	95,6	14,4	n.n.	163,1	13,5	n.n.	5,8	1,5
Tetrachlorethen	12,8	115,2	40,5	2,4	38,9	8,2	n.n.	9,3	1,6
Brommethan	0,2	1,6	0,5	0,2	2,4	1,0	0,8	6,9	3,2
Dibrommethan	n.n.	5,9	1,8	n.n.	11,4	2,4	n.n.	14,8	3,2
Tribrommethan	4,1	38,4	15,5	1,0	20,0	7,1	1,0	45,0	8,9
Bromchlormethan	n.n.	24,0	4,4	n.n.	17,7	2,1	n.n.	13,8	2,3
Bromdichlormethan	n.n.	26,4	11,7	n.n.	15,6	4,4	n.n.	10,3	1,8
Dibromchlormethan	4,8	35,0	15,9	n.n.	10,9	3,4	n.n.	3,3	0,5
Dichlordifluormethan	1,5	6,7	3,1	1,8	12,7	3,2	1,7	4,6	2,8
Trichlorfluormethan	0,5	11,7	2,4	0,2	3,5	1,4	1,0	35,6	5,1

n.n. = unterhalb der Nachweisgrenze

5.3 Konzentrationsvergleich

Wie in den anderen bereits besprochenen Ästuaren sind Trichlormethan, Tetrachlorethen, Trichlorethen, 1,2-Dichlorethan und Tribrommethan die quantitativ dominierenden Verbindungen. Ebenfalls in hohen Konzentrationen konnte Dichlormethan nachgewiesen werden. Die höchsten Konzentrationen für eine Einzelverbindung (Trichlormethan) als auch für die Summe aller identifizierten und quantifizierten LHKW ließen sich bei der Station Grauerort am 24.11.1999 mit 243 ng L^{-1} bzw. $441,8 \text{ ng L}^{-1}$ messen. Keine der analysierten Proben überschritt die geltenden Grenzwerte für die Schutzgüter Trinkwasserversorgung, Wasser-Ökologie sowie Berufs- und Sportfischerei (siehe Tab. 9).

Der Vergleich der ermittelten Ergebnissen mit den in einem größeren Zeitabstand genommen Proben der ARGE zeigt eine gute bis sehr gute Übereinstimmung (ARGE, 2000a und persönliche Mitteilung Bergemann). Allerdings wies die in dieser Arbeit verwendete Purge-and-Trap-Methode eine niedrigere Nachweisgrenze als die von den unterschiedlichen Behörden eingesetzten Methoden (nach DIN 38407-F4) auf, wodurch eine genauere Betrachtung des Verhaltens der LHKW im Elbeästuar möglich wurde.

Tab. 15 Jahresfrachten der Elbe mit vergleichbarem Abfluss an der Messstation Schnackenburg (km 474,5).

		1985	1986	1989	1992	1993	1996	1997	1998	1999
Chlorid	Gg a ⁻¹ Cl ⁻	3700	4400	3500	2400	2400	2600	2600	2500	2600
Nitrat	Gg a ⁻¹ N	54	97	75	88	81	100	92	89	98
o-Phosphat	Gg a ⁻¹ P	3,4	3,5	2,2	1,6	<1,5	1,8	0,97	0,95	0,82
Quecksilber	Mg a ⁻¹	28	23	12	4,2	1,9	1,7	1,4	1,6	1,4
Cadmium	Mg a ⁻¹	13	13	6,4	5,3	5	5,6	5,6	5,1	6,5
Blei	Mg a ⁻¹	110	120	110	76	75	100	100	73	57
Trichlormethan	Mg a⁻¹	14	24	13	2	0,86	1,1	1,6	3,6	2,1
Trichlorethen	Mg a⁻¹	40	31	7,3	1,9	1,1	1,2	0,87	0,26	0,32
Tetrachlorethen	Mg a⁻¹	13	22	8,3	1,6	0,79	1,9	0,9	0,26	0,54
Lindan	Mg a ⁻¹	0,57	0,67	0,49	0,32	0,44	0,38	0,42	0,66	0,25
Hexachlorbenzol	Mg a ⁻¹	0,11	0,13	0,15	0,05	0,09	0,12	0,18	0,23	<0,10

(Mg= 10⁶g)

In Tabelle 15 sind die Jahresfrachten wichtiger hydrologischer Kerngrößen der letzten 15 Jahre an der Messstation Schnackenburg (km 474,5; erfasst 83% des Elbeeinzugsgebiet) aufgelistet. Die Betrachtung der Daten zeigt, dass die Belastung der Elbe in den letzten Jahren erheblich abgenommen hat. Dies wird auf die geänderten Richtlinien bei der Einleitung von Schadstoffen und auf die Sanierungserfolge in den neuen Bundesländern zurück-

geführt (ARGE, 2000a). Ein weiterer Indikator für die anthropogene Belastung von Ästuaren ist der pCO_2 -Wert. Während Untersuchungen in den frühen 80er Jahre durchschnittliche pCO_2 -Werte von 4000 bis 6000 μatm zeigten (KEMPE, 1982a; b), weisen neuere Untersuchungen nur noch Werte von 650 bis 1100 μatm im Ästuar der Elbe auf (BRASSE *et al.*, 2001). Mit Hilfe einer Korrelationsanalyse verschiedener Wasserqualitäts-Variablen über einen Zeitraum von 1984 bis 1996, zeigten LEHMANN und RODE (2001) ebenfalls die deutliche Abnahme der Schadstoffbelastung der Elbe seit der Wiedervereinigung Deutschlands.

5.4 LHKW-Konzentrationen entlang des Elbeästuars

Im Gegensatz zu der Diskussion der BIOGEST-Daten wurde zur Bestimmung möglicher Quellen und der Mischung der verschiedenen Wassermassen nicht die Salinität als Grundlage gewählt. Die Konzentrationen wurden an den ausgewählten Probennahmestellen (jeweiliger Abstand ca. 30 km) entlang des Elbeästuars aufgetragen, wobei der steigende Salinitätsgradient von Zollenspieker nach Cuxhaven verläuft. Die im Kapitel 4 gewählte Definition der verschiedenen Typen wird auch hier angewendet, wobei einschränkend anzumerken ist, dass im Vergleich zu der BIOGEST-Diskussion (15 Stationen) nur fünf Probennahmeorte vorliegen. Das Verhalten der LHKW entlang des Elbeästuars über den Zeitraum der Probennahme wird an vier Beispielen diskutiert. Die einzelnen Probennahmeorte sind wie folgt abgekürzt: Z= Zollenspieker, S= Seemannshöft, G= Grauerort, B= Brunsbüttel und C= Cuxhaven. Die 17 Probennahmen wurden hierzu gemäß der vier Jahreszeiten eingeteilt (a-d). Die Zahlen in den Abbildungen entsprechen hierbei der Reihenfolge der Probennahmen):

- | | |
|------------------------------------|--|
| a) 01 - 05 April - Juni 1999 | 27.04.99/12.05.99/26.05.99/10.06.99/24.06.99 |
| b) 06 - 10 Juli - September 1999 | 19.07.99/02.08.99/16.08.99/13.09.99/27.09.99 |
| c) 11 - 13 Oktober - Dezember 1999 | 25.10.00/23.11.99/21.12.99 |
| d) 14 - 17 Januar - April 2000 | 19.01.00/16.02.00/13.03.00/10.04.00 |

Beispiel Trichlorethen (Abb. 18)

Trichlorethen zeigt generell ein Absinken der Konzentrationen in Richtung der Deutschen Bucht, das auf eine Quelle im oligohalinen Bereich des Ästuars schließen lässt (Typ 1a). Dieser Konzentrationsverlauf von Trichlorethen wurde ebenfalls bei allen in BIOGEST untersuchten Ästuaren, bis auf den Rhein, beobachtet. Für die Elbe wurden zwei Abweichungen von diesem Verhalten beobachtet. Die Probennahmen im Februar und März

2000 (siehe Abb. 18, d) wiesen die höchsten Konzentrationen an den Stationen Grauerort (Probennahme 15) und Brunsbüttel (Probennahme 16) auf.

Gründe für dieses abweichende Verhalten könnten die gestiegenen Abflusswerte in diesen Monaten sein. Die Abflusswerte sind im Vergleich zum Januar von $449 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ auf 1300 bzw. $1290 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ gestiegen. Hierdurch könnte es zu Überschwemmungen im Ufergebiet und anschließenden Einträgen aus der Landwirtschaft oder Sielanlagen gekommen sein. Eine weitere Möglichkeit wären einmalige, punktuelle Einleitungen (z.B. durch unsachgemäße Handhabung) von Trichlorethen, da die Konzentrationen nach dem jeweiligen Anstieg sofort auf das Konzentrationsniveau von Seemannshöft absanken.

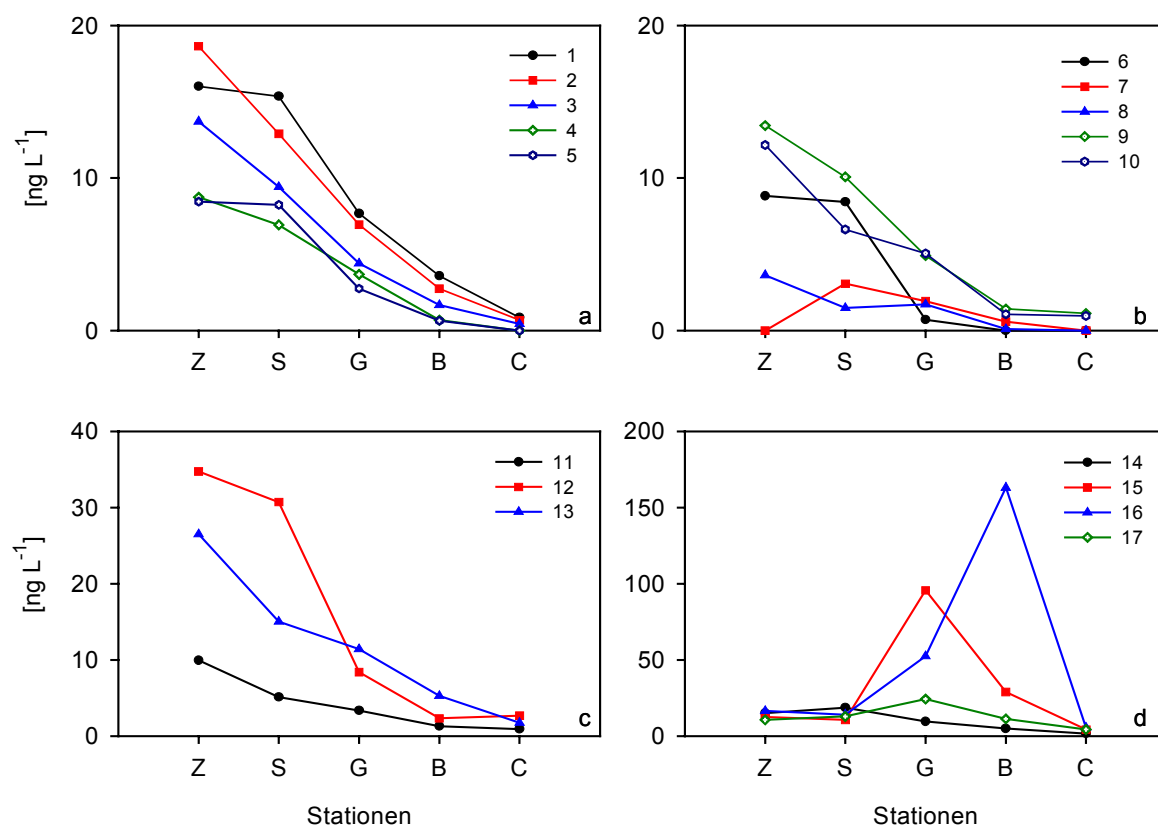


Abb. 18 Trichlorethen-Konzentrationen entlang des Elbeästuars im Zeitraum April 1999 bis April 2000. Einteilung: a= April bis Juni 1999, b= Juli bis September 1999, c= Oktober bis Dezember 1999 und d= Januar bis April 2000.

Während die Ergebnisse der BIOGEST-Untersuchung immer einen ähnlichen Konzentrationsverlauf von Trichlorethen und Tetrachlorethen entlang des Ästuars zeigten, konnte für die Elbe ein unterschiedliches Verhalten über den Probennahmezeitraum aufgezeichnet werden. Von Ende Juni (Probennahme 5) bis Oktober (Probennahme 11) ließ sich für Tetrachlorethen bei Grauerort ein Anstieg mit einem anschließenden starken Abfall der Konzentrationen beobachten. Dies lässt auf eine kontinuierliche anthropogene Quelle bei Grauerort in diesem Zeitraum schließen. Dagegen wurde bei den anderen Probennahmen ein Typ 1a-Verhalten ermittelt. Folglich scheint es zwei Quellen für Tetrachlorethen im

Elbeästuars zu geben, wobei die Quelle bei Zollenspieker für den Zeitraum von Juni bis Oktober durch die Kontamination bei Grauerort überdeckt wird. Außer für Trichlorethen, und mit Einschränkungen für Tetrachlorethen, wurde bei keiner der Verbindungen ein kontinuierlicher Abfall der Konzentrationen entlang des Elbeästuars erfasst.

Beispiel Tribrommethan (Abb. 19)

Die gemessenen Tribrommethan-Konzentrationen von Zollenspieker bis zur Nordsee weisen auf eine konstante, saisonunabhängige Quelle bei Grauerort hin (Typ 1b). Über das ganze Jahr betrachtet zeigt der Tribrommethan-Konzentrationsverlauf konstante Werte bei den Stationen Zollenspieker und Seemannshöft mit einem raschen Anstieg der Konzentrationen bei Grauerort. Bei den folgenden Stationen ist ein kontinuierlicher Abfall der Werte in Richtung Nordsee zu beobachten. Nur die Probennahmen von Juni bis Anfang Juli (Probennahmen 4 bis 6) erfassten mit dem Anstieg der Konzentrationen in Richtung Cuxhaven ein abweichendes Verhalten. Grund für diesen Konzentrationsanstieg ist wahrscheinlich eine Algenblüte in der Deutschen Bucht. Tribrommethan ist eine der Hauptkomponenten, die in Emissionen von Algen unterschiedlichster Gattung nachweisbar ist (BAKER *et al.*, 1999).

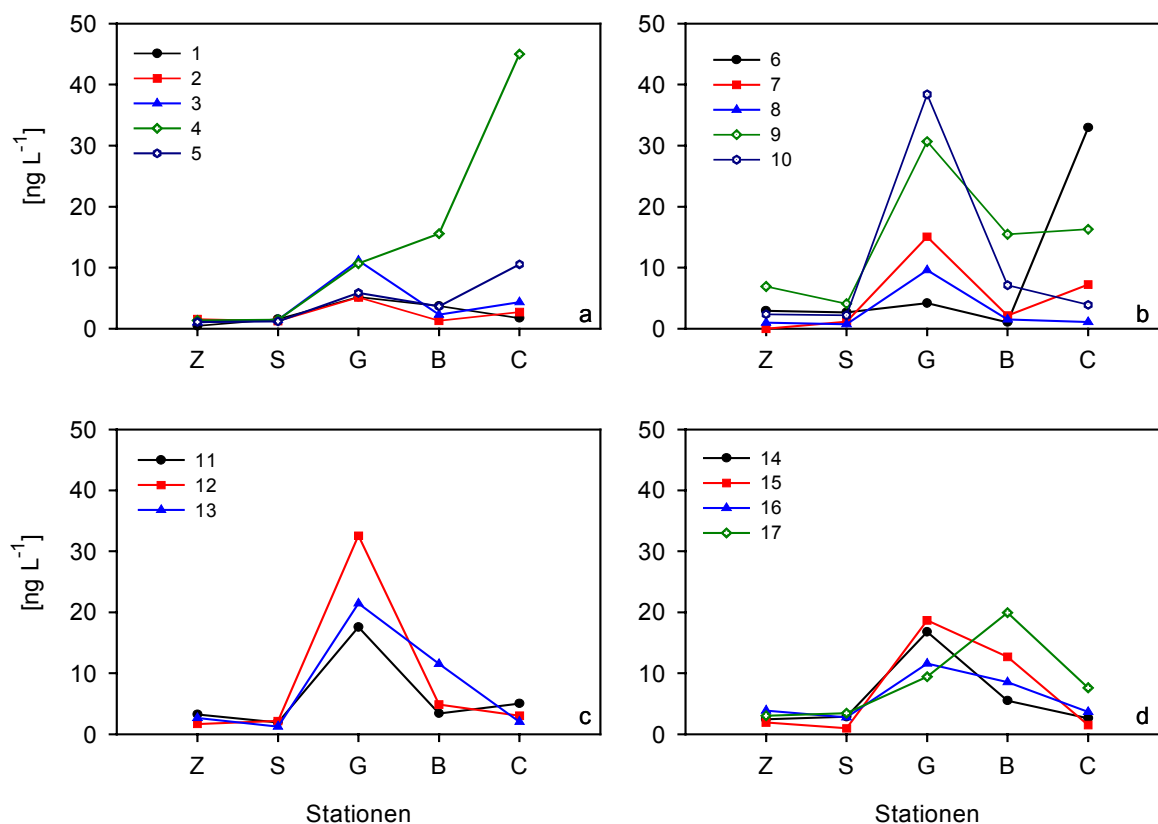


Abb. 19 Tribrommethan-Konzentrationen entlang des Elbeästuars im Zeitraum April 1999 bis April 2000. Einteilung: a= April bis Juni 1999, b= Juli bis September 1999, c= Oktober bis Dezember 1999 und d= Januar bis April 2000.

Die drei weiteren Trihalomethane (Trichlormethan, Bromdichlormethan und Dibromchlormethan) zeigten über den gesamten Probennahmezeitraum ein nahezu identisches Verhalten wie Tribrommethan mit den höchsten Konzentrationen an der Station Grauerort. Allerdings wurde kein zwischenzeitlicher Anstieg der Konzentrationen bei Cuxhaven bzw. Brunsbüttel beobachtet und für Dibromchlormethan wurden nur bei der Station Grauerort Konzentrationen oberhalb der Nachweisgrenze gemessen. Da es sich bei allen Verbindungen um Trihalomethane handelt, ist die wahrscheinlichste Quelle die Rückführung von gechlortem Wasser in die Elbe. Eine denkbare Quelle ist die Industrieanlage von DOW-Chemical, die sich in 3 km Entfernung von der Probennahmestelle befindet. Bei der Rückführung des Kühlwassers handelt es sich um eine kontinuierliche Einleitung ohne größerer Schwankungen der Menge des eingesetzten Chlors (persönliche Mitteilung Prof. Dr. Reincke, ARGE). Die nachgewiesenen Konzentrationen sowohl für die Einzelverbindungen (maximaler Wert 243 ng L^{-1} für Trichlormethan) als auch für die Summe der Trihalomethane mit $266,1 \text{ ng L}^{-1}$, liegen deutlich unter den geltenden Richtlinien (siehe Tab. 9). Aufgrund dieser Ergebnisse ist die Belastung der Elbe durch diese Anlage als gering einzustufen. Die Ergebnisse in der Schelde lassen ebenfalls auf eine saisonunabhängige, anthropogene Trihalomethan-Quelle schließen. Die dort nachgewiesenen Konzentrationen von über 560 ng L^{-1} sind jedoch doppelt so hoch wie die der Elbe und stellen eine erhebliche stärkere Belastung des aquatischen Systems dar (siehe Tab. 8).

Beispiel Chlormethan (Abb. 20)

In allen bisherigen Untersuchungsgebieten wiesen Chlormethan und Brommethan immer ein einheitliches Konzentrationsverhalten entlang der Ästuare auf. Die saisonale Aufnahme der Konzentrationen in der Elbe führte zum gleichen Ergebnis. Der in Abbildung 20 dargestellte Konzentrationsverlauf von Chlormethan zeigt einen Anstieg der Konzentrationen von Zollenspieker in Richtung zur Deutschen Bucht (Typ 2).

Die Werte blieben bei den ersten drei Stationen relativ konstant, stiegen bei Brunsbüttel an und wiesen bei den jeweiligen Probennahme die höchsten Werte bei Cuxhaven auf. Dies führt zu der Annahme, dass sich bei Cuxhaven bzw. in der Deutschen Bucht eine konstante Quelle für Chlormethan und Brommethan befindet. Mögliche Quellen können Emissionen aus der Biomasse in der Nordsee oder aus den in Salzwiesen beheimateten Pflanzen sein (siehe Kapitel 6). Dieses ganzjährige Ergebnis bestätigt die von RHEW *et al.* (2000) beobachtete gute Korrelation von Chlormethan und Brommethan in Salz-Marsch-Gebieten und die von LOBERT *et al.* (1995) beobachteten hohen Emissionen von LHKW aus natürlichen Quellen.

Ein ähnliches Verhalten wurde für beide Verbindungen in der Loire und der Themse beobachtet, das auch in diesen Ästuaren auf eine natürliche Quelle hindeutet. Unabhängig vom Konzentrationsverlauf weist Chlormethan in allen untersuchten Ästuaren konstant höhere Konzentrationen als Brommethan auf.

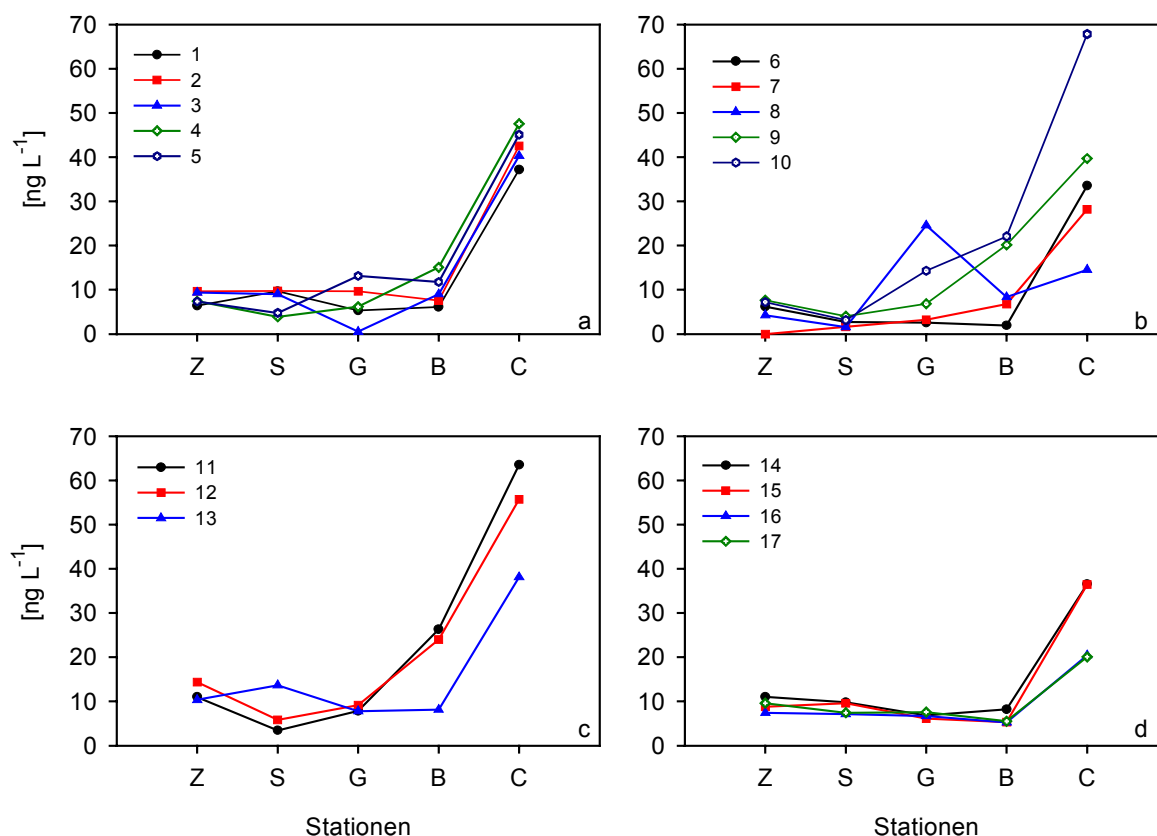


Abb. 20 Chlormethan-Konzentrationen entlang des Elbeästuars im Zeitraum April 1999 bis April 2000. Einteilung: a= April bis Juni 1999, b= Juli bis September 1999, c= Oktober bis Dezember 1999 und d= Januar bis April 2000.

Dibrommethan zeigt von April bis September 1999 ebenfalls ein Typ 2-Verhalten mit einem Anstieg der Konzentrationen in Richtung zur Nordsee. Dagegen wurden von Oktober bis Dezember 1999 die höchsten Werte bei Grauerort (Typ 1b) nachgewiesen, während die Messungen von Januar bis April 2000 ein diffuses Verteilungsmuster mit geringen Konzentrationen ($< 2 \text{ ng L}^{-1}$) zeigten. Diese Ergebnisse deuten auf verschiedene Quellen im Elbeästuar im Laufe des Jahres hin. Wie bei Chlormethan und Brommethan sind die ansteigenden Werte bei Cuxhaven wahrscheinlich auf eine natürliche Quelle zurückzuführen, da Dibrommethan ebenfalls sowohl von Algen als auch von Pflanzen in den Salzweiden emittiert wird. Die einzige anthropogene Quelle für Dibrommethan ist die industrielle Fertigung, bei der die Verbindungen als Edukt in der organischen Synthese eingesetzt wird. Zudem kann Dibrommethan als Metabolit des bei der Chlorung von Kühlwasser

entstehenden Tribrommethan auftreten. Dies könnte auch der Grund für die erhöhten Konzentrationen bei Grauerort sein.

