

---

---

Holger Gerwig

**Austausch und Transport luftgetragener  
schwerflüchtiger chlororganischer  
Verbindungen in Norddeutschland und über See**

**- 2000 -**

Schriftenreihe

**ANGEWANDTE ANALYTIK**

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie  
der Universität Hamburg, Abt. Angewandte Analytik

Prof. Dr. W. Dannecker

Martin-Luther-King-Platz 6 • 20146 Hamburg

Austausch und Transport  
luftgetragener schwerflüchtiger chlororganischer  
Verbindungen in Norddeutschland und über See

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften  
des Fachbereichs Chemie  
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Holger Gerwig aus Hamburg

Hamburg 2000

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Dannecker

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Hühnerfuß

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 17. April 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1994 bis Januar 2000 im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Dannecker am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

Herrn Prof. Dr. W. Dannecker danke ich ganz herzlich für die freie Gestaltung und die wohlwollende Unterstützung der Arbeit.

Herr Dr. M. Schulz war immer zu einer Diskussion bereit und hat die Arbeit sehr unterstützt.

Frau Bianca Bethan aus dem Arbeitskreis Prof. Hühnerfuß hat die Messungen zur Bestimmung der Enantiomeren-Verhältnisse von  $\alpha$ -HCH durchgeführt. Herrn Prof. Dr. H. Hühnerfuß danke ich für seine großzügige Informationsbereitschaft.

Herr Prof. Dr. Brümmer und Herr Dr. Bösenberg vom Meteorologischen Institut der Universität sowie der Deutsche Wetterdienst Hamburg haben meteorologische Daten zur Verfügung gestellt. Herr Geertsen aus Westerhever gab Niederschlagsdaten. Frau M. Zeise aus der Technischen Werkstatt der Chemischen Institute hat durch Spezialanfertigungen und Anpassungen eine Reihe von Geräten zum Einsatz vorbereitet. Zivildienstleistende der Schutzstation Wattenmeer auf dem Westerheversand und Frau Johannsen auf Helgoland haben Depositionsprobenahmen betreut. Die Metzler Schaum GmbH Bad Wildungen hat Polyurethanschaum, das *Institutet för Vatten och Luftvårdsforskning* (IVL) hat Polyurethan-Stopfen und einen Depositionssammler kostenlos zur Verfügung gestellt. Von Mitarbeitern der Firma ERGO Hamburg, insbesondere von Herrn Prignitz, wurden praktische Ratschläge gegeben.

Anregungen und tatkräftige Hilfe gaben alle Mitarbeiter und Mitarbeiterinnen des Arbeitskreises, insbesondere die Herren Götz Steinhoff, Andreas Röhl, Dr. Torsten Grodten, Dr. Frank Meyberg, Dr. Andreas Rebers, Dr. Elke Plate, Susanne Tamm, Thomas Stahlschmidt, Karsten Hunold und Dr. Sebastian Giehring. Anregungen gaben darüber hinaus Herr Andreas Starke, Herr Dr. Kai Bester und Frau PhD Eva Brorstrøm-Lundén.

Ihnen allen möchte ich an dieser Stelle danken.

Darüber hinaus möchte ich allen, die mich unterstützt haben, insbesondere meiner Familie für die Geduld und Hilfe über die gesamte Studienzeit, ganz herzlich danken.

Letztendlich werden wir nur das bewahren, was wir lieben, wir werden nur das lieben, was wir verstehen, und wir werden nur das verstehen, was wir gelehrt werden.

Babu Dioum



<b>0</b>	<b>Abkürzungen</b>	
<b>1</b>	<b>Einleitung und Problemstellung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretischer Teil</b>	<b>3</b>
2.1	Bedeutung und Herkunft der untersuchten Stoffe	3
2.1.1	Hexachlorcyclohexan	3
2.1.2	Polychlorierte Biphenyle	5
2.1.3	Hexachlorbenzol	8
2.1.4	Verbrauch und Emission einiger POPs in Europa	8
2.2	Verhalten organischer Spurenstoffe in der Atmosphäre	10
2.2.1	Trockene Deposition	12
2.2.2	Verteilung zwischen Partikel- und Gasphase	13
2.2.3	Nasse Deposition	14
2.2.4	Gasaustausch an der Grenzfläche Atmosphäre/Wasser	16
2.2.5	Gasaustausch an der Grenzfläche Atmosphäre/Boden	18
2.2.6	Transportvorgänge in der Atmosphäre	19
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>22</b>
3.1	Instrumentelle Analyse durch Einsatz der Kapillar-Gaschromatographie mit ECD	22
3.2	Probenaufarbeitung	29
3.3	Nachweis- und Bestimmungsgrenzen	32
3.3.1	Flüssig/flüssig-Extrakte	33
3.3.2	Soxhlet-Extrakte	35
3.4	Probenahme	37
3.4.1	Probenahme von Luft	37
3.4.2	Probenahme der Deposition	41
3.4.3	Probenahme von See- und Oberflächenwasser	46
3.5	Windrichtungs- und herkunftsabhängige Auswertung der gemessenen Konzentrationen in Luft- und Depositionsproben	46
3.6	Laborbedingungen sowie Verwendung und Verbleib der Chemikalien	48

<b>4</b>	<b>Darstellung und Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>50</b>
4.1	Probenahmestationen in Norddeutschland	50
4.2	Vergleich von Depositionsprobenahmen	51
4.2.1	Überprüfung des Analysenverfahrens	51
4.2.2	Unterschiede zwischen den verschiedenen Sammlertypen	54
4.2.3	Bulk- und Wet-Only-Probenahme	58
4.3	Einfluss der Niederschlagsmenge auf Deposition und Konzentration	61
4.4	Einfluss der Lufttemperatur auf die Konzentration in Depositions- und Aerosolproben	66
4.5	Verlauf der Depositionsgehalte im Jahresgang	69
4.6	Räumliche Verteilung deponierter Mengen und Konzentrationen in Norddeutschland	73
4.7	Luftkonzentrationen in Norddeutschland	78
4.8	Herkunft von luftgetragenen Spurenstoffen im Aerosol und Deposition in Norddeutschland	82
4.8.1	Deposition zur Hauptanwendungszeit von Lindan	82
4.8.2	Ferntransportierte Spurenstoffe in Kap Arkona	85
4.8.3	Ferntransportierte Spurenstoffe in Westerheversand	88
4.8.4	Lokal transportierte Spurenstoffe in Hamburg-Billbrook	91
4.9	Vergleich der zeitgleichen Deposition von HCH in der Deutschen Bucht und einer Küstenstation	95
4.10	Austausch und Herkunft von $\alpha$ - und $\gamma$ -HCH sowie $\alpha$ -HCH-Enantiomeren zwischen Seewasser und Luft	100
4.11	Auswirkung von Bulk-Deposition auf die Meerwasserkonzentration von HCH	107
4.12	Transportflüsse chlororganischer Verbindungen in der Deutschen Bucht	110
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>113</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>119</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>I - XIX</b>

**0 Abkürzungen**

BASYS	EU-Projekt <i>Baltic Sea System Study</i>
BDP	Bulk-Depositionssammler mit Polypropylentrichter, NEWDEP
BED	Bulk-Depositionssammler mit Edelstahltrichter
BGL	Bulk-Depositions-Doppelsammler mit Glastrichter
BSG	Bestimmungsgrenze
BTF	Bulk-Depositionssammler mit Teflonfolie
C <sub>L</sub>	Konzentration in Luft
C <sub>r</sub>	Konzentration in Niederschlag
C <sub>w</sub>	Konzentration in Seewasser
Dt. B.	Deutsche Bucht
<i>p,p'</i> -DDD	1,1-Dichlor-2-(2-chlorphenyl)-2-(4-chlorphenyl)ethan
<i>o,p'</i> -DDD	1,1-Dichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethan
<i>p,p'</i> -DDE	1,1-Dichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethen
DIN-PCB	PCB-Kongener 28, 52, 101, 138, 153, 180, Auswahl nach DIN 51527
DWD	Deutscher Wetterdienst
ECD	( <i>Electron Capture Detector</i> ) Elektroneneinfangdetektor
ER	( <i>Enantiomeric Ratio</i> ) Enantiomerenverhältnis
GC	Gaschromatograph, Gaschromatographie
GFF	Glasfaserfilter
HCB	Hexachlorbenzol
n-HCH	1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan (Isomere n= α; β; γ; δ; ε)
HEL	Probenahmestelle auf Helgoland
HEM	Niederschlagssammler, Typ Hellmann
HHB	Probenahmestelle in Hamburg-Billbrook
HPLC	( <i>High Performance Liquid Chromatography</i> ) Hochauflösende Flüssigchromatographie
ITZ	Probenahmestelle Flughafen bei Itzehoe
KAP	Probenahmeort Kap Arkona
KUSTOS	BMFT-Projekt <i>Küstennahe Stoff- und Energieflüsse - der Übergang Land-Meer in der südöstlichen Nordsee</i>
LPA	Luftprobenahme für partikuläre Stoffe
LPG	Luftprobenahme für partikuläre und gasförmige Stoffe
m <sub>dep</sub>	deponierte Masse
n.d.	nicht detektierbar
ng	Nanogramm (10 <sup>-9</sup> g)
n.a.	nicht analysiert
n.n.	nicht nachweisbar
NWG	Nachweisgrenze

---

OCN	Octachlornaphthalin
$p^0_L$	Dampfdruck über der unterkühlten Flüssigkeit
$p^0_s$	Dampfdruck über dem Feststoff
PAK	Polykondensierte Aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
POP	( <i>Persistent Organic Pollutants</i> ) Persistente organische Schadstoffe
PUR	( <i>Polyurethane Foam</i> ) Polyurethanschaum
pg	Pikogramm ( $10^{-12}$ g)
RRF	( <i>Relative Response Factors</i> ) Relative Ansprechfaktoren
RRT	( <i>Relative Retention Time</i> ) Relative Retentionszeit
RT	Rückwärtstrajektorien
$\Sigma$ PCB	Gesamtsumme der PCB-Kongenere, hochgerechnet
$\Sigma$ -6PCB	PCB-Kongenere s. DIN-PCB
$\Sigma$ -7PCB	PCB-Kongenere s. $\Sigma$ -6PCB und PCB-Kongener 118
SOC	( <i>Semivolatile Organic Compounds</i> ) Schwerflüchtige organische Spurenstoffe
SWH	manuelle Seewasserprobenahme direkt in Flasche
SWS	Seewasserprobenahme mit Schöpfer
TRANSWATT	BMFT-Projekt: Transport, Transfer und Transformation von Biomasse-Elementen in Wattgewässern
TSP	( <i>Total Suspended Particles</i> ) Gesamtstaub
WED	Wet-Only-Depositionssammler
WHV	Probenahmestelle in Westerheversand am Leuchtturm
WR	Windrichtung
w/w	Gehaltsangabe als Masseanteil

## 1 Einleitung und Problemstellung

Persistente organische Schadstoffe, sog. POP (*Persistent Organic Pollutants*), führen zu Bioakkumulation, werden weiträumig transportiert und zeigen toxikologische bzw. ökotoxikologische Wirkungen. Darüber hinaus haben POP und deren Abbauprodukte, z.B. Polychlorierte Biphenyle (PCB), Polychlorierte Hydroxybiphenyle,  $\gamma$ - und  $\beta$ -Hexachlorcyclohexan (HCH) teilweise hormonähnliche Wirkungen (GREIM, 1998), die sich gegenseitig verstärken können (ARNOLD et al., 1996). Trenduntersuchungen zeigen, dass die Gehalte von POP - trotz des vielerorts fast vollständigen Verbots - in der Umwelt nicht völlig zurückgegangen sind. Die PCB-Gehalte in Nahrungsmitteln und menschlichem Gewebe sinken, aber langsamer als in den 70er bis Mitte der 80er Jahre (ERICKSON, 1997). In den europäischen Ländern lag 1996 der  $\gamma$ -HCH-Verbrauch bei einem Drittel des Wertes von 1970 (BREIVIK et al, 1999). Unter Freilandbedingungen verflüchtigt sich bis zu 90 % der Lindan-Menge innerhalb von 24 Stunden nach der Applikation (GOTTSCILD, 1996) und kann somit durch Wind verteilt werden. Das Ziel der sog. POP-Konvention ist es, den Verbrauch dieser Stoffe weltweit einzuschränken oder zu verbieten. Seit 1998 wird die vierte zentrale Konvention der Vereinten Nationen neben der Klima-, Biodiversitäts- und Desertifikationskonvention - in der Nachfolge der Konferenz für Umwelt und Entwicklung von Rio de Janeiro 1992 - vorbereitet (BIERMANN und WANK, 1999). Die Reduktion von POP ist Gegenstand von regionalen zwischenstaatlichen Abkommen, die eine nachhaltige Entwicklung im Rahmen der Beschlüsse der Agenda 21 (Aktionsprogramm der Vereinten Nationen) zum Kapitel 17 „Schutz der Ozeane“ umsetzen. Hieran arbeiten u.a. die Kommissionen zum Schutz der Meeresumwelt des Nordost-Atlantiks (OSPARCOM = Oslo/Paris-Kommission) und der Ostsee (HELCOM = Helsinki-Kommission) sowie die Nordseeschutzkonferenzen. Als wesentliches Umwelthandlungsziel der 4. Nordseeschutzkonferenz sollen innerhalb von 25 Jahren die Einleitungen, Emissionen und Verluste gefährlicher Stoffe eingestellt werden (KÜNITZER, 1996).

Aufgrund dieser Bedeutung von POP schien die Frage der Stoff-Flussmenge zu den Norddeutschen Randmeeren über den Luftweg von POP mit unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften, wie Hexachlorbenzol (HCB), PCB und HCH von Interesse zu sein. Außerdem sollte geklärt werden, ob die Einträge abhängig von der Jahreszeit sind. Daneben sollte auch der Austrag von HCH aus dem Seewasser betrachtet werden unter Berücksichtigung des Enantiomerenverhältnisses von (+/-)- $\alpha$ -HCH. Auch die bei SELKE (1994) aufgeworfene Frage nach der Quantifizierung trockener partikulärer und nasser Deposition sollte intensiver bearbeitet werden.

Es sollte ferner geklärt werden, ob mit Hilfe von windrichtungs- bzw. herkunftsgewichteten Konzentrationen in Depositions- und Luftproben Quellregionen für POP erkannt werden können.

Um eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse von Probenahmeorten mit unterschiedlichem Abstand von der Küste zu erhalten, sollten für die Bestimmung der Depositionsmengen über Probenahmezeiträume von bis zu mehreren Jahren die einfach zu handhabenden Bulk-Depositionssammler eingesetzt und deren Abweichungen untereinander experimentell bestimmt werden. Daneben sollten Luft- und Niederschlagsproben während der bis zu zwei Monate dauernden Intensivmesskampagnen mit weiterentwickelten High-Volume-Sammlern und Wet-Only-Sammlern gewonnen werden.

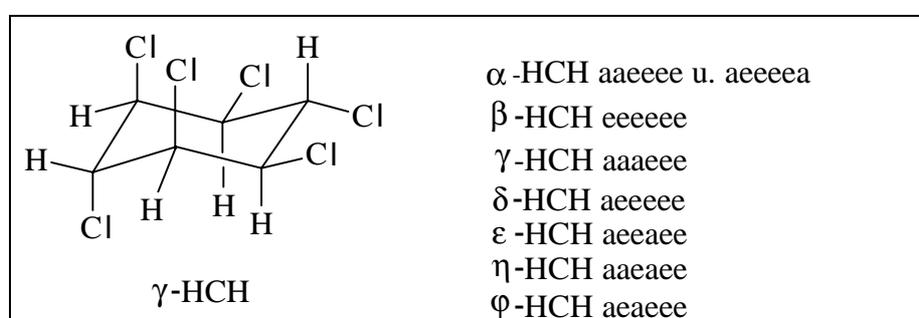
Es ergab sich die Möglichkeit, die Untersuchungen teilweise im Rahmen der interdisziplinären Projekte KUSTOS (*Küstennahe Stoff- und Energieflüsse - der Übergang Land- Meer in der südöstlichen Nordsee*) und BASYS (*Baltic Sea System Study*) an den deutschen Nord- und Ostseeküsten und an Bord von Forschungsschiffen zu verschiedenen Jahreszeiten durchzuführen, was hinsichtlich der Kosten der Probenahmen sehr vorteilhaft war.

## 2 Theoretischer Teil

### 2.1 Bedeutung und Herkunft der untersuchten Stoffe

#### 2.1.1 Hexachlorcyclohexan

Von Hexachlorcyclohexan (= HCH) sind acht Stereoisomere bekannt (s. Abb. 2-1), wobei das  $\alpha$ -Isomer in Form zweier Enantiomere vorkommt. Das durch Photochlorierung hergestellte technische Gemisch enthält 65 - 70 %  $\alpha$ -HCH, 7 - 10 %  $\beta$ -HCH, 14 - 15 %  $\gamma$ -HCH, ca. 7 %  $\delta$ -HCH, 1 - 2 %  $\varepsilon$ -HCH sowie 1 - 2 % sonstige Verbindungen. (CD-RÖMPP)



**Abb. 2-1:** Lindan ( $\gamma$ -HCH) und die Konfiguration der Stereoisomere von HCH (aus CD-RÖMPP)

Lindan bezeichnet das hochreine Stereoisomer  $\gamma$ -HCH. Dies wird als Saatgutbeizmittel, gegen rindenbewohnende Forstschädlinge sowie im außereuropäischen Raum gegen Parasiten von Nutztieren und gegen Vorratsschädlinge eingesetzt (CD-RÖMPP).

Nach einem allgemeinen Verbot 1992 in Österreich wird Lindan heutzutage weiterhin im gewerblichen Bereich als Holzschutz und Saatgutbeizmittel verwendet (EILMSTEINER und LORBEER, 1996). Daneben wird es auch gegen Hausungeziefer sowie medizinisch als Antimycoticum und gegen Parasiten eingesetzt (HÖRATH, 1995).

Die akute Toxizität der Stereoisomere ist für  $\gamma$ -HCH am größten ( $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , Ratte), während  $\beta$ -HCH indirekt Lebertumore bei Mäusen auslösen kann. In den Jahren 1974 - '78 wurde die Anwendung des technischen HCH-Gemisches in der Bundesrepublik Deutschland verboten (CD-RÖMPP).

Die EG-Richtlinie 80/778 für Trinkwasser gibt einen Grenzwert von  $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  der Summe und  $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  für einzelne Pestizide vor (LODE et al., 1995).

Das technische Gemisch aus der HCH-Produktion besteht zum größten Teil aus dem  $\alpha$ -Isomer. Bereits CRISTOL (1949) konnte dessen Chiralität aufklären.

KÖNIG et al. (1989) gelang die gaschromatographische Trennung der Enantiomere an einer chiralen stationären Phase auf der Basis von modifizierten Cyclodextrinen. Die Struktur der beiden Enantiomere wurde durch MÖLLER et al. (1994, 1998) geklärt. Enantiomere drehen die Ebene des linear polarisierten Licht nach rechts (+) oder links (-). Das Enantiomerenverhältnis (ER) gibt das Verhältnis (+/-) der Enantiomere zueinander an. MÖLLER (1998) konnte dem (+)- $\alpha$ -HCH-Enantiomer eine höhere zytotoxische Potenz und stärkere Mitosestimulation zuordnen.

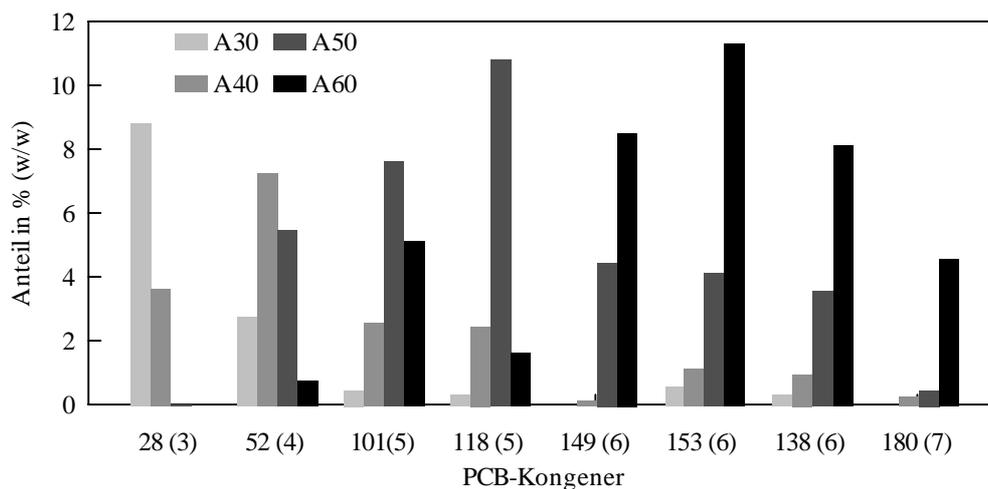
Eine Verschiebung des im technischen Gemisch enthaltenen racemischen Verhältnisses von 1 in einer Probe lässt auf einen enzymatischen Prozess schließen, die entweder eine enantioselektive Anreicherung oder den bevorzugten Abbau eines Enantiomers zur Folge hat. Neben dem Vorkommen in Vögeln sowie marinen und terrestrischen Säugetieren (PFAFFENBERGER 1995) konnte auch in aquatischen Systemen eine Verschiebung dieses ER festgestellt werden zum (+)- $\alpha$ -HCH bzw. zum (-)- $\alpha$ -HCH, was auf unterschiedlichen mikrobiellen Abbau zurückführbar ist. In den arktischen Gewässern der Bering-Chukschen See war das  $ER > 1$ , im Arktischen Ozean und der Grönlandsee dagegen  $ER < 1$  (KALLENBORN und HÜHNERFUSS, 2000). In der Nordsee wurde ein regional abhängiges ER von 0.85 bis  $1.15 \pm 0.1$  (FALLER et al. 1991b) und ein mittleres ER von  $0.84 \pm 0.03$  (PFAFFENBERGER et al. 1992) festgestellt. In der Ostsee wurde ein ähnliches ER von  $0.85 \pm 0.03$  (HÜHNERFUSS et al. 1992) gemessen. In arktischem Seewasser Kanadas wurde ein ER von  $0.93 \pm 0.06$  (FALCONER et al. 1995b) gefunden, während in einem nicht weit entfernten, kleinen kanadischen arktischen See ein signifikant niedrigeres ER von  $0.77 \pm 0.004$  beobachtet werden konnte (FALCONER et al. 1995a). In der östlichen Arktis wurden im Mittel ER von  $0.87 \pm 0.06$  gemessen (HARNER et al. 1999). In all den genannten Fällen wurde die Verschiebung des ER auf einen mikrobiellen Abbau zurückgeführt, wie er z. B. durch marine Bakterien erfolgen kann (FALLER et al. 1991a). Nach BIDLÉMAN et al. (1998b) können viele chirale Pestizide als Tracer für Austauschprozesse genutzt werden. Der Abbau von  $\alpha$ -HCH im Boden (FINIZIO et al. 1998) und Wasser führt zu einem Enantiomeren-Überschuss, der vom Racemat der neu ausgebrachten Pestizide unterschieden werden kann. In Aerosolproben wurden am Lake Ontario im Sommer 1993 ein ER von bis zu 0.90 (RIDAL et al., 1997) und in der östlichen Arktis von Juli-September 1996 ein ER von  $0.95 \pm 0.03$  (HARNER et al., 1999) gefunden. Eine Übersicht über die Möglichkeiten, die für die Verfolgung von Pestiziden in der Umwelt durch Enantiomerenverhältnisse möglich sind, wird bei BIDLÉMAN und FALCONER (1999) gegeben.

HARNER et al. (1999) vermuten, dass mikrobieller Abbau zum Hauptabbauprozess von HCH in Seewasser der östlichen Arktis gehört. Berechnete Halbwertszeiten waren für  $\gamma$ -HCH 18.8 Jahre, für das (+)- und (-)- $\alpha$ -HCH 5.9 bzw. 23.1 Jahre.

### 2.1.2 Polychlorierte Biphenyle

Polychlorierte Biphenyle (= PCB) wurden industriell als technisches Gemisch der verschiedenen Kongenere hergestellt. Sie wurden über den Chlorgehalt charakterisiert, der von den Produktionsbedingungen abhängt. Von den möglichen 209 wurden 132 PCB-Kongenere mit einem Gehalt  $> 0.05\%$  (w/w) in den technischen Gemischen gefunden (SCHULZ et al., 1989). Die Bezeichnung der Kongenere nach IUPAC folgt weitestgehend der von BALLSCHMITER und ZELL (1980) definierten Nummerierung, bis auf die PCB-Kongenere 199, 200 und 201 (SCHULZ et al., 1989). Die PCB-Kongenere wurden so benannt, dass die molare Masse und die Anzahl der Chloratome mit der Nummer ansteigt.

Für die technischen Produkte mit Chlorgehalten zwischen 30 % und 60 % aus verschiedenen Ländern wurden große Ähnlichkeiten der Zusammensetzung festgestellt: Kanechlor (Japan), Phenoclor und Pyralen (Frankreich), Aroclor (USA) und Clophen (Deutschland) (KANNAN et al., 1992).



**Abb. 2-2:** Anteil der untersuchten PCB-Kongenere in technischen Gemischen aus deutscher Produktion (Clophen A30, A40, A50, A60) (n. SCHULZ et al., 1989). In Klammern die Anzahl der Chloratome pro Molekül.

In Abb. 2-2 wird der Anteil einiger PCB-Kongenere an der Zusammensetzung der technischen Gemische mit unterschiedlichem Chlorierungsgrad gezeigt. Die Produktion und weitestgehend auch die Anwendung sind in den oben genannten Ländern heute verboten. Über die Produktionsmenge in den osteuropäischen Ländern und Ländern der „Dritten Welt“ ist wenig bekannt. In Polen wurde Chlorofen hergestellt, welches einen ähnlichen Chlorgehalt wie Aroclor 1262 besitzt und hauptsächlich aus Kongenere mit 7 Chloratomen besteht (FALANDYSZ et al., 1992). Das aus der Sowjetunion stammende Sovol hat eine Zusammensetzung, die zwischen den anderen Gemischen mit Chlorgehalten von 30 % - 60 % liegt (s. o.) (KANNAN et al., 1992). Ein anderes technisches Gemisch

aus der Sowjetunion „Trichlordiphenyl“ wurde von 1960 bis in die 80er Jahre hergestellt und hat eine ähnliche Zusammensetzung wie Aroclor 1242 (McCONNELL et al., 1996).

JENSEN (1966) gelang es als erstem, PCB in Umweltproben nachzuweisen. Die globalen Transportvorgänge u. a. in Atmosphäre und Hydrosphäre haben zu einer Angleichung des weltweiten Hintergrunds in der Umwelt geführt. Die Luftkonzentrationen haben von 1970 bis 1990 nicht merklich abgenommen. In die Großen Seen deponieren jährlich einige hundert kg PCB, gleichzeitig verdunsten drei bis 12-mal soviel in die Atmosphäre. Die Kongenere haben eine Aufenthaltsdauer von Wochen bis zu einigen Jahren im Sediment (ERICKSON, 1997).

Die Zusammensetzung der PCB-Kongenere verändert sich nach einiger Zeit in der Umwelt („*weathering*“) und entspricht nicht mehr dem der technischen Gemische, sondern besitzt einen größeren Anteil an höher chlorierten Kongeneren. Die PCB reichern sich in Fettgewebe an, da für diese ein hoher Octanol/Wasser-Koeffizient ermittelt wurde (s. Kap. 2.2., Tab. 2-2). In der Umwelt findet auf chemischem Wege hauptsächlich photochemischer Abbau statt. Die niedrig chlorierten PCB werden bevorzugt mikrobiell unter aeroben Bedingungen abgebaut, während die hoch chlorierten PCB bevorzugt unter anaeroben Bedingungen von Mikroorganismen zersetzt werden. In höheren Organismen werden die PCB zu mono- und dihydroxychlorierten Biphenylen und deren Konjugaten umgewandelt (ERICKSON, 1997).

Bei toxikologischen Untersuchungen wurden häufig die kommerziellen technischen PCB-Gemische untersucht, die im  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ -Bereich auch PCDD/F (Polychlorierte Dibenzodioxine/-furane) enthielten (HÖRATH, 1995). Deshalb ist es in diesen Fällen häufig schwierig, auf die Wirksubstanz Rückschlüsse zu ziehen. Generell sind die höher chlorierten Kongenere toxischer als die niedrig chlorierten. Laut US-EPA (*US-Environment Protection Agency*) wird PCB als „möglicherweise menschliches Karzinogen“ eingestuft. Studien an PCB-exponierter Bevölkerung haben gezeigt, dass nur die Haut betreffende Effekte, wie z. B. Chlorakne und Hyperpigmentierung, den PCB eindeutig zuzuschreiben sind. Die non-*ortho*-substituierten und teilweise auch mono-*ortho*-substituierten PCB werden als koplanare oder dioxinähnliche Kongenere bezeichnet, da sie eine planare Konformation einnehmen können und bei in vitro-Proben teilweise wie PCDD/F wirken. Die Toxizität wird mit dem *Toxic-Equivalent Factor* (= TEF) von 0 bis 1 auf das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin (TCDD) („Seveso-Dioxin“) bezogen. Die Konzentration multipliziert mit dem *Toxic Equivalent Factor* führt zum *Toxic Equivalent*, was rechnerisch ein Vielfaches der toxischen Wirkung im Verhältnis zu 2,3,7,8-TCDD angibt. Koplanare PCBs tragen häufig sehr viel mehr zum *Toxic Equivalent* in Umweltproben und Proben des Menschen bei als die PCDD/F (ERICKSON, 1997).

PCB können durch GC-NIMS (Massenspektrometrie mit chemischer Ionisation durch negative Ladung) mit einer Nachweisgrenze  $< 1$  fg oder durch GC-ECD bzw. GC-EIMS (Massenspektrometrie mit Anregung durch Elektronenstoß) mit einer Nachweisgrenze

< 1 pg nachgewiesen werden. Die Quantifizierung erfolgt entweder über die Bestimmung aller Einzelkongenere, der Kalibrierung mit kommerziellen Mischungen als „*Second-Level-Standard*“ oder bestimmter ausgewählter Peaks. Man kann unter der Voraussetzung, dass man in den Proben eine unveränderte Zusammensetzung der ursprünglich ausgebrachten technischen Gemische hat, die Gesamtsumme PCB aus 6 bis 15 Kongeneren errechnen.

Früher wurde der PCB-Gehalt in Umweltproben häufig mit den technischen Gemischen charakterisiert. SCHWARTZ et al. (1987) haben durch einen computergestützten Mustervergleich der PCB-Verteilungen in Fisch- und Schildkrötenproben gezeigt, dass diese Verteilung nicht dem Muster einer Mischung aus den technischen PCB-Mischungen entspricht. Zu dem gleichen Ergebnis kamen auch DUINKER et al. (1991) für die PCB-Verteilung in Seehundfett.

Die 6 (7) PCB-Kongeneren (28, 52, 101, (118), 153, 138, 180) wurden für verschiedene nationale und internationale Untersuchungsprogramme zur Beobachtung von PCB-Gehalten in Umweltmatrices ausgewählt. Diese PCB-Kongenere repräsentieren aufgrund ihres hohen Anteils in den technischen Gemischen und ihres unterschiedlichen Chlorgehalts die Zusammensetzung des PCB-Gemisches (DUINKER et al., 1991). Sie wurden u.a. auch von dem International Council for Exploration of the Seas (ICES), von dem Community Bureau of References (BCR) (WELLS et al., 1992) und vom Deutsches Institut für Normung (DIN 51527, 1987) ausgewählt. Diese Gruppe von PCB wird auch als „ $\Sigma$ -6PCB“ oder DIN-PCB (bzw. „ $\Sigma$ -7PCB“ oder ICES-PCB) bezeichnet. Die gemessene Summe der  $\Sigma$ -6PCB mit dem Faktor 4.81 multipliziert entspricht der Gesamtmenge PCB, wenn das technische Gemisch Aroclor 1254 als Grundlage verwendet wird (ERICKSON, 1997). Um einen besseren Überblick über die Wirkung der PCB in der Umwelt zu erhalten, wurden von McFARLAND et al. (1989) insgesamt 36 PCB-Kongeneren für die Untersuchung in Umweltmatrices vorgeschlagen. Die Auswahlkriterien waren die Toxizität, die Häufigkeit des Auftretens in Umweltproben und der relativen Menge in Tiergewebe. Gruppe 1a enthält die am stärksten toxisch wirkenden PCB-Kongenere. Bis auf PCB-52 gehören die untersuchten PCB zu den wichtigsten zwei von vier Gruppen: **1a.**: 77, 126, 169; **1b.** 105, 118, 128, 138, 156, 170; **2.** 87, 99, 101, 153, 180, 183, 194; **3.** 18, 44, 49, 52, 70, 74, 151, 177, 187, 201; **4.**: 37, 81, 114, 119, 123, 157, 158, 167, 168, 189.

Bei CREASER et al. (1992) wird ein Überblick über die gebräuchlichen analytischen Methoden zur Bestimmung der toxisch besonders relevanten non-*ortho*-substituierten Chlorbiphenyle gegeben. Diese bedürfen, aufgrund ihres geringen Massenanteils an der Gesamtmenge der PCB in Umweltproben und der Koelution unter sonst üblichen GC-Bedingungen, besonderer Verfahren, wie z.B. der Vorabtrennung mittels Flüssigchromatographie oder der Multidimensionalen GC oder der Nutzung besonders optimierter Bedingungen, wie Säulenlänge, spezielle stationäre Phasen oder ein langes Temperaturprogramm.

### 2.1.3 Hexachlorbenzol

Hexachlorbenzol (= HCB) ist in Deutschland als Pflanzenschutzmittel seit 1981 nicht mehr zugelassen. Im Tierversuch wurden Tumore bei Mäusen und Hamstern beobachtet (CD-RÖMPP). HCB besitzt eine geringe akute Toxizität. Der Verzehr von mit HCB gebeiztem Getreide verursachte in Anatolien die „Kara Yara“-Krankheit, die auf eine Störung des Porphyrinstoffwechsels zurückgeht. In Produktionsrückständen werden im Bereich  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  und in den Produkten  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  PCDD/F gefunden (HÖRATH, 1995).

Verwendung findet HCB als Fungizid, im Holzschutz und als Zusatzstoff bei der Aluminiumherstellung als Fließmittelzusatz, der PVC-Herstellung, der Herstellung von Gummi- und Isoliermaterial sowie Graphitelektroden (KOCH, 1989).

### 2.1.4 Verbrauch und Emission einiger POP in Europa

Hexachlorcyclohexan war 1990 das global am weitesten verbreitete Insektizid mit einem Verbrauch von 20 400 t  $\alpha$ -HCH und 8 400 t  $\gamma$ -HCH (ohne Australien, Brasilien und viele Staaten Afrikas) (BIDLEMAN und FALCONER, 1999). Nach Li et al. (1996) war Indien im weltweiten Maßstab der größte Verbraucher mit 19 880 t  $\alpha$ -HCH und 4 260 t  $\gamma$ -HCH. Der europäische Verbrauch von Lindan in den einzelnen Ländern betrug im gleichen Jahr u. a. in Frankreich 1 863 t, Italien 600 t, Deutschland 94 t, Großbritannien 67 t und Belgien 66 t (s. Tab. 2-1). In den Jahren 1970 - 1996 wurden in Europa 295 000 t  $\alpha$ -HCH, 135 000 t  $\gamma$ -HCH und 20 000 t  $\beta$ -HCH benutzt (BREIVIK et al., 1999). Trotz des fast vollständigen Verbotes bzw. stark eingeschränkter Anwendungsbereiche für  $\gamma$ -HCH in den europäischen Ländern (mit der Ausnahme von Polen) ist die  $\gamma$ -HCH-Nutzung 1996 (2 300 t) bei ca. 1/3 des Wertes von 1970 (7 900 t) geblieben. Eventuell tragen alte Lagerbestände in der Landwirtschaft (BREIVIK et al., 1999) und die Anwendungen mit Ausnahme genehmigungen zu weiteren Neuemissionen bei. Die  $\gamma$ -HCH-Emissionsmengen in die Atmosphäre waren in Europa auf der Basis von 1990 für Russland mit  $355 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$  am größten, vor Frankreich mit  $211 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ , Großbritannien mit  $114 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$  sowie Belgien und Niederlanden mit zusammen  $69.3 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$  (TNO, 1997). In Tabelle 2-1 ist die Emission und der Verbrauch für einige Länder Europas aufgelistet. Das technische Gemisch des HCH wird vermutlich noch heutzutage in Russland benutzt, und 1985 könnten einige tausend Tonnen  $\alpha$ -HCH freigesetzt worden sein (BREIVIK et al., 1999).

Am Eintrag von  $\gamma$ -HCH über den Luftweg in die Nordsee ist Frankreich mit mehr als 50 %, Großbritannien mit 16 %, die Beneluxstaaten mit 11 % und Deutschland mit 4 % beteiligt (BAART et al., 1995).

Bis 1980 wurden in den industrialisierten Ländern über 1 Mio. t PCB produziert, wobei Japan, USA, Deutschland und Frankreich insgesamt 89 % beigetragen haben (RANTANEN et al., 1987).

Die PCB-Nutzung wird unterschieden nach

- abgeschlossenen Systemen (Transformatoren, Kondensatoren)
- nominell geschlossenen Systemen (u.a. Wärmeleitungssysteme, Hydrauliköl) und
- offenen Anwendungen (u. a. Weichmacher in PVC und Gummidichtungen, in oder auf Papier, Drehmaschinen-Öl).

In der Umwelt gibt es sogenannte sekundäre Quellen für PCB in der Atmosphäre, da diese Stoffgruppe nach der Anwendung oder Entsorgung mit Umweltmedien u. a. mit der Außenluft in Kontakt kommt und verdunsten kann. Die Nutzung von PCB in Leuchtstoffröhren, Transformatoren und Dichtungsmassen führt zu Innenraumluftverunreinigungen (SALTHAMMER, 1994). Darüber hinaus wurden in West-Deutschland 20 000 t PCB, die zu einem Anteil von 1 % bis 40 % in Dichtungen für Fenster und Türen enthalten sind, in öffentliche Gebäude eingebaut (ERICKSON, 1997). PCB wurden im Innenanstrich von Getreidesilos gefunden und in verschiedenen Gegenständen in Mülldeponien eingelagert. Im Hafen von New-Bedford wurden in Sedimenten bis zu 10 % PCB gefunden, die aus Fabriken für Kondensatoren stammten. Auch die Großen Seen enthalten deutliche, wenn auch zurückgehende Wasserkonzentrationen von PCB. Nach Berechnungen enthalten die Sedimente des Michigan und Ontario Sees 75 t bzw. 110 t PCB (ERICKSON, 1997). Auch der Autoverkehr (GRANIER und CHEVREUIL, 1991) und Schiffsverkehr (COOPER et al., 1996) wird als mögliche Quelle für PCB in der Luft diskutiert.

