

Ozean/Atmosphäre-Austauschprozesse von unpolaren und polaren organischen Xenobiotika

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Jan Rueß
aus Regensburg

Hamburg 2010

Diese Arbeit ist im Zeitraum von August 2006 bis Oktober 2009 am Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Hühnerfuss angefertigt worden.

Tag der letzten mündlichen Prüfung (Disputation): 29.10.2010

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Hühnerfuss
2. Gutachter: Prof. Dr. J.A.C. Broekaert

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	13
1.1.	Organische Spurenanalytik	13
1.2.	Organische Substanzen in der aquatischen Umwelt	13
1.3.	Austauschprozesse und Langstreckentransport.....	16
1.4.	Zielsetzung	17
2.	Theoretischer Teil	18
2.1.	Untersuchte Analyten	18
2.1.1.	α -Hexachlorcyclohexan	18
2.1.2.	<i>cis</i> -Chlordan	20
2.1.3.	PCB 153	21
2.1.4.	Ibuprofen	23
2.2.	Das Henrysche Gesetz.....	25
2.3.	Blasen im Ozean.....	27
2.3.1.	Entstehung.....	27
2.3.2.	Evolution	30
2.3.3.	Messung	30
2.3.4.	Anzahl und Größenverteilungen	31
2.3.5.	Mechanismus des Zerplatzens.....	36
2.4.	Windwellen im Ozean	39
2.4.1.	Allgemeines und Einteilung.....	39
2.4.2.	Entstehung.....	41
2.4.3.	Vorhersage und Messung	42
2.4.4.	Brech-Ereignisse	44
2.5.	Aerosole	47
2.5.1.	Definition und Einteilung.....	47
2.5.2.	Entstehung und Bedeutung.....	48
2.6.	Ozean-Atmosphäre-Austauschprozesse	49
2.6.1.	Gasaustausch	49
2.6.2.	Austausch von gelösten Substanzen.....	51
2.6.3.	Nasse Deposition.....	51
2.7.	Oberflächenfilme.....	53

2.7.1.	Entstehung und Vorkommen auf dem Ozean.....	53
2.7.2.	Morphologie	54
2.7.3.	Wellendämpfung	55
2.7.4.	Einfluss auf Austauschprozesse	55
3.	Praktischer Teil – Labor	57
3.1.	Wellenkanal.....	57
3.2.	Versuchsaufbau	59
3.3.	Probenahme	60
3.4.	Probenaufarbeitung	61
3.4.1.	Wasserproben	61
3.4.2.	Aerosolproben	61
3.5.	Analyse mit Kapillar-Gaschromatographie, ECD und MS	62
3.6.	Konzentrationsänderungen im Wellenkanal	62
3.7.	Variation der Kollektorhöhe und der Kollektorgröße	68
3.8.	Bestimmung der Austauschraten.....	70
3.9.	Variation der Versuchsdauer.....	74
3.10.	Variation der Konzentrationen im Wasserkörper des Wellenkanals	77
3.11.	Vergleich von Salzwasser und Süßwasser	80
3.12.	Variation der Windstärke	82
3.13.	Variation der Blasenanstiegshöhe.....	84
3.14.	Variation der Blasengröße.....	93
3.15.	Einsatz von Oberflächenfilmen.....	96
4.	Fahrt mit dem Forschungsschiff Alkor	101
4.1.	Beprobung von Luft und Luftstaub.....	102
4.1.1.	Der High Volume Sampler (HVS)	102
4.1.2.	Probenahme	103
4.1.3.	Probenaufarbeitung	105
4.1.4.	Ergebnisse	105
4.2.	Beprobung von Wasser	108
4.3.	Beprobung von Aerosol	109
4.3.1.	Apparatur.....	109
4.3.2.	Probenahme	111

4.3.3.	Probenaufarbeitung	112
4.3.4.	Bestimmung der Luftblasen	112
4.3.5.	Ergebnisse	113
5.	Schlussfolgerungen für Austausch-Modelle	117
6.	Zusammenfassung	119
7.	Summary	123
8.	Experimentelles	127
8.1.	Verwendete Chemikalien	127
8.2.	Verwendete Geräte	127
8.3.	Temperaturprogramme und Elution der Analyten	128
8.4.	Kalibrationskurven	129
8.5.	Qualitätsparameter	131
8.5.1.	Blindwerte	131
8.5.2.	Reproduzierbarkeit	131
8.5.3.	Wiederfindungsraten	131
8.5.4.	Nachweis- und Bestimmungsgrenzen	132
8.6.	Ansetzen des Salzwassers	133
8.7.	Standardeinstellungen der Labor-Messungen	133
9.	Literaturverzeichnis	135

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Strukturformel von α -HCH	18
Abb. 2: Strukturformel von <i>cis</i> -Chlordan	20
Abb. 3: Strukturformel von PCB 153	21
Abb. 4: Strukturformel von Ibuprofen	23
Abb. 5: Blasenbildung durch eine Welle kurz nach dem Brechereignis ^[90]	29
Abb. 6: Blasengrößenverteilungen bei verschiedenen Tiefen und Windgeschwindigkeiten, gemessen im Wind-Wellen-Kanal der Universität Hamburg bei einer Windüberstreichlänge von 11,5 m ^[94]	32
Abb. 7: Tiefenabhängigkeit der Blasenhäufigkeit bei einem Durchmesser von 0,3 mm und einer Überstreichlänge von 11,5 m mit zunehmender Windgeschwindigkeit ^[94]	33
Abb. 8: Aus 14 Brech-Ereignissen gemittelte Blasengrößenverteilung. In dem Kästchen ist zum Vergleich zusätzlich die Blasengrößenverteilung 1,5 s später dargestellt ^[90]	34
Abb. 9: Blasengrößenverteilungen zu verschiedenen Zeitpunkten nach einem Brech-Ereignis im Ozean ^[90]	35
Abb. 10: Gleichzeitig in verschiedenen Tiefen gemessene Blasengrößenverteilungen während eines großen Brech-Ereignisses im Ozean ^[92]	35
Abb. 11: Mechanismus des Zerplatzens von Luftblasen an der Wasseroberfläche ^[95]	36
Abb. 12: Abhängigkeit der Höhe des am höchsten geschleuderten Jet Drops von der Blasengröße ^[95]	37
Abb. 13: Abhängigkeit der Jet Drop-Größe von der Blasengröße ^[95]	38
Abb. 14: Abhängigkeit der Anzahl von Jet und Film Drops von der Blasengröße ^[96]	38
Abb. 15: Anteil der brechenden Wellen pro Welle in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit (mehrere verschiedene Messreihen) (a) und von der Wellenhöhe (b) ^l	46
Abb. 16: Wellenkanal	57
Abb. 17: Schematische Darstellung des Wellenkanals	58
Abb. 18: Seitenansicht des Wellenkanals mit Tiefenprofilröhre	59
Abb. 19: Kollektor und Gaseinleitungsröhre mit verschiedenen Düsenköpfen	60
Abb. 20: Verlauf der α -HCH-Konzentration	66
Abb. 21: Verlauf der <i>cis</i> -Chlordan-Konzentration	66
Abb. 22: Verlauf der PCB 153-Konzentration	67

Abb. 23: Im Filterpapier gefundene Analytmengen für verschiedene Kollektoreinstellungen bei ansonsten Standardmessbedingungen im Vergleich: 1) 48 mm Durchmesser, 5,5 cm Höhe; 2) 90 mm Durchmesser, 5,5 cm Höhe; 3) 90 mm Durchmesser, 0,5 cm Höhe; n=3	70
Abb. 24: Austauschraten der untersuchten Analyten bei Standardmessbedingungen, n = 6.....	71
Abb. 25: Abhängigkeit der im Filterpapier gefundenen α -HCH-Menge von der Versuchsdauer bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 3	75
Abb. 26: Abhängigkeit der im Filterpapier gefundenen <i>cis</i> -Chlordan-Menge von der Versuchsdauer bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 3	76
Abb. 27: Abhängigkeit der im Filterpapier gefundenen PCB 153-Menge von der Versuchsdauer bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 3	76
Abb. 28: Abhängigkeit der im Filterpapier gefundenen α -HCH-Menge von der Konzentration im Wasserkörper bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 3	79
Abb. 29: Abhängigkeit der im Filterpapier gefundenen <i>cis</i> -Chlordan-Menge von der Konzentration im Wasserkörper bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 3.....	79
Abb. 30: Abhängigkeit der im Filterpapier gefundenen PCB 153-Menge von der Konzentration im Wasserkörper bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 3.....	80
Abb. 31: Austauschraten in Salzwasser und destilliertem Wasser bei ansonsten Standardmessbedingungen (Abschnitt 8.7), n = 3.....	81
Abb. 32: Vergleichende Darstellung der Austauschraten mit verschiedenen Windeinstellungen bei ansonsten Standardmessbedingungen: 1) ohne Wind; 2) mit schwachem Wind; 3) mit starkem Wind; es sind die relativen Mengen gegeneinandergestellt, n = 3	83
Abb. 33: Abhängigkeit der α -HCH-Austauschrates von der Aufstiegshöhe der Blasen bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 9	86
Abb. 34: Abhängigkeit der <i>cis</i> -Chlordan-Austauschrates von der Aufstiegshöhe der Blasen bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 9	87
Abb. 35: Abhängigkeit der PCB 153-Austauschrates von der Aufstiegshöhe der Blasen bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 9.....	87
Abb. 36: Abhängigkeit der Ibuprofen-Austauschrates von der Aufstiegshöhe der Blasen bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 3	88
Abb. 37: Abhängigkeit der α -HCH-Austauschrates von der Aufstiegshöhe der Blasen ohne Wind bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 3	91

Abb. 38: Abhängigkeit der <i>cis</i> -Chlordan-Austauschrate von der Aufstiegshöhe der Blasen ohne Wind bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 3	92
Abb. 39: Abhängigkeit der PCB 153-Austauschrate von der Aufstiegshöhe der Blasen ohne Wind bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 3	92
Abb. 40: Abhängigkeit der Austauschraten von der Blasengröße (gleicher Gasfluss) bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 3	95
Abb. 41: Abhängigkeit der Austauschraten von der Blasengröße (gleiche Blasenanzahl) bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 3	95
Abb. 42: Änderung der Austauschraten unter Verwendung eines OLA(EtOH)-Films bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 3	98
Abb. 43: Änderung der Austauschraten unter Verwendung eines PME(EtOH)-Films bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 3	98
Abb. 44: Änderung der Austauschraten unter Verwendung eines PME(Hex)-Films bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 3	99
Abb. 45: FS Alkor.....	101
Abb. 46: HVS (gegen Gischt abgedeckt) auf dem Vordeck der FS Alkor	102
Abb. 47: Kollektor mit Filterpapier nach der Durchführung einer Messung	103
Abb. 48: Orte der mit dem HVS genommenen Proben	104
Abb. 49: Schematische Darstellung des verwendeten Wasserschöpfers	108
Abb. 50: Schematische Darstellung der Aerosolsammler-Apparatur	110
Abb. 51: Aerosolsammler-Apparatur	111
Abb. 52: Kalibrationskurven für α -HCH, <i>cis</i> -Chlordan und PCB 153	130
Abb. 53: Kalibrationskurve für Ibuprofen (als Ethylester vermessen)	130

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Messung des Einflusses von Adsorptionseffekten und Verdunstung auf die Analytkonzentrationen im Wasserkörper in ng/L bei verschiedenen Windeinstellungen (n = 3).....	65
Tab. 2: Im Filterpapier gefundene Analytmengen mit verschiedenen Kollektoreinstellungen (klein: 48 mm Durchmesser; groß: 90 mm Durchmesser; tief: 0,5 cm Höhe; hoch: 5,5 cm Höhe) bei ansonsten Standardmessbedingungen (Abschnitt 8.7), jeweils bezogen auf die Standardkonzentration 10 ng/L (s. Abschnitt 3.10), n = 3	69
Tab. 3: Austauschraten der untersuchten Analyten bei Standardmessbedingungen (Abschnitt 8.7), n = 6	70
Tab. 4: Dampfdrücke p, Löslichkeiten s in Wasser und Henry-Konstante K_H' bei 20 °C der unpolaren Analyten	73
Tab. 5: Im Filterpapier gefundene Analytmengen mit verschiedenen Versuchsdauern (jeweils bezogen auf die Standardkonzentration 10 ng/L, s. Abschnitt 3.10) bei ansonsten Standardmessbedingungen (Abschnitt 8.7), n = 3.....	75
Tab. 6: Im Filterpapier gefundene Analytmengen mit verschiedenen Konzentrationen im Wasserkörper bei ansonsten Standardmessbedingungen (Abschnitt 8.7), n = 3.....	78
Tab. 7: Austauschraten in Salzwasser und destilliertem Wasser bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 3.....	81
Tab. 8: Im Filterpapier gefundene Analytmengen in ng mit verschiedenen Windeinstellungen bei ansonsten Standardmessbedingungen (Abschnitt 8.7), n = 3.....	83
Tab. 9: Für die verwendeten Aufstiegshöhen ermittelte Tiefenkorrekturfaktoren	85
Tab. 10: Abhängigkeit der Austauschraten von der Aufstiegshöhe der Blasen unter Berücksichtigung der Tiefenkorrekturfaktoren bei ansonsten Standardmessbedingungen (Abschnitt 8.7), n = 3 für Ibuprofen, n = 9 für die anderen Analyten.....	86
Tab. 11: Abhängigkeit der Austauschraten von der Aufstiegshöhe der Blasen ohne Wind bei ansonsten Standardmessbedingungen (Abschnitt 8.7), n = 3.....	91
Tab. 12: Volumina der erzeugten Blasen	94
Tab. 13: Abhängigkeit der Austauschraten von der Blasengröße (gleicher Gasfluss) bei ansonsten Standardmessbedingungen (Abschnitt 8.7), n = 3.....	94

Tab. 14: Abhängigkeit der Austauschraten von der Blasengröße (gleiche Blasenanzahl) bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 3	94
Tab. 15: Austauschraten unter Verwendung verschiedener Oberflächenfilme bei ansonsten Standardmessbedingungen (Abschnitt 8.7), n = 3.....	97
Tab. 16: Änderung der Austauschraten unter Verwendung verschiedener Oberflächenfilme bei ansonsten Standardmessbedingungen in Prozent, n = 3.....	97
Tab. 17: Übersicht über die mit dem HVS genommenen Proben	104
Tab. 18: Analytkonzentrationen in den Luftproben (Einzelmessungen).....	106
Tab. 19: Übersicht über die Wind- und Temperaturverhältnisse während der Messungen	106
Tab. 20: Übersicht über die genommenen Aerosol-Proben	112
Tab. 21: Anteile der Blasen verschiedener Größe	113
Tab. 22: Übersicht über die Ergebnisse der Aerosolmessungen (jeweils dreifache Messung einzelner Proben).....	114
Tab. 23: Verwendete Chemikalien	127
Tab. 24: Wiederfindungsraten der untersuchten Analyten	132
Tab. 25: Nachweis- (LOD) und Bestimmungsgrenzen (LOQ) der untersuchten Analyten	133
Tab. 26: Verwendete Salze für 10 L Kopenhagener Standardwasser ^[152]	133
Tab. 27: Standardeinstellungen der Labor-Messungen	134

Abkürzungsverzeichnis

BSH	Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie
c	Geschwindigkeit
c _w	Konzentration in der Wasserphase
δ	Steilheit
ECD	Electron Capture Detector (Elektroneneinfangdetektor)
EI	Elektronenspray-Ionisation
EtOH	Ethanol
FS	Forschungsschiff
γ	Oberflächenspannung
g	Ortsfaktor
GC	Gaschromatographie
h	Tiefe
H	Wellenhöhe
HCH	Hexachlorocyclohexan
Hex	<i>n</i> -Hexan
HVS	High Volume Sampler
i.D.	Innendurchmesser
K _{aw}	Luft-Wasser-Austauschkoeffizient
K _H	Henry-Koeffizient
K _H '	Henry-Konstante
L	Abstand zweier Wellenberge
LOD	Limit Of Detection (Nachweisgrenze)
LOQ	Limit Of Quantification (Bestimmungsgrenze)
m	Masse
M	Molare Masse
MEC	Measured Environmental Concentration
MS	Massenspektrometrie
n	Anzahl von Messungen
N	Anzahl

OLA	Z-9-Octadecen-1-ol (Oleylalkohol)
p	Partialdruck
P _a	Atmosphärischer Druck
P _b	Radialer Druck auf Hohlraum
p.A.	für die Analyse
PAH	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychloriertes Biphenyl
PEC	Predicted Environmental Concentration
PME	Methyl-hexadecanoat (Methylpalmitat)
PNEC	Predicted No Effect Concentration
POP	Persistent Organic Pollutants (persistente organische Schadstoffe)
r	Radius
R	Gaskonstante
ρ	Dichte
s	Löslichkeit in Wasser
T	Temperatur
V	Volumen
z.S.	zur Synthese

1. Einleitung

1.1. *Organische Spurenanalytik*

Die chemische Analytik, bei der zwischen qualitativer Analyse, quantitativer Analyse und Strukturanalytik unterschieden werden kann, spielt in fast allen chemischen Teildisziplinen eine wichtige Rolle. Handelt es sich um die Bestimmung von Analyten in Konzentrationen im Promillebereich, so spricht man von Spurenanalytik. Sie spielt nicht nur in der chemischen Industrie, zum Beispiel bei der Qualitätssicherung, eine große Rolle, sondern ist auch aus dem täglichen Leben nicht wegzudenken. Oftmals müssen Substanzen in kleinsten Mengen nachgewiesen und quantitativ bestimmt werden. Tägliche Praxis ist dies beispielsweise in der routinemäßigen Überwachung von Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen, bei der Entwicklung, Erzeugung, Anwendung und Entsorgung industrieller Produkte, in der klinischen Diagnostik, in der Kriminalistik und Forensik und im Sport bei der Prüfung auf unzulässig verwendete Substanzen. Auch für diese Arbeit war es nötig, die untersuchten Substanzen in Konzentrationen im ng/mL- bis hin zum ng/L-Bereich zu bestimmen.

Da aus spurenanalytisch ermittelten Daten politische oder wirtschaftliche Konsequenzen abgeleitet werden, müssen an die Zuverlässigkeit der Analysen hohe Anforderungen gestellt werden. Darum ist eine sorgfältige Qualitätssicherung bei der Entwicklung und Anwendung analytischer Verfahren nötig.

Zur Spurenanalytik steht eine breite Palette an Methoden zur Verfügung. Hierzu zählen optische, spektroskopische, elektroanalytische und chromatographische Methoden. Bei letzteren spielen vor allem die High Performance Liquid Chromatography und die Gaschromatographie, die auch für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten quantitativen Bestimmungen benutzt wurde, eine wichtige Rolle.

1.2. *Organische Substanzen in der aquatischen Umwelt*

Auf der Erde existieren ca. $1,4 \cdot 10^{21}$ L Wasser^[1]. 94 % davon befinden sich in den Weltmeeren, die 71 % der Erdoberfläche bedecken. Weitere 3 % bilden das weltweite

Grundwasser. Wasser beeinflusst das Klima und die Biosphäre in grundlegender Weise und spielt eine wesentliche Rolle im globalen Kohlenstoffkreislauf. Es ist für alle Lebewesen ein wichtiges Lebensgut und seine Qualität somit ein weit über die Naturwissenschaften hinaus relevantes Thema. Um die Wasserqualität vor allem auch von Trinkwasser zu bewahren, gibt es deshalb eine Vielzahl an Gesetzen und Richtlinien^[2]. Ihr Ziel ist es, die Konzentrationen von organischen und anorganischen Verunreinigungen gering zu halten, unter anderem indem ihr Eintrag in die aquatische Umwelt minimiert wird.

Organische Xenobiotika sind häufig biologisch aktive Substanzen, die aber der Natur fremd sind und vom Menschen produziert werden. Sie können aus diversen Quellen und über eine Vielzahl möglicher Transportwege in die aquatische Umwelt gelangen, wo sie sich oftmals in der Nahrungskette anlagern^[3]. Es ist davon auszugehen, dass grundsätzlich alle organischen Verbindungen, die in großem Maßstab produziert und angewandt werden, letztlich in die Umwelt gelangen. Dabei stellen die Produktions-, Lager- und Entsorgungsstandorte, wenn von ihnen Emissionen ausgehen, zumeist Punktquellen dar. Zu diffusen Einträgen führt hingegen der Einsatz der betreffenden Substanzen in ihrer jeweiligen Funktion, z. B. als Konservierungsmittel, Pharmazeutika oder in der Landwirtschaft als Pflanzenschutz- oder Insektenbekämpfungsmittel. Für letztere ist die Auswaschung von Agrarflächen ein entscheidender Eintragungspfad in die aquatische Umwelt. Der Eintrag durch Auswaschen ist aber nicht auf Agrarflächen beschränkt. Im Prinzip stellt jede vom Menschen genutzte und mit Wasser in Kontakt stehende Fläche und jede technische Einrichtung eine mögliche Quelle von Umweltkontaminationen dar. Hierzu zählen Gebäude, Automobile, Schiffe, Hafen- und Industrieanlagen, Straßen und vieles mehr. Haupteintragungspfade sind jedoch Abwässer aus industriellen, kommunalen und privaten Einrichtungen. Die betreffenden Substanzen müssen hier nicht erst ausgewaschen werden, sondern sind schon im Wasser enthalten und werden mit ihm zumeist direkt in Flüsse, Seen oder das Meer eingeleitet.

Nicht nur durch Wasser, sondern auch durch Wind können organische Substanzen von den Orten ihrer Produktion, Lagerung, Entsorgung und Anwendung aufgenommen und fort transportiert werden. Über Regen und Schnee können sie dann aus der Luft ausgewaschen werden und gelangen somit auch in die aquatische Umwelt.

Gesetzliche Regelungen zum Eintrag organischer Xenobiotika in die Umwelt und den resultierenden Konzentrationen in Grundwasser, Flüssen und Meeren setzen nicht nur die qualitative, sondern auch die quantitative Erfassung der jeweiligen Substanzen voraus. Diese

gestaltet sich häufig schwierig, da es sich um sehr niedrige Konzentrationen und gleichzeitig um eine große Anzahl verschiedener Verbindungen handelt. Zu den klassischen organischen Kontaminanten der aquatischen Systeme zählen beispielsweise PAHs (Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe), PCBs (Polychlorierte Biphenyle), metallorganische Verbindungen und praktisch alle Pestizide^[3-6]. Wie umfangreich solche Substanzgruppen und damit auch die analytischen Anforderungen für ihre Bestimmung sein können, wird zum Beispiel bei den Pestiziden deutlich, von denen in Europa etwa 800 Wirkstoffe zugelassen sind. Allein in Deutschland werden davon jährlich etwa 100 000 t produziert und ca. 30 000 t eingesetzt^[8]. Zu der bereits sehr großen Anzahl an Verbindungen kommen außerdem ständig neue Substanzen und ganze Substanzklassen hinzu. In den letzten Jahren wurden zum Beispiel Moschusduftstoffe, Pharmazeutika, polybromierte Flammschutzmittel, polyfluorierte oberflächenaktive Substanzen und Weichmacher aus der Kunststoffindustrie verstärkt in der aquatischen Umwelt beobachtet^[8-12].

Für die Bestimmung dieser Substanzen kommt außerdem erschwerend hinzu, dass praktisch keine Substanz während ihrer Anwendung oder nachfolgend in der Umwelt dauerhaft unverändert bleibt. Durch biologische Stoffwechselreaktionen oder abiotische Transformationsprozesse entstehen aus einer Mutterverbindung eine Reihe Metaboliten, deren Menge nicht selten die der Ausgangsverbindung übersteigt. Da die Struktur solcher neuen Stoffe in vielen Fällen unbekannt ist, wird der Nachweis und die Bewertung möglicher Effekte ungleich schwieriger als die Suche nach den industriell erzeugten und somit recht zugänglichen Muttersubstanzen. Während für klassische Schadstoffe bereits ein recht breites Wissen über ihre Transformationsprodukte vorliegt^[13-15], gibt es deutlich weniger gesicherte Daten bei den erwähnten neueren Xenobiotika. Eine zunehmende Zahl an nachgewiesenen Tochterverbindungen zeigt aber, dass wir an diesem Punkt erst am Anfang einer Schadstoffinventur stehen^[17].

Die Entwicklung neuer leistungsfähiger Analysenmethoden hinkt aufgrund der angesprochenen Schwierigkeiten den neuen Problemstellungen oftmals hinterher. Dies führt auch dazu, dass ganze Substanzgruppen erst sehr spät, lange nach ihrer weiträumigen Verteilung, in der Umwelt nachgewiesen werden konnten. Entsprechend werden auch neue Richtlinien meistens erst dann rechtsverbindlich, wenn die betreffenden Substanzen in der Umwelt schon in Konzentrationen vorhanden sind, die allgemein als zu hoch angesehen werden.

Problematisch ist dies besonders dann, wenn die betreffenden Substanzen toxikologische, ökotoxikologische oder sogar hormonähnliche Wirkung zeigen und zu Bioakkumulationen führen. Zu den POPs (Persistent Organic Pollutants) mit solcher Wirkung zählen beispielsweise PCBs, Polychlorierte Hydroxybiphenyle und HCHs (Hexachlorcyclohexane)^[18,19].

1.3. Austauschprozesse und Langstreckentransport

Wie in Abschnitt 1.2 angeführt, findet ein großer Teil des Eintrags von anthropogenen Verunreinigungen in die aquatische Umwelt in den von Menschen besiedelten und genutzten Gebieten statt. Flüsse sammeln die Schadstofflast und tragen sie in die Meere. Weitere Schadstoff-Einträge in die Meere finden direkt an der Küste statt. Die Belastung des Wassers ist somit oftmals in Küstennähe und besonders in der Umgebung von großen Flussmündungen am höchsten^[20]. Meeresströmungen sind verantwortlich für einen Kurzstreckentransport der Schadstoffe und deren Verteilung auch in weiter von der Küste entfernte Bereiche der Meere. Jedoch werden anthropogene Verunreinigungen auch in Meeresregionen wie zum Beispiel der Arktis gefunden, die sehr weit von allen möglichen Eintragsquellen entfernt liegen^[21-23]. Dies muss einem Langstreckentransport dieser Substanzen über die Gasphase und Wind zugeschrieben werden^[23-25]. Auf diesem Weg haben sich beispielsweise bereits 21 % der globalen γ -HCH-Last in der Arktis angesammelt^[21]. Es wird außerdem erwartet, dass durch den Klimawandel die Belastung der Arktis zunehmen wird, da aufgrund der schmelzenden Polkappen mehr Wasseroberfläche für Austauschprozesse zur Verfügung steht^[22].

Um den Langstreckentransport durch die Luft zu ermöglichen, muss ein Austausch der betreffenden Substanzen zwischen Wasser und Luft stattfinden. So können besonders semivolatile persistente Substanzen in stärker belasteten Küstenregionen aus dem Wasser in die Gasphase gelangen und, nachdem sie in ihr über weite Strecken transportiert wurden, in umgekehrter Richtung von der Gasphase wieder in den Ozean zurückkehren. Der Austausch findet in beide Richtungen statt und kann nach unterschiedlichen Mechanismen erfolgen, die in Abschnitt 2.6 besprochen werden. Sie basieren zum einen auf einer Gleichgewichtsverteilung der Substanzen zwischen den Kompartimenten, die durch Diffusion der Substanzen zur und durch die Grenzschicht und nachfolgende Verdunstung entsteht^[27]. Für weniger polare Substanzen, wie zum Beispiel die HCHs, bedeutet dies, dass sie leicht an Austauschprozessen an der Grenzfläche

Wasser-Luft teilnehmen oder sich in lebenden Organismen anreichern^[14]. Hingegen sind polare Verbindungen mit niedriger Flüchtigkeit, wie beispielsweise viele Pharmazeutika, vorwiegend an die wässrige Phase gebunden. Zum anderen wird der Austausch zwischen Wasser und Luft auch wesentlich von bewegten Prozessen wie Wellenbrechung, Blasenbildung und Regen beeinflusst. Hierbei spielt auch flüssiges Aerosol, das durch Seaspray und zerplatzende Luftblasen entsteht, eine große Rolle.

1.4. Zielsetzung

Die größte Beachtung beim Wasser-Luft-Austausch von gelösten Substanzen wird allgemein der Gleichgewichtseinstellung durch Diffusion aufgrund des Henryschen Gesetzes (s. Abschnitt 2.2) zuteil^[26-30]. Nur wenige Arbeiten befassen sich mit dem Wasser-Luft-Transport über Aerosolbildung^[32]. Tatsächlich kann eine Gleichgewichtseinstellung aber nur bei sehr ruhigen Bedingungen stattfinden, die auf den Ozeanen selten vorhanden sind. Vielmehr führen Wind und Wellen zu den in Abschnitt 1.2 erwähnten bewegten Prozessen, so dass in ihnen die wichtigere Erklärung für die Austausch-Prozesse gesehen werden muss.

Diese Arbeit befasst sich gezielt mit der Untersuchung des Transports bestimmter ausgewählter Analyten vom Wasserkörper ins Aerosol durch an der Wasseroberfläche zerplatzende Luftblasen. Mit Hilfe eines Wind-Wellen-Kanals wird dafür in Laborversuchen die Abhängigkeit der ins Aerosol transportierten Substanzmengen von diversen Parametern untersucht. Diese Ergebnisse sollen es ermöglichen, bei bekannten äußeren Wind- und Wellen-Bedingungen im Ozean eine Abschätzung über das Ausmaß des Ozean-Atmosphären-Transportes durch zerplatzende Luftblasen zu treffen. In einer Feldversuch-Kampagne mit dem Forschungsschiff Alkor in der Ostsee sollte außerdem ein Bezug der im Labor vorgenommenen Messungen zu den tatsächlichen Gegebenheiten auf dem Meer hergestellt werden. Neben einem besseren Verständnis des untersuchten Transportmechanismus lassen sich aus den Ergebnissen dieser Arbeit auch Folgerungen für den Langstreckentransport der untersuchten und ähnlichen Substanzen und für die Belastung der Küstenluft mit diesen Substanzen ziehen.

2.Theoretischer Teil

2.1. *Untersuchte Analyten*

Die Analyten, deren Transport vom Ozean in die Atmosphäre im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden sollten, wurden nach zwei wesentlichen Gesichtspunkten gewählt:

Zum einen wurde darauf geachtet, dass es sich um Substanzen handelt, die tatsächlich in der aquatischen Umwelt in vergleichsweise großer Menge vorhanden sind. Es wurden weit verbreitete und bekannte Xenobiotika gewählt, die jeweils in einer Vielzahl von Untersuchungen in Wasserkörpern nachgewiesen worden waren. Zum anderen wurden die Analyten so gewählt, dass sich ihre Wasserlöslichkeiten signifikant voneinander unterscheiden und ein für persistente organische Schadstoffe typisches Spektrum abdecken. Die untersuchten Analyten sind somit typische Vertreter verschiedener relevanter Schadstoffklassen.

2.1.1. α -Hexachlorcyclohexan

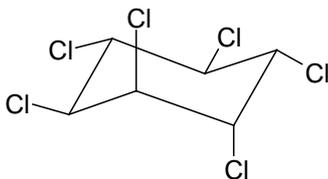


Abb. 1: Strukturformel von α -HCH

Von 1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan (HCH) sind acht Stereoisomere bekannt, von denen das α -Isomer in Form zweier Enantiomere vorkommt. Das γ -Isomer von Hexachlorcyclohexan ist unter dem Namen Lindan bekannt. Lindan ist das am häufigsten detektierte chlorhaltige Pestizid^[33] und wird in Westeuropa und Nordamerika als Saatgutbeizmittel und als Insektizid gegen rindenbewohnende Forstschädlinge sowie gegen Parasiten von Nutztieren und gegen Vorratsschädlinge eingesetzt^[34]. Da es als technische Mischung verschiedener Isomere ($\alpha : \beta : \gamma : \delta : \epsilon = 60 : 10 : 15 : 8 : 14$) hergestellt wird, fallen dabei große Mengen an Nebenprodukten an. Der Einsatz der technischen Mischung ist in vielen Regionen inzwischen verboten. In anderen Teilen der Erde wird sie jedoch auch heute noch verwendet. Indien ist heute

größter Hersteller und Verbraucher^[33]. Hier wurden HCH-Isomere unter anderem in Boden, Pflanzen, Lebensmitteln, Trinkwasser und auch in abgefülltem Wasser gefunden.

Eine große Umweltbelastung entsteht auch durch die unsachgemäße Entsorgung von Rückständen. Geschätzte 1,6-4,8 Mio t HCH-Rückstände wurden weltweit in der Nähe der Produktionsstätten in die Umwelt abgeladen^[35,36]. Solche Halden wurden beispielsweise in Rio de Janeiro, Bilbao, North Carolina, Chemnitz und Bitterfeld gefunden^[33].

Problematisch ist dies besonders auch aufgrund der akuten Toxizität. Diese ist für γ -HCH am größten (50 mg/kg, Ratte), während β -HCH indirekt Lebertumore bei Mäusen auslösen kann^[34].

Eine Verschiebung des im technischen Gemisch enthaltenen racemischen Verhältnis der α -HCH-Isomere von 1 lässt auf einen enzymatischen Prozess schließen, der entweder eine enantioselektive Anreicherung oder den bevorzugten Abbau eines Enantiomers verursacht. Eine solche Verschiebung konnte in diversen aquatischen Systemen nachgewiesen werden, wobei Richtung und Ausmaß stark variierten^[36-39]. Aus diesen Beobachtungen lässt sich schließen, dass mikrobieller Abbau in vielen Regionen vermutlich der Hauptabbauprozess in Seewasser ist^[41]. Berechnete Halbwertszeiten in der östlichen Arktis waren für γ -HCH 18,8 Jahre, für das (+)- und (-)- α -HCH 5,9 bzw. 23,1 Jahre^[41].

Der relativ hohe Dampfdruck (α -HCH: 1,2 mPa) und die Stabilität gegenüber Photooxidation und der daraus folgende langsame Abbau sind Gründe dafür, dass die HCH-Isomere, besonders α -HCH, zu den weitverbreitetsten chlororganischen Verbindungen in der Umwelt zu zählen sind^[42]. Seine Konzentrationen in Luft und diversen Wasserkörpern, die von vielen Arbeitsgruppen untersucht wurden, unterliegen zum einen jahreszeitlichen Schwankungen, zum anderen ist aber auch eine allgemeine Tendenz feststellbar. Wahrscheinlich aufgrund des verminderten Einsatzes der technischen HCH-Mischung ist die Konzentration von α -HCH von den 70er bis zu den 90er Jahren in den untersuchten Meeren und den dazugehörigen Luftproben insgesamt rückläufig^[43]. In der Elbfahne der Nordsee hat sich jedoch dieser Abwärtstrend seit 1999 deutlich verlangsamt bzw. ist in den letzten Jahren aufgrund von erheblichen Konzentrationsschwankungen in der Elbe ganz abgebrochen^[44]. So überschritten die in 2005 gemessenen Werte beispielsweise die entsprechenden Werte aus den Jahren 2000 und 2001.

Verglichen mit anderen chlororganischen Verbindungen, ist α -HCH relativ gut wasserlöslich – seine Löslichkeit in Wasser beträgt 7 mg/L - und aufgrund seines Dampfdruckes

relativ flüchtig. Deswegen ist ein schneller und weitreichender atmosphärischer Transport gut möglich.

Die Henry-Konstante von α -HCH ist deutlich temperaturabhängig und bewirkt bei niedrigeren Wassertemperaturen eine Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der Wasserphase. Deshalb sind in arktischen Regionen höhere α -HCH-Konzentrationen im Wasser zu finden. Die entsprechenden Konzentrationen in der Luft sind aufgrund des unregelmäßigen Einsatzes als Insektizid stark abhängig von Saison und meteorologischen Bedingungen und liegen in einem Bereich von 50 bis 800 pg/m^3 [44-46].

In der Luft über Peking wurden 2005 7,4-32,8 pg/m^3 partikulär gebundenes HCH gefunden, wovon 0,7-4,4 pg/m^3 auf α -HCH entfielen [48]. In der wässrigen Phase hingegen spielt die Adsorption an Partikel nur eine untergeordnete Rolle [21,45].

Für die Nordsee ist die Elbe eine der Haupteintragsquellen an HCH. Die Konzentrationen unterliegen hier jedoch nicht nur saisonalen Schwankungen, auch von einem Jahr zum anderen können deutliche Unterschiede festgestellt werden. So wurden 2004 beispielsweise ungewöhnlich hohe α -HCH-Konzentrationen von 4,3 – 22,4 ng/L im Elbwasser gemessen, wohingegen sie 2005 wieder auf 2,9 – 3,9 ng/L zurückgegangen waren [44]. Entsprechend wurden in der Elbfahne 2005 0,44 ng/L im Mai und 0,22 ng/L im August gefunden, während die Konzentrationen außerhalb der Elbfahne im Mai 2005 zwischen 0,055 ng/L und 0,069 ng/L variierten. In Regenwasser wurde im Bereich der Great Lakes im Norden der USA 2004 eine α -HCH-Konzentration von 555 pg/L gefunden [49].

2.1.2. *cis*-Chlordan

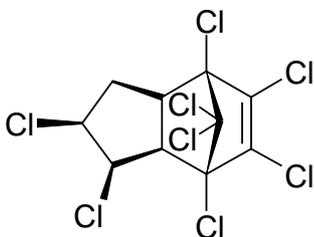


Abb. 2: Strukturformel von *cis*-Chlordan

Chlordan wird als technisches Gemisch hergestellt und ist ein Stoffgemisch aus mindestens 147 Bestandteilen, deren Zusammensetzung je nach Herstellungsverfahren variiert [50]. Es ist ein

Insektizid, das als Kontaktgift wirkt. Es wurde im Getreide-, Kartoffel- und Gemüseanbau verwendet und gegen Feuerameisen und Termiten eingesetzt. Herstellung, Verkauf und Anwendung sind jedoch in Deutschland seit 1971, in der Europäischen Union seit 1981 und heute fast weltweit verboten. Es fällt unter die Stockholmer Konvention vom 22.5.2001 als persistenter organischer Schadstoffe (POP) und das Übereinkommen der Wirtschaftskommission für Europa der Vereinten Nationen (UNECE) über die weiträumige grenzüberschreitende Luftverschmutzung mit POPs (CLRTAP-POP)^[51].

Chlordan weist eine mittlere akute Toxizität auf. Akute Vergiftungen über die Nahrungskette können zu Schädigungen von Leber, Nieren, Herz, Lunge und Darm führen. Außerdem steht Chlordan unter Verdacht, krebserregend zu sein.

Der Dampfdruck von Chlordan liegt mit 0,13 mPa um eine Größenordnung niedriger als der von α -HCH, was den Eintrag in die Atmosphäre vergleichsweise langsamer ablaufen lässt. Gleichzeitig besitzt Chlordan mit 0,1 mg/L jedoch auch eine wesentlich geringere Löslichkeit in Wasser. Aufgrund dieser Eigenschaften und aufgrund seiner Persistenz tendiert Chlordan dazu, sich in Fettgeweben und allgemein in der Nahrungskette anzureichern. Bei Säugetieren findet man es vor allem in der Leber und im Nervensystem. Die erwähnten Eigenschaften führen auch dazu, dass Chlordan über weite Strecken transportiert werden kann und sich so in der Umwelt verbreitet. Beispielsweise wurde *cis*-Chlordan in Luftstaub in China in Konzentrationen von 1,3-5,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[48] und in Niederschlägen bei den Great Lakes mit 140 $\mu\text{g}/\text{L}$ ^[49] gefunden.

2.1.3. PCB 153

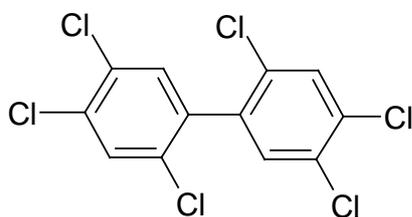


Abb. 3: Strukturformel von PCB 153

Polychlorierte Biphenyle (PCBs) werden nicht als einzelne Verbindungen, sondern immer als Gemische von mehreren der 209 verschiedenen Derivate hergestellt und eingesetzt, wobei der Anteil von PCB 153 im Normalfall zwischen 4 % und 11 % liegt. Viele Aussagen lassen sich für die ganze Gruppe dieser Verbindungen treffen. PCBs sind lipophil, schwer entflammbar,

plastifizierend und elektrisch nicht leitend. Seit 1929 industriell hergestellt, fanden sie weltweit Anwendung in Wärmeüberträgern, Transformatoren, Kondensatoren, Hydraulikanlagen sowie als Weichmacher in Anstrichstoffen, Dichtungsmassen und Kunststoffen. Obwohl ihre Verwendung Mitte der 1970er Jahre in den meisten Ländern verboten wurde, sind sie immer noch Thema vieler wissenschaftlicher Untersuchungen, da sie ubiquitäre Kontaminanten in allen Umweltkompartimenten, einschließlich Seewasser, Luft, Vegetation, Boden und Biota sind. Sie sind geeignete Modellverbindungen, den Transport und die Anreicherung von organischen Verunreinigungen mit einer großen Bandbreite an physikochemischen Eigenschaften zu untersuchen^[52].

Heute sind die größten Eintragsquellen von PCBs in die Atmosphäre wahrscheinlich Verdampfung von Orten, wo sie gelagert oder entsorgt wurden, und Verbrennung von PCB-haltigen Materialien^[53]. Demnach sind industrialisierte Gebiete eine Quelle von atmosphärischen PCBs für die umliegenden Regionen^[54]. Atmosphärischer Transport aus industrialisierten Gebieten kann über Luft-Wasser-Austausch, Luft-Vegetation-Austausch, nasse Deposition (Regen/Schnee) oder trockene Partikel-Deposition zu einer signifikanten Belastung benachbarter terrestrischer^[55] und aquatischer^[56] Ökosysteme führen. Dort angelangt können PCBs durch Luft-Wasser-Austauschprozesse in die regionale Atmosphäre zurück gelangen^[57]. Moon et al. konnten außerdem am Beispiel einer koreanischen Bucht zeigen, dass auch der Ausfluss von Kläranlagen eine Quelle von PCB-Einträgen in die aquatische Umwelt darstellen^[58].

PCBs werden in der Atmosphäre sowohl in der Gasphase als auch an Partikel gebunden gefunden^[59]. In der Luft können sie je nach Umgebungstemperatur, Luftdruck und Partikelkonzentration ein Gas-Partikel-Verteilungsgleichgewicht erreichen^[60]. Aufgrund ihrer physikochemischen Eigenschaften werden sie je nach atmosphärischen Bedingungen großteils in der Gasphase gefunden^[61]. Die Verteilung zwischen Gasphase und kondensierter Phase (flüssig oder fest), einschließlich Aerosol, beeinflusst Entferungsprozesse (trockene und flüssige Deposition), atmosphärischen Langstreckentransport, Photolyse und Reaktion mit HO-Radikalen^[62,63].

Ein Abbau der PCBs findet in der Umwelt auf chemischem Weg hauptsächlich photochemisch statt. Die niedrig chlorierten PCBs werden bevorzugt mikrobiell unter aeroben Bedingungen abgebaut, während die hoch chlorierten PCBs bevorzugt unter anaeroben Bedingungen von Mikroorganismen zersetzt werden. In höheren Organismen werden die PCBs zu mono- und dihydroxychlorierten Biphenylen und deren Konjugaten umgewandelt^[64]. Ein

Abbau findet jedoch nur sehr langsam statt, was dazu führt, dass PCBs sich in Fettgeweben anreichern.

Zu ihrer Wirkung auf die Gesundheit sind neben chronischen toxischen Wirkungen auch fetale Mißbildungen sowie Feminisierungen männlicher Tiere zu zählen. Aus all diesen Gründen werden PCBs zu den Persistenten Organischen Schadstoffen gezählt und sind somit Gegenstand des Stockholmer Übereinkommens vom 22.5.2001.

Im Bottnischen Meerbusen wurden im Sediment 1600 – 8500 ng pro g extrahierbaren organischen Materials gefunden, davon 160 – 650 ng/g PCB 153. Die entsprechenden Konzentrationen in Amphipoden waren 700 – 2400 ng pro g Fett, davon 45 – 100 ng/g PCB 153^[65].

PCB 153 (2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl) ist eines der am stärksten verbreiteten Derivate. Es ist praktisch in allen verwendeten Gemischen enthalten und entsprechend auch in der Umwelt ubiquitär.

In der Elbfahne der Nordsee wurde seine Konzentration im August 2005 auf 38,2 pg/L bestimmt, in der inneren Deutschen Bucht sanken die Werte aber bereits auf 4 – 18 pg/L ab und in der offenen Nordsee und im Englischen Kanal wurden nur noch 0,8 pg/L gefunden^[44].

Der Dampfdruck von PCB 153 ist mit 0,2 mPa in der gleichen Größenordnung wie der von *cis*-Chlordan anzusiedeln. Seine Wasserlöslichkeit ist deutlich geringer als die der anderen verwendeten Verbindungen und liegt bei 1,3 µg/L.

2.1.4. Ibuprofen

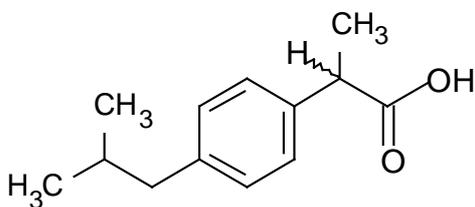


Abb. 4: Strukturformel von Ibuprofen

Ibuprofen ist einer der am meisten verbreiteten Arzneistoffe aus der Gruppe der nichtsteroidalen Antirheumatika, der zur Behandlung von Schmerzen, Entzündungen und Fieber eingesetzt wird. Die Verbindung wird in dieser Arbeit als typischer Vertreter der relativ neuen Schadstoffklasse von polaren Pharmazeutika und Personal-Care-Produkten untersucht. Ihr

jährlicher Verbrauch liegt beispielsweise in Japan bei 107 t^[66] und war 2000 in England mindestens 162 t^[67].

Ibuprofen liegt als Racemat vor, wobei das pharmakologisch unwirksame *R*-Isomer im Körper in das pharmakologisch wirksame *S*-Isomer überführt wird^[68]. Teilweise findet ein Abbau zu Hydroxy- und Carboxy-Ibuprofen statt. Sowohl diese Metaboliten als auch das unveränderte Ibuprofen werden vom Körper ausgeschieden und gelangen über das Abwasser und Kläranlagenausflüsse in die aquatische Umwelt. Ibuprofen wurde nicht nur in Klärwerksausflüssen, sondern auch von vielen Autoren in Oberflächenwässern und vereinzelt sogar in Grund- und Trinkwasser nachgewiesen^[69,70]. Ein Abbau findet hier durch Photolyse und auf biologischem Weg statt. Da jedoch viele Pharmazeutika relativ persistent sind – was erwünscht ist, damit sie im menschlichen Körper ihre Rezeptoren erreichen bevor sie abgebaut werden – erfolgt der Abbau in vielen Fällen sehr langsam, was dazu führt, dass sie in der aquatischen Umwelt inzwischen allgegenwärtig sind^[67]. Dies gilt insbesondere auch für Ibuprofen^[66]. Da Pharmazeutika speziell designed sind, um bei Menschen und damit auch bei vielen Tieren eine physiologische Wirkung zu erzielen, stellen sie in der Umwelt einen Risikofaktor dar, der seit den späten 1990er Jahren mehr und mehr wissenschaftliches Interesse auf sich gezogen hat^[71,72]. Akute und chronische Toxizitäten der am weitesten verbreiteten Pharmazeutika wurden zum Thema diverser wissenschaftlicher Untersuchungen^[73]. Mit den Ergebnissen dieser Untersuchungen wurden sog. „Predicted No Effect Concentrations“ (PNEC) und “Measured Environmental Concentration” (MEC) oder “Predicted Environmental Concentration” (PEC) eingeführt, um den ökologischen Risikofaktor diverser Pharmazeutika einzuschätzen^[74,75]. In einigen Fällen wurden MEC/PNEC- bzw. PEC/PNEC-Verhältnisse größer 1 gefunden, unter anderem auch für Ibuprofen.

Um Ibuprofen gaschromatographisch untersuchen zu können, muss die polare Carboxyl-Gruppe zunächst in eine unpolare Gruppe überführt werden. Dies kann beispielsweise durch Veresterung zum entsprechenden Methyl- oder Ethylester^[76] oder durch Trimethylsilylierung erfolgen^[77].

Aufgrund seiner polaren Struktur besitzt Ibuprofen im Vergleich zu den anderen untersuchten Verbindungen mit 21 mg/L eine relativ große Wasserlöslichkeit. Der Dampfdruck liegt mit $6,8 \cdot 10^{-8}$ Pa entsprechend niedrig. Somit reichert es sich im Vergleich zu den weniger polaren Analyten vorwiegend in der wässrigen Phase an.

2.2. Das Henrysche Gesetz

Der Übertrittsprozess von im Wasser gelösten Substanzen vom Wasserkörper in die Luft besteht aus drei Schritten. Auf die Diffusion der gelösten Moleküle vom Wasserkörper zur Grenzschicht folgt der Transfer über die Grenzschicht und schließlich die Diffusion von der Grenzschicht in den Luftkörper^[78]. Messungen der Konzentrationsprofile zeigen, dass die größten Widerstände dabei wenige Millimeter unter- und oberhalb der Grenzschicht liegen, während die Grenzschicht selbst nur wenig oder keinen Widerstand bietet. Oftmals dominiert dabei der Diffusionswiderstand einer der beiden Phasen. Zur Berechnung der Übertrittskoeffizienten ist eine genaue Kenntnis der Gleichgewichtslage vonnöten.

Um die Gleichgewichtslage der Verteilung flüchtiger Substanzen zwischen Wasser und Atmosphäre zu beschreiben, verwendet man das Henrysche Gesetz. Die häufigste Schreibweise ist^[79]

$$p = K_H \cdot c_W, \quad (\text{Gl. 1})$$

wobei p der Partialdruck der Substanz, c_W die Konzentration in der Wasserphase und K_H der Henry-Koeffizient ist. Der Henry-Koeffizient berechnet sich aus der Henry-Konstante K_H' über

$$K_H = R \cdot T \cdot K_H', \quad (\text{Gl. 2})$$

wobei R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur ist.

Die Henry-Konstante ist eine stoffspezifische Größe. Sie zeigt zum einen eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Zum anderen tritt auch ein Aussalzeffekt auf, der dazu führt, dass in Salzwasser wesentlich höhere Werte für die Henry-Konstante bestimmt werden als in deionisiertem Wasser^[79]. Mit Hilfe der Henry-Konstante kann man für flüchtige Verbindungen die Gleichgewichtslage der Verteilung zwischen Gas- und Wasserphase bestimmen. Durch die Abweichung der tatsächlichen Konzentrationen in Wasser und Luft ergeben sich die Richtung und die Rate des Austausches der entsprechenden Verbindungen zwischen den Kompartimenten Luft und Wasser. Deswegen wird sie als fundamental für die Vorhersage des Verhaltens

semiflüchtiger organischer Verbindungen, besonders bezüglich ihres Langstreckentransports, angesehen^[79].