Beispiel 1,1,1-Trichlorethan (Abb. 21)

In den zuvor untersuchten Ästuaren ließ sich für 1,1,1-Trichlorethan immer ein Absinken der Konzentrationen in Richtung der Küstengebiete beobachten (Typ 1a). Der Konzentrationsverlauf entlang des Elbeästuars zeigte jedoch keine Abhängigkeit von der Station oder der Salinität (Typ 3). Die nachgewiesenen 1,1,1-Trichlorethan-Konzentrationen liegen generell im Bereich von 0,5 bis 3 ng L⁻¹ und damit niedriger als in den anderen Ästuaren (siehe Tab. 8). Lediglich im Zeitraum von Juli bis September 1999 (siehe Abb. 21, b) war ein abweichendes Verhalten mit den höchsten Konzentrationen bei der Station Grauerort zu beobachten. Bis auf die Messung am 2.8.1999 (Probennahme 7) sind die Differenzen zwischen den einzelnen Stationen in diesem Zeitraum relativ gering und liegen z.T. innerhalb der Standardabweichung. Grund für die gestiegenen Konzentrationen an dieser Stelle ist wahrscheinlich ein anthropogener Eintrag, da für diese Verbindung keine natürlichen Quellen in diesem Gebiet bekannt sind.

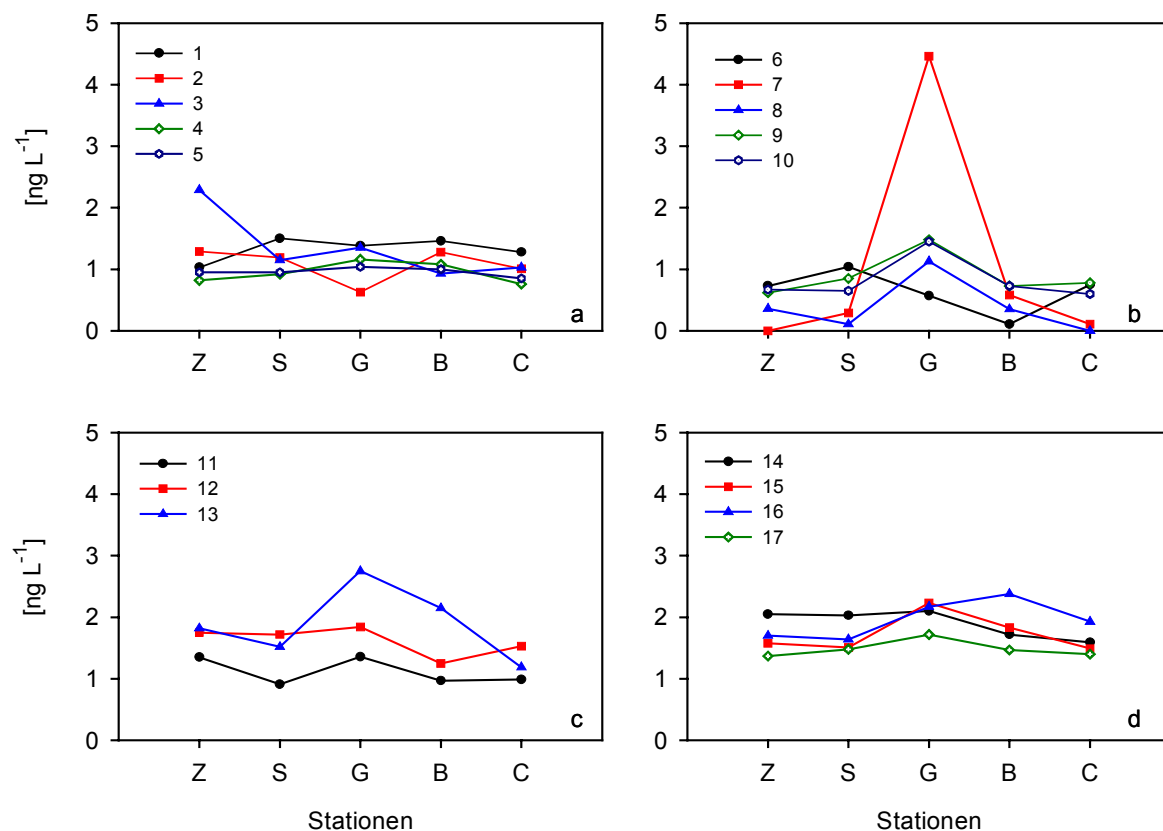


Abb. 21 1,1,1-Trichlorethan-Konzentrationen entlang des Elbeästuars im Zeitraum April 1999 bis April 2000. Einteilung: a= April bis Juni 1999, b= Juli bis September 1999, c= Oktober bis Dezember 1999 und d= Januar bis April 2000.

Ähnlich verhalten sich die Verbindungen Trichlorfluormethan und Dichlordifluormethan, wobei auch hier die gelegentlichen Abweichungen vom konstanten Konzentrationsverlauf entlang des Ästuars auf einmalige Einleitungen zurückzuführen sind.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass für diese Verbindungen keine konstante, saisonunabhängige Quelle im Ästuar nachweisbar ist. Die Verteilung entlang des Ästuars ist bestimmt durch die im Wasser vorhandenen Hintergrundwerte, die Abweichungen hingegen entstehen durch punktuelle Einleitungen.

1,2-Dichlorethan war die einzige Verbindung, die über das Jahr betrachtet keinem der zuvor definierten Typen zugeordnet werden konnte. Diese Verbindung wird in der Industrie als Edukt in der Produktion von chlorierten Ethanen und als Extraktionsmittel eingesetzt. Da die 1,2-Dichlorethan-Konzentrationen entlang des Ästuars innerhalb der verschiedenen Jahreszeiten stark schwankten (siehe Tab. 14 und 16), liegen vermutlich mehrere, nicht kontinuierliche Quellen vor.

In Tabelle 16 sind die beobachteten Typen während der verschiedenen Jahreszeiten entlang des Elbeästuars zusammen gefasst.

Tab. 16 Übersicht der beobachteten Typen im Elbeästuar von April 1999 bis April 2000. Einteilung: a= April bis Juni 1999, b= Juli bis September 1999, c= Oktober bis Dezember 1999 und d= Januar bis April 2000.

LHKW	Elbe	a	b	c	d
Chlormethan	2	2	2	2	2
Trichlormethan	1b	1b	1b	1b	1b
1,2-Dichlorethan		3	1b/2	1a/1b	1a/1b/2
1,1,1-Trichlorethan	3	3	3/1b	3	3
Trichlorethen	1a	1a	1a	1a	1a
Tetrachlorethen	1a/1b	1a	1b	1b	1a
Brommethan	2	2	2	2	2
Dibrommethan	2	2	2	1b	3/2
Tribrommethan	1b	1b	1b	1b	1b
Bromdichlormethan	1b	1b	1b	1b	1b
Dibromchlormethan	1b	1b	1b	1b	1b
Dichlordifluormethan	3	3	3	3	3
Trichlorfluormethan	3	3/1b	3	3	3

Die Auflistung der ermittelten Typen in Tabelle 16 zeigt, dass für die meisten LHKW die Konzentrationsverläufe entlang des Elbeästuars über den Probennahmezeitraum kon-

stant geblieben sind. Für 1,2-Dichlorethan, Tetrachlorethen und Dibrommethan ließen sich verschiedene Konzentrationsgefälle ermitteln. Dieses abweichende Verhalten ist aber eher auf punktuelle, nicht konstante Einleitungen als auf die Jahreszeit zurückzuführen.

5.5 Betrachtung der einzelnen Probennahmestellen

Die Betrachtung der LHKW-Konzentrationen entlang des Elbeästuars (siehe Kap. 5.4) hat bereits erste Hinweise auf mögliche Quellen der Zielverbindungen und deren Standort ergeben. Zur Bestimmung einer gemeinsamen Quelle der LHKW an den untersuchten Probennahmestellen wurden für jede der fünf Stationen die nachgewiesenen Konzentrationen in einem Diagramm gegeneinander aufgetragen und eine lineare Regression durchgeführt.

In Tabelle 17 sind die ermittelten Korrelationskoeffizienten für die einzelnen Probennahmestellen aufgelistet.

Tab. 17 Korrelationskoeffizienten ausgewählter LHKW an den Probennahmestellen Z= Zollenspieker, S= Seemannshöft, G= Grauerort, B= Brunsbüttel und C= Cuxhaven

LHKW	Z	S	G	B	C
Chlormethan vs. Brommethan	0,18	0,39	0,01	0,91	0,62
Trichlormethan vs. Chlormethan	0,17	0,39	0,16	0,20	0,14
Trichlormethan vs. Bromdichlormethan			0,01	0,45	
Trichlormethan vs. Dibromchlormethan			0,01	0,50	
Dibrommethan vs. Brommethan			0,05	0,34	0,01
Dibrommethan vs. Bromdichlormethan			0,26	0,01	
Dibrommethan vs. Dibromchlormethan			0,33	0,01	
Tribrommethan vs. Dibrommethan			0,55	0,33	0,87
Tribrommethan vs. Bromdichlormethan			0,69	0,13	
Tribrommethan vs. Dibromchlormethan			0,80	0,43	
Tribrommethan vs. Brommethan	0,01	0,01	0,06	0,02	0,01
Tribrommethan vs. Trichlormethan	0,01	0,02	0,02	0,07	0,05
Bromdichlormethan vs. Dibromchlormethan			0,77	0,56	
1,1,1-Trichlorethan vs. 1,2-Dichlorethan	0,04	0,01	0,11	0,01	0,19
Trichlorethen vs. 1,2-Dichlorethan	0,03	0,02	0,14	0,01	0,15
Trichlorethen vs. 1,1,1-Trichlorethan	0,08	0,68	0,15	0,34	0,57
Tetrachlorethen vs. 1,1,1-Trichlorethan	0,30	0,67	0,05	0,16	0,25
Tetrachlorethen vs. 1,2-Dichlorethan	0,09	0,01	0,06	0,01	0,06
Tetrachlorethen vs. Trichlorethen	0,05	0,64	0,05	0,04	0,47

Wie bereits in Kapitel 4.5.2 dargestellt würde ein hoher Korrelationskoeffizient bei zwei Verbindungen mit ähnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften auf eine mögliche identische Quelle schließen lassen (KRYSELL and NIGHTINGALE, 1994). Es gelten die gleichen Einschränkungen, die bereits bei der Diskussion der BIOGEST-Daten genannt wurden.

Für Dibromchlormethan und Bromdichlormethan konnten keine Korrelationskoeffizienten an den Probennahmestellen Zollenspieker, Seemannshöft und Cuxhaven berechnet werden, da weniger als zwei Drittel der Proben Konzentrationen oberhalb der Nachweisgrenze aufwiesen. Das gleiche gilt für Dibrommethan bei Zollenspieker und Seemannshöft. Die hervorgehobenen Werte verweisen auf eine gute bis sehr gute Korrelation.

Die ermittelten Korrelationskoeffizienten in Tabelle 17 bestätigen die bereits im vorherigen Teilkapitel vermutete gemeinsame Quelle für die Trihalomethane bei Grauerort. Allerdings wiesen nur Tribrommethan, Bromdichlormethan und Dibromchlormethan über das ganze Jahr betrachtet eine hohe Korrelation ihrer Konzentrationen zueinander auf. Trotz des ähnlichen Konzentrationsverlaufs entlang des Elbeästuars zeigt Trichlormethan nur schwache Korrelationskoeffizienten mit den anderen Trihalomethanen an dieser und allen anderen Stationen. Ungeachtet dieses negativen Ergebnisses hat vermutlich auch Trichlormethan die gleiche Quelle wie die anderen Trihalomethanen. Die Bildung der beiden Hauptprodukte Trichlormethan und Tribrommethan bei der Chlorung von Wasser ist maßgeblich von der Zusammensetzung des organischen Materials und des Halogenidgehalts im aquatischen System abhängig. Da bei der Station Grauerort die Konzentrationen von Trichlormethan im Jahresmittel mit $102,9 \text{ ng L}^{-1}$ deutlich über dem Mittelwert von $15,5 \text{ ng L}^{-1}$ für Tribrommethan liegen, ist höchstwahrscheinlich Trichlormethan das Hauptprodukt der folgenden Reaktionen durch die Rückführung des gechlorten Kühlwassers. Der große Konzentrationsunterschied zwischen Trichlormethan und den anderen Trihalomethanen könnte der Grund für die mangelnde Korrelation sein. Ähnliche Konzentrationsunterschiede und schlechte Korrelationskoeffizienten zu den anderen Trihalomethanen entlang des Ästuars wurde für Trichlormethan in der Schelde (beide Fahrten) und der Themse nachgewiesen. Die Vermutung liegt nahe, dass in diesen Ästuaren ähnliche Randbedingungen bei der Entstehung der Trihalomethane vorliegen.

Die Station Seemannshöft wird aufgrund ihrer Position direkt nach dem Hamburger Hafen und der dort herrschenden Verhältnisse als Hauptbilanzstelle der ARGE verwendet. Erstaunlich an den Ergebnissen dieser Station sind die hohen Korrelationskoeffizienten von Trichlorethen, Tetrachlorethen und 1,1,1-Trichlorethan zueinander, da deren unterschiedliche Konzentrationsverläufe entlang des Ästuars nicht auf eine gemeinsame Quelle hinwei-

sen. Mögliche Gründe hierfür sind die unterschiedlichen Prozesse, denen diese Verbindungen unterliegen, oder weitere Quellen bzw. einmalige Kontaminationen entlang des Elbe-ästuars.

Bestimmende Randbedingungen für den LHKW-Haushalt an der Station Brunsbüttel sind der Einfluss des Nord-Ostsee-Kanals und die großen Vorlandwiesen der Deiche (Salzwiesen) am Ufer der Elbe. Der ermittelte Korrelationskoeffizient zwischen Chlormethan und Brommethan liegt mit 0,91 deutlich höher als in Cuxhaven mit 0,62. Dieses Ergebnis lässt auf eine Quelle zwischen diesen beiden Stationen schließen. Neben der dort ansässigen Fischindustrie weist auch Cuxhaven große Bereiche an Vorlandwiesen auf, in denen salztolerante Pflanzen beheimatet sind. Diese Gebiete sind als potenzielle Quellen für einfache Halomethane bekannt (VARNER *et al.*, 1999; BUTLER, 2000). Die üblichen anthropogenen Quellen für Chlormethan und Brommethan sind in beiden Stationen nicht vorhanden. Deshalb kann von einer natürlichen Produktion aus den Salzweiden oder durch die Biomasse des salzreichen Wassers in diesen Gebiet ausgegangen werden.

Der hohe Korrelationskoeffizient von 0,87 für Dibrommethan und Tribrommethan weist auf eine gemeinsame Quelle an der Station Cuxhaven hin. Für Dibrommethan wurde ein Anstieg der Konzentrationen in Richtung Cuxhaven von April bis September 1999 beobachtet. Tribrommethan zeigte nach Grauerort von Juni bis Juli 1999 einen erneuten Anstieg in Richtung der Deutschen Bucht. Für keine der beiden Substanzen konnte eine der bekannten anthropogenen Quellen bei Cuxhaven oder in der Nähe ermittelt werden. Dies lässt vermuten, dass neben dem anthropogenen Trihalomethan-Eintrag bei Grauerort eine weitere, höchstwahrscheinlich natürliche Quelle für Tribrommethan und Dibrommethan bei Cuxhaven vorliegt.

5.6 Einfluss der Wassertemperatur und des Abflusses auf die Konzentrationen der LHKW an den einzelnen Probennahmestellen

Gründe für die nachgewiesenen Konzentrationsunterschiede zwischen den einzelnen Probennahmen an den fünf Stationen sind die schwankenden Werte der Wassertemperaturen, der Abfluss im Verlaufe des Jahres sowie die Art der Quellen. Bei den anthropogenen Quellen unterscheidet man zwischen:

- punktuellen Einleitern (z.B. chemische Industrie),
- „beweglichen“ Quellen (z.B. Schiffe) und
- einmaligen Einleitern (z.B. Landwirtschaft).

Die Stärke der Emissionen aus natürlichen Quellen ist, neben der Art, einschneidend von der Jahreszeit und dementsprechend von der Sonneneinstrahlung sowie der Temperatur abhängig. In Abbildung 22 sind die Temperatur- und Abflusswerte an der Station Grauerort während des Probennahmezeitraums dargestellt. Die Werte wurden in die selben Zeiträume eingeteilt wie in Teilkapitel 5.4.

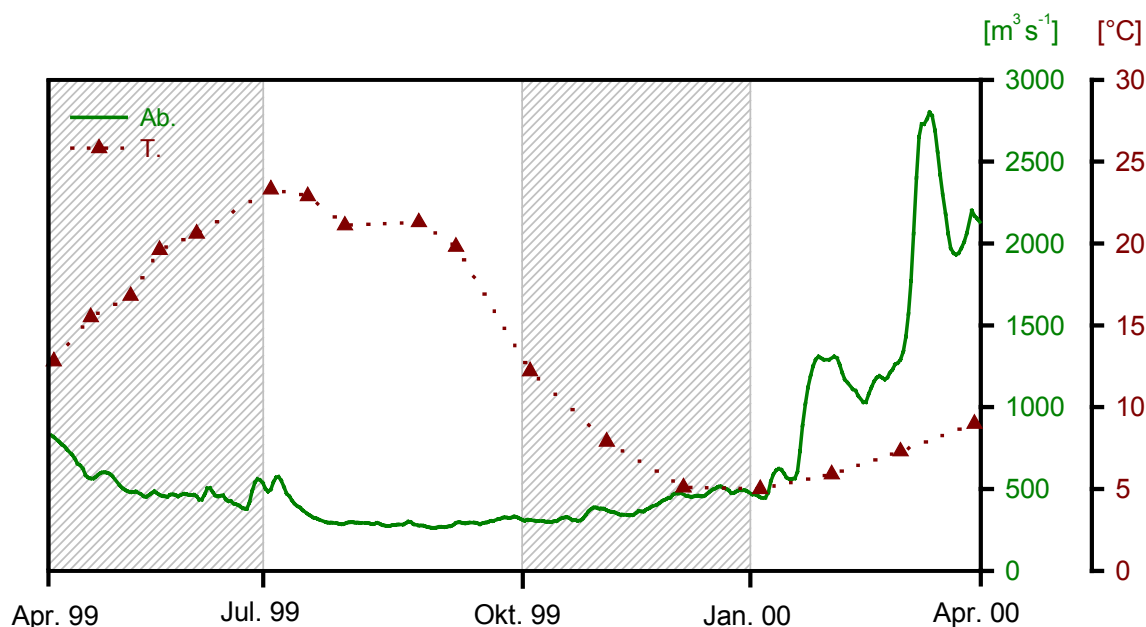


Abb. 22 Saisonaler Verlauf der Wassertemperatur (T.) und der Abflusswerte (Ab.) an der Probenahmestelle Grauerort von April 1999 bis April 2000.

Aus der Abbildung 22 ist zu erkennen, dass die Abflussmenge zwischen Mai 1999 und Januar 2000 mit Werten von $292 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ bis $564 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ keine großen Schwankungen aufweist. Im Frühjahr 2000 ist eine deutliche Steigerung der Abflusswerte zu beobachten, wobei der höchste Abfluss am 24.03.2000 mit $3080 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ gemessen wurde. Das Sturmtief Anatol vom 03.12.1999 scheint keinen bedeutenden Einfluss auf die Abflussmenge ausgeübt zu haben. Dementsprechend sollte der Abfluss im Frühjahr 2000 (Probennahmen 13 bis 17) einen Einfluss auf die LHKW-Konzentration haben. Es ergeben sich zwei mögliche Folgen aus diesen gestiegenen Abflussmengen in den letzten vier Probennahmen auf die LHKW-Konzentrationen in der Elbe. Zum einem kann es zu einer Abnahme der LHKW-Werte infolge einer Verdünnung durch die größeren Wassermassen kommen. Zum anderen kann es wegen der möglichen Überschwemmungen zu Einträgen von LHKW aus den Ufergebieten oder Sielanlagen kommen. Die Berechnungen der verwendeten Abflusswerte an den Probennahmestellen erfolgten auf Basis des Pegels bei Neu Darchau mit Hilfe von Korrekturfaktoren der ARGE (ARGE, 2000b).

Die Temperaturkurve zeigt den erwarteten Verlauf mit hohen Temperaturen von Ende April bis in den September 1999 und Temperaturwerten von $< 10^{\circ}\text{C}$ bis April 2000. Die höchste Temperatur wurde im Juli mit $23,3^{\circ}\text{C}$ und die niedrigste im Februar mit $4,2^{\circ}\text{C}$ gemessen. Der in Abbildung 22 dargestellte Verlauf der Temperaturkurve war an allen fünf Probennahmestellen deckungsgleich. Wie bereits in der Methodenentwicklung dargelegt, ist bei steigender Temperatur ein erhöhter Austausch von der Wasser- in die Gasphase zu erwarten. Demzufolge müsste ein Absinken der Wassertemperaturen ab Oktober 1999 den Austausch in die Gasphase vermindern und einen Anstieg der LHKW-Konzentrationen im Wasser, bei gleichbleibendem Eintrag, zur Folge haben.

Die Diskussion über die Abhängigkeit der LHKW-Konzentrationen von der Wassertemperatur und von der Abflussmenge wird durch die Überschneidung dieser beiden Einflüsse erschwert. Ein weiterer Punkt in diesem Zusammenhang sind die Konzentrationen in den Sommermonaten. Zum einen steigen die LHKW-Emissionen aus natürlichen Quellen mit der Folge einer Erhöhung der LHKW-Konzentrationen an, zum anderen ist aufgrund der höheren Wassertemperaturen in den Sommermonaten ein verbesserter Austausch von der Wasser- in die Gasphase zu erwarten.

Anhand der folgenden Beispiele soll der Einfluss dieser Parameter auf die Konzentrationsverteilung an den einzelnen Probennahmestelle dargestellt werden.

Beispiel Dichlordifluormethan (Abb. 23)

Der Vergleich des Konzentrationsverlaufs von Dichlordifluormethan mit der Temperaturkurve bei Seemannshöft zeigt keine offensichtliche Abhängigkeit der Konzentrationen von der Temperatur (siehe Abb. 23). Die vergleichsweise hohen Werte für Dichlordifluormethan im ersten Abschnitt stammen wahrscheinlich aus einer anthropogenen Quelle. Die Betrachtung des Dichlordifluormethan-Konzentrationsverlaufs im Frühjahr 2000 zeigt konstante Werte. Demzufolge haben die erhöhten Abflussmengen in diesem Zeitraum weder zu einer Abnahme der Konzentrationen noch zu einem Eintrag in das Ästuar geführt. Diese Unabhängigkeit von der Wassertemperatur und dem Abfluss wurde an allen Probennahmestellen für Dichlordifluormethan und auch Trichlorfluormethan nachgewiesen. Beide Verbindungen zeichnen sich durch konstante Konzentrationen während des gesamten Probennahmezeitraums entlang des Elbeästuars aus. Abweichungen von diesem Verhalten sind auf sporadische anthropogene Einträge an den verschiedenen Stationen zurückzuführen.

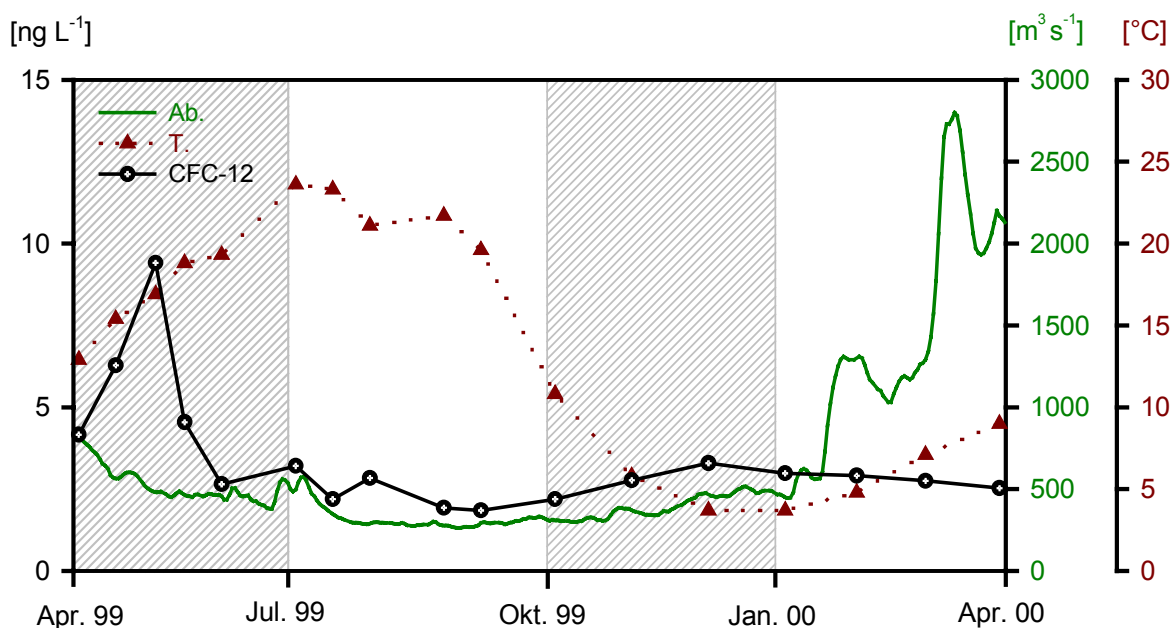


Abb. 23 Saisonale Konzentrationen von Dichlordifluormethan (CFC-12) an der Probennahmestelle Seemannshöft im Vergleich zu der Wassertemperatur und dem Abfluss im Zeitraum April 1999 bis April 2000.