**Tab. 2-1:** Luftemission und Verbrauch von  $\gamma$ -HCH sowie Luftemission von PCB und HCB in einigen Ländern Europas für das Jahr 1990.

in t·a <sup>-1</sup>	Luft-Emission				Verbrauch	
	$\gamma$ -HCH a	b	PCB b	HCB b	$\gamma$ -HCH c	d
Deutschland	0	70	43.5	0.066	94	< 50
Frankreich	211	281	19.9	0.011	1863.3	1182
UK	114	71	9.2	1.24	76.8	101.1
Belgien	54.3	5	5.2	0.213	55.8	36.8
Niederlande	15	10	0.5	0	-	19
Dänemark	3.8	5	1.0	0.1	-	-
Polen	0	1.6	1.8	0	145.1	-
CSSR	0.09 <sup>1</sup>	0.4	2.9	0.03	-	-
Österreich	13.3	18	1.4	0.001	-	-
Schweiz	0.8	1	1.8	< 1	-	< 1
UdSSR	355	969	24.6	0.001	251.1 (1980)	-

<sup>a</sup> TNO (1997). <sup>b</sup> BAART et al. (1995). <sup>c</sup> Li et al. (1996). <sup>d</sup> OSPARCOM (1996). <sup>1</sup> Slowakei

Deutschland, Frankreich und die UdSSR waren 1990 die größten PCB-Emittenten in Europa (s. Tab. 2-1). Der atmosphärische Eintrag von PCB in die Nordsee für das Jahr 1990 wird zum größten Teil auf Deutschland und Großbritannien mit je über 30 % sowie mit jeweils ca. 10 % auf Frankreich und die Beneluxstaaten zurückgeführt. Die Emissionen entstammen zu 80 % aus Leckagen und Austritten sowie zu 15 % aus Re-Immissionen (BAART et al., 1995).

## 2.2 Verhalten organischer Spurenstoffe in der Atmosphäre

Viele potenziell giftige Stoffe in der Atmosphäre stammen sowohl aus natürlichen als auch aus anthropogenen Quellen. Die Mischungsschicht - der untere Teil der Troposphäre - in der die Schadstoffe sich vertikal und horizontal ausbreiten, ist typischerweise tagsüber 1 - 2 km und nachts einige hundert Meter hoch. Bei bodennahen Emissionen gibt es einen vertikalen Gradienten, der im Verlauf eines Tages meist in eine Gleichverteilung übergeht. Die Entfernung, die ein Stoff über den Luftweg zurücklegen kann, hängt von der Aufenthaltsdauer des Stoffes in der Atmosphäre ab. Einmal in der Atmosphäre werden die Luftschadstoffe einer Vielzahl von physikalischen und chemischen Prozessen ausgesetzt, und die ursprünglichen und veränderten Substanzen gehen wieder auf die Erdoberfläche nieder. Es können trockene und nasse Deposition unterschieden werden. Die trockene Deposition erfolgt durch Diffusion, Impaktion und Sedimentation. Nasse Deposition von luftgetragenen Schadstoffen beruht auf Brown'scher Molekularbewegung in Wolken, Nukleation (meist Bildung von Tropfen an Aerosolen), Lösung von Gasen in Tropfen und Impaktion von Partikeln durch fallende Regentropfen. Die Entfernung von Schadstoffen aus der Atmosphäre, durch nasse Deposition, wird mit Hilfe des Auswaschfaktors empirisch bestimmt (SCHROEDER und LANE, 1988).

Für die globale Betrachtung von Spurenstoffen in der Atmosphäre werden drei nebeneinander vorliegende Zustände beschrieben (SCHREITMÜLLER und BALLSCHMITER, 1994):

- ein räumlich und zeitlich schwankender Gehalt der Luft und damit des Eintrags (Schlierenmodell) z.B. durch Ferntransport (s. Kap. 2.2.6)
- ein annähernd konstanter Eintrag über Luft- und Wasserpfad (Flussmodell) (s. Kap. 4.11 u. 4.12)
- eine temperaturabhängige Gleichgewichtsverteilung (Gleichgewichtsmodell) (s. Kap. 2.2.4 und 2.2.5).

Die Verteilung von POP scheint aufgrund ihrer Nutzung erklärbar zu sein durch (SCHREITMÜLLER und BALLSCHMITER, 1995):

- Persistenz in den industrialisierten Ländern nach ursprünglicher Nutzung
- heutige Nutzung in den Entwicklungsländern als billige Präparate

- Nichtnutzung in Ländern, die sich die Einfuhr oder Produktion nicht leisten können.

Der atmosphärische Depositionsprozess über die Grenzschicht Atmosphäre/Seewasser ist Haupteintragspfad für persistente organische Schadstoffe (*Persistent Organic Pollutants* = POP) in die marine Umwelt. Zu den Hauptprozessen gehören diffusiver Gasaustausch, Ausregnen von gasförmigen und partikulären Stoffen sowie trockene Deposition von Partikeln (WANIA et al., 1998a). 80 - 90 % der POP gelangen über atmosphärische Prozesse in die Ozeane und der Gastransferanteil an der atmosphärischen Deposition beträgt für HCH 23 - 38 %, HCB 85 % und PCB 65 % (GESAMP, 1989).

Einige spezifische Größen der untersuchten POP werden in Tabelle 2-2 angegeben. Die Stoffe können grob in drei Gruppen eingeteilt werden. Die HCH-Isomere besitzen eine verhältnismäßig gute Wasserlöslichkeit und einen relativ hohen Dampfdruck. Die PCB haben eine geringere Wasserlöslichkeit und niedrigeren Dampfdruck. Mit Anstieg des Chlorierungsgrades der PCB-Kongeneren sinken Dampfdruck und Wasserlöslichkeit, während der Octanol-Wasser-Koeffizient steigt. HCB besitzt eine geringere Wasserlöslichkeit als PCB, aber einen höheren Dampfdruck, ähnlich wie die HCH-Isomere.

**Tab. 2-2:** Spezifische Größen der untersuchten chlororganischen Stoffe.

	<b>molare Masse</b>	<b>Dampfdruck über der unterkühlten Flüssigkeit</b>	<b>Wasserlöslichkeit</b>	<b>Octanol-Was- ser-Koeffizient</b>
	$M$ in $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	bei 20°C $p_L^0$ in Pa	bei 20°C in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\log K_{\text{OW}}$
HCB	284.8	0.130 <sup>a</sup>	$40 \times 10^{-3a}$	6.0 <sup>a</sup>
$\alpha$ -HCH	291	0.073 <sup>a</sup>	1 <sup>a</sup>	3.8 <sup>a</sup>
$\beta$ -HCH	291	0.033 <sup>a</sup>	0.1 <sup>a</sup>	3.8 <sup>a</sup>
$\gamma$ -HCH	291	0.025 <sup>a</sup>	6.5 <sup>a</sup>	3.8 <sup>a</sup>
PCB 28	257.5	$20 \times 10^{-3b}$	$160 \times 10^{-6c}$	5.65 <sup>c</sup>
PCB 52	292	$9.2 \times 10^{-3b}$	$28.6 \times 10^{-6c}$	5.76 <sup>c</sup>
PCB 101	326.4	$1.9 \times 10^{-3b}$	$5.22 \times 10^{-6c}$	6.27 <sup>c</sup>
PCB 118	326.4	$0.65 \times 10^{-3b}$	$15.3 \times 10^{-6c}$	6.67 <sup>c</sup>
PCB 138	360.9	$0.27 \times 10^{-3b}$	$1.48 \times 10^{-6c}$	6.72 <sup>c</sup>
PCB 153	360.9	$0.36 \times 10^{-3b}$	$1.15 \times 10^{-6c}$	6.8 <sup>c</sup>
PCB 180	395.3	$0.068 \times 10^{-3b}$	$0.31 \times 10^{-6c}$	7.21 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> SUNTIO et al. (1988)  $p_L^0$  berechnet aus  $p_s^0$ ; <sup>b</sup> FALCONER und BIDLEMAN (1994) berechnet aus  $\log p_L^0 = m_L/T + b_L$ ; <sup>c</sup> BRODSKY und BALLSCHMITER (1988), Mittelwert.

ATKINSON (1987) hat Halbwertszeiten für den Abbau von PCB-Kongeneren mit Hydroxyl-Radikalen in der Atmosphäre abgeschätzt. Die Reaktivität nimmt mit der Anzahl der Chlor-Atome pro Molekül ab. Die Halbwertszeiten reichen von 5 - 11 Tagen für Mono-

chlorbiphenyle bis zu 60 - 120 Tagen für Pentachlorbiphenyle. Der Abbau durch direktes Sonnenlicht soll nach BUNCE et al. (1989) für Monochlorbiphenyle ähnliche Zeit beanspruchen.

Die Halbwertszeit von  $\gamma$ -HCH in der Atmosphäre beträgt aufgrund des oxidativen photochemischen Abbaus mehr als 2 Tage (ATKINSON, 1988). Für den Abbau von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH durch Hydroxyl-Radikale wurde eine Lebensdauer von 26 Tagen (SCHREITMÜLLER und BALLSCHMITER, 1994) bzw. in den Tropen 13 Tagen angegeben (SCHREITMÜLLER und BALLSCHMITER, 1995). Bei McCONNELL et al. (1996) wird für HCB eine atmosphärische Lebensdauer aufgrund der Reaktion mit Hydroxylradikalen von ca. 80 Tagen angenommen. NILU (1989) schätzt die Halbwertszeit in der Atmosphäre von HCB auf mehrere Jahre, von  $\gamma$ - und  $\alpha$ -HCH auf wenige bzw. mehrere Monate und die von gasförmigen PCB auf mehr als ein Jahr bzw. die von partikulär gebundenem PCB auf 2 - 10 Tage.

### 2.2.1 Trockene Deposition

Die Geschwindigkeit der partikulären trockenen Deposition wird bei COTHAM und BIDDLEMAN (1991) wie folgt formuliert:

$$V_{d,p} = \frac{F_{d,p}}{C_{a,p}} \quad (1)$$

- $V_{d,p}$  = partikuläre Depositionsgeschwindigkeit in  $\text{m}\cdot\text{sec}^{-1}$   
 $F_{d,p}$  = Partikelfluss in  $(\text{Masse}\cdot\text{Fläche}^{-1}\cdot\text{Zeit}^{-1})$   
 $C_{a,p}$  = Stoff-Konzentration auf Partikeln pro Luft-Volumen

Bei Feldexperimenten wurden Depositionsgeschwindigkeiten für schwerflüchtige organische Stoffe (*Semivolatile Organic Compounds* = SOC) von 0.05 bis 0.2  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$  gemessen (BIDDLEMAN, 1988).

Partikelgrößen werden üblicherweise in 3 Klassen eingeteilt: Nucleationsmodus ( $< 0.01 \mu\text{m}$ ), Akkumulationsmodus ( $0.01 - 1 \mu\text{m}$ ) und Grobstaub ( $> 1 \mu\text{m}$ ). In städtischem Aerosol dominieren im wesentlichen große Partikel mit  $V_{d,p}$  bis zu  $5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Hingegen wurden für PCB ähnliche Depositionsgeschwindigkeiten wie für kleinere Partikel mit 0.1 bis  $0.5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  gefunden. Für das Aerosol über der offenen See werden sehr geringe Partikelmengen, mit einer TSP (= *Total Suspended Particles*, Gesamtstaubmenge) von  $1 - 3 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  angenommen. Bei Vernachlässigung dieser Abschätzung kann es zu einer Überschätzung der auf höherer TSP beruhenden Werten für die Depositionsgeschwindigkeit kommen. POP tendieren zu höheren Depositionsgeschwindigkeiten bei niedrigerer Temperatur aufgrund der Verschiebung der Gas/Partikel-Verteilung hin zum partikulär gebundenen Anteil. Auch andere Arten von Oberflächen, wie Eis und Schnee, können die Depositionsgeschwindigkeit verändern (WANIA et al., 1998a).

### 2.2.2 Verteilung zwischen Partikel- und Gasphase

Die untersuchten Stoffe können in der Umwelt bei einem typischen Temperaturbereich zwischen  $-40\text{ °C}$  und  $+40\text{ °C}$  teilweise in der Gasphase und teilweise adsorbiert auf Partikeln vorkommen. Darum werden diese als schwerflüchtige organische Substanzen (SOC) bezeichnet. Über die Verteilung von PCB auf die verschiedenen Aerosolpartikelgrößen ist noch wenig bekannt (WANIA et al., 1998a). HOLSEN et al. (1991) fanden den größten Gehalt der  $\Sigma$ -PCB mit  $50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  im Aerosol mit aerodynamischen Durchmesser von  $< 1\text{ }\mu\text{m}$ , im Aerosol mit dem Durchmesser von  $> 25\text{ }\mu\text{m}$  dagegen  $30\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Nach SWEET et al. (1993) wurde ebenfalls in dem Teil des Aerosol mit dem kleinsten aerodynamischen Durchmesser ( $< 1.4\text{ }\mu\text{m}$ ) der größte Anteil PCB gefunden.

Für Berechnungen der Verteilung zwischen Partikeln und Gas wird der Dampfdruck über der unterkühlten Flüssigkeit ( $p_L^0$ ) verwendet, da der Dampfdruck über dem Feststoff ( $p_s^0$ ) im Verhältnis dazu um den Betrag der Kristallgitterenergie erhöht ist. Wenn individuelle Moleküle auf indifferente Oberflächen kondensieren, wird keine Kristallgitterenergie freigesetzt, und es wird erwartet, dass die Adsorption eher durch  $p_L^0$  als  $p_s^0$  kontrolliert wird. Eine weitere Schwierigkeit wird insbesondere für HCB und HCH durch Unterschiede zwischen Labor- und Feldexperimenten deutlich, die auf den nicht austauschbaren adsorbierten Anteil im Aerosol zurückgeführt werden (FOREMAN und BIDDLEMAN, 1987).

Neben  $p_L^0$  kann auch der direkt experimentell bestimmbare Octanol-Luft-Verteilungskoeffizient ( $K_{OL}$ ) als Descriptor für den partikulären Anteil ( $\phi$ ) bzw. die Flüchtigkeit von SOC benutzt werden (FINIZIO et al., 1997).

$$\phi = \frac{F}{(TSP)A} \quad (2a)$$

$$\log \frac{A(TSP)}{F} = \frac{m}{T} - b \quad (2b)$$

$\phi$	=	Anteil des partikulär gebundenen Stoffes
A	=	auf Adsorptionsmaterial zurückgehaltene Menge des Stoffes in $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$
F	=	auf Filter zurückgehaltene Menge des Stoffes in $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$
TSP	=	Gesamtstaubmenge in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-1}$
T	=	Temperatur in K

Die Gleichung 2a kann die Verteilung von Partikel zu Gasphase erfolgreich parametrisieren. Auftragungen von  $\log \phi$  gegen  $\log p_L^0$  korrelierten häufig mit einer Steigung von  $-1$ , was konsistent mit Adsorption an Aerosol ist (PANKOW 1994).

Der Verteilungskoeffizient aus gasförmigen und partikulärem Anteil eines Stoffes gibt Gleichung 2b wieder (BIDDLEMAN et al., 1987).

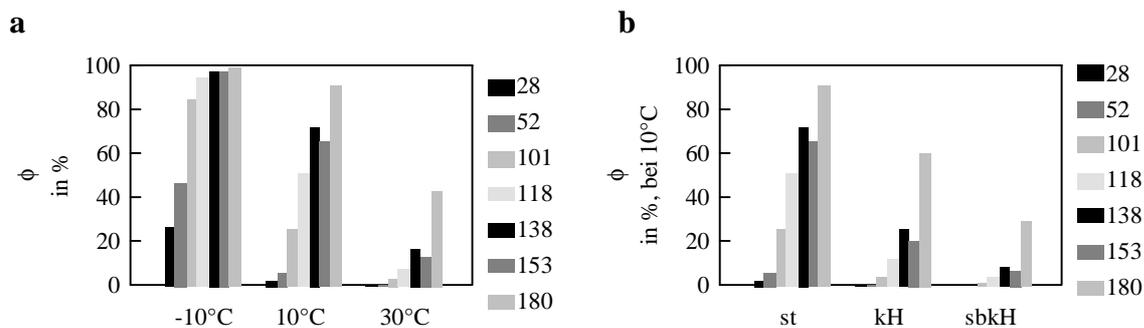
FALCONER und BIDDLEMAN (1994) haben  $p_L^0$  für 180 PCB-Kongeneren durch Messen von Retentionszeiten am Gaschromatographen berechnet. Daraus konnte mit dem Junge-

Pankow-Modell der partikuläre Anteil ( $\phi$ ) der PCB bei einer bestimmten Temperatur berechnet werden (PANKOW, 1987):

$$\phi = \frac{c\Theta}{p_L^0 + c\Theta} \quad (3)$$

- $\Theta$  = für Adsorption zur Verfügung stehenden Partikel-Oberfläche pro Luftvolumen; städtisch (s.)  $1.1 \times 10^{-5}$ ; kontinentaler Hintergrund (k.H.)  $1.5 \times 10^{-6}$ ; sauberer k. H. (k.H.s.)  $4.2 \times 10^{-7}$
- $c$  = 17.2 Pa·cm
- $p_L^0$  = Dampfdruck über der unterkühlten Flüssigkeit

Der Anteil partikulär gebundener PCB-Kongenerere steigt mit dem IUPAC-Nr. an. Für Stadtluft und einer Temperatur von 10 °C sind es 3 % für PCB-28 bis hin zu 92 % für PCB-180 (s. Abb. 2-3a). Von den höher chlorierten PCB-Kongeneren in Stadtluft sind mehr als 60 %, bei Aerosolen des kontinentalen Hintergrundes noch mehr als 20 % auf Partikeln adsorbiert (s. Abb. 2-3b).



**Abb. 2-3:** Anteil der partikulär gebundenen PCB-Kongenerere (=  $\phi$ )  
**a** für städtisches Aerosol bei verschiedenen Temperaturen und  
**b** von der für Adsorption zur Verfügung stehenden Partikel-Oberfläche ( $\Theta$ )  
(st = städtisches Aerosol; kH = Aerosol des kontinentalen Hintergrunds;  
sbkH = sauberer kH) (ber. nach FALCONER und BIDLEMAN, 1994).

FALCONER und BIDLEMAN (1994) haben ermittelt, dass die Adsorption an Partikel umso stärker ist je weniger Chlor-Atome sich an *ortho*-Position im Molekül befinden. Daraus haben sie gefolgert, dass die toxischeren mono- und non-*ortho*-Kongenerere zu einem größeren Teil an Partikel gebunden sind und durch Niederschlag eher ausgewaschen werden.

### 2.2.3 Nasse Deposition

Es wird angenommen, dass sich zwischen Gasphase und Regentropfen nach 10 m Fallstrecke ein Gleichgewicht einstellt (EISENREICH, 1990). Allerdings wurden häufig Abweichungen von der Gleichgewichtsverteilung gefunden (WANIA et al., 1998a). Kleinere Tropfen, wie bei Nebel, wirken sehr effektiv bei der Auswaschung von Pestiziden,

wobei bis zu 3000-mal mehr angereichert werden als nach dem Henry-Gesetz für den Gleichgewichtsfall vorhergesagt wird (BIDLEMAN, 1988). In einer Laborstudie wurde kürzlich von der verstärkten Anreicherung von hydrophoben organischen Stoffen (1-Methyl-perylen) in der Wasser/Luft-Grenzschicht von der Wasserseite aus berichtet (GUSTAFSSON und GSCHWEND, 1999).

Der empirisch ermittelte Auswaschfaktor setzt sich aus zwei Teilen zusammen, dem Auswaschfaktor für gasförmige Stoffe ( $W_g$ ) und dem Auswaschfaktor für partikuläre Stoffe ( $W_p$ ) (EISENREICH, 1990). Auswaschraten bei Schnee sind häufig höher als in Regen; Vorgänge sind Sorption und partikuläre Auswaschung. Schneeflocken sollten ein ziemlich hohes Oberflächen/Volumen-Verhältnis besitzen, so dass die Adsorption an der Oberfläche signifikanter wäre als der Einbau der Stoffe in das Kristallgitter. Vorläufige Abschätzungen und Messungen lassen vermuten, dass POP-Gase effizient durch Schnee ausgewaschen werden (WANIA et al. 1998c).

Auswaschraten werden häufig experimentell aus Messungen von Regen- und Luftkonzentration am Boden bestimmt. Einige Studien zeigen für viele POP Ergebnisse, die eine umgekehrte Proportionalität zwischen Auswaschraten und Regenvolumen erkennen ließen, was auf Partikel-Auswaschung hindeutet.

$$W = \frac{C_r}{C_L} \quad (4a)$$

$$W_g = \frac{C_{r,g}}{C_{L,g}}; W_p = \frac{C_{r,p}}{C_{L,p}} \quad (4 \text{ b; c})$$

$$W = \frac{RT}{H} (1-\phi) + W_p \phi \quad (4d)$$

$W$	=	Auswaschfaktor
$W_g/W_p$	=	Auswaschfaktor für gasförmigen/partikulären Anteil
$C_{r,g}$	=	Konzentration der gelösten Stoffe im Regen
$C_{L,g}$	=	gasförmige Konzentration in der Luft ( $\approx A$ , s. Gleichung 2)
$C_{r,p}$	=	Konzentration der partikulär gebundenen Stoffe im Regen
$C_{L,p}$	=	Konzentration der partikulär gebundenen Stoffe in Luft ( $\approx F$ , s. Gleichung 2)
$H$	=	Henry-Koeffizient (Stoff- und temperaturabhängig)
$R$	=	ideale Gaskonstante

HCH-Isomere werden hauptsächlich über die Gasphase, PCB hingegen über die partikuläre Phase ausgewaschen (LIGOCKI et al. 1985). Die partikuläre Deposition trägt für  $\gamma$ -HCH nur wenig zur Gesamtdeposition bei (SIEBERS et al., 1994). Durch Vergleich von Aerosolproben mit Depositionsproben wurde von DUINKER und BOUCHERTAL (1989a) gezeigt, dass 99 % Anteil an der PCB-Zusammensetzung im Regen aus dem Aerosol stammte. Insbesondere PCB-Kongeneren mit höherem Chlorierungsgrad waren daran beteiligt, die auch LEE et al. (1996) in der partikulären Phase der Luft bzw. LARSSON und OKLA (1989) sowie GERWIG (1994) in Depositionsproben gefunden haben. PCB-

Kongenere, die weniger flüchtig und stärker an Partikeln gebunden sind, zeigen größere trockene Deposition bzw. nassen Depositions-Fluss.  $W_p$  ist sehr variabel und wird durch meteorologische Faktoren sowie Partikelgröße bestimmt. Für hydrophiles Aerosol wird ein  $W_p \approx 10^6$ , dagegen für neugebildetes Aerosol im Submikrobereich ein  $W_p < 10^5$  angegeben (BAART et al., 1995). SOC zeigen  $W_p$  von  $2 \times 10^3$  bis  $1 \times 10^6$  (BIDLEMAN, 1988). EISENREICH (1990) gibt für Submikropartikel, auf denen der größte Anteil von SOC zu finden ist, ein  $W_p$  von  $10^4$  bis  $10^6$  an. In der Nähe von Städten haben OFFENBERG und BAKER (1997) deutlich höhere  $W_p$  für PCB ermittelt, was mit der größeren Gesamtstaubmenge im städtischen Aerosol in Zusammenhang stehen kann.

#### 2.2.4 Gasaustausch an der Grenzfläche Luft/Wasser

Für die Ermittlung von diffusivem Gasaustausch zwischen Luft und Wasser sind Messungen der Gaskonzentrationen und Wasserkonzentrationen der gelösten Stoffe sowie der temperaturabhängigen Henry-Koeffizienten notwendig.

Eine Übersicht der Prozesse, die für das Verständnis des Übergangs Atmosphäre/Wasser wichtig sind, wird bei BIDLEMAN (1988) und WANIA et al. (1998a) gegeben.

Im globalen Maßstab ist das Seewasser zwischen  $50^\circ$  N und  $50^\circ$  S, bezogen auf den Gehalt an  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH, untersättigt, insbesondere bei Eintrag von Luftmassen kontinentalen Ursprungs. Für den Nordatlantik kann ein regionales Gleichgewicht bei zeitweiser Deposition von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH angenommen werden. Für  $\alpha$ -HCH wurde dort ein Netto-Depositionsfluss berechnet (SCHREITMÜLLER und BALLSCHMITER, 1995) bei einer Luftkonzentration von  $260 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$  (GESAMP, 1989) und damit eine Größenordnung mehr als im Südatlantik, wo  $26 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$  gemessen werden.

COTHAM und BIDLEMAN (1991) berechneten für Winter und Sommer die Flüsse und Einträge in die Arktis aus den Konzentrationen für chlororganische Schadstoffe in Luft und Wasser. Der Luft/Wasseraustausch stellt für die HCH einen quantitativ bedeutenden Fluss dar, die Richtung dieses Flusses hängt vom Sättigungsindex ab. Für HCB konnten Fälle von Übersättigung im Seewasser beobachtet werden. Von KUCKLICK et al. (1994) wurden für verschiedenen Regionen der Arktis bei Temperaturen von  $-2^\circ \text{C}$  bis  $+7^\circ \text{C}$  unter Gleichgewichtsbedingungen der Verdunstung und Kondensation aus Luftkonzentrationen die Seewasserkonzentrationen mittels Henry-Koeffizienten berechnet.

$$S_I = \frac{C_{w,r}}{C_{w,gl}} \quad (5a)$$

$$C_{w,gl} = \frac{C_{L,g} RT}{H} \quad (5b)$$

$S_I$  = Sättigungsindex

$C_{w,r}$  = Seewasserkonzentration, real

$C_{w,gl}$  = Seewasserkonzentration im Gleichgewicht mit der Luft

Unter Benutzung des 2-Film-Diffusionsmodells nach LISS und SLATER (1974) wurde der Fluss nach folgender Gleichung bestimmt (COTHAM und BIDDLEMAN, 1991):

$$F = k_g C_{l,g} (1 - S_1) \quad (6)$$

Der temperaturabhängige und stoffspezifische Henry-Koeffizient (= H) ist die entscheidende Größe für die Berechnung von Austauschvorgängen zwischen Wasser und Luft, solange keine Wasserwellen auftreten. Je größer H, desto weniger wird der Stoff aus der Gasphase gelöst. Bei ausreichend hohen H wird nur der partikuläre gebundene Teil aus der Atmosphäre durch Deposition entfernt (BIDLEMANN, 1988), was für PCB und HCB zutreffen sollte. Die Henry-Koeffizienten sind für die HCH-Isomeren sehr viel niedriger und beschreiben das gute Auswaschverhalten dieser Stoffe aus der Gasphase (s. Tab. 2-3).

Wenn Luft und Wasser unterschiedliche Temperaturen aufweisen, dann sollte die Temperatur des Kompartiments, aus dem der Stoff austritt, zur Berechnung des Henry-Koeffizienten verwendet werden. Die Verflüchtigungsrate erhöht sich mit der Temperatur, besonders für luftseitig kontrollierte Chemikalien; für  $\gamma$ -HCH entspricht dies bei einem Temperaturanstieg von 0 °C auf 25 °C dem Faktor 6 (WANIA et al., 1998b).

**Tab. 2-3:** Dekadischer Logarithmus des Henry Koeffizienten H in  $\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  für verschiedene chlororganische Stoffe.

$\alpha$ -HCH	$\gamma$ -HCH				$\beta$ -HCH	HCB	
0.87 <sup>a</sup> / 0.565 <sup>b1</sup> / 0.530 <sup>b2</sup>	0.13 <sup>a</sup> / 0.288 <sup>b1</sup> / 0.260 <sup>b2</sup>				0.12 <sup>a</sup>	7.12 <sup>a</sup> / 1.32 <sup>d</sup>	
<b>PCB-Kongener:</b>	<b>28</b>	<b>52</b>	<b>101</b>	<b>118</b>	<b>138</b>	<b>153</b>	<b>180</b>
	9.6 <sup>c</sup>	-	12.9 <sup>c</sup>	3.5 <sup>c</sup>	4.1 <sup>c</sup>	6.6 <sup>c</sup>	11.1 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> SUNTIO et al. (1988) für 20°C. <sup>b1, b2</sup> KUCKLICK et al. (1991) berechnet mit:  $H = m \cdot T^{-1} + b$ , für 20°C für künstliches Seewasser <sup>b1</sup> und destilliertes Wasser <sup>b2</sup>. <sup>c</sup> BURKARD et al. (1985) für 15 °C; <sup>d</sup> zitiert bei LEPRI et al. (1995) für 20 °C.

Für PCB-Kongenere liegen nur wenige Daten für Henry-Koeffizienten vor (s. BURKARD et al., 1985, Tab. 2-3). HORNBUCKLE et al. (1994) haben folgende Formel zur Berechnung von H bei Wassertemperatur T benutzt:

$$\log H_T = \log H_{298} + 8.76 - \frac{2611}{T} \quad (7)$$

LEPRI et al. (1995) haben in einem Laborexperiment das Austrag-Verhalten von chlororganischen Pestiziden untersucht, wenn diese mit Stickstoff aus Salzwasserlösung in die Atmosphäre getrieben werden. Es zeigte sich, dass fast der gesamte Anteil HCH und HCB in der Gasphase und nicht im flüssigen Aerosol gefunden wurde.

Die nähere Betrachtung der Vorgänge unter der Oberfläche natürlicher Gewässer ist für das Verständnis der Vorgänge des Gasaustausches zwischen Wasser und Luft wichtig.

Die Zusammensetzung natürlicher monomolekularer Oberflächenfilme könnte jahreszeitlichen Schwankungen ausgesetzt sein, da dieser zu einem großen Teil aus biologischen Quellen stammt. Amphiphile Moleküle akkumulieren an der Grenzfläche aller natürlichen Wasserkörper. POP können sich an der organischen Oberfläche, die durch diese Stoffe geformt werden, anreichern. Häufig sind partikuläre organische Stoffe in so geringen Mengen in marinen Systemen vorhanden, dass sich die POP in der gelösten Phase befinden. Die scheinbar gelöste Phase, also die Phase, die nicht vom Filter zurückgehalten wird, trägt allerdings oft zu über 90 % zum Gesamtgehalt der organischen Stoffe im oberflächennahen Meerwasser bei. Diese Phase kann aufgrund von Aggregation größere Partikel bilden, die dann auf den Grund absinken. Für den vertikalen Fluss sind sich absetzende Partikel sehr wichtig. Bei verstärkter Primärproduktion könnten Absetzungsprozesse somit zu einem vorübergehenden Verlust der POP in der Oberflächengrenzschicht führen. Dadurch könnte der Luft/Seewasserfluss überwiegen. POP können an der Seewasseroberfläche über den Bildungsmechanismus für marines Aerosol, dem Bubble-Bursting, in die Atmosphäre gelangen (WANIA et al. 1998a).

### 2.2.5 Gasaustausch an der Grenzfläche Luft/Boden

Bei WANIA et al. (1998b) wird eine Übersicht über die bekannten Temperaturabhängigkeiten von atmosphärischen SOC-Konzentrationen gegeben. Der Partialdruck ist umgekehrt proportional zur Lufttemperatur:

$$\ln p_L = \frac{m}{T} + b \quad (8)$$

$p_L$  = Partialdruck der Verbindung in Luft

Mit Hilfe der Luftkonzentration und dem idealen Gasgesetz kann der Partialdruck berechnet werden:

$$p_L = \frac{C_L RT}{M} \quad (9)$$

$C_L$  = Konzentration des Stoffes in der Luft in  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

$M$  = Molmasse des Stoffes in  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (s. Kap. 2.2 Tab. 2-2)

Die resultierende Steigung  $m$  (Gleichung 8) wird als Ergebnis aus Eintrag und Austrag von Chemikalien in herangetragenen Luftmassen und reversiblen Austausch mit Boden oder Wasseroberflächen gesehen. Nur bei einer hohen lokalen Kontamination der Bodenober-

fläche und einer niedrigen Hintergrundkonzentration gibt diese Steigung die Thermodynamik des Luft-Oberflächen-Austausches wieder. Eine flache Steigung d. h. geringe Temperaturabhängigkeit zeigt, dass Long-Range-Transport die atmosphärische Konzentration kontrolliert. Die Beobachtung der Temperaturabhängigkeit ist außerdem von der atmosphärischen Mischungshöhe und Windgeschwindigkeit abhängig. Insbesondere ist die Steigung  $m$  am stärksten bei windstillen Tagen ( $< 3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) ausgeprägt (WANIA et al. 1998b; SUBASH et al., 1999). HOFF et al. (1992b) konnten für  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen zeigen, dass die Korrelation mit der Lufttemperatur ab  $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ , bzw. für PCB-52 ab  $+5 \text{ }^\circ\text{C}$  gilt. Der gleiche Zusammenhang wurde für Chlordan und Toxaphen bei höheren Temperaturen nachgewiesen (BIDLEMAN et al., 1998a).

$\gamma$ -HCH hat in den meisten Untersuchungen eine höhere Steigung als  $\alpha$ -HCH.  $\alpha$ -HCH wurde gleichmäßig in der Umwelt verteilt und wird in den industrialisierten Ländern nicht mehr benutzt, deshalb wird dessen Konzentration über die Hintergrundbelastung gesteuert. Demgegenüber wird  $\gamma$ -HCH noch weltweit ausgebracht und zeigt eine Zunahme der Steigung  $m$  mit Entfernung von einem See oder dem Meer. Feldexperimente zeigen oft eine Korrelation mit  $R^2 > 0.5$  und eine Steigung von  $-7 \text{ }000 \text{ K}$  bis  $-8 \text{ }500 \text{ K}$ . Die Steigung ist in den USA in Städten stärker und nimmt zur Arktis hin ab (WANIA et al., 1998a).

## 2.2.6 Transportvorgänge in der Atmosphäre

POP kommen aufgrund von Transportvorgängen in der Atmosphäre und Hydrosphäre auch in den entlegensten Lebensräumen der Erde vor (BALLSCHMITER, 1992).

Nach der „*Global Destillation*“-Hypothese von MACKAY verdunsten SOC in den niedrigeren Breitengraden verstärkt, gelangen in die Atmosphäre und werden über Luftströmungen zu den höheren Breitengraden transportiert, wo diese am kälteren Teilen des Erdballs auskondensieren (WANIA und MACKAY, 1993). Luftgetragene SOC, wie HCB,  $\alpha$ -HCH,  $\gamma$ -HCH werden mit steigendem Breitengrad in höheren Konzentrationen in Baumrinde gefunden. (SIMONICH und HITES, 1995). Im Bereich der Ostsee konnte eine mit den Breitengraden zunehmende Konzentration der PCB in Luft beobachtet werden, wobei der Anteil an schwererflüchtigen PCB-Kongeneren zunahm (AGRELL et al., 1999).

Die Quelle von luftgetragenen Stoffen ist über kürzere Entfernungen durch die Windrichtung charakterisierbar und über größere Entfernungen durch aufwendig berechnete Rückwärtstrajektorien. Diese werden oft anhand von Fallbeispielen ausgewertet, um die Variabilität der Luftkonzentrationen von anthropogenen Stoffen in Verbindung mit Quellregionen, die über mehrere hundert Kilometer vom Probenahmeort entfernt sind, zu erklären. Dabei werden einzelne oder mehrere Druckfelder für die Rückverfolgung des troposphärischen Flusses berücksichtigt (KNAP und BINKLEY, 1988; HOFF et al., 1992b; AVILA und ALARCON, 1999).

Eine Strategie ist die windrichtungsgesteuerte sektorenabhängige Probenahme. Hierbei repräsentieren die Ergebnisse nicht immer die Herkunft der Luftmassen über mehrere hundert Kilometer aus dem ausgewählten Sektor. Vielmehr kann mit Rückwärtstrajektorien gezeigt werden, dass die Luftmassen aus dem Gebiet eines anderen Sektors stammen können (KRIEWS 1992). Trotzdem wurde damit aus Windrichtungsanalysen der kontinentale Einfluss der hohen anthropogenen Schwermetall-Gehalten in Luftstaubproben aus Helgoland belegt. Nach GRASSL et al. (1989) können die an Rückwärtstrajektorien angelegten Tangenten als Ergebnis eine Richtungsangabe zur Herkunft der Luftmassen am Zielpunkt liefern. Die Auswertung von Rückwärtstrajektorien machen für unterschiedliche Stoffe Quellregionen sichtbar. STEIGER (1991) konnte zeigen, dass die höchsten Schadstoffkonzentrationen der Luft in der Deutschen Bucht bei südöstlichen Strömungen auftreten. SELKE (1994) hat für einen Fall in Aerosol- und in Depositionsproben in der Deutschen Bucht erhöhte  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen beobachtet, während die Luftmassen aus den Beneluxstaaten und Nordfrankreich stammten. In der Arktis wurden einige Perioden beobachtet, während denen Luftkonzentrationen von anorganischen Stoffen, wie Sulfat und Schwermetalle, sowie für  $\alpha$ -,  $\gamma$ -HCH und PCB gleichzeitig anstiegen und in Verbindung mit Rückwärtstrajektorien auf Quellen in Eurasien und Amerika bezogen werden (OEHME, 1991; HARNER et al., 1999). Nach PACYNA und OEHME (1988) konnten HCH-Konzentrationsverhältnisse in der Luft bestimmten Quellregionen mit Hilfe von Rückwärtstrajektorien zugeordnet werden. Für „europäische“ Quellen wurden  $\alpha$ -/ $\gamma$ -HCH Verhältnisse von 1:1 bis 4:1 gefunden, für Nord-Amerika 10:1 bis 7:1 und für einen langsamen Transport über lange Strecken 10:1 bis 100:1.

Bei Messungen in Großbritannien wurden jeweils für 10 Ereignisse mit den größten bzw. geringsten PCB-Luftkonzentrationen Rückwärtstrajektorien betrachtet (LEE und JONES, 1999). Alle Ereignisse mit  $\Sigma$ -PCB-Konzentrationen kleiner als dem Mittelwert aller Messungen stammten aus Luftmassen nördlich von Großbritannien, zu unterschiedlichen Jahreszeiten. Höhere PCB-Konzentrationen traten auf bei Luftmassen, die aus südlicher oder südwestlicher Richtung von Großbritannien stammten. Daraus wurde gefolgert, dass landbasierte Quellen weiterhin die PCB-Luftkonzentration im regionalen und globalen Maßstab beeinflussen.