Eine weitere Größe, die oft herangezogen wird, um die Verteilung einer Substanz auf die Kompartimente Luft und Wasser zu beschreiben, ist der Luft-Wasser-Verteilungskoeffizient K_{aw} , der das Verhältnis der Konzentrationen in Luft und Wasser angibt. Er berechnet sich nach

$$K_{aw} = (M \cdot p) / (s \cdot T \cdot a) \quad (\text{Gl. 3})$$

aus der molaren Masse M , dem Dampfdruck p , der Löslichkeit in Wasser s , der Temperatur T und der Konstante $a = 8,206 \cdot 10^{-4} \text{ J/mol} \cdot \text{K}$.

Henry-Konstanten wurden bisher nur für eine relativ kleine Anzahl chlororganischer Pestizide bestimmt, was zur Folge hat, dass oftmals Daten für Modelle fehlen, die Schicksal und Transport dieser Verbindungen in der Umwelt vorherzusagen versuchen^[80]. Hinzu kommt, dass es sich in vielen Fällen nur um Schätzungen handelt oder die Messungen nur bei einer einzigen Temperatur durchgeführt wurden^[81]. Zum Beispiel werden unsichere Werte der Henry-Konstante als größte Quelle von Unsicherheiten in Berechnungen des Gleichgewichtszustandes und damit auch des Luft-Wasser-Austausches von PCBs zwischen Luft und Ostseewasser angesehen^[82].

Für die Bestimmung von Henry-Konstanten werden zwei prinzipiell unterschiedliche Methoden angewandt, wobei Altschuh et al. vorschlagen, die Wahl der Methode von der Wasserlöslichkeit der jeweiligen Verbindung abhängig zu machen^[81]. Für Verbindungen mit einer Wasserlöslichkeit kleiner 5-10 mg/L soll die thermodynamische Methode verwendet werden, die auf einer langsamen Gleichgewichtseinstellung bei einer ruhigen Wasseroberfläche beruht. Nur für Verbindungen mit einer Wasserlöslichkeit größer 10 mg/L soll die kinetische Methode verwendet werden, die tatsächlich aber für den Großteil aller Bestimmungen von Henry-Konstanten angewandt wird. Es handelt sich hierbei um eine gas-stripping-Methode, bei der eine große Anzahl inerter Gasblasen durch die Lösung, die sich in einer vertikalen Röhre befindet, geleitet werden und dabei helfen sollen, dass sich das Gleichgewicht schneller einstellt^[83]. Tatsächlich wird dabei jedoch nicht berücksichtigt, dass viele der betreffenden semiflüchtigen organischen Verbindungen eine Tendenz zeigen, an die Oberfläche der Blasen zu adsorbieren, und so mit den Blasen an die Wasseroberfläche und weiter in die Gasphase transportiert werden können^[84]. Zwar existieren momentan noch keine Werte für die Adsorptionskoeffizienten von semiflüchtigen organischen Verbindungen an Luft-Wasser-

Grenzflächen, jedoch können für viele dieser Verbindungen ungefähre Werte mit einer linearen Multiparameter-Freie-Energie-Beziehung abgeschätzt werden^[85]. Diese legen nahe, dass die häufig verwendete gas-stripping-Methode in vielen Fällen deutlich zu hohe Werte für die Henry-Konstante liefert, besonders bei Verbindungen mit großer molekularer Masse und bei niedrigen Temperaturen. Dementsprechend finden sich auch in tabellarischen Auflistungen von physikochemikalischen Parametern teilweise große Abweichungen bei den Werten der Henry-Konstante, je nachdem welche Methode zu ihrer Bestimmung verwendet wurde^[86].

Das Henrysche Gesetz kann also nur bei sehr ruhigen Wetterbedingungen mit Windgeschwindigkeiten kleiner 3 m/s und einer entsprechend glatten Wasseroberfläche legitim angewandt werden. Da solche Bedingungen aber relativ selten sind, ist seine Anwendung zur Berechnung von Luft-Wasser-Austauschraten tatsächlich sehr eingeschränkt. Für eine realistischere Bestimmung der Austauschraten müssen vor allem auch dynamische Prozesse wie Wellenbrechung, Seaspray und Blasenbildung mit berücksichtigt werden. Auf letzteren Aspekt fokussieren sich die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen.

2.3. *Blasen im Ozean*

2.3.1. Entstehung

Man kann im Ozean je nach ihrer Quelle zwischen drei Typen von Blasen unterscheiden^[87]. Benthonische Blasen entweichen aus vulkanischen Schloten und Spalten auf dem Seeboden und bestehen oftmals aus Methan oder Kohlendioxid. Kavitationsblasen entstehen meistens als unbeabsichtigter Nebeneffekt von menschlichen Aktivitäten. Ihre größte Quelle sind Schiffsschrauben. Sie verursachen kurzzeitigen Wasserdruckabfall unter den Dampfdruck (sozusagen lokal begrenztes Kochen) und verursachen somit die Bildung von Blasen aus Wasserdampf, die bald nach ihrer Entstehung wieder in sich zusammenfallen. Da diese beiden Blasentypen eine vernachlässigbare Rolle bei den betrachteten Austauschprozessen spielen, wird im folgenden nur auf den dritten Typ von Blasen eingegangen. Hierbei handelt es sich um atmosphärische Blasen, die entweder durch Kondensation von im Wasser gelösten atmosphärischen Gasen oder durch Abtrennung kleiner Teile der Atmosphäre entstehen können.

Blasenbildung innerhalb des Wasserkörpers kann stattfinden, wenn das Oberflächenwasser ausreichend mit Luft übersättigt ist. Wenn kein hydrodynamischer Druck aufgrund von Strömung auftritt, ist der radiale Druck auf einen Hohlraum, P_b , die Summe aus atmosphärischem Druck, P_a , dem hydrostatischen Druck in der Tiefe h und einer Komponente, die sich aus Oberflächenspannung, γ , und Krümmung des Hohlraumes (bzw. Radius r) berechnet:

$$P_b = P_a + \rho gh + 2\gamma/r \quad (\text{Gl. 4})$$

Damit eine Blase wachsen kann, muss der Druck in ihr, der sich aus den Partialdrücken der in die Blase diffundierenden Gase zusammensetzt, den atmosphärischen Druck um einen Wert überschreiten, der mit Wassertiefe und mit Krümmung der Höhlung zunimmt. Eine ausreichend große initiale Höhlung ist demnach eine Voraussetzung für die Blasenbildung. Diese kann durch Wasserdampf bei normalen Temperaturen und niedrigem Druck entstehen. Eine dafür ausreichende Druckanomalie kann durch einen starken akustischen Impuls oder durch ein sich schnell bewegendes festes Objekt entstehen, ist aber kein häufig auftretendes natürliches Phänomen.

Wesentlich wichtiger ist der Blasenbildungsprozess aufgrund von Abtrennungen von kleinen Teilen der Atmosphäre. Dies kann unter anderem bei Wellenbrechung und beim Auftreffen aller Arten von Niederschlag auf die Wasseroberfläche passieren. Blasenbildung durch Regen ist beispielsweise stark abhängig von der Tropfengröße und deren Auftreffgeschwindigkeit und -winkel. Kleine Tropfen (0,8-1,1 mm Durchmesser) generieren nur Blasen mit einem Radius von 0,2 mm, aber Blasen mit Radien von bis zu 1,8 mm werden von großen Tropfen mit mehr als 2,2 mm Durchmesser gebildet. In starken tropischen Regenfällen kann ein durchaus signifikantes Luftvolumen (ca. $1 \text{ cm}^3/\text{m}^2\text{s}$) in Form von Blasen ins Wasser gemischt werden. Trotzdem ist die Blasenbildung durch brechende Wellen noch deutlich signifikanter, besonders weil Wellenbrechung auf der Ozeanoberfläche ständig und überall auftritt.

Mehrere Mechanismen sind an der Blasenbildung durch brechende Wellen beteiligt. Der Wasserstrahl, der auf dem Kamm einer fallenden brechenden Welle entsteht, fällt und trifft auf die Vorderseite der Welle auf, von der er unter Spray- und Tropfenbildung teilweise abprallt, um danach erneut auf die Wasseroberfläche zu fallen^[88]. Dieser Prozess kann sich mehrfach wiederholen. Der Teil des Wasserstrahls, der die Oberfläche durchbricht, trägt eine nach unten

gerichtete Komponente des horizontalen Impulses mit sich, wodurch eine Asymmetrie der Impulsübertragung zwischen Luft und Wasser entsteht, und fängt zwischen sich und der Wasseroberfläche Luft ein, die sich sofort in einzelne Blasen aufteilt^[89]. Der fallende Spray trägt weiter zur Blasenbildung bei. Außerdem wird Luft zwischen der Vorderseite der Welle und dem fallenden Wasserstrahl gefangen und der Anteil dieser Luft, der nicht seitwärts entweichen kann, zerbricht in eine Blasenwolke. Dieser Mechanismus wird auch durch die Analyse von dem unter Wasser erzeugten Geräusch bestätigt^[90].

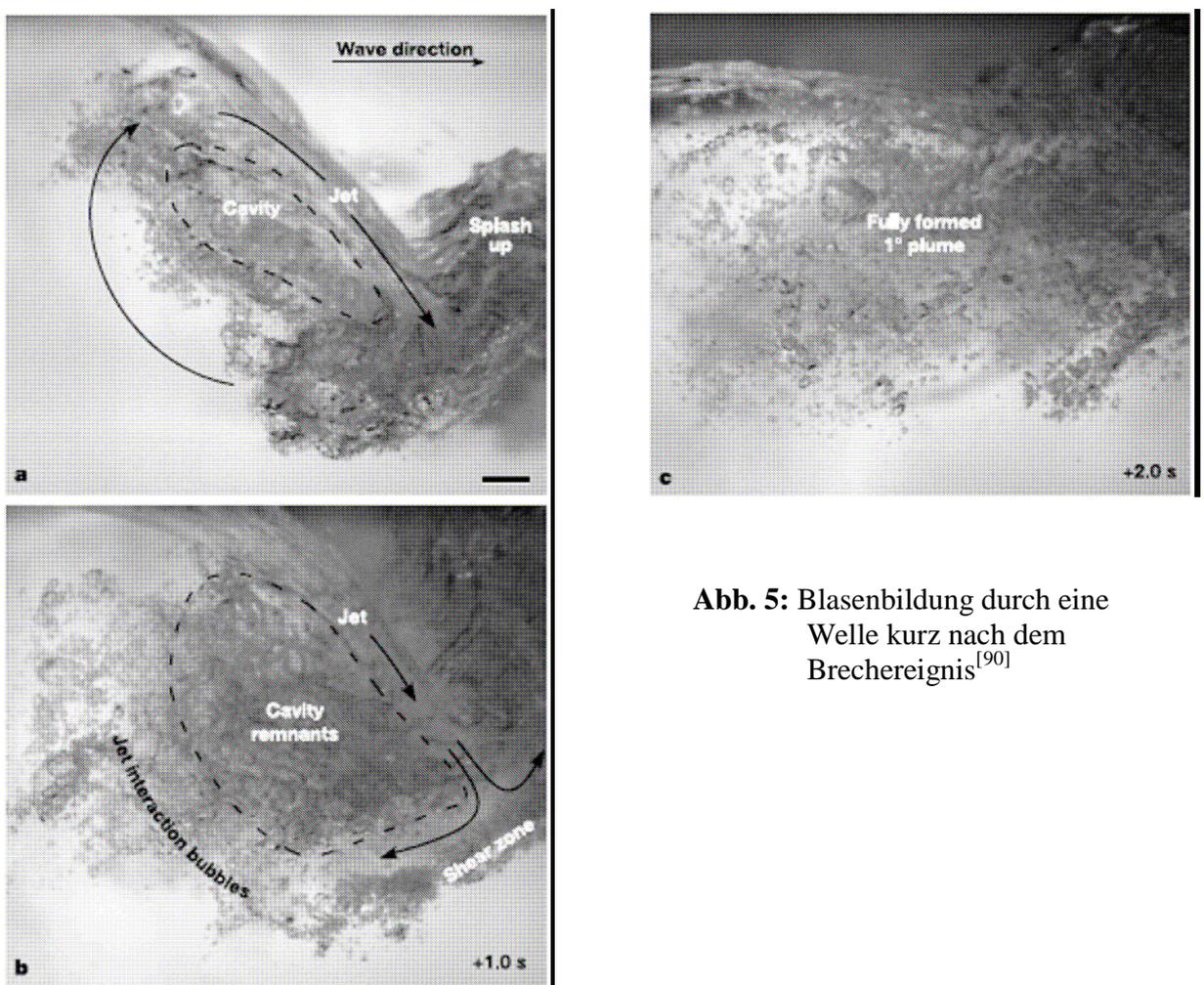


Abb. 5: Blasenbildung durch eine Welle kurz nach dem Brechereignis^[90]

Ein ähnlicher luftaufnehmender Prozess begleitet in kleinerem Ausmaß das Auftreten von rollenden brechenden Wellen. Eine Luftschicht wird von der heranrollenden Krone aus Luft und Wasser aufgenommen und führt so zu einem Luftvolumenanteil von mindestens 8 % in der Krone^[91].

2.3.2. Evolution

Die meisten bei der Wellenbrechung entstandenen Blasen sind sehr klein, aber den Großteil des Luftvolumens machen relativ große Blasen mit Durchmessern um 1 mm aus. Größere Hohlräume mit mehreren Millimetern Durchmesser werden von starken Scheerkräften auseinander gerissen. Der Grenzwert für den Radius einer Blase, die nicht fragmentiert wird, ist die sog. Hinze-Stufe^[90]. Sie berechnet sich aus Flüssigkeitsdichte, Oberflächenspannung, turbulenter Beschleunigung, Lösungsrate und Viskosität. In Süßwasser tritt dieser Effekt hingegen nicht auf. Die Begründung dafür liegt in dem Einfluss von gelösten Salzen auf die an der Blasenoberfläche wirkenden Kräfte. In Salzwasser tendieren Deformationen der Oberfläche dazu, sich immer mehr auszuweiten, so dass eine große Blase zerreißen kann und dabei viele deutlich kleinere Blasen bildet.

Die meisten der größeren Blasen steigen in einer dynamischen Wolke direkt hinter der brechenden Welle schnell zur Oberfläche. Die kleineren Blasen haben jedoch weniger Auftrieb und werden deswegen allgemein tiefer, teilweise mehrere Meter, ins Wasser eingerührt und dort verteilt. Währenddessen können sich kleine Partikel und gelöste organische Substanzen an der Blasenoberfläche ansammeln. Außerdem findet ein langsamer Gasaustausch über die Blasenoberfläche statt, so dass sich Größe und Zusammensetzung der Blase kontinuierlich ändern. Der zusätzliche Druck der Wassersäule komprimiert die Blasen und kann die darin enthaltenen Gase in die Lösung zwingen. Einige der kleineren Blasen lösen sich dadurch ganz im Wasser auf, die meisten werden jedoch von ihrem Auftrieb zur Wasseroberfläche getragen, wobei sie auch die an ihrer Oberfläche gesammelten Substanzen mit sich transportieren.

2.3.3. Messung

Blasen sind in der aktuellen Ozeanographie unter anderem deswegen von großem Interesse, weil sie einen signifikanten Einfluss auf akustische und optische Eigenschaften des oberen Teils der Ozeane ausüben, was auch für diverse Remote Sensing-Anwendungen von Ozean-Eigenschaften Implikationen hat. Außerdem spielen sie eine fundamentale Rolle bei Austauschprozessen zwischen Ozean und Atmosphäre, nicht nur von Gasen, sondern auch - wie in dieser Arbeit gezeigt wird – von anderen im Wasser gelösten Substanzen. Für eine

Quantifizierung aller dieser Effekte sind Kenntnisse über Anzahl und Größe der im Ozean vorhandenen Blasen nötig. Dies ist eine Motivation für die Entwicklung und Verfeinerung neuer und alter Methoden zur Blasenbestimmung.

Blasen können Licht brechen, da ihr Brechungsindex viel niedriger ist als der des umgebenden Mediums und ihre Größe um einige Größenordnungen über der Wellenlänge von Licht liegt^[92]. Eine Messung der Anteile des abgelenkten und reflektierten Lichts liegt optischen Methoden zur Bestimmung von Blasenanzahlen und Größenverteilungen zugrunde.

Die Blasenbildung durch Regen oder brechende Wellen ist eine wichtige Quelle von Geräuschen im Ozean. Die Eigenschaften von Blasen, Schallwellen zu absorbieren oder zu brechen, bieten eine Möglichkeit, um ihre Anzahl und Größenverteilung über eine Messung der gebrochenen Schallwellen zu bestimmen. Diese Methoden eignen sich vor allem für Luftvolumenanteile von 10^{-8} bis 10^{-3} und Blasenradien von einigen Mikrometern bis hin zu Millimetern. Für Messungen in brechenden Wellen, wo die Luftvolumenanteile 10 % oder mehr betragen können, werden die optischen Methoden verwendet.

Sowohl die optischen als auch die akustischen Methoden wurden vielfach verbessert und verfeinert und sind heute die am häufigsten verwendeten Herangehensweisen bei der Blasenmessung^[93]. Eine weitere Möglichkeit zur Blasenbestimmung bieten fotografische Methoden, die zwar gute Ergebnisse liefern, deren Anwendung außerhalb des Labors aber schwierig ist^[87].

2.3.4. Anzahl und Größenverteilungen

Mit den in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Methoden wurden zahlreiche Blasenmessungen im Labor und im Ozean, teilweise in brechenden Wellen, durchgeführt. Siems bestimmte Blasengrößenverteilungen in einem Wind-Wellen-Kanal mit einer photographischen Methode in Abhängigkeit von Windgeschwindigkeit, Überstreichlänge des Windes und Tiefe^[94]. In Abb. 6 sind die Ergebnisse der Messungen bei einer konstanten Überstreichlänge von 11,5 m für sechs verschiedene Windgeschwindigkeiten zwischen 9 und 19 m/s jeweils für die Tiefen 0,30 m und 0,05 m zusammengefasst.

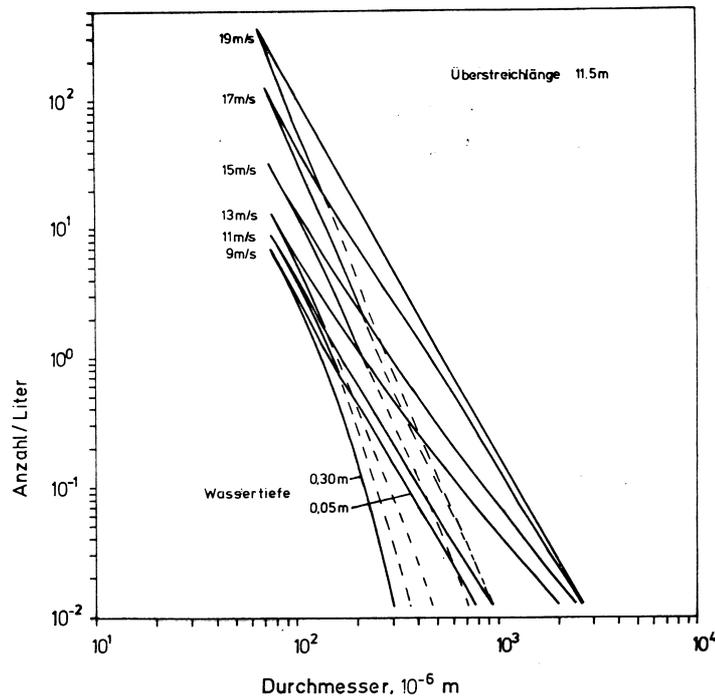


Abb. 6: Blasengrößenverteilungen bei verschiedenen Tiefen und Windgeschwindigkeiten, gemessen im Wind-Wellen-Kanal der Universität Hamburg bei einer Windüberstreichlänge von 11,5 m^[94]

Die Startpunkte der eingezeichneten Geraden markieren jeweils die Maxima der Blasengrößenverteilungen bei der jeweiligen Windgeschwindigkeit. Blasen mit kleinerem Durchmesser waren jeweils nur in sehr geringer Anzahl vorhanden, so dass sie in dieser Abbildung nicht berücksichtigt wurden. Für die Werte oberhalb des Maximums wurden jeweils alle Daten nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate durch je eine Kurve der Form

$$N(r) = A \cdot r^B \quad (\text{Gl. 5})$$

angepasst, wobei N die Anzahl der Blasen, r der Blasenradius und A und B Konstanten sind. Für B ergab sich nahezu unabhängig von der Windgeschwindigkeit ein Wert von $-3 \pm 0,2$.

Die Maxima der Blasenverteilungen liegen für alle Windgeschwindigkeiten ungefähr bei einem Durchmesser von 0,1 mm, wobei mit zunehmender Windgeschwindigkeit erwartungsgemäß auch die Menge der Blasen zunimmt. Die Maxima der Blasengrößen, die in der

Abbildung die Endpunkte der Geraden darstellen, liegen bei einer Wassertiefe von 0,30 m je nach Windgeschwindigkeit in einem Durchmesserbereich von 0,3 bis 1 mm und bei einer Wassertiefe von 0,05 m je nach Windgeschwindigkeit in einem Durchmesserbereich von 0,8 bis 3 mm, wobei die Obergrenzen dieser Bereiche jedoch nur noch einer Häufigkeit von ca. 10^{-2} Blasen pro Liter entsprechen.

Die Tiefenabhängigkeit der Blasenhäufigkeit ist für einen Blasendurchmesser von 0,3 mm und eine Überstreichlänge von 11,5 m in Abb. 7 genauer aufgeschlüsselt.

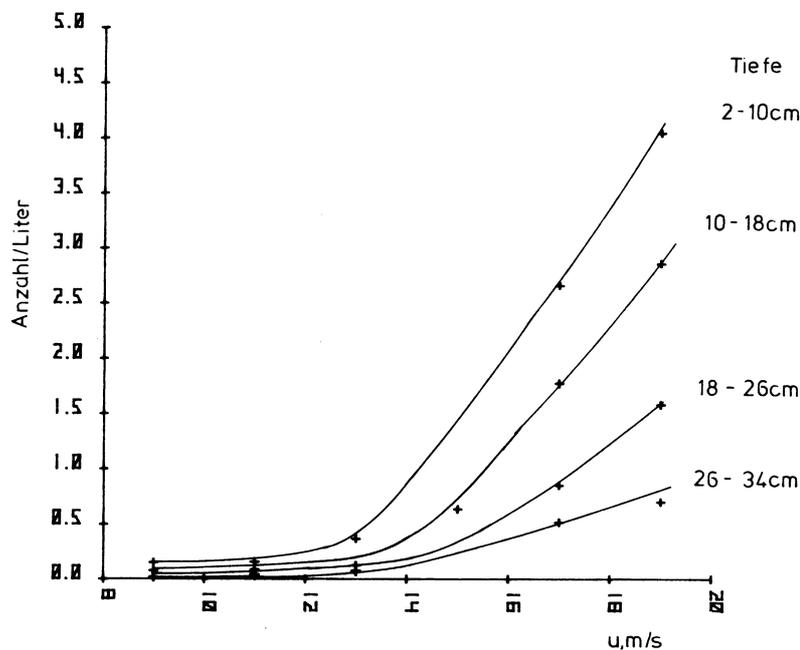


Abb. 7: Tiefenabhängigkeit der Blasenhäufigkeit bei einem Durchmesser von 0,3 mm und einer Überstreichlänge von 11,5 m mit zunehmender Windgeschwindigkeit^[94]

Zum einen wird aus dieser graphischen Darstellung sehr gut deutlich, dass erst ab einer Windgeschwindigkeit von 13 m/s ein signifikanter Anstieg der Blasenmenge stattfindet, zum anderen wird gezeigt, dass die Blasenanzahl mit zunehmender Wassertiefe ungefähr linear abnimmt. Es existiert auch eine nahezu lineare Abhängigkeit der Blasenanzahl von der Überstreichlänge des Windes. Allerdings beginnt die Blasenbildung bei Windgeschwindigkeiten

< 19 m/s überhaupt erst bei einem gewissen Wert > 0 , der von der jeweiligen Windgeschwindigkeit abhängt.

Deane et al.^[90] führten fotografische Blasenmessungen im Labor in Wellen kurz nach ihrem Brechen durch. Sie fanden für die Größenverteilungen zwei unterschiedliche Gesetzmäßigkeiten, je nachdem ob es sich um Blasen mit Radius größer oder kleiner der Hinze-Stufe handelt. Für kleinere Blasen stellten sie fest, dass die Häufigkeit mit r^α mit $\alpha = -3/2$ abnimmt, während dies bei sehr großen Blasen mit r^β mit $\beta = -10/3$ der Fall ist (Abb. 8).

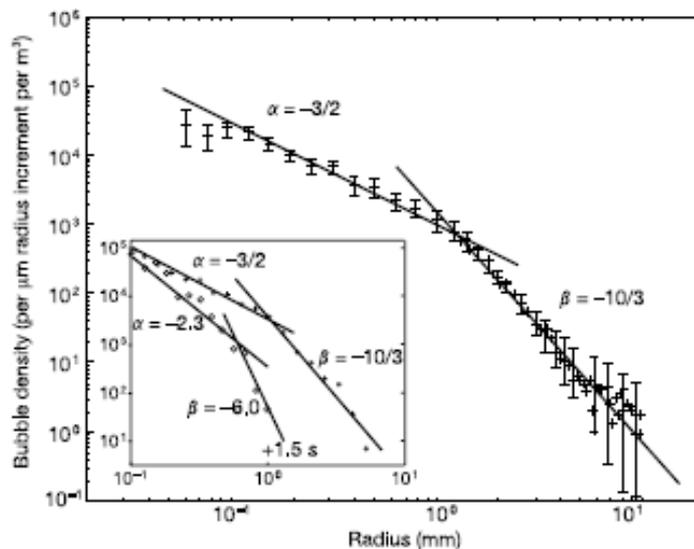


Abb. 8: Aus 14 Brech-Ereignissen gemittelte Blasengrößenverteilung. In dem Kästchen ist zum Vergleich zusätzlich die Blasengrößenverteilung 1,5 s später dargestellt^[90]

Bei entsprechenden Messungen im Ozean, 30 cm unter einer brechenden Welle, wurden die in Abb. 9 dargestellten Blasengrößenverteilungen gemessen. Es sind jeweils die Größenverteilungen zu drei verschiedenen Zeitpunkten kurz nach der Wellenbrechung gezeigt, die sich durch abnehmenden Luftvolumenanteil von 6,5 % über 2,7 % bis hin zu 0,73 % unterscheiden. Die Häufigkeit der Blasen mit Radius kleiner der Hinze-Stufe nimmt jeweils mit

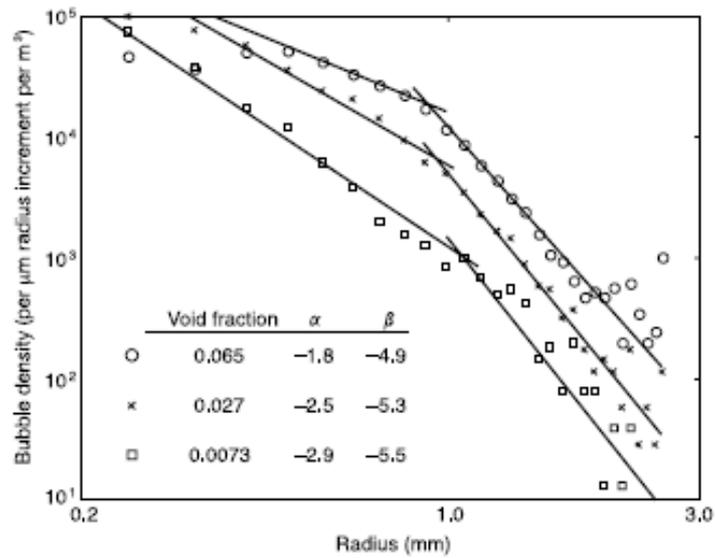


Abb. 9: Blasengrößenverteilungen zu verschiedenen Zeitpunkten nach einem Brech-Ereignis im Ozean^[90]

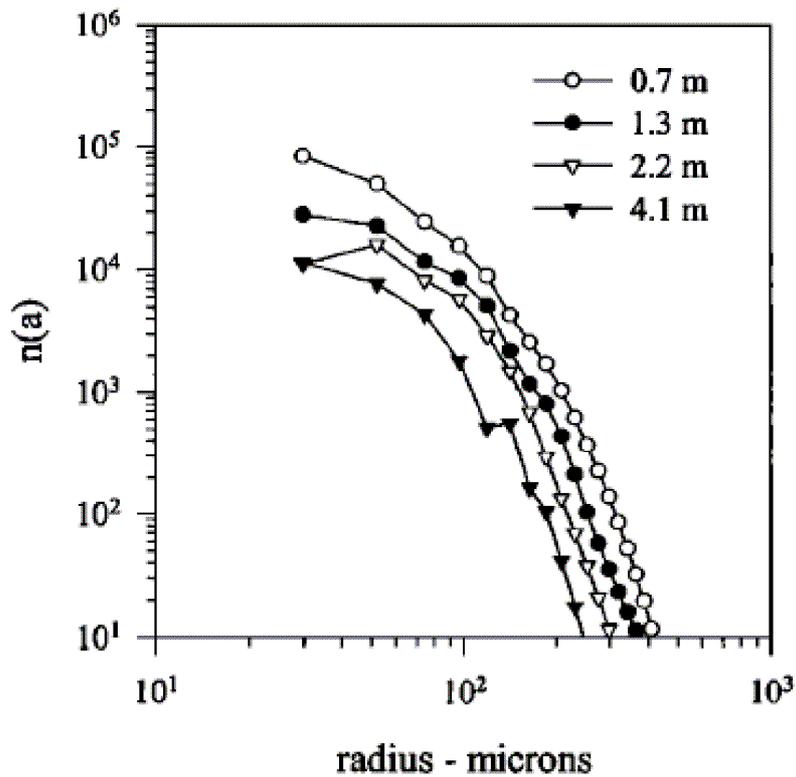


Abb. 10: Gleichzeitig in verschiedenen Tiefen gemessene Blasengrößenverteilungen während eines großen Brech-Ereignisses im Ozean^[92]

r^α ab, die der Blasen mit Radius größer der Hinze-Stufe mit r^β . Die Änderungen von α und β über die drei Messungen zeigt an, dass größere Blasen schneller zur Wasseroberfläche steigen und somit aus dem beobachteten Raum entfernt werden.

Abb. 10 zeigt Blasengrößenverteilungen, aufgeschlüsselt nach unterschiedlichen Tiefen. Mit zunehmender Tiefe nimmt die Blasendichte für alle Blasengrößen ab. Aus dem Diagramm sind auch für einige Blasengrößen die maximalen Tiefen, bis zu denen sie eingerührt werden können, ablesbar.

2.3.5. Mechanismus des Zerplatzens

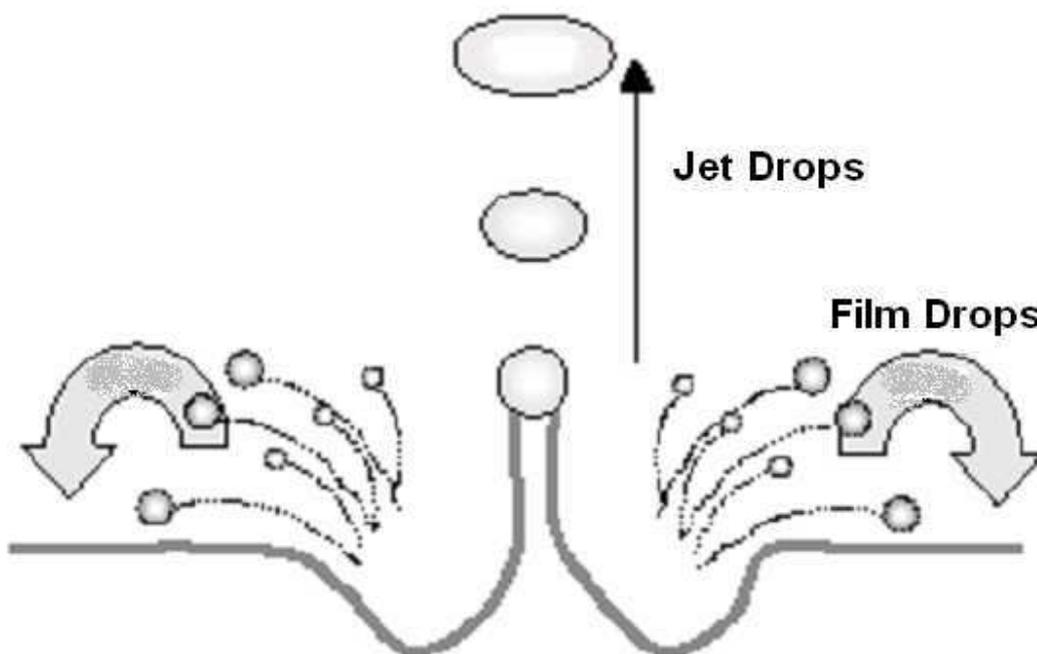


Abb. 11: Mechanismus des Zerplatzens von Luftblasen an der Wasseroberfläche^[95]

Wenn eine aufsteigende Luftblase die Wasseroberfläche erreicht hat, zerplatzt sie dort nach dem in Abb. 11 dargestellten Mechanismus. Die obere Oberfläche der Blase bewegt sich über die Wasseroberfläche hinaus und bildet ein sog. „Film Cap“. Dieses zerplatzt, wobei eine Anzahl kleiner „Film Drops“ gebildet wird. In einigen Fällen können dabei viele sehr kleine Tropfen mit

Durchmessern kleiner $1\ \mu\text{m}$ entstehen, während die Tropfen in anderen Fällen Radien um die $10\ \mu\text{m}$ aufweisen. Film Drops werden nicht hoch in die Luft geschleudert, sondern fallen schnell zurück zur Wasseroberfläche. Sie sind wesentlich mitverantwortlich dafür, dass an der Blasenoberfläche adsorbierte Verbindungen an der Wasser-Luft-Grenzschicht akkumuliert werden.

Nachdem das Film Cap zerrissen ist, bleibt ein Hohlraum, der in sich zusammenfällt, was dazu führt, dass ein sog. „Worthington Jet“ senkrecht in die Luft geschleudert wird. Dieser zerfällt in mehrere Jet Drops mit Radien, die typischer Weise ungefähr einem Zehntel des Radius der Mutterblase entsprechen. Sie sind mit Substanzen angereichert, die mit der Blase zur Wasseroberfläche transportiert wurden oder schon an der Wasseroberfläche angesammelt waren. Deswegen sind sie entscheidend für die Überführung dieser Substanzen in das durch sie gebildete Aerosol und somit in die Atmosphäre.

Die Höhe, bis zu der der höchste Jet Drop geschleudert wird, ist eine Funktion der Blasengröße. Ab einem Blasendurchmesser von ca. $0,3\ \text{mm}$ existiert eine lineare Beziehung, wie in Abb. 12 dargestellt ^[95].

Je höher Jet Drops in die Luft geschleudert werden, umso leichter können sie vom Wind erfasst werden und ein Aerosol bilden. Das legt nahe, dass größere Jet Drops stärker zum Transport von im Wasser gelösten Substanzen in die Atmosphäre beitragen.

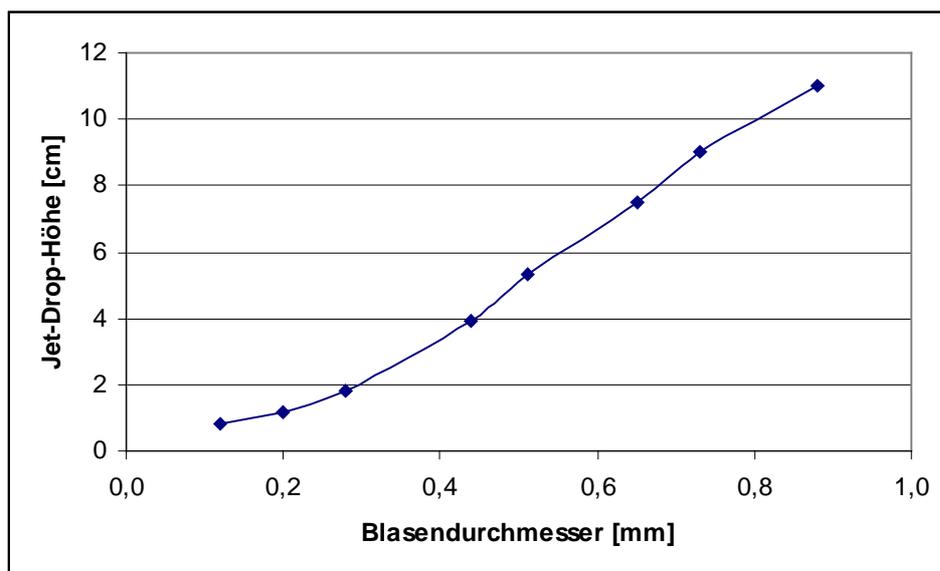


Abb. 12: Abhängigkeit der Höhe des am höchsten geschleuderten Jet Drops von der Blasengröße ^[95]

Auch der Durchmesser des am höchsten geschleuderten Jet Drops steht zu dem Durchmesser der Blase, aus der er entstand, in einer Beziehung, die ab einer Blasengröße von ca. 0,5 mm linear ist (Abb. 13)^[95].

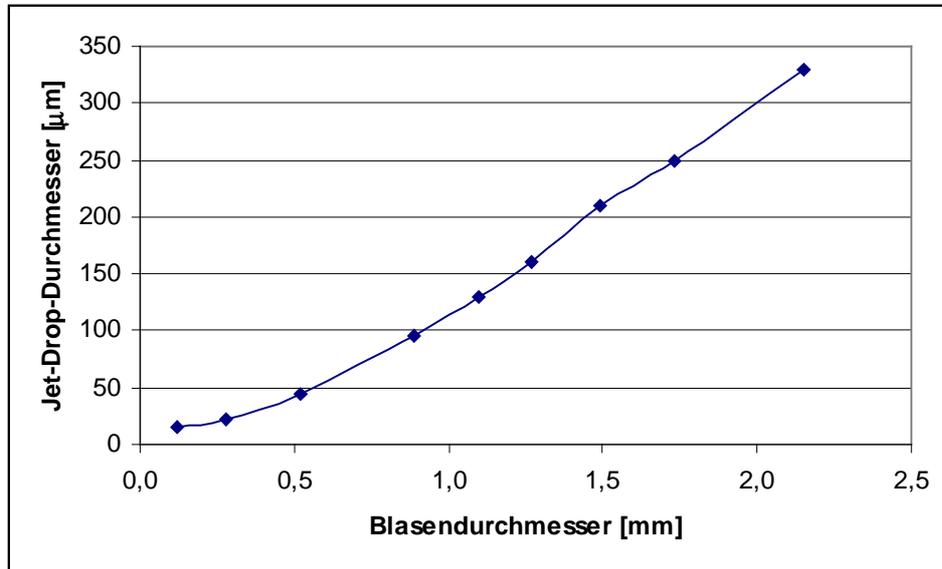


Abb. 13: Abhängigkeit der Jet Drop-Größe von der Blasengröße^[95]

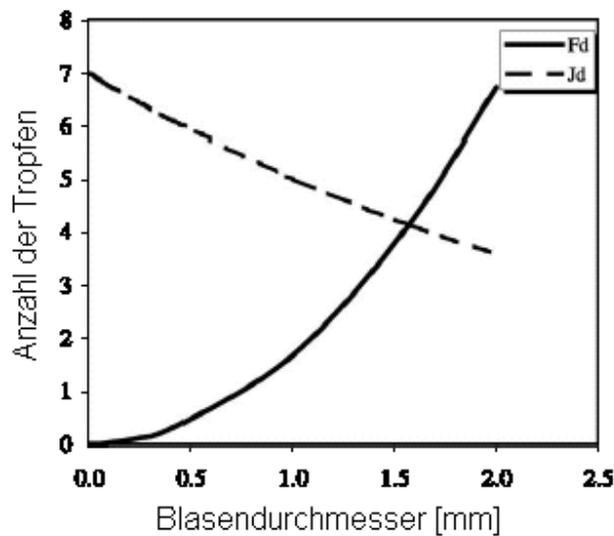


Abb. 14: Abhängigkeit der Anzahl von Jet und Film Drops von der Blasengröße^[96]

Die Anzahl der Jet und Film Drops, die beim Zerplatzen einer Blase gebildet werden, ist ebenfalls vom Durchmesser der jeweiligen Blase abhängig. Mit zunehmendem Durchmesser der

Mutterblase nimmt, wie in Abb. 14 gezeigt, die Anzahl der Film Drops zu, während jedoch die Anzahl der Jet Drops abnimmt^[96].

Da die Jet Drops die wesentlich größere Rolle bei den untersuchten Transport-Prozessen spielen, ist dies eine Tatsache, die der Tendenz, dass größere Blasen mehr zum Transport beitragen, entgegenwirkt.

2.4. Windwellen im Ozean

2.4.1. Allgemeines und Einteilung

Wasser bewegt sich allgemein sehr leicht. An seiner Oberfläche wirken auf dem Ozean diverse Kräfte. Dazu zählen Auftriebskräfte durch Verdunsten und Strahlung, Druckgradienten und besonders Winddruck. Schon geringer Wind verursacht die Bildung von Wellen. Das gilt auch dann, wenn sich Ort und/oder Zeitpunkt des Auftretens des Windes von Beobachtungsort und –zeitpunkt unterscheiden. Deswegen gibt es auf dem Ozean selten eine unbewegte Oberfläche.

Für stehende Wellen gilt, dass sich das Wasser dabei nicht mit der Welle fortbewegt. Vielmehr bewegt sich ein einzelner Punkt im Wasser wenn ihn eine Welle passiert in Kreisform. Die durchschnittliche Geschwindigkeit des Punktes der Wasseroberfläche c_p ist dabei

$$c_p = \pi H/T \quad (\text{Gl. 6})$$

wobei H die Wellenhöhe und T die Periode ist. Da H unabhängig von T ist, gibt es viele verschiedene Werte für c_p . Die Geschwindigkeit der Welle c_w lässt sich hingegen über den Abstand L zweier Wellenberge voneinander berechnen:

$$c_w = L/T \quad (\text{Gl. 7})$$

Vergleicht man nun die Wassergeschwindigkeit mit der Wellengeschwindigkeit, so ergibt sich:

$$c_p/c_w = \pi H/L \quad (\text{Gl. 8})$$

Hierzu besagt die Stokes-Theorie, dass das Verhältnis H/L nie größer als $1/7$ sein kann, was für c_p/c_w bedeutet, dass es nie größer als $3/7$ werden kann.

Einzelne Wellengeschwindigkeiten sind jedoch schwer bestimmbar, da Wellen sich meistens aus Interferenzen verschiedener kleinerer Wellen bilden. Bestimmbar ist dann eine Gruppengeschwindigkeit. Da c_w proportional zu L ist, sortieren sich die Wellen nach Höhe.

Die beschriebenen Wellenbewegungen werden außerdem überlagert von der sog. „Stokes-Drift“. Verursacht vor allem durch Wind, bewegt sich das Oberflächenwasser lateral zusätzlich zur Wellenbewegung in Windrichtung, wobei die Bewegungsgeschwindigkeit mit zunehmender Tiefe exponentiell abnimmt.

Die Steilheit δ einer Welle lässt sich berechnen nach

$$\delta = H/L \quad (\text{Gl. 9})$$

Beobachtungen ergaben für δ Werte zwischen 0,008 und 0,1. Die Stokes-Theorie sagt einen maximalen Wert von 0,143 voraus, was 16° entspricht. Strömungen können δ beeinflussen. Sind sie der Bewegungsrichtung der Welle entgegen gerichtet, so führen sie zu einer Vergrößerung von H und einer Verkleinerung von L und damit zu einer steileren Welle. Fließen sie in die gleiche Richtung, in der sich eine Welle bewegt, so üben sie entsprechend den umgekehrten Effekt aus und führen zu einer flacheren Welle.

Eine Einteilung von Wellen kann nach ihrer Periode bzw ihrer Frequenz vorgenommen werden^[97]. Die von Wind erzeugten Wellen, die auch die Wellen sind, die für die Blasenbildung und damit für diese Arbeit relevant sind, fallen dabei vor allem in zwei Kategorien.

Bei aufkommendem Wind sind die ersten entstehenden Wellen Kapillarwellen. Sie haben Frequenzen von 10 Hz und höher und sind maximal 1,7 cm lang und wenige Millimeter hoch. Ihnen wirkt als rücktreibende Kraft vor allem die Oberflächenspannung entgegen, deswegen verschwinden sie wieder wenn der Wind aufhört.

Im Frequenzbereich kleiner 1 Hz spricht man von Gravitationswellen. Für ihre Entstehung ist ein Wind mit Geschwindigkeit größer als 1 m/s notwendig. Wichtigste rücktreibende Kraft ist für sie die Gravitation. Im Gegensatz zu den Kapillarwellen werden sie aufgrund von

Impulserhaltung jedoch auch weiter fortgesetzt, wenn der Wind wieder nachlässt. Dadurch lassen sie sich in zwei Unterkategorien einteilen. „Sea“ werden Gravitationswellen genannt, die noch vom Wind beeinflusst werden. Sie sind vergleichsweise steil und hochfrequent und ändern sich mit wechselndem Wind. „Swell“ werden hingegen die Gravitationswellen genannt, die vom Wind unabhängig geworden sind. Die Wellen, die mit einer Frequenz von 1 Hz – 10 Hz in den Übergangsbereich zwischen Kapillarwellen und Gravitationswellen fallen, nennt man Ultragravitationswellen.

Eine weitere Möglichkeit der Kategorisierung von Wellen ist die Einteilung in „freie Wellen“, die durch einen einmaligen Impuls verursacht werden, und in „gezwungene Wellen“, die von einer andauernden Kraft beeinflusst werden. Es gibt außerdem progressive Wellen, deren Profil sich im Gegensatz zu stehenden Wellen fortbewegt. Des Weiteren unterscheiden sich Tiefwasserwellen von Flachwasserwellen darin, dass das Verhältnis der Abstände ihrer Wellenberge zur Wassertiefe klein ist. Es ergeben sich kurze Wellen im Vergleich zu langen Wellen im Flachwasser.

2.4.2. Entstehung

Bei der Wellenbildung wird durch verschiedene Mechanismen Energie vom Wind auf das Wasser übertragen. Ist die Windgeschwindigkeit größer als c_w , so kann dies einfach durch Schieben an den Wellenbergen geschehen. Da Wind immer turbulent ist, gibt es dabei auch immer Druckunterschiede, die die Wellenbewegung antreiben. Sind die Wellen erst einmal gebildet, so erzeugen sie wiederum selbst Druckunterschiede. Das Resonanzmodell besagt, dass dabei exponentielles Wachstum möglich ist, wenn die Druckschwankungen mit den Wellen in Phase liegen.

Energieübertragung findet auch durch Reibungszug statt. Hierfür ist es nicht nötig, dass die Windgeschwindigkeit größer als c_w ist, denn die Energie wird auf einzelne Partikel übertragen, die sich ja mit der geringeren Geschwindigkeit c_p bewegen.

Verloren geht Wellenenergie hingegen durch Turbulenzen im Wasser, die zum Beispiel bei Wellenbrechung und Whitecaps entstehen und allgemein durch die Viskosität des Wassers. Das bedeutet, dass Wellen nicht beliebig groß werden können. Wenn eine gewisse maximale Wellenhöhe erreicht ist, führt weitere zugeführte Energie statt zu einer kontinuierlichen

Vergrößerung der Welle zu einer Zunahme von L . Die maximale Wellenhöhe wird nicht nur von der Windgeschwindigkeit, sondern auch vom Fetch (die Strecke, die der Wind über das Wasser streicht) und von der Dauer des Windes bestimmt. So brauchen Sturmwellen beispielsweise einen Fetch von mindestens 1000 km um ihre maximale Höhe erreichen zu können. Da in Nord- und Ostsee hierfür nicht ausreichend Platz ist, entstehen dort auch keine wirklich großen Wellen. Die hier beobachteten maximalen Wellenhöhen entstehen stattdessen durch Überlagerung mehrerer Wellen mit verschiedenen c_w . Die Höhe der größten verlässlich gemessenen Welle beträgt mehr als 33 m. Mit zunehmender Höhe einer Welle wächst auch der Abstand der Wellenberge und er wächst auch dann weiter, wenn die maximale Höhe erreicht ist. Doch auch hier gibt es je nach Fetch einen Grenzwert. Im relativ engen Mittelmeer beträgt dieser beispielsweise knappe 100 m, während im Atlantik mehr als 800 m erreicht werden können.

2.4.3. Vorhersage und Messung

Eine Vorhersage der Wellenbildung ist äußerst kompliziert und gestaltete sich lange Zeit entsprechend schwierig. Anfang des 20. Jahrhunderts bemerkte der Nobelpreisträger Lord Rayleigh dazu, dass „das grundlegende Gesetz der Wellenbildung im Ozean das offensichtliche Fehlen jeglichen Gesetzes ist.“ Spätestens im Zweiten Weltkrieg wurde die Vorhersage von Wellen aber äußerst wichtig, als es um die Landung von alliierten Truppen an französischen Stränden ging. Sverdrup und Munk wurden in diesem Zusammenhang beauftragt, ein Vorhersagemodell für Gravitationswellen zu entwickeln. Sie verwendeten dafür viele statistische Werte, zum Beispiel die durchschnittliche Wellenhöhe des größten Drittels der Wellen. Durch zahlreiche Vereinfachungen gingen dabei jedoch wesentliche Eigenschaften der Seeoberfläche verloren.

Die Pierson-Neumann-Theorie baute dieses Modell aus. Sie benutzt stochastische Prozesse, ohne dabei die klassischen Bewegungsgleichungen zu verletzen. Als ordnendes Prinzip liegt ihr das Energiespektrum und eine multivariante stationäre Wahrscheinlichkeitsstruktur der Raum-Zeit-Funktion, die nur von Unterschieden in den Raum- und Zeitkoordinaten abhängt, zugrunde.

