

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 Analyse-methode 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 Scheldeästuar 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 Ästuarie 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.