Die Variation der Luftkonzentration vieler chlororganischer Pestizide an den Großen Seen konnte HOFF et al. (1992b) auf Ferntransport zurückführen. PCB und  $\alpha$ -HCH zeigten dagegen wenig systematische Änderung mit der Herkunft der Trajektorien, wobei die Konzentrationen hauptsächlich durch Temperaturänderung beeinflusst wurden. SUBASH et al. (1999) konnte dagegen für einige PCB-Kongenere (28+31, 101, 182+187) in Luftproben am Lake Superior (USA) zeigen, dass viele Rückwärtstrajektorien während Perioden mit hohen Luftkonzentrationen aus dem Süden stammten, während Perioden mit niedrigen Konzentrationen lokale bzw. nördliche oder nordwestliche Einflüsse anzeigten. In Kanada konnten mittels Zeitreihen und Quell-Rezeptor-Erkennung hohe  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen der Luft auf die Zeit und den Ort von Mais-Aussaat zurückgeführt werden (POISSANT

und KOPRIVNIAK, 1996). Die Ursache dieser erhöhten Konzentrationen waren vermutlich auf die Verdunstung älterer und kürzlich applizierter Mengen des Insektizids zurückzuführen.

Es gibt bislang wenige Hinweise aus der Literatur darauf, dass die Konzentrationen im Regen von der Windrichtung bzw. Herkunft der Luftmassen abhängen. CLEEMANN et al. (1995) folgern aus den höchsten Depositionsmengen bei Wind aus der Hauptwindrichtung Süd und West einen Long-Range-Transport südlich und westlich von Dänemark. Unterstützt wird dies durch den Sonderfall im Mai 1991, wo der Wind statt aus Südwest aus nordöstlicher Richtung kam und gleichzeitig nur eine geringe Konzentration ( $< 25 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ) von  $\gamma$ -HCH im Niederschlag beobachtet wurde. KNAP und BINKLEY (1988) haben mithilfe von Rückwärtstrajektorien die erhöhten Konzentrationen von  $\gamma$ - und  $\alpha$ -HCH im Niederschlag auf den Bermudainseln mit Luftmassen der Herkunft Nord-Amerika in Verbindung gebracht.

### 3 Experimenteller Teil

#### 3.1 Instrumentelle Analyse durch Einsatz der Kapillar-Gaschromatographie mit ECD

##### Geräteparameter und deren Optimierung

Für die quantitative Analyse und die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses von  $\alpha$ -HCH wurden verschiedene gaschromatographische Systeme eingesetzt.

Die quantitative Analyse erfolgte durch Einsatz eines Gaschromatographen (= GC) (PE 8700, Fa. PERKIN ELMER, Überlingen) mit Elektroneneinfangdetektor (ECD mit  $^{63}\text{Ni}$ , konstante Strommeßmethode, Detektortemp. 300 °C) und einem Split/Splitless-Injektor (Injektortemp. 280 °C). Es wurde eine DB 5-Kapillarsäule (5 % Phenyl-, 95 % Dimethylsilikon, 30 m lang, 0.32 mm i.D., 0.25  $\mu\text{m}$  Filmdicke, Fa. J+W-SCIENTIFIC, Folsom, USA) benutzt. Als Trägergas wurde Wasserstoff (Druck = 50 kPa, entspricht 45  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$  bei 200 °C, bzw. 2.2  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) und als Make-up-Gas Stickstoff (300 kPa, entspricht 54  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) eingesetzt (5.0, ECD-Qualität, Fa. MESSER-GRIESHEIM, Krefeld). Das Injektionsvolumen betrug 2.7  $\mu\text{L}$  (nominell 1  $\mu\text{L}$ ). Es wurde die „hot-needle“-Injektionstechnik nach GROB und NEUKOM (1979), GROB und RENNHARD (1980) mit einer gasdichten Spritze (10  $\mu\text{L}$ , Nadellänge 75 mm, Modell #801, Fa. HAMILTON, Bonaduz/Schweiz) angewendet.

Zur Reinigung der Spritze wurde diese vor und nach der Injektion 10 bis 20-mal mit *n*-Hexan gespült und ausgeheizt (*Syringe Heater*, Fa. HAMILTON, Reno-Nevada, USA).

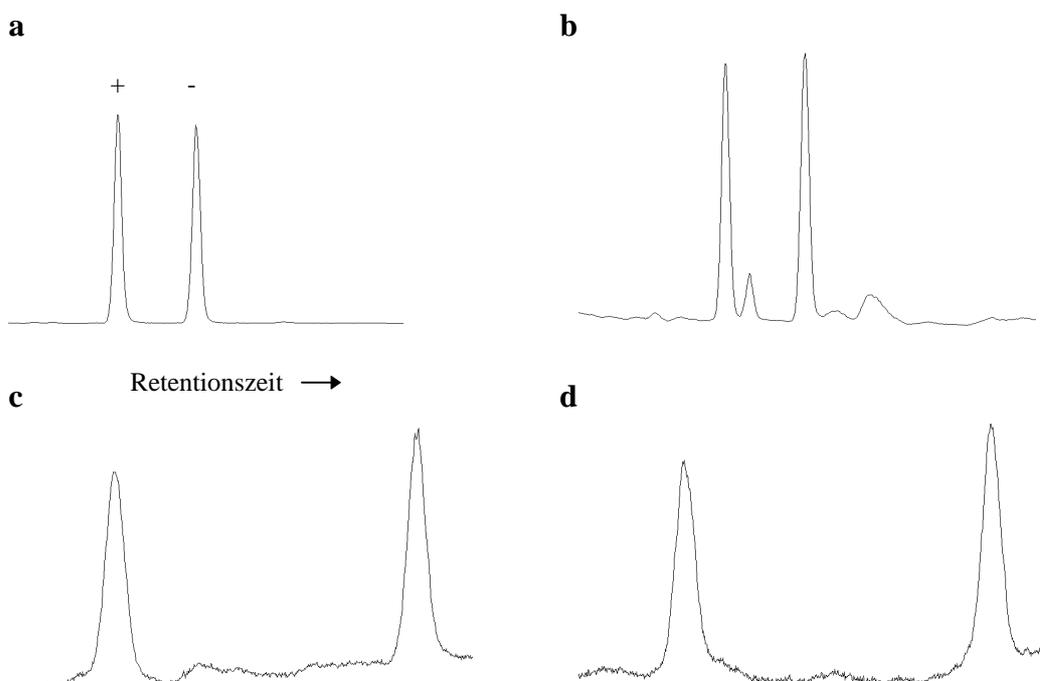
Für die Optimierung des ECD wurde die Detektortemperatur, die Puls-Spannung und der Make-up-Gasstrom berücksichtigt (CHEN und LING, 1992). Die Funktionsweise eines ECD wird bei OEHME (1982a) beschrieben.

Das GC-Temperaturprogramm war: 1.3 min isotherm bei 40 °C, dann 30  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  bis 120 °C, dann 2  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  bis 240 °C und 5  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  bis 280 °C und 5 min isotherm.

Die Integration der Chromatogramme erfolgte mit dem im GC integrierten Computer. Die Ausgabe des Chromatogramms und der berechneten Höhen und Flächen erfolgte über einen Drucker (120 D, Fa. CITIZEN). Die weitere Auswertung wurde mit einer Tabellenkalkulationssoftware durchgeführt.

Die Analyse des Enantiomerenverhältnisses von (+/-)  $\alpha$ -HCH erfolgte durch Einsatz eines GC (6000 Vega 2, Fa. CARLO ERBA INSTRUMENTS) mit ECD (mit  $^{63}\text{Ni}$ , konstante Pulsfrequenzmethode, Detektortemp. 300 °C) und einem On-Column-Injektor. Es wurde eine Lipodex-E-Kapillarsäule (50 % (w/w) Octakis(3-*O*-butyryl-2,6-di-*O*-*n*-pentyl)- $\gamma$ -Cyclodextrin in 50 % OV 1701 (7 % Cyanopropyl-, 7 % Phenyl-, 86 % Methylpolysiloxan), als Trägergas Wasserstoff (Druck = 60 kPa) und als Make-up-Gas Stickstoff (200 kPa) eingesetzt (s. BETHAN et al., 2000). Das Injektionsvolumen betrug je nach Konzentration in der Probenlösung zwischen 2 und 10  $\mu\text{L}$ . Das GC-Temperaturprogramm

war: 60 °C, dann 4 °C·min<sup>-1</sup> bis 150 °C, isotherm für 20 min, dann 15 °C·min<sup>-1</sup> bis 170 °C und 40 min isotherm (Chromatogramme s. Abb. 3-1 a u. b), bzw. 60 °C, dann 2 °C·min<sup>-1</sup> bis 150 °C, isotherm für 20 min, dann 15 °C·min<sup>-1</sup> bis 170 °C und 40 min isotherm (Chromatogramme s. Abb. 3-1 c u. d). Die Integration der Chromatogramme erfolgte am PC mit der Software Chromstar (Fa. BRUKER).

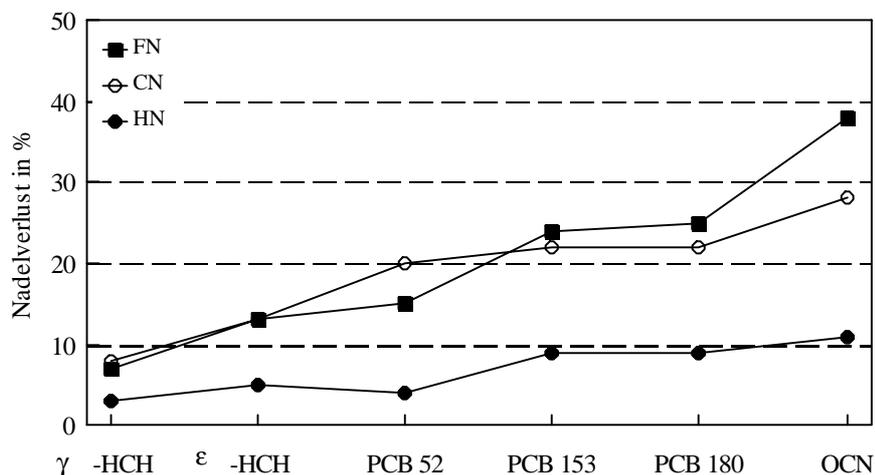


**Abb. 3-1:** Chromatogramme der Enantiomeren von  $\alpha$ -HCH unter Angabe der Enantiomerenverhältnisses (=ER) (+/-): (a) Standardlösung (100 ng·mL<sup>-1</sup>) ER = 1.00; (b) Luftprobe: KAP LPG 6, ER = 0.90; Bulk-Depositionsproben: (c) KAP BED 6, ER = 0.89; (d) WHV BED 81, ER = 0.88.

Um die besten Ergebnisse hinsichtlich der Reproduzierbarkeit und möglichst geringe relative Verluste der hochsiedenden Verbindungen zu erzielen (Diskriminierung), wurden verschiedene Injektionstechniken für den Splitless-Injektor untersucht (GROB, 1989).

Bei der „hot-needle“-Technik wird die gesamte Probenlösung in den Spritzenkörper gezogen, danach die Nadel in den Injektor eingeführt und für 3 bis 5 s vorgeheizt, um die Injektortemperatur zu erreichen. Abschließend wird der Spritzenkolben so schnell wie möglich nach unten gedrückt. Die „filled-needle“-Technik wird genauso durchgeführt mit dem Unterschied, dass die Lösung vor der Injektion in den GC nicht in den Spritzenkörper gezogen wird. Die „cold-needle“-Technik unterscheidet sich von der „hot-needle“-Technik dadurch, dass die Injektion sofort nach Einführung der Nadel vollzogen wird. Für die „hot-needle“-Technik lag die Standardabweichung der relativen Ansprechfaktoren aus 5 Messungen für die Stoffe  $\gamma$ -HCH, PCB 52, PCB 153, PCB 180 bei 0 % bis 4 %. Nach WELLS et al. (1992) betragen die Variationskoeffizienten für 22 PCB-Kongenere 1 bis 3 %.

Um den sogenannten Nadelverlust zu bestimmen, wurde jeweils eine Kalibrierlösung von  $40 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  mit den oben beschriebenen Techniken injiziert, anschließend die nicht gereinigte Spritze mit *n*-Hexan gefüllt und mittels „hot-needle“-Technik zum zweiten Mal injiziert. Der Anteil dieser Zweiteluat-Injektion für die drei verschiedenen Injektionstechniken wird in Abbildung 3-2 dargestellt.



**Abb. 3-2:** Nadelverluste ermittelt durch Zweiteluat-Injektion mit verschiedenen Injektionstechniken:

HN = „hot-needle“, CN = „cold-needle“, FN = „filled-needle“

Für die „hot-needle“-Technik lagen die Nadelverluste mit 3 % bis 11 % am niedrigsten. Bei der „cold-needle“-Technik hingegen waren die Verluste für OCN (Octachlornaphthalin), den Stoff mit dem höchsten Siedepunkt, bis zu 38 % hoch. Ein Vergleich von Ergebnissen für PCB-180 mit *n*-Octacosan (GROB, 1989), welche ähnlich hohe Siedepunkte haben, ergab vergleichbar hohe Nadelverluste (s. Tab. 3-1). Die gewählte Injektionstechnik „hot-needle“ ist somit für die zu untersuchenden Stoffe am besten geeignet, um die Diskriminierung der hochsiedenden Verbindungen möglichst gering zu halten.

**Tab. 3-1:** Nadelverluste verschiedener Injektionstechniken für PCB-180 bzw. *n*-Octacosan in Prozent.

	„hot-needle“	„cold-needle“	„filled-needle“
PCB 180	9	22	25
<i>n</i> -Octacosan	10	20	30

<sup>a</sup> Nach GROB (1989).

### Experimentelles zur Bestimmung von PCB

Die PCB-Kongenerere der industriell hergestellten Gemische können nicht alle auf einer einzelnen stationären Phase getrennt werden (FRAME, 1997a). Bei der Verwendung der

häufig verwendeten Phase mit 5 % Phenyl- und 95 % Dimethylsiloxan, die bei verschiedenen Herstellern unterschiedlich als DB-5, RTX-5, Sil-8 oder SE-54 bezeichnet wird, kommen Koelutionen von PCB-Kongeneren vor, wobei die Trennung der PCB-Kongeneren in Umweltproben noch schwieriger wird, wie STORR-HANSEN (1991a) für verschiedene Kongeneren berichtet (s. Tab. 3-2). Die Zusammensetzung der technischen PCB-Gemische verändert sich in der Umwelt, so dass z. B. das auf der DB-5 koeluiierende PCB-Kongenerenpaar 138/163 in Umweltproben in sich verändernden Verhältnissen von 10:1 bis 10:3 gemessen wurden (LARSEN et al. 1990).

Um die DIN-PCB möglichst gut zu bestimmen, werden verschiedene Empfehlungen gegeben. LARSEN et al. (1992) hat zwei verschiedene Säulen benutzt mit den stationären Phasen HT-5 und SIL-5 oder SIL-19. WELLS et al. (1992) empfehlen hingegen CPSIL-19 oder OV-17, und zur Trennung von PCB 138/163 die polarere stationäre Phase CPSIL-88. WELLS und ECHARRI (1994) und De BOER et al. (1992 und 1994) schlagen vor, für eine optimale Trennung GC-Säulen mit mehr als 50 m Länge und einem Innendurchmesser von kleiner als 0.25 mm zu benutzen; hiermit können auch mit der DB-5 die PCB 28/31 und 118/149 in schwierigen Umweltmatrizes getrennt werden.

Unter den in dieser Arbeit gegebenen Bedingungen konnten die PCB-Kongeneren, die in Tab. 3-2 aufgeführt werden, bis auf das Kongenerenpaar 118/149 nicht getrennt werden, was die Vergleichbarkeit der Ergebnisse für die PCB-Kongeneren untereinander und mit anderen Arbeiten zum Teil beeinflussen kann. Insbesondere gilt dies für die Bestimmung von PCB-138 und evtl. auch für PCB-28 und PCB-153, da die koeluiierenden PCB-Kongeneren 163, 105, 132 und 31 zu einem größeren Anteil in den technischen PCB-Gemischen und damit auch Umweltproben vorkommen (s. Tab. 3-2).

**Tab. 3-2:** Koeluiierende PCB-Kongeneren auf der GC-Phase 5 % Phenyl-, 95 % Dimethylsiloxan (DB5) ausgehend von verschiedenen Probelösungen.

PCB-Kongener	Koelutionen mit Standardlösungen n. FRAME (1997a)	zusätzlich in Umweltproben n. DUINKER et al. (1989b)	weitere kritische Trennungen in Umweltproben n. STORR-HANSEN (1992)
28*		31*, 50 <sup>x</sup>	
52*		73 <sup>+</sup>	49*, 47*
101*	89 <sup>+</sup> , 90 <sup>x</sup>		
118*	106 <sup>x</sup> , 140 <sup>x</sup>		149*
153*	184 <sup>x</sup>	105*, 132*	
138*	163*, 164 <sup>+</sup>	158 <sup>+</sup> , 160 <sup>x</sup> , 186 <sup>x</sup>	
180*	-	-	-

Massenanteil (w/w) in einem der technischen PCB-Gemische Aroclor (n. FRAME, 1997b):

\* > 1 %. <sup>+</sup> > 0.05 %. <sup>x</sup> < 0.05 %.

### Qualitative Analyse

Die Identifikation der Substanzen erfolgte anhand relativer Retentionszeiten, die sich entweder auf  $\epsilon$ -HCH oder Octachlornaphthalin (OCN) als interne Standardsubstanz beziehen (s. Tab. 3-3). Alle PCB-Kongenerere können einzeln synthetisiert werden (MULLIN et al., 1984) und sind als Feststoff oder in Lösung erhältlich, ebenso wie die anderen untersuchten Einzelstoffe (s. Kap. 3.6, Tab. 3-10).

**Tab. 3-3:** Relative Retentionszeiten (= RRT) und relative Ansprechfaktoren (= RRF) nach Peakhöhenauswertung der analysierten Substanzen in Bezug zu den internen Standardsubstanzen  $\epsilon$ -HCH bzw. OCN.

Bezeichnung	$n_{Cl}$ <sup>a</sup>	RRT	RRF <sup>b</sup>
<b><math>\epsilon</math>-HCH</b>	6	<b>1</b>	<b>1</b>
$\alpha$ -HCH	6	0.772	0.76 <sup>d</sup>
$\beta$ -HCH	6	0.865	2.1
$\gamma$ -HCH	6	0.880	0.89 <sup>d</sup>
Octachlorstyrol	8	1.418	<sup>c</sup>
Heptachlorepoxyd	7	1.432	<sup>c</sup>
$\alpha$ -Chlordan	8	1.569	<sup>c</sup>
<i>o,p'</i> -DDD	4	1.711	<sup>c</sup>
<i>p,p'</i> -DDD	4	1.844	<sup>c</sup>
<b>OCN</b>	8	<b>1</b>	<b>1</b>
HCB	6	0.291	0.54 <sup>e</sup>
28	3	0.401	5.5
52	4	0.450	11.1
101	5	0.573	6.8
118	5	0.661	3.2
153	6	0.695	2.7
138	6	0.732	2.8
180	7	0.829	1.0
Heptachlor	7	0.415	<sup>c</sup>
Aldrin	6	0.460	<sup>c</sup>
<i>p,p'</i> -DDE	4	0.618	<sup>c</sup>

<sup>a</sup>  $n_{Cl}$  = Anzahl der Cl-Atome pro Molekül. <sup>b</sup> Mittelwert aus 160 Messungen. <sup>c</sup> Substanzen wurden nicht quantifiziert. <sup>d</sup> RRF wurden nicht für die Quantifizierung benutzt. <sup>e</sup> RRF wurden bis zu Konzentrationen von 10  $\text{pg}\cdot\mu\text{L}^{-1}$  benutzt.

Eine kostengünstigere Möglichkeit zur Bestimmung vieler PCB-Kongenerere ist die Benutzung eines Hilfskalibrierstandards, der aus einem Gemisch der technisch hergestellten PCB-Produkte besteht (EGANHOUSE et al. 1989; KRUPCIK et al. 1993). In dieser Arbeit

wurde Clophen A30 und A60 zur Hilfe bei der Identifizierung von PCB-Kongeneren in den Proben benutzt.

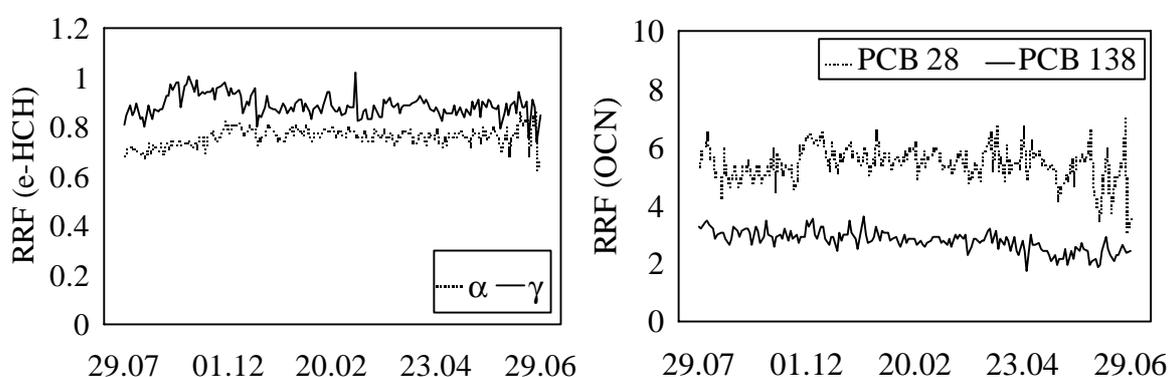
### Quantitative Analyse

STORR-HANSEN (1991b) hat den Einfluss der Verwendung unterschiedlicher Kalibrierfunktionen auf relative Kalibrierfehler untersucht, da viele ECD keine linearen Response-Funktionen liefern. Für einen großen Kalibrierbereich war eine Gleichung zweiter Ordnung die beste Lösung. Der lineare Fit führt zu einer Überschätzung der Gehalte im mittleren Bereich. WELLS et al. (1992) empfehlen, verschiedene lineare Bereiche zu definieren unter Verwendung von mehreren unterschiedlich konzentrierten Standardlösungen. Bei dieser Multi-Level-Kalibrierung sollte die Änderung zwischen den Bereichen nicht mehr als 10 % betragen. Die Ermittlung der Langzeitstabilität des Detektors sollte täglich und die Kalibrierung wöchentlich erfolgen.

Es wurden drei verschiedene Stammlösungen der Stoffe  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -HCH, HCB, PCB-Kongeneren 28, 52, 101, 118, 153, 138, 180 angesetzt und daraus Lösungen in *iso*-Octan mit 75, 50, 40, 25, 10, 5, 2.5, 1, 0.5, 0.1, 0.05  $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  hergestellt. Außerdem enthielten diese Kalibrierungslösungen zur Quantifizierung 50  $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$   $\epsilon$ -HCH (nach LANDGRAFF, 1995) und 37  $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  OCN (nach STORR-HANSEN, 1991a; De BOER et al., 1992) als interne Standardsubstanzen. Hierfür wurden Maßkolben mit einem Volumen von 1 bis 25 mL sowie gasdichte Spritzen mit einem Volumen von 25  $\mu\text{L}$  bis 500  $\mu\text{L}$  verwendet und über die Auswaage die genauen Gehalte bestimmt.

Zum Quantifizieren wurden die Peakhöhsensignale verwendet, da diese, wie DE BOER et al. (1992) berichten, zu einer besseren Reproduzierbarkeit der Messungen an Umweltproben führen.

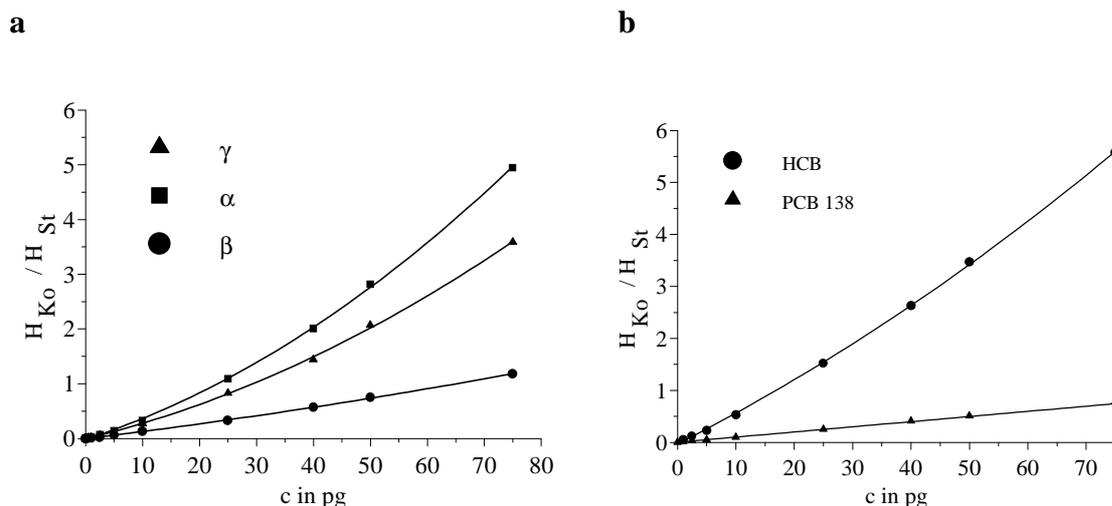
Die relativen Ansprechfaktoren (*relative response factors* = RRF) wurden durch Auswertung der Ergebnisse der täglichen Messung einer 10  $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ -Kalibrierungslösung, die zusätzlich 2.5  $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  PCB 208 als Wiederfindungsstandard der GC-Analyse enthielt. Die Mittelwerte der RRF sind in Tab. 3-3 aufgeführt.



**Abb. 3-3:** Darstellung von relativen Ansprechfaktoren (RRF) von  $\alpha$ -HCH,  $\gamma$ -HCH bzw. PCB 28, PCB 138 im Verlauf eines Jahres.

Die RRF innerhalb eines Jahres schwankten maximal von 42 % bis 158 % des jeweiligen Mittelwertes. Die Standardabweichungen ließen keinen zeitlichen Trend erkennen und lagen für die PCB-Kongenere und HCB bei 10 % bis 15 % bzw. für die HCH-Isomere zwischen 5 % und 8 % (s. Abb. 3-3).

Das Verhältnis der Höheneinheiten der analysierten Komponente ( $H_{Ko}$ ) zur Standardsubstanz ( $H_{St}$ ) war für die PCB-Kongenere und  $\beta$ -HCH im Kalibrierungsbereich konstant ( $R^2 = 0.99$  bis 1.00) (s. Abb. 3-4a u. b).



**Abb. 3-4:** Abhängigkeit der Verhältnisse der Höheneinheiten der Komponente ( $H_{Ko}$ ) zu internen Standardsubstanzen ( $H_{St}$ ): (a)  $\epsilon$ -HCH für drei HCH-Isomere und (b) OCN für HCB und PCB 138.

Zur Berechnung der PCB-Kongenere, von  $\beta$ -HCH und HCB (nur bis zu 10 pg) wurden die auf einer linearen Funktion beruhenden relative Ansprechfaktoren (RRF) benutzt:

$$f_{Ko} = \frac{H_{St} \cdot c_{Ko}}{H_{Ko} \cdot c_{St}} \cdot f_{St} \quad (10)$$

$f_{Ko}$  = RRF der Komponente bezogen auf die Standardsubstanz

$f_{St}$  = 1

$H_{Ko}$  = Höheneinheit für Komponente

$H_{St}$  = Höheneinheit für Standardsubstanz

$c_{Ko}$  = Konzentration der Komponente

$c_{St}$  = Konzentration der Standardsubstanz

Demgegenüber konnte der Zusammenhang zwischen den Höhenverhältnissen ( $H_{Ko}/H_{St}$ ) mit der injizierten Masse von  $\alpha$ -,  $\gamma$ -HCH und HCB (über 10 pg) (s. Abb. 3-4a) am besten durch eine Gleichung zweiter Ordnung beschrieben werden:

$$\frac{H_{Ko}}{H_{St}} = b + m \cdot c_{Ko} + n \cdot c_{Ko}^2 \quad (11)$$

Zur Berechnung der Konzentration wurde folgende Gleichung verwendet:

$$c_{\text{Ko}} = m + \frac{\sqrt{m^2 - \left(4 \cdot n \left(b - \frac{H_{\text{Ko}}}{H_{\text{St}}}\right)\right)}}{2 \cdot n} \quad (12)$$

### 3.2 Probenaufarbeitung

Eine Übersicht der Probenaufarbeitung wird in Abb. 3-5 dargestellt.

#### Extraktion

##### *Probenahme von gasförmigen und partikulär gebundenen Stoffen*

Die PUR-Stopfen und der Glasfaserfilter der Luftproben wurden in einem Soxhletaufsatz (300 mL bzw. 30 mL; Heizpilz 500 mL/200W und 100 mL/60W, Fa. ELECTROTHERMAL, London/England; Triacregler Typ MS2, Fa. MESSNER Schönaich; Durchflusswiderstand Fa. SIEGEL & TIEFENBACH, Mörtleiden) 8 h lang mit Aceton extrahiert. In die vereinigte Acetonlösung wurden 100 µL einer *iso*-Octan-Lösung mit 100 ng·mL<sup>-1</sup> Octachlornaphthalin und 500 ng·mL<sup>-1</sup> ε-HCH als interne Standards zugefügt. Die vereinigten Extrakte wurden am Rotationsevaporator (VV 2200, Fa. HEIDOLPH; Membranpumpe und Vakuumcontroller, Fa. VACUUBRAND, Wertheim) bei Unterdruck und im Wasserbad bei Raumtemperatur auf ein Volumen von 50 - 100 mL eingengt. Die Acetonlösung wurde mit doppelt soviel Reinstwasser versetzt und anschließend mit 50 mL und später mit 25 mL einer Mischung aus *n*-Pentan und Diethylether (9:1) 100-mal geschüttelt. Nach Phasentrennung über Nacht wurde der vereinigte und auf 3 mL reduzierte Pentanextrakt dem Clean-up zugeführt.

##### *Probenahme von partikulär gebundenen Stoffen*

Die Filter wurden gefaltet und nach Zugabe von 100 µL einer *iso*-Octan-Lösung mit 37 ng·mL<sup>-1</sup> Octachlornaphthalin sowie 50 ng·mL<sup>-1</sup> ε-HCH als interne Standards zweimal mit 10 mL *n*-Hexan im Ultraschallbad extrahiert.

##### *Bulk-Depositionssammler, PUR-Stopfen*

Das mit Wasser verdünnte Ethanol-Eluat des Bulk-Depositionssammlers (III) wurde mit einer Filtrationsapparatur (Woulfesche Flasche; Filtrieraufsatz mit teflonkaschiertem Gitter Ø 50 mm, 250 mL, Fa. SARTORIUS, Göttingen), die nacheinander mit einem Glasfaserfilter (Fa. SARTORIUS, Göttingen Typ 13440-120-K, ausgestanzt auf Ø 50 mm, 400 °C 4 h) und ein bis zwei PTFE-Filtern (Porenweite 0.45 µm, Typ 11806-50-N, Fa. SARTORIUS, Göttingen) bestückt wurde, vom partikulären Anteil getrennt. Das Eluat wurde auf

ca. 200 mL eingeengt und mit dem gleichen Volumen Reinstwasser verdünnt. Anschließend wurde mit *n*-Pentan/Diethylether ausgeschüttelt (s.o.).

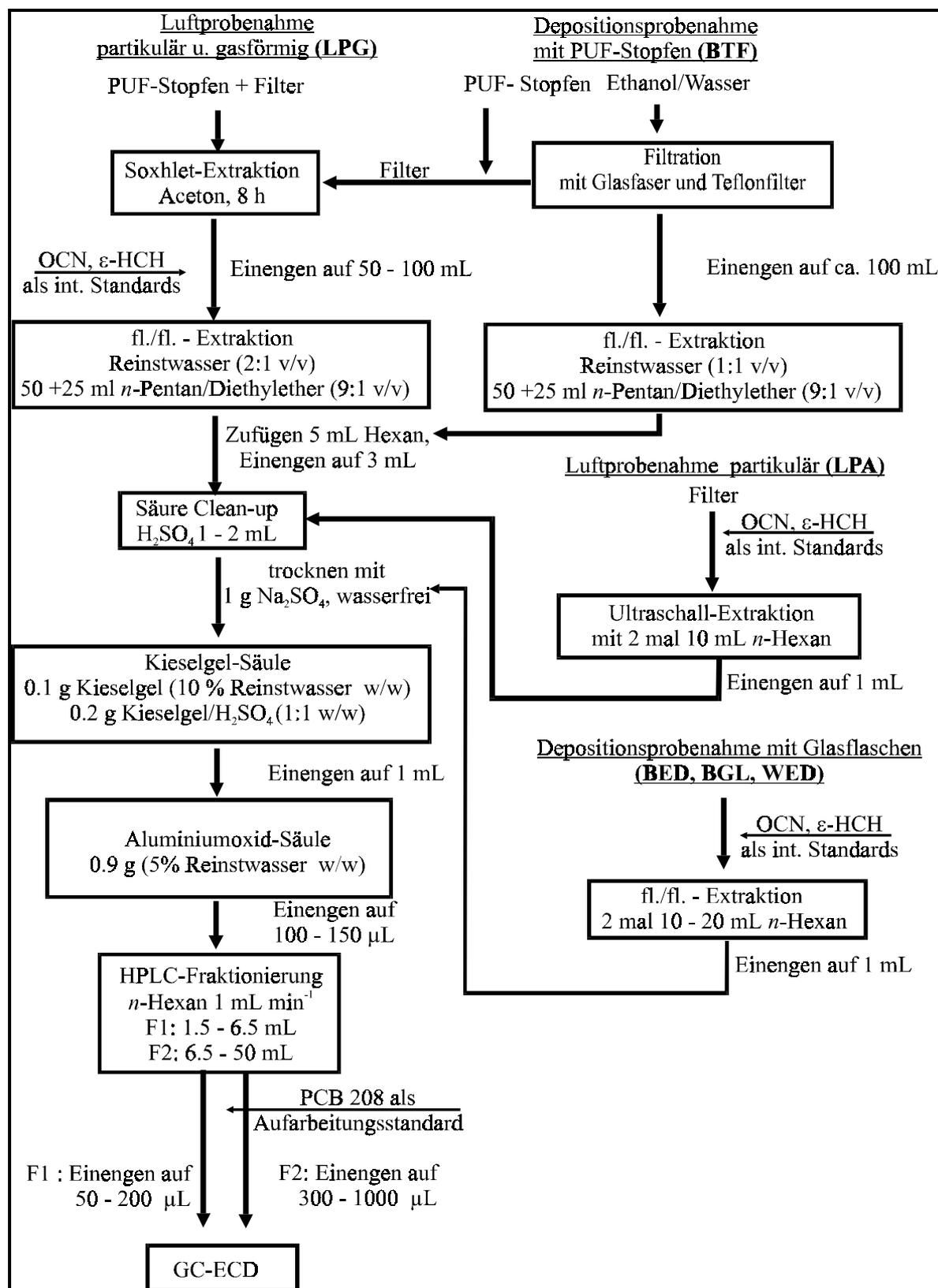


Abb. 3-5: Schema der verwendeten Aufarbeitungsprozeduren.

Für die Depositionsproben aus dem Totaldepositionssammler wurden der PUR-Stopfen und die Glasfaserfilter, zusammen mit den Filtern der Partikelabtrennung, separat mittels einer Soxhletapparatur (150 mL bzw. 30 mL) mit Aceton extrahiert. Die Acetonextrakte wurden vereinigt und 100  $\mu\text{L}$  einer *iso*-Octan-Lösung zugefügt, die 100  $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  Octachlornaphthalin und 500  $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$   $\epsilon$ -HCH als interne Standards enthielt. Nach Zugabe von Reinstwasser wurde mit *n*-Pentan/Diethylether ausgeschüttelt (s.o.).

#### *Bulk-Depositionssammler, Glasflaschen*

Die wässrigen Proben wurden zweimal mit jeweils 10 - 20 mL *n*-Hexan und einmal mit 100  $\mu\text{L}$  einer *iso*-Octan-Lösung, die 37  $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  Octachlornaphthalin sowie 50  $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$   $\epsilon$ -HCH als interne Standards enthielt, versetzt; anschließend ca. 2 h lang gerührt und in einen Scheidetrichter (1 L) zur Phasentrennung überführt. Die Abtrennung erfolgte in Anlehnung an SELKE (1994): Die wässrige und partikuläre Phase wurden im Probenahmegefäß gemeinsam extrahiert, um Verteilungseffekte zwischen wässriger Phase und Partikeln bzw. der Glaswandung nach der Probenahme zu vermeiden. Das Wasser in der abgetrennten *n*-Hexanlösung wurde bei  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  ausgefroren und die *n*-Hexanlösung entweder bei gleicher Temperatur zwischengelagert oder weiter aufgearbeitet.

#### Clean-up

Das Clean-up wurde mit konzentrierter Schwefelsäure und säulenchromatographisch mittels Elution an zwei Minisäulen, die mit Kieselgel (STEINWANDTER, 1983) bzw. Aluminiumoxid befüllt waren (ähnlich ATUMA et al., 1986), durchgeführt. Eine Übersicht über gebräuchliche Aufreinigungsverfahren gibt KOLB und BAHADIR (1995).

Alle Extrakte - die der wässrigen Depositionsproben jedoch nur im Ausnahmefall - wurden nach Zugabe von 5 mL *n*-Hexan auf 3 mL reduziert und evtl. vorhandenes Wasser bis auf 0.1 mL mit einer Pasteur-Pipette entfernt. Die Extrakte wurden mit 1 - 2 mL Schwefelsäure (96 % SUPRAPUR, Merck, Darmstadt; C, R:35, S: 2-26-30) versetzt und in Reagenzgläsern mit Schliffstopfen geschüttelt. Die Phasentrennung erfolgte bei  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  über Nacht. Die *n*-Hexanphase wurde anschließend mit 1g Natriumsulfat (wasserfrei zur Analyse, Fa. PROMOCHEM, Wesel;  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  5 h) getrocknet.

Eine Mikrosäule (80 mm lang, 5 mm i.D. mit Vorratsgefäß für 15 mL) wurde mit silanierter Glaswolle (Fa. PERKIN-ELMER, Überlingen), 0.1 g Kieselgel (100 - 200,  $60\text{ \AA}$ , Fa. ICN, Eschwege;  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  5 h; 10 % Wasser (w/w)) und darüber 0.2 g Kieselgel mit 50 % (w/w) konzentrierter Schwefelsäure befüllt. Nach Spülung mit 5 mL *n*-Hexan wurde die auf 1 mL eingengte Probe auf die Säule gegeben, mit 10 mL *n*-Hexan eluiert und anschließend auf 1 mL eingengt.