Andere Modelle benutzten die Summe unendlich vieler Sinuswellen und das resultierende Interferenzspektrum um die ungleichmäßige Meeresoberfläche zu simulieren. Dabei entsteht ein Amplitudenspektrum, das die Oberflächenkonfiguration beschreibt und sich beispielsweise als

Gauß-Verteilung darstellen lässt. Eine andere Herangehensweise ist, zuerst die Oberfläche zu beschreiben und sie dann aufzuschlüsseln und nach Funktionen zu suchen, deren Überlagerung diese Oberfläche ergibt.

Aus diesen Modellen ließen sich verschiedene Diagramme für die Abhängigkeit der Wellenhöhe von der Windgeschwindigkeit ableiten. Gemeinsam ist ihnen vor allem, dass sie deutliche Abweichungen zu tatsächlichen Messungen von Wellenhöhen aufweisen. Unsicherheiten entstehen unter anderem durch verschiedene Werte für Luft- und Wassertemperatur und die Höhe der Windmessung. Die Modelle gelten auch nur für eine „steady-state-See“, also erst nach einer gewissen Zeit mit konstantem Wind und nach einem bestimmten Fetch, dessen Wert abhängig von der Windgeschwindigkeit ist. Aufgrund von unterschiedlichen Bedingungen in verschiedenen Regionen gibt es deswegen auch keinen Grund zu der Annahme, dass dasselbe Modell für verschiedene Regionen gilt.

Außer dem Modell für eine bestimmte Region muss für eine Wellenvorhersage außerdem die Fortbewegung der Wellen in andere Regionen berücksichtigt werden. Und da viele Punkte der gewünschten Vorhersagen im flachen Wasser liegen, die Modelle aber nur für tiefes Wasser gelten, muss zusätzlich die Brechung der Wellen am Untergrund mit in Betracht gezogen werden, die von den Eigenschaften der Welle, ihres Einfallswinkels und der genauen Tiefenkontur abhängt.

Umfangreiche Daten für neue Herangehensweisen an die Wellenvorhersage lieferte das „Joint North Sea Wave Project“ (JONSWAP). Aufbauend auf der Beschreibung eines zufälligen Wellenzustandes mit Hilfe der nicht-linearen Schrödinger-Gleichung, konnten damit durch nicht-lineare spektrale Zerlegung Vorhersagen von Vorkommen und Höhe von großen Wellen getroffen werden^[98,99].

Li und Huang leiteten ein lineares Ozean-Atmosphäre-Kopplungsmodell her^[100]. Daraus konnte ein stochastisch-dynamisches Modell entwickelt werden, dessen zeitabhängige Lösungen mit Hilfe der Fokker-Planck-Gleichung und der quantenmechanischen Methode erhalten wurden^[101]. Die Analyse dieser Lösungen zeigt, dass das Klimasystem sich im Grundzustand wie in einer Brownschen Bewegung verhält. Damit wird die Grundlage für die Anwendung von Hasselmann's stochastischem Klimamodell auf die Wellenvorhersage gelegt.

Im Gegensatz zu den erwähnten theoretischen Vorhersagemodellen besteht auch die Möglichkeit für eine direkte Messung mittels abbildenden Radarsystemen oder eine Messung von Brech-Ereignissen mit infrarot-„remote sensing“^[102]. Diese Methode basiert auf der Energie-

Zerstreuung bei einem Brech-Ereignis. Die Temperaturänderungen, die mit der Unterbrechung und Rückbildung der Oberflächengrenzschicht einhergehen, können mit einem Infrarot-Sensor aufgezeichnet und somit die Wellenbrechung quantifiziert werden.

2.4.4. Brech-Ereignisse

Das Brechen von Wellen im Ozean spielt eine große Rolle bei diversen Prozessen, die mit Ozean-Atmosphäre-Austausch in Verbindung stehen. Es führt dazu dass eine maximale Wellenhöhe nicht überschritten wird, ist eine Quelle von Turbulenzen, verteilt Wellenenergie, trägt durch Impulsübertragung zur Strömungsbildung bei, erzeugt Geräusche, ermöglicht größeren Gasaustausch und ist schließlich auch die größte Quelle für Luftblasen im Ozean.

Die Bedingung für ein Brechereignis ist, dass die Partikelgeschwindigkeit auf dem Wellenkamm gleich oder größer der Phasengeschwindigkeit der Welle sein muss. Wellen können aufgrund von konstruktiver Interferenz und durch Wellen-Wellen-, Wellen-Strömungs- und Wellen-Wind-Wechselwirkungen brechen^[103]. Ungleichmäßige Wellenverteilung kann dazu führen, dass Wellenenergie in einer relativ kleinen Region gebündelt wird, so dass große Unregelmäßigkeiten beim Brechen auftreten. Stabilitätsanalysen haben gezeigt, dass auch bei relativ geringen Werten von δ aufgrund zahlreicher Instabilitätsmechanismen Brech-Ereignisse eintreten können^[104]. Laborexperimente haben bestätigt, dass Brech-Ereignisse über ein großes Spektrum von Steilheiten stattfinden können^[105]. Vorhersagen der Brech-Ereignisse aufgrund von δ sind also abhängig von diversen weiteren Faktoren, unter anderem der Größe der Welle. Die Vielzahl nichtlinearer Abhängigkeiten verhindert die vollständige Vorhersage des Verhaltens von Wellen. So ist es immer noch nicht möglich, genaue Dynamik und Vorkommen von Brech-Ereignissen mathematisch zu beschreiben.

Größere Brech-Ereignisse können mit bloßem Auge gut an der Bildung von Whitecaps erkannt werden, die durch ins Wasser eingerührte Luft entstehen und eine Länge von 1 m – 100 m haben können. Dafür ist eine Windgeschwindigkeit von ungefähr 3 m/s nötig. Allerdings brechen Wellen auch schon bei niedrigeren Windgeschwindigkeiten und in Maßstäben im Zentimeter-Bereich, die nicht mehr gut beobachtet werden können. Es ist sowohl von der Definition her als auch bei der Beobachtung schwierig, zwischen brechenden und nicht brechenden Wellen zu unterscheiden. Eine Möglichkeit zur Messung von Brech-Ereignissen bietet der

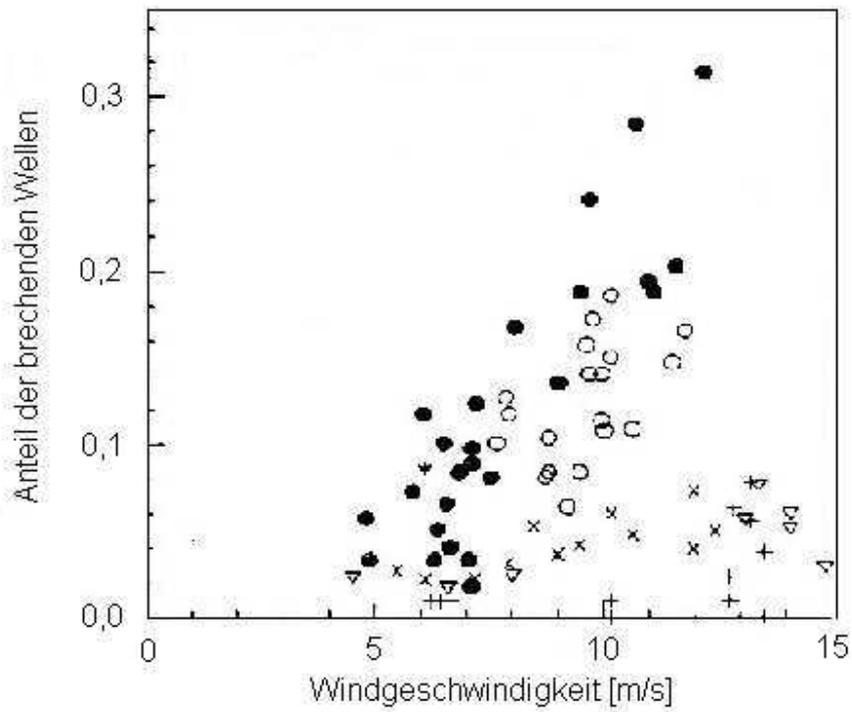
Luftvolumenanteil der dabei ins Wasser eingerührten Luftblasen. Mit dieser Methode wurden die in Abb. 15 dargestellten Zählungen in Abhängigkeit von Windgeschwindigkeit und Wellenhöhe erstellt.

Großflächigere Messungen machen hingegen eine Beobachtung aus der Luft notwendig. Melville und Matusov schlossen aus solchen Beobachtungen auf einige allgemeine Beziehungen^[106]. Demnach ist die gesamte Länge von brechenden Wellenfronten pro Fläche proportional zur dritten Potenz der Geschwindigkeit, wobei sie hauptsächlich von langsamen kurzen Wellen ausgemacht wird. Außerdem ist sie im beobachteten Geschwindigkeitsbereich eine exponentielle Funktion der Geschwindigkeit der Wellenfronten. Dabei darf jedoch nicht vergessen werden, dass regionale Unterschiede einen großen Einfluss haben, was zu Abweichungen von diesen Beziehungen führen kann.

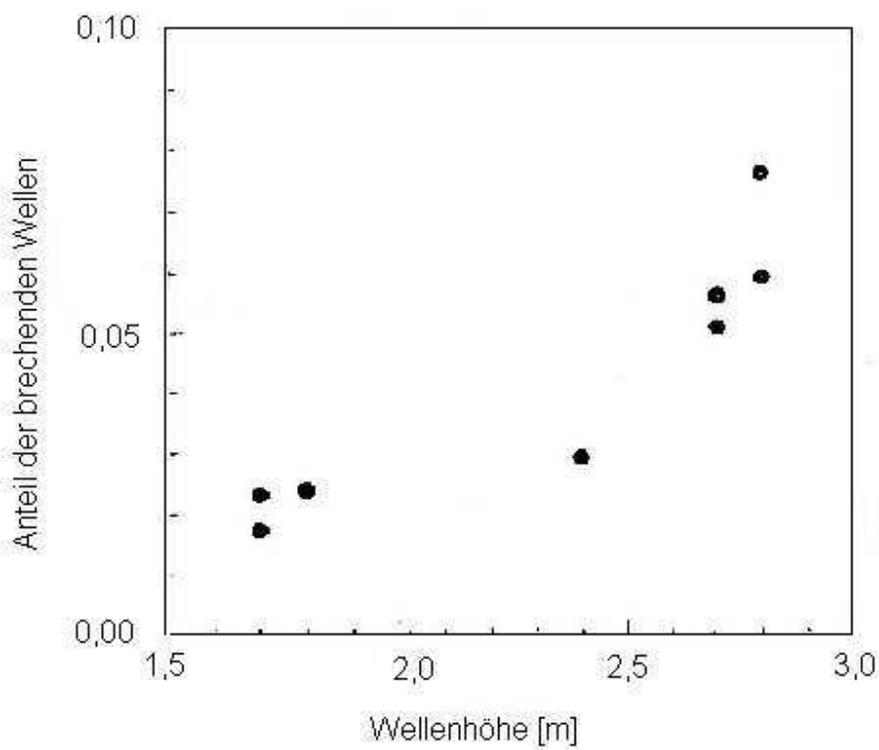
Wie brechende Wellen zu Blasenbildung führen, wurde bereits in Abschnitt 2.3.1 gezeigt. Diese Prozesse sind zwar noch nicht vollständig verstanden, aber einige allgemeine Abschätzungen können vorgenommen werden. Außerhalb der Krone einer brechenden Welle lässt sich die Konzentration der durch sie verursachten Blasen mit einem Radius r in einer Tiefe h typischer Weise durch folgende Verteilung beschreiben^[87]:

$$N \sim r^{-4} \exp(-h/h_0) \quad (\text{Gl. 10})$$

wobei h_0 eine Grenztiefe ist, für die bei normalen Bedingungen 1 m ein typischer Wert ist. Dies gilt für Radien bis 30 μm , wobei es meist ein Maximum bei 25 μm gibt.



(a)



(b)

Abb. 15: Anteil der brechenden Wellen pro Welle in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit (mehrere verschiedene Messreihen) (a) und von der Wellenhöhe (b)^[107]

Da brechende Wellen die Hauptquelle von Luftblasen im Ozean sind, ist klar dass Blasenkonzentrationen in der Nähe einer brechenden Welle wesentlich erhöht sind und dass vermehrt größere Blasen auftreten. Ähnlich wie für brechende Wellen lässt sich deswegen auch hier eine Beziehung zur Windgeschwindigkeit aufstellen. Laut Woolf^[87] nimmt die Eintragsrate von Blasen in das Wasser proportional zur dritten oder vierten Potenz der Windgeschwindigkeit zu. Da die Einrührtiefe der Blasen auch mit der Windgeschwindigkeit zunimmt, wird die Blasenkonzentration in verschiedenen Wassertiefen auch stark von ihr beeinflusst, wodurch für die Blasen auch unterschiedliche lange Aufstiegswege entstehen. Eine entsprechende Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit gilt demnach auch für Prozesse wie den Ozean-Atmosphären-Austausch, die von Luftblasen angetrieben werden. Demnach ist zu erwarten, dass Stürme solche Prozesse stark beschleunigen.

2.5. Aerosole

2.5.1. Definition und Einteilung

Die Atmosphäre besteht aus 76-78 % Stickstoff, 20-21 % Sauerstoff, 0,9 % Argon und diversen anderen Gasen in geringen Konzentrationen, darunter 0,04 % Kohlendioxid, und außerdem aus nicht gasförmigen Substanzen, die zwar klein an Volumen und Masse sind, aber eine wichtige Rolle in vielen meteorologischen Prozessen spielen^[108]. Dazu zählt beispielsweise Wasserdampf, der in allen Phasen – gasförmig, flüssig und fest – in sehr variablen Mengen bis zu 4 % enthalten sein kann und somit auch eine wichtiger Rolle bei der Betrachtung von Aerosolen spielt.

Ein Aerosol ist ein kolloides System, in dem kleine und sehr kleine feste oder flüssige Partikel suspendiert oder gelöst sind^[109]. Man kann Aerosole grundsätzlich in zwei Klassen einteilen. Aerosole mit Kondensationskernen sind nötig für die Wolkenbildung aus Wasserdampf in gesättigter oder übersättigter Luft. Aerosole mit Gefrierkernen führen hingegen zu Eisbildung. Dabei gefrieren unterkühlte Tropfen und bilden Eiskristalle, die für die Entstehung von Niederschlag nötig sind.

Ein natürliches Aerosol besteht aus Partikeln mit Radien im Bereich von $10^{-7} - 10^{-2}$ cm in einem Nuclei-Konzentrationsbereich von fast null bis hin zu $4 \cdot 10^6$ pro Kubikzentimeter. Aufgrund der großen Bandbreite dieses Spektrums wird es in verschiedene Bereiche aufgeteilt, die anhand ihrer Art, ihrer Herkunft und ihres Einflusses auf meteorologische Prozesse unterschieden werden.

Partikel mit Durchmessern unter $0,1 \mu\text{m}$ werden Aitken-Kerne genannt. Große Kerne fallen in den Bereich $0,1 - 2 \mu\text{m}$, während man bei Durchmessern über $2 \mu\text{m}$ von Riesenkernen spricht. Das auf dem Ozean gebildete Aerosol fällt zum größten Teil in den Bereich der großen Kerne, obwohl in geringerer Konzentration auch Riesenkern produziert werden.

2.5.2. Entstehung und Bedeutung

Primäre Aerosole werden dadurch gebildet, dass Partikel von Erde, Felsen, Wüsten, Sea Spray usw. vom Wind erfasst und in die Luft getragen werden. Sie bestehen meist aus einzelnen organischen oder anorganischen Verbindungen. In der Atmosphäre unterliegen die Partikel diversen chemischen und physikalischen Prozessen. Sie können in der Gasphase an chemischen Reaktionen beteiligt sein, in andere Partikel oder Tropfen absorbiert werden, in die Stratosphäre transportiert werden oder durch Wechselwirkung mit der Erdoberfläche aus der Atmosphäre entfernt werden. Durch Oxidationsreaktionen, Anreicherungsprozesse und reversiblen Transport zwischen Gas- und Aerosolphase entstehen in komplizierten Prozessen Sekundäraerosole, die einen wesentlich größeren Anteil am Gesamtaerosol stellen als Primäraerosole^[110].

Auf dem Ozean entsteht Aerosol durch an der Wasseroberfläche zerplatzende Luftblasen nach dem in Abb. 11 dargestellten Mechanismus und durch Sea Spray von brechenden Wellen. Es besteht zu einem großen Teil aus Salzen und ist somit hygroskopisch. Wenn die relative Luftfeuchtigkeit in der umgebenden Atmosphäre einen bestimmten kritischen Wert überschreitet, findet durch Aufnahme von Wasser eine Phasentransformation von einem festen Partikel zu einem wässrigen Partikel statt. Der Ozean ist die Hauptquelle an solchen Kondensationskernen für die Wolkenbildung. Jedoch stellen auch anthropogene Aerosole Kondensationskerne dar und beeinflussen somit die Wolkenbildung und dadurch auch das Klima.

Seit ungefähr 1980 haben sich die Emissionen von anthropogenen Aerosolen verändert. Vor allem in besser entwickelten Ländern ist aufgrund von besseren Verbrennungs- und

Filtertechnologien der Ausstoß von größeren Aerosolpartikeln mit Durchmessern von über 2 µm deutlich zurückgegangen. Partikel mit kleineren Durchmessern gelangen jedoch nach wie vor in die Atmosphäre und nehmen in ihrer Konzentration tendenziell zu^[111]. Studien zeigen, dass dies in belasteten Regionen zu einer höheren Sterblichkeitsrate in der Bevölkerung, besonders bei Kindern und alten Menschen, führt^[112], was den toxikologischen Effekt solcher Aerosole deutlich macht. Die genauen Mechanismen der Prozesse, die zu der erhöhten Sterblichkeit führen, sind noch nicht vollständig verstanden, jedoch konnten Zusammenhänge zu mehreren Aerosol-Parametern hergestellt werden, darunter Partikelgröße, Partikelform, elektrische Ladung, Beschaffenheit der Oberfläche, Löslichkeit und chemische Zusammensetzung^[113].

2.6. Ozean-Atmosphäre-Austauschprozesse

2.6.1. Gasaustausch

Die in der Atmosphäre enthaltenen Gase sind in unterschiedlichen Mengen auch im Ozean gelöst. Ihre Konzentrationen werden durch in beide Richtungen ablaufende Austauschprozesse wesentlich mitbestimmt. Mechanismus und Kinetik dieses Austausches sind von großer Bedeutung für biologische und meteorologische Vorgänge in der Natur. Von besonderem Interesse sind die Konzentrationen von Sauerstoff und Kohlendioxid aufgrund ihrer Rolle im Biozyklus. Die Sauerstoffkonzentration im Wasser ist für viele marine Organismen ein essenzieller Faktor. Kohlendioxid ist in den letzten Jahren besonders auch aufgrund seiner Eigenschaften als Treibhausgas im Gespräch. Der Ozean stellt einen großen potenziellen Speicher für Kohlendioxid dar. Kalk bildende Organismen können es dem Wasser entziehen und als Carbonat ablagern, so dass das Wasser neues Kohlendioxid aus der Atmosphäre aufnehmen kann, was dem Treibhauseffekt und der aus ihm resultierenden Klimaerwärmung entgegenwirkt. Tritt jedoch eine Übersättigung des Wassers ein, so kann auch der Austausch in der anderen Richtung überwiegen. Eine Erwärmung des Meerwassers würde diesen Vorgang begünstigen. Eine Verdünnung des Meerwassers durch Schmelzen der Polkappen führt außerdem zu einem Absinken des pH-Wertes, was wiederum die Kalkbildung erschwert.

Modelle der Austauschprozesse beschreiben die Austauschraten allgemein durch Austauschkoeffizienten, die eine Funktion der Konzentrationsdifferenzen der Gase in den beiden Phasen sind. Demnach wird ein Gleichgewichtszustand angestrebt, bei dessen Erreichen kein Austausch mehr stattfindet.

Gasaustauschprozesse werden durch Blasenbildung stark beeinflusst, da durch die Blasenoberflächen neue Grenzflächen zwischen den beiden Phasen entstehen. Es findet eine Diffusion von Gasen über diese Grenzfläche statt, wobei Richtung und Austauschrate von den Konzentrationen in den beiden Phasen und vom Transportmechanismus abhängen. Die in einer Blase enthaltenen Gase sind komprimiert, so dass ihr Partialdruck den entsprechenden Wert in der Atmosphäre übersteigt. Dies führt dazu, dass Blasen eine Übersättigung der oberen Wasserschichten mit Gasen verursachen. Viele Blasen können sogar vollständig in Lösung gezwungen werden. Für die Quantifizierung des Gasaustausches ist dann außer dem Austauschkoeffizienten auch ein Faktor zu berücksichtigen, der die Sättigungsanomalie beschreibt^[87]. Die Löslichkeit des betreffenden Gases ist hierbei natürlich eine entscheidende Größe. Für relativ gut wasserlösliche Gase, wie beispielsweise Kohlendioxid, ist die durch Blasen verursachte Sättigungsanomalie praktisch vernachlässigbar. Für schlechter lösliche Gase, wie beispielsweise Sauerstoff, ist sie hingegen signifikant, besonders bei starkem Wind.

Gasaustauschkoeffizienten werden oft basierend auf der Windgeschwindigkeit geschätzt^[114]. Sie steigen mit der Windgeschwindigkeit stetig an, wobei der Anstieg steiler wird, wenn der Wind stark genug für Wellen- und Blasenbildung ist. Eine feste Beziehung existiert in natürlichen Gewässern, die immer auch Oberflächenfilme enthalten, nicht.

Einige Modelle versuchen, den Gasaustausch über Oberflächenerneuerung durch turbulente Aufströmungen vorherzusagen. In den meisten Fällen wird jedoch davon ausgegangen, dass der Gasaustausch durch eine sehr dünne Grenzschicht stattfindet, in der turbulente Bewegungen unterdrückt werden und stattdessen molekulare Diffusion vorherrscht. Aero- und Hydrodynamik bestimmen Gradienten und Dicke dieser Schicht, die den Flaschenhals für den Gasaustausch darstellt. Verschiedene Modelle stimmen darin überein, von welchen Parametern Konzentrationsprofile und Austauschkoeffizienten abhängen. Trotzdem weichen die Vorhersagen teilweise um einen Faktor 3 voneinander ab^[115].

2.6.2. Austausch von gelösten Substanzen

Für nicht gasförmige Substanzen gilt zunächst das gleiche Prinzip wie für gelöste Gase. Sie verteilen sich auf die Kompartimente Luft und Wasser, wobei ein Gleichgewicht angestrebt wird, dessen Lage durch die Henry-Koeffizienten gegeben ist. Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, spielt die durch das Henrysche Gesetz beschriebene Diffusion im Vergleich zu dynamischen Prozessen jedoch eine untergeordnete Rolle. Wie auch für den Gasaustausch üben hier Luftblasen einen großen Einfluss aus. Nach dem in Abschnitt 2.3.5 beschriebenen Mechanismus können sie an ihrer Oberfläche im Wasser gelöste Substanzen adsorbieren, sie zu Wasseroberfläche transportieren und beim Zerplatzen mit den Jet Drops in Luft und Aerosol transportieren. Da dieser Prozess nur in einer Richtung abläuft, ist die transportierte Menge dabei zwar abhängig von der Konzentration der betreffenden Verbindung im Wasser, nicht jedoch von der Konzentration in der Luft und somit auch nicht von der Gleichgewichtslage. Sea Spray entsteht außerdem beim Brechen von Wellen, wenn Whitecaps gebildet werden und Gischt direkt vom Wind erfasst wird.

Diese beiden Mechanismen stellen die wichtigsten Wege für den Transport von im Ozean gelösten Substanzen in die Atmosphäre dar. Auch Substanzen, die im Wasser aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften teilweise oder vorwiegend an Partikel gebunden vorkommen, werden auf diese Weise transportiert, da die Partikel ebenfalls an Blasenoberflächen adsorbieren und nach dem gleichen Mechanismus in die Atmosphäre gelangen können. Die Tendenz einer Verbindung, in Wasser und Luft an Partikel zu adsorbieren, kann jedoch die Austauschrate beeinflussen.

2.6.3. Nasse Deposition

Ebenso wie Luftblasen und Seaspray den Transport von gelösten Substanzen vom Ozean in die Atmosphäre über die durch eine Gleichgewichtseinstellung bestimmte Rate hinaus beschleunigen, geschieht dies in der umgekehrten Richtung durch nasse Deposition. Je nach Wasserlöslichkeit können sich in der Atmosphäre enthaltene Verbindungen in verschiedenem Ausmaß in fallenden Regentropfen lösen und werden dann mit ihnen bis zur Wasseroberfläche getragen, wo sie vom Ozean aufgenommen werden. Dies gilt sowohl für die Gasphase und darin

gelöste Verbindungen als auch für Aerosole und an Partikel gebundene Verbindungen. Besonders aus Aerosolen kann Regenwasser darin enthaltene Verbindungen besonders gut lösen^[116]. Ein Regen-Ereignis kann somit einen Großteils des Aerosols aus der atmosphärischen Grenzschicht entfernen und für eine zeitlich begrenzte starke Zunahme des Eintrages diverser Verbindungen in den Ozean sorgen.

Die Belastung der Ozeane mit vom Menschen hergestellten Kontaminanten rückte besonders Ende des 20. Jahrhunderts in das Licht allgemeinen Interesses. Da schnell klar wurde, dass der Transport über die Atmosphäre für einen Großteil der relevanten Substanzen einen deutlich größeren Eintragspfad in den Ozean darstellt als der Transport über Flüsse, hatte dies vermehrte Studien ebendieses Prozesses zur Folge^[117]. Die naheliegende Vermutung, dass die vom Regen aus der Atmosphäre in den Ozean transportierte Substanzmenge von der Konzentration der jeweiligen Verbindungen in der Atmosphäre abhängt, konnte zwar bestätigt werden, allerdings handelt es sich hierbei nicht um eine lineare Beziehung. Verschiedene Konzentrationen in den verschiedenen Luftschichten, aus denen die Verbindungen unterschiedlich gut ausgewaschen werden können, machen eine Vorhersage schwierig. Nicht zuletzt hängt die auf diese Weise transportierte Substanzmenge auch stark von der Niederschlagsmenge ab. Dies hat zum einen zur Folge, dass aufgrund schwankender Niederschlagsmengen auch der Eintrag relevanter Verbindungen in den Ozean großen Schwankungen unterliegt, sowohl kurzfristig als auch nach verschiedenen Jahreszeiten aufgeschlüsselt. Zum anderen wird klar, dass Transportprozesse durch nasse Deposition aufgrund der größeren Niederschlagsmengen in tropischen Gewässern eine wesentlich größere Rolle spielen als beispielsweise in der Nordsee. In Vorhersagemodelle müssen dementsprechend klimatologische Daten mit einbezogen werden.

Studien, die sich speziell mit dem atmosphärischen Eintrag von Xenobiotika in den Ozean beschäftigten, kamen zu dem Schluss, dass nasse Deposition die wichtigste Eintragsquelle für diese Verbindungen darstellt^[118]. Duce et al. stellten mit Hilfe der Ergebnisse vieler Konzentrationsmessungen von Xenobiotika in Ozean und Atmosphäre unter Berücksichtigung von meteorologischen Daten und mit Hilfe diverser Vereinfachungen in den 1990er Jahren eine Bilanz für eine Anzahl an relevanten Kontaminanten auf^[117]. Aufgeschlüsselt nach Ozeanregionen wird dabei für jede untersuchte Verbindung ein Wert für den Gesamttransport pro Jahr und den Transport pro Fläche und Jahr von der Atmosphäre in den Ozean durch nasse Deposition gegeben. Für die Summe aller HCHs wird beispielsweise für den Nordatlantik ein

Transport von $8,5 \cdot 10^5$ kg/yr angegeben, was bezogen auf die Fläche einem Wert von $16 \mu\text{g/yr m}^2$ entspricht. Für den gesamten Ozean weltweit wird ein Wert von $4,8 \cdot 10^6$ angegeben, was $13 \mu\text{g/yr m}^2$ entspricht.

2.7. Oberflächenfilme

2.7.1. Entstehung und Vorkommen auf dem Ozean

Für die Entstehung von Oberflächenfilmen sind oberflächenaktive Substanzen, die sich durch eine polare Kopfgruppe und einen im Vergleich dazu langen unpolaren Rest auszeichnen, verantwortlich. Solche Verbindungen sind zum Teil anthropogenen Ursprungs und werden unter anderem über Flüsse in den Ozean eingetragen. Ein wesentlicher Anteil der oberflächenaktiven Substanzen ist jedoch auch biogenen Ursprungs. Phytoplankton, Zooplankton, marine Bakterien und Fische stellen wichtige Quellen dar^[119]. Außerdem gelangt auch über Staub aus der Atmosphäre oberflächenaktives Material in den Ozean^[120]. Bei Windgeschwindigkeiten unter 7 m/s können Oberflächenfilme entstehen, indem sich das Material aus vielen so gebildeten Mikrotröpfchen zu einer sog. „Monolayer“, einer Schicht aus nur einer Lage Molekülen, zusammenschließt.

Biogene Oberflächenfilme bestehen zu einem großen Teil aus Alkansäureestern, aber auch Sterole und andere tetra- und pentacyclischen Lipide reichern sich bevorzugt in Oberflächenfilmen an. Diese Zusammensetzung ist teilweise ortsunabhängig, in der Nähe von großen Eintragsquellen wie Flüssen wird sie jedoch von diesen beeinflusst. Aufgrund des breiten Spektrums an unterschiedlichen Quellen können sich komplexe Gemische aus oberflächenaktiven Substanzen mit sehr unterschiedlichen Polaritäten, molaren Massen und Strukturen bilden, die im Vergleich zu aus einzelnen Verbindungen bestehenden Monolayers auch eine entsprechend komplexe Reaktion auf Oberflächenveränderungen zeigen^[121]. Je nach Zusammensetzung werden Oberflächenfilme innerhalb weniger Stunden oder Tage zu löslichen polaren Verbindungen abgebaut, die sich im Wasserkörper verteilen.

Wind und Wasserbewegung unter der Oberfläche spielen eine große Rolle bei der Anreicherung und Verteilung der oberflächenaktiven Substanzen. Deswegen ergibt sich eine

räumlich inhomogene Verteilung. Jedoch sind oberflächenaktive Substanzen in einer so großen Menge vorhanden, dass praktisch die komplette Ozeanoberfläche in unterschiedlichem Ausmaß als von Oberflächenfilmen beeinflusst angesehen werden kann.

2.7.2. Morphologie

Oberflächenaktive Substanzen zeigen auf der Wasseroberfläche eine starke Tendenz zur optimalen Verteilung. Nach Auftragen auf die Oberfläche spreiten sie kreisförmig mit exponentiell abnehmender Geschwindigkeit, die auch von Wind und Wellen beeinflusst wird. Es bilden sich Monolayers, die typischer Weise 2,4 – 2,7 nm dick sind.

Monomolekulare Oberflächenfilme ändern die Struktur der obersten Wasserschicht bis zu einer Tiefe von einigen Mikrometern bis zu einigen hundert Mikrometern^[122]. Das Oberflächenpotential, das für reines Wasser –180 mV beträgt, wird positiv und kann Werte über 400 mV erreichen, die Oberflächenviskosität wird erhöht und die Zeit für die Rückführung bei einer Störung der Struktur wird drastisch erhöht^[123].

Unterschiedliche Morphologien ergeben sich unter anderem dadurch, dass dieselbe filmbildende Substanz unterschiedlich an der Grenzfläche angeordnet sein kann. Statt einer homogenen Verteilung ist auch Inselbildung möglich. Auch der Winkel, den der hydrophobe Teil zur Wasseroberfläche einnimmt, ist variabel – er kann 90° betragen, ist oftmals aber auch niedriger.

Ein gutes Beispiel für unterschiedliche Morphologien ist Methyl-hexadecanoat (Methylpalmitat, PME), das auch bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchen verwendet wird. Spreitet man es aus einer *n*-Hexan-Lösung, so ergibt sich ein Oberflächenfilm mit vielen kleinen Domänen, die sich bei Kompression zu größeren Flächen zusammenschließen^[124]. Es ergibt sich eine relativ rigide Struktur. Spreitet man es jedoch aus einer Ethanol-Lösung, so entsteht auch ohne Kompression eine schaumartige Struktur mit einem zweidimensionalen Netzwerk, die mit derjenigen von biogenen Oberflächenfilmen vergleichbar ist. Die viskoelektrischen Eigenschaften unterscheiden sich hier deutlich von denen beim Spreiten aus *n*-Hexan.

2.7.3. Wellendämpfung

Alkansäureester wie PME, die in biogenen Oberflächenfilmen häufig vorkommen, werden bei Kompression ständig dehydratisiert und bei Ausdehnung wieder hydratisiert. Eine Erklärung liefert der sogenannte flip-flop-Effekt: eine alternierende Änderung der Orientierung der Kopfgruppe zum Wasser hin und wieder von ihm weg, die auf eine kompressionsbedingte E/Z-Isomerisierung zurückzuführen ist. Der Effekt der Wellendämpfung ist mit diesem Phänomen eng verbunden.

Welleninduzierte Kompression und Ausdehnung eines monomolekularen Oberflächenfilms führen außerdem zu Konzentrationsgradienten, die wiederum Oberflächenspannungs- und Oberflächenpotentialsgradienten verursachen^[122]. Dadurch werden longitudinale Wellen gebildet, die den Fluss in der Oberflächenschicht verändern. Die Folge ist, dass Wellenenergie im Wellenlängebereich von Kapillarwellen und kurzen Gravitationswellen verteilt und abgefangen wird und die Wellen gedämpft werden. Die größte Wellendämpfung tritt bei Wellenlängen im Bereich von 5 mm bis wenige Zentimeter auf. Dieses Phänomen wird Marangoni-Effekt genannt.

Auch die makroskopische Struktur der Oberflächenfilme beeinflusst die Dämpfung von Kapillarwellen, da die Wellen an einem zweidimensionalen kolloiden System, wie es ein Oberflächenfilm darstellt, gebrochen werden können. Der Dämpfungskoeffizient für normale oberflächenaktive Substanzen erreicht schon bei niedrigen Konzentrationen, die einer Monolayer entsprechen, ein Maximum und bleibt bei weiterer Konzentrationserhöhung auf diesem Wert konstant.

2.7.4. Einfluss auf Austauschprozesse

Substanzen, die zwischen Ozean und Atmosphäre ausgetauscht werden, müssen die Wasser-Luft-Grenzschicht durchqueren, um von einem Kompartiment in das andere zu gelangen. Wenn diese Grenzschicht durch einen Oberflächenfilm modifiziert ist, hat das demnach auch großen Einfluss auf die Austauschprozesse.

Gasaustauschprozesse hängen unter anderem mit der Rauheit der Wasseroberfläche zusammen. Für Gase, bei denen die Austauschrate wasserseitig kontrolliert ist, wird von mehreren zusammenhängenden Mechanismen des Austausches ausgegangen, die von Wind und

Wellen abhängen und durch Oberflächenfilme stark modifiziert werden^[125]. Entscheidend ist unter anderem die Interaktion zwischen der windbewegten Oberflächenschicht und dem Wellenfeld. Es gibt Turbulenzen in Oberflächennähe, und brechende Wellen führen zu Blasenbildung und einer stärkeren Durchmischung. Auch die Modifikation der grenzflächenübergreifenden Hydrodynamik durch Oberflächenfilme spielt eine wesentliche Rolle.

Auch der Transport von Wärme durch die Wasser-Luft-Grenzschicht wird von Oberflächenfilmen stark beeinflusst. Wie für den Gasaustausch ist auch hier eine Erneuerung der Wasseroberfläche entscheidend. Diese kann nach verschiedenen Mechanismen ablaufen^[126]. Bei der „totalen Erneuerung“ werden Elemente der Oberfläche direkt gegen Wasser aus dem darunter liegenden Wasserkörper ausgetauscht. Bei der „teilweisen Erneuerung“, die im Normalfall vorherrscht, geschieht dies nur mit einzelnen Bereichen unterhalb der Oberfläche. Bei der „turbulenten Diffusion“ findet ein Transport nur durch molekulare Diffusion und Strömungen und Wirbel, deren Intensität sich zur Wasseroberfläche hin asymptotisch Null nähert, statt. Alle Modelle ermöglichen in unterschiedlichem Ausmaß den Transport von Wasser, Wärme und gelösten Substanzen an die Oberfläche. Oberflächenfilme unterdrücken jedoch Turbulenzen und wirken so der Oberflächenerneuerung entgegen, was Austauschraten deutlich reduziert.

Eine geringe Durchmischung der Oberflächenschicht behindert jedoch nicht nur den Gasaustausch. Auch anderen gelösten Substanzen wird es aufgrund der gleichen Phänomene, die zu weniger Oberflächenerneuerung führen, schwieriger gemacht, die Wasser-Luft-Grenzschicht zu überqueren. Hierbei kann auch die Morphologie des jeweiligen Oberflächenfilms eine entscheidende Rolle spielen. Es liegt nahe, dass die in Abschnitt 2.7.2 beschriebenen rigideren Strukturen den Austausch stärker behindern als lockere Strukturen.

Beeinflusst werden kann der Austausch von gelösten Substanzen jedoch auch durch die Tatsache, dass ein Oberflächenfilm die Anreicherung von lipophilen Verbindungen in der Grenzschicht fördern kann. Bei einem Transport durch von zerplatzenden Luftblasen gebildete Jet-Drops, mit denen Oberflächenwasser in die Luft geschleudert wird und so in Form von Aerosol in die Atmosphäre gelangen kann, könnte dies wiederum eine höhere Austauschrate bedeuten.

3. Praktischer Teil – Labor

3.1. *Wellenkanal*

Alle Messungen im Labor wurden mit Hilfe eines Versuchswellenkanals durchgeführt, der für frühere Arbeiten im Arbeitskreis von Philipp Lange gebaut wurde und in Abb. 16 abgebildet ist. Eine schematische Darstellung bietet Abb. 17. Mit Ausmaßen von 120 cm * 50 cm * 20 cm fasst der Kanal ca. 70 L Wasser. Wenn destilliertes Wasser verwendet werden soll, kann dies direkt über eine Schlauch- und Rohrverbindung zum entsprechenden Wasserhahn eingeleitet werden. Analog kann der Kanal direkt in den Ausguss entleert werden, indem die Ventile geöffnet werden, die den Hauptwasserkörper mit dem Auslass verbinden.



Abb. 16: Wellenkanal

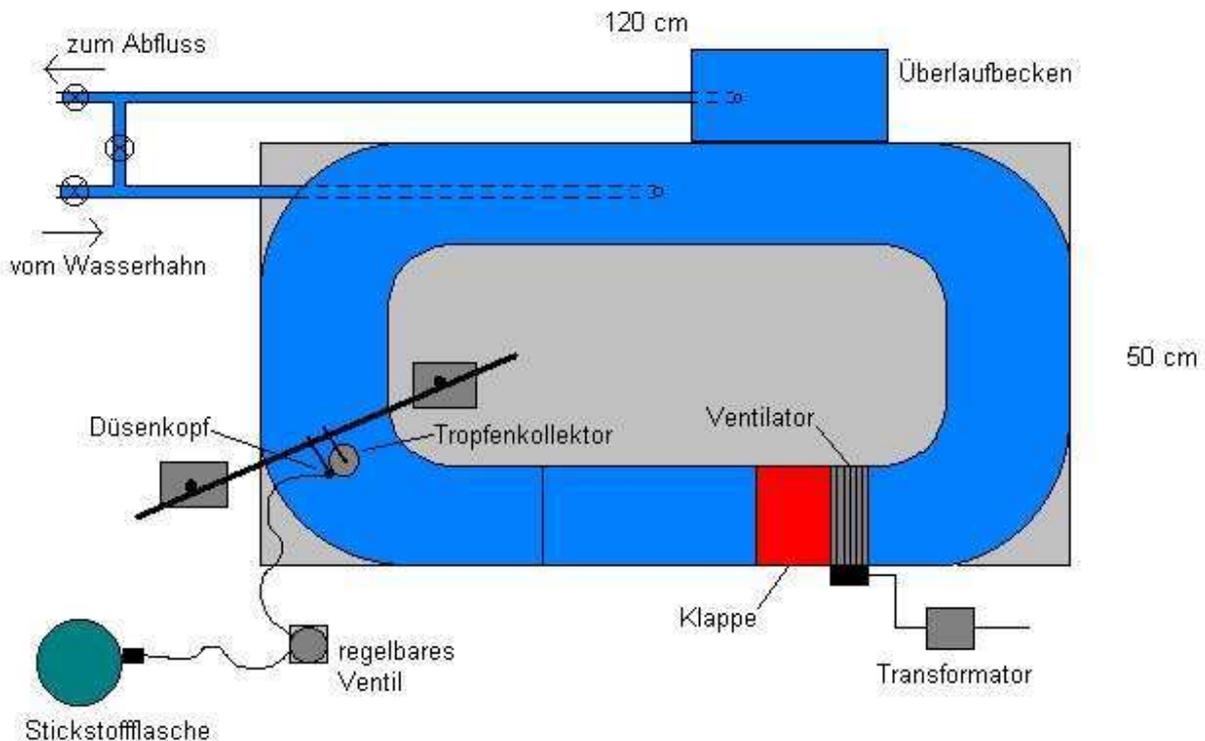


Abb. 17: Schematische Darstellung des Wellenkanals

Wind – und somit auch Strömung und Kapillarwellen – wird durch einen Ventilator erzeugt, der zusammen mit einer verstellbaren Klappe, die den Wind im gewünschten Winkel auf die Wasseroberfläche leitet, in einem Aufsatz angebracht ist. Da der Ventilator über einen Transformator an die Stromversorgung angeschlossen ist, kann die Drehgeschwindigkeit variiert werden, was zu verschiedenen Windgeschwindigkeiten führt.

Ein Überlaufbecken, das direkt mit dem Auslass verbunden ist, dient zur Reinigung der Wasseroberfläche. Über einen um einige Zentimeter erniedrigten Abschnitt der Trennwand zwischen Kanal und Überlaufbecken, kann bei eingeschaltetem Ventilator und konstanter langsamer Wasserzufuhr die oberste Wasserschicht in das Überlaufbecken abfließen, wodurch sich eine Erneuerung der Wasseroberfläche ergibt.

Im Bereich des Tropfenkollektors (Abb. 17), wo alle Probenahmen durchgeführt wurden, wurde außerdem eine ca. 1 m lange Plexiglasröhre an den Kanalboden angebracht, so dass sich an dieser Stelle eine Wassertiefe von ca. 120 cm ergibt (Abb. 18, Tiefenprofilröhre). Dies ermöglichte eine Untersuchung von Blasen, die aus einem größeren Spektrum von Tiefen zur Wasseroberfläche aufsteigen.



Abb. 18: Seitenansicht des Wellenkanals mit Tiefenprofilröhre

3.2. Versuchsaufbau

Zur Erzeugung von Blasen wurde Stickstoff aus einer Druckgasflasche verwendet. Das Gas wurde über ein fein regelbares Ventil, mit dem der Gasfluss eingestellt werden konnte, in ein ca. 2 m langes Rohr geleitet, an dessen Ende Düsenköpfe mit Löchern verschiedener Größe aufgeschraubt werden konnten (Abb. 19). Die verschiedenen Düsenköpfe wurden zur Erzeugung von Blasen unterschiedlicher Größe verwendet. Außerdem konnte die Aufstiegshöhe der Blasen

variiert werden, indem die Gaseinleitungsröhre verschieden tief in den Wellenkanal und die Tiefenprofilröhre eingelassen wurde.

Die durch die an der Wasseroberfläche zerplatzenden Blasen entstehenden Jet Drops wurden mit einem Glasfaser-Filterpapier aufgefangen, das in einem Tropfenkollektor fixiert war. Die Höhe des Kollektors über der Wasseroberfläche war verstellbar, und es standen zwei Kollektoren unterschiedlicher Größe zur Verfügung, in die Filterpapiere mit den Durchmessern 48 mm bzw. 90 mm passen. Zusätzlich bestand die Möglichkeit, eine Pumpe mit dem Tropfenkollektor zu verbinden und so einen Unterdruck zu erzeugen, um mehr Luft und Aerosol durch das Filterpapier zu saugen. Diese Option wurde jedoch nur bei der Realprobennahme auf der FS Alkor verwendet, nicht aber bei den Messungen im Labor.



Abb. 19: Kollektor und Gaseinleitungsröhre mit verschiedenen Düsenköpfen

3.3. Probenahme

Zur Messung der Analytkonzentrationen im Wasserkörper des Wellenkanals wurden Proben aus dem Bereich des Kanals entnommen, in dem auch die Messungen durchgeführt

wurden. Verschiedene Probenvolumina wurden ausprobiert, wobei sich eine Entnahme von 25 mL als am geeignetsten erwies. Dieses Probenvolumen wurde von da ab standardmäßig immer mit Hilfe einer Pipette genommen.

Als essenziell für die Erlangung verlässlicher Werte erwies sich eine gute Durchmischung des Wassers im Wellenkanal. Vor dem Start jeder Messreihe wurde deswegen, bevor eine Wasserprobe entnommen wurde, der komplette Kanal gründlich mit einem KPG-Rührer durchmischt. Besondere Aufmerksamkeit galt dabei auch dem Wasser in der Tiefenprofilröhre, da gewährleistet werden musste, dass dieses Wasser die gleichen Konzentrationen an Analyten enthielt wie der restliche Wasserkörper.

Die Beprobung des Aerosols wurde, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, mit einem Filterpapier in einem Tropfenkollektor durchgeführt. Nach einer Messung konnte das Filterpapier einfach mit einer Pinzette aus dem Kollektor entnommen werden und nach einer Reinigung des Kollektors ein frisches Filterpapier für die nächste Probe eingelegt werden.

3.4. Probenaufarbeitung

3.4.1. Wasserproben

Die Proben aus dem Wasserkörper des Wellenkanals wurden in einer flüssig-flüssig-Extraktion zweimal mit je 10 mL *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt.

3.4.2. Aerosolproben

Bei den Aerosolproben, in denen α -HCH, *cis*-Chlordan und PCB 153 untersucht wurden, wurde das Filterpapier zweimal mit je 10 mL *n*-Hexan extrahiert. Der Extrakt wurde über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt.

Bei den Aerosolproben, in denen Ibuprofen untersucht wurde, wurde das Filterpapier einmal mit 10 mL und zweimal mit je 5 mL Methanol extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden dann am Rotationsverdampfer eingeengt und die Lösung anschließend im Stickstoff-Strom bis genau zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wurde in 150 μ L Seralpur-Wasser, 100

μL Methanol und 20 μL Pyridin aufgenommen. Hierin wurde durch Zugabe von 14 μL Ethylchloromethanoat eine Derivatisierung zum entsprechenden Ethylester vorgenommen. Nach fünf Minuten wurden weitere 200 μL Seralpur-Wasser zugegeben und der gebildete Ester mit 400 μL *n*-Hexan extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und zweimal mit je 200 μL Seralpur-Wasser gewaschen. Nach einer Gefriertrocknung wurde sie im Stickstoff-Strom auf 100 μL eingengt.

3.5. Analyse mit Kapillar-Gaschromatographie, ECD und MS

Als Standard wurde bei allen Messungen ϵ -HCH verwendet. Je nach Probenvolumen und zu erwartenden Konzentrationen wurden den Proben am Anfang der Aufbereitung jeweils 50 μL , 100 μL oder 200 μL einer *n*-Hexan-Lösung von ϵ -HCH mit der Konzentration 50 ng/mL zugesetzt.

Mit verschiedenen Verdünnungen von Standard-Lösungen der zu untersuchenden Analyten wurden für alle vier Analyten Kalibrationskurven im untersuchten Konzentrationsbereich aufgenommen. Für die Messung der Proben, in denen α -HCH, *cis*-Chlordan und PCB 153 untersucht wurden, wurde nach einer gaschromatographischen Auftrennung ein ECD als Detektor verwendet. Die Proben, in denen Ibuprofen untersucht wurde, wurden an einem anderen Gerät gemessen, wo nach der gaschromatographischen Auftrennung eine Detektion mittels MS erfolgte. In beiden Fällen wurden die Analyt-Peaks mit der entsprechenden Software integriert – im Fall des Ibuprofens auf den Ionenspuren 161 und 220 – und mit den Standard-Peaks verglichen, so dass sich über die aus den Kalibrationskurven erhaltenen Umrechnungsformeln eine Konzentration bzw. eine Masse berechnen ließ.

3.6. Konzentrationsänderungen im Wellenkanal

Die zu untersuchenden Analyten wurden in einer *n*-Hexan-Standardlösung tropfenweise dem Wasserkörper im Wellenkanal zugefügt, wobei darauf geachtet wurde, dass eine gleichmäßige Verteilung über den ganzen Wellenkanal entstand, um die Durchmischung zu erleichtern. Nach Zugabe der Analyten wurde der ganze Wasserkörper einige Minuten lang

gründlich mit einem KPG-Rührer umgerührt, wobei auch für einen Austausch des Wassers in der Tiefenprofilröhre mit dem restlichen Wasser gesorgt wurde.

Aufgrund der bekannten Konzentrationen der Analyten in der verwendeten Standardlösung, von der ein definiertes Volumen in den Wellenkanal gegeben wurde, ist es unter Einbeziehung des Wasservolumens im Wellenkanal möglich, theoretische Werte für die resultierenden Analytkonzentrationen im Wasser zu berechnen. Es zeigte sich jedoch schnell, dass diese Werte nicht mit den entsprechenden Messwerten übereinstimmten. Abweichungen traten bei allen der drei unpolaren Analyten in unterschiedlichem Ausmaß in beide Richtungen auf und waren bei PCB 153 am stärksten. Hinzu kam, dass die gemessenen Konzentrationen nicht konstant blieben. Wenn der Wellenkanal frisch befüllt war, waren im Verlauf des ersten Tages teilweise Anstiege der Analytkonzentrationen zu verzeichnen. Im Verlauf einiger Tage waren jedoch besonders für PCB 153, etwas schwächer für *cis*-Chlordan und in geringem Ausmaß auch für α -HCH Abnahmen der Konzentrationen festzustellen.