Ein ähnliches Verhalten konnte auch an allen Stationen für Brommethan nachgewiesen werden, wobei die Stationen Zollenspieker, Seemannshöft und Grauerort konstant Konzentrationen im Bereich von 0,3 bis 1,5 ng L⁻¹ aufwiesen. Auch an den Stationen Cuxhaven und Brunsbüttel, wo die höchsten Konzentrationen (bis 5 ng L⁻¹) nachgewiesen wurden, konnte keine Abhängigkeit von der Wassertemperatur oder dem Abfluss beobachtet werden.

Bis auf die Stationen Zollenspieker und Seemannshöft wurde für die Dibrommethan-Konzentrationen ein zu den Dichlordifluormethan-Konzentrationen übereinstimmendes Verhalten beobachtet. An diesen Stationen könnte eine Abhängigkeit der Konzentrationen von der Wassertemperatur vorliegen. Allerdings muss hinzugefügt werden, dass die Dibrommethan-Konzentrationen von April 1999 bis September 1999 unterhalb der Nachweisgrenzen lagen und bis April 2000 generell Werte < 1 ng L⁻¹ aufwiesen. Deshalb lässt sich keine definitive Aussage über einen Temperatureffekt oder Punkteinträge treffen.

Als Folge der Arbeiten zur Vertiefung der Elbe-Fahrrinne bei Seemannshöft in den Monaten September und Oktober 1999 wären erhöhte Konzentrationen anthropogener LHKW wie Trichlorethen, Tetrachlorethen oder 1,2-Dichlorethan zu erwarten gewesen. Allerdings konnte für keine dieser Verbindungen ein Konzentrationsanstieg beobachtet werden.

Beispiel Trichlorethen (Abb. 24)

Die Betrachtung des saisonalen Trichlorethen-Konzentrationsverlaufs bei Cuxhaven zeigt eine Abhängigkeit der Konzentrationen von der Wassertemperatur (siehe Abb. 24). Ab September ist ein Anstieg der Trichlorethen-Konzentrationen bei abnehmender Wassertemperatur zu beobachten. Dies lässt auf einen erhöhten Austausch von der Wasser in die Gasphase in den Sommermonaten schließen. Diese Temperaturabhängigkeit war an allen Stationen entlang des Elbeästuars zu beobachten. Hingegen ist der Einfluss der steigenden Abflussmengen im Frühjahr 2000 auf die Trichlorethen-Konzentrationen variabel. Einerseits ist in den Monaten Februar bzw. März 2000 ein Anstieg, andererseits ein Abfall der Konzentrationen im April 2000 zu beobachten. Dieses variable Verhalten zeigte sich von Grauerort bis Cuxhaven, während bei Zollenspieker und Seemannshöft keinerlei Einfluss der Abflussmenge auf den Konzentrationsverlauf erfasst wurde.

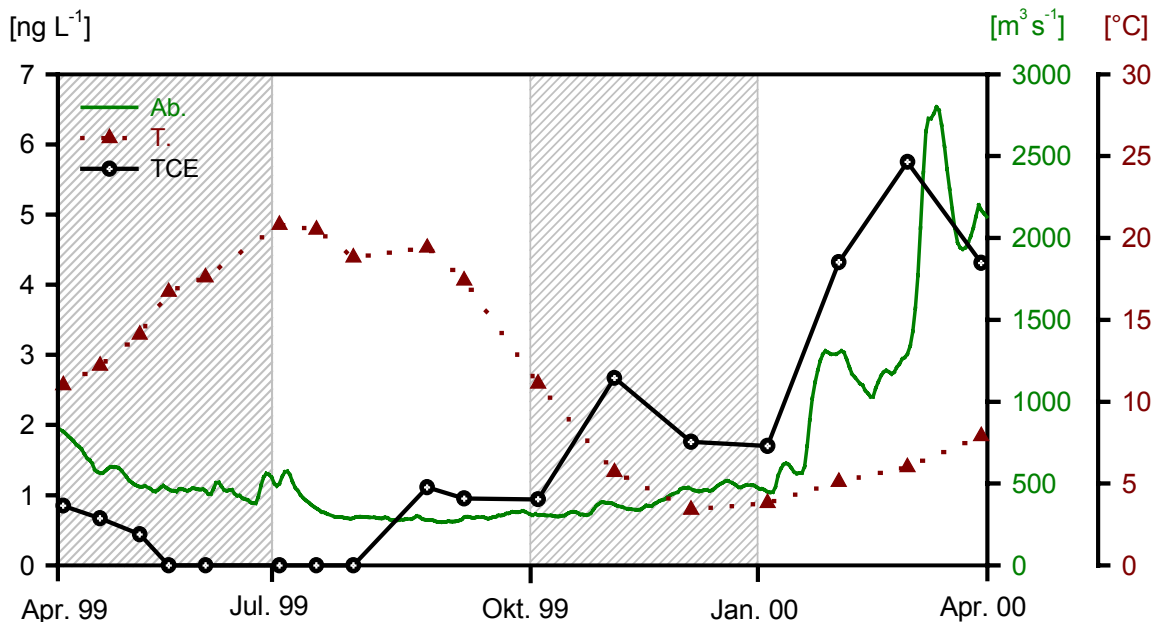


Abb. 24 Saisonale Konzentrationen von Trichlorethen (TCE) an der Probennahmestelle Cuxhaven im Vergleich zu der Wassertemperatur und dem Abfluss im Zeitraum April 1999 bis April 2000.

Wie Trichlorethen zeigen Chlormethan und 1,1,1-Trichlorethan steigende Konzentrationen bei fallenden Wassertemperaturen an alle Stationen entlang des Elbeästuars. Der Abfall der Konzentrationen hingegen im Frühjahr 2000 lässt auf eine Verdünnung durch den gestiegenen Abfluss schließen.

Im Gegensatz zu Trichlorethen ist das Verhalten von Tetrachlorethen entlang des Ästuars bezüglich der Wassertemperatur variabel. An den Stationen Grauerort und Brunsbüttel wurde keine Abhängigkeit der Konzentrationen von der Wassertemperatur festgestellt.

Andererseits war Tetrachlorethen die einzige Verbindung, für die an allen Stationen ein Anstieg der Konzentrationen im Frühjahr 2000 zu beobachten war.

Beispiel Bromdichlormethan (Abb. 25)

Die bisherigen Ergebnisse der Diskussion deuten auf eine anthropogene Quelle der Trihalomethane bei Grauerort hin. Am Beispiel von Dibromchlormethan soll der Einfluss der Wassertemperatur und des Abflusses auf die Trihalomethan-Konzentrationen dargestellt werden. Ab September ist ein deutlicher Anstieg des saisonalen Konzentrationsverlaufs bei zeitgleich fallenden Wassertemperaturen zu beobachten. Aufgrund der gestiegenen Abflussmenge im Frühjahr 2000 scheint es zu einer Verdünnung der Bromdichlormethan-Konzentrationen im Wasser gekommen zu sein.

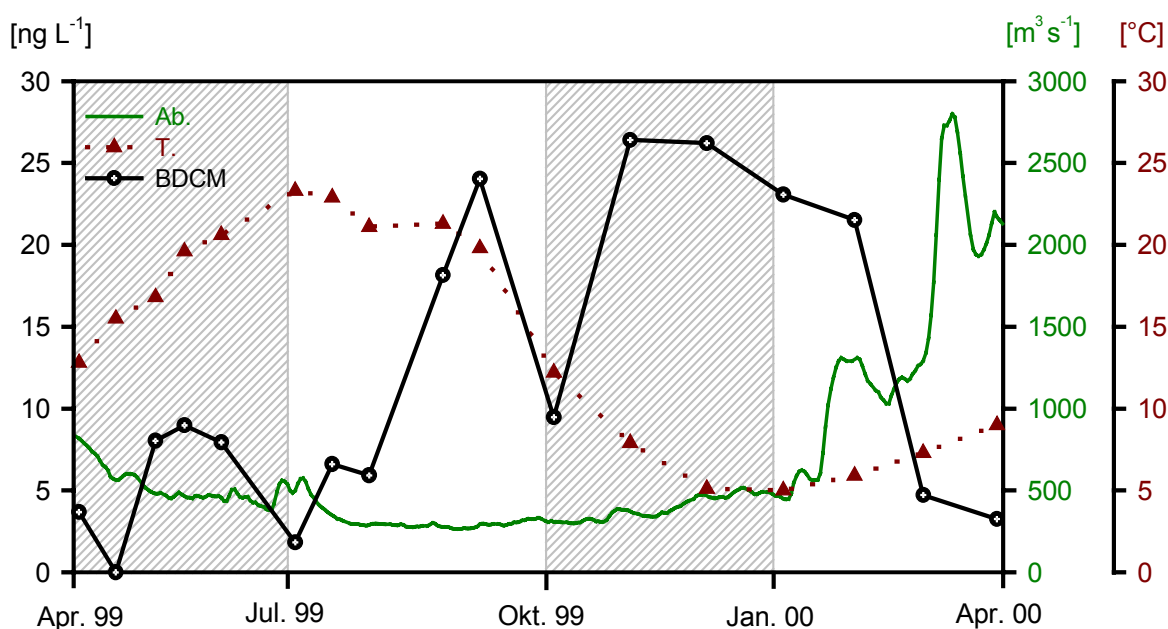


Abb. 25 Saisonale Konzentrationen von Bromdichlormethan (BDCM) an der Probennahmestelle Grauerort im Vergleich zu der Wassertemperatur und dem Abfluss im Zeitraum April 1999 bis April 2000.

Bei Grauerort wurde für die Tribrommethan- und Dibromchlormethan-Konzentrationen ein gleiches Verhalten beobachtet. Nur Trichlormethan zeigt als einzige Trihalomethan-Verbindung an dieser Station ein gegenteiliges Verhalten. Es war weder eine Abhängigkeit von der Wassertemperatur noch eine vom Abfluss zu erkennen. Dies ist eine Bestätigung der zuvor ermittelten niedrigen Korrelationskoeffizienten von Trichlormethan zu den anderen Trihalomethanen (siehe Tab. 17). Auf der anderen Seite schließt dies jedoch nicht die Bildung von Trichlormethan infolge der Rückführung des gechlorten Kühlwassers aus. Es deutet vielmehr auf einen anderen Bildungsweg aufgrund des vorhandenen partikulären

Materials hin. An den anderen vier Stationen wurde für Trichlormethan-Konzentrationen jeweils eine Abhängigkeit von der Temperatur und dem gesteigerten Abfluss im Frühjahr 2000 nachgewiesen.

Die Tribrommethan-Konzentrationen zeigten nur bei Grauerort eine Abhängigkeit von der Wassertemperatur. An den anderen Stationen wurde sowohl ein Abfall (Seemannshöft und Brunsbüttel) als auch ein Anstieg (Zollenspieker und Cuxhaven) der Konzentrationen identifiziert.

Dibromchlormethan und Bromdichlormethan verhielten sich an den Stationen Zollenspieker und Seemannshöft analog zu Grauerort, während bei Brunsbüttel und Cuxhaven keine Abhängigkeit von der Wassertemperatur zu beobachten war. Dieses abweichende Verhalten der Trihalomethane an den anderen Probennahmestellen kennzeichnet den besonderen Charakter der Station Grauerort.

Beispiel 1,2-Dichlorethan (Abb. 26)

1,2-Dichlorethan stellt einen Sonderfall in dieser Betrachtung dar. Wie an dem saisonalen Konzentrationsverlauf bei Cuxhaven zu erkennen ist, zeigte 1,2-Dichlorethan keinerlei Abhängigkeit von der Wassertemperatur, der Konzentrationsverlauf ist bestimmt durch punktuelle Einträge.

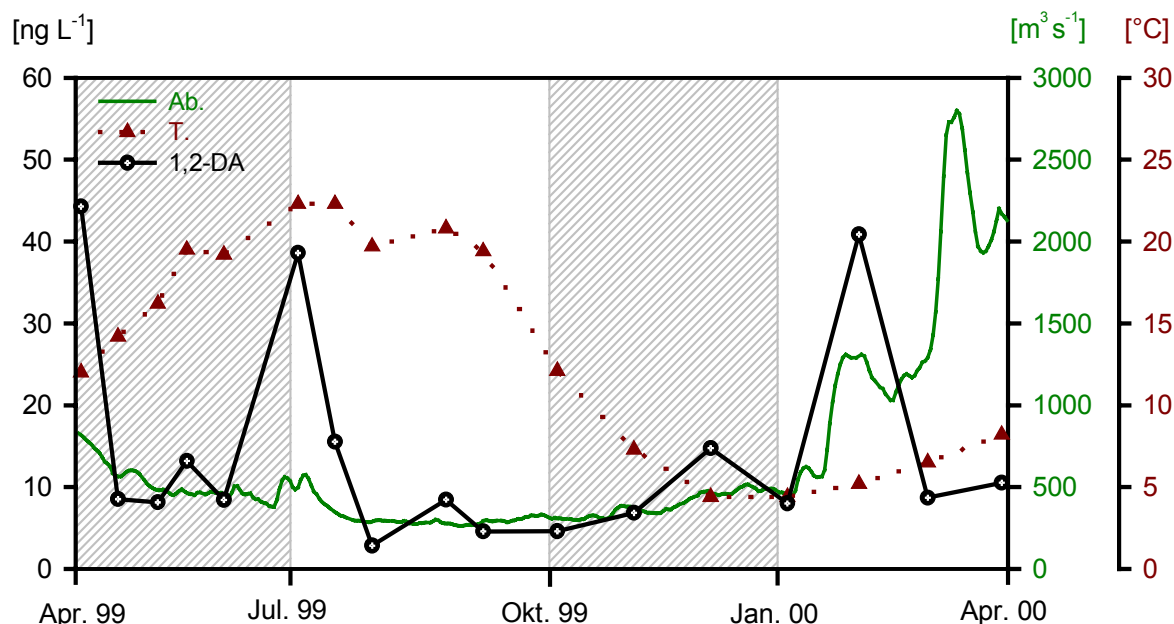


Abb. 26 Saisonale Konzentrationen von 1,2-Dichlorethan (1,2-DA) an der Probennahmestelle Brunsbüttel im Vergleich zu der Wassertemperatur und dem Abfluss im Zeitraum April 1999 bis April 2000.

Dies wurde an allen Stationen entlang des Elbeästuars beobachtet. Der Einfluss des Wasserabflusses auf die Konzentrationen ist schwer zu differenzieren. Die hohe Konzentration ($44,3 \text{ ng L}^{-1}$) im Februar 2000 könnte ein einmaliger Eintrag sein oder auch die Folge der erhöhten Abflussmenge. An den weiteren Stationen wurde jeweils ein anderes Verhalten der Konzentrationen bezüglich des Abflusses nachgewiesen.

5.7 Frachtberechnung

Die Darstellung der LHKW-Frachten entlang des Ästuars gibt Auskunft über die Belastung der Elbe im Tidegebiet. Definiert ist die Fracht als eine transportierte Stoffmenge pro Zeiteinheit. Die Berechnung der täglichen Fracht (in kg d^{-1}) erfolgt aus der Multiplikation der nachgewiesenen Konzentrationen (in ng L^{-1}) mit dem gemessenem Abfluss ($\text{in m}^3 \text{ s}^{-1}$) an den einzelnen Stationen. Aus diesen Daten wurde die jährliche Fracht ermittelt. Eine Einschränkung erfährt die Diskussion dieser Daten dadurch, dass es sich hierbei nur um Momentaufnahmen handelt, so dass einmalige Einleitungen oder erhöhte Abflüsse zu einer Abweichung vom tatsächlichen Gehalt führen können. Dennoch geben die ermittelten LHKW-Frachten einen Hinweis auf den LHKW-Belastungsgrad des Elbeästuars.

In Tabelle 18 sind die jährliche Frachten ausgewählter LHKW an den fünf Probenahmestellen aufgeführt.

Tab. 18 Ermittelte Jahresfrachten (in Mg a^{-1}) entlang des Elbeästuars.

LHKW	Zollenspieker	Seemanshöft	Grauerort	Brunsbüttel	Cuxhaven
	$[\text{Mg a}^{-1}]$	$[\text{Mg a}^{-1}]$	$[\text{Mg a}^{-1}]$	$[\text{Mg a}^{-1}]$	$[\text{Mg a}^{-1}]$
Chlormethan	0,18	0,16	0,16	0,21	0,83
Trichlormethan	0,36	0,32	1,79	0,68	0,23
1,2-Dichlorethan	0,34	0,39	0,48	0,41	0,34
1,1,1-Trichlorethan	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03
Trichlorethen	0,30	0,26	0,57	0,03*	0,06
Tetrachlorethen	0,50	0,45	0,40*	0,32	0,07
Brommethan	0,01	0,01	0,01	0,02	0,07
Dibrommethan	0,01	0,01	0,03	0,04	0,06
Tribrommethan	0,05	0,05	0,29	0,22	0,19
Bromdichlormethan	0,04	0,11	0,22	0,11	0,04
Dibromchlormethan	0,01	0,01	0,29	0,12	0,02
Dichlordifluormethan	0,08	0,07	0,07	0,07	0,06
Trichlorfluormethan	0,03	0,04	0,05	0,04	0,08

* korrigierte Werte aufgrund einmaliger, ungewöhnliche hoher Einträge

Bei den in der Tabelle 18 gekennzeichneten Frachten für Trichlorethen (Brunsbüttel) und Tetrachlorethen (Grauerort) handelt es sich um korrigierte Werte. Ungewöhnlich hohe einmalige Einträge hätten zu einer Verfälschung des Gesamteindrucks geführt.

Aus der Tabelle wird deutlich, dass der LHKW-Eintrag von der Wassersäule der Elbe in die Deutsche Bucht im Vergleich zu den ermittelten Frachten im Tidebereich als gering anzusehen ist. Die Ausnahme bilden die höchstwahrscheinlich aus natürlichen Quellen stammenden Chlormethan, Brommethan und Dibrommethan. Diese zeigen an der Station Cuxhaven höhere Frachten als an den anderen Stationen, während die Werte der anderen LHKW an dieser Stelle deutlich geringer sind. In Abbildung 27 ist jeweils ein Beispiel für den Frachtenverlauf entlang des Elbeästuars dargestellt.

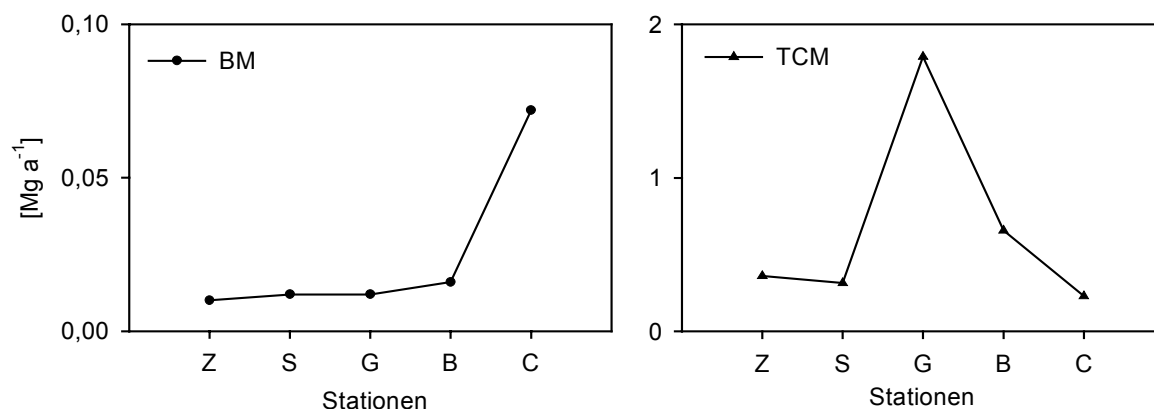


Abb. 27 Frachtenverteilung von Brommethan (BM) und Trichlormethan (TCM) entlang des Elbeästuars.

5.8 Vergleich der Konzentrationen und Frachten zwischen Zollenspieker und Seemannshöft

Der Vergleich der nachgewiesenen LHKW-Konzentrationen zwischen den Probennahmestellen Zollenspieker und Seemannshöft kann Hinweise auf den Einfluss des Stadtgebietes Hamburg und seines Hafens auf den LHKW-Haushalt geben. Es ist bekannt, dass der Hamburger Hafen eine Senke für partikuläres Material ist (LEHMANN and RODE, 2001). Wenn die Adsorption von LHKW an partikuläres Material einen bestimmenden Prozess im Ästuar darstellt, sollten die Konzentrationen der LHKW an der Station Seemannshöft deutlich niedriger sein, als an der Station Zollenspieker. Zudem würde ein Anstieg der Konzentrationen bei Seemannshöft auf einen anthropogenen Eintrag im Bereich des Hamburger Hafens durch den starken Schiffsverkehr sowie die Werfttätigkeiten schließen lassen.

Die Mittelwerte der Zielverbindungen (siehe Tabelle 13 und 19) zeigen nur einen geringen Unterschied zwischen den Konzentrationen an den beiden Probennahmestellen.

Im Jahresmittel liegen die Konzentrationen bei Seemannshöft um 2 ng L^{-1} niedriger, dieser Wert stellt im Verhältnis zu den gefunden Konzentration nur eine geringe Abweichung dar und liegt innerhalb der Fehlertoleranz. Nur 1,2-Dichlorethan ist bei Seemannshöft höher konzentriert als bei Zollenspieker. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass der Hamburger Hafen weder eine Senke noch eine Quelle für die LHKW darstellt. Außerdem bestätigt der Vergleich, dass die Adsorption von LHKW an partikuläres Material ein zu vernachlässigender Prozess ist.

Ein identisches Verhalten haben Götz *et al.* (1998) bei ihren Messungen aus den Jahren 1992/1993 an diesen beiden Probennahmestellen beobachtet. Sie konnten ebenfalls keinen gravierenden Unterschied der LHKW-Konzentrationen zwischen den beiden Stationen feststellen. Tabelle 19 zeigt einen Vergleich der Konzentrationen und Frachten (nur für Zollenspieker) ausgewählter LHKW zwischen den Ergebnissen von Götz *et al.* (1998) und dieser Arbeit.

Tab. 19 Vergleich der Konzentrationen und Frachten (nur Zollenspieker) ausgewählter LHKW bei Zollenspieker und Seemannshöft.

LHKW	Zollenspieker		Seemannshöft		Zollenspieker	
	Götz <i>et al.</i>	IfBM	Götz <i>et al.</i>	IfBM	Götz <i>et al.</i>	IfBM
	1992/1993	1999/2000	1992/1993	1999/2000	1992/1993	1999/2000
	[ng L ⁻¹]		[ng L ⁻¹]		[kg d ⁻¹]	
Trichlormethan	123,0	15,2	102,0	12,8	3,25	0,99
1,2-Dichlorethan	80,0	16,8	117,0	20,0	1,90	0,93
1,1,1-Trichlorethan		1,3	9,5	1,1		0,08
Trichlorethen	57,0	14,4	39,0	11,2	1,82	0,82
Tetrachlorethen	54,0	20,6	48,0	17,2	1,55	1,38
Tribrommethan	6,3	2,3	4,8	1,9	0,19	0,14
Bromdichlormethan	5,1		3,6		0,14	0,12
Dibromchlormethan	4,0		2,3		0,10	0,03

Der Vergleich der Daten zeigt zum einen, dass die Differenz zwischen den LHKW-Konzentrationen bei den Stationen Zollenspieker und Seemannshöft in den letzten Jahren abgenommen hat. Zum anderen wird deutlich, dass die LHKW-Belastung in der Elbe sichtbar gesunken ist. Der Frachtenvergleich zwischen 1992/1993 und 1999/2000 unterstützt diese Aussage. Das Absinken der Belastung der Elbe hängt mit dem Zusammenbruch der osteuropäischen Industrie sowie der strikteren Beachtung der Grenzwerte für die Einleitung in die Elbe zusammen (ARGE, 1999).

5.9 Zusammenfassung

Wesentliche Ergebnisse der Elbeuntersuchung sind:

- Die nachgewiesenen LHKW-Konzentrationen lagen in allen 168 Proben unterhalb der Grenzwerte. Die höchste Konzentration wurde an der Station Grauerort mit 243 ng L^{-1} ermittelt.
- Der Vergleich der gemessenen LHKW-Daten mit den Werten der letzten 10 Jahre hat gezeigt, dass die LHKW-Belastung der Elbe deutlich abgenommen hat.
- Anthropogene Quellen konnten für Tribrommethan, Dibromchlormethan und Bromdichlormethan bei Grauerort und für Trichlorethen, Tetrachlorethen und 1,1,1-Trichlorethan bei Seemannshöft nachgewiesen werden. Für Chlormethan und Brommethan ließen sich eine natürliche Quelle bei Cuxhaven und Brunsbüttel und für Tribrommethan sowie Dibrommethan bei Cuxhaven ermitteln
- Der Hamburger Hafen ist weder eine Senke noch eine Quelle für LHKW in der Elbe.
- Die ermittelten Frachten an der Station Cuxhaven zeigen zum einen, dass für die anthropogenen LHKW die Evaporation von der Wasser- in die Gasphase der bestimmende Prozess ist, und zum anderen, dass der Eintrag der anthropogenen LHKW von der Elbe in die Deutsche Bucht gering ist.
- Das Verhalten der Zielverbindungen in den verschiedenen Jahreszeiten entlang des Ästuars ist variabel. Die Bestimmung des Einflusses der Wassertemperatur, des Abflusses und von punktuellen Einleitern auf die Konzentrationen ist aufgrund der Überschneidung dieser Effekte sehr schwierig. Die meisten Verbindungen zeigen bei steigender Wassertemperatur ein Absinken der Konzentrationen. Die Abhängigkeit vom Abfluss ergibt ein diffuses Bild. Es ließ sich bei steigenden Abflussmengen sowohl eine Verdünnung als auch ein Anstieg der Konzentrationen in der Wasserphase beobachten.