Nachfolgend wurde eine zweite Mikrosäule mit einer Aufschlammung von 0.9 g basisches Aluminiumoxid (für die Dioxinanalytik, Fa. ICN, Eschwege;  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 4 h; 5 % Reinst-



Nach DIN 32 645 (Entwurf) (1990) lautet die Schnellschätzung für Nachweis- und Bestimmungsgrenze:

$$\text{NWG} = f \cdot s_B \quad (14a)$$

$$\text{BSG} \approx f \cdot k \cdot s_B \cdot 1.2 = 2.3 \cdot 2 \cdot 1.2 \cdot s_B = 5.5 \cdot s_B \quad (14b)$$

$f$  = Bei 5 Bestimmungen des Blindwertes und  $P > 0.95$  ist  $f = 2.3$  (tabellierter Wert)

$s_B$  = Standardabweichung des Blindwertes BSG = Bestimmungsgrenze

$k$  = reziprokes relatives Prognoseintervall;  $k$  ist mit  $k > 1$  frei wählbar; bei  $k = 2$  wird eine Ergebnisunsicherheit von 50 % angenommen.

Die Bestimmungsgrenze (BSG) ist der kleinste Gehalt, von dem ab nach einer Übereinkunft quantitative Ergebnisse angegeben werden dürfen (HUBER, 1994).

Bei DOERFFEL (1987) wird zusätzlich der Blindwert für die Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze einbezogen.

$$\text{NWG} = \overline{y}_B + 3 \cdot s_B \quad (15a)$$

$$\text{BSG} = \overline{y}_B + 6 \cdot s_B \quad (15b)$$

$\overline{y}_B$  = Mittelwert des Blindwertes

In der vorliegenden Arbeit wurde die Blindwertmethode mit den Gleichungen 15a und 15b für alle Verfahren angewendet, die auch von HOFF et al. (1992a) und LEE et al. (1998) für die Bestimmung von PCB in Luft verwendet wurde.

Analysenergebnisse, welche kleiner als die BSG sind, werden in Tabellenform im Sinne der DIN 32 645 (Entwurf) (1990) dargestellt. Werte kleiner als die NWG werden unter Angabe der NWG in Klammern angegeben „n. n.( $x_{\text{NWG}}$ )“. Werte, die größer als die NWG, aber kleiner als BSG sind, werden in Klammern als kleiner BSG angegeben „(< $x_{\text{BSG}}$ )“.

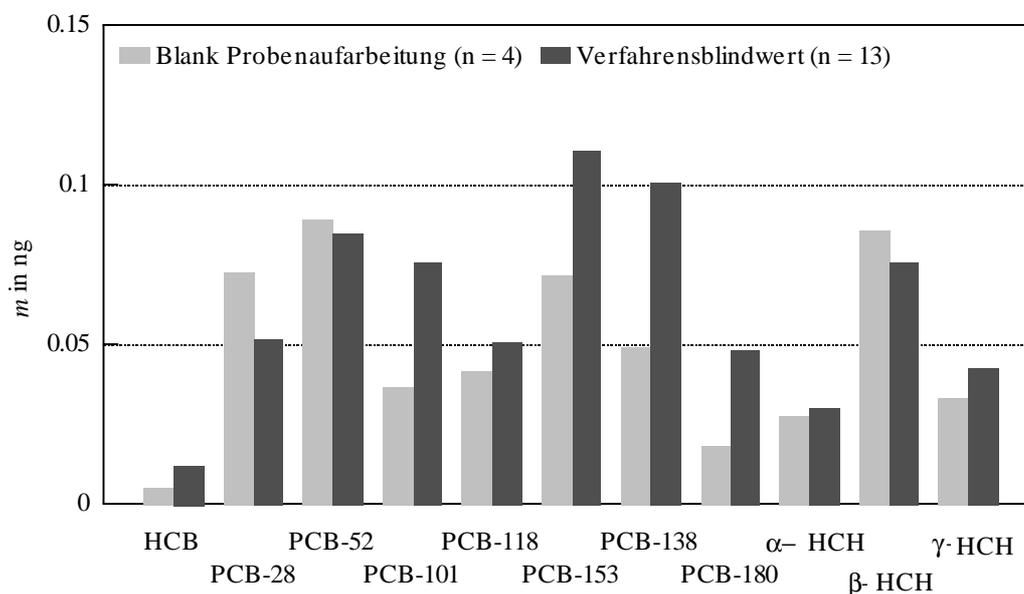
Für Berechnungen wurde der Wert für Ergebnisse  $< \text{NWG}$  gleich „0“ und für Ergebnisse  $< \text{BSG}$  gleich  $\frac{1}{2} \text{BSG}$  gesetzt.

### 3.3.1 Flüssig/flüssig-Extrakte

Zur Korrektur der Analysenwerte wurden Blindwerte des Verfahrens ermittelt (s. Tab. 3-4). Für den Blindwert der Probenaufarbeitung wurde der Analysengang von der Kieselgel-Säule an und für den Blindwert des Verfahrens noch zusätzlich vorhergehend die Extraktion des Reinstwassers durchgeführt (s. Kap. 3.2 Abb. 3-5).

Die Verfahrensblindwerte waren in etwa so groß, wie die der Blindwerte der Probenextraktbearbeitung, mit Ausnahme der PCB-Kongenerne 101, 138, 153 und 180 (s. Abb. 3-6). Wie Elutionsversuche mit *n*-Hexan gezeigt haben, werden diese erhöhten Mengen durch Benutzung eines Teflonkübens im Scheidetrichter verursacht. Ein Maß für die Konstanz

dieser Kontamination ist die Standardabweichung des Verfahrensblindwertes, die hier ungefähr der Hälfte des Verfahrensblindwertes entspricht (s. Tab. 3-4).



**Abb. 3-6:** Blindwerte für die Probenaufarbeitung durch fl./fl.-Extraktion und Verfahrensblindwert der Depositionsproben.

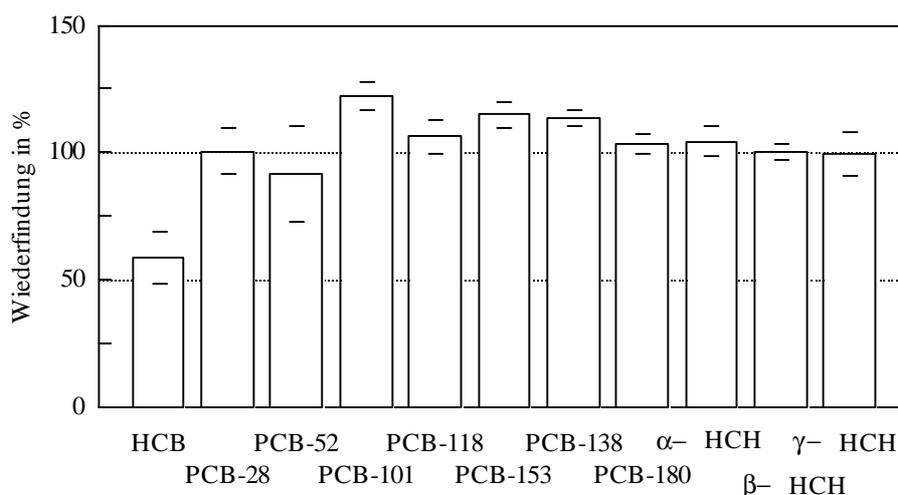
**Tab. 3-4:** Nachweisgrenze und Blindwerte für die Proben mit flüssig/flüssig-Extraktion.

	Blindwert Extr.-A. <sup>a</sup>	Verfahrens- Blindwert <sup>b</sup>	NWG <sup>c</sup>	NWG inkl. Verfahrens- Blindwert <sup>d</sup>	Wiederfindungs- rate <sup>e</sup>
	in ng	in ng	in ng	in ng	in %
HCB	0.01	0.01	0.05	0.06	59
PCB-28	0.07	0.05	0.09	0.14	101
PCB-52	0.09	0.09	0.14	0.23	92
PCB-101	0.04	0.08	0.14	0.21	122
PCB-118	0.04	0.05	0.09	0.14	106
PCB-153	0.07	0.11	0.12	0.23	115
PCB-138	0.05	0.10	0.10	0.21	114
PCB-180	0.02	0.05	0.06	0.11	103
alpha-HCH	0.03	0.03	0.07	0.10	105
beta-HCH	0.09	0.08	0.21	0.29	100
gamma-HCH	0.03	0.04	0.10	0.14	99

<sup>a</sup> Blindwert der Probenextrakt-Aufarbeitung. <sup>b</sup> Verfahrensblindwert inkl. der Extraktion. <sup>c</sup> Dreifache Standardabweichung des Verfahrensblindwertes. <sup>d</sup> Nachweisgrenze abzüglich des Verfahrensblindwertes. <sup>e</sup> Wiederfindung inkl. der Extraktion.

Die Wiederfindungsrate einer  $10 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ -Kalibrierungslösung lag nach der fl./fl.-Extraktion für alle untersuchten Stoffe bis auf HCB (59 %) zwischen 92 % und 122 % (s. Tab. 3-4 und Abb. 3-7).

Nach viermaligem Einengen von zwei Kalibrierungslösungen zeigten sich deutliche Verluste für HCB (50 %), geringere für  $\alpha$ -HCH (10 %) und die PCB-Kongenerne (1 - 13 %). Kaum Verluste traten für  $\gamma$ -HCH und  $\beta$ -HCH ( $< 2 \%$ ) auf. Somit kann ein Teil der geringen Wiederfindung von HCB auf das Einengen der Probenextrakte zurückgeführt werden.



**Abb. 3-7:** Wiederfindung und Standardabweichung ( $n = 6$ ) für fl./fl.-Extraktion in Prozent, bezogen auf den internen Standard.

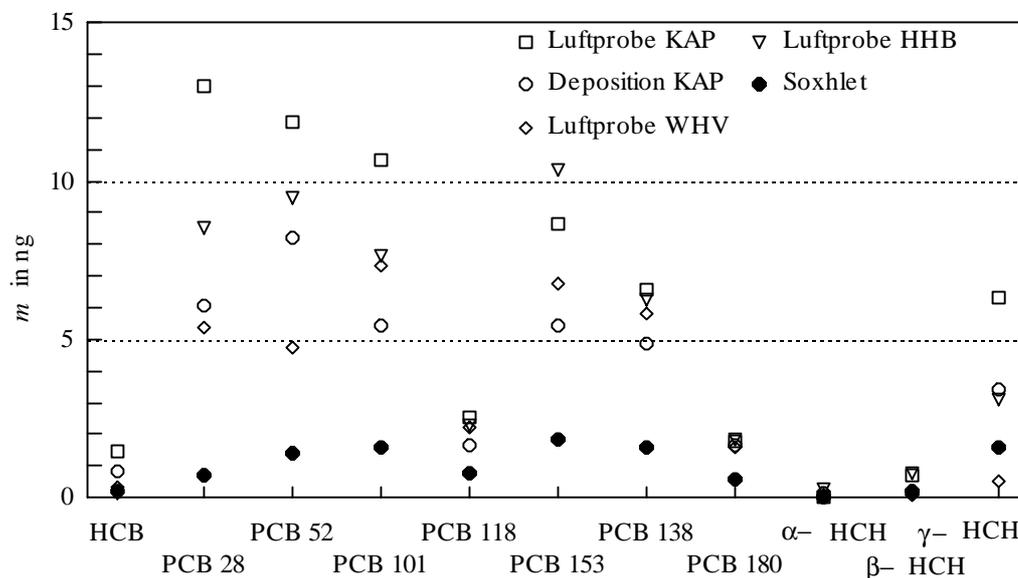
### 3.3.2 Soxhlet-Extrakte

Es ist bekannt, dass bei der Analyse von Luftproben PCB-Blindwerte nicht zu vernachlässigen sind und bei der Ermittlung der Analysenergebnisse berücksichtigt werden müssen (s. Kap. 3.3.1). McCONNELL et al. (1996) haben z. B. einen analytischen Blank für  $\alpha$ -HCH von 40 pg und PCB-180 von 50 pg pro PUR-Stopfen angegeben.

Die Blindwerte des Verfahrens lagen für fast alle Stoffe deutlich über den Blindwerten der Soxhlet-Extraktion (s. Abb. 3-8). Besonders stark unterschieden sich diese für die PCB-Kongenerne 28, 52, 101, 153, 138 und  $\gamma$ -HCH. Die geringsten Unterschiede werden für  $\alpha$ -HCH und  $\beta$ -HCH beobachtet. Auffällig sind die durchweg höchsten Verfahrensblindwerte für die Luftprobenahme in Kap Arkona.

Ein Vergleich mit Nachweisgrenzen inkl. Verfahrensblindwerten von HOFF et al. (1992a) in Tab 3-5 zeigt, dass die Werte dieser Arbeit 2 bis 10-mal höher lagen, außer für  $\alpha$ - und  $\beta$ -HCH. Das Verhältnis von  $\alpha$ -HCH zu  $\gamma$ -HCH in der Luft über Kanada ist etwa 2 (n. HOFF et al., 1992a), während das Verhältnis in der Luft über Norddeutschland kleiner als 0.1 ist. Diese beiden Relationen spiegeln sich tendenziell auch in den  $\alpha/\gamma$ -HCH-Verhält-

nissen der Verfahrensblindwerte wider. Dieser Umstand könnte in beiden Fällen auf eine Kontamination durch die Luft, die während des Transports, der Lagerung oder bei der Aufarbeitung stattgefunden hat, hindeuten.



**Abb. 3-8:** Verfahrensblindwerte der Probenahmen (Luft, Deposition) mit Polyurethanschaum im Vergleich zu dem Blindwert der Soxhlet-Extraktion.

**Tab. 3-5:** Blindwerte und Nachweisgrenzen der Luftprobenahme.

	Blindwert Soxhlet <sup>a</sup>	Verfahrens- Blindwert <sup>b</sup>	NWG inkl. Verfahrens- Blindwert <sup>c</sup>	NWG inkl. Verfahrens- Blindwert n. Lit. <sup>d</sup>
	in ng	in ng	in ng	in ng
HCB	0.18	1.5	2.3	1.2
PCB-28	0.71	13	28	4.6
PCB-52	1.4	12	26	2.8
PCB-101	1.6	11	20	2.3
PCB-118	0.8	2.6	5.3	2.3
PCB-153	1.8	8.6	18	1.9
PCB-138	1.6	6.6	15	2.9
PCB-180	0.6	1.8	3.4	1.1
$\alpha$ -HCH	0.01	0.0	0.1	2.6
$\beta$ -HCH	0.2	0.7	1.1	1.3
$\gamma$ -HCH	1.6	6	13	1.3

<sup>a</sup> Blindwert der Soxhlet-Extraktion. <sup>b</sup> Verfahrensblindwert inkl. Transport und Lagerung aus Kap Arkona. <sup>c</sup> dreifache Standardabweichung des Verfahrensblindwertes abzüglich des Verfahrensblindwertes. <sup>d</sup> Berechnet mit 800 m<sup>3</sup>, nach Werten aus HOFF et al. (1992a).

Die Wiederfindungsraten für die Soxhlet-Aufarbeitung lagen zwischen 65 % und 135 % (s. Tab. 3-6). Außerdem wurde die Wiederfindung der an zertifiziertem Staub anhaftenden PCB-Kongenere und HCB ermittelt. Hierzu wurde dreimal ca. 50 mg des Standard-Referenz-Materials „1649a - städtischer Staub“ des National Institute of Standards & Technology (NIST, 1998) nach Applikation auf einen PUR-Stopfen analysiert. Dies entsprach ca. 8 ng bis 40 ng jedes PCB-Kongeners. Es wurden 66 bis 172 % der zertifizierten Menge wiedergefunden. PCB-Kongener 101 wurde aufgrund von Koelution mit  $\alpha$ -Chlordan auf der GC-Säule als Summe der beiden Stoffe bestimmt. Zum Vergleich wurde die Wiederfindung einer Standardlösung auf einem PUR-Stopfen ermittelt, die jeweils 50 ng der untersuchten Stoffe enthielt. Beim Vergleich der Wiederfindung zwischen der Luftstaubprobe und der Standardlösung ergaben sich für die PCB-Kongenere 28, 52, 101 und 118 teilweise doppelt so hohe Werte, während die Substanzen mit kleinerem RRF, wie PCB-Kongenere 153, 138, 180 und HCB sich kaum voneinander unterschieden haben.

**Tab. 3-6:** Wiederfindungsraten der Soxhlet-Aufarbeitung von einer Standardlösung und einer zertifizierten Luftstaubprobe <sup>a</sup> (n = 3).

WF in %	HCB	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH			
Std.	67	108	133	111			
NIST	66	<sup>c</sup>	<sup>c</sup>	<sup>c</sup>			
<b>PCB-Kongener</b>	<b>28</b>	<b>52</b>	<b>101</b>	<b>118</b>	<b>153</b>	<b>138</b>	<b>180</b>
Std.	74	71	78	82	79	80	97
NIST	158	172	125 <sup>b</sup>	152	96	108	94

<sup>a</sup> „1649a - städtischer Staub“ (NIST, 1998). <sup>b</sup> Als Summe Chlordan und PCB 101. <sup>c</sup> Nicht zertifiziert.

### 3.4 Probenahme

#### 3.4.1 Probenahme von Luft

Für die Probenahme der Luft werden sowohl flüssige Absorbenzien als auch feste Adsorptionsmaterialien verwendet. Als flüssiges Absorbens wird z. B. Ethylenglykol, durch welches Luft geleitet wird, eingesetzt. Zu den festen Adsorptionsmaterialien gehören Florisil, XAD-2 und Polyurethanschaum (*Polyurethane Foam* = PUR). Diese Feststoffe werden nach der Probenahme mit organischem Lösungsmitteln extrahiert. Typischerweise werden 600 bis 1500 m<sup>3</sup> Luft gesammelt. Eine Kombination aus den Adsorbermaterialien, wie z.B. PUR und XAD führt zu einer verbesserten Wiederfindung der leichterflüchtigen PCBs. Der Luftdurchsatz beträgt für *High-Volume-Sampler* (HVS) ca. 1 m<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>, bei *Low-*

*Volume-Sampler* (LVS) ca.  $0.25 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  und bei Sammlern mit geringem Volumendurchsatz  $4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ . Erfahrungsgemäß wirkt eine Steigerung der Temperatur um  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  vergleichbar wie die Verdoppelung des Sammelvolumens hinsichtlich der Wanderung durch das Sorbens (ERICKSON, 1997).

DOSKEY und ANDREN (1983) listen probenahmetechnische Probleme auf:

1. Partikel und Gasphase werden nur im operationellen Sinne getrennt, d. h. gasförmig ist danach, was nicht vom Filter zurückgehalten wird. Glasfaserfilter können nur Teilchen  $> 0.3 \mu\text{m}$  vollständig zurückhalten. 2. Teilweise ist das Rückhaltevermögen insbesondere der leichter flüchtigen PCB auf dem Adsorbiermaterial nicht immer ausreichend.

**Tab. 3-7:** Übersicht der Probenahme von Luftinhaltsstoffen.

Ort	Zeitraum	Art *)	Anzahl	Intervall
Westerheversand	25.02. - 15.03.96	p + g	5	3 x 1 Tag, 2x mehrere Tage
Kap Arkona	02.07. - 04.07.97	p + g	6	6 x 2 Tage
Hamburg-Billbrook	03.02. - 01.04.98	p + g	5	4 x 2 Tage, 1x 1Tag
Westerheversand	27.07. - 11.08.94	p	6	28 - 90 h
Westerheversand	29.04. - 09.05.95	p	8	14 - 56 h
Westerheversand	24.02. - 06.03.96	p	5	27 - 220 h

\*) p + g = Probenahme partikulär gebundener und gasförmiger Stoffe.  
p = Probenahme partikulär gebundener Stoffe; wurden nicht analysiert

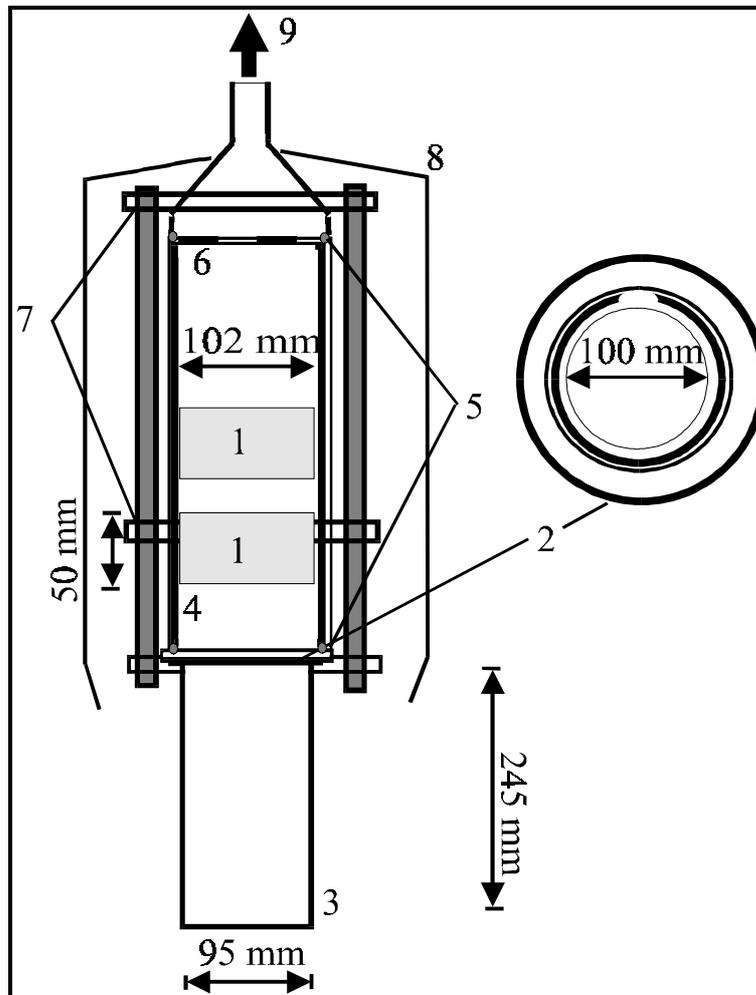
#### Probenahme von gasförmigen und partikulär gebundenen Stoffen (LPG)

Luftproben wurden durch Glasfaserfilter mit effektivem Durchmesser von 100 mm und anschließender Adsorption an offenporigem Polyurethanschaum (PUR) in Hamburg-Billbrook, Kap Arkona und Westerheversand genommen. Es wurde ein *High-Volume-Sampler* (Typ HVS 1 im nicht geregelten Modus, Fa. STRÖHLEIN Instruments, Kaarst), der bei NAUMANN (1983) und KRIEWS (1992) näher beschrieben wird, und ein selbst modifizierter Probenahmekopf in Anlehnung an die VDI Richtlinie 3498 (1993) und OEHME und STRAY (1982b) aus Aluminium, Messing und Glas (Abb. 3-9) verwendet.

Der Probenahmekopf war in Hamburg-Billbrook und Kap Arkona auf einem Dreibein mit der Ansaugöffnung 1,50 m über dem Boden angebracht. In Westerheversand wurde dagegen dieser Kopf ohne den Ansaugtubus mit der Filterhalterung über 3 Klapp-Scharniere in eine modifizierte Filtrationseinheit n. NAUMANN (1983) eingebaut, die auf einem 5 m hohen Klapp-Rohrmast befestigt war und mit 4 Seilen stabilisiert wurde (Abb. 3-10).

Die Staubmenge auf allen Filtern betrug maximal  $74 \text{ mg}$  ( $= 0.94 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Bei der Volumenberechnung wurden Korrekturen der Temperatur und des Unterdrucks vorgenommen.

Die Temperatur wurde auf 20 °C und der Druck auf 1013 hPa normiert. Zusätzlich wurde die Volumen-Mengenanzeige des HVS, nach Überprüfung durch ein Einrohrquantometer, mit einem Faktor von 1.18 korrigiert (Typ EQ/Z, ELSTER, Mainz).

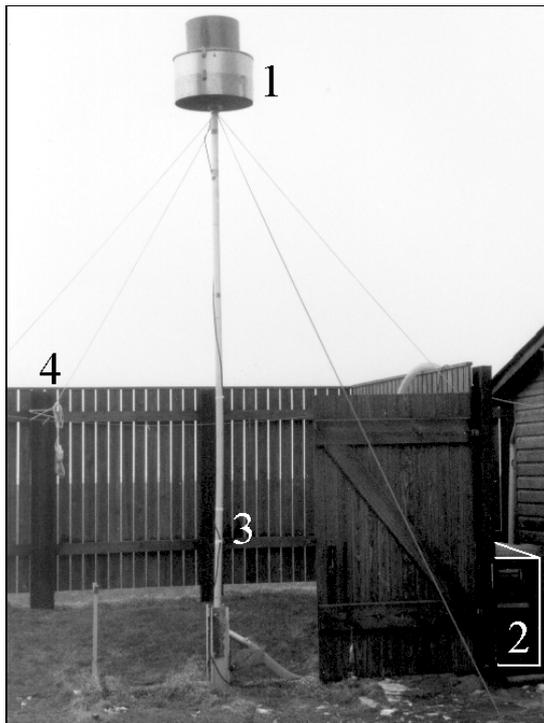


**Abb. 3-9:**

Schematische Darstellung des Probenahmekopfes für Luft-Probenahme (LPG).

- (1) PURStopfen,
- (2) Filterhalterung (Messing) mit Glasfaserfilter und Teflondichtung,
- (3) Ansaugtubus (Aluminium),
- (4) Glastubus in Polyacryltubus,
- (5) Dichtungen (Teflon, Viton),
- (6) Lochblech,
- (7) Verschraubung mit sechs Gewindestangen,
- (8) Regenschutz (Polypropylen),
- (9) Ansaugluft.

Die Probenahme dauerte in Westerheversand 1 Tag bei drei Proben bzw. über mehrere Tage mit repräsentativen Probenahmezeiträumen von 8 bis 10 Uhr und 20 bis 22 Uhr bei zwei Proben. In Westerheversand wurden Durchflüsse von 29 - 41 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup> ermittelt bei einem gesammelten Volumen von 726 - 2194 m<sup>3</sup>. In Hamburg und Kap Arkona betrug das Probenahmevolumen 770 - 1141 m<sup>3</sup> bei einem Durchsatz von 17 - 24 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup> und einem Probenahmezeitraum von 2 Tagen. Bei der einmaligen Verwendung des Glasfaserfilter-Typs (MN 85/90BF, Fa. MACHEREY-NAGEL, Düren) über 1 Tag wurde in Hamburg dagegen ein Durchsatz von 48 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup> erzielt.

**Abb. 3-10:**

**LPG-Luftprobenahme in  
Westerheversand**

(1) Probenahmekopf, (2) *High-Volume*-  
Saugeinrichtung, (3) Klapp-Rohrmast,  
(4) Befestigung.

Zur Reinigung der bindemittelfreien Glasfaserfilter (Fa. SARTORIUS, Göttingen Typ 13440-120-K) wurden diese bei 400 °C 4 Stunden lang in einer offenen Tasche aus Aluminiumfolie erhitzt (Kammerofen, Typ K1252, Fa. HERAEUS, Hanau). Die PUR-Stopfen wurden mit einem Stanzwerkzeug aus Eisen von 108 mm Durchmesser aus 50 mm starken (Volumen: 0.46 L; entspricht 16.6 g) Schaumstoffplatten (Fa. METZLER SCHAUM GmbH, Bad Wildungen Typ MA3350 weiß 01, 35 kg·m<sup>-3</sup> Raumgewicht brutto, Stauchhärte n. DIN 53577 40 % kPa) geschnitten und zunächst mit Leitungswasser, dann mit Reinstwasser (Reinstwasser, deionisiertes Leitungswasser aus Anlage Seral-Pur Pro 90C, SERAL, Ransbach) im Ultraschallbad (Sonorex TK 52, Fa. BANDELIN, Berlin) behandelt und im Trockenofen (Typ T6038, Fa. HERAEUS, Hanau) bei 50 °C ca. 24 h getrocknet. Anschließend jeweils 8 Stunden mit Aceton und Toluol unter Verwendung einer Soxhletapparatur (500 mL Kolben, 500 mL Soxhletaufsatz) heiß extrahiert, danach in einem ausgeschalteten, auf 60 °C vorgeheizten Trockenofen getrocknet. Zur Vorbereitung der Probenahme in Westerheversand wurde der Polyurethanschaum mit Aceton, Toluol und *n*-Hexan kalt extrahiert (Edelstahltopf, Ø 140 mm; Stempel aus Aluminium Ø 95 mm) und mit über Aktivkohleröhrchen gereinigter Luft bei Raumtemperatur und Unterdruck getrocknet.

Die gereinigten PUR-Stopfen und Filter wurden zweifach mit Aluminiumfolie verpackt und in Beuteln aus Polyethylen bei -20 °C aufbewahrt. Der Transport erfolgte in Aluminiumkisten bzw. für die Probenahme in Westerheversand zusätzlich in 2 L-Braungläsern (Öffnung Ø 70 mm, Teflonplatte im Schraubdeckel).

### Probenahme von partikulär gebundenen Stoffen (LPA)

In den drei Intensiv-Messkampagnen von KUSTOS wurden Aerosolproben durch Abscheidung auf Quarzfaserfilter (Typ MG 160, Fa. MUNKTELL, Grycksbo, Schweden, Ausheizen s.o.) mit einem *Low-Volume-Sampler* bei einem Volumendurchsatz von  $4 - 6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , (Typ VT 3.6/0.8, Fa. BECKER, Wuppertal) in Kombination mit einem Probenahmekopf aus Aluminium und Teflon mit Edelstahlhaube ( $\varnothing 100 \text{ mm}$ ) n. SELKE (1994) gewonnen. Maximal  $40 \text{ mg}$  bzw.  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  befanden sich auf den Filtern. Die Probenahmezeiträume betragen 14 bis 210 Stunden. Diese 31 Proben wurden jedoch nicht analysiert, da sehr hohe Verfahrensblindwerte im Verhältnis zu den Proben gemessen wurden.

### **3.4.2 Probenahme der Deposition**

Die Probenahme von Regenwasser erfolgt entweder durch Bulk-Depositionssammler oder Wet-Only-Depositionssammler. Dabei kommen verschiedene Materialien in Kontakt mit der Probe. Der Trichter kann aus Glas (SIEBERS et al., 1994; CLEEMANN et al., 1995), Edelstahl (LODE et al., 1995; CHEVREUIL et al., 1996), Teflon (BRORSTRÖM-LUNDÉN, 1995; GEVAO et al., 1998) oder Polyethylen (KREUTZMANN et al., 1995; EILMSTEINER und LORBEER, 1996) bestehen. Die Probe werden überwiegend in Glas- bzw. Polyethylenflaschen gesammelt (EILMSTEINER und LORBEER, 1996; LODE et al., 1995) oder an ein festes Adsorbermaterial gebunden (PUR, BRORSTRÖM-LUNDÉN, 1995; XAD-Harz, McLACHLAN et al., 1998; C-18-Empore-Filterscheiben, GEVAO et al. 1998). Teilweise wird das Regenwasser bei der Probenahme vorfiltriert. Die Wahl des Materials, mit dem die Probe in Kontakt kommt, kann mit den Inhaltsstoffen interagieren, so dass es zur Bildung von Artefakten kommt. So wurden von MURPHY und SWEET (1994) Artefakte für PCB auf Teflonflächen bei Verwendung von bestimmtem Lösungsmitteln zur Reinigung der Oberfläche beobachtet.

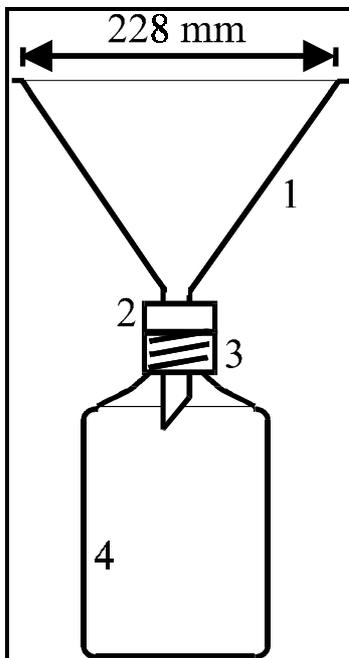
Unter den meisten Aufbewahrungsbedingungen scheint ein Abbau von PCB in Regenwasserproben unwahrscheinlich. Dem Adsorptionsverlust an den Probengefäßinnenseiten kann durch Behandlung des gesamten Innenraums als Teil der Probe entgegengewirkt werden (ERICKSON, 1997). Auch die Lindan-Konzentration in Dachabfluss- und destilliertem Wasser hat sich nach 36 Wochen nicht verändert (McDOUGALL und WAN, 1994).

Die Probenahme der Depositionsproben erfolgte mit verschiedenen Sammlertypen. Typ I - III (BED, BGL, BTF) sind Bulk-Depositionssammler, die nasse Deposition und partikuläre Deposition erfassen. Typ IV (WED) ist ein Wet-Only-Depositionssammler. Sammler I, II, IV wurden mit Glasflaschen und III mit PUR-Stopfen bestückt. Um die nasse Deposition mit Bulk-Depositionssammlern erfassen zu können, wurden Sammler I und II während Regenpausen mit Polyethylen-Tüten abgedeckt (s. Kapitel 4.2.3).

**Abb. 3-11:**

Probenahmegeräte während der Intensiv-Messkampagne KUSTOS III (Februar 1996) auf der Leuchtturmwart Westerheversand.

(I) **BED**, (II) **BGL**, (IV) **WED**.

**Abb. 3-12:**

(I) Bulk-Depositionssammler mit Edelstahltrichter n. SELKE (1994) (**BED**):

(1) Edelstahltrichter aus V4A (Fa. BOCHEM Laborbedarf, Wellburg/Lahn)

(2) Messinggewinde

(3) Teflongewinde

(4) Die Probenahmeflasche aus Glas wurde mit Aluminiumfolie und Polyethylen-Folie umwickelt als Licht- bzw. Transportschutz.

Die Trichteröffnungen befanden sich zwischen 1.5 und 1.7 m über dem Erdboden und wurden waagrecht zum Horizont ausgerichtet.

I Der bei SELKE (1994) beschriebene Bulk-Depositionssammler aus Edelstahl mit 408 cm<sup>2</sup> Auffangfläche (s. Abb. 3-11 und 3-12) (**BED**) wurde am häufigsten verwendet (s. Tab. 3-8).

- II Der Bulk-Depositions-Doppelsammler besitzt zwei Glastrichter mit jeweils 471 cm<sup>2</sup> Auffangfläche in einem auf 4 °C thermostatisierten Gehäuse (s. Abb. 3-11). Eine gelochte Polyethylenplatte soll für ausgeglichene Strömungsverhältnisse sorgen (SELKE, 1994) (**BGL**).
- III Bulk-Depositionssammler n. BRORSTRÖM-LUNDÉN (1995) aus Teflon mit 1 m<sup>2</sup> Auffangfläche, (s. Abb. 3-14) (**BTF**).
- IV Wet-Only-Depositionssammler (modifizierter automatischer Niederschlagssammler Typ ARS721/E, Fa. EIGENBRODT; Königsmoor) mit Edelstahltrichter und 490 cm<sup>2</sup> Auffangfläche (s. Abb. 3-11 und 3-13) (**WED**), thermostatisiert auf 7 °C (direkt an der Flasche gemessen) bei 90 Watt Heizleistung. Bis -8 °C Außentemperatur stabil, ab -10 °C sank die Temperatur unter 0 °C ab. Der beheizte Niederschlags-Sensor (RS 85) reagierte bei Schnee insbesondere auf größere Schneeflocken und geringe Windgeschwindigkeiten. Die Temperatur und Deckelöffnung wurde über einen X/Y-Schreiber (LM300, Fa. LINSEIS, Selb) kontrolliert. Der Vergleich mit einem Niederschlagssammler Typ HELLMANN wird in der VDI Richtlinie 3870 (1987) beschrieben

**Tab. 3-8:** Übersicht über länger andauernde Depositionsprobenahmen.

Ort <sup>a</sup>	Zeitraum		Art <sup>b</sup>	Anzahl	Intervall
WHV	13.10.93	01.10.95	BED	29	monatlich (teilw. 2 Flaschen)
WHV	01.10.95	15.10.96	BED	34	14-tägig
ITZ	01.10.95	01.06.96	BED	20	14-tägig
HHB	01.10.95	15.10.96	BED	28	14-tägig
HEL	27.03.96	09.07.96	BED	8	14-tägig
HHB	02.01.96	13.02.96	BGL	3	14-tägig
WHV	27.02.96	19.07.96	BGL	12	14-tägig
WHV	24.02.96	19.07.96	WED	13	14-tägig
KAP	16.06.97	18.08.97	BED	8	8-tägig
KAP	16.06.97	18.08.97	BTF	7	8-tägig
HHB	02.02.98	31.03.98	WED	6	8-tägig
HHB	02.02.98	31.03.98	WED	6	8-tägig
			als Bulk		
KAP	03.02.98	31.03.98	BED	7	8-tägig
KAP	03.02.98	31.03.98	BTF	7	8-tägig

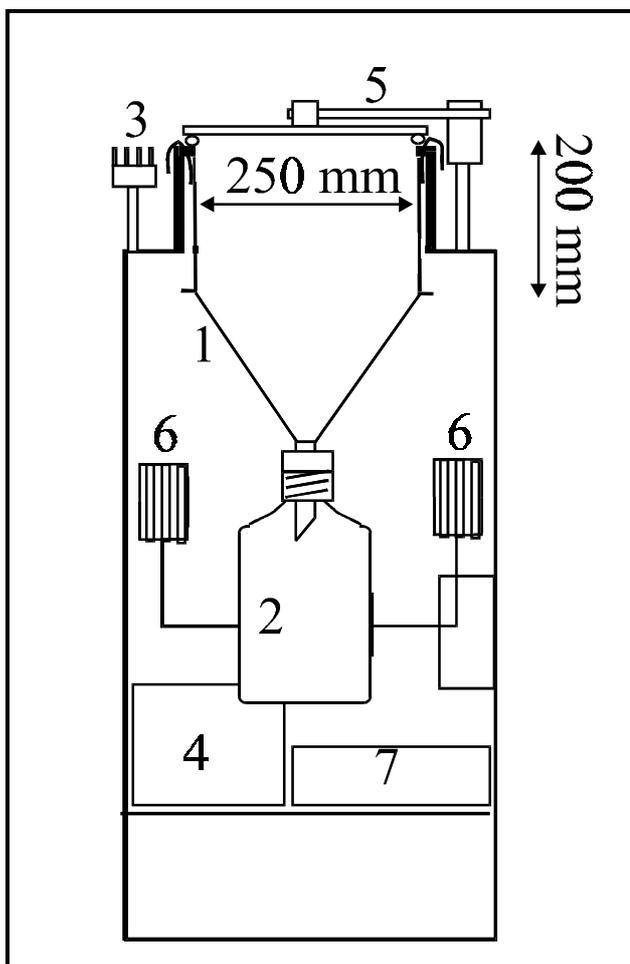
<sup>a</sup> Helgoland (HEL), Hamburg-Billbrook (HHB), Itzehoe-Flugplatz (ITZ), Kap Arkona (KAP); Westerheversand (WHV).