Diese Beobachtungen lassen sich durch zwei Phänomene erklären. Zum einen zeigen die Analyten mit abnehmender Polarität eine zunehmende Tendenz, anstatt im Wasserkörper zu verbleiben, an feste Oberflächen, in diesem Fall also in erster Linie Boden und Wände des Wellenkanals, zu adsorbieren. Somit werden sie dem Wasser entzogen, was zu einer Konzentrationsänderung führt. Ein Gleichgewicht zwischen Wasserkörper und Kanalwänden stellt sich ein. Das bedeutet auch, dass gegebenenfalls die Desorption überwiegen kann, wenn die Analytkonzentration im Wasserkörper klein ist relativ zu der an den Wänden adsorbierten Menge der entsprechenden Analyten. Diese Situation kann entstehen, wenn die Analytkonzentration im Wasserkörper sinkt, besonders aber wenn der Wellenkanal neu mit Wasser befüllt wird. Je nachdem wie lange der Kanal davor leer stand und welche Analytkonzentrationen zuletzt verwendet worden waren, ist dann davon auszugehen, dass die Kanalwände noch in unterschiedlichem Ausmaß mit adsorbierten Analytmolekülen belegt sind, die nun die Gelegenheit haben, wieder zu desorbieren und in den Wasserkörper überzugehen. Auch Lufttemperatur und weitere Effekte, wie zum Beispiel Belüftung des Labors, können hierbei einen Einfluss haben. Aufgrund der vielen unsicheren und schwer kontrollierbaren Variablen ist es nicht möglich, die Adsorptionseffekte quantitativ vorherzusagen und in eine theoretische Berechnung der Analytkonzentrationen im Wasserkörper mit einzubeziehen. Dies ist ein Grund, warum diese routinemäßig mit jeder Messreihe, wie in den Abschnitten 3.3 bis 3.5 beschrieben, neu bestimmt wurden.

Der zweite Effekt, der zu einer Änderung der Analytkonzentrationen im Wasserkörper führt, ist Verdunstung, bzw. das Anstreben eines Gleichgewichtszustandes, wie er durch das Henrysche Gesetz beschrieben wird. Da die Analyten aufgrund ihrer unpolaren Eigenschaften keine gute Wasserlöslichkeit aufweisen, haben sie die Tendenz, durch die Wasser-Luft-Grenzschicht zu diffundieren und in die Luft überzugehen. Dadurch werden sie dem System entzogen. Anders als bei den Versuchen, bei denen Luftblasen verwendet wurden, gibt es hier außer der Diffusion keinen Prozess, der die Anreicherung der Analyten in der Oberflächenschicht fördert. Demnach handelt es sich hier um Wasserkörper-Luft-Transport im Gegensatz zu Oberflächenschicht-Luft-Transport. Dieser wurde bereits von mehreren Arbeitsgruppen für eine Reihe von Umweltkontaminanten untersucht^[126-129]. Dabei wurde deutlich, dass das Ausmaß der Verdunstung nicht nur vom jeweiligen Analyten abhängig, sondern auch äußere Bedingungen Einfluss darauf haben. Deswegen wurden diese bei den durchgeführten Versuchen variiert. Naheliegend war beispielsweise die Vermutung, dass sich mit unterschiedlich starkem Wind auch die verdunstete Analytmenge ändert.

Um einen Eindruck von dem Ausmaß der Konzentrationsänderungen durch Adsorptionseffekte und Verdunstung zu bekommen, wurde eine Serie von Versuchen durchgeführt. Der Wellenkanal wurde dabei viermal neu befüllt und dann der Verlauf der Analytkonzentrationen verfolgt, indem eine Wasserprobe sofort genommen wurde, eine weitere nach drei Stunden und eine dritte schließlich nach 24 Stunden. Während dieser Zeit war der Wellenkanal in einem Fall durch eine Folie abgedeckt, in den anderen drei Fällen offen, wobei einmal kein Wind, einmal schwacher Wind und einmal starker Wind angeschaltet wurde. Die bei diesen Messungen erhaltenen Werte sind in Tab. 1 aufgelistet, und die daraus resultierenden relativen Verläufe der Analytkonzentrationen sind in Abb. 20, Abb. 21 und Abb. 22 dargestellt.

Aus dem Verlauf der α -HCH-Konzentrationen wird der Einfluss von beiden erwähnten Effekten deutlich. In allen vier Versuchen zeigte sich nach drei Stunden ein leichter Konzentrationsanstieg, der nur von Desorption von vor dem Befüllen des Kanals an den Wänden adsorbierten Analytmolekülen stammen kann. Im weiteren Verlauf ging dieser Effekt offenbar zurück, da er nun von der Verdunstung überlagert wurde. Hierbei ergaben sich Abstufungen, je nachdem ob der Kanal abgedeckt war und welcher Wind eingestellt war. In diesem Fall zeigte sich, dass starker Wind die Verdunstung begünstigt. Insgesamt fallen die Konzentrationsänderungen bei α -HCH im Vergleich zu den anderen beiden Analyten am geringsten aus, was sich mit der etwas besseren Wasserlöslichkeit erklären lässt. Für die

praktische Durchführung vieler Messreihen bedeutete dies, dass die α -HCH-Konzentrationen im Wellenkanal am einfachsten zu handhaben waren. Tatsächlich musste nur selten α -HCH ergänzt werden, um eine geeignete Konzentration beizubehalten, da die Konzentration auch im Verlauf mehrerer Tage relativ wenig abnahm.

Tab. 1: Messung des Einflusses von Adsorptionseffekten und Verdunstung auf die Analytkonzentrationen im Wasserkörper in ng/L bei verschiedenen Windeinstellungen (n = 3)

α -HCH	0 h	3 h	24 h
verdeckt	6.9 ± 0.5	7.2 ± 0.5	8.5 ± 0.9
offen	7.7 ± 0.7	8.4 ± 0.4	8.3 ± 0.6
schwacher Wind	7.7 ± 0.5	8.6 ± 0.7	8.3 ± 0.3
starker Wind	7.7 ± 0.9	8.0 ± 0.7	7.7 ± 1.1

<i>cis</i> -Chlordan	0 h	3 h	24 h
verdeckt	5.4 ± 0.7	4.6 ± 0.6	4.6 ± 0.9
offen	4.1 ± 0.2	3.5 ± 0.8	3.0 ± 1.2
schwacher Wind	3.3 ± 0.5	3.0 ± 0.5	2.7 ± 0.4
starker Wind	3.0 ± 0.6	2.8 ± 0.5	2.1 ± 0.4

PCB 153	0 h	3 h	24 h
verdeckt	9.4 ± 1.1	9.0 ± 0.9	6.7 ± 0.7
offen	6.2 ± 1.3	1.9 ± 0.5	1.5 ± 0.5
schwacher Wind	4.6 ± 0.8	2.9 ± 0.5	2.6 ± 0.4
starker Wind	6.0 ± 0.9	5.1 ± 1.1	3.6 ± 0.8

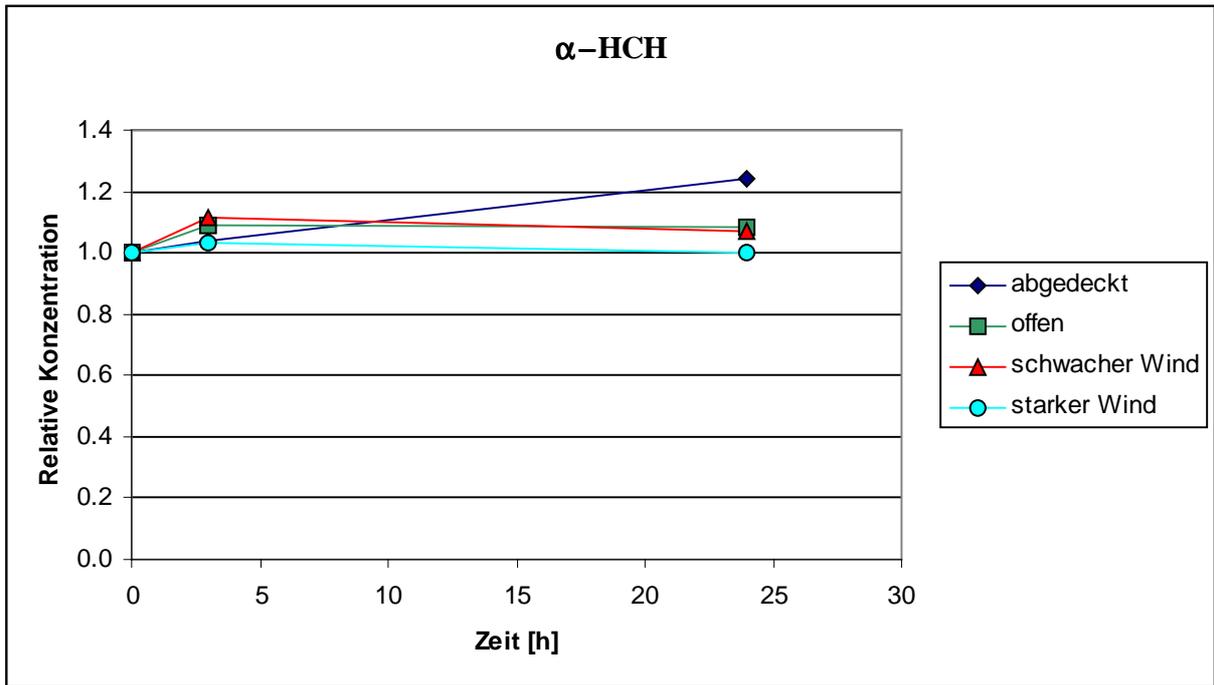


Abb. 20: Verlauf der α -HCH-Konzentration

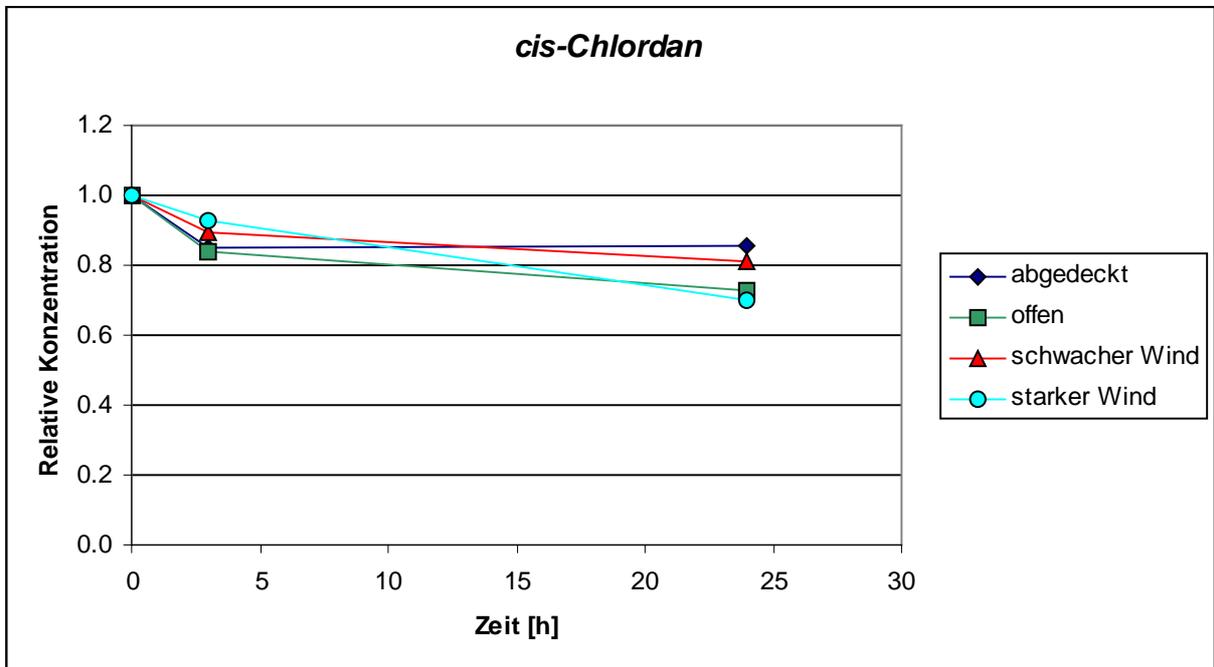


Abb. 21: Verlauf der *cis*-Chlordan-Konzentration

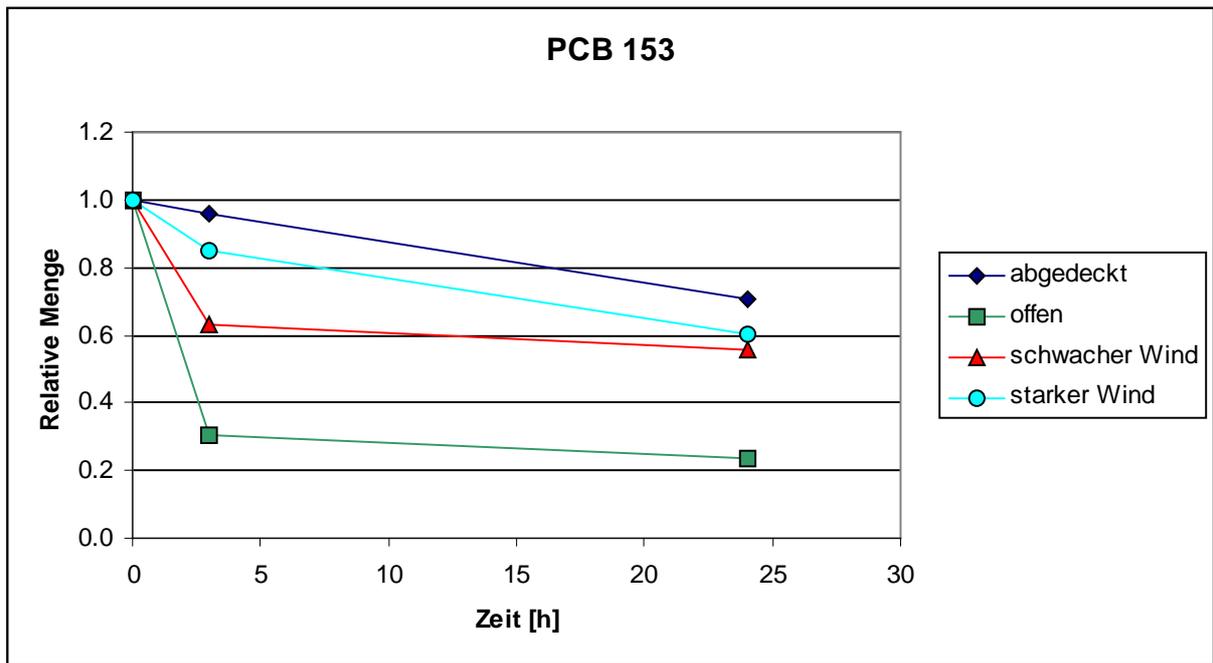


Abb. 22: Verlauf der PCB 153-Konzentration

Bei *cis*-Chlordan zeigte sich in allen vier Versuchen bereits nach drei Stunden eine Konzentrationsabnahme, die sich innerhalb der nächsten 21 Stunden in geringerem Ausmaß fortsetzte. Dies deutet darauf hin, dass zu Anfang der Adsorptions-Effekt überwiegt, wobei hier der Effekt entgegengesetzt wirkt wie bei α -HCH. Offenbar ist beim Befüllen des Kanals relativ weniger *cis*-Chlordan als α -HCH noch von vorangegangenen Versuchen an den Kanalwänden adsorbiert. Die Konzentrationsabnahme im weiteren Verlauf kann ihre Ursache sowohl in Adsorption als auch in Verdunstung haben, da beide Effekte hier in die gleiche Richtung wirken und dem Wasserkörper *cis*-Chlordan entziehen. Dass jedoch die Verdunstung den größeren Anteil hieran hat, lässt sich daraus ableiten, dass im Bereich zwischen drei Stunden und 24 Stunden nach Versuchsbeginn die Abnahme bei starkem Wind am deutlichsten ist.

Bei PCB 153 ist besonders deutlich, dass hier anfangs der Adsorptionseffekt überwiegt und teilweise sehr groß ist. Allerdings zeigen sich hier zwischen den vier Versuchen erhebliche Unterschiede, die nicht allein mit den besprochenen Effekten erklärt werden können. Die größte Konzentrationsabnahme innerhalb der ersten drei Stunden tritt bei der Messreihe mit offenem Wellenkanal ohne Wind auf. Vermutlich sind jedoch hier nicht die Versuchsbedingungen ausschlaggebend, sondern vielmehr die Tatsache, dass diese Messreihe als erstes durchgeführt

wurde. Dies bedeutet dass die Oberfläche der Kanalwände zu Beginn dieser Messreihe völlig frei von adsorbiertem PCB 153 war, während bei den danach durchgeführten Messungen trotz neuem Befüllen des Kanals wahrscheinlich PCB 153-Reste von den vorangegangenen Messreihen auf den Oberflächen der Kanalwände verblieben waren. Die teilweise Belegung der Adsorptionsplätze setzte dann die Adsorption innerhalb der ersten drei Stunden herab.

Das Problem der großen PCB 153-Konzentrationsänderungen trat nicht nur hier auf. Insgesamt war PCB 153 nicht nur der Analyt, dessen Messwerte den größten Schwankungen und Unsicherheiten unterlagen, sondern dessen Konzentration im Wasserkörper auch am schnellsten abnahm. So musste fast täglich Analyt ergänzt werden, um eine geeignete Konzentration beizubehalten. Die Erklärung hierfür ist wiederum in der ausgeprägten Lipophilie und der damit einhergehenden geringen Wasserlöslichkeit zu suchen. Einerseits führt sie dazu, dass PCB 153 die größte Tendenz zeigt, den Wasserkörper zu verlassen^[128], andererseits ist von vornherein die angestrebte Konzentration im Wasserkörper nicht weit von der maximalen Löslichkeit entfernt. Sowohl Adsorption als auch Verdunstung können also eine Konzentrationsabnahme bewirken. Dass letztere im Bereich zwischen drei Stunden und 24 Stunden nach Versuchsbeginn überwiegt, bzw. die Adsorption nun offenbar deutlich zurück gegangen ist, zeigt das starke Abflachen der Kurven. Es ist auch wieder zu erkennen, dass bei starkem Wind die Abnahme zwischen 3 h und 24 h etwas deutlicher ausfällt als ohne Wind, auch wenn hierdurch die Unterschiede, die durch die Adsorptionseffekte entstanden sind, nicht mehr ausgeglichen werden können.

Im Zusammenhang mit der Konzentrationsabnahme aller Analyten im Wasserkörper des Wellenkanals muss auch erwähnt werden, dass durch die Versuche mit Luftblasen dem Wasserkörper auch Analyt entzogen wird. Genau dieser Aspekt steht im Mittelpunkt der Untersuchungen dieser Arbeit. Vergleicht man jedoch die im Filterpapier gefundenen Analytmengen mit den in den obigen Diagrammen dargestellten Konzentrationsänderungen, so wird klar, dass dieser Effekt gegenüber den Änderungen aufgrund von Verdunstung und Adsorptionseffekten vernachlässigbar gering ist.

3.7. Variation der Kollektorhöhe und der Kollektorgröße

Bei den dieser Arbeit vorangegangenen Messungen^[131], die ohne Wind und Wellenbewegung durchgeführt wurden, wurde ausschließlich der Tropfenkollektor mit 48 mm

Durchmesser verwendet. Die Standardhöhe, in der er über der Wasseroberfläche angebracht wurde, war 5,5 cm. Aufgrund der geänderten Versuchsbedingungen galt es nun jedoch, die Eignung dieser Einstellungen zu überprüfen. Erwünscht war es, die durch die zerplatzenden Blasen entstehenden Jet Drops möglichst vollständig mit dem Kollektor aufzufangen. Der Wind erschwerte dies durch zwei Effekte. Zum einen bedeutete das Vorhandensein einer Strömung, dass die Luftblasen sofort nach dem Erreichen der Wasseroberfläche zerplatzen mussten, um nicht vom Kollektor weg zu driften. Hierfür war es notwendig, vor jeder Versuchsreihe die Wasseroberfläche durch langsame Zugabe von mehr Wasser und mit Hilfe des Überlaufbeckens zu reinigen. Außerdem wurde in diesem Zusammenhang überprüft, ob die Verwendung eines größeren Kollektors zu besseren Ergebnissen führte. Zum anderen musste untersucht werden, ob in die Luft geschleuderte Jet Drops vom Wind erfasst und vom Kollektor weggetragen werden konnten, wenn dieser auf der Höhe von 5,5 cm angebracht war. Als Alternative wurde der Kollektor so nah wie möglich an der Wasseroberfläche angebracht (ca. 0,5 cm darüber), ohne diese zu berühren. Die bei diesen Messungen erhaltenen Werte sind in Tab. 2 gezeigt und die Ergebnisse relativ zueinander in Abb. 23 zusammengefasst. Die Graphik macht deutlich, dass sowohl die Verwendung eines größeren Kollektors als auch die Einstellung desselben direkt über der Wasseroberfläche dazu führen, dass signifikant mehr Substanz im Filterpapier gefunden wird. Zum einen wird dies erklärt durch die Verteilung der Höhen, in die Jet Drops geschleudert werden^[95], denn nicht jeder Jet Drop erreicht eine Höhe von 5,5 cm. Zum anderen wird daraus deutlich, dass der Wind durchaus in der Lage ist, zu verhindern, dass ein Teil der Jet Drops das Filterpapier erreicht. Um diesen Effekt zu minimieren, wurde für alle folgenden Messungen in dieser Arbeit der größere Kollektor verwendet und direkt über der Wasseroberfläche angebracht. Somit wurde erreicht, dass die Messwerte im Vergleich zur vorher verwendeten Einstellung durchgehend mehr als viermal so groß waren. Der Effekt von Unsicherheiten und Schwankungen in den Messwerten wird somit reduziert.

Tab. 2: Im Filterpapier gefundene Analytmengen mit verschiedenen Kollektoreinstellungen (klein: 48 mm Durchmesser; groß: 90 mm Durchmesser; tief: 0,5 cm Höhe; hoch: 5,5 cm Höhe) bei ansonsten Standardmessbedingungen (Abschnitt 8.7), jeweils bezogen auf die Standardkonzentration 10 ng/L (s. Abschnitt 3.10), n = 3

Kollektor	m(α -HCH) [ng]	m(<i>cis</i> -Chlordan) [ng]	m(PCB 153) [ng]
klein, hoch	0.8 \pm 0.3	7.9 \pm 0.9	11 \pm 2
groß, hoch	1.9 \pm 0.5	21.9 \pm 0.8	30 \pm 5
groß, tief	3.5 \pm 0.4	37.8 \pm 1.3	52 \pm 7

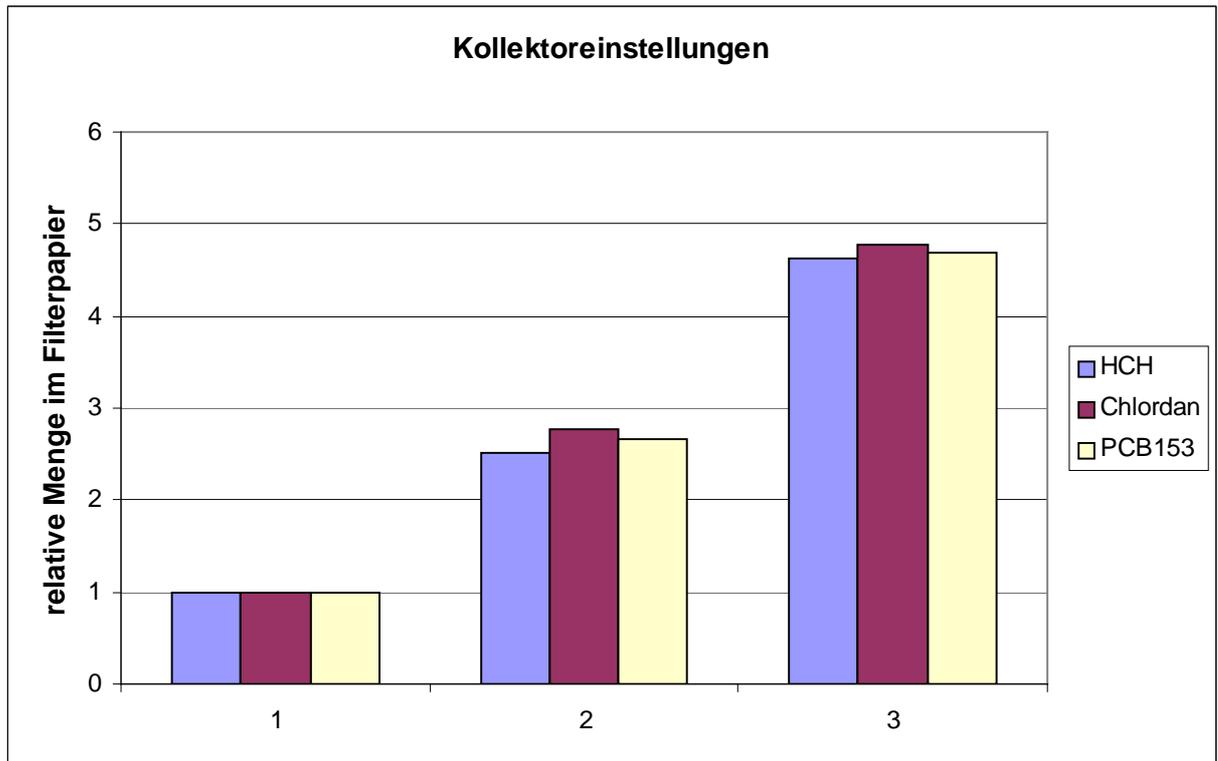


Abb. 23: Im Filterpapier gefundene Analytmengen für verschiedene Kollektoreinstellungen bei ansonsten Standardmessbedingungen im Vergleich: 1) 48 mm Durchmesser, 5,5 cm Höhe; 2) 90 mm Durchmesser, 5,5 cm Höhe; 3) 90 mm Durchmesser, 0,5 cm Höhe; n=3

3.8. Bestimmung der Austauschraten

Unter Verwendung der Standardeinstellungen für alle variablen Parameter, die in Abschnitt 8.7 detailliert aufgeführt sind, wurde für alle vier Analyten mehrfach eine Messung der in das Filterpapier transportierten Analytmenge vorgenommen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tab. 3 aufgelistet und in Abb. 24 graphisch dargestellt.

Tab. 3: Austauschraten der untersuchten Analyten bei Standardmessbedingungen (Abschnitt 8.7), n = 6

Analyt	Menge im Filterpapier [ng]
α -HCH	3.1 ± 0.2
<i>cis</i> -Chlordan	37.8 ± 0.8
PCB 153	61 ± 5
Ibuprofen	32 ± 3

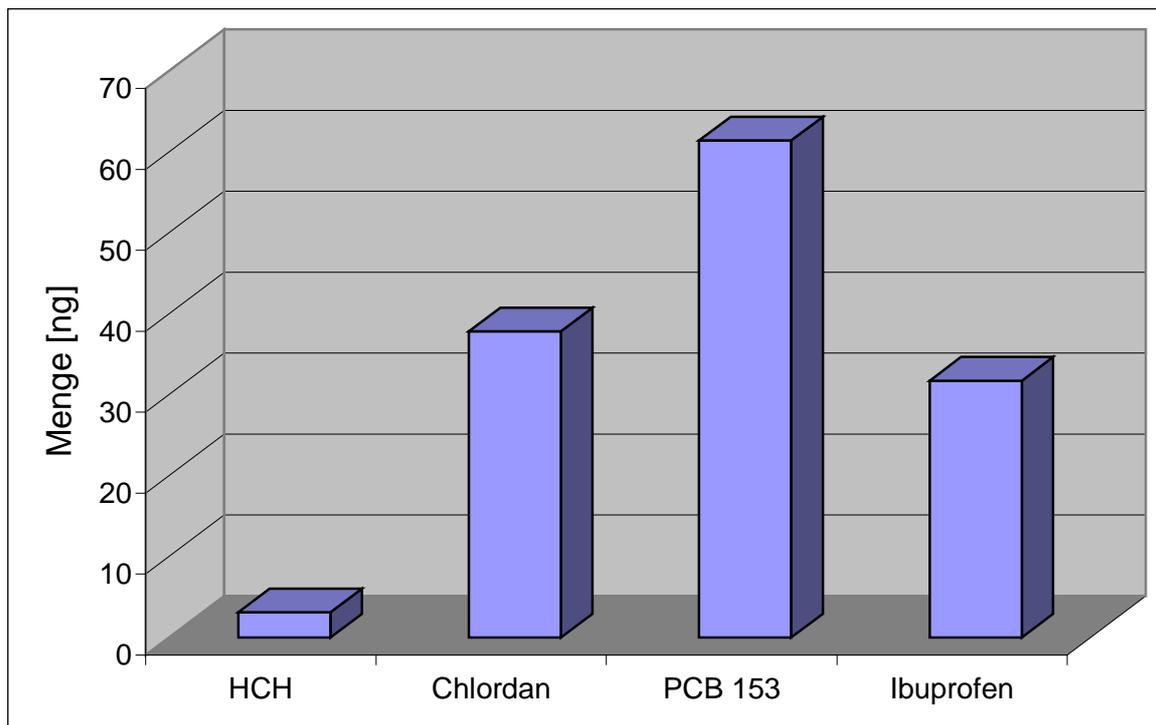


Abb. 24: Austauschraten der untersuchten Analyten bei Standardmessbedingungen, n = 6

Diese Werte beleuchten einen wichtigen Teilaspekt des Ozean-Atmosphären-Austausches von Xenobiotika. Neben partikelgebundenem Transport und dem Anstreben des durch das Henrysche Gesetz beschriebenen Gleichgewichts liefert der Transport durch zerplatzende Luftblasen und die damit verbundene Aerosolbildung einen wesentlichen Anteil am Gesamttransport^[96,132,133]. Die jeweiligen chemischen und physikalischen Eigenschaften der Analyten sind maßgeblich dafür verantwortlich, welche Mengen so transportiert werden.

Der Gesamtaustausch zwischen Ozean und Atmosphäre von gelösten HCHs und PCBs wurde von mehreren Arbeitsgruppen untersucht. In der Südchinesischen See in der Nähe von Singapur wurden beispielsweise bei Gesamt-HCH-Wasserkonzentrationen zwischen 205 und 2915 pg/L, einer Anreicherung in der Oberflächengrenzschicht um Faktoren von 0,6 bis 2,8 und Luftkonzentrationen zwischen 100 und 450 pg/m³ α -HCH-Austauschraten zwischen -40,2 und +55,4 ng/m²day bestimmt (ein negatives Vorzeichen steht für einen Gesamttransport von der Luft in das Wasser). Entsprechend wurde für PCBs bei Gesamt-Wasserkonzentrationen zwischen 75,8 und 468,1 pg/L, einer Anreicherung in der Oberflächengrenzschicht um Faktoren von 0,8 bis 14,5 und Luftkonzentrationen zwischen 14,3 und 31 pg/m³ PCB 153-Austauschraten zwischen +1,7

und $+5,6 \text{ ng/m}^2\text{day}$ bestimmt^[134]. Für α -HCH kann beispielsweise über die Bestimmung der Enantiomer-Zusammensetzung berechnet werden, welcher Anteil ursprünglich aus der Luft und welcher aus dem Wasserkörper stammt^[135]. In diesem Fall wurden die Austauschraten allerdings nach einem modifizierten Zwei-Schichten-Modell^[136] berechnet, das auf dem ursprünglichen Modell von Liss und Slater^[137] beruht. Die Werte liegen in einem ähnlichen Bereich wie entsprechende Werte, die in der Chesapeake Bay^[138] und im Kattegat^[139] gefunden wurden, allerdings deutlich niedriger als Werte, die im New Yorker Hafengebiet^[140] gefunden wurden. Hierbei muss allerdings auch beachtet werden, dass sie deutlichen saisonalen Schwankungen unterliegen.

In Tab. 4 sind die Dampfdrücke p , Löslichkeiten s in Wasser und die entsprechenden Henry-Konstanten K_H' der drei unpolaren Verbindungen aufgelistet. Aufgrund des im Vergleich zu den anderen Analyten höheren Dampfdruckes und besonders der höheren Wasserlöslichkeit, ergibt sich für α -HCH ein kleinerer Wert für K_H' . α -HCH hat demnach eine stärkere Tendenz, im Wasser zu verbleiben als die anderen beiden Analyten, was mit den in Abb. 24 dargestellten Werten übereinstimmt. Der K_H' -Wert von *cis*-Chlordan ist ca. um den Faktor 10 größer als der von α -HCH, der von PCB 153 sogar um mehr als den Faktor 1000. Demnach sollten die im Filterpapier gefundenen Mengen dieser beiden Verbindungen entsprechend größer sein als die von α -HCH. Tatsächlich traf dies für *cis*-Chlordan zu, es wurde sogar etwas mehr als die zehnfache Menge wie bei α -HCH gefunden. Für PCB 153 wurde erwartungsgemäß zwar der größte Wert gefunden, dieser beträgt allerdings nicht das tausendfache des α -HCH-Wertes, sondern lediglich ca. das zwanzigfache. Dabei muss man allerdings berücksichtigen, dass die K_H' -Werte einen Gleichgewichtszustand beschreiben, den zu erreichen ein nichtstationäres System zwar anstreben mag, der aber nicht tatsächlich vorliegen muss. Es wurde bereits in anderen Forschungsarbeiten für verschiedene Analyten gefunden, dass ein solches Gleichgewicht in vielen Fällen nicht erreicht wird^[141]. In diesem Fall scheinen für die drei Analyten die kinetischen Limitationen unterschiedlich zu sein, die Einstellung dieses Gleichgewichts wird also für sie unterschiedlich stark behindert, was zu den erhaltenen Werten führen kann. Außerdem ist zu beachten, dass nicht tatsächlich die Konzentrationen in der Luft bestimmt wurden, sondern ein Aerosol untersucht wurde. Möglicherweise ist bei dem Blubbervorgang eine größere Menge von PCB 153 aufgrund seines großen K_H' -Wertes eher direkt in die Luft als in das Aerosol

übergegangen und wurde so im Filterpapier nicht aufgefangen. Für α -HCH mit seiner größeren Wasserlöslichkeit ist dies hingegen nur in wesentlich geringerem Ausmaß zu erwarten.

Entscheidend für den Transport der Analyten nach diesem Mechanismus ist auch deren Anreicherung in der Oberflächengrenzschicht^[127,142]. Untersuchungen dieser Anreicherungsprozesse und dem daraus resultierenden Transport wurden für eine Reihe unterschiedlicher Analyten vorgenommen^[134,143]. Luftblasen sind dabei sowohl für den Prozess der Anreicherung als auch für den darauf folgenden Transport verantwortlich. Das Ausmaß der Anreicherung in der Oberflächengrenzschicht ist entscheidend. Hohe Konzentrationen führen hier zu einem Gesamtfluss vom Wasser in die Luft, während niedrige Konzentrationen einen umgekehrten Gesamtfluss verursachen^[127]. Diese Effekte wurden auch speziell für HCHs und PCBs untersucht. Es wurde gezeigt dass eine Anreicherung in der Oberflächengrenzschicht bis hin zu einem Faktor von 100 stattfinden und für diese Verbindungen eine Vervielfachung des Transports bewirken kann^[144].

Ibuprofen ist in diesem Zusammenhang mit den besprochenen Analyten schwierig zu vergleichen, da sein Transport in das Aerosol auf einer anderen Grundlage basiert. Aufgrund der polaren Eigenschaften und der daraus resultierenden besseren Wasserlöslichkeit besteht hier keine große Tendenz, die Wasserphase zu verlassen. Andererseits ist aber auch zu erwarten, dass der Anteil, der durch die zerplatzenden Blasen transportiert wird, nicht in die Luft übergeht, sondern relativ vollständig im Aerosol wiederzufinden ist, in dem Ibuprofen nach wie vor gelöst vorliegen kann. Die in Abb. 24 dargestellten Werte zeigen, dass ein deutlich größerer Transport stattfindet als bei α -HCH, wenn auch erwartungsgemäß nicht so groß wie bei *cis*-Chlordan und PCB 153.

Tab. 4: Dampfdrücke p , Löslichkeiten s in Wasser und Henry-Konstante K_H' bei 20 °C der unpolaren Analyten

Analyt	p [mPa]	s [mg/L]	K_H'
α -HCH	1,2	7	3
<i>cis</i> -Chlordan	0,13	0,1	32
PCB 153	0,2	0,0013	3383

3.9. Variation der Versuchsdauer

Standardmäßig wurde eine Versuchsdauer von 30 Minuten gewählt. Bei vorangegangenen Messungen hatte sich gezeigt, dass hierbei mit den verwendeten Analytkonzentrationen im Wasserkörper für die Analytmengen im Filterpapier ausreichend große Werte erzielt werden. Gleichzeitig ist es wünschenswert, die Dauer einer Messung nicht unnötig zu verlängern, um eine Mehrfachmessung aller Werte in einem vernünftigen Zeitrahmen zu ermöglichen.

Trotzdem sollte überprüft werden, welchen Einfluss die Veränderung der Versuchsdauer auf die im Filterpapier gefundenen Analytmengen hat. Dafür wurden Messungen im Bereich von 15 Minuten bis 90 Minuten durchgeführt. Die dabei erhaltenen Werte sind in Tab. 5 aufgelistet und in Abb. 25, Abb. 26 und Abb. 27 graphisch dargestellt. Für alle drei Analyten lässt sich erwartungsgemäß eine nahezu lineare Beziehung feststellen, wobei die Abweichungen von dieser bei PCB 153, die hier etwas größer sind als bei den anderen Analyten, durch die entsprechend etwas größeren Unsicherheiten der Messwerte erklärt werden können. Eine leichte Abweichung von der Linearität lässt sich jeweils bei den höheren Versuchsdauern beobachten. Die Werte liegen hier durchgehend etwas niedriger als erwartet, was zu einem leichten Abflachen der Kurven führt. Zwei Erklärungsmöglichkeiten sind hierfür denkbar. Zum einen ist das Filterpapier, mit dem die Jet Drops aufgefangen werden, nach einer 90-minütigen Messung von den Tropfen durchnässt. Eventuell kann es deswegen nicht mehr alle Jet Drops aufnehmen und ein Teil fällt zurück in den Wasserkörper und wird bei der Messung nicht erfasst. Außerdem könnte es dadurch, dass die Blasen die im Wasser gelösten Analyten zur Wasseroberfläche transportieren und teilweise über die Jet Drops dem Wasserkörper entziehen, im Bereich der zerplatzenden Blasen zu einer Analytabreicherung kommen, wenn durch Diffusion und Konvektion Analyten aus dem umgebenden Wasserkörper nicht schnell genug nachgeliefert werden können. Diese Abreicherung könnte sich erst bei einer gewissen Versuchsdauer bemerkbar machen und aufgrund der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Phänomene einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Austauschraten ausüben^[127].

Unabhängig von der Begründung dieses Effekts scheint es jedoch ratsam zu sein, eine Versuchsdauer zu wählen, die in dem Bereich der Kurven liegt, in dem am ehesten eine Linearität festzustellen ist. Die standardmäßig verwendete Versuchsdauer von 30 Minuten wurde deshalb beibehalten und bei allen im folgenden besprochenen Messungen verwendet.

Tab. 5: Im Filterpapier gefundene Analytmengen mit verschiedenen Versuchsdauern (jeweils bezogen auf die Standardkonzentration 10 ng/L, s. Abschnitt 3.10) bei ansonsten Standardmessbedingungen (Abschnitt 8.7), n = 3

α -HCH		<i>cis</i> -Chlordan		PCB 153	
t [min]	m [ng]	t [min]	m [ng]	t [min]	m [ng]
15	1.7 ± 0.1	15	14.5 ± 0.7	15	42 ± 5
30	2.9 ± 0.3	30	38.4 ± 1.1	30	63 ± 5
45	4.8 ± 0.3	45	60.1 ± 0.8	45	74 ± 7
60	5.7 ± 0.9	60	71.3 ± 1.2	60	132 ± 7
90	7.1 ± 0.5	90	100.7 ± 1.1	90	184 ± 9

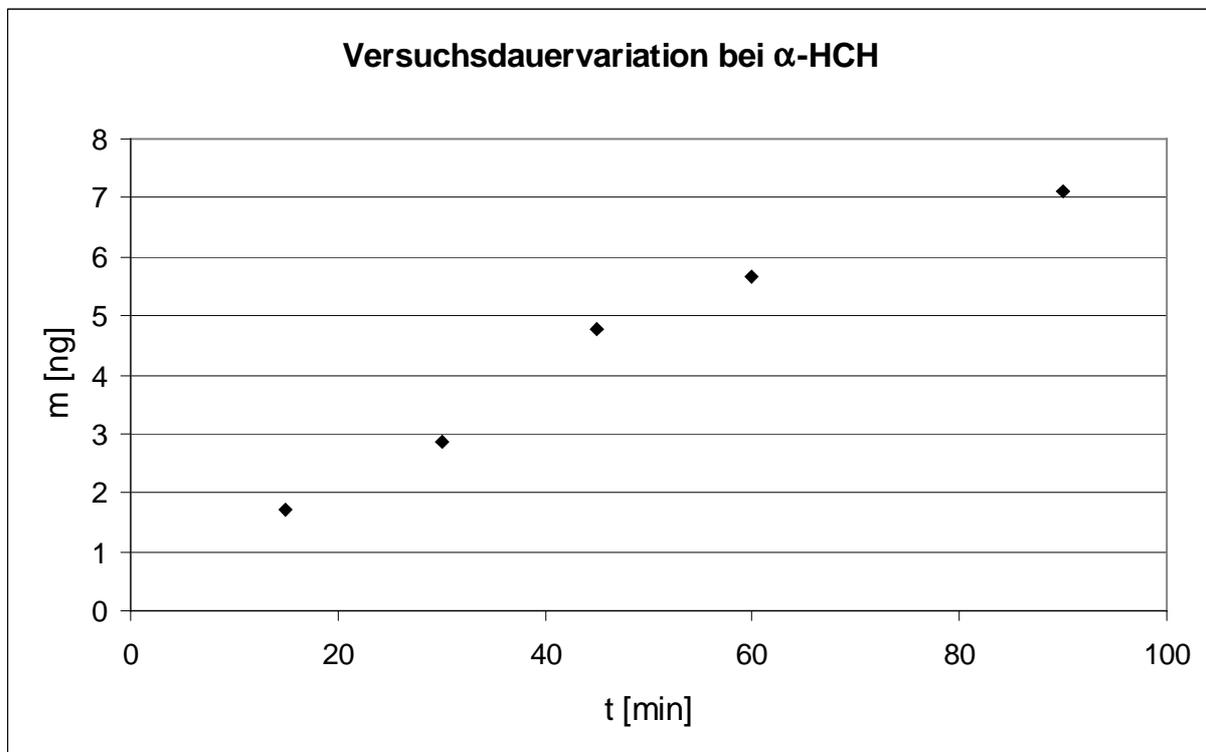


Abb. 25: Abhängigkeit der im Filterpapier gefundenen α -HCH-Menge von der Versuchsdauer bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 3

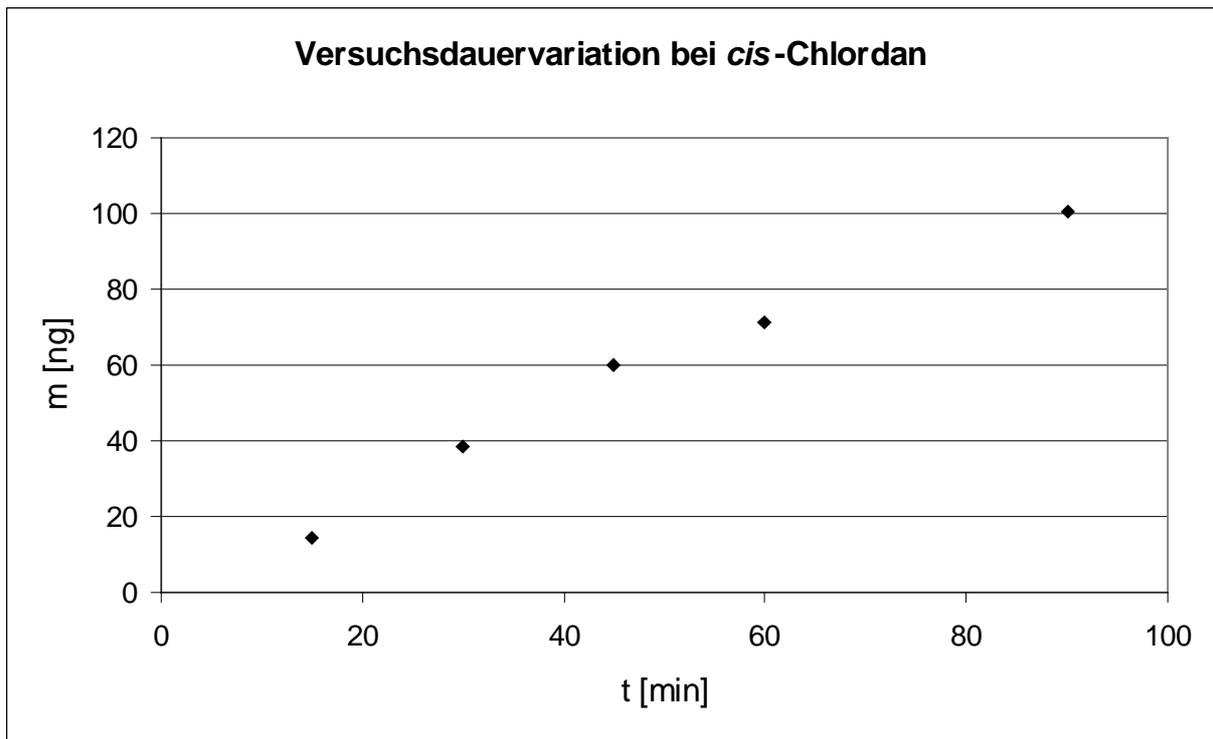


Abb. 26: Abhängigkeit der im Filterpapier gefundenen *cis*-Chlordan-Menge von der Versuchsdauer bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 3

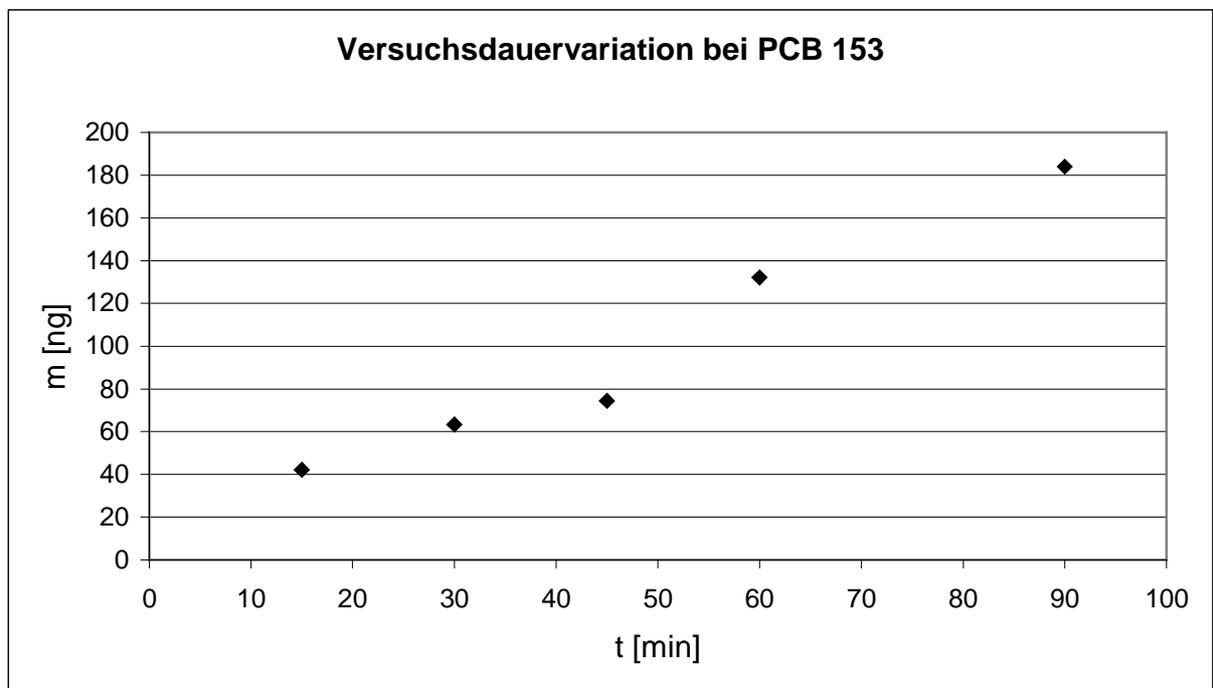


Abb. 27: Abhängigkeit der im Filterpapier gefundenen PCB 153-Menge von der Versuchsdauer bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 3

3.10. Variation der Konzentrationen im Wasserkörper des Wellenkanals

Dass die Konzentration der Analyten im Wellenkanal einen großen Einfluss auf deren Transport in das Filterpapier hat, ist offensichtlich. Prinzipiell muss hierbei zwar zwischen den Konzentrationen im Wasserkörper und den entsprechenden Konzentrationen in der Oberflächengrenzschicht unterschieden werden^[127], durch die Luftblasen stehen diese allerdings in direkter Beziehung zueinander, da mit ihnen Analytmoleküle aus dem Wasserkörper an die Oberfläche transportiert werden^[133,145].

Im Gegensatz beispielsweise zu der Versuchsdauer ist die Konzentration, wie in Abschnitt 3.6 beschrieben, für die unpolaren Analyten allerdings nicht einfach auf einen gewünschten Wert einstellbar. Variierende Adsorptions- und Verdunstungseffekte machen eine Vorhersage zu ungenau bzw. eine genaue Einstellung zu aufwendig. Das macht Messungen der entsprechenden Konzentrationen vor und nach Durchführung jeder Messreihe nötig. Um nun die verschiedenen Werte einer Messreihe, die teilweise bei voneinander abweichenden Konzentrationen aufgenommen wurden, miteinander in Bezug bringen zu können und auch einen Vergleich mit anderen Messreihen zu ermöglichen, musste zunächst die Abhängigkeit des Transports der Analyten in das Filterpapier von den entsprechenden Konzentrationen im Wasserkörper untersucht werden. Dafür wurden für alle drei unpolaren Analyten Messungen bei verschiedenen Konzentrationen vorgenommen, während alle anderen Parameter konstant gehalten wurden. Die Konzentrationen wurden dabei so gewählt, dass sie den tatsächlich im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Konzentrationsbereich der jeweiligen Analyten vollständig abdeckten. In die Wahl des letzteren gingen sowohl die Löslichkeiten der jeweiligen Analyten als auch die entsprechenden Bestimmungsgrenzen mit ein. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 6 aufgelistet und in Abb. 28, Abb. 29 und Abb. 30 graphisch dargestellt.