6. Salzwiesen

6.1 Allgemein

Jüngste Abschätzungen ergeben eine globale atmosphärische Belastung durch die Verbindungen Brommethan, Chlormethan und Iodmethan von 150 Gg, 3,8 Tg bzw. 1,8 Tg. Die Lebensdauern von Brom- und Chlormethan in der Atmosphäre erlauben einen signifikanten Gasaustausch von der Biosphäre in die Stratosphäre, während das kurzlebige Iodmethan vollständig in der Troposphäre abgebaut wird. Obwohl die Stärke der zahlreichen Senken für atmosphärisches Brom- und Chlormethan bekannt ist, ist die Größe der einzelnen Quellen unklar. Berechnungen zum globalen Budget der Halomethane zeigen fehlende Quellen für Brommethan (40 %) und Chlormethan (40-50 %) im Vergleich zu den bekannten Senken. Für Brommethan wurde eine Differenz zwischen Quellen (151 ± 56 -220 Gg a⁻¹) und Senken (210 ± 134 -394 Gg a⁻¹) von 59 Gg a⁻¹ ermittelt (YVON-LEWIS, 2000). Die Differenz bei Chlormethan beträgt 1,5 Tg a⁻¹. Die Erklärung des atmosphärischen Haushaltes von Iodmethan bedarf noch weiterer intensiver Untersuchungen der Quellen und Senken, bevor eine Bilanz erstellt werden kann (REDECKER *et al.*, 2000).

Neue Untersuchungen zeigen Salzmarsch-Gebiete als eine der möglichen natürlichen Hauptquellen für atmosphärische Halomethane auf (VARNER *et al.*, 1999; BUTLER, 2000). Demnach könnten diese Küstenzonen, obwohl sie weniger als 0,1 % der Erdoberfläche bedecken, ca. 10 % der Gesamtemission hervorrufen und stellen vermutlich einen erheblichen Teil der fehlenden Quellen. Als Produzenten werden sowohl die in diesen Gebieten ansässigen Pflanzen als auch die Böden angenommen. Bodenuntersuchungen von KEPPLER *et al.* (2000) haben gezeigt, dass Halomethane (bis auf Fluormethan) abiotisch in Böden gebildet werden können, wenn genügend große Mengen an organischem Material (z.B. Huminstoffen), Halogeniden und Oxidationsmitteln wie Eisen(III) vorliegen. Für die in diesen Gebieten beheimateten Pflanzen wird vermutet, dass sie die über das Meerwasser aufgenommene Halogenide entweder abscheiden oder in Form von leichtflüchtigen Verbindungen emittierten. Die Ergebnisse der Untersuchungen von CARPENTER *et al.* (1999; 2000) an der Küste von Irland zeigen sowohl erhöhte Konzentrationen von iodierten als auch gemischt halogenierten Verbindungen. Als Quellen werden hier Algen und Austauschreaktionen der Halogenide im Wasser angenommen. Die Schlussfolgerung dieser Untersuchungen war, dass die Küstengebiete als Quelle dieser Verbindungen deutlich unterbewertet sind.

Diese Küstengebiete sind je nach geographischer Lage vor allem hinsichtlich der Zusammensetzung ihrer Flora und Fauna verschieden. In den Tropen und Subtropen sind dies die Mangroven-Gebiete, während in Norddeutschland die Salzwiesen diese Gebiete darstellen.

Salzwiesen (auch bekannt als Vorland oder Außergroden) entstehen durch die Sedimentation in den Verlandungszonen der Küsten und der Inseln, wenn das abgelagerte Material durch Wind oder starke Fluten nicht wieder abgetragen wird. In früheren Zeiten haben Salzwiesen über weite Strecken den natürlichen Übergangsbereich zwischen Meer und Land gebildet. Die Gebiete der Salzwiesen werden je nach Wasserstand bis zu 450 Mal im Jahr überflutet. Die Salzwiesen stellen einen einzigartigen Lebensraum für eine Vielzahl an Vögeln, Tieren und Pflanzen dar.

Das Gebiet der Salzwiesen lässt sich in verschiedene Zonen unterteilen, die bestimmt sind durch eine spezifische Ansiedlung von Pflanzen. Die Zonen sind mit ihren häufigsten Pflanzen in Abbildung 28 dargestellt.

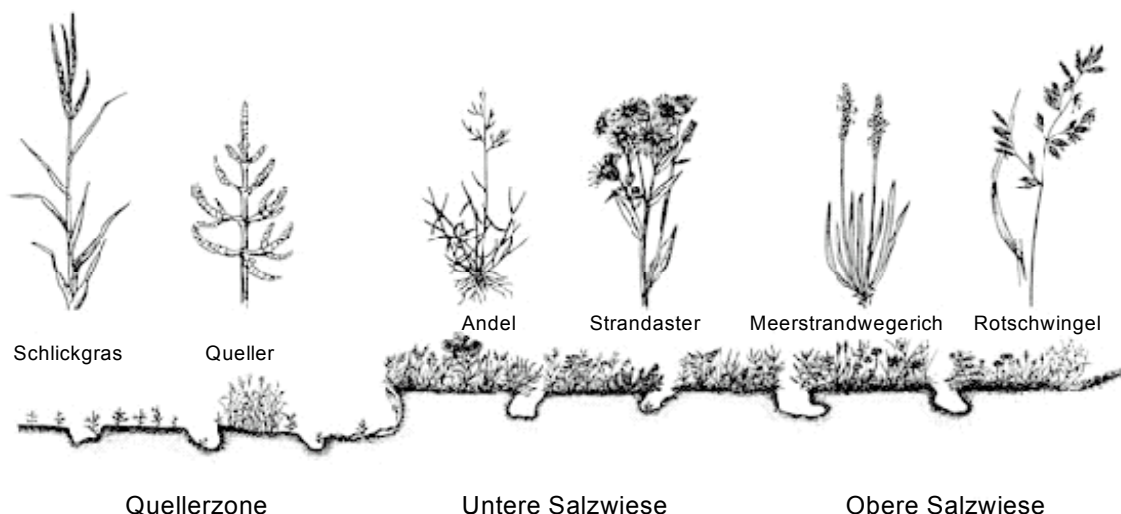


Abb. 28 Typischer Vegetationsgürtel einer Salzwiese (PETERSEN *et al.*, 1997)

Die verschiedenen in den Salzwiesen beheimateten Pflanzen werden auch als Halophyten (salztolerante Pflanzen) bezeichnet. Um das über das Wasser aufgenommene Salz wieder auszuscheiden, haben sie unterschiedliche Strategien entwickelt:

- Erhöhung des osmotischen Drucks ihrer Zellen.
- Verdünnung durch Vergrößerung ihrer Zellen und Gewebe senkt die Salzkonzentration in den Zellen.
- Abwerfen von Pflanzenteilen.
- Deponierung des Salzes in den Haaren ihrer Blätter.
- Ausscheidung (fest und gasförmig) des Salzes über Drüsen.

Infolge zahlreicher Küstenschutzmassnahmen, wie den Deichbau und die intensive Beweidung durch Schafe, sind nur noch wenige Stellen in ihrer ursprünglichen Form vorhanden. Besonders die Beweidung durch Schafe hat zu einem bedeutenden Rückgang der Pflanzenvielfalt in diesen Gebieten geführt. Durch eine rückläufige Beweidung der Salzwiesen durch Schafe in den letzten Jahren hat sich die Artenzahl der Pflanzen bzw. deren Bestand wieder erholt (STOCK *et al.*, 1997). Demzufolge ist auch ein Anstieg der LHKW-Emissionen aus den Halophyten für das gesamte Gebiet zu erwarten. Die Salzwiesen an der schleswig-holsteinischen Westküste haben eine Fläche von ca. 10000 ha. Dies entspricht einem Anteil von 3,5% der gesamten Fläche des schleswig-holsteinischen Wattenmeeres.

Ziel der Untersuchung war die Identifizierung und Quantifizierung der LHKW-Emissionen aus den verschiedenen Kompartimenten einer Salzwiese in Schleswig-Holstein. Es wurden Wasser-, Pflanzen- und Luftproben aus einer Salzwiese im Friedrichskoog-Vorland genommen und anschließend im Labor analysiert.

6.2 Ergebnisse und Diskussion

Insgesamt wurden sieben Pflanzen auf LHKW-Emissionen untersucht. Dies waren der Queller, die Strandsode, das Andelgras, den Meersenf, das Löffelkraut, die Salzbinse und Salzschruppiemiere. Die Pflanzen wurden 3 Tage in Glasflaschen inkubiert und anschließend mit der entwickelten Methode analysiert. Über ein Septum im Deckel der Probenflaschen wurden Luftproben genommen, über die Probenschleife auf das System gegeben und analysiert.

Die Ergebnisse für die sieben Pflanzen ergaben extrem hohe Konzentrationen an Halomethanen und weiteren halogenierten Verbindungen, wobei der Queller (siehe Abb. 29) besonders starke Emissionen aufwies (siehe Tab. 20). Dabei ist, bezogen auf das Chlor/Brom-Verhältnis des Meerwassers von 650, Brom in den emittierten LHKW stark angereichert (Chlor/Brom < 15). Dies weist auf eine biologische Bildung hin, über die die Bromkonzentration in der Pflanze selektiv erniedrigt wird.



Abb. 29 Queller (*Salicornia europaea* L.)

Parallel durchgeführte Bestimmungen der LHKW-Gehalte im Wasser zeigten neben den in den Pflanzenemissionen beobachteten LHKW eine Anzahl an iodierten Verbindungen sowie gemischt halogenierte Komponenten (sekundäre Austauschprodukte). Hierbei handelt es sich um die Verbindungen Iodmethan, Diiodmethan, Iodethan, Chloriodmethan sowie Bromiodmethan. Letztere wurde bisher nur in einer Untersuchung an der Atlantikküste vor Irland nachgewiesen (CARPENTER *et al.*, 2000). Vermutlich entsteht diese Verbindung bei einem Austauschprozess von Diiodmethan mit im Wasser vorhandenen Bromidionen. Insgesamt wurden mehr als 30 verschiedene LHKW in den Wasserproben identifiziert.

Tab. 20 LHKW-Konzentrationen aus einer Salzwiese im Friedrichskoog-Vorland.

LHKW	Queller [ng L ⁻¹] [#]	Strandsode [ng L ⁻¹] [#]	Meersenf [ng L ⁻¹] [#]	Wasser [ng L ⁻¹]
Chlormethan	805,8	414,5	300,2	120,6
Brommethan	1017,1	213,9	250,1	40,5
Iodmethan	256,2	85,3	45,1	25,1
Dibrommethan	0,9	0,6	1,2	153,2
Tribrommethan	0,8	0,6	0,7	923,4
Dibromchlormethan	n.n.	n.n.	n.n.	24,4
Dichlorbrommethan	n.n.	n.n.	n.n.	6,3

[#]: Konzentration in der Umgebungsluft nach 3 Tagen Inkubation
n.n. = nicht nachgewiesen

Der Vergleich der Konzentrationen in Tabelle 20 zeigt deutlich höhere Werte für Chlormethan, Brommethan und Iodmethan bei Pflanzenemissionen als in den Wasserproben. Dagegen sind in den Wasserproben die mehrfach halogenierten Methane deutlich höher konzentriert. Bemerkenswert sind die hohen Konzentrationen von Tribrommethan ($> 900 \text{ ng L}^{-1}$) in der Wasserphase im Vergleich zu den ermittelten atmosphärischen Werten ($< 2 \text{ ng L}^{-1}$).

Diese Ergebnisse bestätigen die Schlussfolgerungen zahlreicher Untersuchungen, dass unterschiedliche Bildungsmechanismen in den einzelnen Kompartimenten und zwischen den einfach und mehrfach halogenierten Verbindungen existieren müssen (WOUSMA and HAGER, 1990; URHAN and BALLSCHMITER, 1998).

Eine weitere, detailliertere Untersuchung der LHKW-Emissionen der verschiedenen Pflanzen und Böden aus den Salzwiesen ist nötig, um den Beitrag dieses Bereiches zu dem globalen LHKW-Haushalt genauer zu bestimmen. Weitere Forschungspunkte sind die Konzentrationen und Austauschreaktionen der LHKW (speziell der gemischt halogenierten) in den Prielen, die die Salzwiesen durchlaufen.

7. Zusammenfassung

Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffen (LHKW) werden sowohl aus anthropogenen als auch natürlichen Quellen in die Umwelt emittiert. Aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften spielen sie eine wichtige Rolle in zahlreichen Prozessen in allen Kompartimenten der Umwelt - z.B. bei der Zerstörung der Ozonschicht. Zudem wird einer Vielzahl dieser Verbindungen ein humantoxisches und karzinogenes Potenzial zugewiesen. Deshalb ist die Erforschung der Abbau-, Transformations- und Produktionsmechanismen in den verschiedenen Bereichen der Umwelt von großer Bedeutung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein effizientes Analysesystem zur Bestimmung von LHKW entwickelt. Das System besteht aus einer Off-Line Purge-and-Trap-Einheit zur Extraktion und Adsorption der LHKW mit anschließender Thermodesorption, gaschromatographischer Trennung und massenspektrometrischer Identifizierung. Neben dem Massenspektrometer besteht auch die Möglichkeit des Einsatzes eines ECD/FID-Tandems als Detektor. Mit dieser Einheit können sowohl im Wasser gelöste Komponenten als auch atmosphärische Konzentrationen gemessen werden. Die Vorteile der entwickelten Analyse-methode liegen in der niedrigen Nachweisgrenze ($< 200 \text{ pg L}^{-1}$) und einer hohen Reproduzierbarkeit. Die Extraktionseinheit zeichnet sich durch eine einfache Handhabung und ein hohes Maß an Mobilität aus, die auch einen Schiffseinsatz gestatten. Neben den LHKW können auch weitere Verbindungsklassen wie Alkane, Furane, Sulfide, Aldehyde sowie substituierte Aromaten nachgewiesen werden.

Im Rahmen des EU Projektes „Biogas Transfer in Estuaries“ wurden in den Ästuaren der Schelde, des Rheins, der Loire und der Themse von 1997 bis 1999 Probennahmen durchgeführt. Zudem erfolgte eine ganzjährige Beprobung der Elbe von April 1999 bis April 2000 an fünf festgelegten Stationen. Zur Bestimmung der LHKW-Emissionen aus Küstengebieten wurden Wasser-, Luft- und Pflanzenproben aus einer Salzwiese bei Friedrichskoog genommen (Juli 2000). Während der zweieinhalbjährigen Feldarbeit wurden über 400 Proben bearbeitet und erstmals der LHKW-Haushalt in fünf verschiedenen Ästuaren mit einem einheitlichen Verfahren bestimmt.

Neben der Entwicklung der Analysemethode war ein Hauptziel dieser Arbeit die Bewertung des LHKW-Gehalts in den untersuchten Ästuaren. Auf der Grundlage der gewonnenen Daten sollten die bestimmenden Prozesse der LHKW entlang des Ästuars ermittelt sowie eine Lokalisierung möglicher natürlicher und anthropogener Quellen vorgenommen

werden. Anhand der Elbe-Daten sollte das saisonale Verhalten dieser Verbindungen sowie deren Abhängigkeit von der Wassertemperatur und den Abflussmengen aufgeklärt werden.

Innerhalb des BIOGEST-Projektes konnten 55 LHKW im Oberflächenwasser der vier untersuchten Ästuar nachgewiesen werden. In allen untersuchten Ästuaren dominierten die vermutlich aus anthropogener Herkunft stammenden LHKW über die natürlich produzierten. Quantitativ bestimmende Verbindungen waren hierbei Trichlorethen, Tetrachlorethen, Trichlormethan, 1,2-Dichlorethan und Tribrommethan. Die LHKW-Konzentrationen im Oberflächenwasser der Ästuar lagen generell zwischen $0,5 \text{ ng L}^{-1}$ bis 200 ng L^{-1} . In vier Proben wurde eine Überschreitung der geltenden LHKW-Grenzwerte nachgewiesen.

Für den überwiegenden Teil der LHKW war eine Abnahme der Konzentrationen mit steigender Salinität zu beobachten. Als bestimmende Prozesse in den untersuchten Ästuaren konnten die Diffusion aus der Wasser- in die Gasphase sowie die Vermischung von Süß- und Salzwasser nachgewiesen werden. Lediglich in der Themse und der Loire wurden für Brom- und Chlormethan ein Anstieg der Konzentrationen in Richtung der offenen See registriert. Dies ist die erste Untersuchung, in der ein solches Verhalten entlang eines Ästuars beobachtet wurde. Für dieses Verhalten konnten keine anthropogenen Quellen nachgewiesen werden. Da beide Verbindungen jedoch auch von Algen und anderen marinen Organismen gebildet werden, ist ein natürlicher Ursprung im äußeren Ästuar wahrscheinlich. Eine gemeinsame, vermutlich anthropogene Quelle konnte in allen Ästuaren für die Verbindungen Trichlorethen und Tetrachlorethen nachgewiesen werden. Zudem wurde während der beiden Schelde-Untersuchungen eine Trihalomethan-Quelle im mittleren Teil des Scheldeästuars beobachtet. Bei der Quelle handelt es sich höchstwahrscheinlich um die Rückführung von gechlortem Kühlwasser aus einer industriellen Anlage. Die Adsorption von LHKW an partikuläres Material und Sediment stellt einen zu vernachlässigenden Prozess dar.

Die Ergebnisse einer ganzjährigen Studie des LHKW-Haushalts in der Elbe bestätigten die Schlussfolgerungen der BIOGEST-Untersuchungen. Zudem wurde eine Abhängigkeit der LHKW-Konzentrationen von der Jahreszeit und, mit Einschränkungen, von den Abflussmengen nachgewiesen. Der Vergleich der LHKW-Konzentrationen zwischen Zolenspieker und Seemannshöft zeigt, dass der Hamburger Hafen weder eine Quelle noch eine Senke für die LHKW darstellt. Wie in der Themse und der Loire wurde für die Verbindungen Brom- und Chlormethan eine Zunahme der Konzentrationen im äußeren Ästuar (bei Cuxhaven) erfasst. Dieser Anstieg wurde während des gesamten Jahresverlaufs beo-

bachtet. Dies bestätigt die Annahme einer kontinuierlichen, saisonunabhängigen Quelle im äußeren Ästuar. Die Betrachtung der Fracht zeigt, dass die Wassersäule der Elbe nur im geringen Maße zur LHKW-Belastung in der Deutschen Bucht beiträgt. Der höchsten Wert wurde mit $0,83 \text{ Mg a}^{-1}$ bei Cuxhaven für Chlormethan ermittelt, das vermutlich aus einer natürlichen Quelle stammt. Es folgen die anthropogenen Verbindungen 1,2-Dichlorethan und Trichlormethan mit $0,34 \text{ Mg a}^{-1}$ bzw. $0,23 \text{ Mg a}^{-1}$.

Im Vergleich aller Ästuale wurde für die Schelde die höchste LHKW-Belastung nachgewiesen, gefolgt von der Themse, dem Rhein, der Loire und der Elbe. Jedoch zeigt die Gegenüberstellung der Ergebnisse der letzten 10 Jahre mit den Daten dieser Untersuchung, dass die Belastung in jedem der Flüsse deutlich abgenommen hat.

Die Untersuchung in einer Salzwiese bei Friedrichskoog zeigte hohe LHKW-Emissionen, im Speziellen hohe Werte bei den Halomethanen. Die höchsten Werte aus den Pflanzen wies der Queller mit Konzentrationen für Brom- und Chlormethan von über 1000 ng L^{-1} bzw. 800 ng L^{-1} auf. Hingegen dominierten in den Wasserproben die mehrfach halogenierten Methane wie Tribrommethan. Zudem wurde eine Vielzahl an iodierten und gemischt halogenierten Verbindungen nachgewiesen, die bei den Pflanzenemissionen nicht gefunden wurden. Darunter Bromiodmethan, das bisher nur einmal in der Natur identifiziert wurde. Dieses Ergebnis deutet auf unterschiedliche Bildungsmechanismen in diesen beiden Kompartimenten hin. Die Resultate der Salzwiesenuntersuchung zeigen, dass diese Küstengebiete als Quelle der LHKW deutlich unterbewertet sind und eine Vielzahl an LHKW in die Atmosphäre freisetzen

Die Erkenntnisse dieser Arbeit tragen zum Verständnis des Verhaltens der LHKW im Oberflächenwasser von Ästuaren bei. Die Ergebnisse der Messungen bilden eine Grundlage für weitere Berechnungen bezüglich des Beitrags von Ästuaren zum LHKW-Haushalt in der Atmosphäre und in angrenzenden Meeresgebieten. Die ermittelten LHKW-Emissionen aus der Salzwiese zeigen, dass es sich hierbei um eine bedeutende Nettoquelle für natürlich gebildete LHKW handelt. Es bedarf weiterer Untersuchungen hinsichtlich der Austauschreaktionen in den Prielen und den unterschiedlichen Bildungsmechanismen in den Kompartimenten, um die Höhe der Emissionen und den Beitrag zur atmosphärischen Belastung zu bestimmen.

8. Literaturverzeichnis

- Abelson P.H. (1990) Inefficient remediation of groundwater pollution. *Science* **250**, 733.
- Abrahamsson K. and Klick S. (1990) Determination of biogenic and anthropogenic volatile halocarbons in sea water by liquid liquid extraction and capillary gas chromatography. *J. Chromat.* **513**, 39-45.
- Abrahamsson K., Ekdahl A., Collen J. and Pedersén M. (1995) Marine algae - a source of trichloroethylene and perchloroethylene. *Limnol. Oceanogr.* **40**, 1321-1326.
- Adams F.X., Heisterkamp M., Candelone J-P., Fartunus F., van de Felde K. and Boutron C.F. (1998) Speciation of organometal and organohalogen compounds in relation to global environmental pollution. *Analyst* **123**, 767-772.
- Andreae M.O. (1993) The influence of tropical biomass burning on the climate and the atmospheric environment, in Oremland R.S.: Biogeochemistry of the global change: Radiatively active trace gases; Chapman and Hall, New York. pp 113-150.
- Andreae M.O., Atlas E., Harris G.W., Helas G., Kock A., Koppmann R., Maenhout W., Mano S., Pollock W.H., Rudolph J., Scharffe D., Schebeske G. and Welling M. (1996) Methylhalide emissions from savanna fires in southern Africa. *J. Geophys. Res.* **101**, 23603-23613.
- ARGE Elbe (1999) Die Wassergüte in der Elbe im Jahre 1998 (Kurzbericht). Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe. Eigenverlag Hamburg.
- ARGE Elbe (2000a) Die Wassergüte in der Elbe im Jahre 1999 (Kurzbericht). Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe. Eigenverlag Hamburg.
- ARGE Elbe (2000b) Wassergüte in der Daten der Elbe von Schmilka bis zur See. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe. Eigenverlag Hamburg.
- Arnold W.A. and Roberts A.L. (2000) Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe(0) particles. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 1794-1805.
- Baker J.M., Reeves C.E., Nightingale P.D., Penkett S.A., Gibb S.W. and Hatton A.D. (1999) Biological production of methyl bromide in the coastal waters of the North Sea and open ocean of the Northeast Atlantic. *Mar. Chem.* **64**, 267-285.
- Baumann H. and Heumann K. (1987) Analysis of organobromine compounds and HBr in motor exhaust with a GC/microwave plasma system. *Fresenius J. Anal. Chem.* **27**, 186-192.

- Bearmann G. (1991) Waves, tides, and shallow-water processes. The open University Team in assoziation with Pergamon, BPC Wheatons TLTD., Exeter.
- Bianchi A., Varney M.S. and Phillips J. (1989) Modified analytical technique for their determination of trace organics in water using dynamic Headspace and gas chromatography massspectrometry. *J. Chromatogr. A* **467**, 111-128.
- Bianchi A., Varney M.S. and Phillips J. (1991) Analysis of volatile organic compounds in estuarine sediments using dynamic headspace and gas chromatography mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **542**, 413-450.
- Bildleermann T.F. (1988) Atmospheric processes: wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapour-particle partitioning. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 361-367.
- Blaha L., Darmborsky J. and Nemec M. (1998) Saturated and unsaturated halogenated aliphatic compounds. *Chemosphere* **36**, 1345-1365.
- Broermann U. (1988) Tetrachlormethan und seine Auswirkungen auf Mensch und Umwelt. *Wiss. Umwelt* **1**, 25-31.
- Bradley P.M., Landmeyer J.E. and Dinicola R.S. (1998) Anaerobic oxidation of [1,2-¹⁴C] dichloroethene under Mn(IV)-reducing conditions. *Appl. Environ. Microbiol.* **64**, 1560-1562.
- Bradley P.M. and Chapelle F.H. (1999) Role for acetotrophic methanogens in methanogenic biodegradation of vinyl chloride. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 3473-3476.
- Brasse S., Nellen M., Seifert R. and Michaelis W. (2001) The carbon dioxide system in the Elbe estuary. *Biogeochemistry* (in press).
- Bull R.J. and Kopfler F.C. (1991) Health effects of disinfectants and disinfection by products. AWWA Research Foundation, Denver, Colorado.
- Burries D., Delcomyn C.A., Smith M.H. and Roberts A.L. (1996) Reductive dechlorination of tetrachloroethylene and trichloroethylene catalysed by Vitamin B₁₂ in homogenous and heterogeneous Systems. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 3047-3052.
- Butler E.C. and Hayes K.F. (2000) Kinetics of the transformation of halogenated aliphatic compounds by iron sulfide. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 422-429.
- Butler J.H (2000) Atmospheric chemistry: Better budgets for methyl halides? *Nature* **402**, 260-261.
- Chameides W.L. and Davis D.D. (1980) Iodine: Is possible role in tropospheric photochemistry. *J. Geophys. Res.* **85**, 7383-7398.