<sup>b</sup> Bulk-Depositionssammler mit verschiedenen Sammeloberflächen: BED = Edelstahl, BGL = Glas, BTF = Teflon; WED = Wet-Only-Depositionssammler mit Edelstahloberfläche.

Die Bulk-Depositionssammler (BED) und der Wet-Only-Depositionssammler wurden an verschiedenen Orten in Norddeutschland, wie Helgoland (HEL), Westerheversand (WHV), Itzehoe-Flugplatz (ITZ), Hamburg-Billbrook (HHB), Kap Arkona (KAP) sowie der Bulk-Depositionssammler (BED) auch auf Forschungsschiffen eingesetzt. Die Probenahmedauer reichte von Stunden bis hin zu einem Monat, wobei eine 8- bzw. 14-tägige Probenahmedauer bevorzugt wurde (s. Tab. 3-8).

Für die Auswertung des Vergleichs der Depositionsprobenahmen wurden Probenahmezeiträume mit Schneefall, Probenahmen mit Überlauf des Sammelgefäßes und Probenahmen mit weniger als 0,5 mm Niederschlag nicht berücksichtigt.

Die Glasflaschen (0,5 - 2 L aus DURAN mit Schraubdeckel und teflonkaschiertem Butylgummi, Fa. SCHOTT, Mainz.) wurden in einem 1 % (vol.) wässrigen Extran-Bad mindestens 12 Stunden gelagert, mechanisch gereinigt und mehrfach mit Leitungswasser und anschließend mit Aceton gespült. Danach wurden diese in einem Trockenofen bei 250 °C für mindestens 6 Stunden erhitzt und nach anschließender *n*-Hexan-Spülung mit einem Schraubdeckel verschlossen. Die Schraubdeckel wurden an der Luft getrocknet. Nach der Probenahme wurden die Glasflaschen ausgewogen und bei 4 °C gelagert.

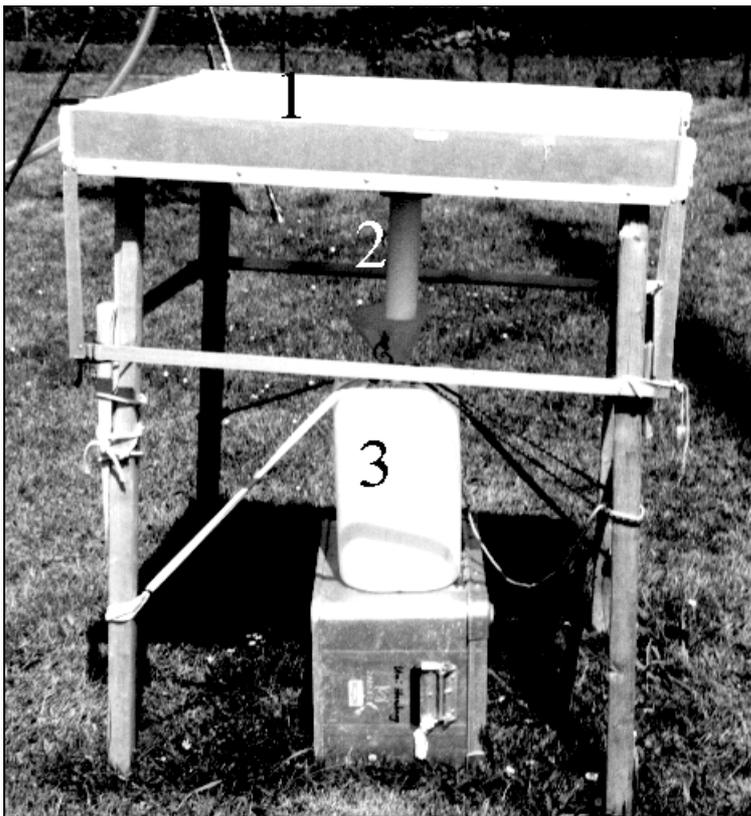


**Abb. 3-13:**

Wet-Only-Depositionssammler aus glasfaserverstärktem Polyester:

- (1) Edelstahltrichter aus V4A mit Gewinde aus Teflon und Messing
- (2) Glasflasche
- (3) Niederschlagssensor
- (4) Steuerelektronik
- (5) sensorgesteuerte Trichterabdeckung
- (6) thermostatisierte Heizung
- (7) Schreiber f. Niederschlagsereignisse (optional)

Für die Probenahme mit dem Bulk-Depositionssammler mit Teflonoberfläche (BTF) wurden zur Vor-Ort-Extraktion durch die Gravitationskraft Stopfen aus Polyurethanschaum mit 100 mm Höhe und 50 mm Durchmesser (vom Norwegischen Institut für Luftuntersuchungen (NILU) benutzt. Die PUR-Stopfen und Glasfaserfilter (Typ MG 160, Fa. MUNKTELL, Grycksbo/Schweden) wurden, wie in Kapitel 3.4.1 beschrieben, vorgereinigt. Für den Probenwechsel wurden mit Ethanol gereinigte Geräte benutzt. Die Stopfen wurden aus dem Sammler entnommen, bis zu 4 Wochen bei 4 °C und danach bei -20 °C gelagert. Ein Edelstahlimer (10 L, Fa. BOCHEM Laborbedarf, Wellburg/Lahn) wurde unter den Ablauf gestellt. Verbliebenes Wasser auf der Oberfläche wurde mit einem Schaber aus 2 mm starker Teflonfolie (100 x 150 mm) in den Ablauf geschoben. Danach wurde die Oberfläche mit ca. 300 mL Ethanol gespült. Das Ethanol wurde mit dem Wasser zusammen im Edelstahlimer gesammelt und über einen Glastrichter in eine gereinigte Flasche gefüllt. Anschließend wurde die Sammleroberfläche mit bis zu 5 Glasfaserfiltern abgewischt, bis keine Partikel mehr sichtbar waren.



**Abb. 3-14:**

(III) Bulk-  
Depositionssammler  
(BTF) in Kap Arkona:

- (1) 1 x 1 m Auffangfläche  
(Teflon-Folie)
- (2) Ablaufrohr mit PUR-  
Stopfen
- (3) 25 L-Kanister

### 3.4.3 Probenahme von See- und Oberflächenwasser

Die Probenahme von Seewasser erfolgte entweder mit einem mehrfach in Seewasser gespülten, 5 L fassenden „Go-Flow“-Schöpfer aus PVC in ca. 1 m Tiefe (**SWS**) (Fa. HYDRO BIOS, Kiel) (BROCKMANN, 1996) oder direkt von einem Schlauchboot von Hand mit einer 500 mL Glasflasche direkt unter der Oberfläche, indem das Boot langsam gegen die Strömung fuhr (**SWH**).

### 3.5 Windrichtungs- und herkunftsabhängige Auswertung der gemessenen Konzentrationen in Luft- und Depositionsproben

In dieser Arbeit wurden die Konzentrationen in Luft und Depositionsproben mit Informationen aus Bodenwind-Rückwärtstrajektorien und meteorologischen Daten, wie Windrichtung und Windgeschwindigkeit, verknüpft.

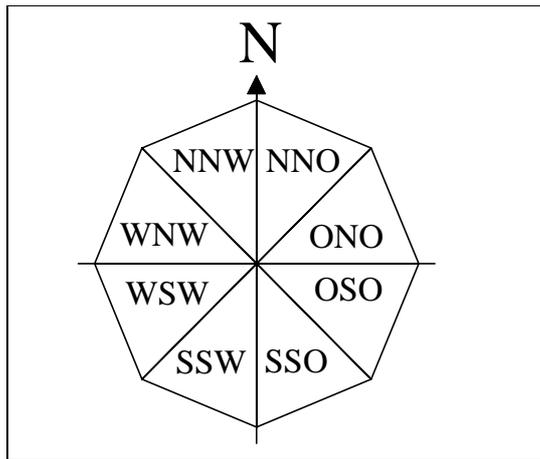
Rückwärtstrajektorien können benutzt werden, um der Richtung, aus der die Luftmassen stammen, Sektoren zuzuordnen. Die Rückwärtstrajektorien werden aus unterschiedlichen Druckfeldern berechnet. Für Luftproben z.B. für 1000 hPa (Bodenwind) und 850 hPa (Höhe ca. 1500 m), für Depositionsproben z. B. für 700 hPa (Höhe ca. 3000 m), (KNAP und BINKLEY, 1988; STEIGER, 1991; HOFF et al., 1992b; AVILA und ALARCON, 1999).

Auch die Herkunft der Luftmassen, aus denen die deponieren Stoffen ausregneten, wurde mittels meteorologischer Methoden bestimmt. AVILA und ALARCON (1999) haben dafür zunächst die Regentage identifiziert. Bei mehreren Regentagen innerhalb eines Probenahmeintervalls wurden nur Proben in die Auswertung einbezogen, bei der die Herkunft der Luftmassen zum Zeitraum des Regens aus dem gleichen Sektor stammte. KNAP und BINKLEY (1988) haben Niederschlagsereignisse ausgewertet, die innerhalb von 8 Stunden mehr als 5 mm Niederschlag lieferten und einer auswertbaren Trajektorie zuzuordnen waren.

Nach SCHWIKOWSKI-GIGAR (1991) und LACKASCHUS (1997) wurden neben der Betrachtung von Einzelereignissen mehrere Luft-Konzentration über einen längeren Zeitraum gemittelt und nach der Windrichtung-Häufigkeitsverteilung gewichtet.

In der vorliegenden Arbeit werden neben Windrichtungen auch Rückwärtstrajektorien benutzt, um gewichtete Konzentrationen zu berechnen. Dabei wurden zum einen die lokal gemessenen Daten zur Windrichtung und Windgeschwindigkeit und zum anderen die Anteile der Rückwärtstrajektorien in festgelegten Sektoren ermittelt. Bei Luftproben wurde dazu der gesamte Probenahmezeitraum, bei Depositionsproben nur die Tage untersucht, an denen es geregnet hat, inkl. dem vorhergehenden Tag.

Bei der Auswertung der lokal gemessenen meteorologischen Parameter wurde die Häufigkeit von Stundenmittelwerten benutzt. Die Windrichtung wurde in 8 Sektoren zu  $45^\circ$  und einem Schwachwindfall mit Windgeschwindigkeiten am Boden von unter  $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  eingeteilt. (s. Abb. 3-15). Die teilweise aus Rohdaten bestehenden Messungen wurden in Kap Arkona (DWD, 1999), Itzehoe-Flugplatz (BÖSENBERG, 1998) und Hamburg-Billbrook (NDR-Sendemast, BRÜMMER, 1998) durchgeführt. Die der Probenahme auf dem Westerheversand am nächsten liegende meteorologische Station war St. Peter-Ording (DWD, 1999).



**Abb. 3-15:**  
Einteilung der Windrichtung und Herkunft für Konzentrationsrosen.

Die 60h-Bodenwind-Rückwärtstrajektorien wurden von REINHARDT (1999) berechnet. Mit einem transparenten, in acht gleich große Teile geteilten Kreis wurde der prozentuale Anteil der Trajektorien, die sich innerhalb der Sektoren befanden, visuell abgeschätzt.

Tage mit Niederschlägen wurden aus Daten für die Stationen Hamburg-Fuhlsbüttel, Kap Arkona, Helgoland (DWD, 1999), Itzehoe-Flugplatz (BÖSENBERG, 1998), Westerhever (GEERTSEN, 1996) und Hamburg-Billbrook (teilweise aus Daten eines Niederschlagschreibers) ermittelt.

Nach Gleichung 15 wurden für Luft- und Depositionsproben windrichtungsabhängige bzw. nach Herkunft gewichtete Konzentrationen berechnet.

$$c_{WR} = \frac{\sum_{i=1}^m f_{n,i} \cdot f_{aWR,i} \cdot c_{x,i}}{\sum_{i=1}^m f_{n,i} \cdot f_{aWR,i}} \quad (15)$$

$c_{WR}$  = windrichtungsabhängig bzw. herkunftsabhängig gewichtete Konzentration

$f_{n,i}$  = Anzahl der Regentage und des jeweils vorhergehenden Tages (nur für Depositionsproben)

$f_{aWR,i}$  = Anteil des Windrichtungs- bzw. Herkunftssektors

$c_{x,i}$  = Konzentration eines Stoffes x für das Probenahmeintervall

m = Anzahl der Probenahmeintervalle

### 3.6 Laborbedingungen sowie Verwendung und Verbleib der Chemikalien

Der überwiegende Teil der Probenvorbereitung, Probenaufarbeitung und Analytik wurde in einem klimatisierten Labor bei 20 °C mit Umluftführung über ein Aktivkohletiefbettfilter durchgeführt.

Somit konnte die Kontaminationsgefahr durch Substanzen, die in höherem Maße in gewöhnlicher Laborluft vorhanden sind, vermindert werden. Nach WEISTRAND et al. (1992) wurden in Blankproben erhöhte PCB-Werte gefunden, was auf die Kontamination der Laborluft durch elektronische Geräte zurückgeführt wurde. Bei einer Vergleichsstudie zwischen Laboratorien wurden bis zu 60 % des Gehalts einer unbekanntes PCB-Lösung in Blank-Lösungen gefunden (De BOER et al., 1992).

Alle Glasgeräte wurden in einem 1 % (vol.) wässrigen Extran-Bad (MA 01 alkalisch, Fa. MERCK, Darmstadt; Xn, R:36/38, S: 26) mindestens 12 Stunden gelagert. Nach mechanischer Reinigung wurden diese mehrfach mit Leitungswasser und abschließend mit Aceton gespült (Angaben zu den verwendeten Lösungsmitteln s. Tab. 3-9), darauf folgend in einem Trockenofen bei 250 °C für mindestens 6 Stunden erhitzt und abschließend mit *n*-Hexan gespült.

**Tab. 3-9:** Verwendete Lösungsmittel.

Bezeichnung	CAS-Nr.	Hersteller	Gefahren- Symbol.	R-Satz	S-Satz
Aceton nanograde	67-64-1	PROMOCHEM, Wesel	F	11	9-16-23-33
Cyclohexan z. R.	110-82-7	BAKER, Gries- heim	F	11	(2)-9-16-33
Diethylether f. d. Rück- standsanalytik mit Ethanol stabilisiert	60-29-7	PROMOCHEM, Wesel	F+	12-19	9-16-23-33
Ethanol für die HPLC	64-17-5	PROMOCHEM, Wesel	F	11	7-16
<i>n</i> -Hexan nanograde	110-54-3	PROMOCHEM, Wesel	F, Xn	11-20- 21-40	9-16-23
<i>iso</i> -Octan, Sdp. 99.3° (2,2,4-Trimethylpentan) SupraSolv	540-84-1	MERCK, Darm- stadt	F	11	9-16-23-33
2-Propanol f. d. Rückstandsanalytik	67-63-0	PROMOCHEM, Wesel	F	11	7-16
<i>n</i> -Pentan für die org. Spurenanalytik	109-66-0	PROMOCHEM, Wesel	F	11	9-16-23-33

**Tab. 3-10:** Standardsubstanzen und -lösungen, Hersteller: PROMOCHEM, Wesel.

Bezeichnung	CAS-Nr.	Gefahrensymbole und Kategorie der Krebs-erzeugenden Stoffe <sup>a</sup>	<i>c</i> in $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$
<b>in Cyclohexan</b>			
$\varepsilon$ -HCH	6108-10-7	T, N, Carc. Cat. 3	10
$\alpha$ -HCH	319-84-6	T, N, Carc. Cat. 3	1
$\beta$ -HCH	319-85-7	T, N, Carc. Cat. 3	1
$\gamma$ -HCH	58-89-9	T, N	1
$\delta$ -HCH	319-86-8	T, N, Carc. Cat. 3	1
Hexachlorbenzol	118-74-1	T, N, Carc. Cat. 2	1
Aldrin	309-00-2	T, N, Carc. Cat. 3	10
$\gamma$ -HCH	58-89-9	T, N	10
Heptachlor	50895-56-2	T, N, Carc. Cat. 3	10
<i>cis</i> Heptachlor- <i>endo</i> -epoxid	66429-35-4	T, N, Carc. Cat. 3	10
<i>p,p'</i> -DDE	72-55-99	T, N	10
Clophen A30	55600-34-5	Xn, N	100
Clophen A60	11096-99-4	Xn, N	100
<b>in <i>iso</i>-Octan</b>			
PCB 28 <sup>b</sup> (2,4,4'-Trichlorbiphenyl)	7012-37-5	Xn, N	10
PCB 52 <sup>b</sup> (2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl)	35693-99-3	Xn, N	10
PCB 101 <sup>b</sup> (2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl)	37680-73-2	Xn, N	10
PCB 118 <sup>b</sup> (2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl)	31508-00-6	Xn, N	10
PCB 153 <sup>b</sup> (2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl)	35065-27-1	Xn, N	10
PCB 138 <sup>b</sup> (2,2',3,4,4',5-Hexachlorbiphenyl)	35065-28-2	Xn, N	10
PCB 180 <sup>b</sup> (2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl)	35065-29-3	Xn, N	10
PCB 208 <sup>b</sup> (2,2',3,3',4,5,5',6,6'-Nonachlorbiphenyl)	52663-77-1	Xn, N	100
Octachlornaphthalin <sup>c</sup>	2234-13-1	-	-

<sup>a</sup> Einstufung für Einzelsubstanz nach KÜHN und BIRETT (1998); HCH-Isomere werden wie das HCH-Gemisch, PCB-Einzelkongenere wie technisches PCB eingestuft. <sup>b</sup> Benennung der PCB-Kongenere nach IUPAC (in BALLSCHMITER und ZELL, 1980). <sup>c</sup> Als Feststoff, 20 mg.

Die verwendeten Lösungsmittel aus den Reinigungsprozeduren und aus der Kühlfalle des Rotationsevaporators wurden für die Lösungsmittelverbrennung gesammelt. Toluol für die Soxhlet-Extraktion wurde bis zu fünfmal wiederverwendet. Gereinigtes Glas, Aluminium und Styropor wurde der Wertstoffverwertung zugeführt. Gereinigtes Duran-Glas wurde als Hausmüll entsorgt.

## 4 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Im folgenden werden die Ergebnisse für die Verteilung und Deposition der persistenten organischen Schadstoffe (POP = persistent organic pollutants) dargestellt.

Als erstes werden die Abweichungen bezüglich der Sammeleffizienz des Probenahme-Verfahrens bestimmt und die Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Bulk-Depositions-Sammlertypen untersucht. In diesem Zusammenhang wird auch der für das Auswaschverhalten wichtigen Frage nachgegangen, ob für die HCH-Isomeren Unterschiede zwischen Bulk- und Wet-Only-Depositionssammler gefunden werden können. Des Weiteren wird der Einfluss der Niederschlagsmenge bzw. der Temperatur auf die Konzentrationen im Regen bzw. in der Luft untersucht.

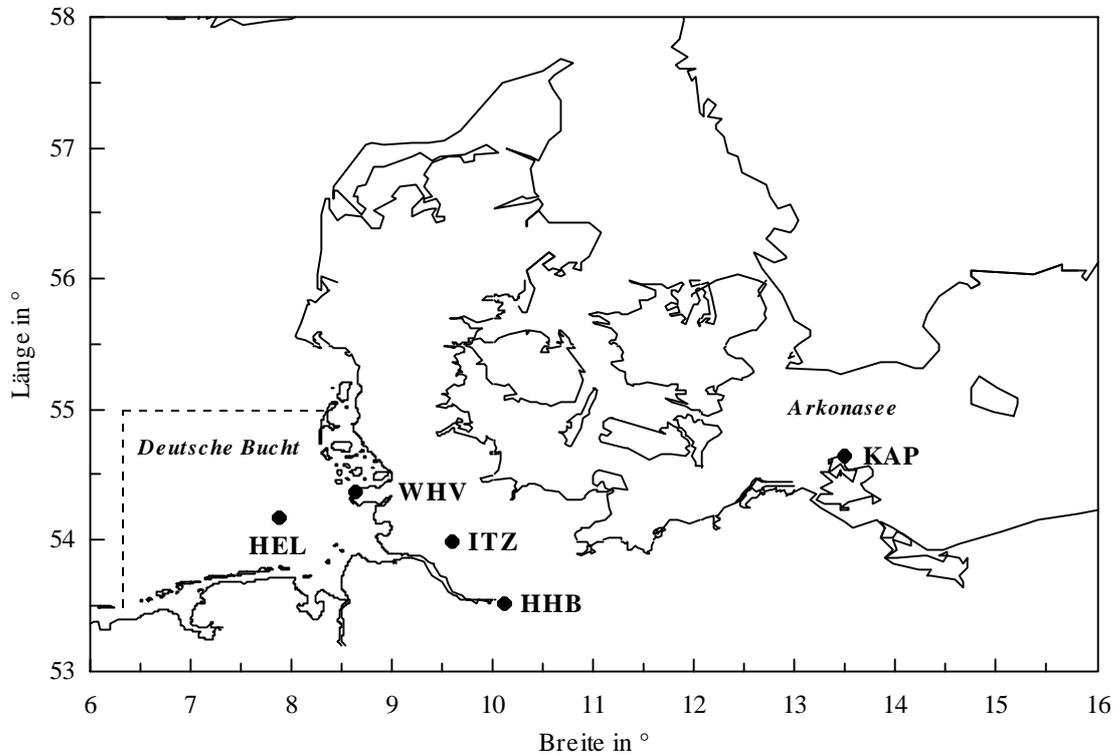
Um einen ausreichenden Datensatz zu erhalten und die jahreszeitliche Variabilität der POP-Konzentrationen in den Depositionsproben zu untersuchen, wurden über drei Jahre an einer Küstenstation auf Eiderstedt (Westerheversand) und über ca. 1 Jahr an den anderen beiden Landstationen in Norddeutschland (Itzehoe-Flugplatz, Hamburg-Billbrook) Bulk-Depositionsprobenahmen mit gleichartigen Bulk-Depositionssammlern durchgeführt. Der Einfluss von lokalen Quellen und des Fern-Transportes auf die Konzentrationen in den Luft- und Depositionsproben soll durch windrichtungs- und herkunftsgewichtete Konzentrationsrosen dargestellt werden. Dafür wurden Daten des Deutschen Wetterdienstes und rückwärtige Bodenwind-Rückwärts-Trajektorien des Meteorologischen Instituts der Universität Hamburg ausgewertet.

Im Rahmen von mehrwöchigen Intensivmesskampagnen auf der Nordsee konnte der Fragestellung nach einem Gradienten der Deposition zwischen der See und dem Küstenbereich nachgegangen werden. Die dabei und einer weiteren Intensiv-Messkampagne an der Ostsee genommenen Luft- und Seewasserproben wurden benutzt, um den gasförmigen Austrag von HCH-Isomeren aus der Deutschen Bucht und der Arkonasee zu bestimmen. Für  $\alpha$ -HCH lässt sich das Enantiomerenverhältnis in den Luft- und Depositionsproben zur Beschreibung des Ausgasverhaltens verwenden. Abschließend werden die Transportflüsse innerhalb der Deutschen Bucht für HCH, HCB und PCB unter besonderer Berücksichtigung des atmosphärischen Eintrages berechnet.

### 4.1 Probenahmestationen in Norddeutschland

Die Depositions- und Luftprobenahmen wurden an verschiedenen Stationen in Norddeutschland durchgeführt. In Westerheversand auf der Halbinsel Eiderstedt neben einem Leuchtturm mit angrenzender Salzwiesen- und Wattfläche (WHV, 54°22' N, 8°38' O), auf einem Flugplatz bei Itzehoe (ITZ, 53°59' N, 9°35' O), auf dem meteorologischen Messfeld des Deutschen Wetterdienstes in Kap Arkona auf der Insel Rügen (KAP, 54°39' N, 13°30' O), auf dem Gelände des Norddeutschen Rundfunks im Südosten Hamburgs (Stadtteil Billbrook) (HHB, 53°31' N, 10°7' O) und neben der Station des Meteorolo-

gischen Instituts der Universität Hamburg auf dem Mittelland von Helgoland (HEL, 54°10' N, 7°53' O). Zusätzlich zu den Stationen an Land wurden Depositions- und Seewasserprobenahmen auf Forschungsschiffen, welche die Nordsee und den Nordatlantik befuhren, durchgeführt. Diese Fahrten erfolgten während der KUSTOS-Zentralexperimente, eines TRANSWATT-Experiments und zweier Fahrten der FS GAUSS.



**Abb. 4-1:** Lage der Probenahmestationen in Norddeutschland: Helgoland (HEL), Westerheversand (WHV), Flugplatz bei Itzehoe (ITZ), Hamburg-Billbrook (HHB), Kap Arkona (KAP). Die Grenze des Bilanzierungsgebietes südliche Deutsche Bucht ist markiert.

## 4.2 Vergleich von Depositionsprobenahmen

Die Werte verschiedener Analyseverfahren für die Depositionsprobenahme sollen verglichen werden, um Abschätzungen über Abweichungen der Verfahren untereinander angeben zu können. Damit soll es ermöglicht werden, bei Vergleichen eigener und Werten aus der Literatur Abweichungen aufgrund von Verfahrensunterschieden von anderen Einflüssen zu unterscheiden. Ob für HCH neben dem Niederschlag auch die partikuläre trockene Deposition wichtig für die Bulk-Deposition ist, wird weiter unten beschrieben.

### 4.2.1 Überprüfung des Analysenverfahrens

Die Reproduzierbarkeit der Analysenverfahren für die Bulk-Depositionsprobenahme sollte überprüft werden. Dazu wurden jeweils zwei zeitgleiche Bulk-Probenahmen von 8- bzw. 14-tägiger Dauer mit drei Sammlertypen eingesetzt (Ort und Zeit s. Anm. in Tab. 4-1):

Bulk-Depositionssammler mit Edelstahltrichter (BED), Bulk-Depositionssammler mit Glastrichter (BGL) und Wet-Only-Depositionssammler (WED) als Bulk-Depositionssammler.

Die Bestimmung des Niederschlags erfolgte bei den Bulk-Depositionssammlern nach 1 Woche bzw. bis zu 1 Monat. Für die Sammler des Typs HELLMANN wurde dies täglich (in Westerheversand und Westerhever-Dorf) oder ereignisabhängig automatisch (Itzehoe-Flugplatz) durchgeführt.

Die Ergebnisse der Wertepaare des gefallenen Niederschlags und der Konzentrationen von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH wurden nach DOERFFEL (1987) miteinander verglichen (Tab. 4-1). Hierzu wird zunächst die Differenz aus zwei Werten gebildet und anschließend die Prüfgröße  $t$  nach Gleichung 16 ermittelt. Durch Vergleich der Prüfgröße mit einem tabellierten Wert wird über die Signifikanz der Abweichung zweier Analysenserien voneinander entschieden. Vorab wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Differenzen der Konzentration von  $\alpha$ -HCH und  $\gamma$ -HCH für zeitgleiche Proben untersucht und keine signifikanten Regressionskoeffizienten für eine lineare Korrelation gefunden. Damit waren die Voraussetzungen für den Vergleich erfüllt (s. Abb. 4-2).

$$(a) d_i = x_i - y_i; \quad (b) d = \frac{\sum d_i}{n}; \quad (c) t = \frac{|d|}{s_d} \sqrt{n} \quad (16)$$

$d$  = mittlere Differenz  
 $n$  = Anzahl  
 $s_d$  = Standardabweichung der Differenz

Nur die Ergebnisse für  $\alpha$ -HCH und  $\gamma$ -HCH konnten ausgewertet werden, da die zeitgleichen Werte für die Konzentrationen der anderen Stoffe häufig kleiner als die Bestimmungsgrenze waren und daher nur im Einzelfall miteinander verglichen werden konnten.

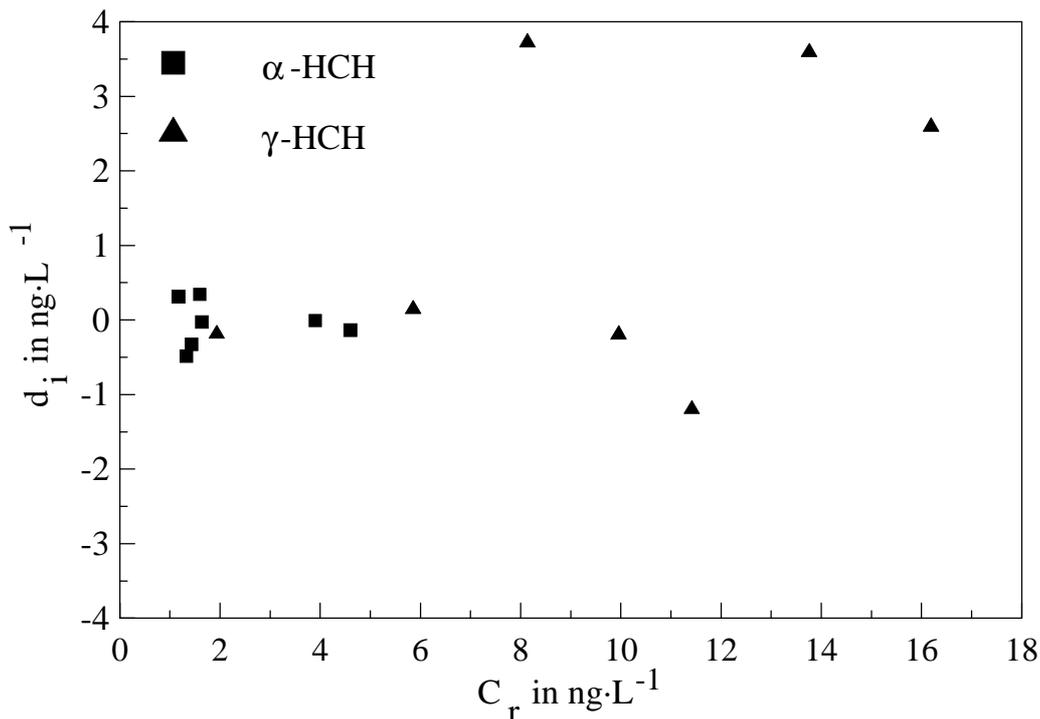
Der Vergleich der Niederschlagsmengen ergab keine signifikanten Unterschiede. Nur beim Vergleich der Niederschlagsmengen zweier Wet-Only-Sammler wurde mit dem einen Sammler signifikant ( $P > 0.95$ ) mehr gesammelt. Dieser war vermutlich stärker in die Windrichtung geneigt, wobei die zylinderförmige Sammlergeometrie den Effekt des effizienteren Sammelns mit Neigung zum Wind unterstützt haben könnte (s. Kap. 4.2.2). Auch die Konzentrationen und Depositionsraten ergaben keine signifikanten Abweichungen ( $P < 0.50$  bis  $< 0.95$ ) voneinander.

**Tab. 4-1:** Vergleich der mittleren Differenzen zeitgleich gesammelter Proben mit dem Bulk-Depositionssammler mit Edelstahltrichter (BED), dem Bulk-Depositionssammler mit Glastrichter (BGL) und dem Wet-Only-Sammler (WED), der als Bulk-Depositionssammler eingesetzt wurde.

	<b>P<sup>b</sup></b>	$s_d$ <sup>c</sup>	<b>d<sup>d</sup></b>	<b>Mw.</b>	<b>Min.</b>	<b>Max.</b>	<b>n<sup>a</sup></b>
<b>Niederschlag</b>		in mm					
BED <sup>1</sup>	< 0.50	0.4	-0.02	12	0.8	35	7
BGL <sup>2</sup>	< 0.50	0.1	0.0	3.2	0.7	6.1	7
WED <sup>3</sup>	> 0.95	0.6	0.8	14	1.9	34	5
<b>Konzentration</b>		in ng·L <sup>-1</sup>					
<b>α-HCH</b>							
BED	< 0.50	0.3	0.0	2.2	1.0	4.7	7
BGL	< 0.75	2.0	-1.6	4.2	2.1	9.3	3
WED	< 0.95	0.9	-1.7	8.6	1.8	40.4	3
<b>γ-HCH</b>							
BED	< 0.90	1.9	1.2	9.6	1.8	17	7
BGL	< 0.75	19.5	8.3	38	3.9	184	6
WED	< 0.90	2.5	-2.7	13.2	2.0	34.2	3
<b>Depositionsraten</b>		in ng·m <sup>-2</sup> ·d <sup>-1</sup>					
<b>α-HCH</b>							
BED	< 0.50	0.4	-0.1	4.0	0.1	21	7
BGL	< 0.75	0.7	-0.5	0.9	0.2	3.6	3
<b>γ-HCH</b>							
BED	< 0.50	2.5	0.7	14	0.4	44	7
BGL	< 0.75	1.7	0.7	5.0	0.7	18	6

<sup>a</sup> Anzahl der zeitgleichen Probenahmen. <sup>b</sup> Wahrscheinlichkeit P für den Fall einer Abweichung zweier Analysenserien. <sup>c</sup> Mittlere Standardabweichung der Differenz d. <sup>d</sup> mittlere Differenz. <sup>1</sup> Westerheversand vom 5.12.95-16.1.96 und Kap Arkona 16.6.-6.8.97. <sup>2</sup> Hamburg-Billbrook 2.1.-13.2.98 und Westerheversand 27.2.-14.5.96. <sup>3</sup> Hamburg-Billbrook 2.2.-23.3.98.

Für α-HCH wurden Standardabweichungen von 0.3 - 2.0 ng·L<sup>-1</sup> (s. Tab. 4-1) im Vergleich zu CLEEMANN et al. (1995) in Dänemark mit 0.5 ng·L<sup>-1</sup> bzw. für γ-HCH-Konzentrationen 1.9 - 19.5 ng·L<sup>-1</sup> und dazu im Vergleich 1.3 ng·L<sup>-1</sup> (mit Werten < 10 ng·L<sup>-1</sup>) und 2.0 ng·L<sup>-1</sup> (mit Werten > 10 ng·L<sup>-1</sup>) gefunden. Die erhöhte Standardabweichung der Differenzen für γ-HCH mit der Probenahme BGL beruht auf der erhöhten Standardabweichung  $s_d$  für ein Wertepaar mit einer Konzentration von ca. 150 ng·L<sup>-1</sup>, ohne dieses wäre die Standardabweichung  $s_d$  nur 2.3 ng·L<sup>-1</sup> groß. Die erhaltenen Standardabweichungen stimmen also gut mit denen zeitgleicher Bulk-Depositionsproben aus Dänemark überein.



**Abb. 4-2:** Differenz  $d_i$  der Konzentrationen von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH aus zeitgleicher Probenahme mit dem Bulk-Depositionssammler (BED) in Abhängigkeit von der absoluten Konzentration im Niederschlag.

Die Standardabweichung der mittleren Differenz zeitgleich gewonnener Niederschlagsmengen war für BGL mit im Mittel 0.1 mm am geringsten, vermutlich weil die Neigungswinkel der Glastrichter zum Boden, aufgrund der Anbringung in einem Doppelsammler, gleich waren. Demgegenüber zeigten der BED mit 0.4 mm bzw. der WED 0.6 mm höhere Abweichung. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Neigungswinkel, mit dem die Trichter gegeneinander angebracht sind, nach theoretischen Überlegungen von SCHULZ (1993) einem Unterschied in der Niederschlagsmengen-Bestimmung bis zu 40 % verursachen kann. Insbesondere bei unebenem Untergrund lässt sich der WED relativ schwierig parallel zum Horizont ausrichten.

Ein Vergleich der Standardabweichung  $s_d$  für die Konzentration und Deposition von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH ergab ähnlich große Werte. Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass neben dem Niederschlag andere Depositionsarten, wie z.B. die trockene partikuläre Deposition, für die untersuchten HCH-Isomere keine Rolle spielen.

#### 4.2.2 Unterschiede zwischen den verschiedenen Sammlertypen

Im Folgenden werden Niederschlagsmengen und Konzentrationen von HCH-Isomeren, die mit Depositionssammlern unterschiedlichen Typs ermittelt wurden, verglichen. Die Ergebnisse sollen dazu dienen, die Abweichungen zwischen den verschiedenen Samm-

lertypen bestimmen zu können, um dadurch Ergebnisse verschiedener Sammlertypen besser interpretieren zu können.

Die Sammeleffizienz des häufig eingesetzten Bulk-Depositionssammlers mit Edelstahltrichter (s. Abb. 3-12, BED) wurde mit verschiedenen anderen Sammlersystemen verglichen, indem bei zeitgleichen Probenahmen die Differenz der Wertepaare für die Niederschlagsmengen (s. Kap. 4.2.1) und eine lineare Regression berechnet wurde.

Bei dem Vergleich der berechneten Niederschlagsmengen mittels Regression zwischen dem Bulk-Depositionssammler aus Edelstahl und einem Bulk-Depositionssammler aus Polypropylen (Beschreibung s. REBERS 1997, BDP), dem Wet-Only-Sammler (s. Abb. 3-13, WED) und verschiedenen Sammlern des Typs HELLMANN ergaben sich Werte für die Steigungsgerade von 0.9 bis 1.2 (s. Tab 4-2).

**Tab. 4-2:** Vergleich der mittleren Differenzen für den Niederschlag zwischen dem Bulk-Depositionssammler mit Edelstahltrichter (BED) und anderen Sammlertypen.