Die erwartete lineare Beziehung zwischen der in das Filterpapier transportierten Analytmenge und seiner Konzentration im Wasserkörper des Wellenkanals lässt sich mit diesen Diagrammen weitgehend bestätigen. Die Abweichungen sind relativ gering und wiederum auf Messungenauigkeiten zurückzuführen. Daraus lassen sich zwei wesentliche Schlüsse ziehen. Zum einen erlaubt dies eine Übertragung der im Labor erhaltenen Werte auf die tatsächlich im Meer vorherrschenden Konzentrationen der untersuchten Analyten, die wesentlich geringer sind

als die hier verwendeten. Folgerungen für den Ozean/Atmosphäre-Austausch dieser Substanzen werden somit möglich. Zum anderen wird hiermit die Legitimation dafür geliefert, alle Messwerte mit Hilfe der jeweils zugehörigen Konzentrationswerte durch eine einfache Umrechnung auf eine Standardkonzentration zu beziehen, um sie dann miteinander vergleichen zu können. Alle im folgenden aufgeführten Werte für Analytmengen im Filterpapier gelten für eine Konzentration des jeweiligen Analyten von 10 ng/L. Sie wurden erhalten, indem die jeweilige tatsächlich gemessene Analytmenge durch den Zahlenwert der zugehörigen Konzentration geteilt wurde. Alle aufgeführten Werte sind somit direkt miteinander vergleichbar, da sie sich auf die gleiche Standardkonzentration von 10 ng/L beziehen.

Tab. 6: Im Filterpapier gefundene Analytmengen mit verschiedenen Konzentrationen im Wasserkörper bei ansonsten Standardmessbedingungen (Abschnitt 8.7), n = 3

α -HCH		<i>cis</i> -Chlordan		PCB 153	
c [ng/L]	m [ng]	c [ng/L]	m [ng]	c [ng/L]	m [ng]
4.0	1.6 ± 0.2	0.6	2.6 ± 0.4	0.5	12 ± 5
5.9	2.1 ± 0.2	1.3	5.1 ± 0.3	1.0	22 ± 3
8.1	2.2 ± 0.2	3.2	7.4 ± 0.8	3.3	27 ± 5
11.0	3.2 ± 0.5	5.1	18.8 ± 1.1	5.2	32 ± 5
12.2	3.5 ± 0.3	7.6	29.1 ± 1.2	7.5	54 ± 5
13.6	3.6 ± 0.4	10.4	37.8 ± 0.9	10.2	61 ± 7

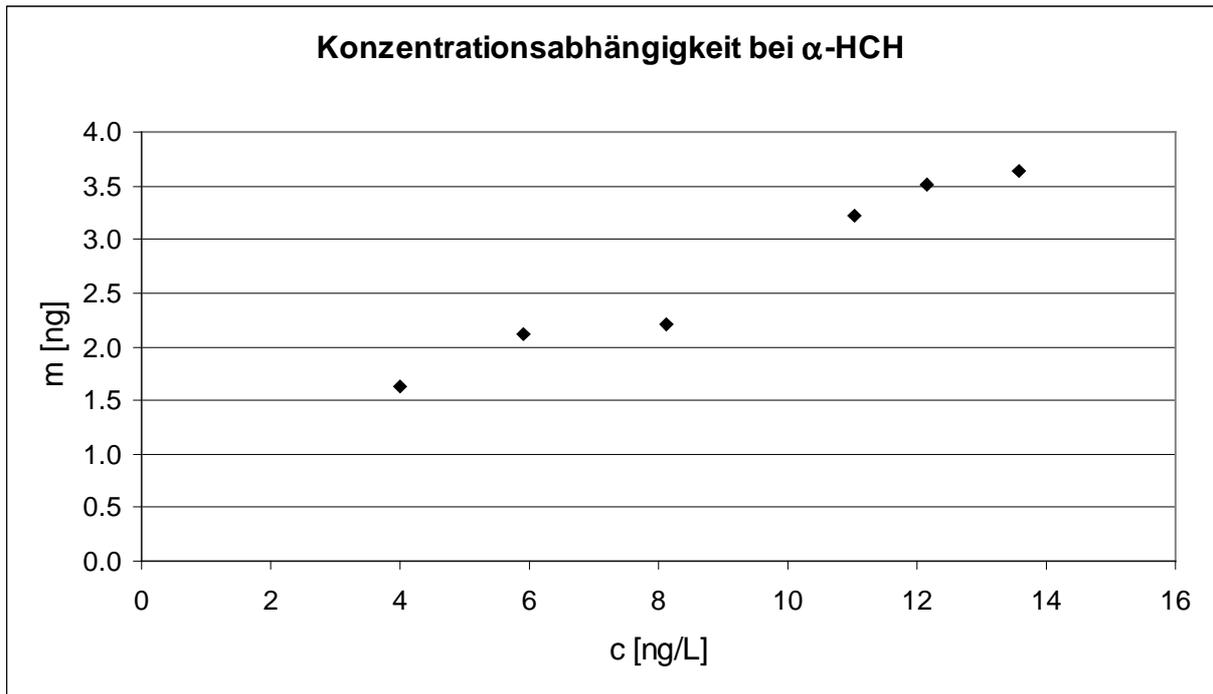


Abb. 28: Abhängigkeit der im Filterpapier gefundenen α -HCH-Menge von der Konzentration im Wasserkörper bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 3

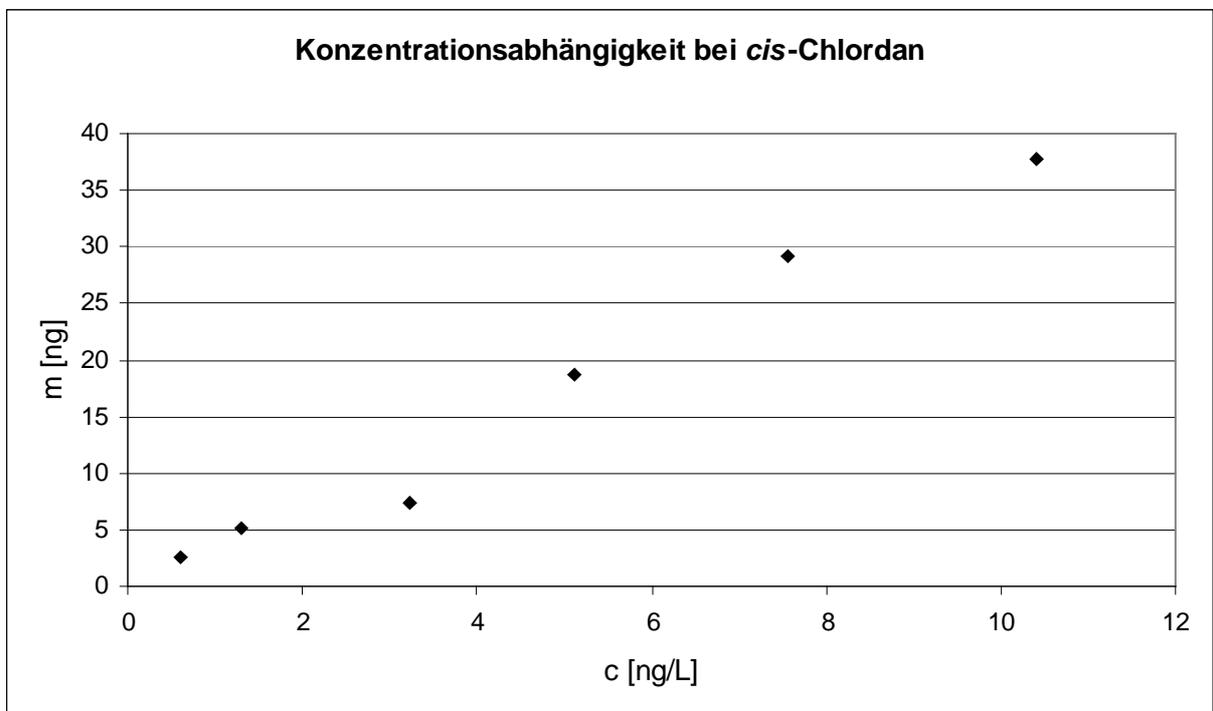


Abb. 29: Abhängigkeit der im Filterpapier gefundenen *cis*-Chlordan-Menge von der Konzentration im Wasserkörper bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 3

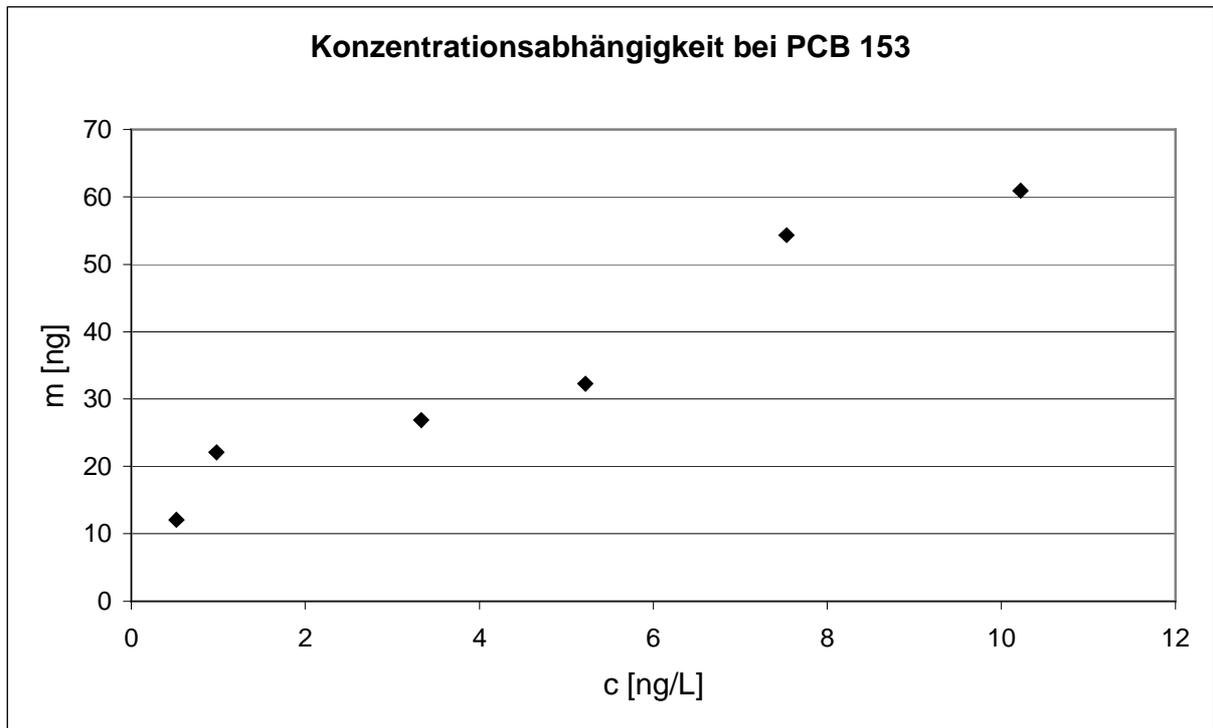


Abb. 30: Abhängigkeit der im Filterpapier gefundenen PCB 153-Menge von der Konzentration im Wasserkörper bei ansonsten Standardmessbedingungen, $n = 3$

3.11. Vergleich von Salzwasser und Süßwasser

Da ein Ziel dieser Arbeit war, aus den im Labor erlangten Ergebnissen Schlüsse auf die tatsächlich auf dem Ozean stattfindenden Austauschprozesse zu ziehen, wurde auch versucht, die Bedingungen der Labor-Messungen soweit wie möglich an die vorherrschenden Bedingungen auf dem Ozean anzunähern, um eine möglichst gute Übertragbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Dies bedeutete unter anderem auch, dass für die Messungen im Wellenkanal Salzwasser (selbst angesetztes Kopenhagener Standardwasser, s. Abschnitt 8.6) verwendet wurde. Da zu erwarten war, dass die Ionenkonzentration im Wasser einen Einfluss auf die Austauschraten hat, wurden aber mit den unpolaren Analyten auch Messungen durchgeführt, bei denen anstelle von Salzwasser destilliertes Wasser verwendet wurde. Die dabei erhaltenen Werte sind jeweils im Vergleich mit den entsprechenden Werten in Salzwasser in Tab. 7 aufgelistet und in Abb. 31 graphisch dargestellt.

Tab. 7: Austauschraten in Salzwasser und destilliertem Wasser bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 3

Analyt	m [ng] mit Salzwasser	m [ng] mit dest. Wasser
α -HCH	3.1 \pm 0.3	3.3 \pm 0.4
<i>cis</i> -Chlordan	37.8 \pm 0.8	16.8 \pm 0.8
PCB 153	61 \pm 5	12 \pm 3

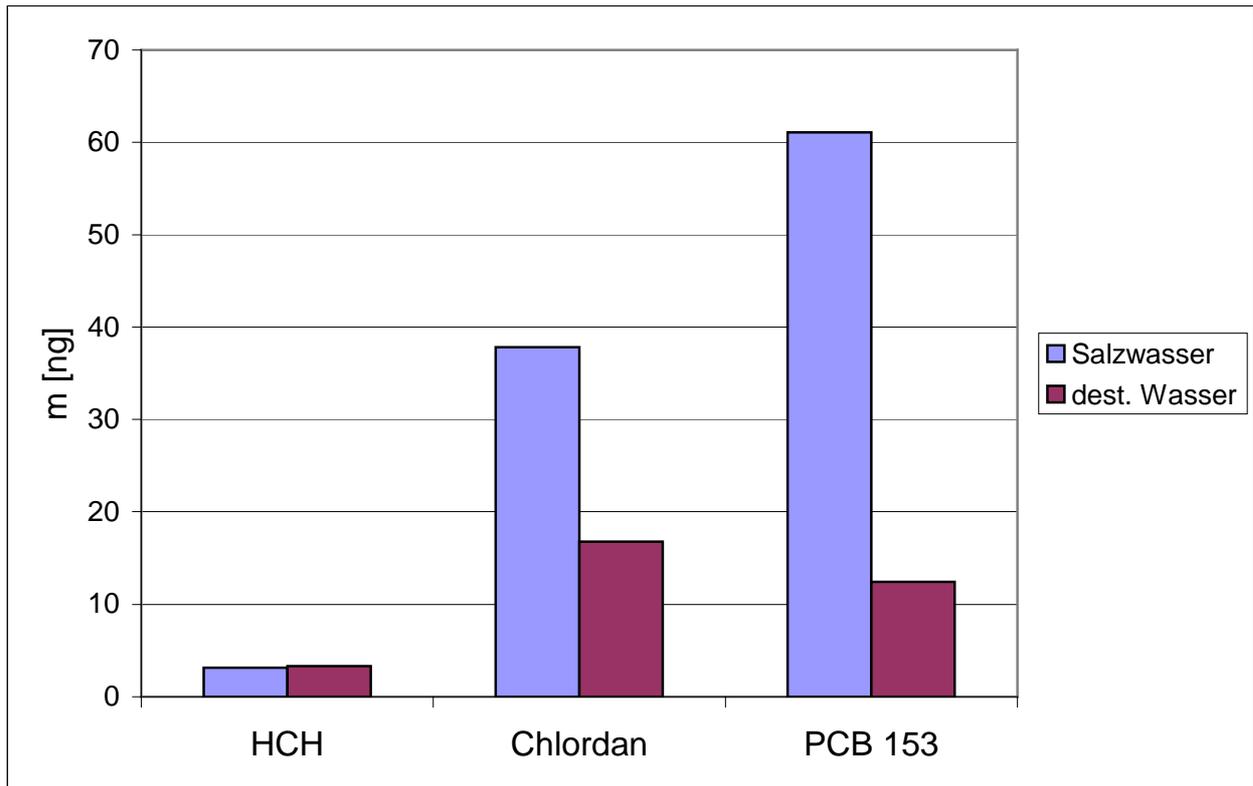


Abb. 31: Austauschraten in Salzwasser und destilliertem Wasser bei ansonsten Standardmessbedingungen (Abschnitt 8.7), n = 3

Während für α -HCH kein wesentlicher Unterschied der Werte für destilliertes Wasser und Salzwasser festzustellen ist, gibt es für *cis*-Chlordan bei Verwendung von destilliertem Wasser mehr als eine Halbierung der im Filterpapier gefundenen Menge und bei PCB 153 sogar eine Reduzierung auf ein Zehntel. Offensichtlich hat die Anwesenheit von gelösten Ionen im Wasser einen starken Einfluss darauf, wie gut Analytmoleküle an der Oberfläche von Luftblasen adsorbiert werden können und wie viele Analytmoleküle von einem Jet Drop mit in die Luft gerissen werden können, wobei dieser Einfluss anscheinend mit zunehmender Henry-Konstante

an Stärke gewinnt. Es tritt also ein Aussalzeffekt auf, der dazu führt, dass aus Salzwasser eine je nach K_H' -Wert des jeweiligen Analyten wesentlich größere Menge desselben in die Atmosphäre getragen wird als aus destilliertem Wasser. Begründet ist dieser Aussalzeffekt durch die von den zugegebenen Ionen hervorgerufene Veränderung der Wasserstruktur^[146]. Na^+ , Mg^{2+} und SO_4^{2-} sind als Ionen mit einer relativ großen Ladung pro Radius Strukturformer, während Cl^- ein schwacher Strukturbrecher ist. Es überwiegt hier also der strukturformende Einfluss, was bedeutet, dass die Löslichkeit von organischen Verbindungen im Vergleich zu reinem Wasser herabgesetzt wird (umgekehrt würde bei einem überwiegenden strukturbrechenden Einfluss die Löslichkeit erhöht). Niedrigere Wasserlöslichkeit bedeutet wiederum, dass die im Wasser enthaltenen Verbindungen leichter ausgetrieben werden können, in diesem Fall indem sie von Jet Drops mit in die Luft gerissen werden.

3.12. Variation der Windstärke

Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, besitzt der Wellenkanal einen Ventilator, dessen Drehgeschwindigkeit mit Hilfe eines Transformators variiert werden kann. Standardmäßig wurde die maximale Drehgeschwindigkeit verwendet. Hierbei entsteht im Wellenkanal nicht nur eine Strömung, bei gereinigter Wasseroberfläche ist auch die Bildung von Kapillarwellen zu beobachten. Der Einfluss der Wellen auf die Austauschraten der Analyten wurde untersucht, indem zum Vergleich Messungen ohne Wind und mit schwachem Wind (Ventilator auf halber Geschwindigkeit) mit entsprechend reduzierter Wellenbildung durchgeführt wurden. Die dabei erhaltenen Messwerte sind in Tab. 8 aufgelistet, und in Abb. 32 sind die relativen Mengen vergleichend dargestellt.

Insgesamt lässt sich sagen, dass die mit den drei verschiedenen Wind-Einstellungen erhaltenen Werte zwar voneinander abweichen, diese Abweichung in den meisten Fällen jedoch relativ klein ist. Trends sind hierbei nur bedingt zu erkennen. Bei *cis*-Chlordan und PCB 153 liegen die Werte beider Wind-Einstellungen unter den Werten ohne Wind, wobei jedoch nur bei PCB 153 eine über alle drei Werte abnehmende Tendenz besteht, während die beiden Werte mit Wind für *cis*-Chlordan fast identisch sind. Bei α -HCH kann gar keine Tendenz beobachtet werden, da der Wert mit schwachem Wind kleiner und der Wert mit starkem Wind größer ist als

der Wert ohne Wind. Eventuell kommen hier mehrere Effekte mit unterschiedlichen Wirkungen zum Tragen.

Zum einen muss man beachten, dass der in Abschnitt 2.3.5 beschriebene Mechanismus des Zerplatzens von Luftblasen für eine ruhige Wasseroberfläche gilt. Durch eine gewellte und bewegte Wasseroberfläche hingegen könnte die Jet-Drop-Bildung gestört werden, was zu einer Änderung von Anzahl und Größe der Jet Drops führen würde.

Tab. 8: Im Filterpapier gefundene Analytmengen in ng mit verschiedenen Windeinstellungen bei ansonsten Standardmessbedingungen (Abschnitt 8.7), n = 3

	α -HCH	<i>cis</i> -Chlordan	PCB153	Ibuprofen
ohne Wind	2.9 ± 0.5	41 ± 3	87 ± 7	< LOQ
schwacher Wind	2.5 ± 0.5	37 ± 3	69 ± 6	< LOQ
starker Wind	3.2 ± 0.4	38 ± 3	61 ± 7	32 ± 3

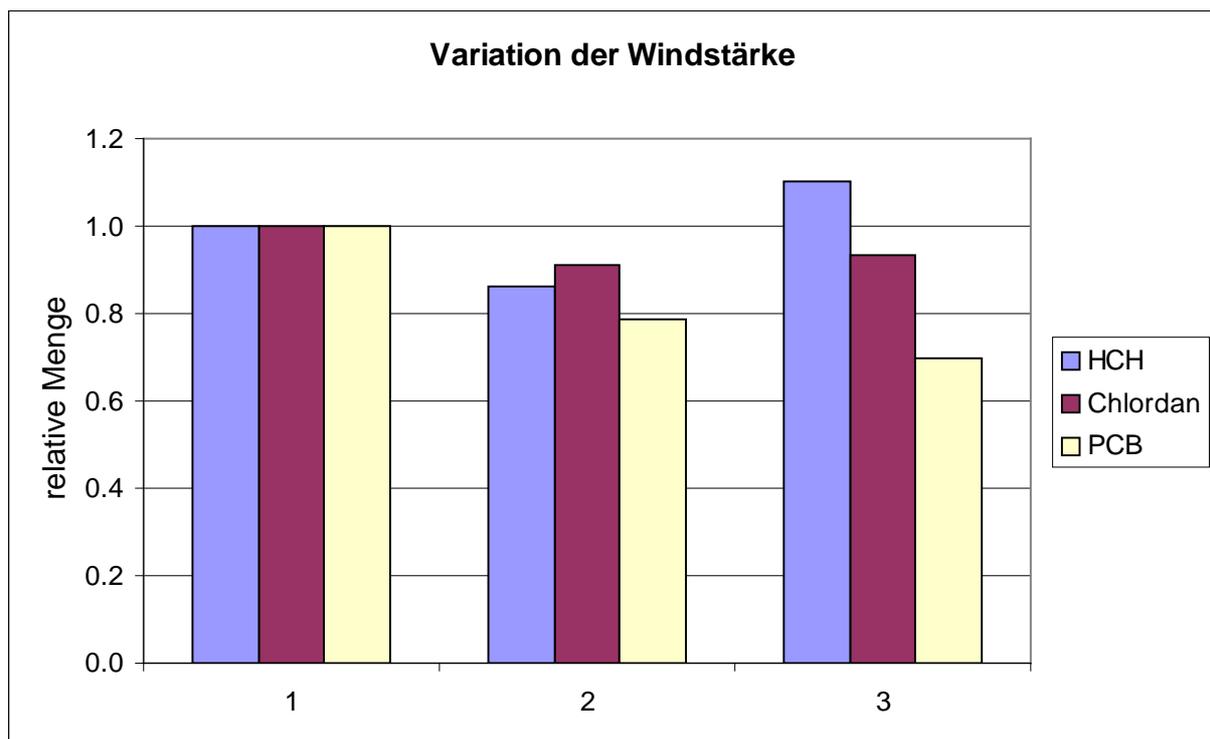


Abb. 32: Vergleichende Darstellung der Austauschraten mit verschiedenen Windeinstellungen bei ansonsten Standardmessbedingungen: 1) ohne Wind; 2) mit schwachem Wind; 3) mit starkem Wind; es sind die relativen Mengen gegeneinandergestellt, n = 3

Zum anderen begünstigt die Wellenbildung eventuell die Anreicherung der Analyten in der Oberflächenschicht. Durch die Strömung kann außerdem dafür gesorgt werden, dass analythaltiges Wasser an die Stelle, wo die Blasen zerplatzen, nachgeliefert wird. Dadurch wird einer Abreicherung der Analyten an dieser Stelle entgegengewirkt, was großen Einfluss auf die Transportprozesse haben kann^[132].

Es muss in diesem Zusammenhang aber auch beachtet werden, dass die verwendeten Windstärken nicht groß genug sind, um über Wellenbrechung die Bildung von Luftblasen zu verursachen. Sobald dies der Fall wäre, müsste man der Windstärke einen wesentlich größeren Einfluss auf die Austauschraten zuschreiben^[136].

Auch mit Ibuprofen wurden Messungen mit und ohne Wind durchgeführt. Im Gegensatz zu den anderen Analyten zeigte sich bei Ibuprofen eine starke Änderung der Messwerte. Auch bei mehrfacher Wiederholung der Messungen lagen alle Ibuprofen-Werte, die ohne Wind aufgenommen wurden, deutlich unter der Bestimmungsgrenze und sind deswegen nicht in Abb. 32 aufgeführt. Der Wind ist also eine Voraussetzung dafür, dass überhaupt eine messbare Menge Ibuprofen in das Aerosol transportiert wird.

3.13. Variation der Blasenanstiegshöhe

Wie tief Luftblasen im Ozean in das Wasser eingerührt werden, hängt in erster Linie von ihrer Größe und dem daraus resultierenden Auftrieb und von Wind- und Wellenverhältnissen ab (Abb. 7). Da eine Luftblase während ihrer Rückkehr zur Wasseroberfläche unter anderem Substanzen aufnehmen kann, die in dem Wasser, durch das sie aufsteigt, gelöst sind, ist die Aufstiegshöhe ein wichtiges Kriterium dafür, welche Menge der gelösten Substanzen zur Wasseroberfläche transportiert und von dort aus dann mit den Jet Drops in das Aerosol getragen werden kann. Eine quantitative Beziehung zwischen Aufstiegshöhe und ins Aerosol transportierter Analytmenge aufzustellen, ist eine notwendige Voraussetzung dafür, den gesamten von einer Welle verursachten Ozean/Atmosphären austausch zu quantifizieren.

Um dies zu erreichen, wurde an den Wellenkanal eigens eine Tiefenprofilröhre angebracht (Abb. 18). Indem das Gaseinleitungsrohr verschieden tief in die Tiefenprofilröhre eingelassen wurde, war es somit möglich, Aufstiegshöhen von bis zu 105 cm einzustellen. Der Tiefenbereich, in den größere Luftblasen im Ozean durch Wellen eingerührt werden, war somit abgedeckt^[89].

Bei ansonsten konstanten Bedingungen wurden nun Messwerte für verschiedene Tiefeneinstellungen jeweils dreifach aufgenommen, wobei das Gaseinleitungsrohr nach jeder Messung um 15 cm tiefer eingelassen wurde. Für die drei unpolaren Analyten musste die komplette Messreihe mehrfach (auch hier wurde für jede Messreihe eine Dreifachbestimmung jedes Einzelwertes vorgenommen) wiederholt werden, da sich in einzelnen Messreihen teilweise große Schwankungen zwischen Werten von aufeinander folgenden Aufstiegshöhen ergaben, so dass keine Tendenzen erkannt werden konnten. Vor allem die erwartete Tendenz der Zunahme der transportierten Analytmenge mit der Aufstiegshöhe war in den meisten Fällen nicht erkennbar, wobei die Schwankungen zwischen den Werten verschiedener Aufstiegshöhen aber zu groß waren, um sie zu widerlegen. Erst eine Mittelung aller aufgenommenen Messreihen und die Einführung eines Tiefenkorrekturfaktors führte dazu, dass sich die Schwankungen größtenteils gegenseitig aufhoben, so dass sich die in Tab. 10 aufgelisteten Werte ergaben (die Messreihe für Ibuprofen wies diese Schwankungen nicht auf und musste deswegen nicht wiederholt werden – hier wurde also jeder Wert wie üblich nur drei mal bestimmt), die in Abb. 33, Abb. 34, Abb. 35 und Abb. 36 graphisch dargestellt sind. Die jeweiligen Korrekturfaktoren wurden durch manuelle Zählung der Blasen pro Zeiteinheit erhalten und dienten dazu, die Tatsache auszugleichen, dass bei einer tieferen Einstellung des Gaseinleitungsrohres aufgrund des hydrostatischen Drucks der Wassersäule bei gleichem Gasdruck weniger Blasen pro Zeit entstanden. Sie sind in Tab. 9 für die verwendeten Aufstiegshöhen aufgelistet.

Tab. 9: Für die verwendeten Aufstiegshöhen ermittelte Tiefenkorrekturfaktoren

Aufstiegshöhe [cm]	Tiefenkorrekturfaktor
15	1.00
30	1.02
45	1.06
60	1.16
75	1.37
90	1.52
105	2.24

Tab. 10: Abhängigkeit der Austauschraten von der Aufstiegshöhe der Blasen unter Berücksichtigung der Tiefenkorrekturfaktoren bei ansonsten Standardmessbedingungen (Abschnitt 8.7), n = 3 für Ibuprofen, n = 9 für die anderen Analyten

Aufstiegshöhe [cm]	m(α -HCH) [ng]	m(<i>cis</i> -Chlordan) [ng]	m(PCB 153) [ng]	m (Ibuprofen) [ng]
5	3.1 \pm 1.5	40 \pm 18	84 \pm 33	
15	3.2 \pm 1.2	40 \pm 19	57 \pm 12	32 \pm 2
30	2.9 \pm 0.5	51 \pm 13	61 \pm 17	26 \pm 1
45	2.8 \pm 0.9	53 \pm 15	61 \pm 26	17 \pm 3
60	2.8 \pm 1.3	60 \pm 11	127 \pm 34	18 \pm 2
75	2.7 \pm 1.1	75 \pm 21	146 \pm 21	14 \pm 1
90	2.6 \pm 0.8	78 \pm 9	122 \pm 31	12 \pm 1
105	2.6 \pm 1.2	73 \pm 22	123 \pm 29	9 \pm 1

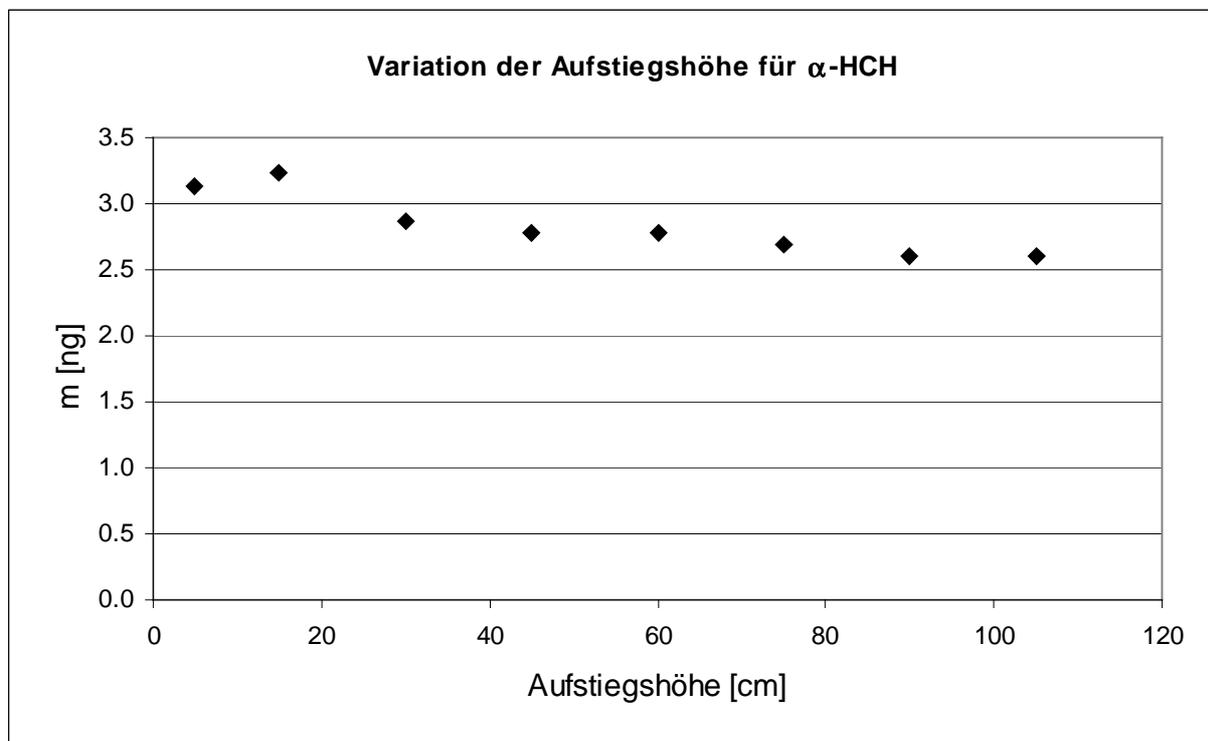


Abb. 33: Abhängigkeit der α -HCH-Austauschrate von der Aufstiegshöhe der Blasen bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 9

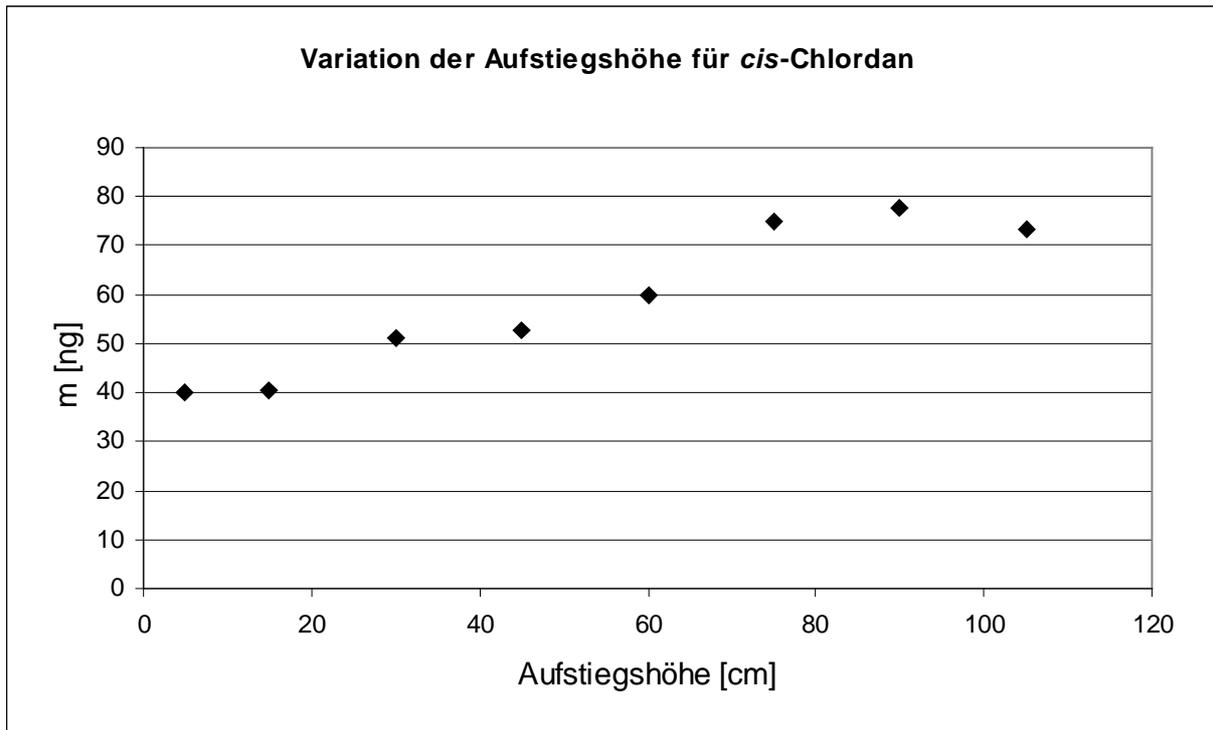


Abb. 34: Abhängigkeit der *cis*-Chlordan-Austauschrate von der Aufstiegshöhe der Blasen bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 9

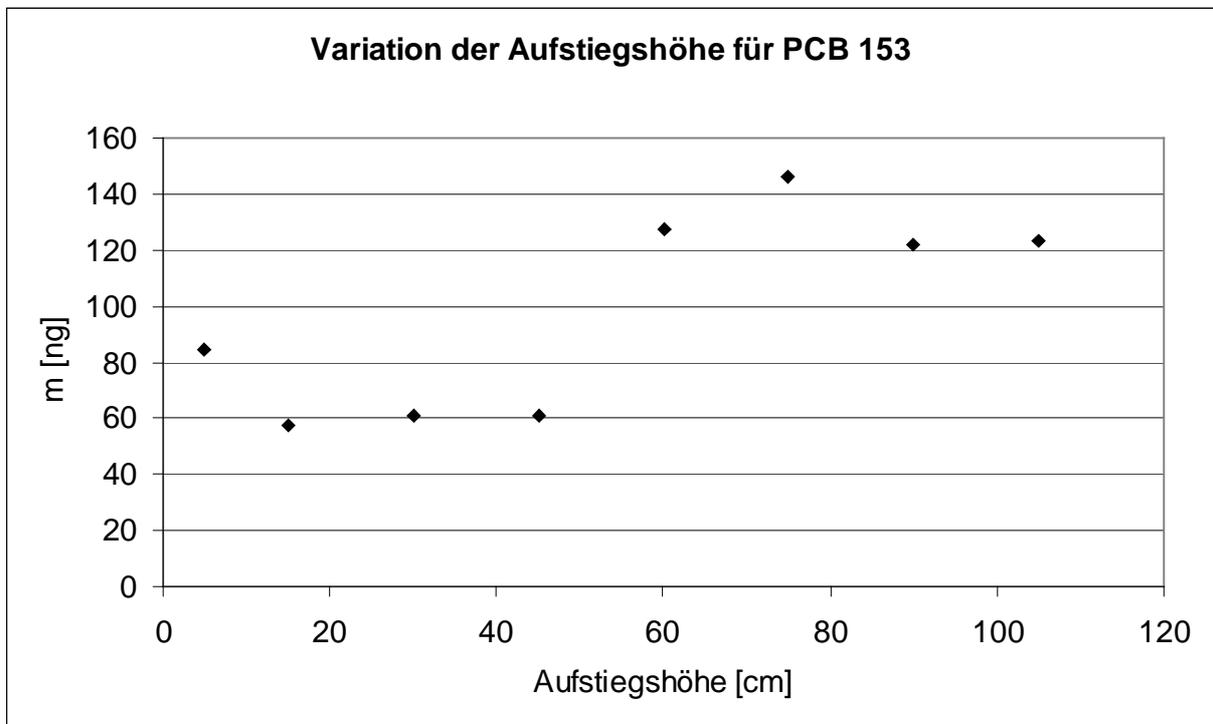


Abb. 35: Abhängigkeit der PCB 153-Austauschrate von der Aufstiegshöhe der Blasen bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 9

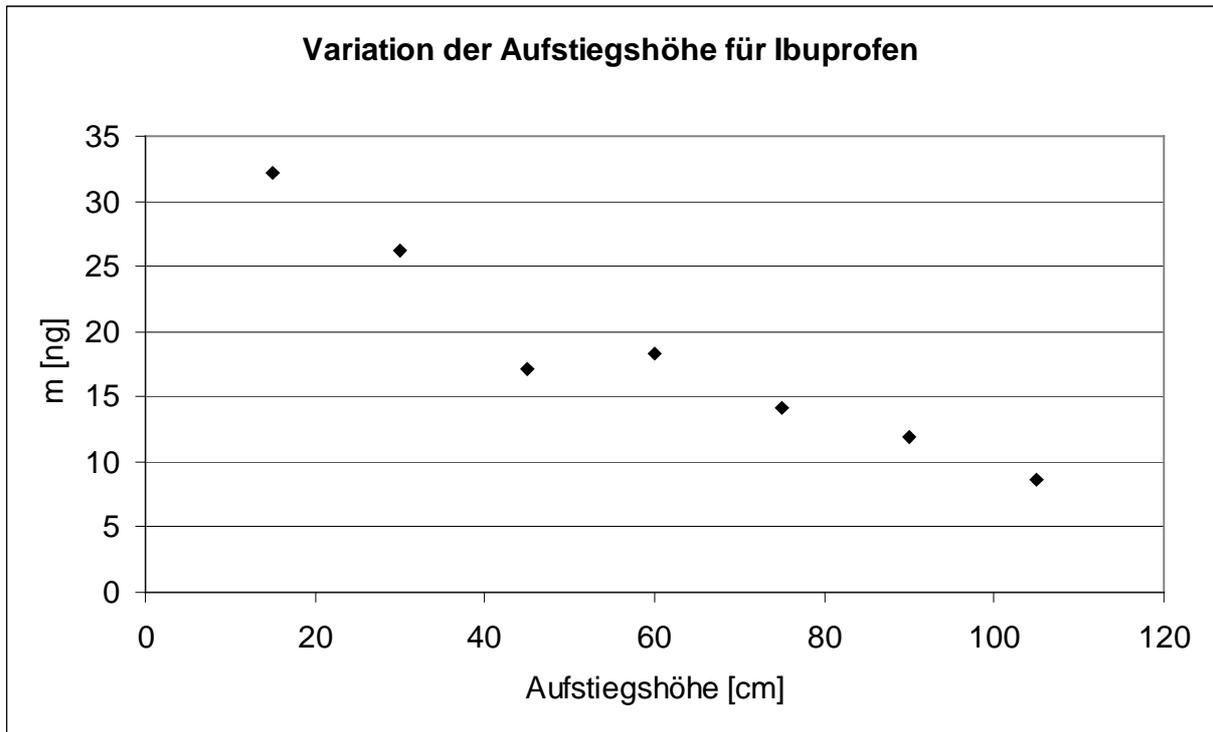


Abb. 36: Abhängigkeit der Ibuprofen-Austauschrate von der Aufstiegshöhe der Blasen bei ansonsten Standardmessbedingungen, $n = 3$

Bei den vier Analyten sind zwei grundsätzlich unterschiedliche Tendenzen zu beobachten. Eine Zunahme des Transportes mit zunehmender Aufstiegshöhe ist trotz der bei diesen Messreihen sehr großen Standardabweichungen bei *cis*-Chlordan und PCB 153 zu beobachten, wenn sich auch im Fall von PCB 153 keine besonders regelmäßige Kurve ergibt. Diese generelle Tendenz entspricht zunächst den Erwartungen. Da der Transport der Analyten in das Aerosol dadurch begünstigt wird, dass sie von den aufsteigenden Blasen zur Wasseroberfläche transportiert werden^[127], ist es einleuchtend, dass die transportierte Menge ansteigt, wenn die Blasen dabei eine größere Strecke durch die Wassersäule zurücklegen und so mehr Gelegenheit haben, im Wasser gelöste Substanzen an ihrer Oberfläche zu adsorbieren. Motivation für die Durchführung dieser Messreihen war unter anderem, diese Beziehung zu quantifizieren, indem aus den Diagrammen jeweils die Steigung der Gerade ermittelt wird. Hierbei ist jedoch ein weiterer Effekt zu beachten. Bei einer Aufstiegshöhe von 60-80 cm flachen die Kurven von *cis*-Chlordan und PCB 153 ab. Bei weiterer Vergrößerung der Aufstiegshöhe lässt sich danach kein weiterer Anstieg des Transportes mehr beobachten. Dies deutet darauf hin, dass hier eine Sättigung der Blasen auftritt. Adsorptionsplätze an der Blasenoberfläche sind begrenzt und bei

der verwendeten Blasengröße scheint hier der Punkt zu sein, an dem so viele davon belegt sind, dass sich ein Gleichgewicht zwischen Desorption und Adsorption einstellt. So kann, auch wenn die Blasen weiter durch analythaltiges Wasser aufsteigen, nicht mehr Substanz zur Wasseroberfläche und damit auch in das Aerosol transportiert werden.

Eine grundsätzlich andere Tendenz ergab sich bei den beiden anderen Analyten, α -HCH und Ibuprofen. Anstelle des erwarteten Anstiegs ist hier eine relativ konstante Abnahme der transportierten Analytmenge mit zunehmender Aufstiegshöhe zu beobachten. Bei α -HCH fällt diese allerdings sehr gering aus, so dass sie aufgrund der großen Standardabweichungen nicht als gesichert angesehen werden kann. Bei Ibuprofen hingegen ist die Tendenz doch sehr deutlich und die Abnahme signifikant. Zwischen 15 cm und 105 cm Aufstiegshöhe fällt die transportierte Menge auf ca. ein Viertel ihres anfänglichen Wertes. Dieser Befund ist zunächst schwierig zu erklären. Denkbar ist zwar, dass ein Analyt so gut an Blasenoberflächen adsorbieren kann, dass für das Maximum an Adsorption nur eine sehr geringe Aufstiegshöhe nötig ist und der Sättigungswert, der bei *cis*-Chlordan und PCB 153 im Bereich 60-80 cm zu erkennen ist, praktisch von Anfang an erreicht ist. Dass aber eine Blase je weiter sie aufsteigt umso weniger Analyt transportieren kann, ist nicht plausibel. Hier muss demnach ein weiterer Effekt auftreten, bei dem auch die Polarität der Analyten eine Rolle spielt. Letzteres wird daraus deutlich, dass sich mit abnehmender Polarität der vier Analyten die Beziehung zwischen Aufstiegshöhe der Blasen und in das Aerosol transportierter Analytmenge von einer deutlichen Abnahme bei Ibuprofen über eine geringe Abnahme bei α -HCH und eine etwas schwächere Zunahme bei *cis*-Chlordan bis hin zu einer etwas stärkeren Zunahme bei PCB 153 ändert.

Denkbar wäre beispielsweise, dass durch die Blasen eine lokale Analytabreicherung in dem Bereich, in dem die Blasen zerplatzen, entsteht, die umso stärker ausfällt, je weiter die Blasen aufsteigen und je polarer der Analyt ist. Generell wäre ein Abreicherungs-Effekt denkbar, allerdings leuchtet nicht ein, warum er mit der Aufstiegshöhe der Blasen zunehmen sollte. Sinnvoller scheint es, die Erklärung bei dem Vorgang des Aufsteigens der Blasen zu suchen, da genau hier die Änderung vorgenommen wird, die zu dem zu erklärenden Phänomen führt. Bei der Adsorption der Analyten an die Blasenoberfläche muss davon ausgegangen werden, dass dies ein Prozess ist, der in beiden Richtungen abläuft und einen gewissen Sättigungswert anstrebt, bei dem Adsorption und Desorption mit gleicher Geschwindigkeit statt finden, so dass sich keine Änderung mehr in der Menge der adsorbierten Substanz ergibt. Des Weiteren ist plausibel, dass dieser Sättigungswert nicht bei allen Analyten gleich ist. Die Tendenz, die Wasserphase zu

verlassen, was mit der Adsorption an eine Blasenoberfläche erreicht wird, nimmt mit abnehmender Polarität der Analyten zu, so dass beispielsweise PCB 153 einen höheren Sättigungswert als Ibuprofen haben sollte. Da alle Analyten in dem Wasserkörper des Wellenkanals, durch den die Blasen aufsteigen, gleichzeitig enthalten sind, tritt nun eine Konkurrenzsituation auf. Kurz nach Bildung einer neuen Blase ist ihre Oberfläche noch unbelegt, so dass einer Adsorption aller Analyten, jeweils mit der entsprechenden Adsorptionsgeschwindigkeit, nichts im Weg steht. Dies ändert sich jedoch bei weiterem Aufstieg der Blase. Wenn bereits Adsorptionsplätze an der Blasenoberfläche durch andere Analytmoleküle besetzt sind, führt das zu einer Senkung der Adsorptionsgeschwindigkeit, während aber die Desorptionsgeschwindigkeit konstant bleibt. Je länger dann für weitere Desorption und erneute Adsorption Zeit ist, umso stärker werden dadurch unpolare Analyten begünstigt. Man kann also schließen, dass die Abnahme der transportierten Mengen der vergleichsweise polarerer Analyten auf die gleichzeitige Anwesenheit der unpolarerer Analyten zurückzuführen ist, da letztere den Transport ersterer zur Wasseroberfläche behindern. Die Anreicherung der Analyten an der Wasseroberfläche ist wiederum entscheidend für ihren Transport in das Aerosol^[134].

Alle in diesem Abschnitt beschriebenen Messungen wurden zusätzlich auch noch einmal ohne Wind durchgeführt. Da die Standardabweichungen hierbei nicht so hoch waren wie bei den entsprechenden Messungen mit Wind, wurde jede Messreihe nur ein mal aufgenommen, jeweils wie üblich mit dreifacher Bestimmung jedes Wertes. Ibuprofen konnte, wie schon in Abschnitt 3.12 beschrieben, nicht bestimmt werden. Die Werte der anderen Analyten sind in Tab. 11 aufgelistet und in Abb. 37, Abb. 38 und Abb. 39 graphisch dargestellt. Die Werte der Messungen ohne Wind weisen keine wesentlichen Unterschiede zu den entsprechenden Werte mit Wind auf, so dass auch die oben aufgeführten Folgerungen und Erklärungen ihre Gültigkeit beibehalten.

Die Änderung der α -HCH-Austauschraten mit der Aufstiegshöhe ist auch hier relativ gering. Allerdings ist statt eines leichten Abfalls ein leichter Anstieg zu beobachten, was darauf hindeutet dass der oben beschriebene Effekt der Konkurrenz um die Adsorptionsplätze in diesem Fall die unpolaren Analyten weniger begünstigt als zuvor. Entsprechend fällt auch der Anstieg bei *cis*-Chlordan etwas geringer aus als bei den Messungen mit Wind. Für PCB 153 ist besonders gut die Abflachung der Kurve zu erkennen, die einen Sättigungswert darstellt. Ab einer Aufstiegshöhe von 45 cm ist hier keine Zunahme der Austauschrate mehr zu beobachten.