- Camel V. and Caude M. (1995) Trace enrichment methods for the determination of organic pollutants in ambient air. *J. Chromat.* **710**, 3-19.
- Carpenter L.J., Sturges W.T., Penkett S.A., Liss P.S., Alicke B., Hebestreit K. and Platt U. (1999) Short-lived alkyl iodides and bromides at Mace Head, Ireland: Links to biogenic sources and halogen oxide production. *J. Geophys. Res.* **104**, 1679-1689.
- Carpenter L.J., Malin G., Liss P.S. and Küpper F.C. (2000) Novel biogenic iodine-containing trihalomethanes and other short-lived halocarbons in the coastal East Atlantic. *Global Biogeochem. Cycles* **14**, 1191-1205.
- Christof O., Seifert R. and Michaelis W. (2001) Volatile halogenated organic compounds in estuaries. *Biogeochemistry* (in press.).
- Class T. and Ballschmiter K. (1987) Global baseline pollution studies: X. Atmospheric halocarbons: global budgets estimations of tetrachlorethen, 1,2-dichlorethan, 1,1,1,2-tetrachlorethan, hexachlorethan, hexachlorbutadiene. Estimation of the hydroxyl radical concentration in the troposphere of the northern and southern hemisphere. *Fresenius J. Anal. Chem.* **327**, 198-204.
- Class T. and Ballschmiter K. (1988) Chemistry of organic traces in air. *J. Atmos. Chem.* **6**, 36-46.
- Cochran J.W. and J.M. Henson (1988) Analysis of volatile organic chemicals in aqueous samples by purge/GC with selective water removal. *J. High Res. Chromat.* **11**, 869-873.
- Colman J.J., Blake D.R. and Rowland F.S. (1998) Atmospheric residence time of CH₃Br estimated from the junge spatial variability relation. *Science* **281**, 392-396.
- Commission of the European Communities (1995) Proposal for a Council directive 95/C 131/03.
- Cowen W.F. and Baynes R.K (1980) Estimated application of gas chromatographic head-space analysis of priority pollutants. *J. Environ. Sci. Health* **15A**, 413-426.
- Crutzen P.J. (1990) Auswirkungen menschlicher Aktivitäten auf die Erdatmosphäre. Was zu forschen, was zu tun? *DLR-Nachr.* **59**, 5-13.
- Dawes V.J. and Waldlock M.J. (1994) Measurement of volatile organic compounds at UK national monitoring plan stations. *Mar. Pollut. Bull.* **28**, 291-298.
- Delling N., Seifert R., Leinweber A., Faber E., and Michaelis W. (1997) C₁ - C₄ hydrocarbons in the Arabian Sea - concentration and methane carbon isotop ditributions. In *Bericht über den 6. JGOFS - Workshop am 4./5.12.1997 in Bremen* (eds. M. Pätzold and G. Wefer), Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen **109**, pp. 21-22.

- Dewulf J. and Van Langenhove H. (1995) Simultaneous determination of C₁ and C₂ halo-carbons and monocyclic aromatic hydrocarbons in marine water samples at ng/l concentration. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **61**, 35-46.
- Dewulf J., Dewettink T., De Visscher A. and Van Langenhove H. (1996) Sorption of chlorinated C₁- and C₂-hydrocarbons and monocyclic aromatic on sea sediment. *Wat. Res.* **30**, 3130-3138.
- Dewulf J. and Van Langenhove H. (1997) Chlorinated C₁- and C₂-hydrocarbons and monocyclic aromatic hydrocarbons in marine waters: an overview on fate processes, sampling, analysis and measurements. *Wat. Res.* **31**, 1825-1838.
- Dewulf J., Van Langenhove H.R. and van der Auwera L.F. (1998) Air/Water exchange dynamics of 13 volatile chlorinated C₁- and C₂-hydrocarbons and monocyclic aromatic hydrocarbons in the southern North Sea and the Scheldt estuary. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 903-911.
- Dryssen D., Fogelqvist E., Krysell M. and Sturm R. (1990) Release of halocarbons from an industrial estuary. *Tellus* **B 42**, 162-169.
- Duce R.A., Winchester J.W. and van Nahl T.W. (1965) Iodine, bromine, and chlorine in the Hawaiian marine atmosphere. *J. Geophys. Res.* **70**, 1775-1799.
- Ekdahl A., Pedersen M. and Abrahamsson K. (1998) A study of the diurnal variation of biogenic volatile halocarbons. *Mar. Chem.* **63**, 1-8.
- Eklund G., Josefsson B. and Ross C. (1978) Determination of volatile halogenated hydrocarbons in tap water, seawater and industrial effluents by glass capillary gas chromatography and electron capture detection. *J. High Res. Chromat. & Chromat. Com.* **1**, 34-40.
- Elliott S. and Rowland F.S. (1993) Nucleophile substitutions rates and solubilities for methyl halides in seawater. *Geophys. Res. Lett.* **20**, 1043-1046.
- ENDS (1998) Environmental Daily, Environmental Data services, Ltd.: London, July 1.
- Ertl S.J. (1997) Herkunftsbestimmung organischer Schadstoffe durch Untersuchung des natürliche Isotopengehaltes. Dissertation, Technische Universität München.
- Faulkner D.J. (1980) Natural organohalogen compounds. The Handbook of Environmental Chemistry, Vol.1 part A“ The Natural Environment and the Biogeochemical Cycles, Springer Verlag 229-254.
- Fetzner S. (1998) Bacterial dehalogenation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **50**, 633-657.
- Fogelqvist E., Josefsson B. and Roos C. (1982) Halocarbons as tracer substances in studies of the distribution pattern of the chlorinated waters in the coastal areas. *Environ. Sci. Technol.* **16**, 479-482.

- Fogelqvist E. and Krysell M. (1991) Naturally and anthropogenically produces bromoform in the Kattgatt, a semi-enclosed oceanic basin. *J. Atmos. Chem.* **13**, 315-321.
- Foundation Water Research (1994) Disinfection by production: occurrence and significance to health, FR 0481.
- Frankignoulle M., Abril G., Borges A., Bourge I., Canon C., Delille B., Libert E. and Théate J-M. (1998) Carbon dioxide emission from European estuaries. *Science* **282**, 434-436.
- Frankignoulle M., Middelburg J.J. and Wollast R. (2001) Biogases in tidal European estuaries: the Biogest project. *Biogeochemistry* (in press).
- Fujita M., Jung W.T., Tatematu H., Sohn D.H. and Maeda T. (1991) Automated analysis of volatile halogenated hydrocarbons in rainwater and ambient air by purge and trap capillary gas chromatography. *J. High Res. Chromat.* **14**, 83-90.
- Galapate R.P., Baes A.U., Ito K., Iwase K. and Okada M. (1999) Trihalomethane formation potential prediction using some chemical functional groups and bulk parameters. *Wat. Res.* **33**, 2555-2560.
- Gan J., Yates S.R., Papiernik S. and Crowley D. (1998) Application of organic amendments to reduce volatile pesticide emissions from soil. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 3094-3098.
- Geen C. (1992) Selected marine sources and sinks of bromoform and other molecular weight organobromines. Thesis Dalhousie University. Halifax, Nova Scotia, Canda.
- Geschwend P.M., Zaifirou O.C. and Gagosian R.B. (1980) Volatile organic in seawater from the Peru upwelling region. *Limnol. Oceanogr.* **25**, 1044-1053.
- Geschwend P.M., MacFarlane J.K. and Newmann K.A. (1985) Volatile halogenated organic compounds released to seawater from temperate marine macroalgae. *Science* **227**, 1033-1035.
- Götz R., Bauer O.H., Frisel P. and Roch K. (1998) Organic trace compounds in the water of the River Elbe near Hamburg Part 1. *Chemosphere* **36**, 2085-2101.
- Golfinopoulos S.K., Lekkas T.D. and Nikolaou A.D. (2001) Comparison of methods for determination of volatile organic compounds in drinking water *Chemosphere* **45**, 275-284.
- Goodwin K.D., Lidstrom M.E and Oremland R.S. (1997) Marine bacterial degradation of brominated methanes. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 3188-3192.
- Graedel T.E. and Crutzen P.J. (1994) Chemie der Atmosphäre: Bedeutung für Klima und Umwelt. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford. 511p.

- Graedel T.E. and Keene W.C. (1995) Tropospheric budget of reactive chlorine. *Global Biogeochem. Cycles* **9**, 47-77.
- Gribble G.W. (2000) The natural production of organobromine compounds. *Environ. Sci. Poll. Res.* **7**, 37-49.
- Grob K. and Zürcher F. (1976) Stripping of trace organic substances from water: equipment and procedure. *J. Chromat. A* **117**, 285-294.
- Grob K. and Habich A. (1983) Trace analysis of halocarbons in water; direct aqueous injection with electron capture detection. *J. High Res. Chromat.* **6**, 11-15.
- Grote C., Belau E., Levsen K. and Wünsch G. (1999) Development of a SPME-GC method for the determination of organic compounds in wastewater. *Acta hydrochim. hydrobiol.* **27**, 193-199.
- Harper D.B. (1993) Biogenesis and metabolic role of halomethanes in fungi and plants. Sigel and Sigel (eds). Marcel Dekker Inc. **29**, 345-388.
- Haselmann K.F., Laternus F., Svensmark B. and Gron C. (2000) Formation of chloroform in spruce forest soil - results from laboratory incubation studies. *Chemosphere* **41**, 1769-1774.
- Hay M.E. (1992) The role of seaweed chemical defences in the evolution of feeding specialisation and in the mediation of complex interactions. In: Paul V.J.[ed] Ecological roles of marine natural products. Comstock, N.Y. 214-322 and 93-118.
- Helmig D., Müller J. and Klein W. (1989) Volatile organic-substances in a forest atmosphere. *Chemosphere* **19**, 889-904.
- Hoekstra E.J. and de Leer E.W. (1995) Organohalogenes. The natural alternative. *Chemistry in Britain*, 127-131.
- Hoekstra E.J., Lassen P., van Leuwen J.G.E., de Leer E.W.B. and Carlsen L. (1995) Formation of organic chlorines compounds of low molecular weight in the chloroperoxidase mediated reaction between chloride and humic material. In: Naturally produced organohalogenes. Grimvall A. and de Leer E.W.B., ED. 149-161 Kluwer Akademischer Publishers, Dordrecht, Boston, London.
- Hoekstra E.J., de Leer E.W.B. and Brinkman U.A.T. (1998a) Natural formation of chloroform and brominated trihalomethanes in soil. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 3724-3729.
- Hoekstra E.J., Verhagen F.J.M., Field J. A., de Leer E.W.B. and Brinkman U.A.T. (1998b). Natural production of chloroform by fungi. *Phytochemistry* **49**, 91-97.

- Hoekstra E.J., Duyzer J.H., de Leer E.W.B. and Brinkman U.A.T. (2001) Chloroform - concentration gradients in soil air and atmospheric air, and emission fluxes from soil. *Atmos. Environ* **35**, 61-70.
- Howard P.H. (1991) Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals. Lewis Publisher, Chelsea Michigan.
- Irmer U., Rocker W. and Blondzik K. (1997) Qualitätsanforderungen an Oberflächengewässer: Zielvorgaben, Qualitätsziele und chemische Gewässergüteklassifizierung. *Acta hydrochim. hydrobiol* **25**, 62-70.
- James K.J. and Stack M.A. (1997) Rapid determination of volatile organic compounds in environmentally hazardous wastewaters using solid phase microextraction. *Fresenius J. Anal. Chem.* **358**, 833-837.
- Jeffers P.M., Ward L.M., Woytowitch L.M. and Wolfe N.L. (1989) Homogenous hydrolysis rate constants for selected chlorinated methanes, ethanes, ethens and propanes. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 965-969.
- Jonsson A. and Berg S. (1980) Determination of 1,2-dibromoethne, 1,2-dichloroethane, and benzene in ambient air using porous polymer traps and gas chromatographic mass-spectrometric analysis with selected ion monitoring. *J. Chromat.* **190**, 97-106.
- Jordan A., Harnisch J., Borchers R., Le Guern F. and Shinohara H. (2000) Volcanogenic halocarbons. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 1122-1124.
- Kaiser R. (1988) Nachweis leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe in Luft und Blut – eine toxikologische Bewertung für Anwohner von Chemisch-Reinigungen und Personal aus Meerwasserhallenschwimmbädern. Dissertation, Universität Kiel.
- Keene W.C., Khalil M.A.K., Erickson III D.J., McCulloch A., Graedel T.E., Lobert J.M., Aucott M.L., Gong S.L., Harper D.B., Kleiman G., Midgley P.M., Moore R.M., Seuzaret C., Sturges W.T., Benkovitz C.M., Koropalov V., Barrie L.A. and Li Y.-F. (1999) Composite global emissions of reactive chlorine from anthropogenic and natural sources: Reactive Chlorine Emissions Inventory. *J. Geophys. Res.* **104**, 8429-8440.
- Kempe S. (1982a) Long-Term records of CO₂ pressure fluctuations in fresh water. In *Transport of Carbon in Major World Rivers, Part I*, (ed. E.T. Degens), pp. 91-332. Mitt. Geol.-Paläont. Inst. Univ. Hamb. **No. 52**, Hamburg.
- Kempe S. (1982b) VALDIVIA Cruise, October 1981: Carbonate equilibria in the estuaries of Elbe, Weser, Ems and in the southern German Bight. In: Degens ET (ed.) *Transport*

- of Carbon in Major World Rivers, Part 1* (pp. 719-742). Mitt. Geol.-Paläont. Inst. Univ. Hamb. **No. 52**, Hamburg.
- Keppler F., Eiden R., Niedan V., Pracht J. and Schöller H.F. (2000) Halocarbons produced by natural oxidation processes during degradation of organic matter. *Nature* **402**, 298-301.
- Keppler F. (2000) Abiotische Bildung leichtflüchtiger Organohalogenverbindungen im Boden. Dissertation, Universität Heidelberg.
- Khalil M.A.K., Rasmussen R.A. and Hyt S.D. (1983) Atmospheric chloroform (CHCl_3): ocean – air exchange and global mass balance. *Tellus B* **35**, 266-274.
- Khalil M.A.K. and Rasmussen R.A. (1999) Atmospheric chloroform. *Atmos. Environ.* **33**, 1151-1158.
- Knöchel A., Meyer A.-K. and Helios-Rybicka E. (1998) The International Odra Project. *Berichte für Seeschifffahrt und Hydrographie* **13**, 24.
- Krysell M. (1991) Bromoform in the Nansen Basin in the Arctic Ocean. *Mar. Chem.* **33**, 187-197.
- Krysell M. and Nightingale P.D. (1994) Low molecular weight halocarbons in the Humber and Rhine estuaries determined using a new purge-and-trap gas chromatographic method. *Conti. Shelf Res.* **14**, 1311-1329.
- Krysell M., Fogelqvist E. and Tanahua T. (1994) Apparent removal of the transient tracer carbon tetrachloride from anoxic sea water. *Geophys. Res. Lett.* **21**, 2511-2514.
- Kuivinen J. and Johnsson H. (1999) Determination of trihalomethanes and some chlorinated solvents in drinking water by headspace technique with capillary column gas-chromatography. *Wat. Res.* **33**, 1201-1208.
- Kuss J. (1994) Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe: Austauschprozesse zwischen Atmosphäre und Meerwasser. Dissertation, Universität Kiel.
- Laturnus F. (1993) Bildung und Abgabe kurzkettiger halogenierter Kohlenwasserstoffe durch Makroalgen der Polarregion. Dissertation, Universität Bremen. Berichte zur Polarforschung Nr. 132.
- Laturnus F. (1996) Volatile halocarbons released from Arctic macroalgae. *Mar. Chem.* **55**, 359-366.
- Laturnus F., Adams F.C., Gomez I. and Mehrrens G. (1997) Halogenating activities detected in Antarctic macroalgae. *Polar Biol.* **17**, 281-284.
- Laturnus F., Adams F.C. and Wiencke C. (1998) Methyl halides from Antarctic macroalgae. *Geophys. Res. Lett.* **25**, 773-776.

- Lehmann A. and Rode M. (2001) Long-term behaviour and cross-correlation water quality analysis of the river Elbe, Germany. *Wat. Res.* **35**, 2153-2160.
- Lobert J.M., Butler J.H., Montzka S.A., Geller L.S., Myers R.C. and Elkins J.W. (1995) A net sink for atmospheric CH₃Br in the East Pacific Ocean. *Science* **267**, 1002-1005.
- Lobert J.M., Keene W.C., Logan J.A. and Yevich R. (1999) Global chlorine emissions from biomass burning: Reactive Chlorine Emissions Inventory. *J. Geophys. Res.* **104**, 8373-8389.
- Lovelock J.E., Maggs R.J. and Wade R.J. (1973) Halogenated hydrocarbons in and over the Atlantic. *Nature* **241**, 194-196.
- Manley S.L., Goodwinn K. and North W.L. (1992) Laboratory production of bromoform, methylene bromide, and iodide by macroalgae and distribution in nearshore southern California waters. *Limnol. Oceanogr.* **37**, 1652-1659.
- Mason C.P., Edwards K.R., Carlson R.E., Pignatello J., Gleason F.K. and Wood J.M. (1982) Isolation from chlorine containing antibiotics from the freshwater cyanobacterium *Scytonema hofmanni*. *Science* **215**, 400-402.
- Matisova E. and Skrabakova S. (1995) Carbon sorbents and their utilisation for the preconcentration of organic pollutants in environmental samples. *J. Chromat.* **707**, 145-179.
- Maymò-Gatell X., Chien, Y.T., Gossett J.M. and Zinder S.H. (1997) Isolation of a bacterium that reductively dechlorinates tetrachloroethene to ethene. *Science* **276**, 1568-1571.
- McCulloch A. and Midgley P.M. (1998) Estimated historic emissions of fluorocarbons from European Union. *Atmos. Environ.* **32**, 1571-1580.
- Michaelis W., Richnow H. H., and Seifert R. (1995) Chemically bound chlorinated aromatics in humic substances. *Naturwissenschaften* **82**, 139-142.
- Middelburg J.J., Nieuwenhuize J., Iversen N., Høgh N., de Wilde H., Helder W., Seifert R. and Christof O. (2001) Methane distribution in European tidal estuaries. *Biogeochemistry* (in press.).
- Miermans C.J.H., van der Velde L.E. and Frintrop P.C.M. (2000) Analysis of volatile organic compounds, using the purge and trap injector coupled to a gas chromatograph/ion-trap mass spectrometer: Review of the results in Dutch surface water of the Rhine, Meuse, Northern Delta Area and Westerscheldt, over the period 1992-1997. *Chemosphere* **40**, 39-48.
- Mills W.B., Lew C.S. and Loh J.Y. (1998) Predictions of potential human risks from power plant discharges of total residual chlorine and chloroform into rivers. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 2162-2171.

- Ministerial Declaration of the 4th International Conference on the Protection of the North Sea (1995) Esbjerg, Denmark. Ministry of Environment and Energy, Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen, Denmark.
- Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ocean Layer (1987) United Nations Environment Programme, Final Act.
- Montzka S.A., Butler J.H., Elkins J.W., Thompson T.M., Clarke A.D. and Lock L.T. (1999) Present and future trends in the atmospheric burden of ozone-depleting halogens. *Nature* **398**, 690-694.
- Moore R.M. and Tokarczyk R. (1992) Chloro-Iodomethane in N. Atlantic waters: A potentially significant source of atmospheric iodine. *Geophys. Res. Lett.* **19**, 1779-1782.
- Moore R.M. (1995) The natural production of volatile organochlorines in the oceans. In Eurochlor (ed): The natural chemistry of chlorine in the environment. Brüssel: Eurochlor. 7-7.
- Neidelmann S.L. and Geigert J. (1986) Biohalogenation - principles, basic roles and applications. Ellis Horwood Series in Organic Chemistry, Market Cross House, Chichester, England.
- Nightingale P.D., Malin G. and Liss P.S. (1995) Production of chloroform and other low-molecular-weight halocarbons by some species of macroalgae. *Limnol. Oceanogr.* **40**, 680-689.
- Noy T., Fabian P., Borchers R., Janssen F., Cramers C. and Rijks J. (1987) Trace analysis of halogenated hydrocarbons in gaseous samples by on-line enrichment in an adsorption trap, on-column cold-trapping and capillary gas chromatography: I. Method and instrumentation. *J. Chromat. A.* **393**, 343-356.
- Oehme M. (1996) Praktische Einführung in die GC/MS-Analytik mit Quadrupolen: Grundlagen und Anwendungen. Huethig, Heidelberg.
- Pätzold R., Schempp W. und Krause T. (1989) Entstehung und Analyse einiger flüchtiger chlorierter Verbindung in den Abwässern der Zellstoffindustrie. *Papier* **43**, 301-307.
- Petersen R., Engel M. und Holm D. (1997) Broschüre des Nationalpark Schleswig-Holsteinisches Wattenmeer.
- Quack B. (1994) Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe in der marinen Atmosphäre Bestand; Herkunft und Massenbilanzen über Nord- und Ostsee. Dissertation, Universität Kiel.
- Redeker K.R., Wang N.-Y., Low J.C., McMillan A., Tyler S.C. and Cicerone R.J (2000) Emissions of methyl halides and methane from rice paddies. *Science* **290**, 966-968.

- Reid K.A., Bowden R.D. and Harper D.B. (1995) Biosynthesis of fluoroacetate and 4-fluoro-threonine by streptomyces cattleya: in Grimvall A. and de Leer E.W.B. (eds) Naturally Produced Organohalogens; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London. pp 269-279.
- Rhew R.C, Miller B.J. and Weiss R.F. (2000) Natural methyl bromide and methyl chloride emissions from coastal salt marshes. *Nature* **402**, 292-295.
- Richnow H.H., Seifert R., and Michaelis W. (1993) Der Einfluß der Humusstoffe auf die Biologische Bodenreinigung - Assoziation organischer Schadstoffe aus Mineralölkontaminationen. In *Bodenreinigung* (ed. R. Stegmann), *Hamburger Berichte* **6**. Abfallwirtschaft Technische Universität Hamburg-Harburg, pp. 51-61. Economica Verlag.
- Richnow H.H., Seifert R., Hefter J., Link M., Francke W., Schäfer G., and Michaelis W. (1997) Organic pollutants associated with macromolecular soil organic matter - a mode of binding. *Org. Geochem.* **26**, 745-758
- Rippen G. (1996) Handbuch der Umweltchemikalien: Stoffdaten, Prüfverfahren, Vorschriften. Verlag Landsberg/Lech: Ecomed (Loseblattsammlung).
- Roberts J.M., Fehsenfeld F.C., Albbritton D.L. and Sievers R.E. (1983) Measurement of monoterpene hydrocarbons at Niwot ridge, Colorado. *J. Geophys. Res.* **88**, 485-503.
- Römpp Chemie Lexikon (1995) Band 1 bis 6. 9. Auflage Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York.
- Roose P., Dewulf J., Brinkman U.A.T. and Van Langenhove H. (2001) Measurement of volatile organic compounds in sediments of the Scheldt Estuary and the Southern North Sea. *Wat. Res.* **35**, 1478-1488.
- Rostad C.E., Martin B.S., Barber L.B., Leenheer J.A. and Daniel S.R. (2000) Effect of a constructed wetland on disinfection by-products: removal processes and production of precursors. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 2703-2710.
- Rudolph J., Müller K.P. and Koppmann R. (1990) Sampling of organic volatiles in the atmosphere at moderate and low pollution levels. *Anal. Chim. Acta* **236**, 197-211.
- Schall C. (1994) Identifizierung und Quantifizierung flüchtiger iodierter und bromierter Kohlenwasserstoffe in atlantischen, arktischen und antarktischen Gewässern und der arktischen Atmosphäre, sowie Untersuchung der biogener Quellen dieser Substanzen. Dissertation, Universität Regensburg.
- Scheunert I. (1994) Mikrobieller Abbau organischer Fremdstoffe im Boden. *Chemie in unserer Zeit* **2**, 68-78.

- Schöler H.F. und Niedan V.W. (2000) Natürliche Organohalogenverbindungen in der Umwelt. *ATV-DVWK-Schriftenreihe* **18**, 10-29.
- Seifert R., Delling N., Richnow H.H., Kempe S. and Michaelis W. (1999) Ethylene and methane in the upper water column of the subtropical Atlantic. *Biogeochemistry* **44**, 73-91.
- Simmonds P.G. (1984) Analysis of the trace halocarbons in natural waters by simplified purge and cryotrap method. *J. Chromat. A.* **289**, 117-127.
- Singh H.B., Salas L.J. and Stiles R.E. (1983) Methyl halides in and over the eastern pacific (40° N-32°S). *J. Geophys. Res.* **88**, 3684-3690.
- Stock M., Kiehl K., und Reinke H.-D. (1997) Salzwiesenschutz im schleswig-holsteinischen Wattenmeer. Schriftenreihe Nationalpark Schleswig-Holsteinisches Wattenmeer, **7**, 48 pp.
- Sturges W.T., Schnell R.S. and Dutton G.S. (1993) Spring measurements of troposphere bromine at Barrow, Alaska. *Geophys. Res. Lett.* **20**, 201-204.
- Tokarczyk R. and Moore R.M. (1994) Production of volatile organohalogens by phytoplankton cultures. *Geophys. Res. Lett.* **21**, 285-288.
- United Nations Environmental Programme, Ozone Secretariat (1999) Production and Consumption of Ozone Depletion Substances: 1986-1998.
- Urhahn T. and Ballschmiter K. (1998) Chemistry of the biosynthesis of halogenated methanes: C₁-organohalogens as pre-industrial chemical stressors in the environment? *Chemosphere* **37**, 1017-1032.
- Van Zoest R. and van Eck G.T.M. (1991) Occurrence and behaviour of several groups of organic pollutants in the Scheldt Estuary. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 57-71.
- Varner R.K., Crill P.M. and Talbott R.W. (1999) Wetlands a potentially significant sources of atmospheric methylbromide and methylchloride. *Geophys. Res. Lett.* **26**, 2433-2436.
- Walter B. and Ballschmiter K. (1991) Biohalogenation as a source of halogenated anisoles in air. *Chemosphere* **22**, 557-567.
- Walter B. and Ballschmiter K. (1992) Formation of C₁/C₂ bromo-/chloro-hydrocarbons by haloperoxidase reactions. *Fres. J. Anal. Chem.* **342**, 827-833.
- Weast R.C. and Astle M.J. (1987) Handbook of chemistry and physics. Boca Raton, B82.
- Weisenstein D.K., Ko M.K.W. and Sze N.-D. (1992) The chlorine budget of the present day atmosphere: a modelling study. *J. Geophys. Res.* **97**, 2547-2559.