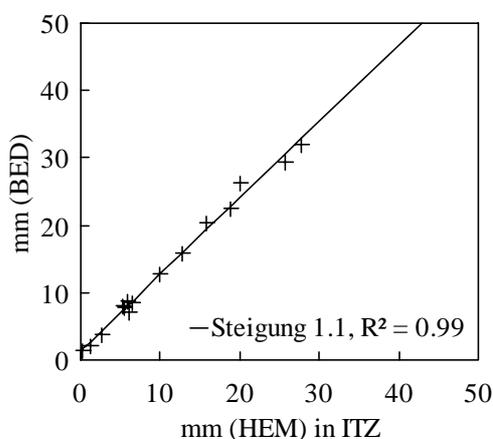
Sammlertyp <sup>a</sup> an Probenahmestationen	P <sup>e</sup>	s <sub>d</sub> <sup>f</sup> in mm	d <sup>g</sup> in mm	R <sup>2c</sup>	m <sup>d</sup>	Mw. in mm	Min. in mm	Max. in mm	n <sup>b</sup>
<b>HEM</b>									
Helgoland	< 0.90	3.4	2.5	0.83	1.1	8.7	1.3	21	6
Itzehoe-Flugplatz	> 0.99	1.4	-3.0	0.99	1.1	13	1.2	32	14
Westerheversand	< 0.50	4.6	-0.4	0.86	1.0	15	1.2	41	15
<b>BDP</b>									
Hamburg-Billbrook <sup>1</sup>	> 0.99	3.2	-3.6	0.97	1.2	17	1.5	43	15
Itzehoe	< 0.95	2.2	1.0	0.95	0.9	13	0.6	32	14
<b>WED</b>									
Westerheversand <sup>2</sup>	> 0.98	2.8	-3.8	0.98	1.2	11	1.1	33	7
<b>BGL</b>									
Westerheversand	> 0.95	1.2	-1.13	1	1.1	12	1.2	35	9

<sup>a</sup> Bulk-Depositionssammler: HEM = Hellmann-Typ, BDP = Polypropylen-Trichter, BGL = Glas-Trichter; WED = Wet-Only-Sammler. <sup>b</sup> Anzahl der zeitgleichen Probenahmen. <sup>c</sup> Korrelationskoeffizient. <sup>d</sup> Regressionskoeffizient. <sup>e</sup> Wahrscheinlichkeit P für den Fall einer Abweichung zweier Analysenserien s. Kap. 4.2.1 <sup>f</sup> Mittlere Standardabweichung der Differenz d. <sup>g</sup> Mittlere Differenz. <sup>1</sup> Exklusive zwei Ausreißer. <sup>2</sup> Exklusive zwei Probenahmen von 28.5. - 25.6.96, da WED teilweise außer Betrieb war.

Die Steigung für den Vergleich von BED zu HEM liegt zwischen 1.0 und 1.1. Der BED zeigte somit eine höhere Sammeleffizienz (s. Abb. 4-3). Zum einen könnte die verhältnismäßig höhere Niederschlagsmenge in dem verwendeten trichterförmigen Sammler (BED) auf den verringerten Aufwind gegenüber den Sammlern mit einem zylindrischen Teil (HEM) zurückzuführen sein. Es gibt auf der dem Wind zugewandten Halbseite des Trichters einen Aufwind und eine Beschleunigungszone, die über eine verringerte Fallge-

schwindigkeit zu einer verringerten Depositionsmenge führt. Denn die Trichterform hat über die Art der Aufwindzone einen entscheidenden Einfluss auf die Depositionsmenge. Insbesondere kommt es zur Diskriminierung der kleineren Regentropfen im Vergleich zu den größeren (SCHULZ, 1993). Zum anderen können Verdunstungsverluste aufgrund der längeren Kontroll-Intervalle die geringere Sammeleffizienz des BED vortäuschen.

Der Vergleich der beiden Bulk-Depositionssammler mit Edelstahl- (BED) und Glastrichter (BGL) zeigt eine nur etwas bessere Sammeleffizienz für BED und eine geringe Standardabweichung  $s_d$  der Niederschlagsmengen voneinander (s. Abb. 4-4b, Tab. 4-2).



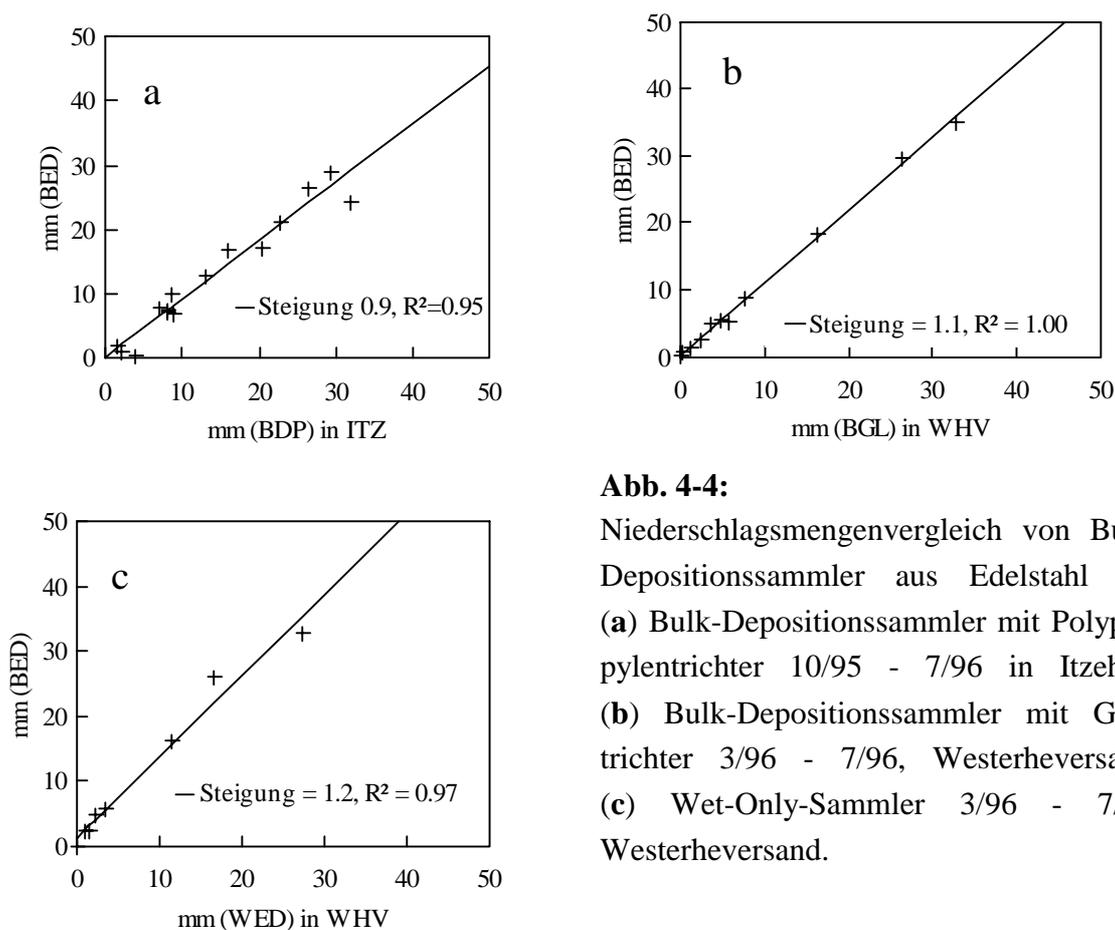
**Abb. 4-3:**

Niederschlagsmengenvergleich von Bulk-Depositionssammler aus Edelstahl bei 1- bis 2-wöchiger Probenahme mit dem automatischen Sammler des Typs HELLMANN 10/95 - 7/96 am Itzehoe-Flugplatz.

Der Vergleich mit dem Wet-Only-Sammler zeigte insgesamt die höchste mittlere Differenz der Niederschlagsmengen mit  $-3.8$  mm (s. Abb. 4-4c, Tab. 4-2) und mit einem Regressionskoeffizienten von 1.2 eine geringere Sammeleffizienz. Der Wet-Only-Sammler besitzt ähnlich wie der Hellmann-Sammler eine zylindrische Form, was auch mit der gleichen Begründung wie oben zu Sammelverlusten führen könnte. Daneben könnte die verminderte Sammeleffizienz mit einer zeitlichen Verzögerung des Öffnungsmechanismus erklärt werden, insbesondere bei geringen Niederschlagsraten.

Als einziger Sammler hat der Bulk-Depositionssammler aus Polypropylen (BDP), mit einem Regressionskoeffizienten von 0.9, eine höhere Sammeleffizienz (s. Abb. 4-4a).

Mit dem BED wurde bei einem Vergleich zeitgleich genommener Proben gegenüber dem Bulk-Depositionssammler mit Teflonoberfläche (BTF) im Mittel signifikant ( $P > 0.95$ ) mehr  $\alpha$ -HCH ( $2.1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ) bzw.  $\gamma$ -HCH ( $4.5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ) gefunden. Demgegenüber wurden zwischen den Probenahmen BED und BGL keine signifikanten Unterschiede der Konzentrationen für beide HCH-Isomere festgestellt (s. Tab. 4-3). Eventuell hatten die PUR-Stopfen während der Probenahme aufgrund ihres mehrtägigen direkten Kontaktes mit der Außenluft wie ein Passivsammler HCH aus der Luft absorbiert. Sammler, die PUR-Stopfen benutzen, die mit der Atmosphäre im Gasaustausch stehen, können höhere HCH-Werte verursachen als beim Sammeln der direkten wässrigen Phase und somit zu hohe Werte vortäuschen.

**Abb. 4-4:**

Niederschlagsmengenvergleich von Bulk-Depositionssammler aus Edelstahl mit (a) Bulk-Depositionssammler mit Polypropylentrichter 10/95 - 7/96 in Itzehoe; (b) Bulk-Depositionssammler mit Glasrichter 3/96 - 7/96, Westerheversand; (c) Wet-Only-Sammler 3/96 - 7/96, Westerheversand.

**Tab. 4-3:** Vergleich der mittleren Differenzen (d) der Konzentration und Deposition von  $\alpha$ -HCH und  $\gamma$ -HCH zwischen dem Bulk-Depositionssammler mit Edelstahlrichter (BED) zu dem mit Teflonoberfläche (BTF) bzw. mit Glasrichter (BGL).

	$P^b$	$s_d^c$	$d^d$	Mw.	Min.	Max.	$n^a$
<b>Konzentration</b>		in $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$					
<b>BGL<sup>1</sup></b>							
$\alpha$ -HCH	< 0.75	0.8	0.2	1.7	0.6	3.4	8
$\gamma$ -HCH	< 0.75	29.3	-11.3	51	6	257	11
<b>Depositionsrate</b>		in $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$					
<b>BTF<sup>2</sup></b>							
$\alpha$ -HCH	> 0.95	2.2	-2.1	3	0.1	20.3	9
$\gamma$ -HCH	> 0.95	5.8	-4.5	16	1.1	85	9

<sup>a</sup> Anzahl der zeitgleichen Probenahmen. <sup>b</sup> Wahrscheinlichkeit P für den Fall einer Abweichung zweier Analysenserien s. Kap. 4.2.1. <sup>c</sup> Mittlere Standardabweichung der Differenz d. <sup>d</sup> mittlere Differenz.

<sup>1</sup> Westerheversand 27.2.-9.7.96. <sup>2</sup> Kap Arkona 16.6.-18.8.97 und 3.2.-31.3.98.

### 4.2.3 Bulk- und Wet-Only-Probenahme

Es sollte geprüft werden, ob im Verhältnis der Bulk-Depositions- zur Wet-Only-Probenahme eine größere Menge HCH gefunden wurde, was auf einen zusätzlichen trocken deponierenden Anteil der Bulk-Deposition hindeuten würde.

Im Rahmen der Messkampagnen des BMFT-Projekts KUSTOS (Küstennahe Stoff- und Energieflüsse - der Übergang Land-See in der südöstlichen Nordsee) wurden im Sommer 1994 und Frühjahr 1995 jeweils zwei Bulk-Depositionssammler in Westerheversand und auf einem Forschungsschiff in der Deutschen Bucht eingesetzt, um zeitgleich die trockene-partikuläre und nasse Deposition bzw. im manuellen Betrieb nur die nasse Deposition zu erfassen. Außerdem wurde in Westerheversand über knapp ein halbes Jahr zeitgleich der Wet-Only-Sammler (WED) neben dem Bulk-Depositionssammler mit Edelstahltrichter (BED) betrieben. In der Tabelle 4-4 werden die Niederschlagsmenge und die HCH-Konzentrationen dieser zeitgleichen Probenahmen verglichen.

**Tab. 4-4:** Vergleich der mittleren Differenz (d) der Werte von Bulk- zu Regenprobenahme (manuell bzw. automatisch) für zeitgleich gesammelte Proben.

	<b>P<sup>b</sup></b>	<b>s<sub>d</sub><sup>c</sup></b>	<b>d<sup>d</sup></b>	<b>Mw.</b>	<b>Min.</b>	<b>Max.</b>	<b>n<sup>a</sup></b>
<b>Niederschlag</b>		in mm					
BED / BED <sup>1</sup>	< 0.50	0.5	-0.1	4	0.7	15.9	6
BGL / BGL <sup>1,2</sup>	< 0.75	1.5	0.7	4	0.7	16.7	6
WED / BED <sup>3</sup>	> 0.98	2.8	-3.8	11	0.5	33	7
<b>Konzentration</b>							
<b>α-HCH</b>		in ng·L <sup>-1</sup>					
BED / BED <sup>1</sup>	< 0.75	1.9	1.1	1.6	0.8	2.5	3
BGL / BGL <sup>1,2</sup>	< 0.75	2.0	0.8	2.1	0.8	5.6	4
WED / BED <sup>3</sup>	< 0.90	1.0	0.7	2.2	0.8	5.1	6
<b>γ-HCH</b>		in ng·L <sup>-1</sup>					
BED / BED <sup>1</sup>	< 0.50	3.0	0.2	41	2.7	175	6
BGL / BGL <sup>1,2</sup>	< 0.75	4.6	-1.7	43	3.3	189	6
WED / BED <sup>3</sup>	< 0.50	13.9	-2.3	71	10	257	7

<sup>a</sup> Anzahl der zeitgleichen Probenahmen. <sup>b</sup> Wahrscheinlichkeit P für den Fall einer Abweichung zweier Analysenserien s. Kap. 4.2.1 <sup>c</sup> Mittlere Standardabweichung der Differenz d. <sup>d</sup> Mittlere Differenz. <sup>1</sup> Aus Kustos Zentralexperimenten 1-3 in Westerheversand. <sup>2</sup> Ein Wertepaar wegen Überlauf des Sammelgefäßes nicht ausgewertet. <sup>3</sup> Westerheversand 19.3-19.7.96, exklusive 2 Probenahmen von 28.5. - 25.6.96, da WED teilweise außer Betrieb war; nur Proben mit > 1 mm.

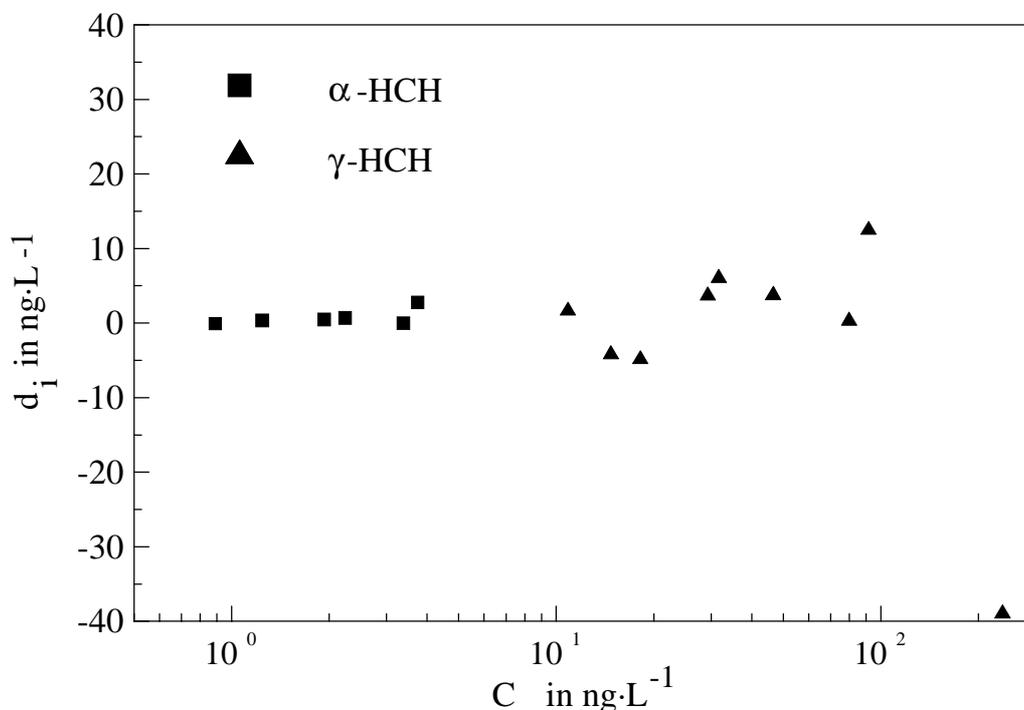
Aufgrund der relativ kurzen Zeiträume von zwei bis drei Wochen für die Zentralexperimente wurden die Probe regenereignisabhängig gesammelt. Das teilweise geringe Probenvolumen führte dazu, dass häufig die Bestimmungsgrenze für viele der untersuchten

Substanzen unterschritten wurde. Für die Stoffe  $\alpha$ -HCH und  $\gamma$ -HCH reichen allerdings ca. 2 bzw. 1 mm Niederschlag aus, um diese über den gesamten Arbeitsbereich zu bestimmen.

Der Vergleich der Niederschlagsmengen (s. Tab. 4-4) zeigt zwischen der Bulk- und der manuellen Wet-Only-Probenahme eine schlechtere Übereinstimmung mit einem Mittelwert der Standardabweichung  $s_d = 0.5$  bis 2.8 als zwischen zwei Bulk-Depositionsprobenahmen des gleichen Typs mit einer Standardabweichung von 0.1 - 0.6 mm (in Kapitel 4.2.1). Mit dem automatischen Regensammler wurde signifikant ( $P > 0.98$ ) weniger Niederschlag gesammelt als mit dem Bulk-Depositionssammler (s. Tab. 4-4).

Für den BGL wurde für alle Wertepaare mehr Niederschlag im Bulk-Betrieb als mit dem manuellen Wet-Only-Betrieb gefunden. Im Fall des manuellen Öffnungsbetriebes können Verluste durch verspätetes Öffnen auftreten.

Auch beim Vergleich BED zu WED wurde mehr Niederschlag bei der Bulk-Deposition gefunden, was durch den Regensensor begründet werden könnte. Der Verschlussmechanismus öffnet den Deckel nur ab einer bestimmten Regenmenge und hält diesen dann offen. Gerade bei Nieselregen kommt es zum häufigen Öffnen und Schließen des Deckels, sodass nur ein Teil des Niederschlags im Vergleich zum Totaldepositionssammler erfasst wird. Eventuell könnte auch der im Sommer häufig aufgetretene morgendliche Tau zusätzlich zur Niederschlagsmenge beigetragen haben.



**Abb. 4-5:** Differenz der Konzentrationen  $d_i$  von  $\alpha$ -HCH und  $\gamma$ -HCH von Wet-Only- (WED) minus Bulk-Sammler (BED) in Abhängigkeit von der logarithmisch dargestellten gemittelten Konzentration.

Für den Depositionssammler mit Edelstahltrichter (BED) wurde dagegen im Bulk-Betrieb etwas weniger Niederschlag als im Wet-Only-Betrieb gesammelt. Dies könnte an einer unterschiedlichen Ausrichtung der beiden Trichter gelegen haben, wobei der Trichter im Wet-Only-Betrieb eine günstigere Ausrichtung zum Wind hatte. Bei der Standardabweichung wurde kein Unterschied zu dem Verhalten von 2 zeitgleichen Bulk-Depositionen festgestellt.

Es gibt keine Konzentrationsabhängigkeit der Differenz der Konzentrationen von den HCH-Isomeren, was eine Voraussetzung für den Vergleich zweier Analysenserien n. DOERFFEL (1987) (s. Kap. 4.2.1) darstellt. In Abb. 4-5 wird dies beispielhaft für den Vergleich zwischen Wet-Only-Sammler und Bulk-Depositionssammler gezeigt.

In Tab. 4-5 werden die Standardabweichungen der mittleren Differenz von HCH-Konzentrationen zeitgleicher Bulk-Depositionsprobenahmen mit denen von Bulk- und Regenprobenahmen verglichen, um zu entscheiden, ob es zwischen den Probenahmen einen Unterschied gibt, d. h. ob in den Bulk-Depositionsproben noch zusätzlich eine partikuläre Trockendeposition stattgefunden hat.

Die geringsten Unterschiede der Standardabweichung zwischen Bulk/Regen und Bulk/Bulk werden für alle drei Sammler bei den  $\alpha$ -HCH-Konzentrationen erzielt (0.3 bis 2.0 ng·L<sup>-1</sup>). Demgegenüber gibt es für  $\gamma$ -HCH höhere Standardabweichungen von 3.0-13.9 ng·L<sup>-1</sup> insbesondere beim Vergleich der Sammler BED/WED (s. Abb. 4 5., Tab. 4-4).

**Tab. 4-5:** Mittlere Differenz und deren Standardabweichung für HCH-Konzentrationen zwischen Bulk/Regen- bzw. Bulk/Bulk-Probenahmen.

in ng·L <sup>-1</sup>	Bulk/Regen		Min. - Max.	Bulk/Bulk		Min. - Max.
	s <sub>d</sub> <sup>a</sup>	d <sup>b</sup>		s <sub>d</sub> <sup>a</sup>	d <sup>b</sup>	
<b><math>\alpha</math>-HCH</b>						
BED / BED	1.9	1.1	0.8 - 2.5	0.3	0.0	1.0 - 4.7
BGL / BGL	2.0	0.8	0.8 - 5.6	2.0	-1.6	2.1 - 9.3
WED / BED	1.0	0.7	0.8 - 5.1	0.9	-1.7	1.8 - 40.4
<b><math>\gamma</math>-HCH</b>						
BED / BED	3.0	0.2	2.7 - 175	1.9	1.2	1.8 - 17
BGL / BGL	4.6	-1.7	3.3 - 189	19.5	8.3	3.9 - 184
WED / BED	13.9	-2.3	10 - 257	2.5	-2.7	2.0 - 34

<sup>b</sup> Mittlere Standardabweichung der Differenz d. <sup>c</sup> Mittlere Differenz.

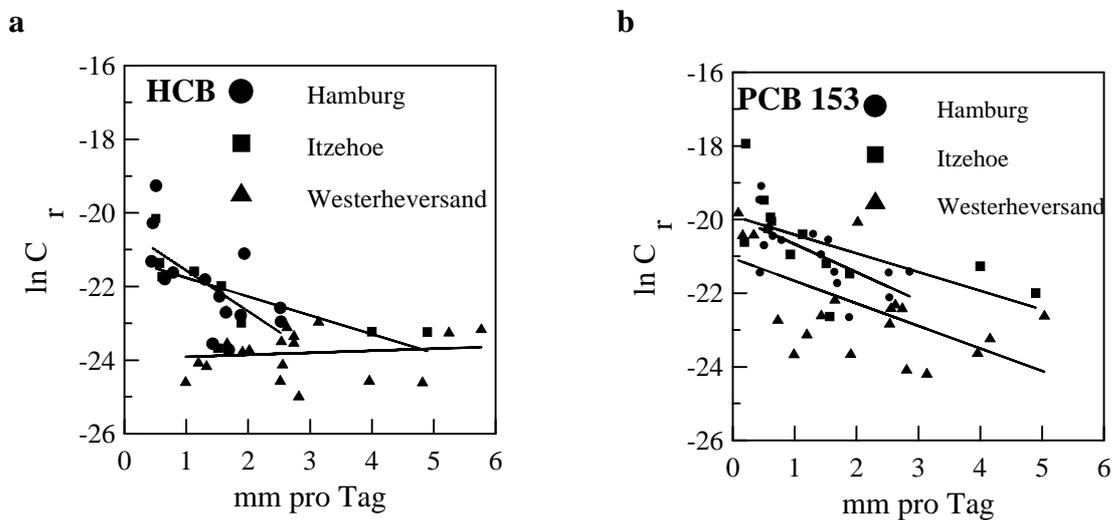
Die mittleren Differenzen von  $\alpha$ -HCH und  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen für den Vergleich zwischen Bulk- und Wet-Only-Probenahme sind nicht signifikant verschieden. Die trockene-partikuläre Deposition hat also keinen Einfluss auf die Deposition dieser Stoffe. Somit gelangen diese normalerweise nur durch Regen in den Bulk-Depositionssammler.

Allerdings kann in diesem Zusammenhang keine Aussage über den Gasaustausch zwischen Boden/Luft oder Wasser/Luft gemacht werden.

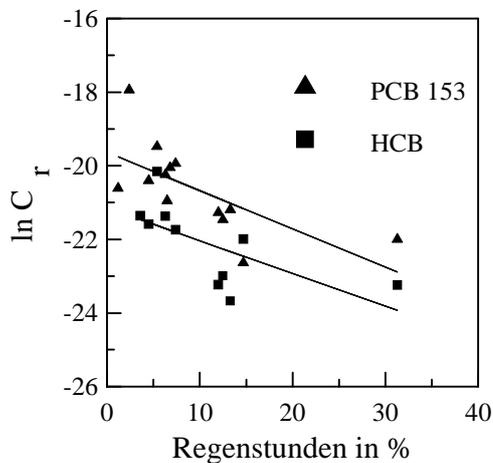
### 4.3 Einfluss der Niederschlagsmenge auf Deposition und Konzentration

Die Konzentrationen von POP in Bulk-Depositionsproben von den Probenahmestationen Westerheversand, Itzehoe-Flugplatz und Hamburg-Billbrook wurden auf ihre Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge untersucht.

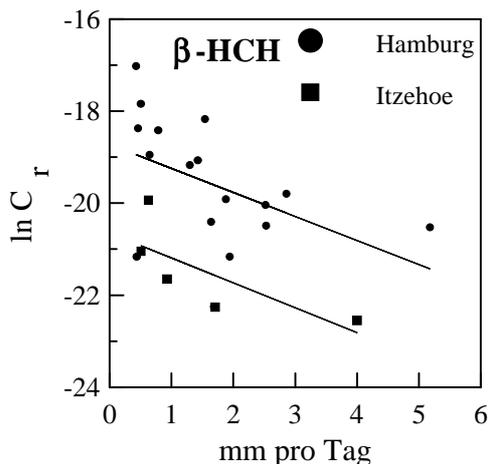
Für eine Reihe luftgetragener anorganischer (PRADO-FIEDLER, 1990; BAYENS et al. 1990; REBERS, 1997) und partikulär gebundener organischer Stoffe ist bekannt, dass deren Deposition von der Niederschlagsmenge und -häufigkeit abhängt (KOESTER und HITES, 1992; DUINKER und BOUCHERTALL, 1989a).



**Abb. 4-6:** Korrelation der logarithmierten Konzentration in Bulk-Depositionsproben zur Niederschlagsmenge für drei Probenahmestationen in Norddeutschland (a) von HCB und (b) PCB-Kongener 153.



**Abb. 4-7:** Korrelation der logarithmierten Konzentration von HCB und PCB-Kongener 153 in Bulk-Depositionsproben mit dem Anteil der Regenstunden am Probenahmeort Itzehoe-Flugplatz.

**Abb. 4-8:**

Logarithmierte Konzentration von  $\beta$ -HCH in Bulk-Depositionsproben in Korrelation zur Niederschlagsmenge für zwei Probenahmestationen in Norddeutschland.

Der Logarithmus der Konzentration von Bulk-Depositionsproben aus Itzehoe-Flugplatz wird in Tabelle 4-6 mit dem Anteil der Niederschlagsstunden korreliert. In Tabelle 4-7 werden für die Probenahmestationen Itzehoe-Flugplatz, Hamburg-Billbrook und Westerheversand der Logarithmus der Konzentrationen mit der Niederschlagsmenge pro Tag korreliert. Die Regressionskoeffizienten für beide Zusammenhänge sind mit Ausnahmen für  $\gamma$ -HCH (3-mal), PCB 52 (1-mal) und HCB (1-mal) negativ, d. h. dass die Konzentration der untersuchten POP exponentiell mit der Regenmenge bzw. in Itzehoe auch mit dem Anteil der Regenstunden abnehmen.

**Tab. 4-6:** Abhängigkeit der Konzentration in Bulk-Depositionsproben von dem Anteil der Niederschlagsstunden für PCB-Kongenere und HCH-Isomere in Proben vom Itzehoe-Flugplatz <sup>1</sup>.

	sn <sup>c</sup>	R <sup>2</sup> <sup>b</sup>	m <sup>a</sup>	±	n
$\alpha$ -HCH	ns	0.151	-0.04	0.028	16
$\beta$ -HCH	ns	0.235	-0.19	0.200	5
$\gamma$ -HCH	ns	0.069	+0.038	0.037	16
HCB	*	0.427	-0.09	0.04	10
PCB 28	ns	0.243	-0.04	0.04	5
PCB 52	ns	0.006	-0.01	0.047	13
PCB 101	*	0.473	-0.13	0.05	9
PCB 118	*	0.662	-0.21	0.062	8
PCB 153	*	0.459	-0.10	0.034	13
PCB 138	**	0.588	-0.19	0.05	12
PCB 180	ns	0.166	-0.10	0.065	14

<sup>a</sup> Regressionskoeffizient. <sup>b</sup> Korrelationskoeffizient. <sup>c</sup> Signifikanzniveau: \* =  $p < 0.05$ , \*\* =  $p < 0.01$ , \*\*\* =  $p < 0.001$ , ns = nicht signifikant, berechnet n. SACHS (1988). <sup>1</sup> Ohne Probe ITZ BDE 19, da Überlauf.

**Tab. 4-7:** Konzentrationsänderung in Bulk-Depositionsproben in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge pro Tag für 7 PCB-Kongenerere und HCH-Isomere in Proben von Itzehoe-Flugplatz, Hamburg-Billbrook und Westerheversand.

		sn <sup>c</sup>	R <sup>2</sup> <sup>b</sup>	m <sup>a</sup>	±	n
<b>Itzehoe-Flugplatz<sup>1</sup></b>	α-HCH	ns	0.21	-0.28	0.15	16
	β-HCH	ns	0.561	-0.54	0.28	5
	γ-HCH	ns	0.107	+0.26	0.20	16
	HCB	*	0.595	-0.61	0.17	10
	PCB 28	ns	0.309	-0.25	0.22	5
	PCB 52	ns	0.001	+0.02	0.26	12
	PCB 101	*	0.496	-0.67	0.26	9
	PCB 118	ns	0.220	-0.41	0.32	8
	PCB 153	*	0.381	-0.51	0.20	13
	PCB 138	*	0.331	-0.60	0.27	12
	PCB 180	ns	0.123	-0.38	0.29	14
<b>Hamburg-Billbrook</b>	α-HCH	ns	0.175	-0.27	0.14	20
	β-HCH	*	0.209	-0.52	0.262	17
	γ-HCH	ns	0.037	+0.153	0.184	20
	HCB	*	0.42	-1.11	0.376	14
	PCB 28	**	0.646	-0.95	0.264	9
	PCB 52	**	0.544	-0.71	0.196	13
	PCB 101	**	0.589	-0.78	0.216	11
	PCB 118	**	0.501	-0.77	0.231	13
	PCB 153	**	0.448	-0.76	0.235	15
	PCB 138	*	0.34	-0.54	0.199	16
	PCB 180	***	0.627	-0.93	0.185	17
<b>Westerheversand</b>	α-HCH	ns	0.006	-0.05	0.104	33
	γ-HCH	*	0.165	-0.27	0.101	38
	HCB	ns	0.012	+0.05	0.118	19
	PCB 101	**	0.503	-0.70	0.200	14
	PCB 118	**	0.855	-1.03	0.189	7
	PCB 153	**	0.360	-0.61	0.178	23
	PCB 138	**	0.278	-0.63	0.193	30
		PCB 180	***	0.289	-0.61	0.167

<sup>a</sup> Regressionskoeffizient. <sup>b</sup> Korrelationskoeffizient. <sup>c</sup> Signifikanzniveau: \* = p < 0.05, \*\* = p < 0.01, \*\*\* = p < 0.001, ns = nicht signifikant, berechnet n. SACHS (1988). <sup>1</sup> Ohne Probe ITZ BDE 19, da Überlauf.

In Hamburg und Itzehoe konnte eine signifikante Korrelation für die Abnahme der logarithmierten Konzentration von HCB mit der Niederschlagsmenge festgestellt werden (s. Tab. 4-7). Derselbe Sachverhalt wurde für den Anteil der Niederschlagsstunden am

Itzehoe-Flugplatz ermittelt (s. Tab. 4-6). Für Proben aus Westerheversand ist kein signifikanter Zusammenhang erkennbar (s. Abb. 4-6a).

Die logarithmierten Konzentrationen der untersuchten PCB-Kongenere zeigen in Hamburg-Billbrook und Westerheversand signifikante Korrelationen mit der gefallenen Niederschlagsmenge. Am Itzehoe-Flugplatz jedoch galt dies nicht für alle PCB-Kongenere (s. Abb. 4-6b, 4-7).

Demgegenüber korrelieren die HCH-Isomere nicht signifikant - mit Ausnahme von  $\beta$ -HCH in Hamburg-Billbrook und  $\gamma$ -HCH in Westerheversand - mit der Niederschlagsmenge oder den Niederschlagsstunden. Da in Itzehoe nur wenige Werte für  $\beta$ -HCH verwendet werden konnten, wird der relativ große Korrelationskoeffizient mit  $R^2 = 0.561$  als nicht signifikant beurteilt (s. Abb. 4-8).

Bei den Stationen Itzehoe-Flugplatz und Hamburg wurden für  $\alpha$ -HCH deutlich negativere Regressionskoeffizienten als für Proben aus Westerheversand gefunden (s. Tab. 4-7).

Aus dem Mittelwert der Konzentration von Bulk-Depositionsproben und Luftproben vom selben Probenahmeort aus der gleichen Jahreszeit wurden die Auswaschkoeffizienten bestimmt (Tab. 4-8). Daneben werden zusätzlich noch zwei Auswaschkoeffizienten dargestellt, die aus Messungen von Luft- und Depositionsproben während des 3. KUSTOS-Zentralexperiments stammen.

**Tab. 4-8:** Auswaschkoeffizienten (W) von chlororganischen Verbindungen in Hamburg-Billbrook, Westerheversand und Kap Arkona im Vergleich zu Literaturdaten.

W	$\alpha$ -HCH	$\gamma$ -HCH	HCB	$\Sigma$ PCB
Hamburg-Billbrook <sup>1</sup>	51000	78000	-	16000
Kap Arkona <sup>2</sup>	17000	67000	-	28000
Westerheversand <sup>3</sup>	74000	520000	-	35000
Westerheversand <sup>4</sup>	38500	79500	-	-
Westerheversand <sup>5</sup>	< 3500	22600	-	-
aus der Literatur	1700 <sup>a</sup>	26000 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	130 gasf. <sup>a</sup> / 10 <sup>5</sup> -10 <sup>6</sup> partik. <sup>a</sup>
	31000 $\pm$ 6000 <sup>b</sup>			

<sup>a</sup> NILU (1989), PCB bezogen auf Aroclor 1254. <sup>b</sup> LIGOCKI et al. (1985) Portland, USA während Regen. <sup>1</sup> Bulk-Deposition von 2.2. bis 1.4.98 (n = 6), Luft-Probenahme (n = 5). <sup>2</sup> Bulk (7) 16.6. - 18.8.97, Luftpr. (6) 2. - 14.7.97. <sup>3</sup> Bulk (7) 2.1. - 2.4.96, Luftpr. (5) 25.2. - 15.3.96. <sup>4</sup> Bulk 13.2.-27.2.96; Luftpr, Mittelwert aus zwei Probenahmen vom 25.-27.2.96. <sup>5</sup> Bulk 27.2.-5.3.96; Luftpr. Mittelwert aus zwei Probenahmen vom 28.2.-6.3.96.

Für HCB konnten keine Auswaschkoeffizienten berechnet werden, da die Werte in den Bulk-Depositionsproben häufig unter der Nachweisgrenze lagen. Die Probenahme hat jeweils den Summenparameter aus partikulären und gasförmigen bzw. gelösten Stoffen

erfasst. Für  $\Sigma$ PCB werden daher 2 verschiedene Auswaschfaktoren angegeben. Für Aerosol-Partikel beträgt der Auswaschkoeffizient ca.  $10^5 - 10^6$  und ist somit im Verhältnis zu dem Auswaschkoeffizienten von  $\Sigma$ PCB in der Gasphase mit 130 um 2 - 3 Größenordnungen größer (NILU, 1989). Die Werte aus der Tabelle 4-8 sind im gleichen Bereich wie die Literaturwerte.

Der Auswaschkoeffizient ist eine empirisch ermittelte Größe, welche die Effizienz des Auswaschvorgangs beschreibt. Zwei Grenzfälle sind vorstellbar.

1. Wenn der Auswaschkoeffizient (W) im Grenzfall unendlich groß wäre, dann würden durch jedes Regenereignis sämtliche löslichen und partikulär gebundenen Stoffe aus der Luftsäule ausgewaschen werden. Damit wäre die Konzentration in der nassen Deposition am Anfang eines Ereignisses am größten.

2. Wenn der Auswaschkoeffizient im Grenzfall unendlich klein wäre, dann würden ein Regenereignis den Gehalt der Stoffe in der Luftsäule nicht verändern. Die Konzentration des Stoffes in der nassen Deposition wäre unabhängig vom Zeitpunkt der Probenahme innerhalb eines Regenereignisses.

Die an Partikel gebundenen PCB würden nach Tab 4-7 in die erste Kategorie fallen. Dies ist konsistent mit der z. T. hochsignifikanten Abnahme der Konzentration von PCB-Kongeneren mit der Niederschlagsmenge (Abb. 4-6b, 4-7). In der Literatur finden sich Hinweise, dass partikulär ausgewaschene SOC eine Abnahme mit dem Niederschlagsvolumen zeigen (KOESTER und HITES, 1992) exponentielle Abnahme für Dibenzo-*p*-Dioxine und Dibenzofurane; KNAP und BINKLEY (1988) für Chlordan; DUINKER und BOUCHERTAL (1989a) für PCB). Diese Beobachtungen wurden jedoch von LEISTER und BAKER (1994) für Gesamt-PCB nicht bestätigt.

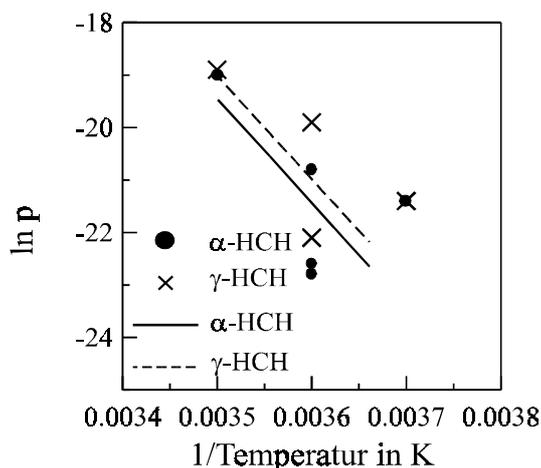
HCB würde nach der Tabelle 4-7 in die zweite Kategorie fallen. An der Küstenstation wurde dementsprechend keine Abnahme der Konzentration mit der Regenmenge gefunden (Abb. 4-6a). Hingegen wurde in Itzehoe und Hamburg diese Abhängigkeit gefunden, die eher der ersten Kategorie entspricht (Abb. 4-6a, 4-7). Eventuell gab es am Itzehoe-Flugplatz und in Hamburg-Billbrook partikulär gebundenes HCB, welches einen höheren Auswaschfaktor besitzt. Der Anteil der partikulär gebundenen SOC ist größer bei größeren Gesamtstaubmengen in der Luft (s. Kap. 2.2.2). Auf dem Flugplatz in Itzehoe haben startende bzw. landende Hubschrauber vermutlich die Gesamtstaubmenge der Luft erhöht, und für Stadtluft ist bekannt, dass die Gesamtstaubmenge dort relativ hoch ist.