Tab. 11: Abhängigkeit der Austauschraten von der Aufstiegshöhe der Blasen ohne Wind bei ansonsten Standardmessbedingungen (Abschnitt 8.7), n = 3

Tiefe [cm]	m(α -HCH) [ng]	m(<i>cis</i> -Chlordan) [ng]	m(PCB 153) [ng]
5	2.5 \pm 0.2	33 \pm 4	90 \pm 9
15	2.9 \pm 0.4	38 \pm 2	73 \pm 6
30	2.3 \pm 0.9	35 \pm 5	149 \pm 7
45	3.6 \pm 0.8	31 \pm 4	205 \pm 13
60	3.1 \pm 0.3	23 \pm 7	195 \pm 10
75	3.2 \pm 0.2	40 \pm 2	210 \pm 7
90	4.1 \pm 0.5	46 \pm 1	212 \pm 8
105	4.0 \pm 0.6	55 \pm 5	191 \pm 11

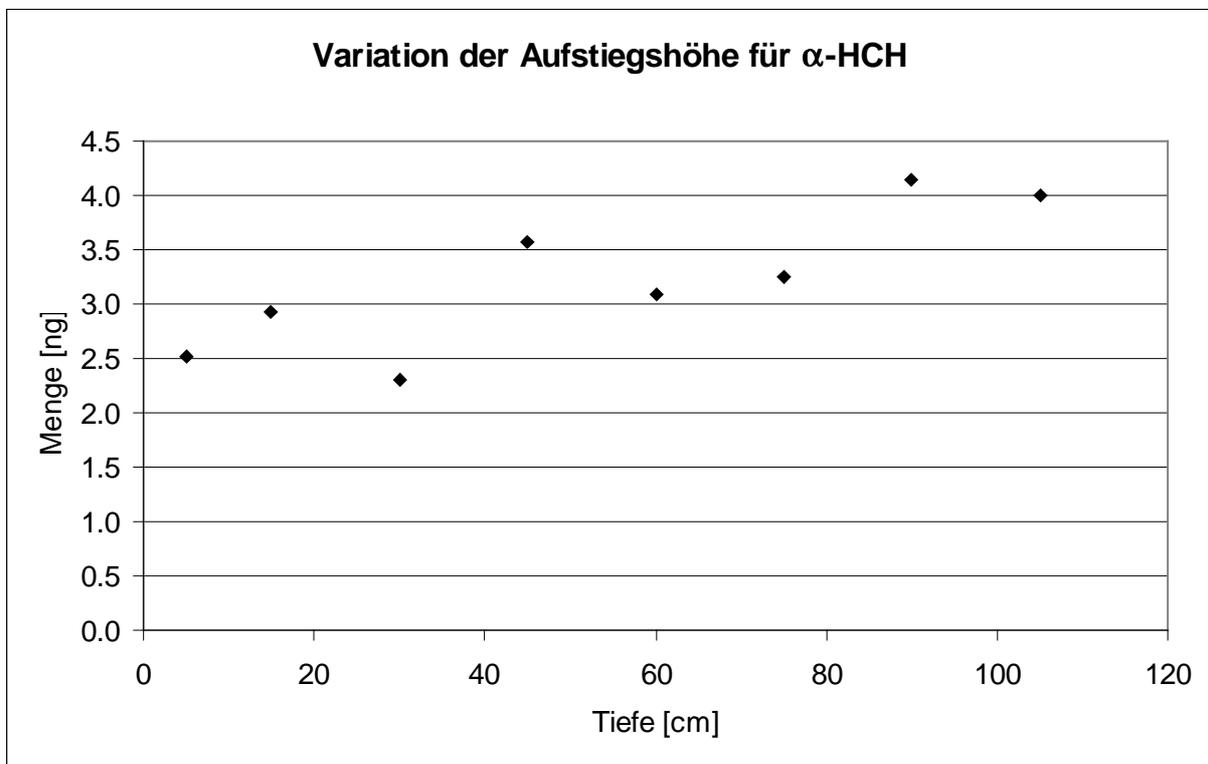


Abb. 37: Abhängigkeit der α -HCH-Austauschrate von der Aufstiegshöhe der Blasen ohne Wind bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 3

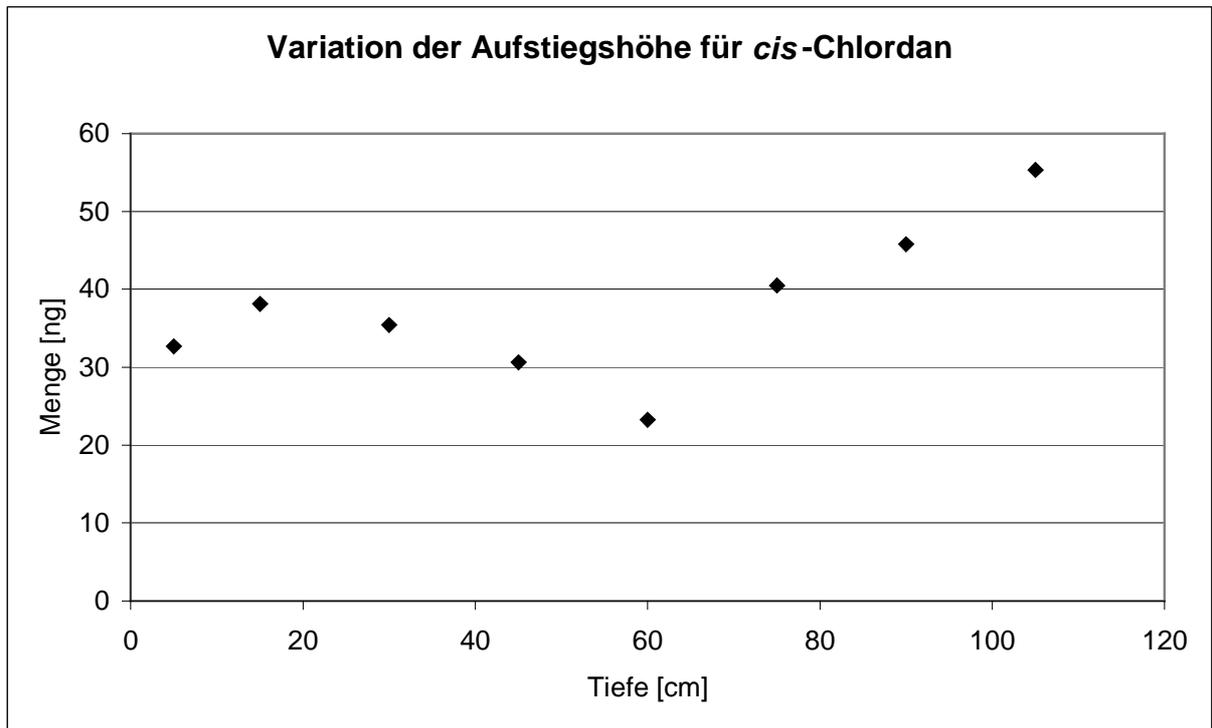


Abb. 38: Abhängigkeit der *cis*-Chlordan-Austauschrate von der Aufstiegshöhe der Blasen ohne Wind bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 3

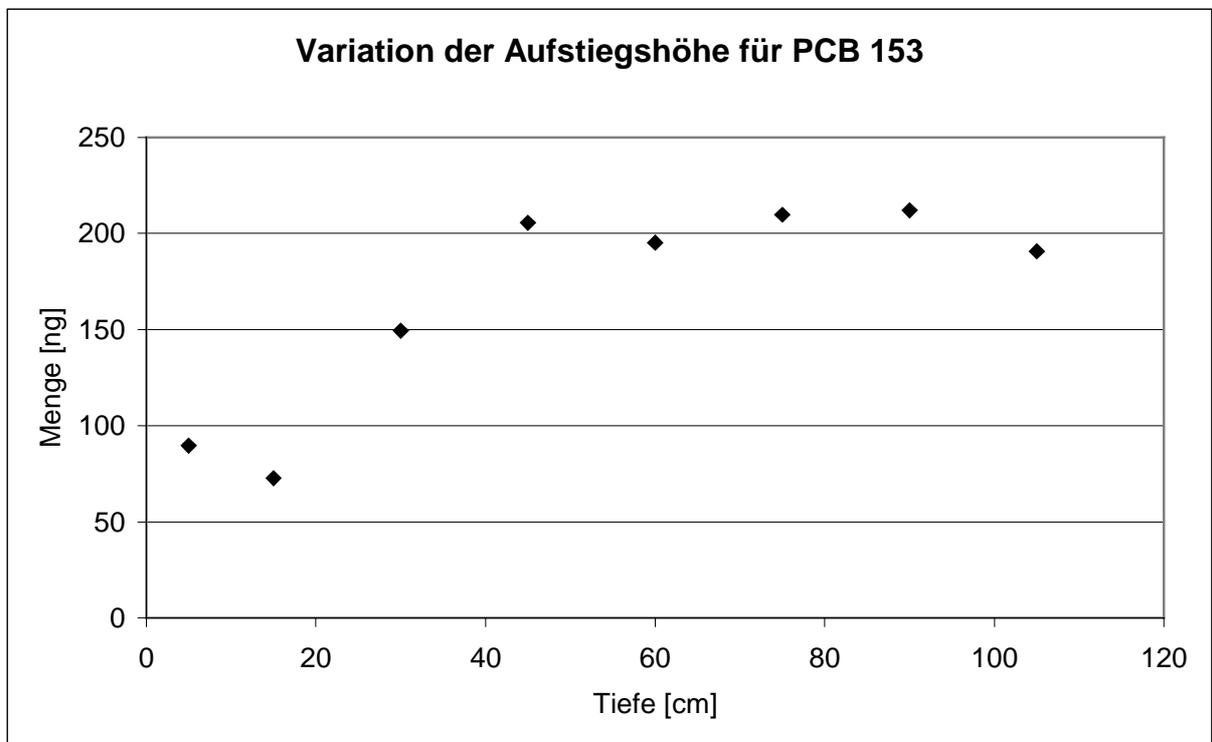


Abb. 39: Abhängigkeit der PCB 153-Austauschrate von der Aufstiegshöhe der Blasen ohne Wind bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 3

3.14. Variation der Blasengröße

Die Größe einer Blase ist aus mehreren Gründen ein wichtiger Parameter, wenn es darum geht, welchen Beitrag die Blase zu den untersuchten Austauschprozessen liefert. Zum einen ändert sich mit der Blasengröße auch die Anzahl an Analytmolekülen, die an die Blasenoberfläche adsorbieren können und dann mit der Blase zur Wasseroberfläche getragen werden. Zum anderen sind auch die Anzahl und die Größe der produzierten Jet Drops und die Höhe, in die sie geschleudert werden, von der Blasengröße abhängig, wie in Abb. 12, Abb. 13 und Abb. 14 gezeigt wird^[95,96].

Um den Einfluss der Blasengröße auf den Transport der untersuchten Analyten zu quantifizieren, wurden Blasen verschiedener Größen erzeugt und bei ansonsten konstanten Parametern Messreihen für alle Analyten aufgenommen. Dafür wurden die in Abb. 19 abgebildeten Düsenköpfe mit jeweils unterschiedlichen Lochgrößen verwendet. Es wurde versucht, Blasen zu erzeugen, deren Größe möglichst nah an den tatsächlich im Ozean von Wellen erzeugten Blasen lag (s. Abb. 6 und Abb. 8)^[90,94]. Den limitierenden Faktor stellten hier jedoch die Bohrer dar, die zur Erzeugung der Löcher in den Düsenköpfen zur Verfügung standen. Die kleinsten Löcher, die gebohrt werden konnten, haben einen Durchmesser von 0,3 mm. Diese wurden standardmäßig für alle anderen Messungen verwendet.

In vorangegangenen Arbeiten war unter anderem der Versuch unternommen worden, die Durchmesser der erzeugten Blasen anhand der Lochgröße und weiterer Parameter zu berechnen^[131]. Die dabei erhaltenen Werte wichen jedoch erheblich von den tatsächlich gemessenen ab. Deswegen wurden die Blasengrößen auch hier durch eine Messung ermittelt. Dazu wurde eine bestimmte abgezählte Anzahl der jeweiligen Blasen in eine über Kopf gehaltene, vollständig mit Wasser gefüllte Bürette geleitet. Aus der Anzahl der Blasen und des Volumens des aus der Bürette verdrängten Wassers ließ sich das Volumen einer einzelnen Blase berechnen. Die verwendeten Blasengrößen sind in Tab. 12 aufgelistet. In dem Versuch, kleinere Blasen zu erzeugen, als dies mit den vorhandenen Düsenköpfen möglich war, wurde außerdem eine Fritte mit einer großen Anzahl an Löchern mit Durchmessern im Bereich von wenigen Mikrometern verwendet. Auch hier entstanden jedoch nicht viel kleinere Blasen, die sich außerdem direkt beim Austritt aus der Fritte zu größeren Blasen zusammen schlossen, so dass die Verwendung der Fritte keinen Vorteil brachte. Die verwendeten Blasengrößen liegen am oberen Ende des Spektrums der bei einem Brechereignis im Ozean erzeugten Wellen. Sie sind also

größer als die durchschnittliche Luftblase im Ozean, allerdings nicht um so viel, dass ein sinnvoller Vergleich nicht mehr möglich wäre. Bei ansonsten konstanten Bedingungen wurden die in Tab. 13 und Tab. 14 aufgelisteten und in Abb. 40 und Abb. 41 graphisch dargestellten Werte aufgenommen. Da während der Messungen der fest eingestellte Gasfluss nicht geändert wurde, sind die tatsächlich gemessenen Werte die in Tab. 13 aufgelisteten. Aufgrund der unterschiedlichen Volumina der Blasen ergeben sich jedoch bei gleichem Gasfluss unterschiedliche Blasenanzahlen pro Zeit. Deswegen wurde durch eine einfache Umrechnung eine weitere Darstellungsform der Werte erstellt, in der die in das Filterpapier transportierte Analytmenge für alle Blasengrößen auf die Blasenanzahl bei Verwendung der kleinsten Blasen (Standardbedingungen) bezogen ist. Die so erhaltenen Werte zeigt Tab. 14.

Tab. 12: Volumina der erzeugten Blasen

Lochdurchmesser [mm]	Blasenvolumen [mm ³]
0.3	24.1
0.4	39.0
0.5	49.7
0.6	51.3

Tab. 13: Abhängigkeit der Austauschraten von der Blasengröße (gleicher Gasfluss) bei ansonsten Standardmessbedingungen (Abschnitt 8.7), n = 3

Blasenvolumen [mm ³]	m(α -HCH) [ng]	m(<i>cis</i> -Chlordan) [ng]	m(PCB 153) [ng]	m(Ibuprofen) [ng]
24.1	3.9 \pm 0.6	41 \pm 4	63 \pm 7	33 \pm 1
39.0	4.1 \pm 0.4	56 \pm 7	66 \pm 6	19 \pm 2
49.7	4.3 \pm 1.1	56 \pm 3	53 \pm 4	10 \pm 2
51.3	3.5 \pm 0.5	56 \pm 9	51 \pm 7	10 \pm 1

Tab. 14: Abhängigkeit der Austauschraten von der Blasengröße (gleiche Blasenanzahl) bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 3

Blasenvolumen [mm ³]	m(α -HCH) [ng]	m(<i>cis</i> -Chlordan) [ng]	m(PCB 153) [ng]	m(Ibuprofen) [ng]
24.1	3.9 \pm 0.6	41 \pm 4	63 \pm 7	33 \pm 1
39.0	6.6 \pm 0.6	91 \pm 10	107 \pm 11	30 \pm 4
49.7	8.9 \pm 2.2	115 \pm 6	110 \pm 8	20 \pm 4
51.3	7.5 \pm 1.0	119 \pm 18	109 \pm 14	21 \pm 3

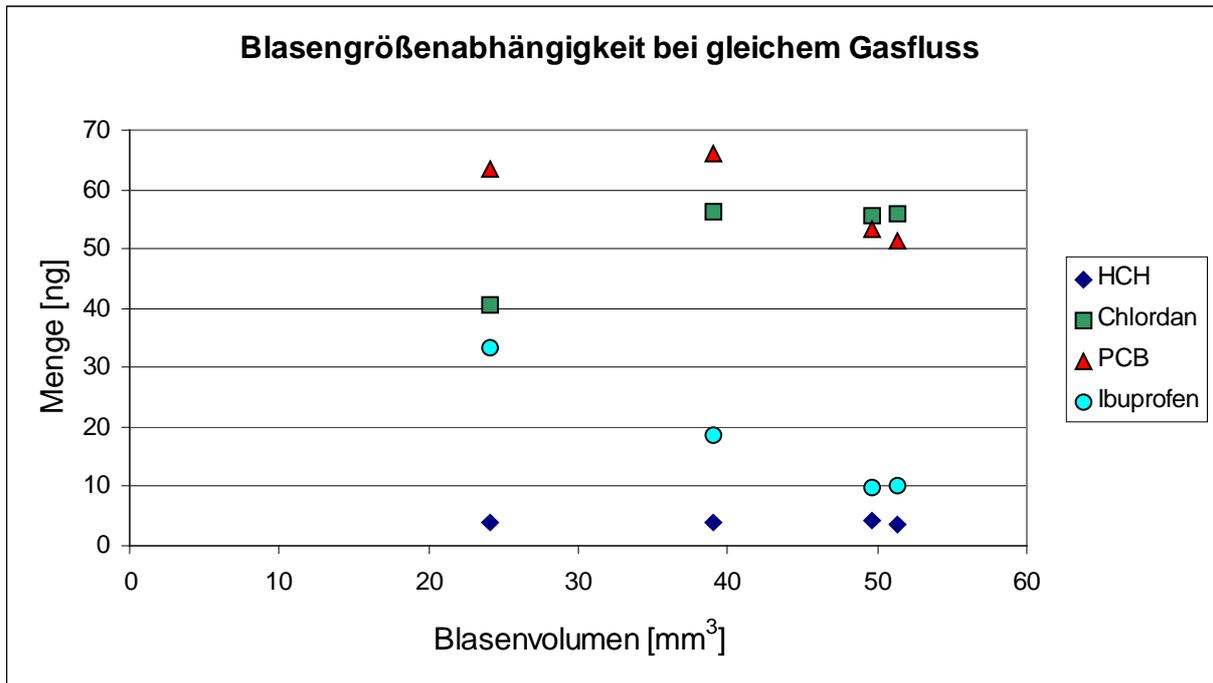


Abb. 40: Abhängigkeit der Austauschraten von der Blasengröße (gleicher Gasfluss) bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 3

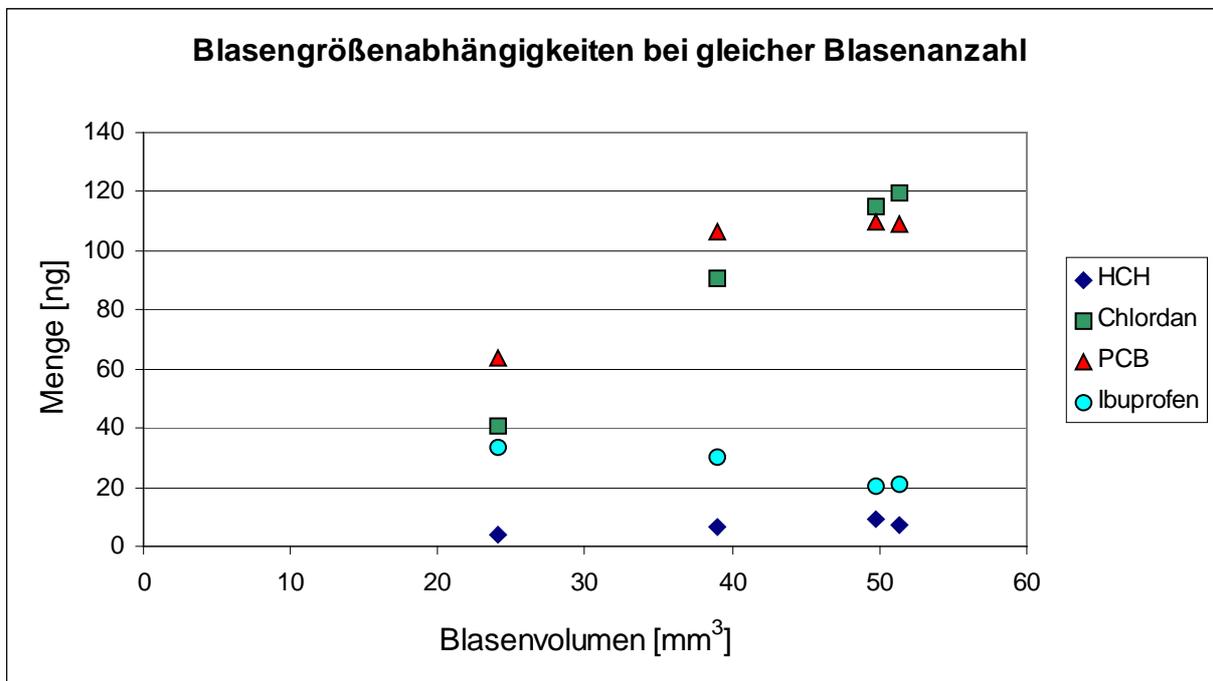


Abb. 41: Abhängigkeit der Austauschraten von der Blasengröße (gleiche Blasenanzahl) bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 3

Welchen Analyttransport vom Wasserkörper in das Aerosol eine große Blase im Vergleich zu einer kleineren Blase bewirkt, kann für die jeweiligen Analyten aus Abb. 41 abgelesen werden. Hier ist zunächst auffällig, dass sich bei zwei der Analyten ein deutlicher Anstieg mit der Blasengröße ergibt, während dies für die anderen beiden Analyten nicht der Fall ist. Bei Ibuprofen, dem polarsten der Analyten, ist sogar ein leichter Abfall zu verzeichnen. Bei α -HCH ist der Anstieg nur relativ gering. Nur der Transport der beiden unpolarsten Analyten, *cis*-Chlordan und PCB 153 erfährt mit der Blasengröße einen signifikanten Anstieg. Letzteres könnte man zunächst von allen Analyten erwarten, nicht nur weil eine größere Blase auch größere Jet Drops erzeugt (s. Abb. 13)^[95], sondern auch weil sie mehr Platz an ihrer Oberfläche bietet, an den Analytmoleküle adsorbieren können. Dass hiervon aber nur die unpolareren Analyten profitieren, legt einen entsprechenden Effekt, wie schon im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, nahe. Aufgrund einer Konkurrenz um die Adsorptionsplätze auf der Blasenoberfläche nimmt der Transport der polareren Analyten aus dem Wasserkörper zur Wasseroberfläche bei Verwendung von größeren Blasen nicht oder nur in geringerem Ausmaß zu. Für eine Abnahme dieses Transportes gibt es zwar keine Begründung, allerdings kann sich die abnehmende Tendenz bei Ibuprofen auch aus dem zweiten Teil des Transportes, dem Transport von der Wasseroberfläche in das Aerosol über die Jet Drops, begründen. Denn obwohl die Jet-Drop-Größe mit der Blasengröße zunimmt, nimmt dabei gleichzeitig ihre Anzahl ab (s. Abb. 14)^[96].

Insgesamt lässt sich also sagen, dass die Verwendung größerer Blasen zu einem besseren Transport der unpolaren Analyten zur Wasseroberfläche führt, aber gleichzeitig zu einem geringeren Transport aller Analyten von der Wasseroberfläche in das Aerosol. Während sich im Fall von α -HCH diese beiden Effekte ungefähr gegenseitig aufheben und bei Ibuprofen nur letzterer eine Rolle spielt, überwiegt bei *cis*-Chlordan und PCB 153 ersterer deutlich.

3.15. Einsatz von Oberflächenfilmen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei verschiedene Oberflächenfilme verwendet. Z-9-Octadecen-1-ol (Oleylalkohol, OLA) wurde in einer Ethanol-Lösung verwendet, PME wurde sowohl in einer Ethanol- als auch in einer *n*-Hexan-Lösung verwendet. Wie in Abschnitt 2.7 beschrieben, wurde dadurch mit einer Änderung der Wellenverhältnisse und der Austauschraten gerechnet^[121,122]. Die Oberflächenfilme wurden jeweils in einem für eine Monolayer 50-100 %igem Überschuss tropfenweise auf der gesamten Wasseroberfläche aufgetragen. Nach jeder

einzelnen Messung, also jeweils im Abstand von ca. 35 Minuten, wurden außerdem einige weitere Tropfen des entsprechenden Films nachgelegt.

Eine Wellendämpfung ließ sich sofort bei allen drei Filmen beobachten. Auch bei der standardmäßig verwendeten maximalen Windstärke war nach Auftragen eines Oberflächenfilms kaum eine Wellenbewegung zu beobachten. Außerdem änderte sich das Verhalten der Blasen. Bei einer gereinigten Wasseroberfläche ohne Film waren die Blasen bisher sofort nach Erreichen der Wasseroberfläche zerplatzt. Bei Anwesenheit eines OLA(EtOH)- oder eines PME(Hex)-Filmes verzögerte sich das Zerplatzen der Blasen jedoch um 1-5 Sekunden. Bei einem PME(EtOH)-Film trat dieser Effekt hingegen nur in einem sehr viel geringerem Ausmaß auf. Die Verzögerung des Zerplatzens der Blasen hatte bei eingeschaltetem Wind die Folge, dass sich ein Teil der Blasen vor dem Zerplatzen so weit mit der Strömung fortbewegte, dass sie sich beim Zerplatzen dann nicht mehr unter dem Kollektor befanden und somit die Jet Drops nicht mehr aufgefangen werden konnten. Da dies die Werte verfälschen würde, wurden alle Messungen mit Oberflächenfilmen ohne Wind durchgeführt. Wie schon bei den Werten in Abschnitt 3.12, hatte dies für Ibuprofen die Folge, dass keine Werte aufgenommen werden konnten, da die Bestimmungsgrenze unterschritten wurde. Die erhaltenen Werte der anderen drei Analyten sind in Tab. 15 absolut und in Tab. 16 relativ zu den Werten ohne Oberflächenfilm aufgelistet. In Abb. 42, Abb. 42 und Abb. 43 sind die durch die Oberflächenfilme verursachten Änderungen der Austauschraten graphisch dargestellt.

Tab. 15: Austauschraten unter Verwendung verschiedener Oberflächenfilme bei ansonsten Standardmessbedingungen (Abschnitt 8.7), n = 3

	m(α -HCH) [ng]	m(<i>cis</i> -Chlordan) [ng]	m(PCB 153) [ng]
ohne Film	2.9 \pm 0.3	43 \pm 4	83 \pm 10
OLA (EtOH)	3.3 \pm 0.5	59 \pm 8	77 \pm 12
PME (EtOH)	4.4 \pm 0.4	38 \pm 7	73 \pm 7
PME (Hex)	2.9 \pm 0.4	34 \pm 5	71 \pm 14

Tab. 16: Änderung der Austauschraten unter Verwendung verschiedener Oberflächenfilme bei ansonsten Standardmessbedingungen in Prozent, n = 3

	α -HCH	<i>cis</i> -Chlordan	PCB 153
ohne Film	100%	100%	100%
OLA (EtOH)	112 \pm 19 %	138 \pm 18 %	92 \pm 15 %
PME (EtOH)	150 \pm 16 %	90 \pm 15 %	87 \pm 9 %
PME (Hex)	100 \pm 14 %	80 \pm 11 %	85 \pm 17 %

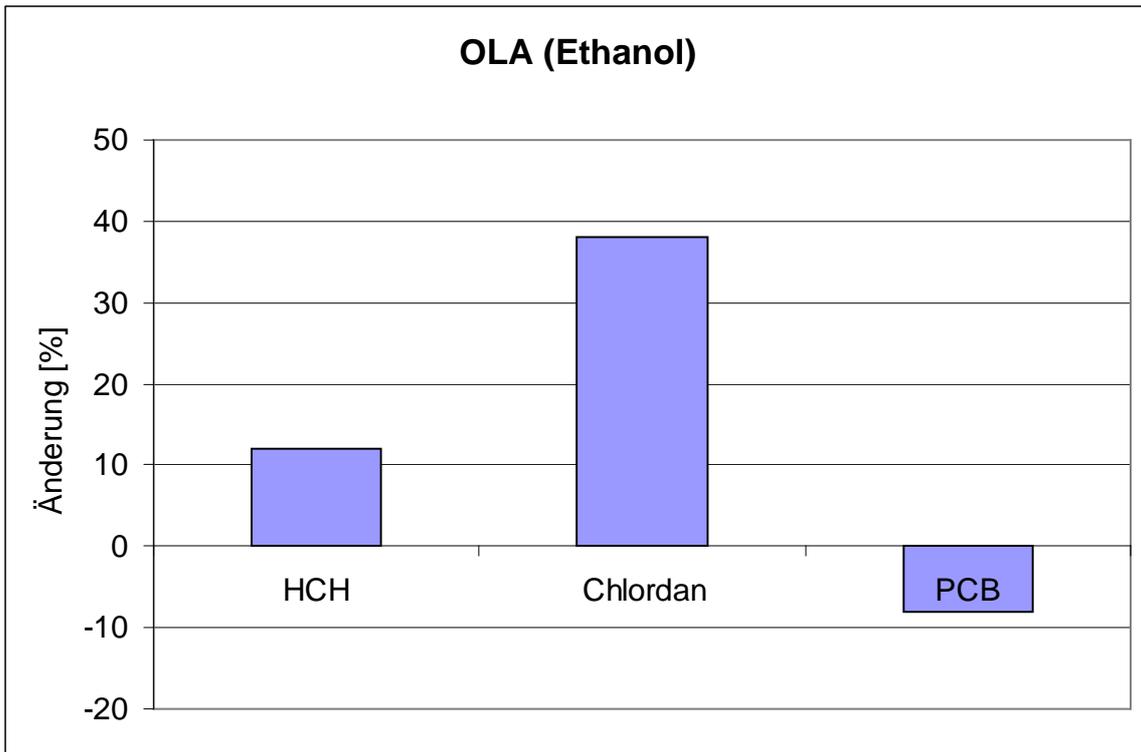


Abb. 42: Änderung der Austauschraten unter Verwendung eines OLA(EtOH)-Films bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 3

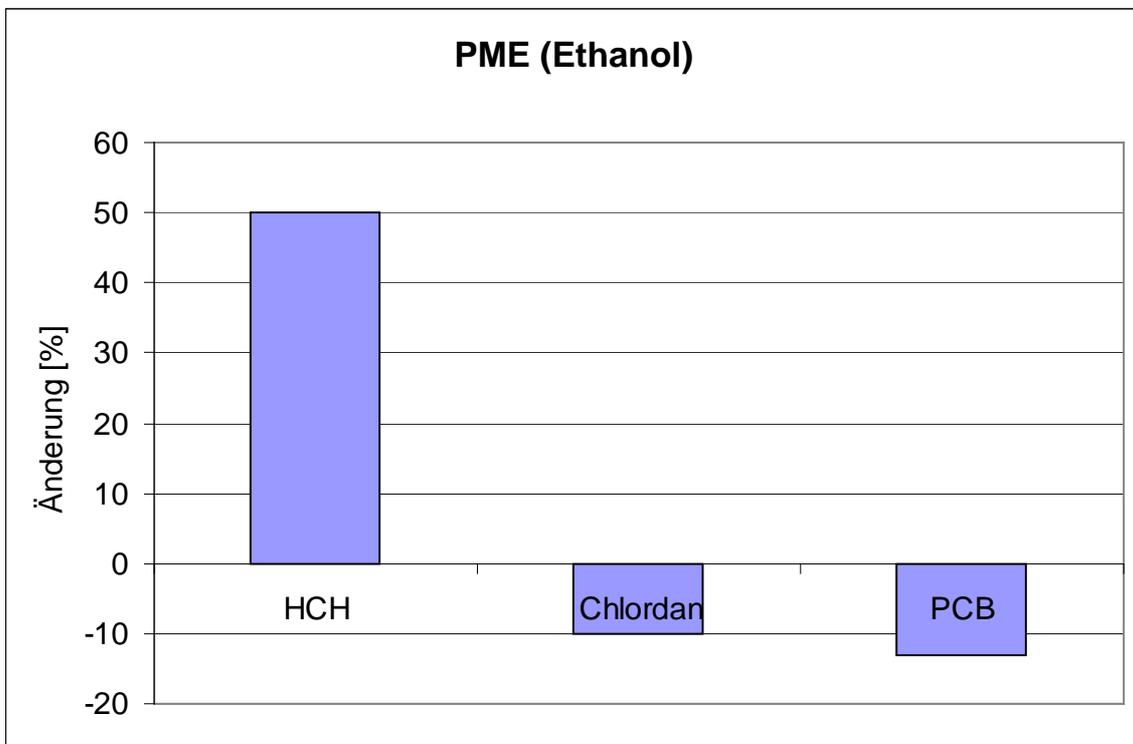


Abb. 43: Änderung der Austauschraten unter Verwendung eines PME(EtOH)-Films bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 3

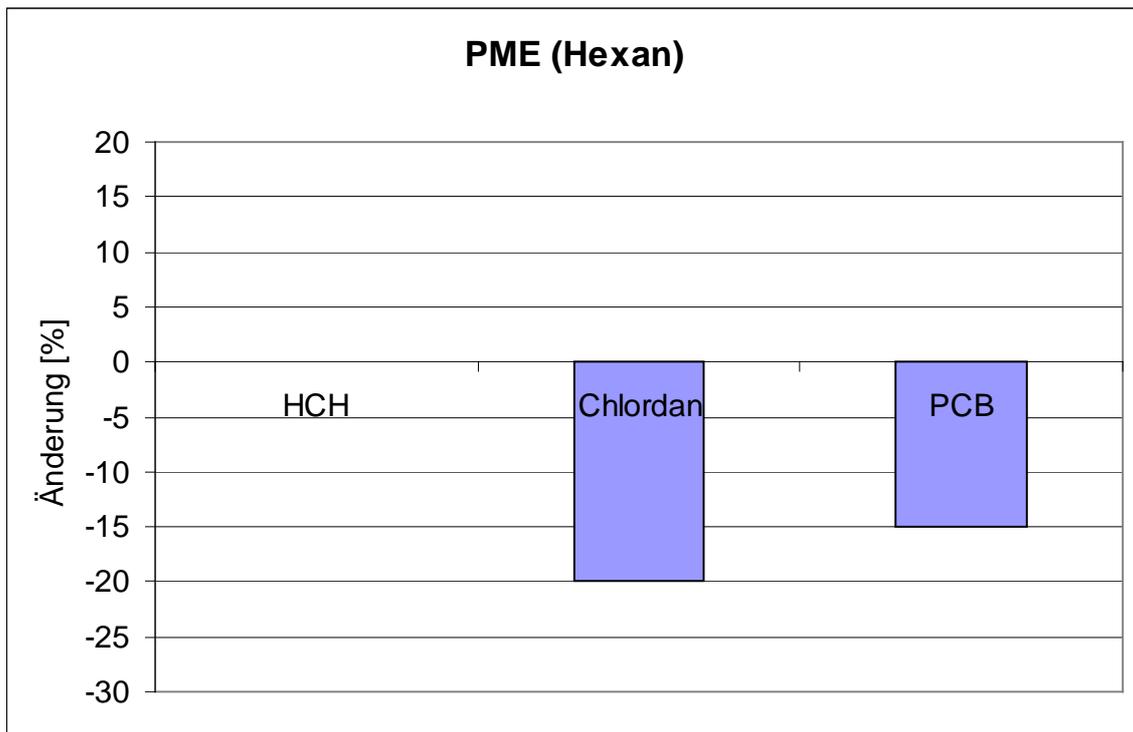


Abb. 44: Änderung der Austauschraten unter Verwendung eines PME(Hex)-Films bei ansonsten Standardmessbedingungen, n = 3

Bei den Messungen mit Oberflächenfilmen treten grundsätzlich Effekte mit gegensätzlicher Wirkung auf. Einerseits können Oberflächenfilme eine Anreicherung von Analyten in der Oberflächenschicht begünstigen^[132,134]. Wenn dadurch erreicht wird, dass sich ein größerer Anteil der Analyten in dieser Schicht ansammelt, wird deren Transport in das Aerosol erhöht^[127,134]. Dazu kommt noch, dass durch das Spreiten der Filme einer Abreicherung der Analyten an der Stelle, wo die Blasen zerplatzen, entgegengewirkt wird, indem neues Material aus umliegenden Oberflächenregionen nachgeliefert wird. Besonders weil alle Messungen mit Oberflächenfilmen ohne Wind – und damit auch ohne Strömung – durchgeführt wurden, könnte sich dieser Effekt bemerkbar machen.

Im Gegensatz zu diesen Effekten, die den Austausch der Analyten begünstigen, tritt auch ein Effekt auf, der den Austausch reduziert. Er begründet sich darin, dass ein Oberflächenfilm, eine zusätzliche Barriere an der Wasser-Luft-Grenzschicht darstellt, die von den Analyten überwunden werden muss, wenn sie vom Wasserkörper in das Aerosol gelangen wollen^[147,148]. Das Ausmaß dieses Effektes ist dabei eng mit der Struktur des jeweiligen Oberflächenfilms verbunden. Von den verwendeten Oberflächenfilmen weist, wie in Abschnitt 2.7.2 beschrieben,

PME(Hex) eine Morphologie auf, die einer besonders rigiden Struktur entspricht^[124]. Entsprechend zeigt Abb. 44, dass die Werte aller Analyten bei Verwendung dieses Filmes am niedrigsten sind. Für *cis*-Chlordan und PCB 153 ergeben sich deutlich niedrigere Austauschraten als bei entsprechenden Messungen ohne Oberflächenfilm, bei α -HCH ist, anders als bei den Messungen mit den anderen beiden Oberflächenfilmen, kein Zuwachs zu verzeichnen. Demnach überwiegt bei Verwendung eines PME(Hex)-Filmes aufgrund der rigiden Struktur der hindernde Effekt.

Bei den anderen beiden Oberflächenfilmen muss zwischen den Analyten unterschieden werden. So weisen beispielsweise die Austauschraten von PCB 153 in allen Fällen eine Abnahme gegenüber den entsprechenden Messungen ohne Oberflächenfilm auf. Demnach haben hier die Effekte des Spreitens und der Analytanreicherung in der Oberflächenschicht den geringsten Einfluss und es überwiegt wieder der hindernde Effekt der Filme. Die Austauschrate von α -HCH erfährt jedoch sowohl mit einem OLA(EtOH)-Film wie auch mit einem PME(EtOH)-Film einen Zuwachs, woraus geschlossen werden kann, dass die Gewichtung der beschriebenen Effekte hier genau anders herum ist. *cis*-Chlordan zeigt mit einem OLA(EtOH)-Film die größte Zunahme und auch die Abnahme bei PCB 153 ist hier am geringsten. Dies deckt sich mit der Tatsache, dass OLA die besten Spreit-Eigenschaften der drei verwendeten Filme aufweist^[122]. Einer Analytabreicherung an der Stelle der Messungen wird bei Verwendung dieses Films somit am besten entgegen gewirkt, was im Vergleich zu den Messungen mit den anderen Filmen insgesamt zu etwas höheren Werten führt.

4. Fahrt mit dem Forschungsschiff Alkor

Nach Abschluss der in Abschnitt 3 beschriebenen Messungen im Labor sollte nun eine Brücke geschlagen werden zu den tatsächlichen Gegebenheiten auf dem Meer. Entsprechende Messungen sollten anstatt in einem Modell-Wellenkanal nun an der Meeresoberfläche durchgeführt werden. Gelegenheit dafür bot die zehntägige Forschungsreise AL 336 mit dem Forschungsschiff (FS) Alkor in der Ostsee. Start- und Endpunkt war Warnemünde. Befahren wurden vor allem das Arkona-Becken im Bereich der Forschungsplattform FINO II, auf der von an der Reise beteiligten Forschern diverse Arbeiten durchgeführt wurden, und die Gotland-See. Zweck der Reise waren zum einen Transport von Material und Personen zu FINO II und Unterstützung der dort durchgeführten Arbeiten. Zum anderen wurden außer den in dieser Arbeit beschriebenen Messungen auch großflächige Bestimmungen des Sauerstoff- und des Kohlendioxidgehalts des Ostseewassers, Thermographiemessungen, Strömungsmessungen mit einem Drifter-Experiment und Aufnahmen von absinkenden Partikeln durchgeführt.



Abb. 45: FS Alkor

4.1. *Beprobung von Luft und Luftstaub*

4.1.1. Der High Volume Sampler (HVS)

Zur Beprobung von Luft und Luftstaub wurde ein von früheren im Arbeitskreis durchgeführten Arbeiten^[34] noch vorhandener HVS verwendet. Bei voller Leistung war er unter den gegebenen Bedingungen in der Lage, ca. 40 m³ Luft in der Stunde anzusaugen, wobei Messdauer, Luftvolumen und Temperatur aufgenommen wurden. Die Luft wurde durch einen Schlauch angesaugt, an dessen Ende sich ein Kollektor befand (s. Abb. 47). Beim Durchqueren des Kollektors musste die beprobte Luft zunächst ein Glasfaser-Filterpapier mit 90 mm Durchmesser passieren, in dem der Luftstaub hängen blieb. Danach musste die Luft einen in einer Glaskartusche fixierten ca. 6 cm dicken Polyurethanschaumfilter passieren, an dessen großer innerer Oberfläche in Luft gelöste Substanzen adsorbieren.



Abb. 46: HVS (gegen Gischt abgedeckt) auf dem Vordeck der FS Alkor



Abb. 47: Kollektor mit Filterpapier nach der Durchführung einer Messung

Der HVS wurde auf dem Vorderdeck platziert und der Kollektor in ca. 2 m Höhe angebracht (s. Abb. 46). So wurde sichergestellt, dass weder Abgase noch sonstige Luft aus dem Schiff die Messungen verfälschen konnten.

4.1.2. Probenahme

Der HVS wurde von kurz nach dem Auslaufen aus dem Hafen bis kurz vor der Rückkehr die ganze Fahrt über praktisch durchgehend betrieben. Nur zum Wechseln der Probenträger und Reinigen des Kollektors wurde das Gerät jeweils kurz ausgeschaltet. Dies geschah in variierenden Abständen von 11-26 h, so dass sich beprobte Luftvolumina zwischen 400 und 1000 m³ ergaben. Eine Übersicht über die Zeitpunkte, Orte und Volumina der genommenen Proben geben Tab. 17 und Abb. 48. Die während der Rückfahrt aus der Gotland-See genommenen

Proben sind nicht mit aufgeführt. Sie konnten leider nicht verwendet werden, da aufgrund eines Sturmes das komplette Vorderdeck von Wellen überspült wurde und die Anlage durchnässt wurde.

Tab. 17: Übersicht über die mit dem HVS genommenen Proben

Nummer	Start	Ende	Dauer [h]	Volumen [m ³]	Durchsatz [m ³ /h]
1	26.4. 20:24	27.4. 7:24	11.00	437.4	39.8
2	27.4. 8:47	28.4. 7:26	22.65	875.0	38.6
3	28.4. 7:51	28.4. 20:55	13.07	525.1	40.2
4	28.4. 21:55	29.4. 12:35	14.67	581.2	39.6
5	29.4. 12:48	30.4. 10:19	21.52	809.2	37.6
6	30.4. 10:52	1.5. 12:34	25.70	555.2	21.6
7	1.5. 12:54	2.5. 12:33	23.35	917.9	39.3
8	2.5. 13:12	3.5. 8:15	19.05	762.8	40.0
9	3.5. 8:35	3.5. 22:03	13.47	562.1	41.7
10	3.5. 22:21	4.5. 16:32	18.18	732.7	40.3

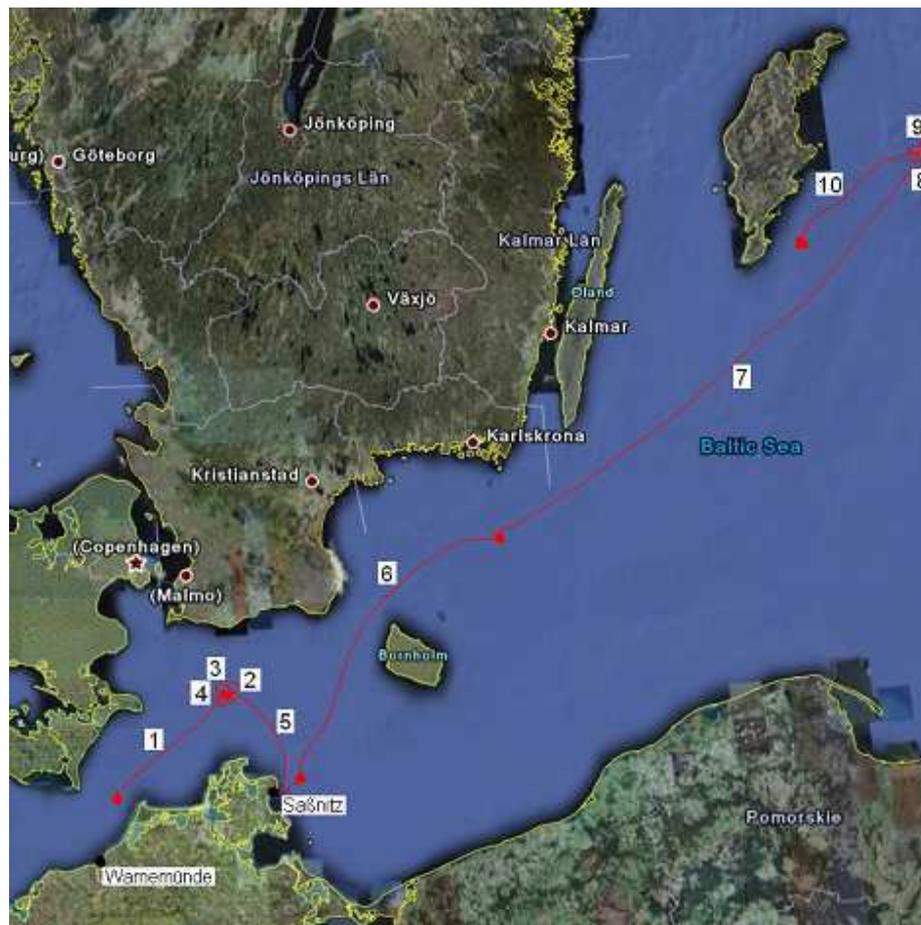


Abb. 48: Orte der mit dem HVS genommenen Proben

4.1.3. Probenaufarbeitung

Die Polyurethanschäume wurden vor der Reise im Labor gereinigt, indem sie in einer Soxhlet-Apparatur jeweils 8 h mit Methanol, Aceton und *n*-Hexan extrahiert wurden. Sie wurden einzeln in Alufolie und verschließbare luftdichte Plastiktüten verpackt und bis zum Gebrauch bei -20 °C gelagert. Nach Entnahme aus dem Kollektor wurden sie erneut entsprechend verpackt und zusammen mit den zugehörigen Filterpapieren erneut bis zur Aufarbeitung bei -20 °C gelagert.

Die Filterpapiere wurden, wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, extrahiert und die Extrakte mit GC-ECD gemessen. Die Polyurethanschäume wurden am Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie von Carolin Mai in einer Soxhlet-Apparatur jeweils 3 h mit 350 mL eines Aceton/*n*-Hexan-Azeotrops (60:40) und 350 mL eines Aceton/Methanol-Azeotrops (90:10) extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden auf 1,5 mL eingengt, in *n*-Hexan aufgenommen und erneut auf 1,5 mL eingengt. Durch Zentrifugieren wurden Partikel des Polyurethanschaums entfernt. Der Überstand wurde einem Kieselgel-Cleanup unterzogen und anschließend mit GC-MS/MS gemessen.

4.1.4. Ergebnisse

Wie in Abb. 47 zu sehen ist, sammelte sich im Verlauf einer Messung eine deutlich erkennbare Menge an Luftstaub in dem Filterpapier in der Öffnung des Kollektors. An den Stellen des Filterpapiers, die sich direkt über den Löchern in der darunter liegenden stabilisierenden Metallplatte befinden, ist das Papier durch den gesammelten Staub schwarz gefärbt. Bei der Extraktion der Filterpapiere und der Messung der Extrakte stellte sich jedoch heraus, dass keiner der untersuchten Analyten in einer nachweisbaren Menge in dem Staub enthalten war. Dies ist insofern nicht überraschend, als auch in anderen Forschungsarbeiten festgestellt wurde, dass nur ein relativ geringer Teil der untersuchten Analyten partikulär gebunden ist. In der Luft über Peking, von der erwartet werden kann dass sie stärker belastet ist als die Luft über der Ostsee, wurden für partikulär gebundenem α -HCH Konzentrationen von wenigen pg/m^3 gefunden^[48].

Bei der Messung der Polyurethanschaum-Extrakte im Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie wurden eine Vielzahl an Verbindungen gefunden und quantifiziert. Von den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen befanden sich darunter α -HCH und PCB 153. Die gefundenen Konzentrationen in den zehn untersuchten Proben sind in Tab. 18 aufgelistet.

Da α -HCH eine der am weitesten verbreiteten Umweltkontaminanten ist, ist es nicht verwunderlich, dass es auch in Luftproben aus dem Ostsee-Bereich gefunden wird. Im Vergleich zu anderen Messungen^[44-46], in denen Konzentrationen im Bereich von 50-800 pg/m³ gefunden wurden, fallen die Werte hier noch relativ niedrig aus. Auch PCB 153 ist in der Umwelt weit verbreitet und tendiert aufgrund seiner unpolaren Struktur eher zur Anreicherung in der Luft als im Wasser oder der partikulären Phase.

Bei den Messwerten beider Analyten ist vom ersten bis zu den späteren Werten eine deutlich abnehmende Tendenz festzustellen. Aus Abb. 48 wird deutlich, dass hier ein Zusammenhang mit den Orten der Probenahme besteht. Offensichtlich ist die Luft im Arkona-Becken vergleichsweise stark mit den untersuchten Analyten belastet (Stationen 1-5). In Richtung der Gotland-See nimmt diese Belastung jedoch ab (Stationen 7-10), besonders deutlich bei PCB 153. Die Probe Nr. 1, die in größter Nähe zum Starthafen genommen wurde, weist hingegen die höchsten Werte auf, wiederum mit einem besonders deutlichen Anstieg bei PCB 153.

Tab. 18: Analytkonzentrationen in den Luftproben (Einzelmessungen)

Nummer	c(α -HCH) [pg/m ³]	c(PCB 153) pg/m ³
1	6.8	7.4
2	6.0	3.7
3	6.2	3.3
4	9.2	2.3
5	6.4	1.3
6	3.8	1.1
7	4.1	0.9
8	4.3	0.9
9	3.9	1.0
10	4.1	0.8

Tab. 19: Übersicht über die Wind- und Temperaturverhältnisse während der Messungen

Nummer	Windrichtung [°]	Windgeschw. [m/s]	Lufttemp. [°C]	Wassertemp [°C]
1	156	8.3	10.9	6.8
2	129	6.6	10.4	7.4
3	105	8.6	10.4	7.6
4	107	4.2	12.0	8.9
5	71	10.3	9.2	7.8
6	59	10.3	7.2	7.1
7	111	3.6	7.0	6.2
8	222	6.7	7.5	6.2
9	200	7.0	7.7	6.4
10	220	7.2	7.4	6.4

Außer den Orten der Probenahme sind auch die zugehörigen Wetterbedingungen interessant. Aus den standardmäßig auf dem Schiff gemessenen Daten wurde in Tab. 19 eine Übersicht über die Wetterbedingungen bei den zehn Messungen erstellt. In anderen Forschungsarbeiten wurde bereits gezeigt, dass für lokale Schadstoffmessungen in der Luft die Herkunft der Luftmassen eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielt^[130,149]. Im vorliegenden Fall wird aus den Windrichtungen bei den jeweiligen Messungen deutlich, dass bei den ersten Messungen (Stationen 1-4), die die höchsten Konzentrationen aufweisen, die Luft aus Richtung des europäischen Festlandes (Ostdeutschland und Polen) herangetragen wurde. Bei den Messungen im Bereich der Gotland-See (Stationen 8-10) hingegen hatte die Windrichtung so weit gedreht, dass dies nicht mehr der Fall war. Ein Südwestwind trug hier bei ungefähr gleicher Windgeschwindigkeit wie zuvor Luft aus Richtung der schwedischen Küste heran. Die gefundenen Konzentrationsunterschiede können demnach zumindest teilweise mit der Herkunft der Luftmassen erklärt werden. Dies wird besonders deutlich, wenn man bedenkt, dass durch die Bewegung von Luftmassen der Langstreckentransport von Xenobiotika stattfindet. So wurden beispielsweise in Luftproben, die auf der Insel Signy in der Antarktis genommen wurden, durchschnittlich $2,8 \text{ pg/m}^3$ α -HCH, $0,84 \text{ pg/m}^3$ PCB 153 und $0,21 \text{ pg/m}^3$ *cis*-Chlordan gefunden^[150].