- Weiss S.J., Test S.T., Eckmann C.M. and Roos D. (1986) Bromating oxidants generated by human eosinophils. *Science* **234**, 200-203.
- Wellhörner H.-H. (1990) Allgemeine und systematische Pharmakologie und Toxikologie. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Werkhoff P. and Brettschneider W. (1987) Dynamic headspace gas chromatography: Concentration of volatiles components after thermal desorption by intermediate cryofocussing in a cold trap. *J. Chromat. A* **405**, 87-98.
- Wever R., de Boer E., Plat H. and Krenn B.E. (1987) Vanadium – an element evolved in the biosynthesis of halogenated compounds and nitrogen fixation. *FEBS Lett.*, **216**, 1-3.
- Wever R., Tromp M.G.M., Krenn B.E., Marjani A. and Vantol M. (1991) Brominating activity of the seaweed *Ascophyllum-nodosum* – impact on the biosphere. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 446-449.
- Wofsy S., McElroy M.B. and Yung Y.L. (1975) The chemistry of atmospheric bromine. *Geophys. Res. Lett.* **2**, 215-218.
- World Health Organisation (1993) Guidelines for drinking water quality, 2nd edn. Vol. 1, Geneva, Switzerland.
- World Meteorological Organisation (1999) Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998, World Meteorological Organisation Global Ozone Research and Monitoring Project - Rep. No. **44**, Geneva.
- Wuosma A.M. and Hager P.L. (1990) Methylchloride transferase. A carbocation route for biosynthesis of halometabolites. *Science* **249**, 160-162.
- Xu-Liang C. and Hewitt C.N. (1994) Build-up of artifacts on adsorbents during storage and its effect on passive sampling and gas chromatography-flame ionization detection of low concentrations of volatile organic compounds in air. *J Chromat.* **688**, 368-374.
- Yates S.R., Wang D., Gan. J., Ernst F.F. and Jury W.A. (1998) Minimising methyl bromide emissions from soil fumigation. *Geophys. Res. Lett.* **25**, 633-636.
- Yokouchi Y., Noijiri Y., Barrie L.A., Toom-Sauntry D., Machida T., Inuzuka Y., Akimoto H., Li H.-J., Fujinuma Y. and Aoki S. (2000) A strong source of methyl chloride to the atmosphere from tropical coastal land. *Nature* **402**, 295-298.
- Yvon-Lewis S. (2000) Methyl bromide in the atmosphere and ocean. *IGACtivities Newsletters* **19**.
- Zaifrou O.C. (1975) Reaction of methyl halides with seawater and marine aerosols. *J. Mar. Res.* **33**, 75-81.

-
- Zoccolillo L. and Rellerori M (1994) Halocarbons in antarctic surface waters. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **55**, 27-32.

9. Anhang

1. Tabellen- und Abbildungsverzeichnis
2. Material und Methoden
3. Tab. A1: Nachgewiesene LHKW in verschiedenen Medien.
4. Tab. A2: Identifizierte und quantifizierte LHKW an ausgewählten Probennahmestellen in der Themse (Februar 1999)
5. Tab. A3: Identifizierte und quantifizierte LHKW in verschiedenen Jahreszeiten an der Probennahmestelle Grauerort (km 661)
6. Tab. A4: Summenkonzentrationen der unterschiedlichen Gruppen der LHKW in der Elbe
7. Tab. A5: Ermittelte Methodenparameter der weiteren LHKW aus dem Gesamtstandard (inklusive des Basisfragments m/z): Retentionszeit (r_t), Extraktionseffektivität (EE), Nachweisgrenze (NG) und Standardabweichung (STD)
8. Tab. A6: Physikalische Daten der LHKW
9. Abb.1 bis 9: Konzentrationsverläufe verschiedener LHKW entlang des Elbeästuars
10. Ausgewählte Massenspektren der untersuchten LHKW

Tabellenverzeichnis

- Tab. 1.** Quellen, Senken, Produktionszahlen und Anwendungsgebiete ausgewählter LHKW.
- Tab. 2.** Bedingungen beim Entgasen von LHKW aus unterschiedlichen Medien mittels einer Purge-and-Trap-Einheit.
- Tab. 3.** Vergleich der eingesetzten Adsorbentien und Temperaturen beim Fokussieren und Desorbieren von LHKW aus der Wasserphase.
- Tab. 4** Nachweisgrenzen (NG) verschiedener Methoden fünf ausgewählter LHKW.
- Tab. 5** Bezeichnung des internen Standards in Bezug auf seine Anwendung (OEHME, 1996).
- Tab. 6** Ermittelte Methodenparameter der Zielverbindungen und des internen Standards (IS): (inklusive des Basisfragments m/z): Retentionszeit (rt), Extraktionseffektivität (EE), Nachweisgrenze (NG) und Standardabweichung (STD).
- Tab. 7** Wesentliche Merkmale der untersuchten Ästuar (MIDDELBURG *et al.*, 2001).
- Tab. 8** Konzentrationen (in ng L^{-1}) ausgewählter LHKW im Ästuar der Schelde (Mai und Oktober).
(Fortsetzung) Konzentrationen (in ng L^{-1}) ausgewählter LHKW im Ästuar der Themse, der Loire und des Rheins.
- Tab. 9** Grenzwerte (in $\mu\text{g L}^{-1}$) ausgewählter LHKW im Wasser.
- Tab. 10** Übersicht der beobachteten Typen ausgewählter LHKW in den untersuchten Ästuaren.
- Tab. 11** Korrelationskoeffizienten ausgewählter LHKW.
- Tab. 12** Nachgewiesene Konzentrationen (in ng L^{-1}) ausgewählter LHKW im Scheldeästuar.
- Tab. 13** Wesentliche Merkmale der Elbe (MIDDELBURG *et al.*, 2001).
- Tab. 14** Konzentrationen (in ng L^{-1}) in der Elbe im Zeitraum von April 1999 bis April 2000.
(Fortsetzung) Konzentrationen (in ng L^{-1}) in der Elbe im Zeitraum von April 1999 bis April 2000.
- Tab. 15** Jahresfrachten der Elbe mit vergleichbarem Abfluss an der Messstation Schnackenburg (km 474,5).

Tab. 16	Übersicht der beobachteten Typen im Elbeästuar von April 1999 bis April 2000. Einteilung: a= April bis Juni 1999, b= Juli bis September 1999, c= Oktober bis Dezember 1999 und d= Januar bis April 2000.
Tab. 17	Korrelationskoeffizienten ausgewählter LHKW an den Probennahmestellen Z= Zollenspieker, S= Seemannshöft, G= Grauerort, B= Brunsbüttel und C= Cuxhaven.
Tab. 18	Ermittelte Jahresfrachten (in Mg a^{-1}) entlang des Elbeästuars.
Tab. 19	Vergleich der Konzentrationen und Frachten (nur Zollenspieker) ausgewählter LHKW bei Zollenspieker und Seemannshöft.
Tab. 20	LHKW-Konzentrationen aus einer Salzwiese im Friedrichskoog-Vorland.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1	Strukturformeln ausgewählter leichtflüchtiger halogenierter Kohlenwasserstoffe: a) Trichlorfluormethan b) Tribrommethan c) Chlormethan d) 1,2-Dichlorethan e) Trichlorethen und f) Chlorbenzol.
Abb. 2	Synthesewege von halogenierten Alkanen und Alkenen aus Ethen (nach ERTL, 1997).
Abb. 3	Schematischer Aufbau der Purge-and-Trap-Einheit zum Nachweis von LHKW.
Abb. 4	Schema der Thermodesorptionseinheit mit gekoppelter Gaschromatographie-Massenspektrometrie.
Abb. 5	Total-Ionenstrom des Gesamtstandards mit internem Standard.
Abb. 6	Karte der untersuchten Ästuarie im Rahmen des EU-Projekts „Biogas Transfer in Estuaries (BIOGEST)“.
Abb. 7	LHKW-Konzentrationen vs. Salinität: a) Typ 1a; b) Typ 1b; c) Typ 2 und d) Typ 3.
Abb. 8	Konzentration vs. Salinität für Chlormethan (CM) und Trichlormethan (TCM) in der Schelde im Mai (S1), der Schelde im Oktober (S2), der Themse (T) und der Loire (L).
Abb. 9	Konzentration vs. Salinität für 1,2-Dichlorethan (1,2-DA) und 1,1,1-Trichlorethan (1,1,1-TA) in der Schelde im Mai (S1), der Schelde im Oktober (S2), der Themse (T) und der Loire (L).

-
- Abb. 10** Konzentration vs. Salinität für Trichlorethen (TCE) und Tetrachlorethen (PCE) in der Schelde im Mai (S1), der Schelde im Oktober (S2), der Themse (T) und der Loire (L).
- Abb. 11** Konzentration vs. Salinität für Dibrommethan (DBM) und Tribrommethan (TBM) in der Schelde im Mai (S1), der Schelde im Oktober (S2), der Themse (T) und der Loire (L).
- Abb. 12** Konzentration vs. Salinität für Brommethan (BM) in der Schelde im Mai (S1), der Schelde im Oktober (S2), der Themse (T) und der Loire (L).
- Abb. 13** Konzentration vs. Salinität für Bromdichlormethan (BDCM) und Dibromchlormethan (DBCM) in der Schelde im Mai (S1), der Schelde im Oktober (S2), der Themse (T) und der Loire (L).
- Abb. 14** Konzentration vs. Salinität für Trichlorfluormethan (CFC-11) und Dichlordifluormethan (CFC-12) in der Schelde im Mai (S1), der Schelde im Oktober (S2), der Themse (T) und der Loire (L).
- Abb. 15** Konzentrationen ausgewählter LHKW und verschiedener Begleitparameter vs. Salinität
- a) Trichlorethen (TCE) und suspendiertes partikuläres Material (SPM) in der Themse, Februar 1999 und
 - b) Tribrommethan (TBM) und Chlorophyll a (Chl a) in der Loire, September 1998.
- Abb. 16** Konzentrationen ausgewählter LHKW vs. Salinität
- a) Dibromchlormethan (DBCM) und Tribrommethan (TBM) in der Schelde, Mai 1998 und
 - b) Dibromchlormethan (DBCM) und Tribrommethan (TBM) in der Schelde, Oktober 1998.
- Abb. 17** Darstellung der Probennahmestellen entlang des Ästuars der Elbe.
- Abb. 18** Trichlorethen-Konzentrationen entlang des Elbeästuars im Zeitraum April 1999 bis April 2000. Einteilung: a= April bis Juni 1999, b= Juli bis September 1999, c= Oktober bis Dezember 1999 und d= Januar bis April 2000.
- Abb. 19** Tribrommethan-Konzentrationen entlang des Elbeästuars im Zeitraum April 1999 bis April 2000. Einteilung: a= April bis Juni 1999, b= Juli bis September 1999, c= Oktober bis Dezember 1999 und d= Januar bis April 2000.

-
- Abb. 20** Chlormethan-Konzentrationen entlang des Elbeästuars im Zeitraum April 1999 bis April 2000. Einteilung: a= April bis Juni 1999, b= Juli bis September 1999, c= Oktober bis Dezember 1999 und d= Januar bis April 2000.
- Abb. 21** 1,1,1-Trichlorethan-Konzentrationen entlang des Elbeästuars im Zeitraum April 1999 bis April 2000. Einteilung: a= April bis Juni 1999, b= Juli bis September 1999, c= Oktober bis Dezember 1999 und d= Januar bis April 2000.
- Abb. 22** Saisonaler Verlauf der Wassertemperatur (T.) und der Abflusswerte (Ab.) an der Probennahmestelle Grauerort von April 1999 bis April 2000.
- Abb. 23** Saisonale Konzentrationen von Dichlordifluormethan (CFC-12) an der Probennahmestelle Seemannshöft im Vergleich zu der Wassertemperatur und dem Abfluss im Zeitraum April 1999 bis April 2000.
- Abb. 24** Saisonale Konzentrationen von Trichlorethen (TCE) an der Probennahmestelle Cuxhaven im Vergleich zu der Wassertemperatur und dem Abfluss im Zeitraum April 1999 bis April 2000.
- Abb. 25** Saisonale Konzentrationen von Bromdichlormethan (BDCM) an der Probennahmestelle Grauerort im Vergleich zu der Wassertemperatur und dem Abfluss im Zeitraum April 1999 bis April 2000.
- Abb. 26** Saisonale Konzentrationen von 1,2-Dichlorethan (1,2-DA) an der Probennahmestelle Brunsbüttel im Vergleich zu der Wassertemperatur und dem Abfluss im Zeitraum April 1999 bis April 2000.
- Abb. 27** Frachtenverteilung von Brommethan (BM) und Trichlormethan (TCM) entlang des Elbeästuars.
- Abb. 28** Typischer Vegetationsgürtel einer Salzwiese (PETERSEN *et al.*, 1997)
- Abb. 29** Queller (*Salicornia europaea* L.).

Material und Methoden

Verwendete Gerate

Allgemein

1/8" und 1/16" Edelstahl Kapillare (Supelco)

Rohrverbindungen (Swagelok)

Gasdichte Spritzen (500µl, 5 ml, Hamilton und SGE)

Gaschromatograph zum Konditionieren der Adsorbentien

Glasrohre TCT (Länge 159 mm, I.D. 6 mm, Chrompack)

Druckminderer für die verwendeten Gas (Linde)

Magnetventil für CO₂

Geräte zur Probennahme

Close-Open-Close Wasserschöpfer (5-15 L)

2L Braunglasflaschen (Trott)

500 ml Duran Glasflaschen

Geräte zur Analyse

Gaschromatograph HP 8060 (Fisons Instrument)

Massendetektor MD 800 (Fisons Instrument)

GasProTM GSC Kapillarsäule (Länge 30m, I.D. 0.32mm, J&W Scientific)

Elektronen-Einfang-Detektor

Flammen-Ionisations-Detektor.

6-Port-Ventilvalco mit Heizung.

6-Port-Ventilvalco

Beheiztes Ultraschall Wasserbad

Kühler für den Kühlwasserkondensor.

Nafiontrockner

Glasfritte mit Porengröße 10.16µm

Probenschleifeneinheit mit zwei Probenschleifen (1 ml und 2 ml)

Durchflussmanometer

Verwendete Gase

Helium (Extraktionsgas)

Helium (Trägergas GC/MS)

Stickstoff (Trocknungsgas)

CO₂ mit Steigrohr (Kühlung der Adsorption und Kryofokussierung)

Verwendete Chemikalien

Methanol grade gradient.

Magnesiumperchlorat

Mischstandards, 2000 µg ml⁻¹ je Komponente nach EPA 502 (VOC MIX 1 bis VOC MIX 6. FA. Supelco)

Destilliertes Wasser

Azeton

Verwendete Adsorbentien

Tenax TA mesh 60/80 und 60/35 (Chrompack)

Tab. A1 Nachgewiesene LHKW in verschiedenen Medien

Nr	LHKW	Elbe	Schelde Okt. 98	Schelde Mai. 98	Rhein Nov. 97	Loire Sep. 98	Themse Feb. 99	Gironde Feb. 97	Salzwiese Jul. 00	Priel Jul. 00
1	Chlormethan	x	x	x	x	x	x	x	x	x
2	Dichlormethan	x	x	x	x	x	x	x	x	x
3	Trichlormethan	x	x	x	x	x	x	x	x	x
4	Tetrachlormethan	x	x	x	x	x	x	x	x	x
5	Chlorethan	x	x	x	x	x	x	x	x	x
6	1,1-Dichlorethan	x	x	x	x	x	x	x		
7	1,2-Dichlorethan	x	x	x	x	x	x	x		
8	1,1,1-Trichlorethan	x	x	x	x	x	x	x	x	x
9	1,1,2-Trichlorethan	x	x	x	x	x				
10	1,1,2,2-Tetrachlorethan	x								
11	1,1,1,2-Tetrachlorethan	x								
12	Chlorethen	x	x	x	x	x	x	x	x	x
13	1,1-Dichlorethen	x	x	x	x	x	x	x		x
14	trans-1,2-Dichlorethen	x	x	x	x	x	x	x		x
15	cis-1,2-Dichlorethen	x	x	x	x	x	x	x		x
16	Trichlorethen	x	x	x	x	x	x	x		
17	Tetrachlorethen	x	x	x	x	x	x	x		x
18	Brommethan	x	x	x	x	x	x	x	x	x
19	Dibrommethan	x	x	x	x	x	x	x	x	x
20	Tribrommethan	x	x	x	x	x	x	x	x	x
21	1,2-Dibromethan									x
22	Bromchlormethan	x	x	x	x	x	x	x		
23	Bromdichlormethan	x	x	x	x	x	x	x	x	x
24	Dibromchlormethan	x	x	x	x	x	x	x	x	x
25	1,2-Dichlorpropan	x			x					

Tab. A2 Identifizierte und quantifizierte LHKW an ausgewählten Probennahmestellen in der Themse (Februar 1999).

Nr.	LHKW	Themse Februar 1999			
		[2,7 psu]	[12,7 psu]	[22,5 psu]	[33,9 psu]
		[ng L ⁻¹]	[ng L ⁻¹]	[ng L ⁻¹]	[ng L ⁻¹]
1	Chlormethan	15,3	32,4	42,9	57,3
2	Dichlormethan	161,3	60,7	30,5	7,3
3	Trichlormethan	120,3	76,1	29,2	2,0
4	Tetrachlormethan	13,0	4,5	2,0	0,9
5	Chlorethan	3,5	1,4	1,0	0,6
6	1,1-Dichlorethan	7,7	3,4	1,2	n.n.
7	1,2-Dichlorethan	5,2	5,7	4,2	1,1
8	1,1,1-Trichlorethan	31,3	14,1	6,0	4,0
9	1,1,2-Trichlorethan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
10	1,1,2,2-Tetrachlorethan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
11	1,1,1,2-Tetrachlorethan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
12	Chlorethen	7,4	2,3	1,0	1,7
13	1,1-Dichlorethen	3,7	1,3	0,5	0,4
14	<i>trans</i> -1,2-Dichlorethen	2,3	0,6	0,1	n.n.
15	<i>cis</i> -1,2-Dichlorethen	47,0	14,5	4,0	0,1
16	Trichlorethen	80,4	27,8	9,8	2,6
17	Tetrachlorethen	194,9	90,6	26,6	0,7
18	Brommethan	1,0	2,8	3,6	5,2
19	Dibrommethan	4,6	3,5	2,5	n.n.
20	Tribrommethan	11,6	7,2	5,6	n.n.
21	1,2-Dibrommethan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
22	Bromchlormethan	5,2	2,8	0,7	0,3
23	Bromdichlormethan	34,5	16,4	7,5	16,8
24	Dibromchlormethan	39,9	17,5	5,0	n.n.
25	1,2-Dichlorpropan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
26	1,3-Dichlorpropan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
27	1,2,3-Trichlorpropan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
28	1,1-Dichlorpropen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
29	<i>cis</i> -1,3-Dichlorpropen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
30	<i>trans</i> -1,3-Dichlorpropen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
31	Dichlordifluormethan	8,4	2,9	3,0	1,8
32	Trichlorfluormethan	2,1	1,8	1,6	0,9

n.n. = unterhalb der Nachweisgrenze

Tab. A2 (Fortsetzung) Identifizierte und quantifizierte LHKW an ausgewählten Proben-
nahmestellen in der Themse (Februar 1999).

Nr.	LHKW	Themese Februar 1999			
		[2,7 psu]	[12,7 psu]	[22,5 psu]	[33,9 psu]
		[ng L ⁻¹]	[ng L ⁻¹]	[ng L ⁻¹]	[ng L ⁻¹]
33	Chlorbenzol	0,3	0,3	n.n.	1,3
34	1,3-Dichlorbenzol	0,3	0,3	0,3	0,3
35	1,4-Dichlorbenzol	27,2	14,8	3,6	1,4
36	1,2-Dichlorbenzol	1,5	0,4	n.n.	0,4
37	1,2,3-Trichlorbenzol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
38	1,2,4-Trichlorbenzol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
39	Hexachlorbutadien	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
40	Brombenzol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
41	Iodmethan	0,1	0,2	0,3	0,2
42	Diiodmethan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
43	Diiodethan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
44	Chloriodmethan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
45	Bromiodmethan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
46	Chlorethin	x	x	x	x
47	Dichlorethin	x	x	x	x
48	1-Chlor-1,1-Difluorethan	x	x	x	x
49	Trichlortrifluorethan	x	x	x	x
50	Chlordifluormethan	x	x	x	x
a	Σ chlorierte Methane	309,9	173,8	104,7	67,4
b	Σ chlorierte Ethane	47,7	24,6	12,4	5,8
c	Σ chlorierte Ethene	335,6	137,1	41,9	5,6
d	Σ bromierte Methane	17,2	13,5	11,7	5,2
e	Σ Bromchlormethane	79,6	36,7	13,3	17,1
f	Σ Chlorfluormethane	10,5	4,7	4,6	2,7
g	Σ chlorierte Benzole	29,4	15,8	3,9	3,4
h	Σ chlorierte Propane & Propene	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
i	Σ Trihalomethane	206,3	110,3	45,0	9,8
j	Σ LHKW (C ₁ +C ₂)	800,4	390,3	188,5	103,7
k	Σ LHKW	829,8	406,1	192,4	107,1

x = identifiziert

n.n.= unterhalb der Nachweisgrenze

Tab. A3 Identifizierte und quantifizierte LHKW in verschiedenen Jahreszeiten an der Probennahmestelle Grauerort (km 661).

Nr.	LHKW	Grauerort			
		Apr. 99	Aug. 99	Dez. 99	Mrz. 00
		[ng L ⁻¹]	[ng L ⁻¹]	[ng L ⁻¹]	[ng L ⁻¹]
1	Chlormethan	5,3	24,6	7,8	6,7
2	Dichlormethan	16,9	2,5	37,0	30,2
3	Trichlormethan	31,5	142,2	81,6	43,1
4	Tetrachlormethan	3,8	2,5	2,7	9,8
5	Chlorethan	0,4	0,0	1,4	0,9
6	1,1-Dichlorethan	0,4	0,2	1,6	0,9
7	1,2-Dichlorethan	38,2	26,1	37,5	8,5
8	1,1,1-Trichlorethan	1,4	1,1	2,7	2,2
9	1,1,2-Trichlorethan	n.n.	n.n.	1,0	0,9
10	1,1,2,2-Tetrachlorethan	1,5	n.n.	n.n.	n.n.
11	1,1,1,2-Tetrachlorethan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
12	Chlorethen	1,5	0,9	3,2	2,2
13	1,1-Dichlorethen	0,3	0,2	0,8	0,4
14	<i>trans</i> -1,2-Dichlorethen	1,4	0,3	3,0	1,2
15	<i>cis</i> -1,2-Dichlorethen	12,5	7,3	12,6	6,4
16	Trichlorethen	7,7	1,7	11,4	52,6
17	Tetrachlorethen	15,4	44,6	44,5	29,8
18	Brommethan	0,7	0,2	0,4	0,5
19	Dibrommethan	0,3	0,9	1,6	1,5
20	Tribrommethan	5,2	9,6	21,5	11,6
21	1,2-Dibrommethan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
22	Bromchlormethan	0,8	1,0	18,5	n.n.
23	Bromdichlormethan	3,7	5,9	26,2	4,7
24	Dibromchlormethan	4,8	11,5	25,4	10,9
25	1,2-Dichlorpropan	3,1	2,7	49,0	8,0
26	1,3-Dichlorpropan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
27	1,2,3-Trichlorpropan	9,3	n.n.	n.n.	61,7
28	1,1-Dichlorpropen	1,9	2,1	n.n.	n.n.
29	<i>cis</i> -1,3-Dichlorpropen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
30	<i>trans</i> -1,3-Dichlorpropen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
31	Dichlordifluormethan	4,6	2,1	6,7	2,5
32	Trichlorfluormethan	6,2	0,9	2,4	1,3

n.n.= unterhalb der Nachweisgrenze

Tab. A3 (Fortsetzung) Identifizierte und quantifizierte LHKW in verschiedenen Jahreszeiten an der Probennahmestelle Grauerort (km 661).