Die Konzentration von  $\beta$ -HCH in Hamburg-Billbrook korreliert mit der Niederschlagsmenge. Dies könnte mit  $\beta$ -HCH enthaltende Partikel, die aus belastetem Boden der Umgebung stammten, in Zusammenhang stehen (s. Kap. 4.6.4).  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH korrelieren nicht in dieser Weise, da diese vermutlich noch aus anderen Quellen über die Luft zugeführt werden.

#### 4.4 Einfluss der Lufttemperatur auf die Konzentration in Depositions- und Aerosolproben

Um den Einfluss der Temperatur auf die Konzentrationen in der Luft bzw. in der Deposition zu überprüfen, wurden an den Stationen Westerheversand bzw. Hamburg-Billbrook im Februar bis März 1996 bzw. 1998 1-2-tägige Luft-Probenahmen und Bulk-Depositionsprobenahmen aus 1995/96 an den Stationen Hamburg-Billbrook, Itzehoe-Flugplatz und Westerheversand durchgeführt. Die Proben aus Kap Arkona werden hier aufgrund gleichbleibender Lufttemperatur nicht dargestellt.

Die Temperaturabhängigkeit der Luftkonzentration wird in der Gleichung 8 und 9 (s. Kap. 2.2.5) beschrieben und auf die HCH-Isomere, HCB und einige PCB-Kongeneren angewendet (s. Tab. 4-9).



**Abb. 4-9:** Temperaturabhängigkeit des atmosphärischen Partialdrucks von  $\alpha$ -HCH und  $\gamma$ -HCH in Hamburg-Billbrook an fünf 1 bis 2-tägigen Probenahmen im Februar - März 1998.

In Hamburg-Billbrook wurde eine signifikante Korrelation der  $\gamma$ -HCH-Konzentration (bzw. des dazu proportionalen Partialdrucks) in Luft mit der mittleren Lufttemperatur festgestellt (s. Tab. 4-9 und Abb. 4-9). Die Probenahme erfolgte außerhalb der Hauptanwendungszeit des Insektizids Lindan (3.2 - 1.4.98). Der Betrag der Steigung  $m$  war für  $\gamma$ -HCH mit -19653 und für  $\alpha$ -HCH mit -19835 (s. Abb. 4-9) deutlich größer als in Schweden mit -8086 bis -11556 bzw. -2564 bis -6192 (WANIA et al., 1998b). Diese in beiden Fällen viel größere Steigung könnte auf eine größere flächige Quelle und gleichzeitig auf einen Temperatureinfluss hindeuten (s. Kap. 4.8.4).

Für die Luftkonzentrationen in Hamburg-Billbrook konnte nur eine geringere Korrelation mit der Lufttemperatur für  $\alpha$ -HCH und nicht für  $\beta$ -HCH festgestellt werden. Für die PCB-Kongeneren und HCB wurde keine Korrelation beobachtet. In anderen Städten wurden ebenfalls keine Temperaturabhängigkeit für PCB gefunden, wie Salapsils in der Nähe von Riga (AGRELL et al., 1999) und Manchester (HALSALL et al., 1999). Dies wird auf lokale PCB-Quellen, wie Raumluft oder Emission aus „frischem“ Material zurückgeführt.

In Städten ist der Betrag der Steigung  $m$  signifikant kleiner als die im Laborexperiment aus Retentionszeiten ermittelten Werte zeigen (FALCONER und BIDDLEMAN, 1994).

**Tab. 4-9:** Abhängigkeit der Luftkonzentration von der Lufttemperatur für PCB-Kongenere, HCB und HCH-Isomere in Westerheversand (-2° bis +3° C) und Hamburg-Billbrook (0° bis 13° C).

		sn <sup>c</sup>	R <sup>2</sup> <sup>b</sup>	m <sup>a</sup>	±	n
<b>Hamburg-Billbrook</b>	α-HCH	ns	0.71	-19835	7330	5
	β-HCH	ns	0.09	-4758	8929	5
	γ-HCH	*	0.84	-19653	4924	5
	HCB	ns	0.40	-3047	2150	5
	PCB 101	ns	0.51	-8784	4980	5
	PCB 180	ns	0.25	-5052	5104	5
<b>Westerheversand</b>	α-HCH	ns	0.09	+5103	9264	5
	γ-HCH	ns	0.22	-16805	18529	5
	HCB	ns	0.39	-3170	2301	5
	PCB 101	*	0.95	-21842	3512	4
	PCB 180	*	0.79	-20677	6219	5

<sup>a</sup> Regressionskoeffizient s. Gleichung 11, Kap. 2.4. <sup>b</sup> Korrelationskoeffizient. <sup>c</sup> Signifikanzniveau: \* =  $p < 0.05$ , \*\* =  $p < 0.01$ , \*\*\* =  $p < 0.001$ , ns = nicht signifikant, berechnet n. SACHS (1988).

In Westerheversand wurde keine Korrelation zwischen der Luftkonzentration der HCH-Isomeren und der Lufttemperatur beobachtet, dagegen aber eine signifikante Korrelation für die PCB-Kongenere 101 und 180. Auch an anderen Orten wurde dieser Zusammenhang für PCB festgestellt. Die PCB-Luftkonzentrationen nahmen zu im Jahresgang-Verlauf mit ansteigenden Temperaturen laut HORNBUCKLE et al. (1994) und HOFF et al. (1992a) an den Großen Seen, SWEET et al. (1993) an der Green Bay Wisconsin/USA, AGRELL et al. (1999) an 16 Stationen rund um die Ostsee, McLACHLAN et al. (1998) in Berlin, Zingst und Bayreuth, GEVAO et al., 1998 in Großbritannien und auch in einem Tagesgang nach LEE et al. (1998).

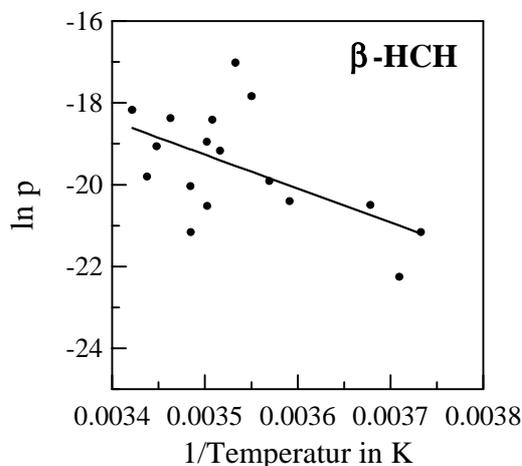
Die Konzentration von PCB-Kongeneren und HCH-Isomeren in Bulk-Depositionsproben wurden auf deren Temperaturabhängigkeit mit Hilfe der abgewandelten Gleichung 8 (s. Kap. 2.2.5) untersucht, in der statt des Partialdrucks die Bulk-Depositions-Konzentration der Verbindung eingesetzt wurde (s. Tab. 4-10). Als Ergebnis kam heraus, dass nur die β-HCH-Konzentration in Hamburg-Billbrook signifikant ( $P > 0.95$ ) mit einer Temperaturzunahme korrelierten (s. Abb. 4-10), während die PCB-Kongener-Konzentration in Westerheversand und Itzehoe-Flugplatz sogar teilweise signifikant mit der Temperatur abnahmen.

**Tab. 4-10:** Temperaturabhängigkeit der Konzentration in Bulk-Depositionsproben von PCB-Kongeneren und HCH-Isomeren in Proben aus Westerheversand, Itzehoe und Hamburg-Billbrook.

		sn <sup>c</sup>	R <sup>2</sup> <sup>b</sup>	m <sup>a</sup>	±	n
<b>Hamburg-Billbrook</b>	α-HCH	ns	0.00	-237 ±	2520	19
	β-HCH	*	0.31	-8281 ±	3159	17
	γ-HCH	ns	0.01	-1487 ±	3049	19
	PCB 101	ns	0.09	-2916 ±	3107	12
	PCB 180	ns	0.00	+204 ±	2701	17
<b>Westerheversand</b>	α-HCH	ns	0.20	+4042 ±	1081	57
	γ-HCH	ns	0.05	-2672 ±	1581	57
	PCB 153	ns	0.04	+3781 ±	3370	32
	PCB 180	**	0.22	+8221 ±	2447	43
<b>Itzehoe-Flugplatz</b>	α-HCH	ns	0.19	+6762 ±	3578	17
	γ-HCH	ns	0.02	-2757 ±	4921	17
	PCB 101	*	0.53	+18317 ±	6144	10
	PCB 153	ns	0.17	+7329 ±	4654	15
	PCB 180	ns	0.02	+2436 ±	4318	15

<sup>a</sup> Regressionskoeffizient s. Gleichung 11, s. Kap. 2.4. <sup>b</sup> Korrelationskoeffizient. <sup>c</sup> Signifikanzniveau: \* = p < 0.05, \*\* = p < 0.01, \*\*\* = p < 0.001, ns = nicht signifikant, berechnet n. SACHS (1988).

Das Verhalten der HCH kann erklärt werden: Da der gasförmige Anteil des Auswaschkoeffizienten ( $W_g$ ) umgekehrt proportional der Temperatur ist und der Henry-Koeffizient mit der Temperatur steigt, sollte der gasförmige Auswaschvorgang mit zunehmender Temperatur sinken (WANIA et al., 1998b).



**Abb. 4-10:** Temperaturabhängigkeit des Partialdrucks von β-HCH in 2-wöchigen Bulk-Depositionsproben in Hamburg-Billbrook.

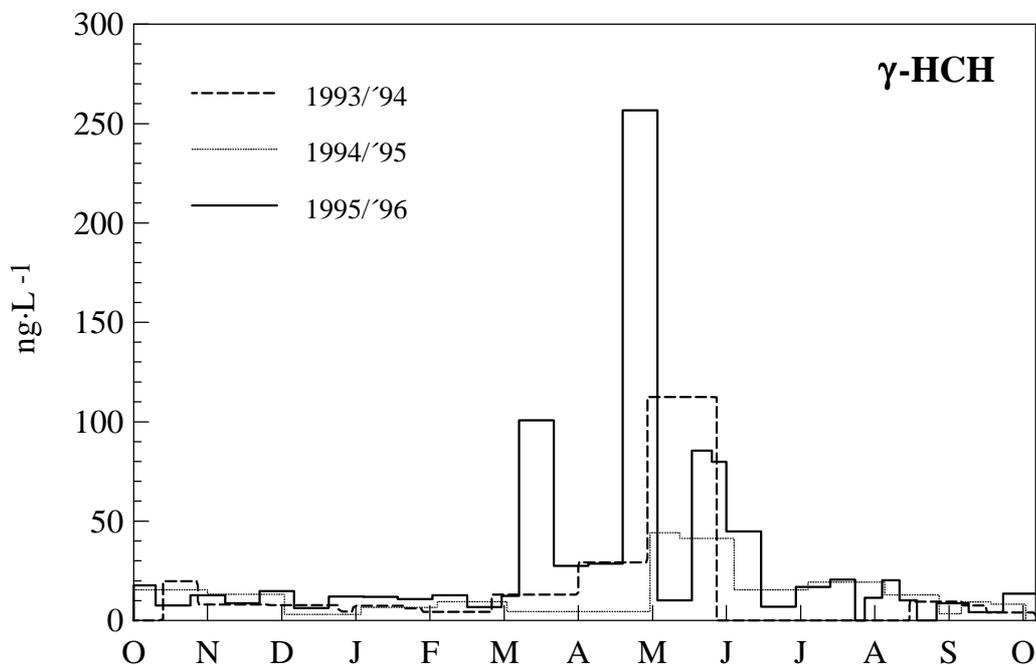
Nach Kapitel 4.3 scheint in Hamburg-Billbrook das β-HCH partikulär gebunden in der Atmosphäre vorzuliegen und durch Niederschlag ausgewaschen zu werden. Allgemein

werden für partikulär gebundene SOC unterschiedliche Verhalten der Depositionsmenge bezüglich der Temperatur gefunden. Bei GEVAO et al., (1998) war die PCB-Bulk-Deposition an einem See in Großbritannien zwischen April und August höher als zwischen September und März. Jedoch fanden KOESTER und HITES (1992), dass die trockene Deposition von PCDD/F mit sinkender Temperatur anstieg und CHAN et al. (1994), dass Wet-Only-Proben im Bereich der großen Seen keine jahreszeitlichen Veränderungen der PCB-Deposition verursachen.

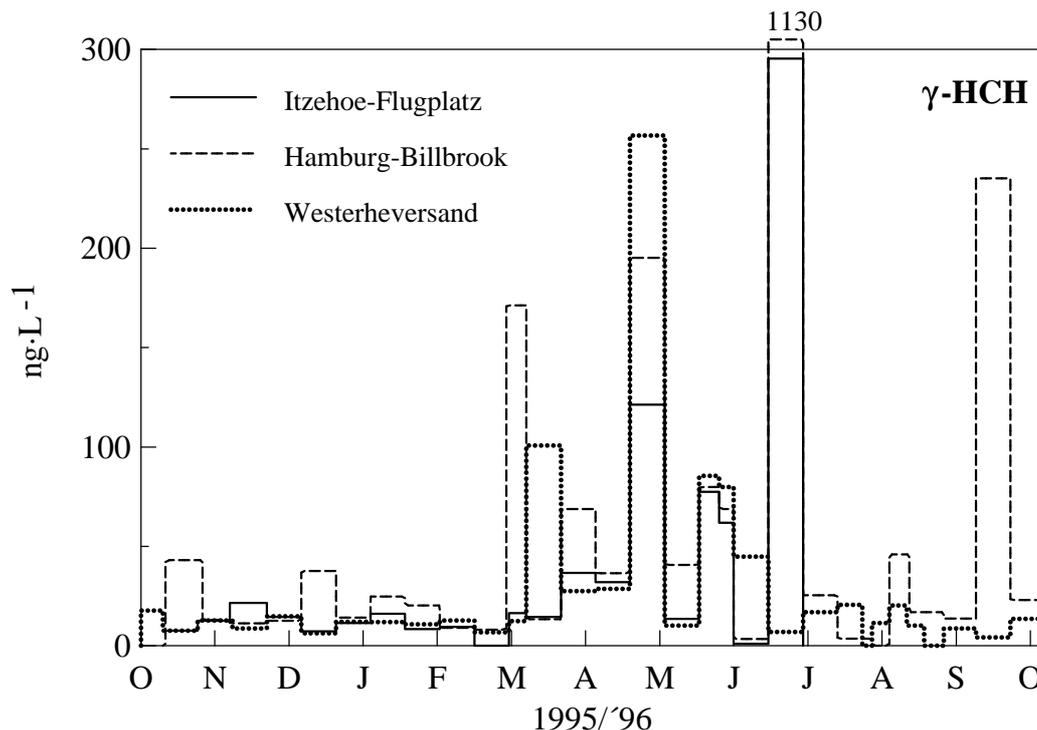
#### 4.5 Verlauf der Depositionsgehalte im Jahresgang

An drei verschiedenen Orten Norddeutschlands wurden über 10 Monate (Hamburg-Billbrook, Itzehoe-Flugplatz) bzw. drei Jahre lang (Westerheversand) Bulk-Depositionsproben gesammelt, um die jahreszeitliche Variabilität der Konzentrationen insbesondere von  $\gamma$ -HCH zu untersuchen.

Der Verlauf der  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen in Bulk-Depositionsproben in Westerheversand für die Jahre 1993/'94 bis 1995/'96 jeweils für den Zeitraum von Oktober bis Ende September des folgenden Jahres wird in der Abbildung 4-11 dargestellt. Der Jahresgang ist durch ein Konzentrationsmaximum im Frühjahr (März - Juni) für alle Jahre gekennzeichnet. Die höchste Konzentration wurde im April '96 mit  $257 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  gefunden.



**Abb. 4-11:**  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen in Bulk-Depositionsproben von Oktober '93 bis Ende September '96 von Westerheversand.



**Abb. 4-12:**  $\gamma$ -HCH-Konzentration in Bulk-Depositionsproben von Oktober '95 bis Ende September '96 aus Hamburg und Westerheversand bzw. bis Juli '96 vom Itzehoe-Flugplatz.

Der Jahresgang der Küstenstation Westerheversand wurde mit dem zeitlichen Verlauf einer ländlichen und einer städtisch geprägten Probenahmestation verglichen.

In der Abbildung 4-12 werden die  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen für das Jahr 1995/96 an der Probenahmestation Hamburg-Billbrook mit den Stationen Itzehoe-Flugplatz und Westerheversand verglichen. Wiederum befinden sich die Maxima - bis auf eine Ausnahme für die Station Hamburg-Billbrook im September '96 - innerhalb der Monate März bis Juni '96. Darüber hinaus sind von April bis Mai '96 für 2 bzw. 3 Stationen ähnliche Tendenzen und Konzentrationen zu beobachten wie für das Maximum am Ende des Monats Mai. Das jeweilige Maximum der Lindan-Konzentration trat in Westerheversand im April, in Itzehoe und Hamburg-Billbrook im Juni '96 auf. In Hamburg-Billbrook wurde bei ca. 1 mm Niederschlag,  $1130 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$   $\gamma$ -HCH gemessen, während in Itzehoe bei ca. 8 mm Niederschlag knapp  $300 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$   $\gamma$ -HCH in der Depositionsprobe gefunden wurden.

Hauptsächlich während der Hauptanwendungszeit von Lindan (April bis Juni) wurde in einigen Proben der EU-Trinkwassergrenzwert für Pestizide von  $100 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  überschritten (Westerheversand 4-mal; Itzehoe 4-mal und Hamburg-Billbrook 5-mal; s. Anhang A).

Das  $\gamma/\alpha$ -HCH-Verhältnis ist in der Hauptanwendungszeit deutlich um den Faktor 2 - 4.5 erhöht (s. Tab. 4-11).

Die Konzentrationen der HCH-Isomere in den Bulk-Depositionsproben während der Hauptanwendung von Lindan werden dem Rest des Jahres gegenübergestellt. Der

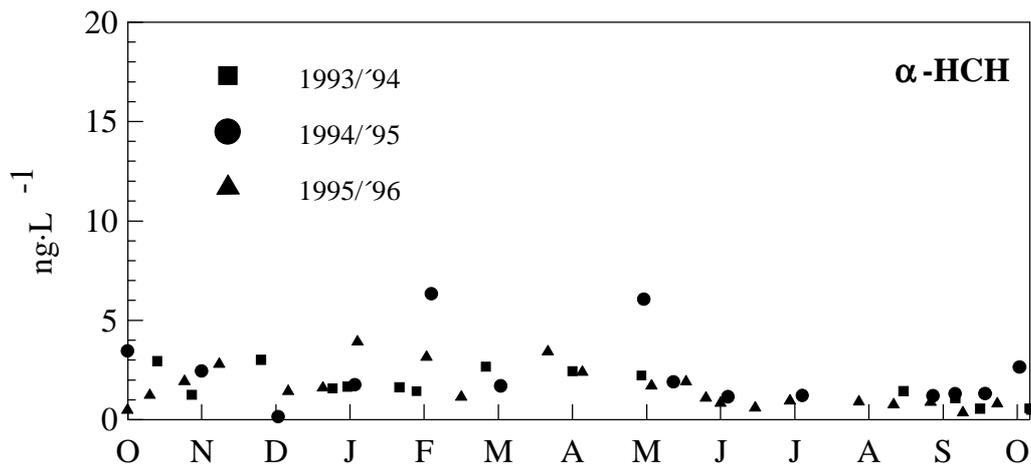
Vergleich der Verhältnisse der Konzentrationen von  $\gamma$ -HCH dieser Zeiträume zeigt ebenso wie die Konzentrationen von  $\gamma$ -HCH einen Unterschied zwischen den Landstationen mit 5.1 bis 5.6 und der Küstenstation mit 4.3. Dies könnte begründet werden mit der Abnahme des Einflusses durch Luftmassen, die von Land neu emittiertes Lindan herantragen (s. Tab. 4-11).

**Tab. 4-11:** Mittlere Konzentrationen von HCH-Isomeren im Niederschlag und mittlere Niederschlagsrate an den drei Dauerprobenahme-Stationen in Norddeutschland im Vergleich der Hauptanwendungszeit von Lindan zum Rest des Jahres.

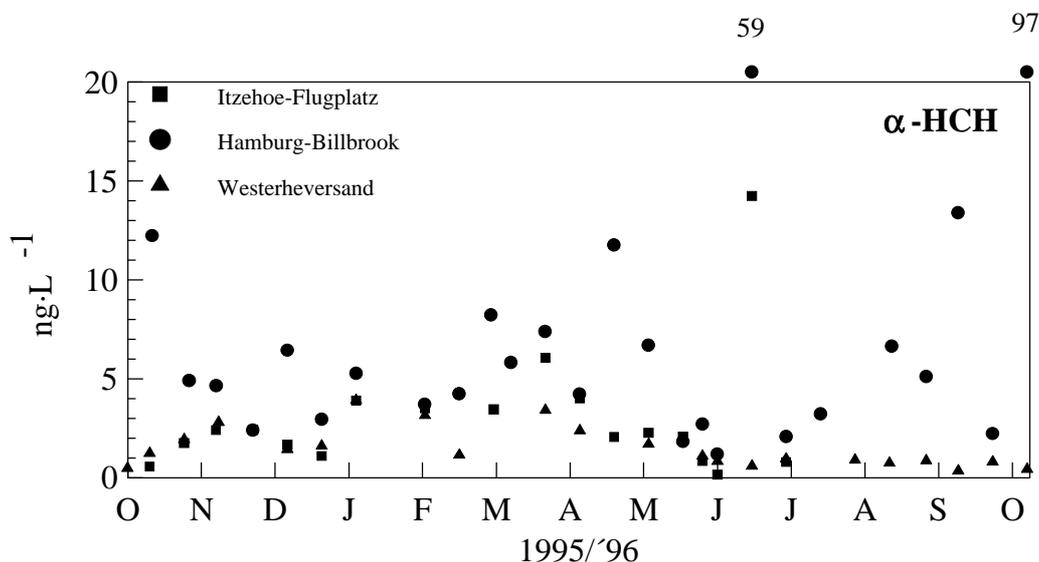
Ort <sup>1</sup>	<sup>2</sup>	$\gamma/\alpha$ -HCH	$\gamma$ -HCH	H/R	$\gamma$ -HCH	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	Nds.
			$\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}/\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$		$\text{in ng}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{in ng}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{in ng}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{in mm}\cdot\text{d}^{-1}$
Westerheversand '94/'95	H	<b>10</b>	<b>2.9</b>		26	2.7	0.0	2.0
	R	5			9	1.8	0.1	2.9
Westerheversand '95/'96	H	<b>61</b>	<b>4.3</b>		73	1.2	0.6	1.2
	R	15			17	1.1	0.5	0.8
Itzehoe-Flugplatz '95/'96	H	<b>23</b>	<b>5.1</b>		77	3.3	0.4	2.2
	R	7			15	2.2	0.4	0.6
Hamburg-Billbrook '95/'96	H	<b>18</b>	<b>5.6</b>		223	12.5	6.1	2.1
	R	4			40	9.4	9.3	0.9

<sup>1</sup> Die Probenahmezeiträume waren jeweils von Oktober bis September in Westerheversand und Hamburg-Billbrook bzw. von Okt. bis Juli in Itzehoe. <sup>2</sup> H = Hauptanwendungszeit von Lindan April - Juni n. BAART et al. (1995) R = Rest des Jahres.

Es sollte geprüft werden, ob der Jahresgang und damit u. a. auch die Lufttemperatur einen Einfluss auf die  $\alpha$ - und  $\beta$ -HCH-Konzentration hat. Diese HCH-Isomere zeigten im April bis Juni keine deutlich erhöhten Konzentrationswerte (s. Tab. 4-11). In Abbildung 4-13 wird der Verlauf der  $\alpha$ -HCH-Konzentrationen in Bulk-Depositionsproben in Westerheversand für die Jahre 1993/'94 bis 1995/'96 jeweils für den Zeitraum von Oktober bis Ende September des folgenden Jahres dargestellt. Der höchste Wert wurde mit über  $6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$   $\alpha$ -HCH im Februar und Mai '95 gefunden. Eine Tendenz zu niedrigeren Werten könnte für den Zeitraum von Juni bis September vermutet werden; hier lagen die Konzentrationen im Mittel bei  $1.1 \pm 0.5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$   $\alpha$ -HCH, während die Konzentrationen im restlichen Jahr bei  $2.1 \pm 1.3 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$   $\alpha$ -HCH lagen. Die beiden Standardabweichungen unterscheiden sich nach dem F-Test hochsignifikant ( $P = 0.99$ ) voneinander. D. h. sie streuten in unterschiedlichem Maße. Somit konnte der t-Test zum Vergleich der Mittelwerte nicht durchgeführt werden.



**Abb. 4-13:**  $\alpha$ -HCH-Konzentrationen in Bulk-Depositionsproben von Oktober '93 bis Oktober '96 aus Westerheversand.



**Abb. 4-14:**  $\alpha$ -HCH-Konzentrationen in Bulk-Depositionsproben von Oktober '95 bis Oktober '96 aus Hamburg und Westerheversand bzw. bis Juli '96 aus Itzehoe.

In Abbildung 4-14 werden die  $\alpha$ -HCH-Konzentrationen für das Jahr 1995/96 an den Probenahmestationen Hamburg-Billbrook mit den Stationen Itzehoe-Flugplatz und Westerheversand verglichen. Die mittlere  $\alpha$ -HCH-Konzentration war am Standort Hamburg-Billbrook mit  $11 \pm 20 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  deutlich größer als in Itzehoe mit  $2.8 \pm 3.1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  bzw. Westerheversand mit  $1.8 \pm 1.0 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ . Die maximalen Konzentrationen wurden in Hamburg im Juni und Oktober mit 59 und 97  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  ermittelt. In Itzehoe-Flugplatz lagen die Maxima im Juni '96 bei 14.2  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  und in Westerheversand im Januar '96 bei 3.9  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Es konnten somit keine bevorzugten Zeiträume des Jahres für maximale Konzentrationen von  $\alpha$ -HCH gefunden werden.

Nach BAART et al. (1995) erfolgten 68 % der jährlichen 1930 t Lindan-Emission in Europa für das Jahr 1990 in den Monaten April bis Juni. In Bulk-Depositionsproben wurden aus Norddeutschland maximale Konzentrationen von  $\gamma$ -HCH innerhalb der Monate März bis Juni gefunden (s. Abb. 4-12). In anderen Orten Europas wurden in den 90er Jahren im Zeitraum von April bis Mai von SIEBERS et al. (1994) an verschiedenen Probenahmeorten in Niedersachsen, CHEVREUIL et al. (1996) an einem ländlichen Probenahmeort in der Nähe von Paris, EILMSTEINER und LORBEER (1996) in Österreich und LODE et al. (1995) in Norwegen ebenfalls maximale  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen gefunden. Daneben wird auch über andere Zeiträume mit maximalen Konzentration berichtet: In Paris wurde das Maximum im August und Mai verzeichnet (CHEVREUIL et al., 1996). Für die Station Silberberg, ein Gebiet mit landwirtschaftlicher Nutzung im Südosten Österreichs nahe der Grenze zu Slowenien, wurden im April, August und im September verschiedener Jahre maximale  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen gefunden. Am hochalpinen Standort Sonnblick lag das Maximum mit einer Konzentration von  $14 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  im Dezember (EILMSTEINER und LORBEER, 1996).

Das Verhältnis der Konzentrationen in Bulk-Depositionsproben innerhalb der Hauptanwendungszeit von Lindan (von April bis Juni) zu der restlichen Zeit im Jahr ist mit einem Faktor von ca. 3 - 6 deutlich größer als 1. Die Berechnung dieses Verhältnisses für Proben aus Dänemark nach CLEEMANN et al. (1995) ergibt einen höheren Faktor von 10.

Die anderen HCH-Isomere ( $\alpha$ - und  $\beta$ -) zeigten keine eindeutige Abhängigkeit von der Jahreszeit.

#### 4.6 Räumliche Verteilung deponierter Mengen und Konzentrationen in Norddeutschland

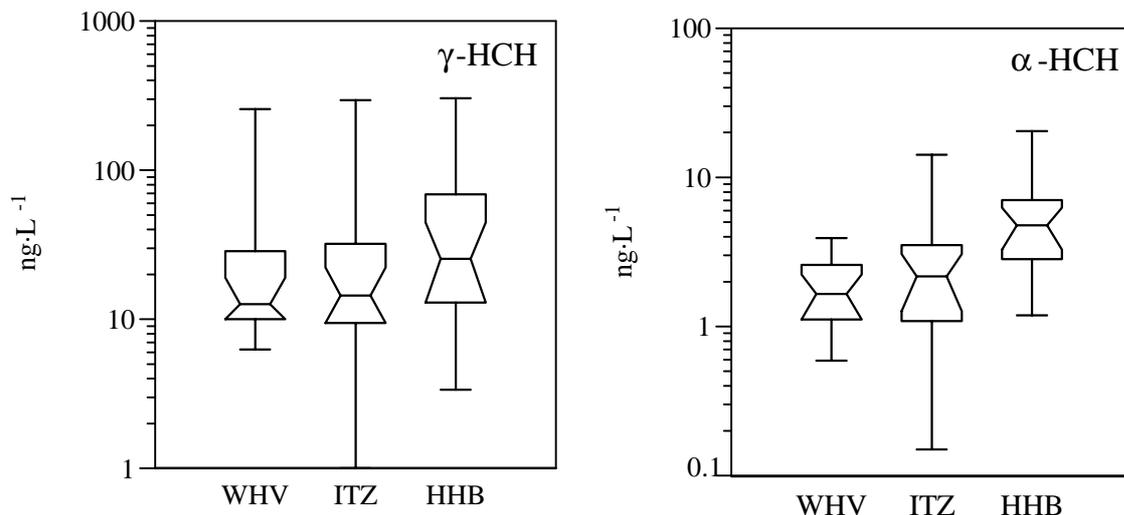
Im folgenden werden die Depositionsraten und Konzentrationen von POP in Depositionsproben zwischen einem städtischen (Hamburg-Billbrook), ländlichen (Itzehoe-Flugplatz) und küstennahem (Westerheversand) Standort verglichen. Über ca. ein Jahr lang wurden dazu 1995/1996 Bulk-Depositionsproben gesammelt.

Für alle POP, bis auf HCB, wurde ein deutlich abfallender Gradient der Konzentrationen in Bulk-Depositionsproben von den Landstationen zu den Küstenstationen festgestellt.

Die Mediane der  $\alpha$ -HCH- und  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen in Bulk-Depositionsproben fielen von Hamburg-Billbrook nach Westerheversand über Itzehoe-Flugplatz ab (s. Abb. 4-15).

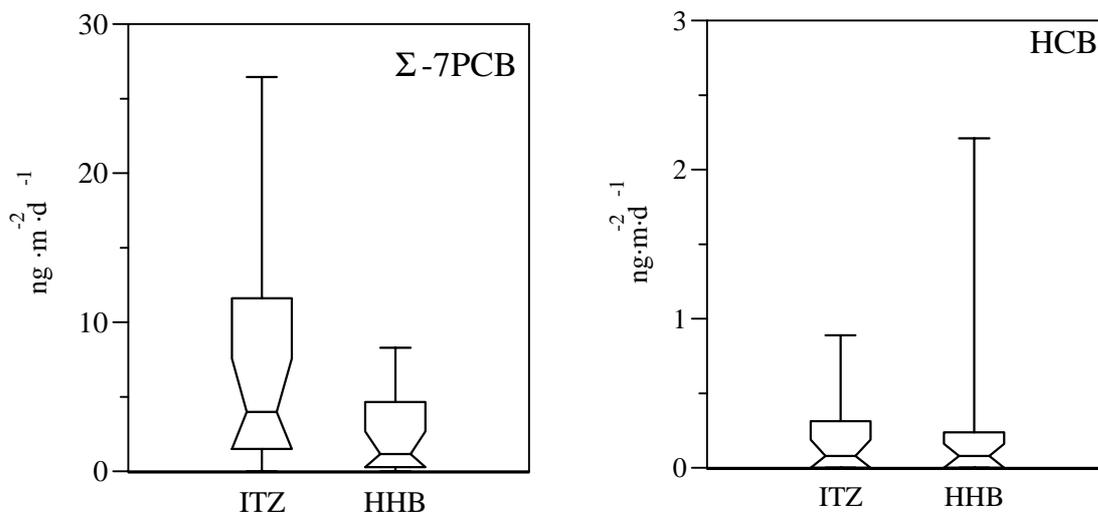
In der Tabelle 4-13 werden die Konzentrationen von chlororganischen Stoffen in Niederschlagsproben dargestellt. Für  $\alpha$ -HCH und  $\beta$ -HCH wurden in Helgoland und Westerheversand sich ähnelnde niedrige mittlere Konzentrationen gemessen von über  $1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  bzw.  $0.2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ . Der  $\alpha$ -HCH-Mittelwert in Itzehoe-Flugplatz war etwa doppelt so hoch (Tab. 4-13). Die  $\gamma$ -HCH-Mittelwerte waren in Kap Arkona am geringsten und in Hamburg-

Billbrook am größten. Der etwas höher liegende Wert für  $\gamma$ -HCH in Helgoland im Verhältnis zu den anderen seewassernahen Standorten liegt in dem nicht jahresrepräsentativen Probenahmezeitraum, der sich an der Hauptanwendungszeit von Lindan orientierte, begründet (s. Kap. 4.8.1).



**Abb. 4-15:** HCH-Konzentrationen in Bulk-Depositionsproben aus dem Zeitraum 10.10.95 bis 9.7.96 in Westerheversand, Itzehoe-Flugplatz und Hamburg-Billbrook in Form von sog. Notch-Boxen\* ( $\gamma$ -HCH: n=21;  $\alpha$ -HCH: n=16-20)

\* Die Einschnürung zeigt den Median und seinen 95 % Vertrauensbereich an. Die oberen und unteren Kastenbegrenzungen markieren das 25 %- bzw. 75 %-Perzentil.



**Abb. 4-16:** Deposition von  $\Sigma$ -7PCB und HCB in Bulk-Depositionsproben vom 10.10.95 bis 9.7.96 in Itzehoe und Hamburg.

Die Werte für die  $\Sigma$ PCB-Konzentrationen im Niederschlag sind in den eigenen Proben in der gleichen Größenordnung wie in der Literatur berichtet (s. Tab. 4-13). Die HCB-Konzentrationen liegen dagegen niedriger, mit Ausnahme der erhöhten mittleren Konzentration aus Helgoland, die vermutlich auf eine kontaminierte Probe zurückzuführen ist.

Die in dieser Arbeit erhaltenen  $\alpha$ -,  $\gamma$ -HCH und  $\Sigma$ -7PCB-Depositionsraten liegen im Bereich der Literaturdaten, die aus Anrainerländern der Nordsee- und südlichen Ostsee stammen (1989-1996, Tab. 4-12a u. b). In Hamburg wurden um 1 bis 2 Größenordnungen höhere Depositionsmengen  $\beta$ -HCH gefunden, worauf in Kapitel 4.6.4 näher eingegangen wird.

**Tab. 4-12a:** Mittelwerte der Depositionsmenge ( $m_{\text{dep}}$ ) der  $\Sigma$ -7PCB-Einzelkongenere aus dem Bereich einiger Anrainerstaaten der Nordsee und der südlichen Ostsee.

PCB-Kongenere <sup>2</sup>	28	52	101	118	153	138	180
$m_{\text{dep}}$ <sup>1</sup> in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$							
<i>seewasserfern</i>							
Hmbg.-Billbrook '95/'96 <sup>X</sup>	0.04	0.58	0.07	0.07	0.25	0.26	0.13
Itzehoe-Flugpl. '95/'96 <sup>X,3</sup>	0.04	0.98	0.19	0.08	0.35	0.41	0.24
Berlin '95/'96 <sup>a,3</sup>	0.59-1.7	0.24-0.67	0.3-0.83	-	0.67-1.9	0.5-1.6	0.38-2.4
<i>seewassernah</i>							
Helgoland Sommer '96 <sup>X,3</sup>	0.01	0.08	0.03	0.00	0.02	0.02	0.01
Westerheversand '94/'95 <sup>X</sup>	n.n.	0.16	0.03	0.01	0.04	0.06	0.05
Westerheversand '95/'96 <sup>X</sup>	0.01	0.08	0.03	0.01	0.05	0.09	0.05
Südschweden '89-'94 <sup>b</sup>	0.06-0.19	0.08-0.20	0.09-0.18	0.05-0.11	0.15-0.27	0.17-0.29	0.10-0.19
Zingst '95/'96 <sup>a,3</sup>	0.3-1.2	0.13-0.5	0.1-0.3	-	0.09-0.4	0.06-0.34	0.04-0.19

<sup>X</sup> Diese Arbeit. <sup>a</sup> McLachlan et al. (1998), Monate 10/95 bis 3/96. <sup>b</sup> BRORSTRØM-LUNDÉN (1995) Mittelwerte. <sup>1</sup> Mittelwert bzw. in Klammern das Maximum bzw. die Bereiche Minimum - Maximum; <sup>2</sup> PCB-Kongenere-Bezeichnung nach IUPAC. <sup>3</sup> Extrapolierte Werte.

Im Vergleich zu den Landstationen Hamburg-Billbrook und Itzehoe-Flugplatz wurde an den Küsten-Probenahmeort in Westerheversand und Helgoland 5 - 10-mal geringere  $\Sigma$ -7PCB-Depositionsraten ermittelt. Die hohen Werte vom Itzehoe-Flugplatz könnten von in der Nähe befindlichen elektrischen Anlagen herrühren, die lokal eine höhere Konzentration verursacht haben. Es kam dort vermutlich zu vermehrter Aerosolbildung durch startende und landende Hubschrauber (s. Tab. 4-12b und Abb. 4-15). Da die Gesamtmenge von partikulärem PCB proportional zum Gesamtstaub ist (s. Kap. 2.2.2) und in der Stadt und auf dem Flugplatz eine höhere Staubbelastung vorhanden war, kann an diesen Orten von einer verstärkten trockenen und nassen Deposition von partikulär gebundenem PCB ausgegangen werden.

**Tab. 4-12b:** Mittelwerte der Depositionsmenge ( $m_{\text{dep}}$ ) von  $\Sigma$ PCB, HCH-Isomeren und HCB im Bereich einiger Anrainerstaaten der Nordsee und der südlichen Ostsee.