Bei den meteorologischen Daten müssen außer den Windverhältnissen auch die Temperaturen während der jeweiligen Messintervalle beachtet werden. Da Henry-Koeffizient (Gl. 2) und Luft-Wasser-Verteilungskoeffizient (Gl. 3) temperaturabhängig sind, wird durch eine Temperaturänderung das Verteilungsgleichgewicht der Analyten zwischen Wasser und Luft verschoben^[79]. Luft- und Wassertemperatur bei den früheren Messungen (Stationen 1-5) lagen durchgehend einige °C über den entsprechenden Werten der späteren Messungen (Stationen 6-10). Dies hat eine leichte Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten des Wassers zur Folge^[81]. Somit ergibt sich ein zweiter Effekt, der die Abnahme der Luftkonzentrationen bei den späteren Messungen erklärt. Der Einfluss dieses zweiten Effekts muss allerdings als deutlich geringer eingeschätzt werden als der Einfluss der Windrichtungen. Die durch die Temperaturänderung von einigen °C verursachte Verschiebung der Luft-Wasser-Verteilungsgleichgewichtslagen ist relativ gering und die Einstellung des Gleichgewichts ist, wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, langsam. Die Herkunft der Luftmassen und natürlich die Orte der jeweiligen Messungen müssen hier also als die entscheidenden Kriterien angesehen werden. Auch in anderen Forschungsarbeiten wurden

bei einer Temperaturänderung von wenigen °C keine Änderung der Konzentrationen diverser Analyten in der Luft festgestellt^[150].

4.2. Beprobung von Wasser

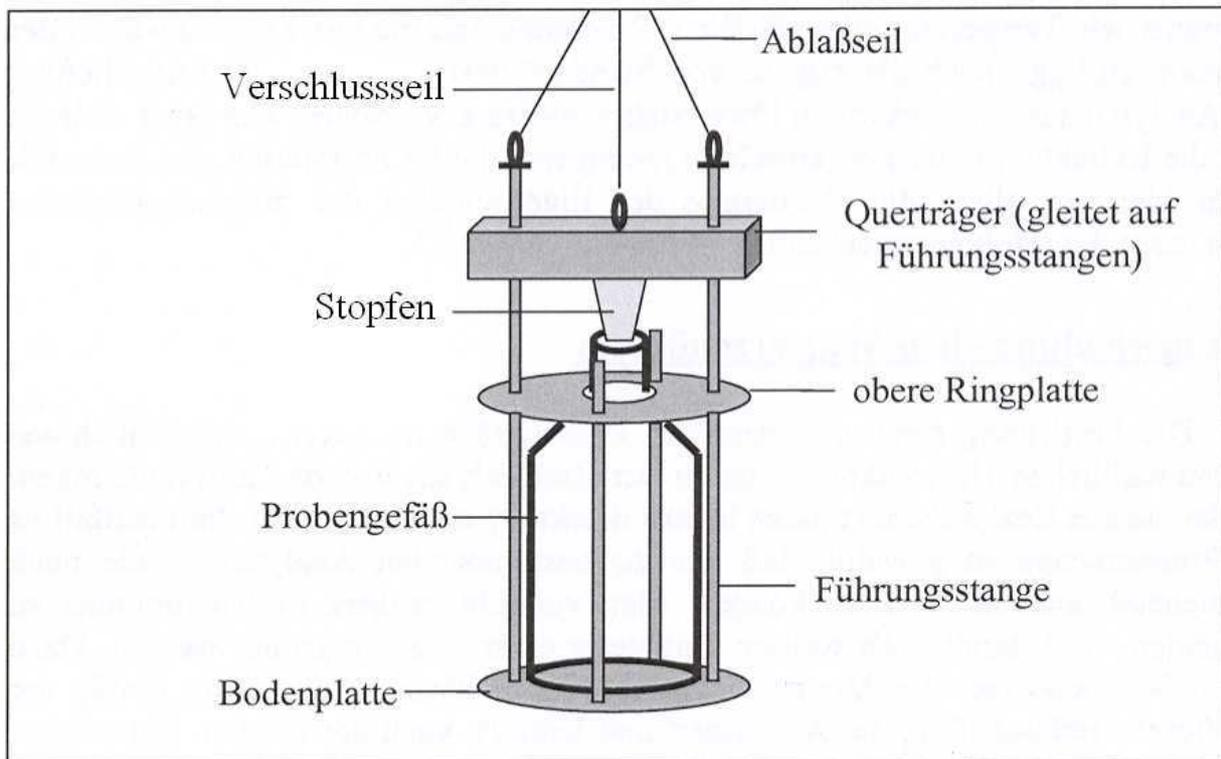


Abb. 49: Schematische Darstellung des verwendeten Wasserschöpfers

Proben aus dem Wasserkörper wurden immer dann genommen, wenn auch Aerosolproben gewonnen wurden, um für die dabei erhaltenen Werte einen Bezug herzustellen. Zur Probenahme wurde der in Abb. 49 beschriebene Probenschöpfer verwendet, der im Rahmen einer früheren im Arbeitskreis durchgeführten Arbeit hergestellt wurde^[76]. Er ermöglichte es, jeweils eine 2,5 L-Flasche in die gewünschte Tiefe von 1-2 m abzulassen, sie dort durch Betätigen des Verschlussseils zu öffnen und gefüllt wieder zu verschließen. An einer Probenahmestelle wurden jeweils drei 2,5 L-Flaschen gefüllt.

Bei der Aufarbeitung wurden jeweils die so erhaltenen ca. 8 L Wasser vereinigt, um eine größere Gesamtmenge an Analyten zu erhalten. Dabei wurde entsprechend der in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen Vorgehensweise extrahiert. Aufgrund des wesentlich größeren Volumens wurde dies schrittweise mit jeweils kleineren Volumina getan und anschließend die Extrakte vereinigt.

α -HCH war der einzige Analyt, der im Ostsee-Wasser nachgewiesen werden konnte. Für die anderen Analyten wurden keine verwertbaren Signale erhalten. Im Arkona-Becken wurde eine α -HCH-Konzentration von 0,28 ng/L gefunden (dreifache Messung von einer 8 L-Probe). Ein Vergleich dieses Wertes mit den jährlich vom BSH bestimmten analogen Werten zeigt eine weitgehende Übereinstimmung. Mit sehr ähnlicher Probenahme- und Aufarbeitungsmethode wurden in der Arkonasee vom BSH 2007 0,21 – 0,24 ng/L und 2008 0,23 – 0,26 ng/L α -HCH gefunden^[151]. In der Gotland-See wurde die α -HCH-Konzentration auf 0,35 ng/L bestimmt. In dieser Region werden vom BSH keine Proben genommen. Der Unterschied der beiden Konzentrationswerte ist plausibel, wenn man berücksichtigt, dass die HCH-Konzentrationen in der Nordsee deutlich geringer sind als in der Ostsee. In den der Nordsee am nächsten gelegenen Bereichen der Ostsee tritt in verschiedenen Ausmaßen eine Verdünnung durch Nordsee-Wasser ein. Dies lässt sich mit einem Vergleich der α -HCH-Konzentrationen mit den Salzgehalten an den jeweiligen Probenahmestellen verdeutlichen. Der Salzgehalt des Nordseewassers ist deutlich höher als der des Ostseewassers und im BSH-Bericht 2008 wurde eine Zunahme der α -HCH-Konzentrationen mit abnehmendem Salzgehalt in den Ostseeproben festgestellt^[151].

4.3. Beprobung von Aerosol

4.3.1. Apparatur

Prinzipiell sollten vom Schiff aus analoge Messungen zu den im Labor vorgenommenen durchgeführt werden. Eine Schwierigkeit stellte dabei die Platzierung des Kollektors dar, der einerseits nicht mit dem Wasserkörper in Berührung kommen durfte, andererseits aber möglichst nah und in möglichst konstantem Abstand über der Wasseroberfläche angebracht sein sollte. Um die Bewegung der Wasseroberfläche auszugleichen, war es nötig, ihn an einem Schwimmkörper zu fixieren. Aufgrund der im Vergleich zu den im Labor durchgeführten Messungen niedrigeren

Analytkonzentrationen wurde eine wesentlich größere Menge Luftblasen erzeugt, um bestimmbare Mengen der Analyten in das Filterpapier zu transportieren. Sie wurden mit einer Pumpe erzeugt, die über einen Schlauch mit dem ebenfalls an dem Schwimmkörper befestigten Gaseinleitungsrohr verbunden war. Zwischen das Rohr und die Pumpe war ein Ventil geschaltet, das es ermöglichte, verschiedene Blasenmengen pro Zeit einzustellen. Zusätzlich wurde an den Kollektor mit Hilfe einer weiteren Pumpe ein Unterdruck angelegt, um ein besseres Auffangen des gebildeten Aerosols zu gewährleisten. Eine Gasuhr zeigte dabei das Gesamtvolumen der angesaugten Luft an. Die Apparatur konnte mit Hilfe eines Seils ins Wasser gelassen werden und von Board aus betrieben und kontrolliert werden.

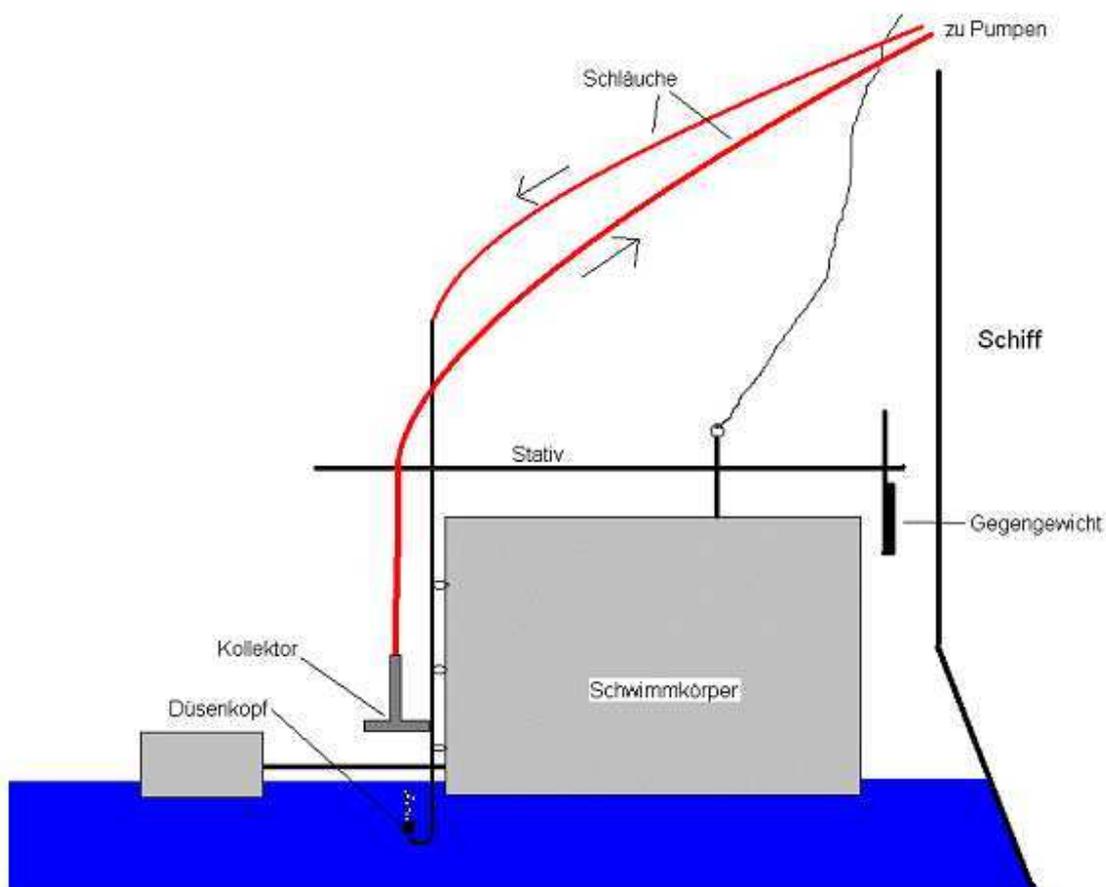


Abb. 50: Schematische Darstellung der Aerosolsamler-Apparatur

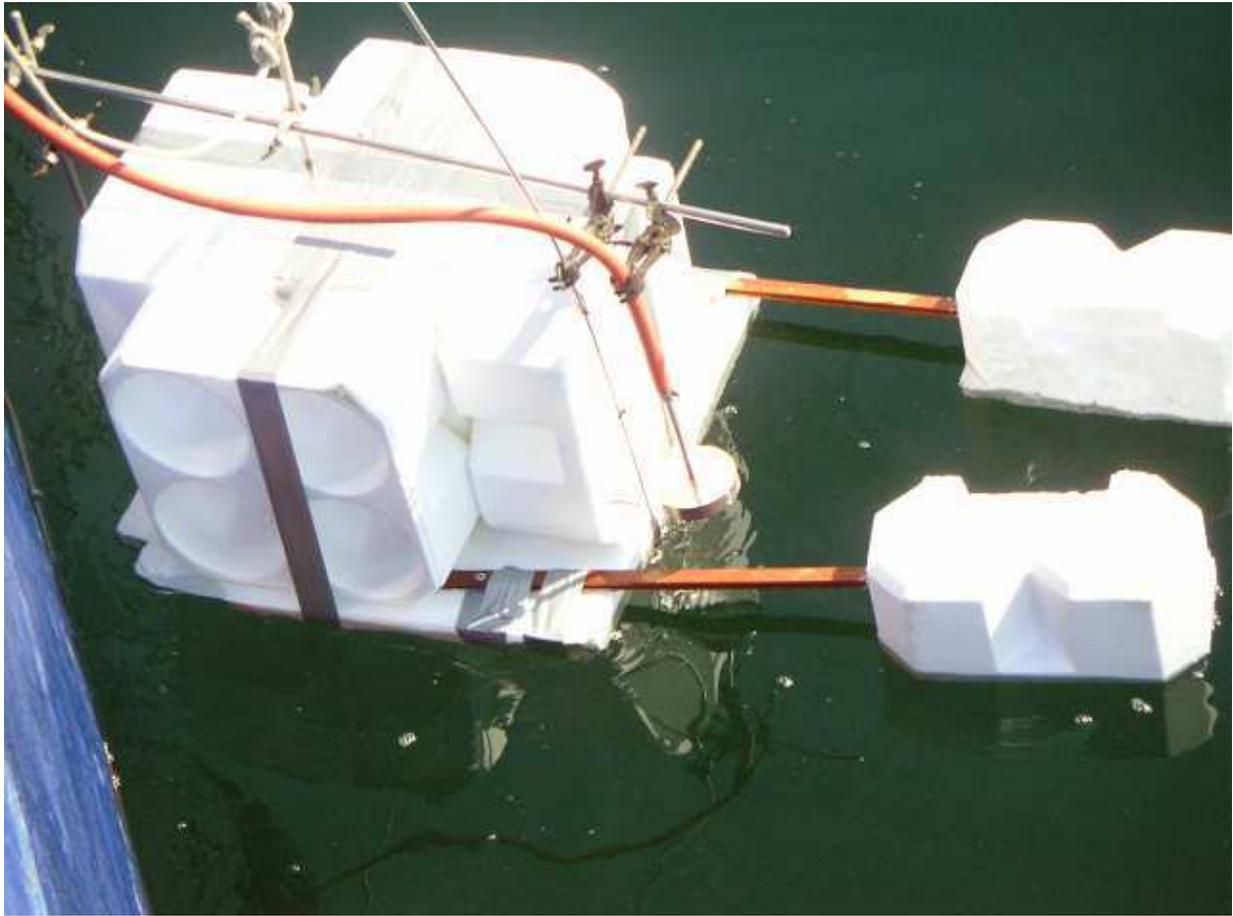


Abb. 51: Aerosolsammler-Apparatur

4.3.2. Probenahme

Messungen mit dem Aerosolsammler waren nur möglich, wenn Wind und Wellengang relativ gering waren. Außerdem war es erforderlich, dass das Schiff an einer Stelle lag, bzw. mit der Strömung trieb. Messungen wurden immer dann vorgenommen wenn diese Bedingungen erfüllt waren. Während der zehntägigen Fahrt war dies an drei Tagen der Fall, zweimal im Arkona-Becken und einmal in der Gotland-See. Die Dauer der Messungen wurde bewusst variiert, wobei aber auch Rücksicht darauf genommen werden musste, dass das Schiff von Zeit zu Zeit eine neue Position einnehmen musste oder neu ausgerichtet werden musste. Eine Übersicht über alle genommenen Aerosol-Proben gibt Tab. 20.

Tab. 20: Übersicht über die genommenen Aerosol-Proben

Nummer	Tag	Dauer [Min]	Luftvolumen [m ³]
1	27.4.	70	1,295
2	29.4.	50	0,933
3	29.4.	45	0,843
4	2.5.	30	0,615
5	2.5.	51	0,944
6	2.5.	43	0,812
7	2.5.	33	0,633
8	2.5.	39	0,715
9	2.5.	59	1,105
10	2.5.	50	1,040
11	2.5.	94	1,791

4.3.3. Probenaufarbeitung

Nach Entnahme aus dem Kollektor wurden die Filterpapiere in Alufolie eingepackt und bei -20 °C gelagert, bis sie im Labor aufgearbeitet werden konnten. Dies erfolgte analog zu den im Labor genommenen Proben, wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben.

4.3.4. Bestimmung der Luftblasen

Da bei den Messungen an Bord der Alkor eine wesentliche größere Menge Luftblasen verwendet wurde als bei den Messungen im Labor, sind diese Werte nicht ohne eine Umrechnung miteinander vergleichbar. Dafür war es zunächst nötig, die Blasenmenge genau zu bestimmen. Dies wurde über eine fotografische Methode bewerkstelligt. Mit der gleichen Pumpeneinstellung, die auch auf der Alkor verwendet wurden, wurden in der Tiefenprofilröhre des Wellenkanals im Labor, die mit Salzwasser gefüllt war, Blasen in einer bestimmten Tiefe erzeugt. Zunächst wurde in mehrfacher Messung die Aufstiegs geschwindigkeit der Blasen auf 20 cm/s bestimmt. Mit einer Kamera wurden dann die aufsteigenden Blasen gefilmt. Aus dem dabei erhaltenen Video konnten diverse Standbilder erzeugt werden, auf denen jeweils die Blasen in einem genau 5 cm langen Abschnitt per Hand gezählt wurden. Blasen mit einem Durchmesser kleiner als 0,03 cm, die zahlreich vorhanden waren, wurden dabei nicht berücksichtigt. Eine Übersicht über die Anteile der anderen Blasen Größen gibt Tab. 21. Aus einer Zählung von fünf geeigneten Standbildern ergab sich für die Blasenanzahl pro 5 cm-Abschnitt ein Mittelwert von 204. Unter

Berücksichtigung der Aufstiegs geschwindigkeit ergibt sich damit eine Blasenanzahl von $4,9 \cdot 10^4$ pro Minute. Da bei den Messungen in der Ostsee die Blasen nur aus einer geringen Wassertiefe aufstiegen, muss noch der bei der Blasen zählung verwendeten Tiefe entsprechende Tiefenkorrekturfaktor einbezogen werden. Er wurde für jede verwendete Tiefeneinstellung bestimmt, indem bei gleichem Gasdruck und gleicher Blasengröße die Anzahl der Blasen pro Minute gezählt wurde und diese mit dem entsprechenden Wert bei der standardmäßig verwendeten Tiefe von 15 cm verglichen wurde. In diesem Fall beträgt er 2,24. Insgesamt ergibt sich somit eine Blasenanzahl von $1,1 \cdot 10^5$ Blasen pro Minute. Dies ist das $1,2 \cdot 10^3$ -fache des entsprechenden Wertes bei den Messungen im Labor und muss bei einem Vergleich berücksichtigt werden.

Tab. 21: Anteile der Blasen verschiedener Größe

Durchmesser [mm]	Anteil [%]
0.3-1.0	0
1.0-1.5	15
1.5-3.0	75
3.0-4.0	10

4.3.5. Ergebnisse

Auch im Aerosol war α -HCH der einzige der untersuchten Analyten, der nachgewiesen und bestimmt werden konnte. Die anderen Analyten waren in zu geringen Mengen enthalten. Die Werte aller Aerosolmessungen sind in Tab. 22 dargestellt. Dabei entsprechen die unkorrigierten Werte den zunächst aus den Messungen erhaltenen Ergebnissen. Der Korrekturfaktor ergab sich bei jeder einzelnen Messung aus Beobachtung der aktuellen Bedingungen. Aufgrund unterschiedlicher und wechselnder Wind- und Wellenbedingungen war es meist nicht möglich, den Aerosolsammler zum einen so zu positionieren, dass alle Blasen unter dem Kollektor zerplatzen und zum anderen die jeweilige Positionierung über mehrere Messungen hinweg konstant zu halten. Für jede Messung musste deswegen abgeschätzt werden, welcher Anteil der gebildeten Blasen unter dem Kollektor zerplatzt, so dass die dabei entstehenden Jet Drops aufgefangen werden konnten. Die korrigierten Werte in Tab. 22 berücksichtigen diesen Faktor

und sind einheitlich umgerechnet auf einen Faktor von 100 %, so dass sie direkt miteinander verglichen werden können.

Tab. 22: Übersicht über die Ergebnisse der Aerosolmessungen (jeweils dreifache Messung einzelner Proben)

Nummer	Tag	Dauer [Min]	Faktor	unkorrigierter Wert [ng]	korrigierter Wert [ng]	pro 30 Min [ng]
1	27.4.	70	60	0.16	0.27	0.11
2	29.4.	50	80	0.12	0.15	0.09
3	29.4.	45	80	0.12	0.15	0.10
4	2.5.	30	30	< LOQ		
5	2.5.	51	80	-		
6	2.5.	43	90	0.15	0.17	0.12
7	2.5.	33	90	-		
8	2.5.	39	90	0.21	0.23	0.18
9	2.5.	59	60	< LOQ		
10	2.5.	50	100	0.28	0.28	0.17
11	2.5.	94	70	0.31	0.44	0.14

Bei vier der Messungen konnten keine Ergebnisse erzielt werden. Bei den Proben 5 und 7 ist die Erklärung, dass während der Messung der Kollektor in einer Welle eintauchte. Somit wurde das Filterpapier von Seewasser durchnässt und der Wert verfälscht. Bei den Proben 4 und 9 lagen die Analytmengen jeweils unter der Bestimmungsgrenze. Bei Probe 4 liegt dies wohl daran, dass es aufgrund der ungünstigen Verhältnisse nicht gelang, den Kollektor in eine günstige Position zu bringen, so dass sich lediglich ein Faktor von 30 % ergab. Bei Probe 9 liegt die Erklärung vermutlich in der Beschaffenheit der Wasseroberfläche während der Messung. Da die Crew zu diesem Zeitpunkt einen Schiffsputz durchführte, war das Wasser in dem Bereich, in dem die Messungen durchgeführt wurden, für den größten Teil der Messzeit von bei dem Putz verwendeter und ins Wasser gespülter Seifenlösung bedeckt. Dies führte zum einen dazu, dass das Zerplatzen der Blasen nicht kontrolliert werden konnte und beeinflusste zum anderen auch Anreicherung der Analyten in der Oberflächengrenzschicht und den Transport durch die Schicht in das Aerosol, wie bereits in Abschnitt 3.15 diskutiert wurde^[132]. Auch während der Messungen 2 und 3 war die Wasseroberfläche von einem deutlichen Oberflächenfilm bedeckt. Hierbei handelte es sich um Kiefernpollen, die mit dem Wind von der Küste auf die Ostsee getragen worden waren. Im Windschatten des Schiffes, der Seite an der auch die Messungen durchgeführt wurden, sammelten sich die Pollen, so dass die Wasseroberfläche von ihnen in diesem Bereich

stark bedeckt war. Dass die Werte der Messungen 2 und 3 die niedrigsten sind, hängt vermutlich damit zusammen. Offenbar erschwert der Kiefernpollen-Oberflächenfilm – man beachte, dass es sich hier nicht, wie den in Abschnitt 3.15 beschriebenen Fällen, um eine Monolayer, sondern um eine wesentlich dickere Schicht handelt – den Transport durch die Grenzschicht. Ein analoger Effekt wurde auch bei einer Bedeckung der Wasseroberfläche mit einem Ölfilm festgestellt^[147]. Es resultiert eine geringere Austauschrate.

Die übrigen Messungen wurden bei normalen Bedingungen durchgeführt, wobei zu beachten ist, dass auch hier zwischen den Messtagen Unterschiede bestanden. Während bei den Messungen 1-3, die im Arkona-Becken vorgenommen wurden die Wasseroberfläche von kleinen Wellen bedeckt war, herrschte an dem Messtag in der Gotland-See, an dem die Proben 4-11 genommen wurden, praktisch völlige Windstille, so dass sich eine spiegelglatte Meeresoberfläche ergab. Obwohl die Anzahl der Werte aus dem Arkona-Becken relativ gering ist und die Einzelwerte Abweichungen voneinander aufweisen, lässt sich hier ein systematischer Unterschied zwischen den Werten 1-3 einerseits und den Werten 4-11 andererseits feststellen. Die Werte aus dem Arkona-Becken sind durchgehend niedriger als die Werte aus der Gotland-See. Dies lässt sich durch die in den jeweiligen Regionen gemessenen Konzentrationen im Meerwasser erklären. Bezieht man die Messwerte auf eine einheitliche Konzentration, so nähern sich die Werte aus dem Arkona-Becken einerseits und der Gotland-See andererseits soweit aneinander an, dass kein klarer Unterschied mehr festgestellt werden kann. Die unterschiedlichen Wetterbedingungen hatten hier also keinen feststellbaren Einfluss auf die Austauschraten.

Bei den Abweichungen der Werte voneinander ist zu beachten, dass es sich hier um Einzelmessungen handelt, während alle für Labormessungen aufgeführten Werte Mittelwerte aus mindestens drei Messungen sind. In Anbetracht dieser Tatsache und den schwierigen Messbedingungen erscheinen die Abweichungen akzeptabel. Ein verlässlicherer Wert lässt sich erhalten, indem man die Werte mehrerer Einzelmessungen – jeweils bezogen auf eine Messdauer von 30 Minuten – mittelt. Sinnvoll erscheint ein Mittelwert über die Messungen aus der Gotland-See ohne Berücksichtigung der Messungen 4, 5, 7 und 9. Dieser beträgt 0,15 ng. Um ihn nun mit den im Labor erhaltenen Werten zu vergleichen, muss berücksichtigt werden, dass $1,2 \cdot 10^3$ mal so viele Blasen verwendet wurden wie im Labor. Dafür war aber die α -HCH-Konzentration im Wasserkörper im Labor um ein Vielfaches größer. Bezieht man den Gotland-See-Mittelwert auf die Konzentration 10 ng/L, auf die auch alle Labor-Werte bezogen sind, und teilt durch $1,2 \cdot 10^3$, um die höhere Blasenanzahl auszugleichen, so ergibt sich ein Wert von 3,52 ng. Der

entsprechende Vergleichswert aus dem Labor beträgt 3,12 ng (s. Tab. 3 in Abschnitt 3.8). Auch wenn die beiden Werte nicht identisch sind, so ist ihre Abweichung voneinander doch relativ gering, in Anbetracht der unterschiedlichen Umstände, unter denen die Werte erhalten wurden. Somit konnte gezeigt werden, dass die im Labor erhaltenen Ergebnisse durchaus auf die tatsächlichen Bedingungen auf dem Meer übertragbar sind.

5. Schlussfolgerungen für Austausch-Modelle

Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Werte stellen einen Teil der Grundlage eines möglichen Modells dar, das eine quantitative Beziehung zwischen gegebenen Parametern – unter anderem der Windstärke - und der aus ihnen resultierenden transportierten Analytmenge aufgrund des in dieser Arbeit behandelten Mechanismus beschreibt. Bemühungen zur Erarbeitung ähnlicher Modelle wurden teilweise schon unternommen^[149], Feldstudien können so aber noch nicht vollständig ersetzt werden^[127]. Um ein geeignetes Modell zu erarbeiten, ist es nötig, diverse einzelne Zusammenhänge quantitativ beschreiben zu können. Zunächst muss von dem Wind auf die Wellen geschlossen werden können. Aus Anzahl und Höhe der Wellen müssen wiederum Anzahl und Ausmaß der Brechereignisse folgen. Für die Brechereignisse benötigt man dann Informationen bezüglich der Anzahl, Größenverteilung und Tiefenverteilung der eingerührten Luftblasen. Ein dreidimensionales Diagramm kann für ein bestimmtes Brechereignis die Blasenanzahl in Abhängigkeit von Tiefe und Durchmesser darstellen. Einige in dieser Arbeit zitierte Forschungsarbeiten liefern hierfür bereits Daten^[98,100,106,107], insgesamt sind die Informationen jedoch noch lückenhaft. Da jedoch Parameter in einem dynamischen Umfeld ständig wechseln, ist eine Vorhersage von Austauschraten, die allein auf der Windgeschwindigkeit beruht, grundsätzlich fehlerhaft^[145]. Es müssen auch diverse sehr spezifische örtliche Gegebenheiten mit einbezogen werden.

Wenn von einem Ausgangsparameter wie der Windgeschwindigkeit – unter Berücksichtigung aller weiteren spezifischen örtlichen Gegebenheiten - auf eine quantitative Beschreibung der Luftblasen geschlossen werden kann, dann liefert die vorliegende Arbeit die weiteren nötigen Werkzeuge zur Vervollständigung des Modells. Es wird gezeigt, wie die Austauschraten der untersuchten Analyten von den relevanten Parametern der Luftblasen abhängen. Hierzu zählt das Aufstellen von Beziehungen für die Abhängigkeit der Austauschraten von Blasengröße und Aufstiegshöhe. Durch Kombination dieser Beziehungen lässt sich bei ansonsten bekannten Bedingungen (hierzu zählen die Konzentration der Analyten im Wasserkörper und die Beschaffenheit der Wasseroberfläche) mit Hilfe eines dreidimensionalen Diagramms, wie es weiter oben beschrieben wurde, jeder einzelnen Blase in einer Blasenwolke eine Menge an Analyten zuordnen, die von ihr transportiert wird. Durch Integration über alle Blasen der

Blasenwolke lässt sich dann auch der ganzen Wolke eine entsprechende Analytmenge zuordnen. Somit wird es ermöglicht, bei bekannten Parametern Rückschlüsse auf den gesamten Austausch durch zerplatzende Luftblasen zu ziehen.

Hierfür müssen die in dieser Arbeit aufgestellten Beziehungen allgemeiner ausgedrückt werden, so dass sie durch Funktionen beschrieben werden können. Dies lässt sich durch Einfügen von geeigneten Trendlinien in die entsprechenden Diagramme bewerkstelligen. Beispielsweise könnte die Tiefenabhängigkeit der ins Aerosol transportierten *cis*-Chlordan-Menge mit Hilfe von Abb. 34 beschrieben werden durch

$$\begin{aligned} m &= 0,47 \text{ ng/cm} \cdot h + 35 \text{ ng} && \text{für } 0 < h < 80 \text{ cm} \\ m &= 75 \text{ ng} && \text{für } h \geq 80 \text{ cm} \end{aligned}$$

wobei m die transportierte Analytmenge ist und h die Aufstiegshöhe der Luftblasen. Entsprechend ließe sich die Abhängigkeit von der Blasengröße (hier durch das Volumen V gegeben) wie folgt darstellen (Abb. 41):

$$m = 2,27 \text{ ng/mm}^3 \cdot V$$

Weitere relevante Faktoren wie die Analytkonzentration im Wasserkörper und der Einfluss eventueller Oberflächenfilme müssten dann durch Korrekturfaktoren eingebracht werden.

Das Erstellen des beschriebenen Modells sprengt jedoch den Rahmen dieser Forschungsarbeit. Hierfür sind zeitaufwendige Modellentwicklungen nötig, da viele Zusammenhänge sehr komplex sind und diverse Parameter nicht nur von einer Größe, sondern von mehreren und teilweise auch voneinander abhängig sind. Während im Labor beispielsweise jeweils nur die Aufstiegshöhe oder nur die Blasengröße variiert wurde, wobei alle anderen Parameter konstant gehalten wurden, so gilt es in einer Blasenwolke diverse wechselnde Parameter gleichzeitig zu beachten.

6. Zusammenfassung

Die Ozeane tragen eine Last an organischen Xenobiotica, die in der Nähe von Flussmündungen und allgemein in Küstennähe besonders groß ist. Durch Austauschprozesse zwischen Ozean und Atmosphäre gelangen die im Wasser enthaltenen Verbindungen auch in die Luft und in das Aerosol und tragen so nicht nur zur Belastung der Luft in Küstennähe bei, sondern werden durch Wind auch über weite Entfernungen transportiert. Auf diese Art kommt es auch zur Belastung von Regionen wie der Arktis, in denen selbst kein Eintrag der Xenobiotica stattfindet.

Der Austausch von im Wasser gelösten Verbindungen zwischen Ozean und Atmosphäre beruht auf unterschiedlichen Mechanismen. Zum einen wird eine Gleichgewichtseinstellung angestrebt, die durch das Henrysche Gesetz (Gl.1) beschrieben wird. Da die Einstellung des Gleichgewichts jedoch ein langsamer Prozess ist und das Henrysche Gesetz außerdem nur für eine unbewegte Wasseroberfläche gilt, spielt dieser Mechanismus nur eine untergeordnete Rolle. Wesentlich größere Bedeutung erlangen hier Wind und Wellen, die eine Bildung von Luftblasen bewirken. Durch an der Wasseroberfläche zerplatzende Luftblasen werden Jet Drops in die Luft geschleudert, wodurch auch im Wasser gelöste bzw. an der Wasseroberfläche akkumulierte Verbindungen vom Wasserkörper in das Aerosol getragen werden.

Wesentliches Ziel dieser Arbeit war es, ein besseres Verständnis dieses Prozesses zu erlangen und die Abhängigkeit des Transportes von diversen variablen Parametern zu bestimmen. Dafür wurden im Labor Versuche an einem Modellwellenkanal durchgeführt. In dem mit Salzwasser gefüllten Kanal wurden durch einen Ventilator Wellen erzeugt. Über ein Gaseinleitungsrohr mit einem Düsenkopf wurden Luftblasen in das Wasser eingeleitet und die beim Zerplatzen in die Luft geschleuderten Jet Drops durch einem Kollektor mit Filterpapier aufgefangen. Das Filterpapier wurde extrahiert und der Extrakt mittels GC-ECD bzw. GC-MS auf die Analyten untersucht, die dem Wasser zuvor zugesetzt worden waren. Hierbei handelte es sich um relativ weit verbreitete Wasserkontaminanten und typische Vertreter von Stoffklassen verschiedener Polaritäten, α -HCH, *cis*-Chlordan, PCB 153 und Ibuprofen. Letzteres musste für die gaschromatographische Bestimmung durch eine Derivatisierungsreaktion in den entsprechenden Ethylester überführt werden.

Als vorbereitende Untersuchungen wurden zunächst die Konzentrationsänderungen der dotierten Analyten im Wasser des Wellenkanals bei verschiedenen Windstärken untersucht. Hierbei wurde in den ersten Stunden nach Befüllen des Wellenkanals bei *cis*-Chlordan und besonders bei PCB 153 ein Konzentrationsabfall festgestellt, der auf Adsorption an den Oberflächen der Kanalwände zurückgeführt wurde. Aufgrund der beobachteten Änderungen der Analytkonzentrationen wurden diese bei allen Messungen neu bestimmt, anstatt die aus der dotierten Menge und dem Volumen des Wellenkanals rechnerisch erhaltenen Werte zu verwenden.

Durch Verwendung verschieden großer Jet-Drop-Kollektoren, verschiedener Kollektoreinstellungen sowie durch Variation der Versuchsdauer und der Analytkonzentrationen im Wasserkörper wurden geeignete Standardbedingungen erarbeitet, die für alle folgenden Messungen verwendet wurden. Sowohl für die Variation der Versuchsdauer als auch für die Variation der Analytkonzentrationen wurde wie erwartet eine lineare Beziehung zur transportierten Analytmenge gefunden. 30 Minuten wurden als Standardversuchsdauer gewählt und alle Ergebnisse auf Analytkonzentrationen von 10 ng/L bezogen.

Bei Standardbedingungen wurden im Filterpapier 3,1 ng α -HCH, 38 ng *cis*-Chlordan, 61 ng PCB 153 und 32 ng Ibuprofen gefunden. Die Tendenz dieser Werte entspricht grob den Beträgen ihrer Henry-Konstanten. Die schlechter wasserlöslichen Verbindungen weisen einen größeren Transport in die Atmosphäre auf. Bei allen folgenden Untersuchungen wurden Versuchsbedingungen variiert und die dabei erhaltenen Werte mit den hier aufgeführten Referenzwerten verglichen.

So zeigte sich bei der Verwendung von destilliertem Wasser anstelle von Salzwasser keine Änderung des α -HCH-Transportes, aber ein sehr deutlicher Rückgang des *cis*-Chlordan- und des PCB 153-Transportes. Begründet wurde dies mit einem Aussalzeffekt, der durch eine Änderung der Wasserstruktur durch die Salz-Ionen verursacht wird und für die unpolarsten Verbindungen am relevantesten ist.

Eine Variation der Windstärke führte nur bei Ibuprofen zu einer wesentlichen Änderung der Austauschrate. Ohne Wind konnte hier kein Transport in das Aerosol beobachtet werden. Die Änderungen der Austauschraten der anderen Analyten erwiesen sich als relativ gering und wurden auf eine Veränderung der Analytanreicherung in der Oberflächenschicht und auf einen modifizierten Mechanismus des Zerplatzens von Blasen zurückgeführt.

Die Aufstiegshöhen der Luftblasen im Wasserkörper wurden in 15 cm-Schritten zwischen 5 cm und 105 cm variiert. Bei *cis*-Chlordan und PCB 153 wurde mit zunehmender Aufstiegshöhe zunächst auch ein Anstieg der Austauschrate festgestellt, bis im Bereich 60-80 cm ein Sättigungswert erreicht wurde. Bei α -HCH in hingegen war kaum eine Änderung festzustellen, und bei Ibuprofen nahm die Austauschrate mit zunehmender Aufstiegshöhe sogar konstant ab. Dieser zunächst überraschende Befund wurde durch eine Konkurrenz der Moleküle der verschiedenen Analyten um die Adsorptionsplätze auf der Blasenoberfläche erklärt. Wenn die Luftblasen einen größeren Weg durch den Wasserkörper zurücklegen, werden hierbei die unpolaren Moleküle bevorzugt.

Entsprechende Messungen bei verschiedenen Blasenaufstiegshöhen wurden anschließend auch ohne Wind durchgeführt. Außer dem bereits erwähnten Effekt, dass der Ibuprofen-Transport stark abnimmt, ergaben sich hier nur kleine Abweichungen zu den Messungen mit Wind.

Durch Verwendung von Düsenköpfen mit unterschiedlichen Lochdurchmessern wurden Blasen verschiedener Größe erzeugt. Ein Vergleich der pro Blase transportierten Analytmenge mit der Blasengröße brachte ähnliche Resultate wie schon die Änderung der Blasenaufstiegshöhe. Ein Anstieg mit zunehmender Blasengröße war vor allem bei *cis*-Chlordan und PCB 153 zu erkennen, während für Ibuprofen eine Abnahme verzeichnet wurde. Entsprechend kann auch die gleiche Erklärung für diesen Befund herangezogen werden. Die Verwendung größerer Blasen führt also zu einem besseren Transport der unpolaren Analyten zur Wasseroberfläche. Gleichzeitig führt sie aufgrund der reduzierten Anzahl von Jet Drops allerdings auch zu einem geringeren Transport aller Analyten von der Wasseroberfläche in das Aerosol.

In weiteren Versuchen wurde die Wasseroberfläche im Wellenkanal mit Oberflächenfilmen aus OLA (EtOH), PME (EtOH) und PME (Hex) bedeckt und deren Einfluss auf die Austauschraten untersucht. Da diese Versuche ohne Wind durchgeführt werden mussten, konnte Ibuprofen hierbei nicht bestimmt werden. Für die anderen Analyten entstanden mit einem PME (Hex)-Film aufgrund seiner rigiden Struktur, die den Transport durch die Grenzschicht erschwert, die niedrigsten Werte. Bei den anderen Oberflächenfilmen zeigen die Analyten unterschiedliches Verhalten. α -HCH weist erhöhte Austauschraten auf, begründet wohl durch die bessere Analytanreicherung in der Grenzschicht und Analytnachschub durch Nachspreiten. Bei PCB 153 überwiegt hingegen weiterhin der hindernde Effekt der Filme.

Nach Abschluss der Messungen im Labor wurden im Rahmen einer Forschungsreise mit der FS Alkor in der Ostsee Realproben von Wasser, Aerosol und Luft genommen. Luftproben

von 400 bis 1000 m³ wurden mit einem HVS mit Polyurethanschaumfilter gewonnen. Extraktion der Filter und Messung der Extrakte mit GC-MS lieferte für α -HCH Konzentrationen zwischen 3,7 und 9,2 pg/ m³ und für PCB 153 Konzentrationen zwischen 0,8 und 7,5 pg/m³. Die erhaltenen Werte wurden im Zusammenhang mit Position, Windrichtung und anderen Wetterfaktoren diskutiert.

In den genommenen Wasserproben wurde von den untersuchten Analyten lediglich α -HCH gefunden. Für das Arkona-Becken wurde die Konzentration auf 0,28 ng/L und für die Gotlandsee auf 0,35 ng/L bestimmt, was ungefähr mit entsprechenden vom BSH bestimmten Werten übereinstimmt.

Aerosolproben wurden bei geeigneten Wetterbedingungen mit einer selbstgebauten Apparatur genommen, die im wesentlichen dem Versuchsaufbau im Labor entsprach, allerdings montiert auf einem Schwimmer. Umgerechnet auf die im Labor benutzten Messbedingungen wurden hierbei Werte erhalten, die keine wesentliche Abweichung von den Laborwerten aufweisen. Somit konnte gezeigt werden, dass die im Labor erhaltenen Ergebnisse auf die tatsächlichen Bedingungen auf dem Meer übertragbar sind.

7. Summary

The oceans carry a load of organic xenobiotica, that is especially high near estuaries and in general near the coasts. Through exchange processes between ocean and atmosphere the substances in the water can be transported into the air and the aerosol. So they not only contribute to the contamination of the air in coastal regions, they also can be carried by the wind over long distances. This may lead to contamination of regions like the Arctic, though there is no source of xenobiotica.

The exchange of substances that are solved in the water between ocean and atmosphere is based on different mechanisms. Under static conditions an equilibrium state, described by Henry's Law (Gl.1), is approached. But because reaching the equilibrium is a slow process and also because Henry's Law is actually only valid for a quiet water surface, this mechanism only plays a minor role. By contrast, wind and waves that lead to the formation of air bubbles exert a higher impact. Jet drops are thrown into the air by bubbles bursting at the water surface. They can carry substances solved in the water body or accumulated at the water surface into the aerosol.

A significant goal of this thesis was to gain a better understanding of these processes and to determine the dependence of the water/air transport on several variable parameters. This was achieved by performing laboratory experiments with a model wave channel. By means of a fan, waves were produced in the channel that was filled with salt water. Air bubbles were produced using a tube with a nozzle head. The jet drops that were ejected into the air by bursting bubbles were collected by a droplet collector with a filter paper. The filter paper was extracted and the extract was analyzed by GC-ECD/GC-MS for the analytes that had been spiked into the water, including α -HCH, *cis*-Chlordane, PCB 153 and Ibuprofen, all ubiquitous water contaminants and typical representatives of different classes of substances with different polarities. Ibuprofen had to be transformed into the corresponding ethyl ester by a derivatisation reaction in order to be analyzed by GC.

During a preliminary investigation the changes in the concentrations of the spiked analytes in the water of the wave channel were monitored at different wind speeds. In the course of the first hours after filling the channel decreases in concentrations of *cis*-Chlordane and especially PCB 153 were observed. This was attributed to adsorption of analyte molecules to the surface of

the wave channel. Because of these changes of analyte concentrations, the latter had to be determined prior to each measurement, instead of using values calculated from the amount of spiked substances and the volume of the wave channel.

Adequate standard conditions were derived and then used for all following measurements by examining droplet collectors of different sizes and in different positions and by variation of the duration of the experiments and the analyte concentrations in the water body. As expected, linear correlations were found for the dependence of the transported analyte amounts on the duration as well as on the analyte concentrations. 30 minutes were chosen as standard experimental duration and all results were transferred so that they refer to a concentration of 10 ng/L.

Under standard conditions 3,1 ng α -HCH, 38 ng *cis*-Chlordane, 61 ng PCB 153 and 32 ng Ibuprofen were found in the filter paper. These values approximately correlate with their Henry-constants. The analytes that are less water soluble showed greater transport into the atmosphere. For all subsequent experiments the conditions were modified and the obtained values were compared to the reference values.

Using distilled water instead of salt water lead to no changes in the α -HCH transport, but to a significant decrease in the *cis*-Chlordane and PCB 153 transport. This was explained by a change of the water structure, caused by the salt ions, that leads to an even decreased solubility for the most unpolar substances.

Variation of the wind speed led to a significant change of the exchange rate for ibuprofen only. Without wind no ibuprofen transport into the aerosol could be observed. The changes of the exchange rates of the other analytes were shown to be relatively small and were attributed to a change in the accumulation in the surface layer and to a modified mechanism for the bursting of the bubbles.

The rising paths of the bubbles through the water body were modified in 15 cm increments between 5 cm and 105 cm. For *cis*-chlordane and PCB 153 an increase in the exchange rates was initially observed until saturation was reached in the region of 60-80 cm. However, for α -HCH basically no change was observed and for ibuprofen the exchange rate even decreased constantly with increasing rising path. This observation was explained by a competition of the different analyte molecules for the adsorption places on the bubble surface. When the bubbles travel a larger distance through the water body, the more unpolar molecules are favored.

Corresponding measurements with different rising paths were also performed without wind. However except for the already mentioned effect of the strongly decreasing ibuprofen transport, only small deviations from the measurements with wind were encountered.

Bubbles of different sizes were produced by using nozzle heads with holes of different diameters. A comparison of the analyte amounts, transported by each bubble, with the bubble sizes, led to similar results as the variation of the rising path. An increase could be observed especially for *cis*-chlordane and PCB 153, while the exchange rate of ibuprofen showed a decrease. Accordingly the same explanation can be given for this observation. So using bigger bubbles leads to a better transport of the unpolar analytes to the water surface. However at the same time it also leads to a decreased transport of all analytes from the water surface into the aerosol due to the smaller number of jet drops per bubble.

In further experiments the water surface in the wave channel was covered with surface films of OLA (EtOH), PME (EtOH) and PME (Hex) to determine their influence on the exchange rates. Since these experiments had to be performed without wind, it was not possible to analyze ibuprofen. The other analytes showed the lowest values with a PME (Hex) film, because of its rigid structure that inhibits the transport across the boundary layer. With the other surface films the analytes showed differing behaviour. The exchange rates of α -HCH were increased, apparently due to the improved analyte accumulation in the boundary layer and a resupply of analytes by spreading. For PCB 153 on the other hand the barrier effect of the films continues to dominate.

After the completion of the measurements in the laboratory real samples of water, aerosol and air were taken during a research campaign in the Baltic Sea with the FS Alkor. Air samples of 400 to 1000 m³ were taken with a high volume sampler equipped with a polyurethane foam filter. Extraction of the filters and measurement of the extracts by GC-MS led to values of 3,7 to 9,2 pg/m³ for α -HCH concentrations and 0,8 to 7,5 pg/m³ for PCB 153 concentrations. The obtained values were discussed in connection with position, wind direction and other meteorological parameters.

With regard to the target compounds, only α -HCH was found in the water samples that were taken. Concentrations of 0,28 ng/L for the Arkona Basin and 0,35 for the Gotland Sea were determined. These values are in accordance with corresponding values, found by the BSH.

Aerosol samples were taken with a self-made apparatus, when the weather conditions were convenient. The configuration was basically the same as the one used in the laboratory, however,

the apparatus had to be mounted on a floater. Converted to the measuring conditions used in the laboratory, the obtained values do not show a significant deviation from the laboratory results. Thus it was shown that the results obtained in the laboratory can be transferred to the actual conditions at sea.

8. Experimentelles

8.1. Verwendete Chemikalien

Tab. 23: Verwendete Chemikalien

Substanz	Lieferant	Qualität	CAS-Nummer	Gef.-symbole
Aceton	Merck	SupraSolv	67-64-1	F, Xi
cis-Chlordan	Ehrenstorfer	-	57-74-9	T, N, Carc. Cat. 3
Ethylchlormethanoat	Merck	z.S.	541-41-3	F, T ⁺
α-HCH	Ehrenstorfer	-	319-84-6	T, N, Carc. Cat. 3
ε-HCH	Ehrenstorfer	-	6108-10-7	T, N, Carc. Cat. 3
n-Hexan	Merck	SupraSolv	203-777-6	F, Xn, N
Ibuprofen	Synopharm	-	110-54-3	Xn
Magnesiumsulfat-Pentahydrat	Merck	reinst	15244-29-8	-
Methanol	Merck	SupraSolv	200-659-6	F, T
Methyl-hexadecanoat	Sigma-Aldr.	-	112-39-0	-
Natriumchlorid	Merck	reinst	7647-14-5	-
Natriumhydrogencarbonat	Merck	p.A.	144-55-8	-
Natriumsulfat wasserfrei	Merck	p.A.	7757-82-6	-
z-9-Octadecen-1-ol	Sigma-Aldr.	-	143-28-2	Xi
PCB 153	Promochem	-	35065-27-1	Xn, N, Carc. Cat. 3
Pyridin	Merck	p.A.	110-86-1	F, Xn

Merck = VWR International GmH, Darmstadt
Ehrenstorfer = Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg
Synopharm = Synopharm GmbH, Barsbüttel
Sigma-Aldr. = Sigma-Aldrich Chemie GmbH, München
Promochem = LGC Promochem GmbH, Wesel

8.2. Verwendete Geräte

GC-ECD:

GC: Hewlett Packard 5890 (Hewlett-Packard Company, Palo Alto, USA)

Carrier gas: Helium 5.0 (Linde, Hamburg, Deutschland)

Trennsäule: DB-17, 122-1762 (Agilent Technologies, Santa Clara, USA)

i.D.: 0,25 mm, Film: 0,25 µm, Länge: 15 m

GC-MS:

GC: Varian IST 40-1 (Varian Associates, Sunnyvale, USA)

Carrier gas: Helium 5.0 (Linde, Hamburg, Deutschland)

Transfer Line: 250 °C

MS: Finnigan MAT IST 40 (Finnigan MAT, Bremen, Deutschland), EI (70 eV/10 μ A)

Autosampler: Finnigan MAT A200S (Finnigan MAT, Bremen, Deutschland)

Trennsäule: DB-5, 122-5062 (Agilent Technologies, Santa Clara, USA)

GC-MS/MS :

GC: Varian CP-3800 (Varian Associates, Sunnyvale, USA)

MS: Varian 1200 Quadrupole MS/MS (Varian Associates, Sunnyvale, USA)

Carrier gas: Helium 5.0 (Linde, Hamburg, Deutschland)

Autosampler: CTC Combi PAL (CTC Analytics AG, Zwingen, Schweiz)

Trennsäule: Varian Factor Four Capillary Column VF-5ms (Varian Associates, Sunnyvale, USA)

Wasserdeionisationsanlage: Seral-Pur 90 C (Seral, Ransbach, Deutschland)

Wasserschöpfer: Der verwendete Wasserschöpfer wird in Abschnitt 4.2 beschrieben. Er wurde im Rahmen einer früheren Arbeit im Arbeitskreis^[76] in den Werkstätten der Universität Hamburg angefertigt.