Nr.	LHKW	Grauerort			
		Apr. 99 [ng L ⁻¹]	Aug. 99 [ng L ⁻¹]	Dez. 99 [ng L ⁻¹]	Mrz. 00 [ng L ⁻¹]
33	Chlorbenzol	0,3	n.n.	2,9	3,4
34	1,3-Dichlorbenzol	0,6	n.n.	2,8	2,4
35	1,4-Dichlorbenzol	2,1	n.n.	14,9	10,5
36	1,2-Dichlorbenzol	n.n.	n.n.	2,5	2,8
37	1,2,3-Trichlorbenzol	n.n.	n.n.	0,9	0,9
38	1,2,4-Trichlorbenzol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
39	Hexachlorbutadien	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
40	Brombenzol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
41	Iodmethan	0,1	0,2	0,1	0,1
42	Diiodmethan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
43	Diiodethan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
44	Chloriodmethan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
45	Bromiodmethan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
46	Chlorethin	x	x	x	x
47	Dichlorethin	x	x	x	x
48	1-Chlor-1,1-Difluorethan	x	x	x	x
49	Trichlortrifluorethan	x	x	x	x
50	Chlordifluormethan	x	x	x	x
a	Σ chlorierte Methane	57,4	171,7	129,2	89,8
b	Σ chlorierte Ethane	42,0	27,4	44,2	13,3
c	Σ chlorierte Ethene	38,8	55,0	75,5	92,7
d	Σ bromierte Methane	6,2	10,6	23,5	13,7
e	Σ Bromchlormethane	9,3	18,4	70,1	15,6
f	Σ Chlorfluormethane	10,9	3,0	9,1	3,8
g	Σ chlorierte Benzole	3,0	n.n.	23,8	19,9
h	Σ chlorierte Propane & Propene	14,3	2,8	49,0	69,7
i	Σ Trihalomethane	45,1	169,2	154,7	70,3
j	Σ LHKW (C ₁ +C ₂)	167,5	286,2	375,5	248,7
k	Σ LHKW	181,8	291,0	424,5	318,5

x = identifiziert

n.n.= unterhalb der Nachweisgrenze

Tab. A4 Summenkonzentrationen (in ng L⁻¹) der unterschiedlichen Gruppen der LHKW in der Elbe

LHKW	Elbe			Zollenspieker (km 599)			Seemannshöft (km 629)		
	Minimum	Maximum	Mittelwert	Minimum	Maximum	Mittelwert	Minimum	Maximum	Mittelwert
Σ chlorierte Methane	8,2	261,7		11,9	261,7	59,5	8,2	177,7	47,5
Σ chlorierte Ethane	3,2	101,5		3,3	37,4	20,0	7,8	56,1	23,3
Σ chlorierte Ethene	0,3	182,0		25,0	84,7	50,7	8,8	89,6	41,5
Σ bromierte Methane	0,8	63,4		0,8	8,7	3,3	0,8	5,5	2,9
Σ Bromchlormethane	n.n.	85,4		n.n.	28,2	5,9	n.n.	76,8	8,6
Σ Chlorfluormethane	2,1	37,3		2,2	17,7	5,2	2,7	10,7	5,2
Σ chlorierte Benzole	n.n.	49,9		0,4	40,6	12,5	0,8	49,9	17,4
Σ Trihalomethane	4,4	266,1		6,1	35,3	20,6	5,7	88,5	21,6
Σ LHKW (C ₁ +C ₂)	36,6	403,2		44,4	340,5	157,1	39,2	322,6	146,4
Σ LHKW	36,6	441,7		45,3	359,7	170,5	39,2	329,3	154,4

LHKW	Grauerort (km 661)			Brunsbüttel (km 693)			Cuxhaven (km 725)		
	Minimum	Maximum	Mittelwert	Minimum	Maximum	Mittelwert	Minimum	Maximum	Mittelwert
Σ chlorierte Methane	57,4	261,6	139,8	23,1	103,3	54,6	19,0	155,5	66,3
Σ chlorierte Ethane	11,2	60,5	31,3	3,2	46,2	16,3	3,9	101,5	18,8
Σ chlorierte Ethene	32,6	128,1	69,9	3,5	182,0	25,9	0,3	16,3	4,1
Σ bromierte Methane	4,6	42,5	17,8	1,2	28,6	10,4	2,1	63,4	15,3
Σ Bromchlormethane	7,9	85,4	32,1	n.n.	40,8	9,9	n.n.	22,2	4,6
Σ Chlorfluormethane	2,5	15,2	5,6	2,1	14,7	4,7	3,1	37,3	7,9
Σ chlorierte Benzole	n.n.	30,0	10,8	n.n.	21,0	6,8	n.n.	18,4	3,3
Σ Trihalomethane	38,4	266,1	146,1	15,5	97,2	40,8	4,4	50,7	18,8
Σ LHKW (C ₁ +C ₂)	167,5	403,2	307,1	36,6	289,3	128,6	47,1	205,3	120,2
Σ LHKW	181,8	441,7	333,9	36,6	333,9	142,4	47,1	206,9	121,9

n.n.= unterhalb der Nachweisgrenze

Tab. A5 Ermittelte Methodenparameter der weiteren LHKW aus dem Gesamtstandard (inklusive des Basisfragments m/z): Retentionszeit (rt), Extraktionseffektivität (EE), Nachweisgrenze (NG) und Standardabweichung (STD).

Nr.	Substanz	rt [min]	EE [%]	NG [ng L ⁻¹]	STD [%]	m/z
g	1,1,1,2-Tetrachlorethan	35,8	82,9	0,410	15	131
j	1,1,2,2-Tetrachloroethan	42,1	78,3	0,423	13	83
e	1,2-Dibromethan	34,4	79,6	0,310	9	107
b	1,2-Dichlorpropan	28,8	83,1	0,280	11	76
h	1,3-Dichlorpropan	36,3	76,4	0,700	10	76
n	1,2,3-Trichlorpropan	50,6	77,9	0,610	17	75
a	1,1-Dichlorpropen	24,1	95,3	0,530	10	75
c	<i>cis</i> -1,3-Dichlorpropen	32,2	76,6	0,450	9	75
d	<i>trans</i> -1,3-Dichlorpropen	33,2	75,7	0,455	14	75
f	Chlorbenzol	35,1	96,2	0,325	13	112
k	1,3-Dichlorbenzol	45,6	83,4	0,340	11	146
l	1,4-Dichlorbenzol	46,3	90,1	0,310	12	146
m	1,2-Dichlorbenzol	49,5	93,1	0,380	11	146
o	1,2,3-Trichlorbenzol	51,5	79,1	0,450	18	180
q	1,2,4-Trichlorbenzol	54,2	80,6	0,490	19	180
p	Hexachlorbutadien	53,9	94,1	0,510	16	225
i	Brombenzol	39,5	80,2	0,390	10	77

Tab. A6 Physikalische Daten der LHKW: Summenformel, Molekulargewicht, Brennpunkt (B.P.), Siedepunkt (M.P.), Ozon-Schädigungspotenzial (ODP), CAS-Nummer und Dichte

LHKW	Summen- formel	Molekular- gewicht [g mol ⁻¹]	B.P [°C]	M.P. [°C]	ODP	Dichte [kg L ⁻¹]	CAS- Nummer
Chlormethan	CH ₃ Cl	50,49	-24	-98	0,2	0,998	74-87-3
Dichlormethan	CH ₂ Cl ₂	84,93	40	-139		1,325	75-09-2
Trichlormethan	CHCl ₃	119,38	61	-63		1,483	67-66-3
Tetrachlormethan	CCl ₄	153,82	77	-23	1,1	1,594	56-23-5
Chlorethan	C ₂ H ₅ Cl	64,52	12	-139		0,918	75-00-3
1,1-Dichlorethan	C ₂ H ₄ Cl ₂	98,97	57,3	-97		1,175	75-34-4
1,2-Dichlorethan	C ₂ H ₄ Cl ₂	98,97	84	-36		1,26	107-06-2
1,1,1-Trichlorethan	C ₂ H ₃ Cl ₃	133,41	74	-32	0,12	1,349	71-55-6
1,1,2-Trichlorethan	C ₂ H ₃ Cl ₃	133,41	114	-35	0,12	1,442	79-00-5
1,1,1,2-Tetrachlorethan	C ₂ H ₂ Cl ₄	167,86	151	-46		1,533	630-20-6
1,1,2,2-Tetrachlorethan	C ₂ H ₂ Cl ₄	167,86	146	-42,5		1,593	79-34-5
Chlorethen	C ₂ H ₃ Cl	62,50	-13,9	-154		0,983	75-01-4
1,1-Dichlorethen	C ₂ H ₂ Cl ₂	96,95	37	-122,5		1,213	75-35-4
<i>trans</i> -1,2-Dichlorethen	C ₂ H ₂ Cl ₂	96,95	47,5	-50		1,284	156-60-5
<i>cis</i> -1,2-Dichlorethen	C ₂ H ₂ Cl ₂	96,95	60	-81		1,285	156-59-2
Trichlorethen	C ₂ HCl ₃	131,40	87	-73		1,465	79-01-6
Tetrachlorethen	C ₂ Cl ₄	165,83	121	-22	4	1,624	127-18-4
1,2-Dichlorpropan	C ₃ H ₆ Cl ₂	112,90	96	-100		1,156	78-87-5
1,3-Dichlorpropan	C ₃ H ₆ Cl ₂	112,90	120,4	-100		1,188	142-28-9
1,2,3-Trichlorpropan	C ₃ H ₅ Cl ₃	147,43	156	-15		1,389	96-18-4

Tab. A6 (Fortsetzung) Physikalische Daten der LHKW: Summenformel, Molekulargewicht, Brennpunkt (B.P.), Siedepunkt (M.P.), Ozon-Schädigungspotenzial (ODP), CAS-Nummer und Dichte

LHKW	Summen- formel	Molekular- gewicht [g mol ⁻¹]	B.P [°C]	M.P. [°C]	ODP	Dichte [kg L ⁻¹]	CAS- Nummer
1,1-Dichlorpropen	C ₃ H ₄ Cl ₂	110,98	94	78		1,445	563-58-6
<i>cis</i> -1,3-Dichlorpropen	C ₃ H ₄ Cl ₂	110,98	104,3	45		1,224	10061-01-5
<i>trans</i> -1,3-Dichlorpropen	C ₃ H ₄ Cl ₂	110,98	112	52		1,217	10061-02-6
Hexachlorbutadien	C ₄ H ₂ Cl ₆	260,76	212	-18		1,650	87-68-3
Chlorbenzol	C ₆ H ₅ Cl	132,00	132	-46		1,106	108-90-7
1,3-Dichlorbenzol	C ₆ H ₄ Cl ₂	147,01	173	-25		1,288	541-73-1
1,4-Dichlorbenzol	C ₆ H ₄ Cl ₂	147,01	174	53		1,248	106-46-7
1,2-Dichlorbenzol	C ₆ H ₄ Cl ₂	147,01	180	-17		1,306	95-50-1
1,2,3-Trichlorbenzol	C ₆ H ₃ Cl ₃	181,46	219	53		~	87-61-6
1,2,4-Trichlorbenzol	C ₆ H ₃ Cl ₃	181,46	213,5	17		1,465	120-82-6
Brommethan	CH ₃ Br	94,94	3,6	-93,6	0,4	1,73	74-83-9
Dibrommethan	CH ₂ Br ₂	173,83	97	-52,5		2,497	74-95-3
Tribrommethan	CHBr ₃	267,84	149,5	8,3		2,900	75-25-2
1,2-Dibromethan	C ₂ H ₄ Br ₂	187,86	132	9,8		2,200	106-93-4
Bromchlormethan	CH ₂ BrCl	129,39	68	-86,5		1,930	74-97-5
Bromdichlormethan	CHBrCl ₂	163,38	90,1	-57,1		1,980	75-27-4
Dibromchlormethan	CHBr ₂ Cl	208,28	119	-22		2,451	124-48-1
Dichlordifluormethan	CCl ₂ F ₂	120,93	-29,8	-155	0,82	1,311	75-71-8
Trichlorfluormethan	CCl ₃ F	137,38	23,7	-111	1	1,476	75-69-4
Brombenzol	C ₆ H ₅ Br	157,02	156	-31		1,495	108-86-1

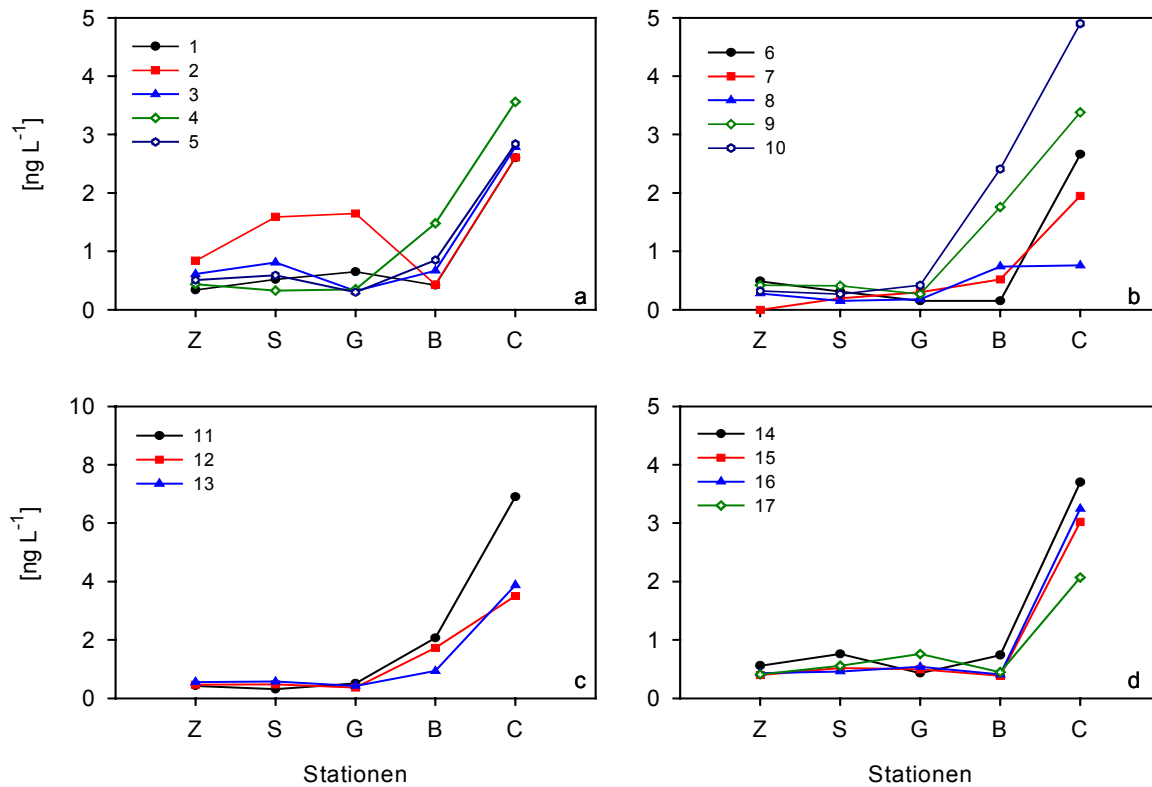


Abb. A1 Brommethan-Konzentrationen entlang des Elbeästuars im Zeitraum April 1999 bis April 2000. Einteilung: a= April bis Juni 1999, b= Juli bis September 1999, c= Oktober bis Dezember 1999 und d= Januar bis April 2000.

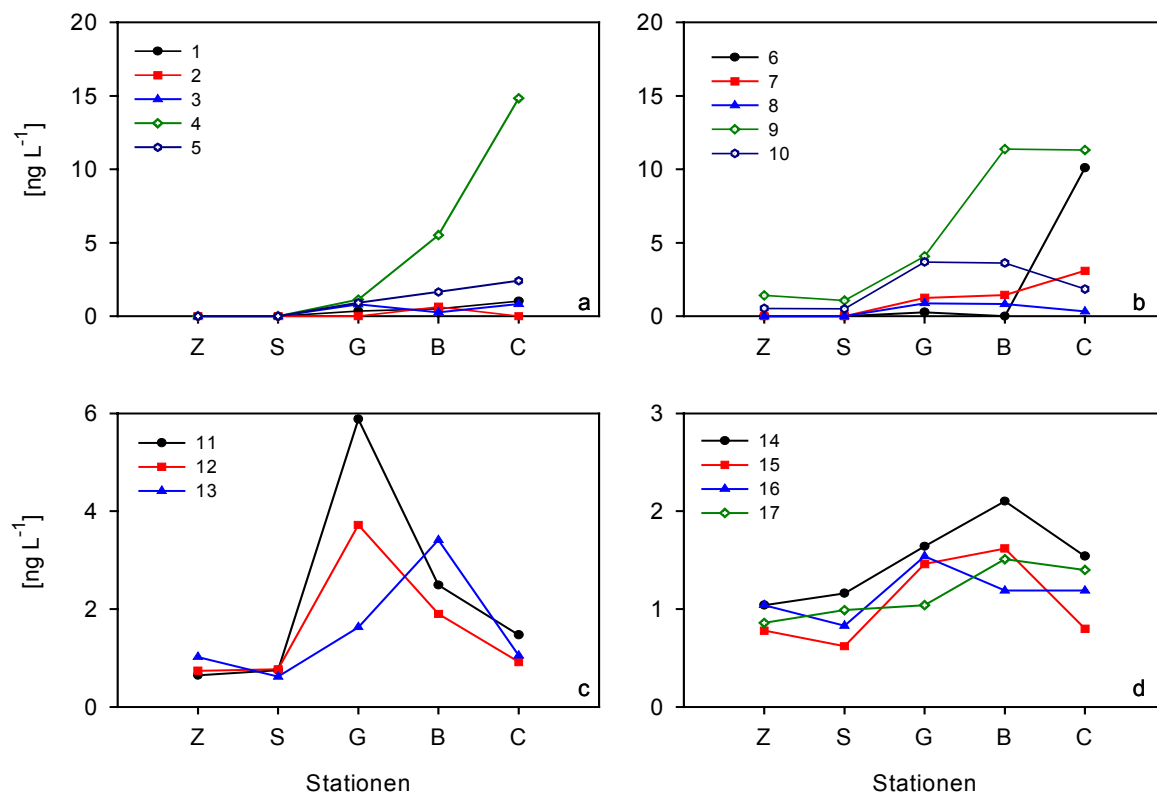


Abb. A2 Dibrommethan-Konzentrationen entlang des Elbeästuars im Zeitraum April 1999 bis April 2000. Einteilung: a= April bis Juni 1999, b= Juli bis September 1999, c= Oktober bis Dezember 1999 und d= Januar bis April 2000.

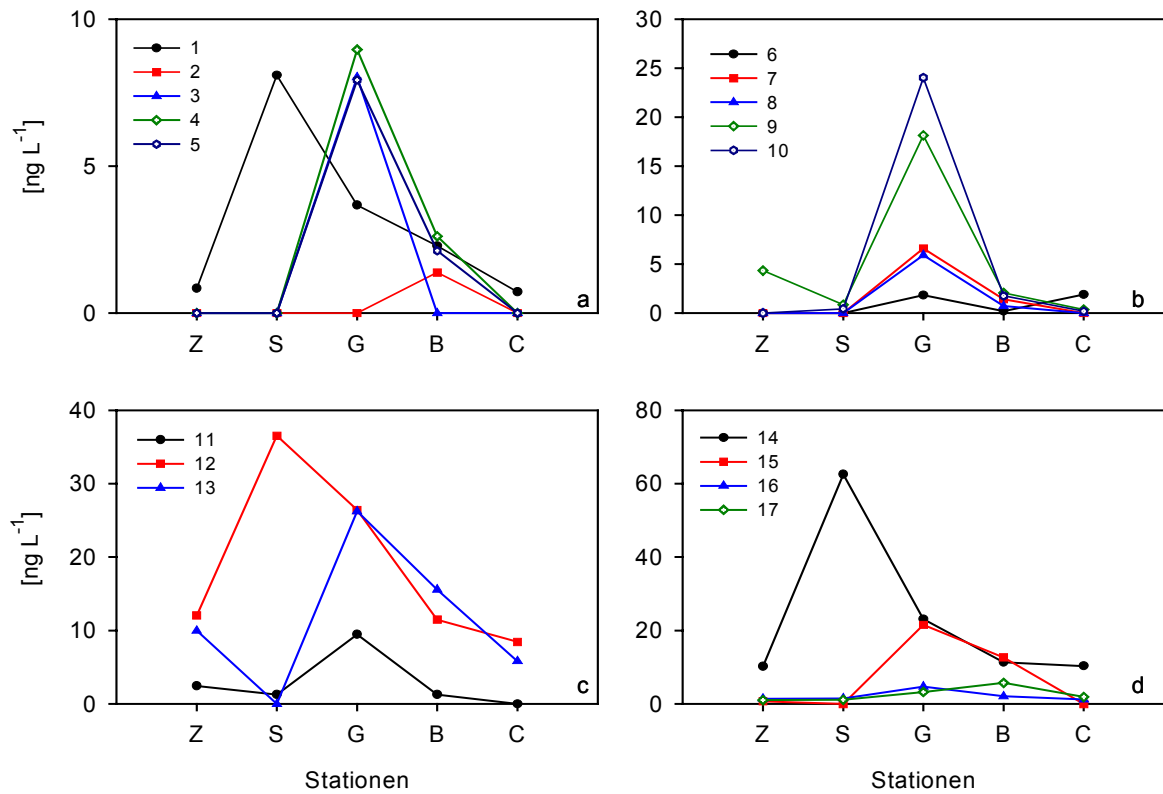


Abb. A3 Bromdichlormethan-Konzentrationen entlang des Elbeästuars im Zeitraum April 1999 bis April 2000. Einteilung: a= April bis Juni 1999, b= Juli bis September 1999, c= Oktober bis Dezember 1999 und d= Januar bis April 2000.

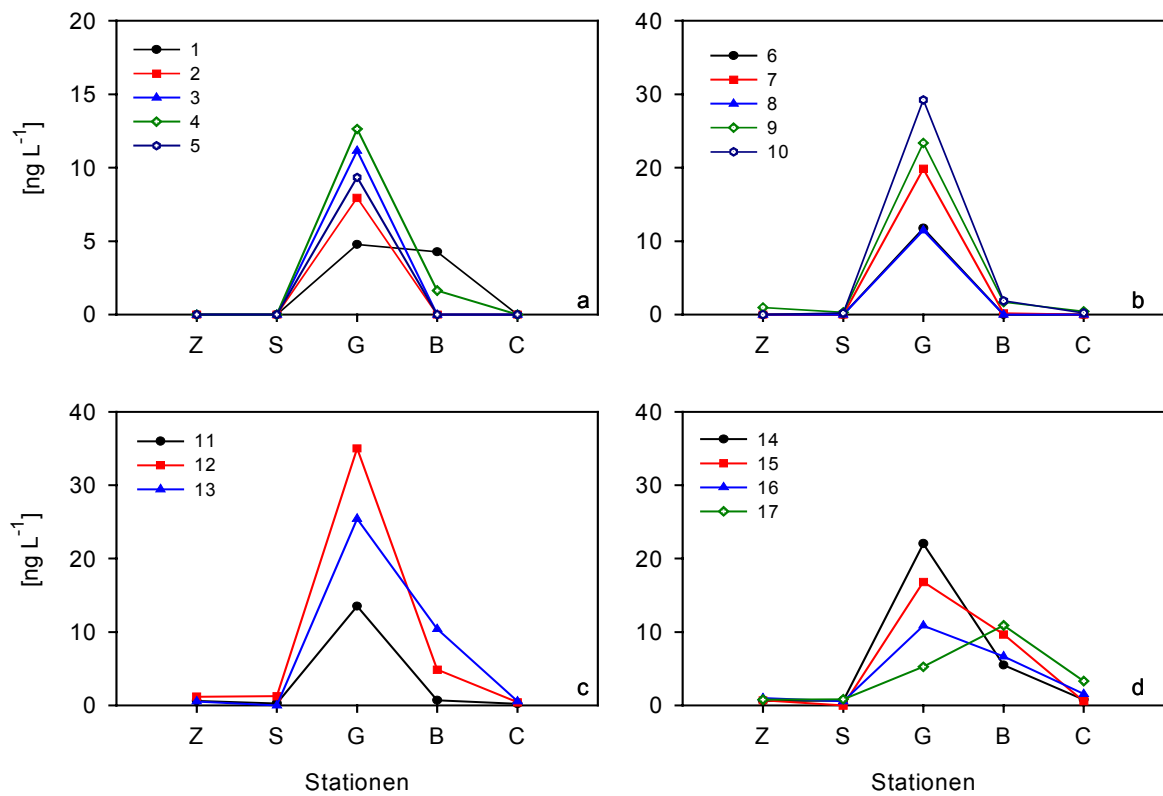


Abb. A4 Dibromchlormethan-Konzentrationen entlang des Elbeästuars im Zeitraum April 1999 bis April 2000. Einteilung: a= April bis Juni 1999, b= Juli bis September 1999, c= Oktober bis Dezember 1999 und d= Januar bis April 2000.

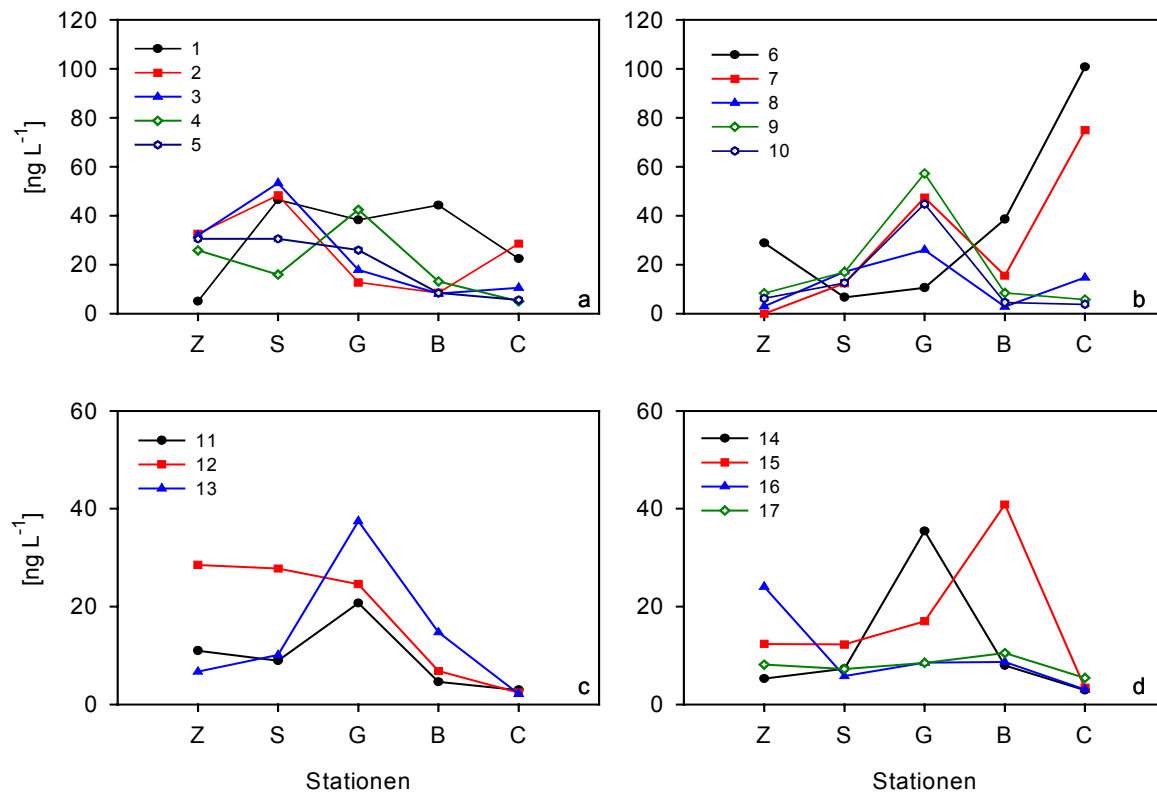


Abb. A5 1,2-Dichlorethan-Konzentrationen entlang des Elbeästuars im Zeitraum April 1999 bis April 2000. Einteilung: a= April bis Juni 1999, b= Juli bis September 1999, c= Oktober bis Dezember 1999 und d= Januar bis April 2000.

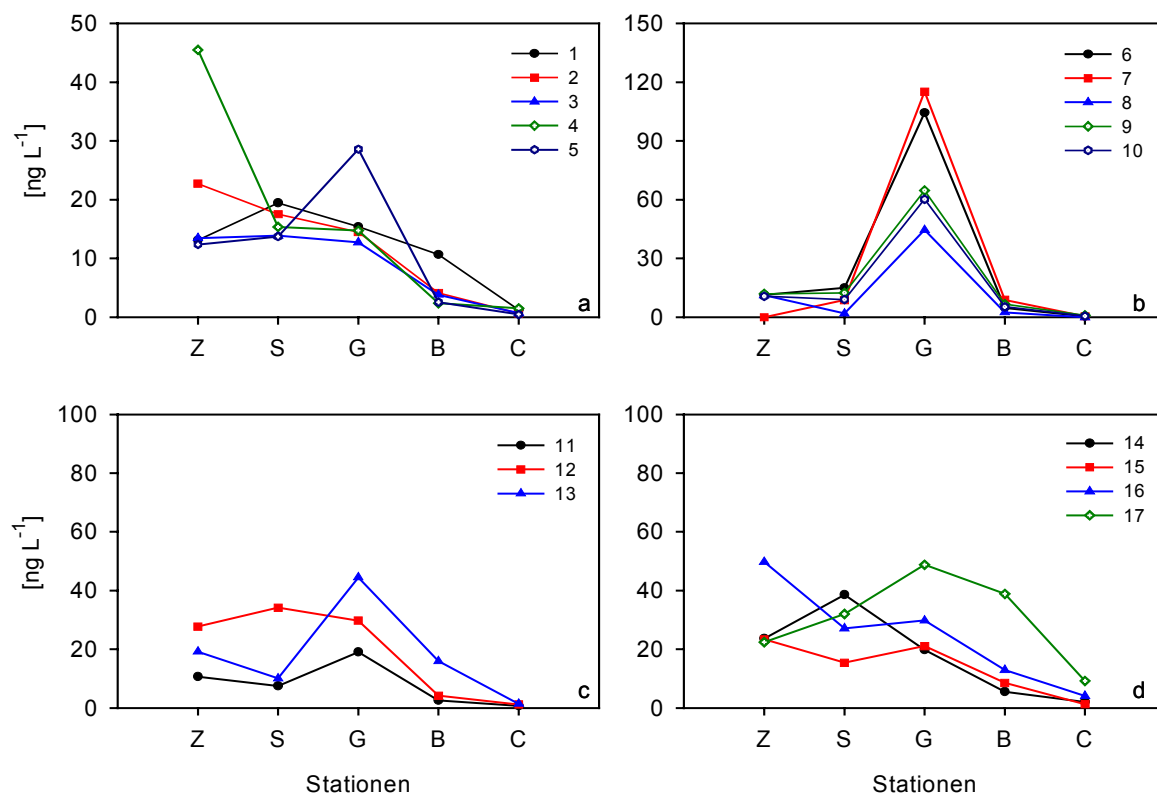


Abb. A6 Tetrachlorethen-Konzentrationen entlang des Elbeästuars im Zeitraum April 1999 bis April 2000. Einteilung: a= April bis Juni 1999, b= Juli bis September 1999, c= Oktober bis Dezember 1999 und d= Januar bis April 2000.

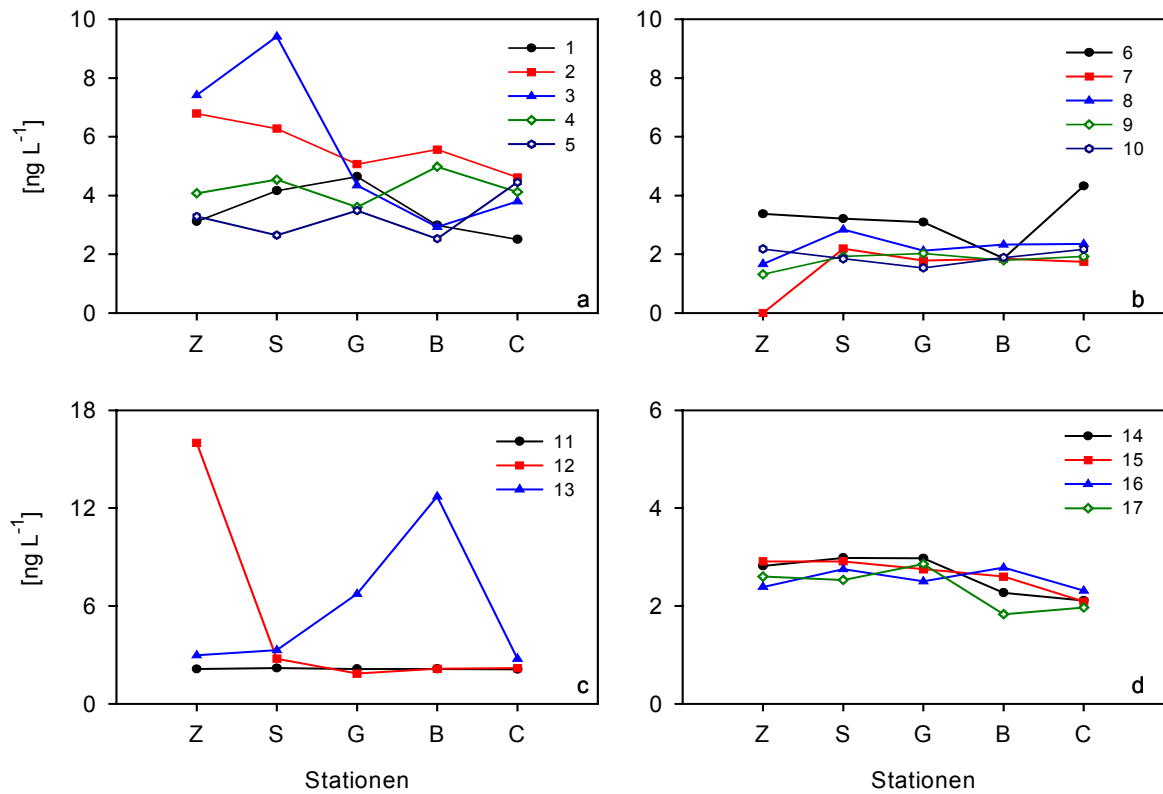


Abb. A7 Dichlordifluormethan-Konzentrationen entlang des Elbeästuars im Zeitraum April 1999 bis April 2000. Einteilung: a= April bis Juni 1999, b= Juli bis September 1999, c= Oktober bis Dezember 1999 und d= Januar bis April 2000.

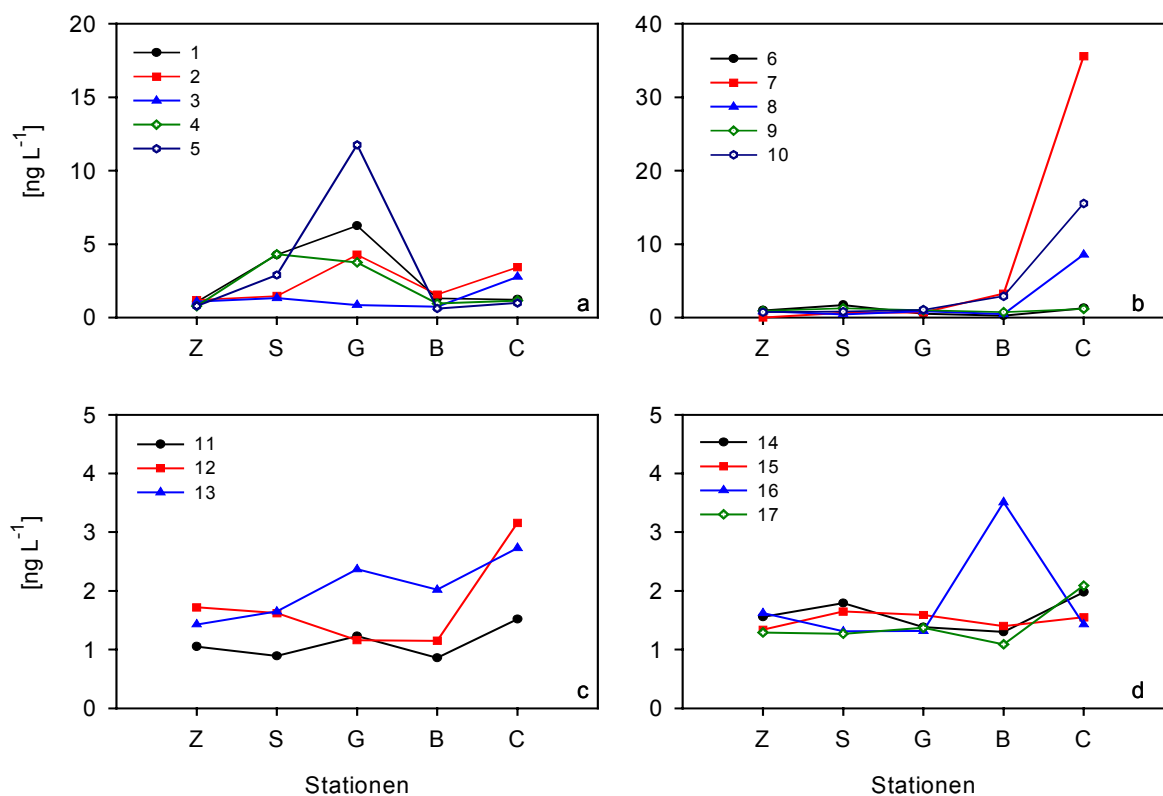


Abb. A8 Trichlorfluormethan-Konzentrationen entlang des Elbeästuars im Zeitraum April 1999 bis April 2000. Einteilung: a= April bis Juni 1999, b= Juli bis September 1999, c= Oktober bis Dezember 1999 und d= Januar bis April 2000.

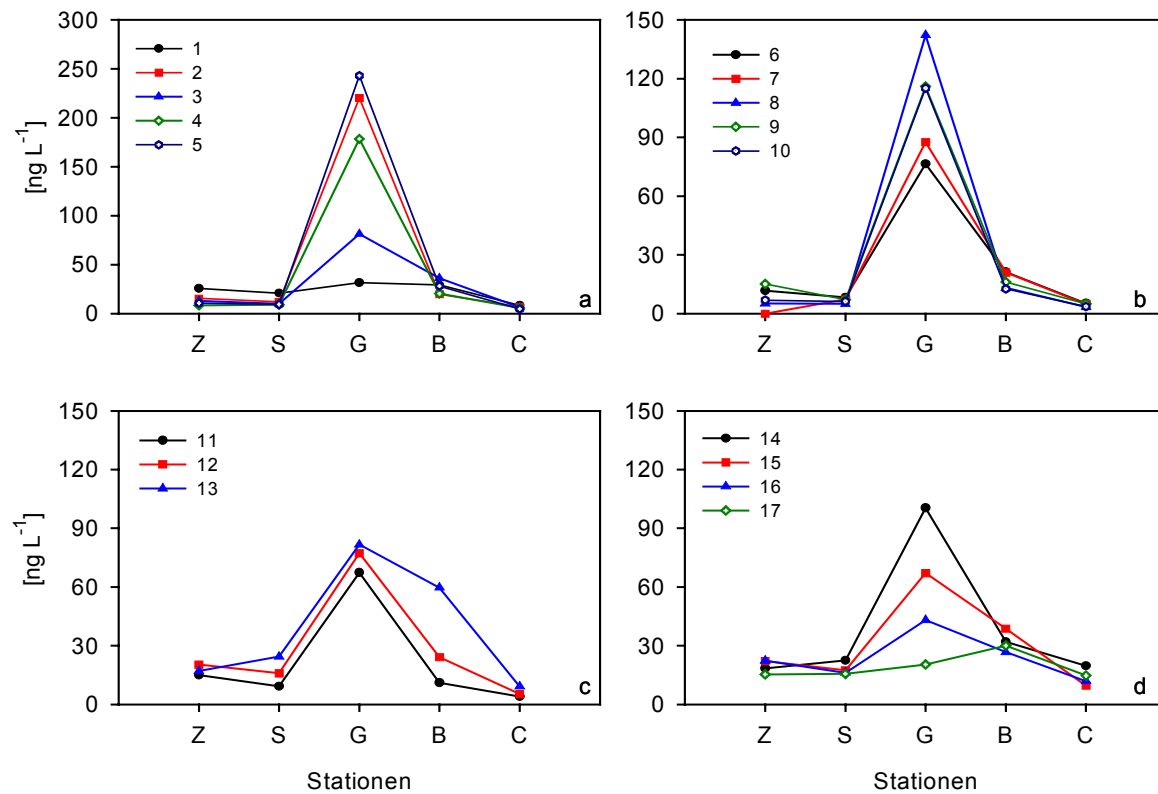
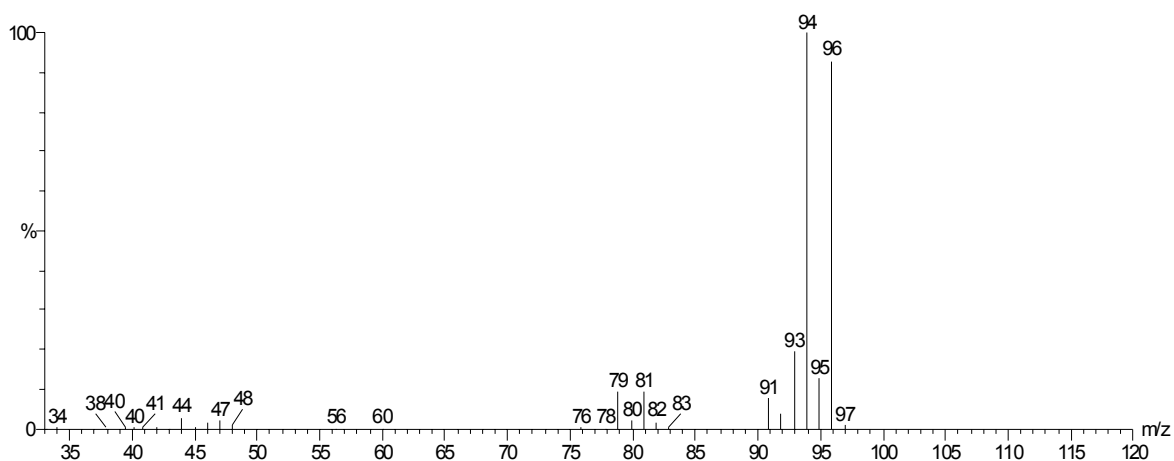
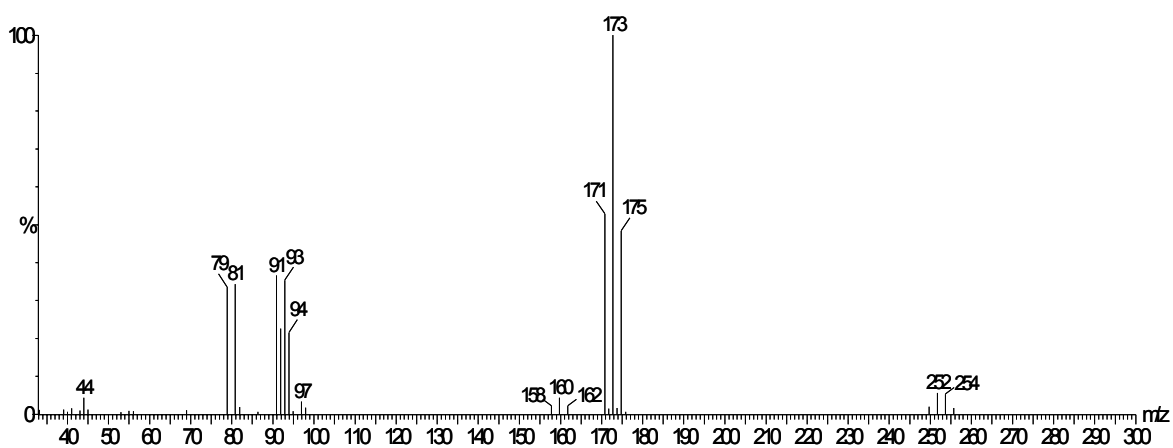
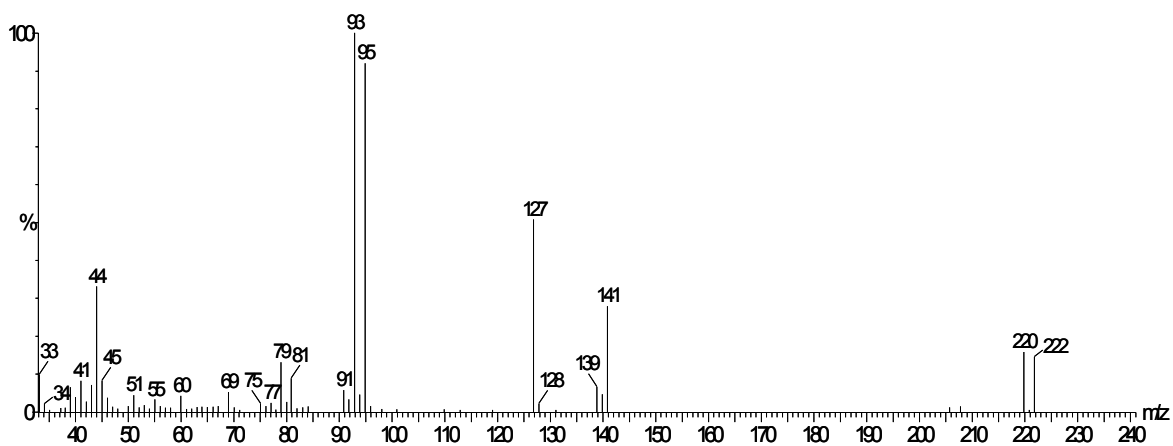
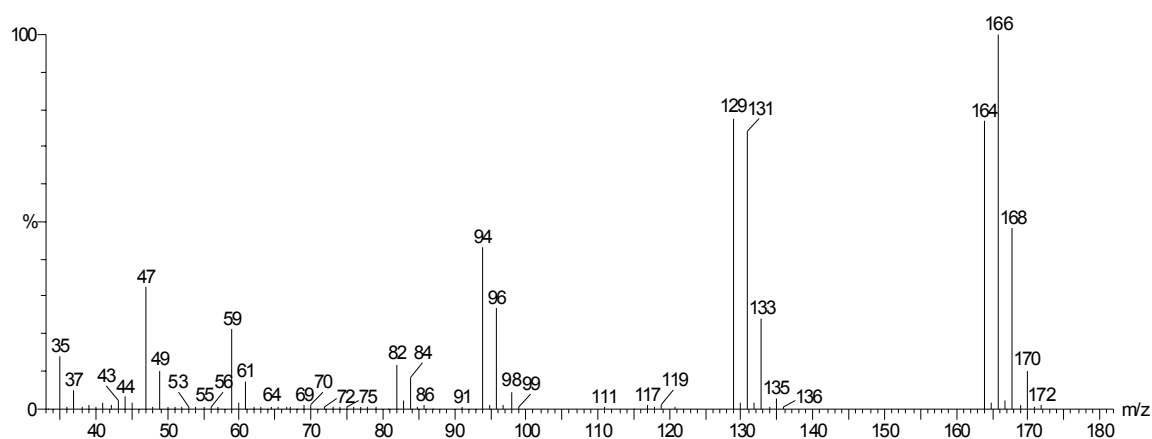
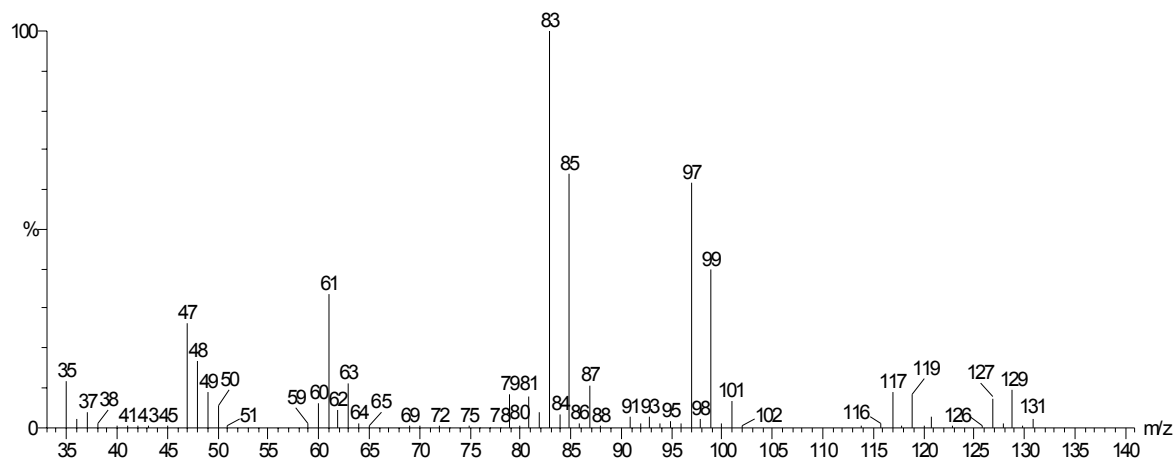
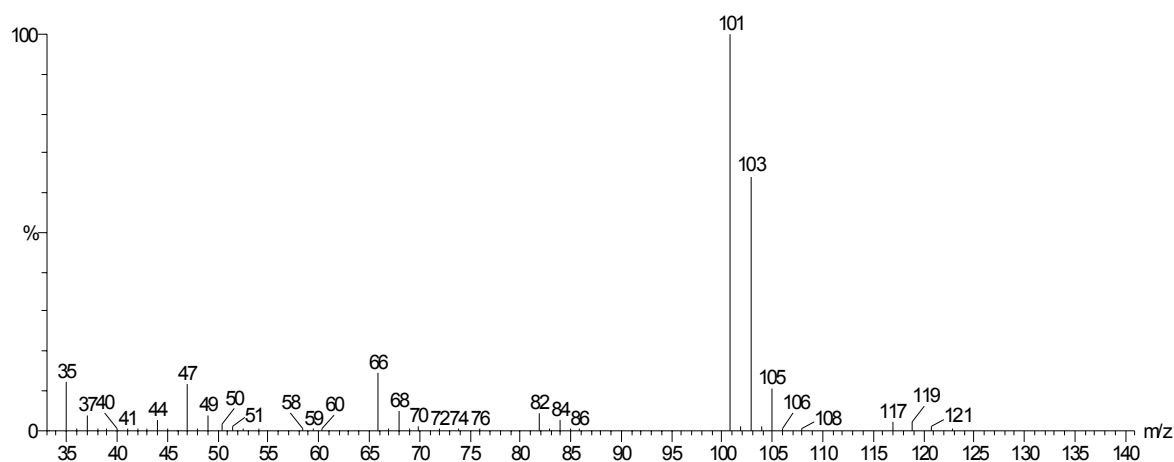


Abb. A9 Trichlormethan-Konzentrationen entlang des Elbeästuars im Zeitraum April 1999 bis April 2000. Einteilung: a= April bis Juni 1999, b= Juli bis September 1999, c= Oktober bis Dezember 1999 und d= Januar bis April 2000.

**Abb. A10** Massenspektrum von Brommethan**Abb. A11** Massenspektrum von Tribrommethan**Abb. A12** Massenspektrum von Bromiodmethan

**Abb. A13** Massenspektrum von Tetrachlorethen**Abb. A14** Massenspektrum von Bromdichlormethan**Abb. A15** Massenspektrum von Trichlorfluormethan