8.3. Temperaturprogramme und Elution der Analyten

GC-ECD: 2 min 80 °C
15 °C/min bis 250 °C
2 min 250 °C

α -HCH: 8,1 min

ϵ -HCH: 9,2 min

cis-Chlordan: 10,9 min

PCB 153: 12,1 min

GC-MS: 1 min 60 °C
20 °C/min bis 250 °C
4,5 min 250 °C

Ibuprofen (Ethylester):	7,53 min (Ionenspuren 161 und 220)
ε-HCH:	10,38 min (Ionenspuren 181 und 219)

GC-MS/MS: 0,2 min 60 °C
 10 °C/min bis 100 °C
 7 °C/min bis 320 °C

α-HCH:	17,05 min (Ionenspuren 181 und 219)
PCB 153:	25,30 min (Ionenspur 359,8)

8.4. Kalibrationskurven

Als Standard wurde für alle Analyten ε-HCH gewählt. Bei der Messung der Kalibrationskurven wurde davon für jeden Messpunkt 100 µL einer *n*-Hexan-Lösung mit 50 ng/mL verwendet. Standards der Analyten wurden dann jeweils mit unterschiedlichen Konzentrationen bzw. Volumina zugegeben, so dass jeweils der Bereich abgedeckt wurde, in dem die Peakflächenverhältnisse der Analyt-Peaks zum Standard-Peak lagen. Aus jeweils fünf Werte-Paaren wurde so für jeden der Analyten durch lineare Regression eine Kalibrationskurve erhalten. Über die Steigung der jeweiligen Kalibrationskurve konnte dann aus einem in einer Messung erhaltenen Verhältnis der Analyt-Peakfläche zur Standard-Peakfläche die zugehörige Masse des Analyten berechnet werden. Falls bei der Messung ein anderes Volumen des Standards verwendet wurde (die Konzentration betrug sowohl bei den Kalibrationskurven als auch bei allen Messungen immer 50 ng/mL), musste dies durch einen Faktor ausgeglichen werden.

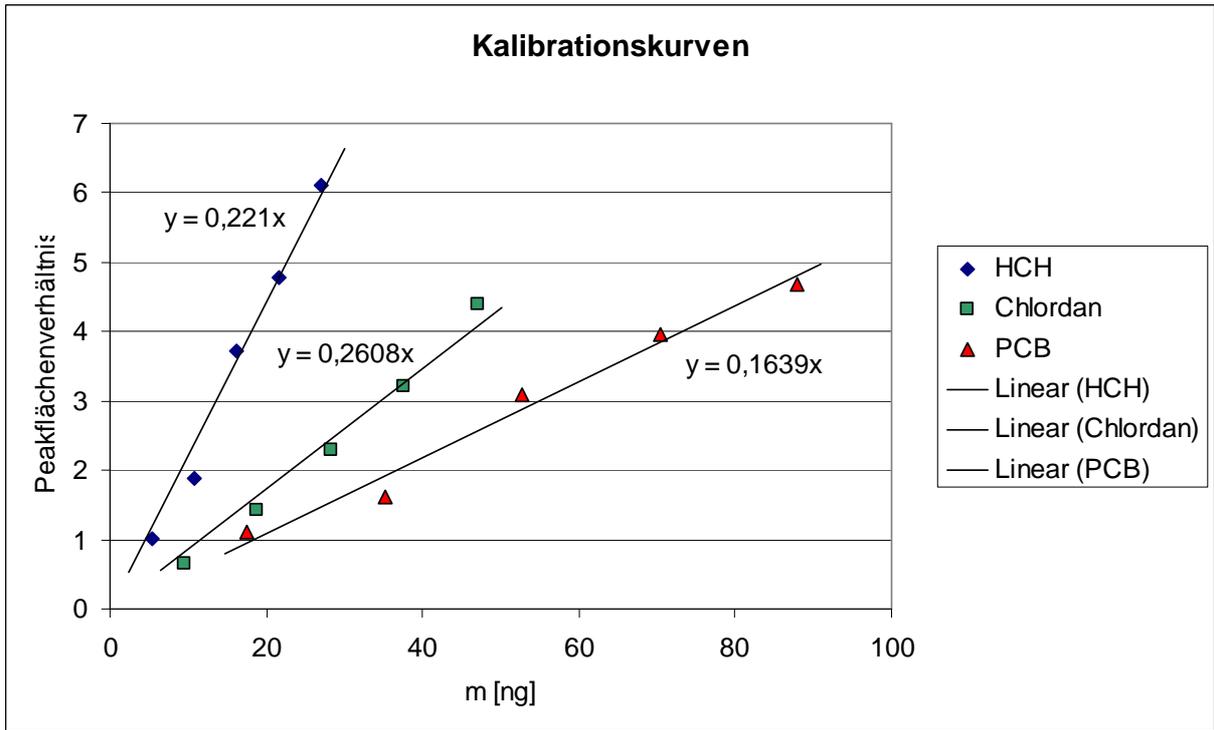


Abb. 52: Kalibrationskurven für α -HCH, *cis*-Chlordan und PCB 153

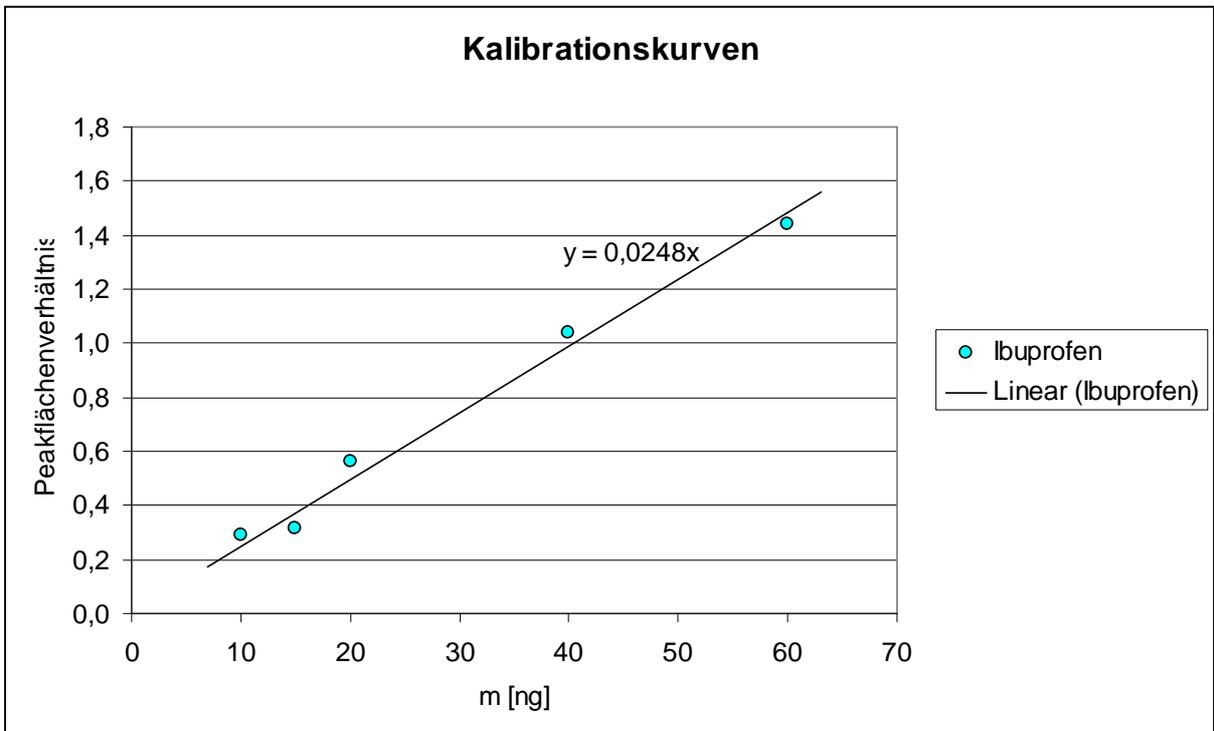


Abb. 53: Kalibrationskurve für Ibuprofen (als Ethylester vermessen)

8.5. Qualitätsparameter

8.5.1. Blindwerte

Alle Aufarbeitungsmethoden, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, wurden zur Überprüfung der Blindwerte auch ohne Verwendung der Analyten durchgeführt. Im Fall der Konzentrationsmessungen im Wasserkörper wurde dafür undotiertes Salzwasser extrahiert. Im Fall der Bestimmung der Analytmengen im Filterpapier wurde ein unbenutztes Filterpapier extrahiert. Für die Ibuprofen-Bestimmung wurde dabei auch die vollständige Derivatisierungs-Reaktion durchgeführt. Im Fall der Bestimmung der Analytmengen in einem Polyurethanschaum wurden Schäume extrahiert, die nur kurz in den Kollektor eingesetzt worden waren, ohne den HVS zu starten. Anschließend wurden die so erhaltenen Proben analog zu den anderen Proben gemessen. Dabei zeigte sich, dass in allen Fällen bei den Elutionszeiten der untersuchten Analyten keine Peaks vorhanden waren, die sich erkennbar vom Untergrund-Rauschen unterschieden. Somit liegen die Blindwerte für alle Analyten unterhalb der Bestimmungsgrenzen. Es ist bei den Rechnungen keinerlei Korrektur nötig.

8.5.2. Reproduzierbarkeit

Jeder in dieser Arbeit für im Labor durchgeführte Messungen aufgeführte Wert ist ein Mittelwert aus mindestens drei Einzelwerten. Um Schwankungen der Detektoren auszugleichen, wurde außerdem jeder dieser Einzelwerte wiederum dreimal gemessen und ist somit der Mittelwert der so erhaltenen drei Werte. Bei jeder Einstellung der Parameter wurden also nacheinander drei Messungen unter identischen Bedingungen durchgeführt, bei denen die Analyten nach der Aufarbeitung jeweils dreimal bestimmt wurden. Die jeweiligen Standardabweichungen geben dabei Auskunft über die Reproduzierbarkeit der Messungen.

Bei den Realproben handelte es sich jeweils um einzelne Proben. Die für sie angegebenen Werte sind lediglich Mittelwerte aus der dreifachen Messung derselben Probe.

8.5.3. Wiederfindungsraten

Die Wiederfindungsraten wurden bestimmt, indem jeweils ein Filterpapier mit bekannten Analytmengen dotiert wurde. Es wurde dann extrahiert und dem gleichen Aufarbeitungsprozess unterzogen wie auch die regulären Messungen. Die daraus erhaltenen Werte für die gefundenen

Analytmengen wurden mit den dotierten Mengen verglichen und daraus die Wiederfindungsraten berechnet, die in Tab. 24 aufgelistet sind.

Tab. 24: Wiederfindungsraten der untersuchten Analyten

α -HCH	104%
<i>cis</i> -Chlordan	92%
PCB 153	108%
Ibuprofen	90%

Die Abweichungen von dem Idealwert von 100 % betragen maximal 10 %, gehen jedoch in beide Richtungen. Da Wiederfindungsraten von über 100 % nicht plausibel sind, ist dies ein Hinweis dafür, dass die Abweichungen vom Idealwert zu einem wesentlichen Teil aus den üblichen Schwankungen der Messwerte entstehen und nur in einem geringeren Ausmaß durch tatsächlichen Analytverlust im Verlauf der Extraktion und Aufarbeitung verursacht werden. Der Durchschnitt der Wiederfindungsraten für alle Analyten liegt nur wenige Prozentpunkte unter 100. Es wurden deswegen keine Korrekturfaktoren zum Ausgleich von etwaigem Analytverlust in die Berechnungen einbezogen.

8.5.4. Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Die Bestimmungsgrenze ist die kleinste Konzentration bzw. Menge eines Analyten, die mit einer festgelegten Präzision bestimmt werden kann. Als Kriterium wird in dieser Arbeit festgelegt, dass die Bestimmungsgrenze erreicht ist, wenn das Signal das Neunfache des Blindwertsignals erreicht. Die Nachweisgrenze beträgt ein Drittel der Bestimmungsgrenze und liegt demnach bei dem dreifachen Wert des Blindwertsignals.

Für die Bestimmung dieser Parameter wurden in Blindwertmessungen von Filterpapierextraktionen und in Blindwertmessungen von Salzwasserextraktionen jeweils bei den Elutionszeiten der Analyten mehrfach die Peakhöhen bestimmt. Der dreifache und der neunfache Betrag hiervon wurde dann mit einem zuvor bestimmten Faktor jeweils auf die zugehörige Peakfläche umgerechnet, aus der sich wiederum jeweils die entsprechende Analytmenge ergab. Die so bestimmten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für Filterpapierextraktionen und für Salzwasserextraktionen sind in Tab. 25 aufgelistet. Sie sind jeweils in den Einheiten angegeben, die auch für die Resultate der entsprechenden Messungen verwendet wurden.

Tab. 25: Nachweis- (LOD) und Bestimmungsgrenzen (LOQ) der untersuchten Analyten

Analyt	LOD [ng] im Filter	LOQ [ng] im Filter	LOD [ng/L] im Wasser	LOQ [ng/L] im Wasser
α -HCH	0,03	0,10	0,08	0,22
<i>cis</i> -Chlordan	0,29	0,84	0,19	0,58
PCB 153	0,39	1,13	0,22	0,68
Ibuprofen	0,08	0,23	-	-

8.6. Ansetzen des Salzwassers

Für fast alle Messungen im Labor wurde Salzwasser verwendet. Das sog. „Kopenhagener Standardwasser“, dessen Zusammensetzung allgemein als Standard für künstliches Meerwasser anerkannt ist, wurde jeweils selbst angesetzt. Dafür gibt es zwei Vorschriften, die je nach Anforderungen an das Wasser gewählt werden können^[152]. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen war die einfachere Vorschrift, die sich auf die wesentlichen Bestandteile konzentriert und die in kleinen Mengen und in Spuren enthaltenen Bestandteile nicht berücksichtigt, völlig ausreichend und wurde deswegen verwendet. Das Wasser wurde in Portionen von jeweils 10 L in einer großen Glasflasche angesetzt. Dafür wurden jeweils die in Tab. 26 aufgelisteten Mengen an Salzen zugegeben und dann mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Anschließend wurde das Wasser mit den Analyten dotiert, durch Schütteln der Flasche gründlich durchmischt und dann in den Wellenkanal geschüttet.

Tab. 26: Verwendete Salze für 10 L Kopenhagener Standardwasser^[152]

NaCl	320 g
MgSO ₄ * 5 H ₂ O	140 g
NaHCO ₃	1,5 g

8.7. Standardeinstellungen der Labor-Messungen

Bei der Bestimmung der Austauschraten der untersuchten Analyten von den unterschiedlichen Parametern war die übliche Vorgehensweise, nur jeweils den gerade untersuchten Parameter zu variieren und währenddessen alle anderen Parameter konstant zu halten. Dafür wurden die in Tab. 27 aufgelisteten Standardeinstellungen verwendet. Immer wenn im Text nichts Gegenteiliges erwähnt ist, hatten die Parameter diese Einstellungen.

Versuchsdauer	30 min
Aufstiegshöhe	15 cm
Blasenvolumen	24.1 mm ³
Wasser	Salzwasser
Wind	stark
Oberfläche	kein Film
Kollektor	90 mm Durchm., 0.5 cm Höhe
Analytkonzentration	10 ng/L

Tab. 27: Standardeinstellungen der Labor-Messungen

Da die Analytkonzentration, wie in Abschnitt 3.10 beschrieben, nicht genau eingestellt werden konnte, wurde sie vor und nach jeder Messung bestimmt und die Werte dann rechnerisch auf die Standardkonzentration von 10 ng/L bezogen.

9.Literaturverzeichnis

-
- [1] Helvetas, Schweizer Gesellschaft für internationale Zusammenarbeit –homepage, Helvetas-Wasser-Factsheet 2005
http://www.helvetas.org/global/pdf/topic/wasser/0304_wasserkreislauf.pdf
Zugang am 13.09.2009
- [2] *Introduction to the New Water Framework Directive*, on-line Vorstellung der Richtlinien der Europäischen Kommission
http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/info/intro_en.htm
Zugang am 13.09.2009
- [3] E. Nfon, I.T. Cousins, D. Broman: Biomagnification of organic pollutants in benthic and pelagic marine food chains from the Baltic Sea, *Sci. Total. Environ.*, **2008**, 397, 190-204
- [4] C. Miede, S. Durand, J.Garric, C. Gourlay, D. Wang, J.-M. Mouchel, M.-H. Tusseau-Vuillemin: Semipermeable membrane device – availability of polycyclic aromatic hydrocarbons in river waters and wastewater treatment plant effluents. *Polycyclic Aromat. Compd.* **2004**, 24(4-5), 805-825
- [5] B. van Bavel, C. Naf, P.-A. Bergqvist, D. Broman, K. Lundgren, O. Papakosta, C. Rolff, B. Strandberg, Y. Zebuehr et al: Levels of PCBs in the aquatic environment of the Gulf of Bothnia: benthic species and sediments. *Mar. Pollut. Bull.* **1996**, 32(2), 210-218
- [6] J.E.M. Beurskens, P.B.M. Stortelder: Microbial transformation of PCBs in sediments: What can we learn to solve practical problems? *Water Science and Technology* **1995**, 31(8), Integrated Water Resource Management, 99-107
- [7] B. Gevaio, K.C. Jones: Pesticides and persistent organic pollutants. Agriculture, *Hydrology and Water Quality* **2002**, 83-106
- [8] KATALYSE Institut für angewandte Umweltforschung, Köln:
<http://www.umweltlexikon-online.de/fp/archiv/RUBlandwirtsrohstoffe/Pestizide.php>
Zugang am 13.09.2009
- [9] R. Kallenborn, R. Gatermann, S. Planting, G.G. Rimkus, M. Lund, M.Schlabach, I.C. Burkow: Gas chromatographic determination of synthetic musk compounds in Norwegian air samples, *J. Chromatogr., A* **1999**, 846(1+2), 295-306
- [10] M.D. Hernando, M. Mezcua, A.R. Fernandez-Alba, D. Barceló: Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments, *Talanta* **2006**, 69(2), 334-342
- [11] S. Weigel, J. Kuhlmann, H. Hühnerfuss: Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: occurrence and distribution of clofibric acid, caffeine and DEET in the North Sea, *Sci. Total Environ.* **2002**, 295(1-3), 131-141
- [12] J. de Boer: Brominated flame retardants in the environment – the price for our convenience?, *Environ. Chem.* **2004**, 1(2), 81-85
- [13] J.A. Field, M. Schultz, D. Barofsky: Fluorinated alkyl surfactants in groundwater and wastewater, *Chimia* **2003**, 57(1/2), 22
- [14] B. Bethan: *Fremdstoffbelastung mariner Organismen sowie Verteilung, Anreicherung und Transformation ausgewählter chlororganischer Kontaminanten in der Umwelt*, Dissertation, Universität Hamburg, **2001**

-
- [15] N. Peters: *Enantioselektive HPLC-Trennung und VCD-Strukturbestimmung von atropisomeren MeSO₂-PCB sowie Studien über deren Toxizität und deren Verteilung in Biota-Proben*, Dissertation, Universität Hamburg, **2002**
- [16] A.M. Cook, R. Scholtz, T. Leisinger: Mikrobieller Abbau von halogenierten aliphatischen Verbindungen, *GWF, Wasser/Abwasser* **1988**, 129(1), 61-69
- [17] S. Weigel: *Occurrence, distribution and fate of pharmaceuticals and further polar contaminants in the marine environment*, Dissertation, Universität Hamburg, **2003**
- [18] H. Greim: Hormonähnlich wirkende Stoffe in der Umwelt, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1998**, 46, 63-66
- [19] S.F. Arnold, D.M. Klotz, B.M. Collins, P.M. Vonier, L.J. Guillette Jr., J.A. McLachlan: Synergistic Activation of Estrogen Receptor with Combination of Environmental Chemicals, *Science* **1996**, 272, 1489-1492
- [20] C. Caliebe: *Vorkommen und ökologische Relevanz polyfluorierter organischer Schadstoffe in der Meeresumwelt*, Dissertation, Universität Hamburg, **2007**
- [21] F. Guglielmo, G. Lammel, E. Maier-Reimer: Global environmental cycling of γ -HCH and DDT in the 1980s – A study using a coupled atmosphere ocean general circulation model, *Chemosphere* **2009**, 76(11) 1503-1517
- [22] T. Bidleman, L.M. Jantunen, F. Wong. G.A. Stern: Legacy and new contaminants in arctic air, *Abstracts of Papers*, 238th ACS National Meeting, Washington D.C., United States, August 16-20 **2009**
- [23] L.A. Barrie, D. Gregor, B. Hargrave, R. Lake, D. Muir, R. Shearer, B. Tracey, T. Bidleman: Arctic contaminants: sources, occurrence and pathways, *Sci. Total Environ.* **1992**, 122, 1-74
- [24] A. Dreyer, I. Weinberg, C. Temme, R. Elbinghaus: Polyfluorinated Compounds in the Atmosphere of the Atlantic and Southern Oceans: Evidence for a Global Distribution, *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43(17), 6507-6514
- [25] J. Fengler: *The short history of air pollution*, Polytechnisk-Verlag, Lyngby, **2009**
- [26] F. Wania, D. Mackay: Global fractionation and cold condensation of low volatile organic compounds in Arctic regions, *Ambio* **1993**, 22, 10-18
- [27] D. Mackay, W.Y. Shiu, R.P. Sutherland: Determination of Air-Water Henry's Law Constants for Hydrophobic Pollutants, *Environ. Sci. Technol.* **1979**, 13(3), 333-337
- [28] B. Cetin, S. Ozer, A. Sofuoglu, M. Odabasi: Determination of Henry's Law constants of organochlorine pesticides in deionized and saline water as a function of temperature, *Atmos. Environ.* **2006**, 40, 4538-4546
- [29] J. Altschuh, R. Brüggemann, H. Santl, G. Eichinger, O.G. Piringer: Henry's Law constants for a diverse set of organic chemicals: experimental determination and comparison of estimation methods, *Chemosphere* **1999**, 39(11), 1871-1887
- [30] S. Brunner, E. Hornung, H. Santl, E. Wolff, O.G. Piringer, J. Altschuh, R. Brüggemann: Henry's Law Constants for Polychlorinated Biphenyls: Experimental Determination and Structure-Property Relationships, *Environ. Sci. Technol.* **1990**, 24(11), 1751-1754
- [31] C. Shunthirasingham, Y.D. Lei, F. Wania: Evidence of Bias in Air-Water Henry's Law Constants for Semivolatile Organic Compounds Measured by Inert Gas Stripping, *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41(11), 3807-3814
- [32] L. Lepri, D. Desideri, R. Cini, F. Masi, M.S. van Erk: Transport of organochlorine pesticides across the air/sea interface during the aerosol process, *Anal. Chim. Acta* **1995**, 317, 149-160
- [33] P.C. Abilash, N. Singh: Seasonal variation of HCH isomers in open soil and plant-rhizospheric soil system of a contaminated environment, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2009**, 16, 729-740

-
- [34] H. Gerwig: *Austausch und Transport schwerflüchtiger chlororganischer Verbindungen in Norddeutschland und über See*, Dissertation, Universität Hamburg, **2000**
- [35] J. Vijgen, Y. Li, F. Martin, R. Lal, R. Weber: The legacy of lindane and technical HCH-production, *Organohal. Comp.* **2006**, 68, 899-904
- [36] R. Weber et. al. : Dioxin- and POP-contaminated sites – contemporary and future relevance and challenges, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2008**, 15, 363-393
- [37] R. Kallenborn, H. Hühnerfuss: Chiral environmental pollutants. A new analytical approach for the ecotoxicological risk assessment of hazardous organic compounds, Springer-Verlag, Berlin, **2000**
- [38] J. Faller, H. Hühnerfuss, W.A. König, P. Ludwig: Gas chromatographic separation of the enantiomers of marine organic pollutants: Distribution of α -HCH enantiomers in the North Sea, *Mar. Pollut. Bull.* **1991**, 22, 82-86
- [39] B. Pfaffenberger, H. Hühnerfuss, R. Kallenborn, A. Köhler-Günther, W.A. König, G. Krüner: Chromatographic Separation of the Enantiomers of Marine Pollutants. Part 6: Comparison of the Enantioselective Degradation of α -HCH in Marine Biota and Water, *Chemosphere* **1992**, 25, 719-725
- [40] H. Hühnerfuss, J. Faller, W.A. König, P. Ludwig: Gas Chromatographic Separation of the Enantiomers of Marine Pollutants. Part 4: Fate of HCH Isomers in the Baltic and North Sea, *Environ. Sci. Technol.* **1992**, 36, 2127-2133
- [41] T. Harner, H. Kylin, T. Bidleman, W.M. Strachan: Removal of α - and γ -Hexachlorocyclohexane and Enantiomers of α -Hexachlorocyclohexane in the Eastern Arctic Ocean, *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 1157-1164
- [42] K. Walker, D.A. Vallero, R.G. Lewis: Factors influencing the distribution of lindane and other hexachlorocyclohexanes in the environment, *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 4373-4378
- [43] T. Bidleman, L.M. Jantunen, R.L. Falconer, L.A. Barrie: Decline of hexachlorocyclohexane in the Arctic atmosphere and reversal of air-sea gas exchange, *Geophys. Res. Lett.* **1995**, 22(3), 219-222
- [44] P. Loewe: System Nordsee – Zustand 2005 im Kontext langzeitlicher Entwicklungen, *Berichte des Bundesamts für Seeschifffahrt und Hydrographie Hamburg* **2009**, 44
- [45] K. Bester, H. Hühnerfuss: Transport and chemistry of pesticides in the atmosphere, in: Spurny, K.R., editor, *Analytical Chemistry of Aerosols*, CRC Press/Lewis Publ., Boca Raton, **2000**, 577-600
- [46] H. Iwata, S. Tanabe, N. Sakai, R. Tatsukawa: Distribution of persistent organochlorines in the oceanic air and surface seawater and the role of the ocean on their global transport and fate, *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 1080
- [47] L.M. Jantunen, T. Bidleman: Reversal of air-water gas exchange direction of hexachlorocyclohexanes in the Bering and the Chukchi Seas: 1993 versus 1988, *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 1081.
- [48] D. Xu, M. Dan, Y. Song, Z. Chai, G. Zhuang : Concentration characteristics of organochlorines in PM_{2.5} and PM₁₀ in Beijing, China, *Atmos. Environ.* **2005**, 39, 4119-4128
- [49] D. Carlson, I. Basu, R. Hites: Annual Variations of Pesticide Concentrations in Great Lakes Precipitation, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38(20), 5290-5296
- [50] M.A. Dearth, R.A. Hites: Complete analysis of technical chlordane using negative ionization mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25, 245-254

-
- [51] Gutachten des Wissenschaftlichen Gremiums für Kontaminanten in der Lebensmittelkette auf Ersuchen der Europäischen Kommission über Chlordan als unerwünschter Stoff in Futtermitteln, *The EFSA Journal* **2007**, 582, 1-53
- [52] R. Lee, H. Hung, D. Mackay, K.C. Jones: Measurement and modelling of the diurnal cycling of atmospheric PCBs and PAHs, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 2172-2179
- [53] M. Mandalakis, M. Tsapakis, A. Tsoga, E.G. Stephanou: Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece), *Atmos. Environ.* **2002**, 36, 4023-4035
- [54] P.A. Brunciak, J. Dachs, C.L. Gigliotti, E.D. Nelson, S.J. Eisenreich: Atmospheric polychlorinated biphenyl concentrations and apparent degradation in coastal New Jersey, *Atmos. Environ.* **2001**, 25, 3325-3339
- [55] T. Harner, D. Mackay, K.C. Jones: Modell of the long-term exchange of PCBs between soil and the atmosphere in the Southern UK, *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 1200-1209
- [56] L.A. Totten, P.A. Brunciak, C.L. Gigliotti, J. Dachs, T.R. Glenn, E.D. Nelson, S.J. Eisenreich: Dynamic water exchange of the polychlorinated biphenyls in the New York – New Jersey harbour estuary, *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 3834-3850
- [57] S. Yan, L.A. Rodenburg, J. Dachs, S.J. Eisenreich: Seasonal air-water exchange fluxes of polychlorinated biphenyls in the Hudson River estuary, *Environ. Pollut.* **2008**, 152, 443-441
- [58] H.B. Moon, M. Choi, H.G. Choi, G. Ok, K. Kannan: Historical trends of PCDDs, PCDFs, dioxin-like PCBs and nonylphenols in dated sediment cores from a semi-enclosed bay in Korea: Tracking the sources, *Chemosphere* **2009**, 75, 565-571
- [59] N. García-Flor, J. Dachs, J.M. Bayona, J. Albaigés: Surface waters are a source of polychlorinated biphenyls to the coastal atmosphere of the North-Western Mediterranean Sea, *Chemosphere* **2009**, 75, 1144-1152
- [60] J.F. Pankow: An adsorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere, *Atmos. Environ.* **1994**, 28, 185-188
- [61] M.F. Simcik, I. Basu, C.W. Sweet, R.A. Hites: Temperature dependence and temporal trends of polychlorinated biphenyl congeners in the Great Lakes atmosphere, *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 1991-1993
- [62] R. Lohmann, P.A. Brunciak, J. Dachs, C. Gigliotti, E. Nelson, D. van Ry, T. Glenn, S.J. Eisenreich, J.L. Jones, K.C. Jones: Processes controlling diurnal variations of PCDD/Fs in the New Jersey coastal atmosphere, *Atmos. Environ.* **2003**, 37, 959-969
- [63] E. Jurado, F. Jaward, R. Lohmann, K.C. Jones, R. Simó, J. Dachs: Atmospheric dry deposition of persistent organic pollutants to the Atlantic and inferences for the global oceans, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 5505-5513
- [64] M.D. Erickson: Analytical chemistry of PCBs, CRC Press, Boca Raton, **1997**
- [65] B. van Bavel, C. Näf, P.A. Bergqvist, D. Broman, K. Lundgren, O. Papakosta, C. Rolff, B. Strandberg, Y. Zebühr, D. Zook, C. Rappe: Levels of PCB in the Aquatic Environment of the Gulf of Bothnia: Benthic Species and Sediments, *Mar. Pollut. Bull.* **1995**, 32(2), 210-218
- [66] H. Yamamoto, Y. Nakamura, S. Moriguchi, Y. Nakamura, Y. Honda, I. Tamura, Y. Hirata, A. Hayashi, J. Sekizawa: Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: Laboratory photolysis, biodegradation and sorption experiments, *Water Res.* **2009**, 43, 351-362
- [67] O.A.H. Jones, N. Voulvoulis, J.N. Lester: Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals, *Water Res.* **2002**, 36, 5013-5022

-
- [68] H. Roth, C. Müller, G. Folkers: Stereochemie & Arzneistoffe, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart, **1998**
- [69] A. Lajeunesse, C. Gagnon : Determination of acidic pharmaceutical products and carbamazepine in roughly primary-treated wastewater by solid-phase extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **2007**, 87 (8), 565-578
- [70] S. Weigel, U. Berger, E. Jensen, R. Kallenborn, H. Thorensen, H. Hühnerfuss: Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites, *Chemosphere* **2004**, 56, 583-592
- [71] B. Halling-Sorensen, S.N. Nielsen, P.F. Lanzky, F. Igerslev, H.C.H. Lutzhoft, S.E. Jorgensen: Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - a review, *Chemosphere* **1998**, 36, 357-394
- [72] C.D. Daughton, T.A. Ternes: Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?, *Environ. Health Perspect.* **1999**, 107 (6), 907-938
- [73] K. Fent, A.A. Weston, D. Caminada: Ecotoxicology of human pharmaceuticals, *Aquat. Toxicol.* **2006**, 76, 122-159
- [74] M. Cleuvers: Initial risk assessment for three β -blockers found in the aquatic environment, *Chemosphere* **2005**, 59, 199-205
- [75] A. Tauxe-Würsch, L.F. De Alencastro, D. Grandjean, J. Tarradellas: Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment, *Water Res.* **2005**, 39, 1762-1771
- [76] J. Kuhlmann; *Methodenentwicklung und Bestimmung anthropogener organischer Kontaminanten, ihrer Transformationsprodukte und potentiell biogener Organohalogenverbindungen in der aquatischen Umwelt*, Dissertation, Universität Hamburg, **2007**
- [77] Á. Sebok, A. Vasánits-Zsigrai, G. Palkó, G. Záray, I. Molnár-Perl: Identification and quantification of ibuprofen, naproxen, ketoprofen and diclofenac present in waste-waters, as their trimethylsilyl derivatives, by gas chromatography mass spectrometry, *Talanta* **2008**, 76, 642-650
- [78] D. Mackay, W.Y. Shiu, R.P. Sutherland: Determination of Air-Water Henry's Law Constants for Hydrophobic Pollutants, *Environ. Sci. Technol.* **1979**, 13(3), 333-337
- [79] B. Cetin, S. Ozer, A. Sofuoglu, M. Odabasi: Determination of Henry's law constants of organochlorine pesticides in deionized and saline water as a function of temperature, *Atmos. Environ.* **2006**, 40, 4538-4546
- [80] F. Wania, C.B. Dugani: Assessing the long range transport potential of polybrominated diphenyl ethers: a comparison of four multimedia models, *Environ. Toxicol. Chem.* **2003**, 22, 1252-1261
- [81] D.H.F. Altschuh, R. Brüggemann, H. Santl, G. Eichinger, O.G. Pringer: Henry's law constants for a diverse set of organic chemicals: experimental determination and comparison of estimation models, *Chemosphere* **1999**, 39, 1871-1887
- [82] R. Bruhn, S. Lakaschus, M.S. McLachlan: Air/sea gas exchange of PCBs in the Southern Baltic Sea, *Atmos. Environ.* **2003**, 37, 3445-3454
- [83] S. Brunner, E. Hornung, H. Santl, E. Wolff, O.G. Piringer: Henry's Law Constants for Polychlorinated Biphenyls: Experimental Determination and Structure-Property Relationships, *Environ. Sci. Technol.* **1990**, 24, 1751-1754

-
- [84] C. Shunthirasingham, Y.D. Lei, F. Wania: Evidence of Bias in Air-Water Henry's Law Constants for Semivolatile Organic Compounds Measured by Inert Gas Stripping, *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41(11), 3807-3814
- [85] C.M. Roth, K.U. Goss, R.P. Schwarzenbach: Adsorption of a diverse set of organic vapors on the bulk water surface, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 252, 21-30
- [86] L. Shen, F. Wania: Compilation, Evaluation, and Selection of Physical-Chemical Property Data for Organochlorine Pesticides, *J. Chem. Eng. Data* **2005**, 50, 742-768
- [87] D.K. Woolf: Bubbles and their role in gas exchange, *Sea Surface and Global Change* **1997**, 173 (205), 352-357
- [88] M.S. Longuet-Higgins: Mechanisms of wave breaking in deep water, in *Sea Surface Sound*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1988**
- [89] S.A. Thorpe: Bubble clouds and the dynamics of the upper ocean, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* **1992**, 118, 1-22
- [90] G. Deane, M.D. Stokes: Scale dependence of bubble creation mechanisms in breaking waves, *Nature* **2002**, 418, 839-844
- [91] M.S. Longuet-Higgins, J.S. Turner: An „entraining plume“ model of a spilling breaker, *J. Fluid. Mech.* **1974**, 63, 1-20
- [92] E. Terrill, W. Kendall-Melville, D. Stramski: Bubble entrainment by breaking waves and their influence on optical scattering in the upper ocean, *J. Geophys. Res.* **2001**, 106, 16815-16823
- [93] M.D. Stokes, G. Deane: A New Optical Instrument for the Study of Bubbles at High Void Fractions Within Breaking Waves, *J. Ocean. Engin.* **1999**, 24(3), 300-311
- [94] W. Siems: *Modelluntersuchungen zur Verdunstung und zum Gasaustausch zwischen Wasser und Luft – der Einfluß von Wellen und Oberflächenverunreinigungen*, Dissertation, Universität Hamburg, **1980**
- [95] D.C. Blanchard: The size and height to which jet drops are ejected from bursting bubbles in sea water, *J. Geophys. Res.* **1989**, 94, 10999-11002
- [96] R. Saint-Louis, E. Pelletier: Sea-to-air flux of contaminants via bubbles bursting. An experimental approach for tributyltin, *Mar. Chem.* **2004**, 84, 211-224
- [97] B. Kinsman: *Wind Waves – their generation and propagation on the ocean surface*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, **1965**
- [98] M. Onorato, A.R. Osborne, M. Serio: Extreme wave events in directional, random oceanic sea states, *Phys. Fluids* **2002**, 14(4), L25-L28
- [99] A.L. Islas, C.M. Schober: Predicting rogue waves in random oceanic sea states, *Phys. Fluids* **2005**, 17(3), 17-21
- [100] M.C. Li, J.Y. Huang: The quasi period change in climate model, *Acta Meteor Sin* **1984**, 42(2), 168-176
- [101] G. Feng, X. Gao, W. Dong, J. Li: Time-dependent solutions of the Fokker-Planck equation of maximally reduced air-sea coupling climate model, *Chaos, Solitons & Fractals* **2008**, 37, 487-495
- [102] A.T. Jessup, C.J. Zappa, M.R. Loewen, V. Hesany: Infrared remote sensing of breaking waves, *Nature* **1997**, 385, 52-55
- [103] W.K. Melville: The role of surface-wave breaking in air- sea interaction, *Annu. Rev. Fluid. Mech.* **1996**, 28, 279-321

-
- [104] M.S. Longuet-Higgins, R.P. Cleaver: Crest instabilities of gravity waves. 1. The almost highest wave, *J. Fluid. Mech.* **1994**, 258, 115-129
- [105] P.J. Bonmarin: Geometric properties of deep-water breaking waves, *J. Fluid. Mech.* **1989**, 209, 405-433
- [106] W.K. Melville, P. Matusov: Distribution of breaking waves at the ocean surface, *Nature* **2002**, 417, 58-63
- [107] E. Lamarre, K. Melville: Instrumentation for the Measurement of Void-Fraction in Breaking Waves: Laboratory and Field Results, *IEEE J. Ocean. Engin.* **1992**, 17(2), 204-215
- [108] H.U. Roll: Physics of the Marine Atmosphere, International Geophysics Series – Volume 7, Academic Press, New York/London, **1965**
- [109] K. Spurny: Aerosol Chemical Processes in the Environment, Lewis Publishers, Boca Raton, **2000**
- [110] S.N. Pandis: Formation and properties of secondary atmospheric aerosols: from the laboratory to the supercomputer, *J. Aerosol Sci.* **1997**, 28, 367-373
- [111] A. Trier: Submicron particles in urban atmosphere, *Atm. Environ.* **1997**, 31, 909-914
- [112] D.W. Dockery, C.A. Pope, X. Xioing: An association between air pollution and mortality in six U.S. cities, *N. Engl. J. Med.* **1993**, 329, 1753-1766
- [113] R. Wilson, J.P. Sprengler: Particulates in Our Air, Harvard University Press, Cambridge, **1996**
- [114] R. Wanninkhof: Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean, *J. Geophys. Res.* **1992**, 97, 7373-7382
- [115] M.A. Donelan, R. Wanninkhof: Gas Transfer at Water Surfaces – Concepts and Issues, *Geophysical Monograph* **2002**, 127, 1-10
- [116] E. Jurado, J. Dachs, C. Duarte, R. Simó: Atmospheric deposition of organic and black carbon to the global oceans, *Atmos. Environ.* **2008**, 42, 7931-7939
- [117] R.A. Duce et al.: The atmospheric input of trace species to the world ocean, *Global Biogeochemical Cycles* **1991**, 5(3), 193-259
- [118] A.H. Knap, K. Binkley, R. Artz: The occurrence and distribution of trace organic compounds in Bermuda precipitation, *Atmos. Environ.* **1988**, 22, 1411-1423
- [119] S.M. Henrichs, P.M. Williams: Dissolved and particulate amino acids and carbohydrates in the sea surface microlayer, *Mar. Chem.* **1985**, 17, 141-163
- [120] E.T. Peltzer, R.B. Gagosian: Organic geochemistry of aerosols over the Pacific Ocean, Chemical Oceanography 10, Academic Press, London, **1989**
- [121] E.J. Bock, N.M. Frew: Static and dynamic response of natural multicomponent oceanic surface films to compression and dilation: laboratory and field observations, *J. Geophys. Res.* **1993**, 98, 14599-14617
- [122] H. Hühnerfuss: The molecular structure of the system water/monomolecular surface film and its influence on water wave damping, Habilitationsschrift, Universität Hamburg, **1986**
- [123] A. Gericke, A.V. Michailov, H. Hühnerfuss: Polarized external infrared reflection-absorption spectroscopy at the air/water interface: comparison of experimental and theoretical results for different angles of incidence, *Vib. Spectros.* **1981**, 86, 439-447

-
- [124] H. Hühnerfuss, F. Hoffmann, J. Simon-Kutscher, W. Alpers, M. Gade: Sea slicks and oil spills – the chemical structure and morphology determines the remote sensing signals, *Proceed. Intern. Geosci. Remote Sens. Sympos. (IGARSS) IEEE* **2004**, Vol. II, 1366-1369
- [125] S.P. McKenna, E.J. Bock: Physicochemical effects of the marine microlayer on air-sea gas transport, in: *Marine Surface Films*, 77-91, Springer Verlag, Heidelberg, **2006**
- [126] D.K. Woolf, N. Ward: Thermal imagery of surface renewal phenomena, in: *Marine Surface Films*, 235-244, Springer Verlag, Heidelberg, **2006**
- [127] C. Guitart, N. Garcia-Flor, J.C. Miquel, S.W. Fowler, J. Albeigés : Effect of the accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sea surface microlayer on their coastal air-sea exchanges; *J. Marine Sys.*, **2010**, 79, 210-217
- [128] E.D. Nelson, L.L. McConnell, J.E. Baker: Diffusive exchange of gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across the air-water interface of the Chesapeake Bay, *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, 32, 912-919
- [129] C.L. Gigliotti, P.A. Brunciak, J. Dachs, T.R. Glenn, E.D. Nelson, L.A. Totten, S.J. Eisenreich: Air-water exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons in the New York-New Jersey, USA, Harbour Estuary, *Environ. Tox. Chem.*, **2002**, 21, 235-244
- [130] M. Tsapakis, E.G. Stephanou: Collection of gas and particle semi-volatile organic compounds: use of an oxidant denuder to minimize polycyclic aromatic hydrocarbon degradation during high-volume air sampling, *Atmos. Environ.*, **2003**, 37, 4935-4944
- [131] J. Rueß: *Ozean/Atmosphäre-Austauschprozesse von unpolaren und polaren organischen Xenobiotica – Modellexperimente*, Diplomarbeit, Universität Hamburg, **2006**
- [132] A. Cincinelli, A.M. Stortini, M. Perugini, L. Checchini, L. Lepri: Organic pollutants in the sea-surface microlayer and aerosol in the coastal environment of Leghorn-Tyrrhenian Sea, *Mar. Chem.*, **2001**, 76, 77-98
- [133] A. Marcomini, G. Pojana, A. Giacometti, C. Oppo: Aerosolization of an anionic surfactant (LAS) and dissolved organic carbon (DOC) under laboratory conditions, *Chemosphere*, **2001**, 44, 257-262
- [134] O. Wurl, S. Karuppiyah, J.P. Obbard: The role of the sea-surface microlayer in the air-sea gas exchange of organochlorine compounds, *Sci. Total Environ.*, **2006**, 369, 333-343
- [135] K. Wiberg, E. Brorström-Lundén, I. Wängberg, T.F. Bidleman, P. Haglund: Concentration and fluxes of hexachlorocyclohexanes and chiral composition of α -HCH in environmental samples from the southern Baltic Sea, *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, 35, 4739- 4746
- [136] X. Zhou, K. Mopper : Photochemical production of low molecular weight carbonyl compounds in seawater and surface microlayer and their air-sea exchange, *Mar. Chem.*, **1997**, 56, 201-213
- [137] P.S. Liss, P.G. Slater: Fluxes of gases across the air-sea interface, *Nature*, **1974**, 247, 181-184
- [138] E.D. Nelson, L.L. McConnell, J.E. Baker: Diffusive exchange of gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across the air-water interface of Chesapeake Bay, *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, 32, 912-919
- [139] K.L. Sundqvist, H. Wingfors, E. Brorström-Lundén, K. Wiberg: Air-sea gas exchange of HCHs and PCBs and enantiomers of α -HCH in the Kattegat Sea region, *Environ. Pollut.* **2004**, 128, 73-83

-
- [140] L.A. Totten, P.A. Brunciak, C.L. Gigliotti, J. Dachs, T.R. Glenn, E.D. Nelson: Dynamic air-water exchange of polychlorinated biphenyls in the New York – New Jersey Harbour Estuary, *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, 35, 3834-3840
- [141] J. Weber, C.J. Halsall, D. Muir, C. Teixeira, D.A. Burniston, W. Strachan, H. Hung, N. Mackay, D. Arnold, H. Kylin: Endosulfan and γ -HCH in the Arctic: an assessment of surface seawater concentrations and air-sea exchange, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40, 7570-7576
- [142] O. Wurl, J.P. Obbard: A review of pollutants in the sea-surface microlayer (SML): a unique habitat for marine organisms, *Mar. Pollut. Bull.*, **2004**, 48, 1016-1030
- [143] L. Manodori, A. Gambaro, R. Piazza, S. Ferrari, A.M. Stortini, I. Moret, G. Capodaglio: PCBs and PAHs in sea-surface microlayer and sub-surface water samples of the Venice Lagoon (Italy), *Mar. Pollut. Bull.*, **2006**, 52, 184-192
- [144] C. Guitart, N. Garcia-Flor, J.M. Bayona, J. Albaigés: Occurrence and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal surface microlayer, *Mar. Pollut. Bull.*, **2007**, 54, 186-194
- [145] R.C. Upstill-Goddard: Air-sea gas exchange in the coastal zone, *Est. Coast. Shelf Sci.*, **2006**, 70, 388-404
- [146] J. Simon-Kutscher: *Strukturelle und oberflächenrheologische Untersuchungen von Langmuir-Filmen auf metallionenhaltigen Subphasen*, Dissertation, Universität Hamburg, **1997**
- [147] C. Guitart, T. Frickers, J.M. Horrillo-Caraballo, R.J. Law, J.W. Readman: Characterisation of sea surface chemical contamination after shipping accidents, *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42, 2275-2285
- [148] Z. Kozarac, D. Risovic, S. Frka, D. Mobius: Reflection of light from the air/water interface covered with sea-surface microlayers, *Mar. Chem.*, **2005**, 96, 99-113
- [149] A. Palm, I. Cousins, Ö. Gustafsson, J. Axelman, K. Grunder, D. Broman, E. Brorström-Lundén: Evaluation of sequentially-coupled POP fluxes estimated from simultaneous measurements in multiple compartments of an air-water-sediment system, *Environ. Pol.*, **2004**, 128, 85-97
- [150] R. Kallenborn, M. Oehme, D.D. Wynn-Williams, M. Schlabach, J. Harris: Ambient air levels and atmospheric long-range transport of persistent organochlorines to Signy Island, Antarctica, *Sci. Total Environ.*, **1998**, 220, 167-180
- [151] D. Schulz-Bull, I. Hand, A. Lerz, E. Trost, D. Wodarg: Regionale Verteilung chlorierter Kohlenwasserstoffe und polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe im Pelagial und Oberflächensediment der Ostsee 2008, Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie Hamburg/Rostock, **2009**
- [152] K. Graßhoff: *Methods of Seawater Analysis*, Weinheim Verlag Chemie, **1976**

Erklärung über frühere Promotionsversuche:

Hiermit erkläre ich, dass ich bisher keine weiteren Promotionsversuche unternommen habe.

(Ort, Datum)

(Unterschrift)

Eidesstattliche Versicherung:

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe, andere als die angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe und die verwendeten Quellen als solche kenntlich gemacht habe.

(Ort, Datum)

(Unterschrift)

Danksagung

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Heinrich Hühnerfuss danke ich für die Überlassung eines spannenden und meinem Interesse entsprechenden Forschungsthemas. Besonders bedanke ich mich auch für die Kombination aus Freiheit, in der ich arbeiten konnte, und einem offenen Ohr, das gleichzeitig immer da war, wenn es Probleme zu beheben galt.

Besonderer Dank gebührt auch Heike Dannhauer, der guten Seele des Arbeitskreises, für die Hilfe beim Überspringen der täglichen kleinen Hürden. In diesem Zusammenhang auch ein „Danke“ an alle weiteren Mitglieder des Arbeitskreises für Rat und Tat und die gemeinsame Bewältigung vielfältiger kleiner Probleme.

Für die Vermittlung der Forschungsreise auf der FS Alkor danke ich Dr. Martin Gade und Dr. Bernd Schneider. Für die Unterstützung bei der Vorbereitung der Messgeräte für die Forschungsreise bedanke ich mich bei Dr. Michael Steiger und Dr. Gerhard Lammel, für die Hilfe bei der Aufnahme von Luftblasenfotos bei Bent Schubert.

Für die Zusammenarbeit bei der Untersuchung der Luftproben aus der Ostsee bedanke ich mich bei Carolin Mai. Sowohl die Vorbereitung der Probenträger als auch die Aufarbeitung und Messung wurden von ihr durchgeführt.