$m_{\text{dep}}^1$ in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$	$\Sigma$ PCB	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	HCB
<i>seewasserfern</i>					
<b>Hmbg.-Billbrook '95/'96<sup>X</sup></b>	<b>5.5<sup>4</sup></b>	<b>2.49</b>	<b>1.47</b>	<b>20.2</b>	<b>0.10</b>
<b>Itzehoe-Flugpl. '95/'96<sup>X,2</sup></b>	<b>9.1<sup>4</sup></b>	<b>0.75</b>	<b>0.05</b>	<b>15.0</b>	<b>0.06</b>
Frankreich '92,'93 <sup>a</sup> ländlich	255, 91	2.5, 2.2	-	134, 47	2.2, 1.2
Frankreich '92,'93 <sup>a</sup> städtisch	107, 125	2.1, 1.1	-	5.5, 4.7	4.4, 0.95
Berlin '95/'96 <sup>e,2</sup>	20 <sup>4</sup>	-	-	-	0.10-0.42
Großbritannien, '96,'97 <sup>b</sup> See	≈10	-	-	-	-
Österreich '91 <sup>n</sup>	-	-	-	50 - 1130	-
Deutschland '90,'91 <sup>c</sup>	-	-	-	208, 20 - 833	-
Deutschland '90-'92 <sup>d</sup>	-	-	-	43 - 70	-
<i>seewassernah</i>					
<b>Helgoland im Sommer '96<sup>X,2</sup></b>	<b>0.6<sup>4</sup></b>	<b>0.49</b>	<b>0.03</b>	<b>12.2</b>	<b>0.07</b>
<b>Westerheversand '94/'95<sup>X</sup></b>	<b>1.4<sup>4</sup></b>	<b>1.48</b>	<b>0.02</b>	<b>9.2</b>	<b>0.03</b>
<b>Westerheversand '95/'96<sup>X</sup></b>	<b>1.3<sup>4</sup></b>	<b>0.40</b>	<b>0.02</b>	<b>7.7</b>	<b>0.003</b>
Norwegen Lista '92,'93 <sup>k,2</sup>	-	-	-	22.4, 13.7	-
Norwegen Ås '92,'93 <sup>k,2</sup>	-	-	-	36.9, 12.4	-
Südschweden '89-'94 <sup>i</sup>	3.1 - 4.8 <sup>4</sup>	0.4 - 0.77	0.1-0.15	1.2 - 4.4	-
Südschweden '94-'96 <sup>j</sup>	2 - 3.2 <sup>4</sup>	<sup>3</sup>	-	1 - 4 <sup>3</sup>	-
Dänemark '90-'92 <sup>h</sup>	-	1.5 ± 0.8	-	11.6 ± 3.8	-
zentrale Nordsee '91,'92 <sup>g</sup>	2.7 <sup>4</sup>	0.7	-	3.0	0.03-0.09
nördliche Nordsee '92 <sup>g</sup>	1.6 <sup>4</sup>	0.3	-	0.8	(0.03)
Nordsee, Deutsche B. '90 <sup>m</sup>	1.5 - 2.5	-	-	25 - 100	-
Zingst '95,'96 <sup>e,2</sup>	6.8	-	-	-	0.03-0.20
Sylt '93,'94 <sup>f</sup>	-	0.6, 1.99	-	5.02, 6.34	0.14, 0.14
Zingst '93,'94 <sup>f</sup>	-	0.64, 1.36	-	4.32, 5.16	0.23, 0.08

<sup>X</sup> **Diese Arbeit.** <sup>a</sup> CHEVREUIL et al. (1996). <sup>b</sup> GEVAO et al. (1998) an einem See in Cumbria. <sup>c</sup> SCHARF et al. (1992) Schauinsland. <sup>d</sup> SIEBERS et al. (1994) Niedersachsen. <sup>e</sup> McLachlan et al. (1998) Monate 10/95 bis 3/96. <sup>f</sup> KREUTZMANN et al. (1995), PCB-Werte wurden hier nicht aufgeführt, da Probenahme mit PP-Trichter erfolgte. <sup>g</sup> SELKE (1994). <sup>h</sup> CLEEMANN et al. (1995). <sup>i</sup> BRORSTRØM-LUNDÉN (1995) Mittelwerte. <sup>j</sup> HELCOM (1997). <sup>k</sup> LODE et al. (1995). <sup>m</sup> BAART et al. (1995) aus Modellrechnungen, Raster: 0.5° Länge, 0.25° Breite. <sup>n</sup> EILMSTEINER und LORBEER (1996). <sup>1</sup> Mittelwert bzw. in Klammern das Maximum bzw. die Bereiche Minimum - Maximum; <sup>2</sup> Extrapolierte Werte. <sup>3</sup> Summe  $\gamma, \alpha$ -HCH. <sup>4</sup> Alle Angaben mit  $\Sigma$ -7PCB oder  $\Sigma$ -6PCB wurden nach BAART et al. (1995) zur Berechnung der  $\Sigma$ -PCB mit 4 multipliziert.



Dies deckt sich mit den Ergebnissen eines Vergleichs von Messorten aus der Literatur: Die  $\Sigma$ PCB-Depositionsmengen in den seewasserfernen Stationen in Frankreich und England waren größer als in den deutschen Großstädten und deutlich höher als an den seebeeinflussten Standorten (s. Tab. 4-12b). McLACHLAN et al. (1998) haben beim Vergleich der monatlichen Depositionsmengen der  $\Sigma$ -6PCB in Berlin 2.5-mal höhere Werte gefunden als in Zingst (4/1995 bis 4/1996). Im städtischen Bereich von Chicago wurden für PCB um 2 bis 3 Größenordnungen höhere Werte für die trockene Deposition (HOLSEN et al., 1991) bzw. Konzentrationen im Niederschlag (OFFENBERG und BAKER, 1997) im Vergleich zum regionalen Hintergrund festgestellt. Im Widerspruch hierzu stehen die Ergebnisse von LARSSON und OKLA (1989), dass die PCB-Deposition bei Küstenstationen Schwedens größer waren als bei Inlandstationen.

#### 4.7 Luftkonzentrationen in Norddeutschland

In Westerheversand 1996 und in Hamburg-Billbrook 1998 wurden in den Anfangsmonaten des Jahres, in Kap Arkona im Sommer 1997 Luftprobenahmen durchgeführt. In Kapitel 4.8 werden diese in Verbindung mit meteorologischen Größen verknüpft, um damit die Herkunft der POP in der bodennahen Luft und Bulk-Deposition zu ermitteln.

Die HCB-Konzentrationen waren in Hamburg-Billbrook tendenziell höher als in Westerheversand und Kap Arkona. Die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen waren teilweise deutlich größer als an den beiden Küstenstationen. Dies wird auf eine lokale Quelle in der Nähe des Probenahmeortes zurückgeführt. In den 80er Jahren waren die HCB- und HCH-Isomeren-Konzentrationen in Hamburg und insbesondere in der Nähe des Probenahmeortes teilweise aufgrund einer HCH-Produktionsanlage noch deutlich höher als heutzutage (BRUCKMANN et al. 1988b, s. Tab. 4-14a, Kap. 4.8.4).

Das Verhältnis der Luftkonzentrationen von  $\gamma/\alpha$ -HCH war zumeist an allen Probenahmestationen größer als 1 und schwankte an den beiden Küstenstationen stärker als in Hamburg-Billbrook.

Die PCB-Konzentrationen im Winterhalbjahr waren in Hamburg-Billbrook ca. doppelt so hoch wie zur gleichen Jahreszeit in Westerheversand. Am gleichfalls seewassernahen Standort Kap Arkona wurden allerdings doppelt so hohe Konzentrationen gemessen wie in Hamburg-Billbrook. Dies könnte mit den hohen Temperaturen bei der Probenahme im Sommer, die zu einer höheren Verdunstung von PCB aufgrund von Gleichgewichtseinstellungen führen (s. Kap. 4.9), oder evtl. mit einer Schwankung des relativ hohen Verfahrensblindwertes bei der Probenahme in Kap Arkona (Kap. 3.3.2), in Zusammenhang stehen.

In der Stadt wurde eine 5 - 10-mal so hohe PCB-Luftkonzentration im Verhältnis zu ländlichen Stationen gefunden. Auch in der Literatur wird aus verschiedenen Teilen der

Welt von Faktoren von 2 - 10 berichtet: McLACHLAN et al. (1998) und KAUP et al. (1996) in Deutschland; McCONNELL et al. (1996) am Baikalsee, Russland.

Die in dieser Arbeit ermittelten Luftkonzentrationen werden in Tabellen 4-14a u. b Werten aus der Literatur gegenübergestellt. Die HCB-Konzentrationen ähneln den global gemessenen Luftkonzentrationen und die HCH-Konzentrationen der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Isomeren an den beiden Küstenstationen sind vergleichbar mit den Literaturdaten für seewasserferne europäische Standorte. Die  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen waren niedrig im Vergleich zu den Konzentrationen aus Frankreich, was mit dem dortigen höheren Verbrauch von Lindan in Zusammenhang stehen kann (s. Kap. 2.1.4). Die PCB-Konzentrationen in Westerheversand waren ähnlich hoch wie die Literaturwerte für seewasserferne Standorte.

**Tab. 4-14a:** Konzentrationen von HCH-Isomeren und HCB in Luft.

$C_L^1$ in $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	$\gamma/\alpha$ -HCH	HCB
<i>seewasserfern Europa</i>					
<b>Hamburg-Billbrook '98<sup>x</sup>,</b>	<b>179 ± 257</b>	<b>55 ± 43</b>	<b>228 ± 271</b>	<b>1.1 - 2.4</b>	<b>82</b>
<b>Winter/Frühjahr</b>					
Hamburg '86 <sup>e</sup>	190 - 18900	<100-1070	730 - 15300	-	300-2500
Frankreich '92, '93 <sup>d</sup>	9 - 160	-	300 - 6300	5.5 - 40	9 - 140
<i>seewassernah Europa</i>					
<b>Kap Arkona '97<sup>x</sup>, Sommer</b>	<b>82 ± 18</b>	<b>1.3 ± 0.9</b>	<b>154 ± 92</b>	<b>0.7 - 6.3</b>	<b>53</b>
<b>Westerheversand '96<sup>x</sup>,</b>	<b>23 ± 10</b>	<b>6 ± 5</b>	<b>52 ± 26</b>	<b>0.5 - 6.7</b>	<b>41</b>
<b>Winter/Frühjahr</b>					
Kieler Bucht '86, '87 <sup>L</sup>	70	-	60	-	125
Nordsee '86 <sup>L</sup>	236	-	291	-	317
Südschweden '89-'94 <sup>f</sup>	61, 27-121	6, 2.1-13	120, 17-323	-	-
<i>global</i>					
Ost-Atlantik '93 <sup>k</sup>	-	-	-	0.01 - 0.1	-
Kanada '88, '89 <sup>a</sup>	145	1.8	60	-	> 54
Kanada '93 <sup>b</sup>	51 - 200	-	8 - 133	0.5	-
kanadische Arktis '92 <sup>j</sup>	114 ± 16	-	9.8 ± 1.3	0.07 - 0.01	-
östliche Arktis '96 <sup>h</sup>	37	-	17	0.2 - 1.1	-
Arktis '93 <sup>i</sup>	91	-	23	-	-
Russland '91 <sup>c</sup>	489 ± 275	-	105 ± 65	0.1 - 0.3	194
Asien und Ozeanien	7.5 -	3.3 -	5.5 -	-	-
'89, '90 <sup>g</sup>	8 200 000	300 000	4 000 000		

<sup>x</sup> Diese Arbeit. <sup>a</sup> HOFF et al. (1992a) zweitägig über ein Jahr, ländlich, Lake Ontario. <sup>b</sup> RIDAL et al. (1996), Lake Ontario. <sup>c</sup> McCONNELL et al. (1996), Baikalsee. <sup>d</sup> CHEVREUIL et al. (1996) ländlich. <sup>e</sup> BRUCKMANN et al. (1988a), Mittelwerte von 12 Stationen, Stichproben über ein Jahr. <sup>f</sup> BRORSTRØM-LUNDÉN (1995). <sup>g</sup> IWATA et al. (1994). <sup>h</sup> HARNER et al. (1999). <sup>i</sup> JANTUNEN und BIDLEMAN, (1995) Bering/Chuckschen-See. <sup>j</sup> FALCONER et al. (1995b). <sup>k</sup> FÜHRER et al. (1997). <sup>L</sup> GRASSL et al. (1989). <sup>1</sup> Mittelwert bzw. in Klammern das Maximum bzw. die Bereiche Minimum - Maximum.

**Tab. 4-14b:** Mittelwerte der Konzentrationen von PCB-Kongeneren in Luft.

<b>PCB-Kongeneren<sup>2</sup></b>	<b>Σ-PCB</b>	<b>28</b>	<b>52</b>	<b>101</b>	<b>118</b>	<b>153</b>	<b>138</b>	<b>180</b>
$C_L^1$ in $pg \cdot m^{-3}$								
<i>seewasserfern Europa</i>								
<b>Hmbg.-Billbrook '98<sup>x</sup>,</b>	<b>184<sup>3</sup></b>	<b>50</b>	<b>34</b>	<b>22</b>	<b>12</b>	<b>27</b>	<b>32</b>	<b>7</b>
<b>Winter/Frühjahr</b>								
Frankreich '92, '93 <sup>c</sup>	300-4900	-	-	-	-	-	-	-
Großbritannien '95 <sup>d</sup>	471,	55	20	15	2.7	12	7.1	2.5
	155-1155							
Großbritannien. '96, '97 <sup>e</sup>	318	51	15	19	21	23	14	3.8
Kiel, vor '89 <sup>g</sup>	75 - 827	-	-	-	-	-	-	-
Berlin '95/'96 <sup>i</sup>	50 - 125 <sup>3</sup>	-	-	-	-	-	-	-
Hamburg '86 <sup>f</sup>	-	400	1100	300	-	100	200	<100
		(1900)	(2300)	(1200)		(900)	(800)	(400)
<i>seewassernah Europa</i>								
<b>Westerheversand '96<sup>x</sup></b>	<b>108<sup>3</sup></b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>17</b>	<b>9</b>	<b>25</b>	<b>20</b>	<b>3</b>
<b>Winter/Frühjahr</b>								
<b>Kap Arkona '97<sup>x</sup>,</b>	<b>392<sup>3</sup></b>	<b>n.n.</b>	<b>33</b>	<b>121</b>	<b>27</b>	<b>107</b>	<b>86</b>	<b>18</b>
<b>Sommer</b>								
NW England '94 <sup>m</sup>	164,	25	18	7	-	1.7	1.5	11
	54 - 375							
Südschweden.	30, 6 - 119 <sup>3</sup>	5.8 (15)	5.7 (21)	5.5 (23)	2 (7)	5 (23)	4.6(22)	1.7
'89-'94 <sup>j</sup>								(7.4)
Ostsee '90 - '93 <sup>n</sup>	57	-	-	-	1.4	1.6	1.9	0.4
	8.6 - 2464				0.2-158	0.2-84	0.2-20	0.1-6.6
Zingst '95/'96 <sup>i</sup>	8 - 23 <sup>3</sup>	-	-	-	-	-	-	-
<i>global</i>								
Russland, '91 <sup>L</sup>	113 - 226	-	-	-	-	-	-	-
	1213 -1387							
Kanada '88, '89 <sup>a</sup>	-	16	16	6.4	-	3.2	2.8	1.1
		(83)	(180)	(119)		(73)	(74)	(39)
USA, vor '93 <sup>b</sup>	268 - 1206	20 - 200	18 - 69	9 - 20	2.3 - 7	7.4 - 15	2.1- 7.7	1.1-4.3
Asien u. Ozeanien	74 -	-	-	-	-	-	-	-
'89 - '90 <sup>k</sup>	17 000							
$C_L^1$ in $pg \cdot m^{-3}$	<b>Σ-PCB</b>	<b>77</b>	<b>126</b>	<b>169</b>				
Deutschland vor '91 <sup>h</sup>	860 - 1400	0.6 - 2.2	0.06 -0.23	0.01-0.03				

<sup>x</sup> Diese Arbeit. <sup>a</sup> HOFF et al.(1992a) zweitägig, 1 Jahr. <sup>b</sup> HORNBUCKLE et al. (1993) Mittelwert 6 Stationen. <sup>c</sup> CHEVREUIL et al. (1996) ländlich. <sup>d</sup> LEE et al. (1998). <sup>e</sup> GEVAO et al. (1998), gasförmiger Anteil, an einem See in Cumbria. <sup>f</sup> BRUCKMANN et al. (1988a). <sup>g</sup> DUINKER et al. (1989a) gasförmiger Anteil. <sup>h</sup> ANONYMUS (1991) in Nordrhein Westfalen. <sup>i</sup> McLACHLAN et al. (1998), Monate 10/95 bis 3/96. <sup>j</sup> BRORSTRØM-LUNDÉN (1995). <sup>k</sup> IWATA et al. (1994). <sup>L</sup> McCONNELL et al. (1996), Baikalsee, Irkutsk. <sup>m</sup> LEE und JONES (1999). <sup>n</sup> AGRELL et al. (1999), Median von 16 Stationen um die Ostsee herum. <sup>1</sup> Mittelwert bzw. in Klammern das Maximum bzw. die Bereiche Minimum - Maximum. <sup>2</sup> PCB-Kongeneren-Bez. n. IUPAC. <sup>3</sup> Σ-7PCB oder Σ-6PCB.

Nach Tab. 4-14a ist das Verhältnis von  $\gamma/\alpha$ -HCH in Europa wie auch in den gemessenen Proben außer Russland  $> 1$  in anderen Teilen der Welt  $< 1$ . Das Verhältnis  $>1$  wird auf den Einsatz von reinem  $\gamma$ -HCH in den europäischen Ländern zurückgeführt, während in anderen Ländern noch das technische HCH-Gemisch mit dem Hauptanteil  $\alpha$ -HCH zur Verwendung kommt. In der Arktis ist das Seewasser sekundäre Quelle für das luftgetragene  $\alpha$ -HCH.

**Tab. 4-15:** Maximale und mittlere HCH- sowie HCB-Luftkonzentrationen ( $C_L$ ) im Vergleich zu berechneten Werten für die Sättigungskonzentration über der unterkühlten Flüssigkeit ( $C_{Ls}$ )<sup>1</sup>.

$C_L$ in $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	HCB			
$C_{Ls}$	$8.7 \times 10^6$	$3.9 \times 10^6$	$3.0 \times 10^6$	$152 \times 10^6$			
Mw. $C_L$	10	5	100	10			
Max. $C_L$	$8.2 \times 10^6$	$0.3 \times 10^6$	$4 \times 10^6$	22000			
Verhältnis $C_{Ls}/C_L$ Max.	1.1	13	0.7	691			
	<b>28</b>	<b>52</b>	<b>101</b>	<b>118</b>	<b>153</b>	<b>138</b>	<b>180</b>
$C_{Ls}$	$2.1 \times 10^6$	$1.1 \times 10^6$	$0.26 \times 10^6$	$84 \times 10^3$	$40 \times 10^3$	$53 \times 10^3$	$11 \times 10^3$
Mw. $C_L$	20	15	10	5	10	10	5
Max. $C_L$ <sup>2</sup>	200	180	121	158	107	120	39
Verhältnis $C_{Ls}/C_L$ Max	$10.5 \times 10^3$	$6 \times 10^3$	$2 \times 10^3$	537	371	441	276

<sup>1</sup> Aus Tabelle 4-14a und b abgeschätzte Mittlere bzw. maximale gemessene Werte.  $C_{Lsb}$  bei 20 °C, berechnet nach Werten aus Tab. 2-1, Kap. 2.2 mittels idealem Gasgesetz. <sup>2</sup> Die Werte von BRUCKMANN et al. (1988a) wurden nicht berücksichtigt.

Die Konzentrationen der untersuchten POP in der Umgebungsluft sind in der Regel um Größenordnungen von der Sättigungskonzentration entfernt. In Tabelle 4-15 wird die Spannweite der weltweit gemessenen Luftkonzentrationen dargestellt und das Verhältnis von der Sättigungskonzentration der Verbindung in Luft und der maximalen Konzentrationen gebildet. Die maximalen Werte von  $\alpha$ -HCH und  $\gamma$ -HCH entsprechen ungefähr dieser Sättigungskonzentration. Dagegen sind die Luftkonzentrationen für PCB-Kongenerere und HCB 200- bis 10000-mal kleiner. Die Luftkonzentration der untersuchten POP in Norddeutschland wird damit nicht von der Sättigungskonzentration bestimmt, wie dies zum Teil in Asien der Fall ist.

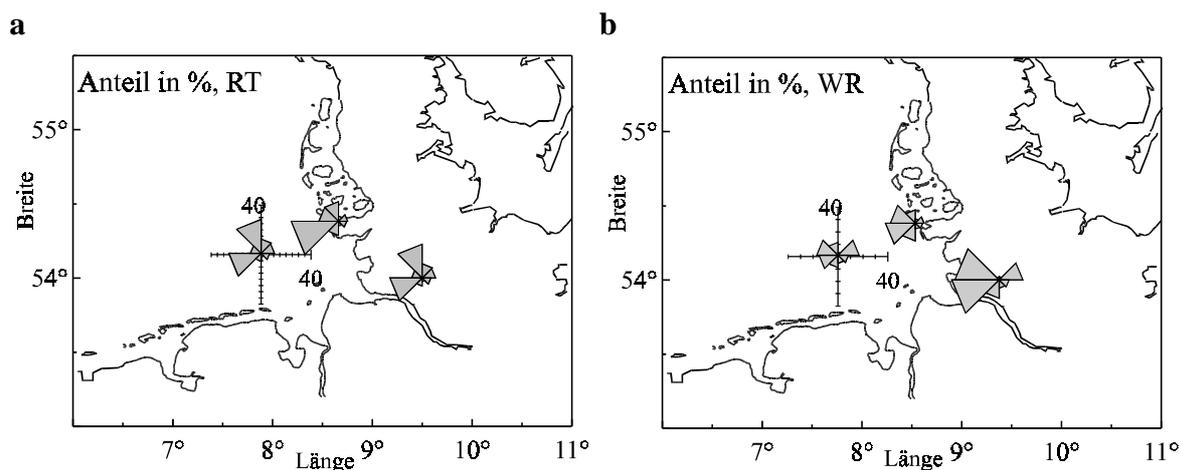
## 4.8 Herkunft von luftgetragenen Spurenstoffen im Aerosol und Deposition in Norddeutschland

Mit Hilfe von Luft- und Bulk-Depositions-Konzentrationen von POP sollen die Quellbereiche für diese Stoffe an den Küsten der Nord- und Ostsee bzw. in Hamburg-Billbrook beschrieben werden.

### 4.8.1 Deposition zur Hauptanwendungszeit von Lindan

Innerhalb der Hauptanwendungszeit von Insektiziden - wie Lindan - wurden im Frühjahr/Sommer 1996 (März bis Juli) an den Messorten Helgoland, Westerheversand und Itzehoe-Flugplatz Bulk-Depositionsproben genommen und deren Gehalte an HCH-Isomeren auf deren Abhängigkeit von Windrichtung bzw. Herkunft überprüft (s. Kap. 3.5).

Die Auswertung für die drei norddeutschen Messorte ergab unterschiedliche Anteile der verschiedenen Windsektoren, wobei tendenziell der Anteil aus den westliche Sektoren überwog (s. Abb. 4-17a u. b).

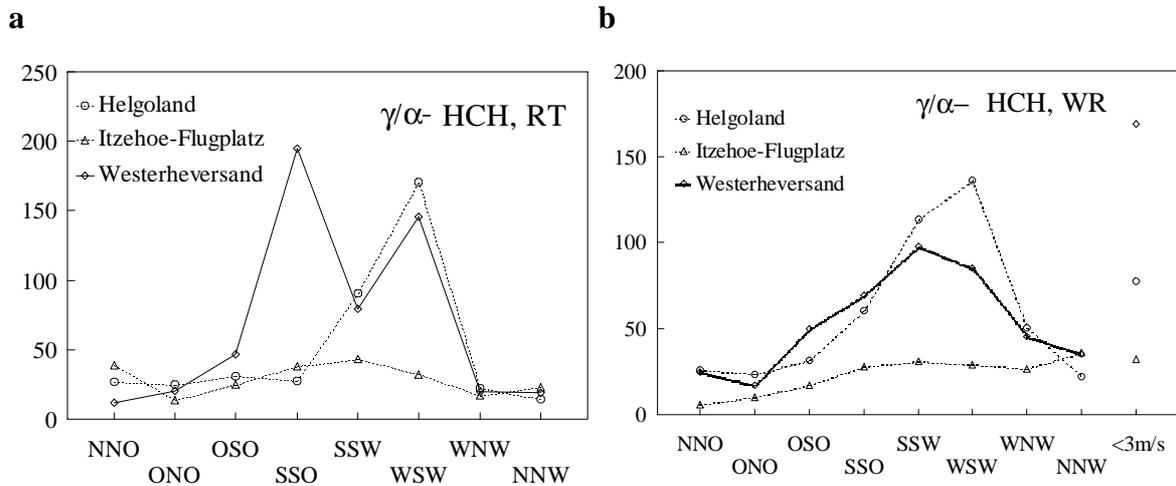


**Abb. 4-17:** Anteil der Sektoren nach Herkunft (a) der Rückwärtstrajektorien (RT) bzw. (b) der Windrichtung (WR) für die Stationen Helgoland, Westerheversand, Itzehoe-Flugplatz im Frühjahr/Sommer '96.

In den meisten Ländern Europas ist nur noch Lindan und nicht mehr das technische HCH-Gemisch zur Anwendung zugelassen, deshalb werden Quellen mit neu ausgebrachtem Insektizid eher einen hohen  $\gamma$ -HCH-Anteil am Gesamt-HCH besitzen. Der Quotient der Konzentrationen aus  $\gamma$ - und  $\alpha$ -HCH sollte größer sein als in Fällen, wo alte Quellen einen Einfluss haben.

Die höchsten  $\gamma/\alpha$ -Quotienten wurden für Windrichtungen aus SSW und WSW an den Messorten Helgoland und Westerheversand (s. Abb. 4-18b) gefunden. Auch die Rückwärtstrajektorien von Helgoland und Westerheversand deuten auf eine Herkunft von  $\gamma$ -HCH aus WSW bzw. zusätzlich SSO für Westerheversand hin (s. Abb. 4-18a). Für den

Probenahmeort Itzehoe-Flugplatz ist über die Auswertung der Bodenwind-Rückwärts-Trajektorien ebenfalls wenn auch ein schwächeres Maximum aus SSW zu erkennen und für die Windrichtungsauswertung ein Minimum aus NO.



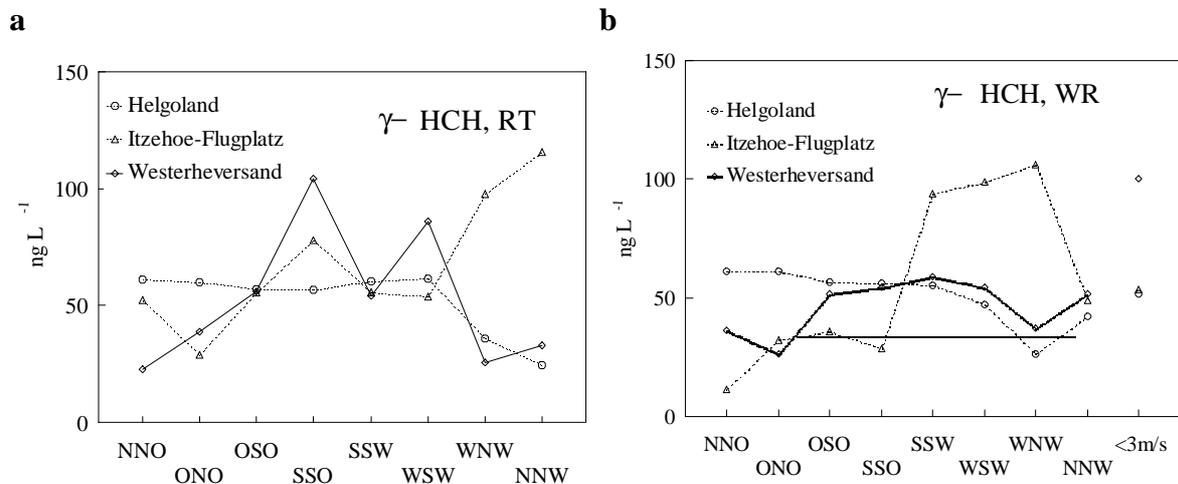
**Abb. 4-18:** Verhältnis  $\gamma/\alpha$ -HCH im Frühjahr/Sommer '96 in Depositionsproben gewichtet nach (a) Herkunft der Rückwärtstrajektorien (RT) bzw. (b) der Windrichtung (WR).

Die Auswertung der  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen auf Helgoland und in Westerheversand zeigt ein Minimum für Windrichtungen und Herkunft der Luftmassen aus nordwestlicher Richtung, also der offenen Nordsee, an. Für die Auswertung der Rückwärtstrajektorien in Westerheversand sind Maxima aus SSO und WSW bzw. in Itzehoe-Flugplatz aus SSO und NNW zu sehen (s. Abb. 4-19a). Für die Auswertung über die Windrichtung ergibt sich für Helgoland wiederum ein Minimum bei nordwestlichen Winden. Eine tendenziell höhere Konzentration stammt in Westerheversand aus südlichen Windrichtungen. Für Itzehoe scheint aus den Windrichtungen von SSW bis WNW  $\gamma$ -HCH herangetragen worden zu sein (s. Abb. 4-19b).

Anhand von herkunftsgewichteten  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen und  $\gamma/\alpha$ -HCH-Verhältnissen in Depositionsproben werden Quellen für  $\gamma$ -HCH in westliche und südlicher Richtung vermutet, d.h. aus Großbritannien, Frankreich und den Beneluxstaaten. Ähnliches wurde anhand von Einzelfällen auch bei CLEEMANN et al. (1995) mit Hilfe von Depositionsproben und bei SELKE (1994) mit Luftproben gezeigt. Bei Luftmassen aus nördlichen Richtungen wurden die geringsten Mengen  $\gamma$ -HCH beobachtet, ähnlich wie bei CLEEMANN et al. (1995).

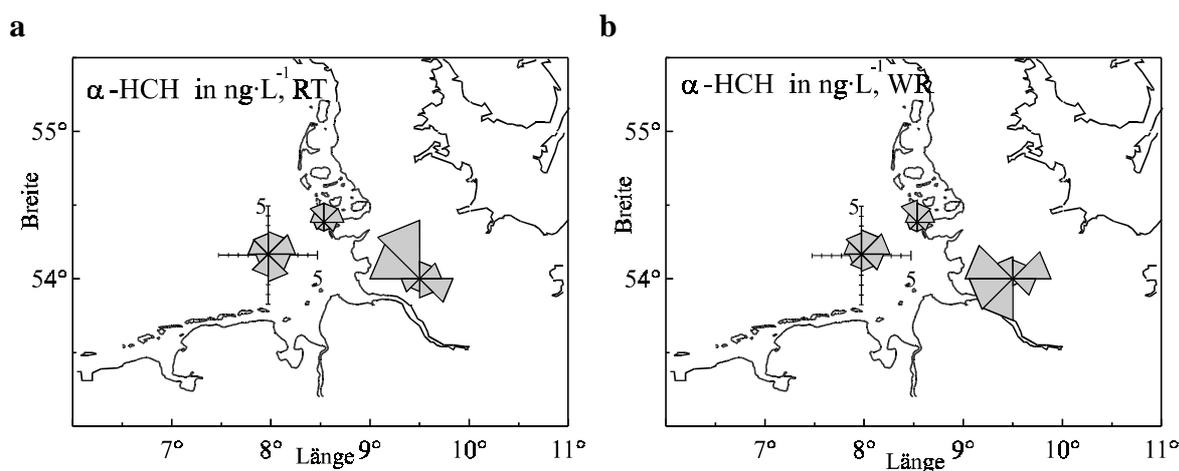
Die  $\alpha$ -HCH-Konzentrationen scheinen bei den seewassernahen Stationen Helgoland und Westerheversand keinen deutlichen Einfluss durch die Windrichtung zu erfahren (s. Abb. 4-20). Am Itzehoe-Flugplatz ist eine Abhängigkeit für westliche Richtungen erkennbar (s. Abb. 4-20b). Eventuell gibt es westlich von dem Probenahmeort, der sich in einem Gebiet mit Ackerbau und Forstwirtschaft befindet, eine lokale Quelle für  $\gamma$ - und  $\alpha$ -HCH, da

auch bei den  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen ein Maximum bei westlichen Winden zu erkennen ist (s. Abb. 4-19b).

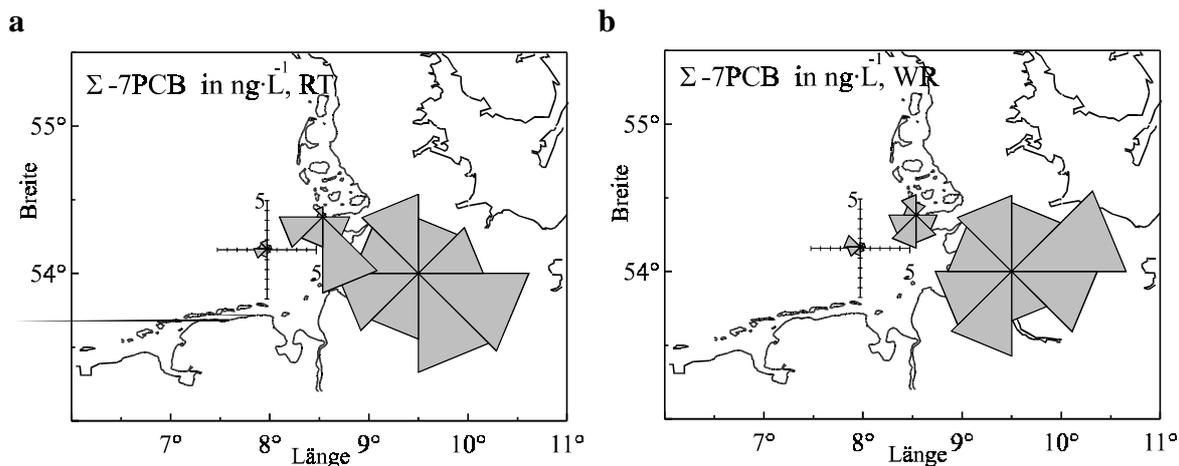


**Abb. 4-19**  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen im Frühjahr/Sommer '96 in Depositionsproben gewichtet nach (a) Herkunft der Rückwärtstrajektorien (RT) bzw. (b) der Windrichtung (WR).

Die maximalen PCB-Gehalte im Regen lagen in Helgoland bei westlichen, in Westerheversand hingegen bei südlichen Windrichtungen und Herkunftssektoren. An der Station Itzehoe-Flugplatz war die Verteilung eher gleichmäßig und die Konzentrationen waren sehr viel größer als an den anderen beiden Stationen (s. Abb. 4-21a u. b). Die Gehalte waren am Itzehoe-Flugplatz evtl. von lokalen Quellen beeinflusst, da sich PCB-emittierende elektronische Anlagen in unmittelbarer Umgebung befanden, während in Helgoland und Westerheversand der Ferntransport mehr Einfluss auf die im Mittel geringeren Konzentrationen gehabt haben könnte.



**Abb. 4-20:**  $\alpha$ -HCH-Konzentrationsrosen im Frühjahr/Sommer '96 in Depositionsproben gewichtet nach (a) Herkunft der Rückwärtstrajektorien (RT) bzw. (b) der Windrichtung (WR).



**Abb. 4-21:**  $\Sigma$ -7PCB-Konzentrationsrosen im Frühjahr/Sommer '96 in Depositionsproben gewichtet nach (a) Herkunft der Rückwärtstrajektorien bzw. (b) der Windrichtung.

Während der Hauptanwendungszeit von Insektiziden konnten erhöhte  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen und  $\gamma/\alpha$ -HCH-Verhältnisse bei südlichen und südwestlichen Strömungen an den seewassernahen Probenahmestationen Helgoland und Westerheversand in Bulk-Depositionsproben beobachtet werden.

#### 4.8.2 Ferntransportierte Spurenstoffe in Kap Arkona

In Kap Arkona wurden vom 16.6. - 18.8.'97 acht doppelte Bulk-Depositionsproben und vom 2.-14.7.'97 sechs Luftproben gesammelt. Die Konzentrationen von  $\gamma$ -,  $\alpha$ -,  $\beta$ -HCH, HCB,  $\Sigma$ -7PCB und das Verhältnis von  $\gamma/\alpha$ -HCH dieser Proben wurden windrichtungs- bzw. herkunftsgewichtet ausgewertet und in Abb. 4-22 und 4-23 dargestellt.

Der Wind kam während der Probenahmezeiten hauptsächlich aus Ost oder West, was vermutlich üblich für die Jahreszeit ist, da DUBOIS et al. (1997) im Sommer 1993 bis 1995 dieselben vorherrschenden Windrichtungen aus Ost oder West bei einer mittleren Windgeschwindigkeit von  $7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  gemessen haben. Die Auswertung der Rückwärtstrajektorien ergab dagegen, dass die Luftmassen im Untersuchungszeitraum hauptsächlich aus den nördlichen Sektoren stammten. Dieser Umstand hat eine genaue Zuweisung der Richtung bzw. Herkunft der Quellen erschwert.

Die maximalen  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen und  $\gamma/\alpha$ -HCH-Verhältnisse wurden bei südlichen bzw. südöstlichen Windrichtungen und für die Luftproben zusätzlich aus NNW ermittelt.

Die  $\alpha$ -HCH-Konzentrationen waren bei der Luftprobenahme gleichmäßiger auf alle Windrichtungen bzw. Herkunftssektoren verteilt. In den Depositionsproben waren die  $\alpha$ -HCH-Konzentrationen bei östlichen Winden größer als bei westlichen Winden.

Die Ergebnisse für  $\beta$ -HCH waren nicht konsistent, d. h. erhöhte Konzentrationen stammten aus unterschiedlichen Windrichtungen und Sektoren: Nord, Ost oder Süd. Wie beim  $\alpha$ -HCH waren die Konzentrationen in Depositionsproben bei östlichen Windrichtungen am größten. Die größten PCB-Konzentrationen wurden in Luft- und Depositionsproben bei südlichen Windrichtungen bzw. Herkunft aus südlichen Sektoren gefunden.

Die Quellen für erhöhte HCB-Konzentrationen in der Luft scheinen in südlicher bis süd-östlicher Richtung zu liegen. Nach den Depositionsproben zu urteilen, kommen diese dagegen eher aus dem Osten.

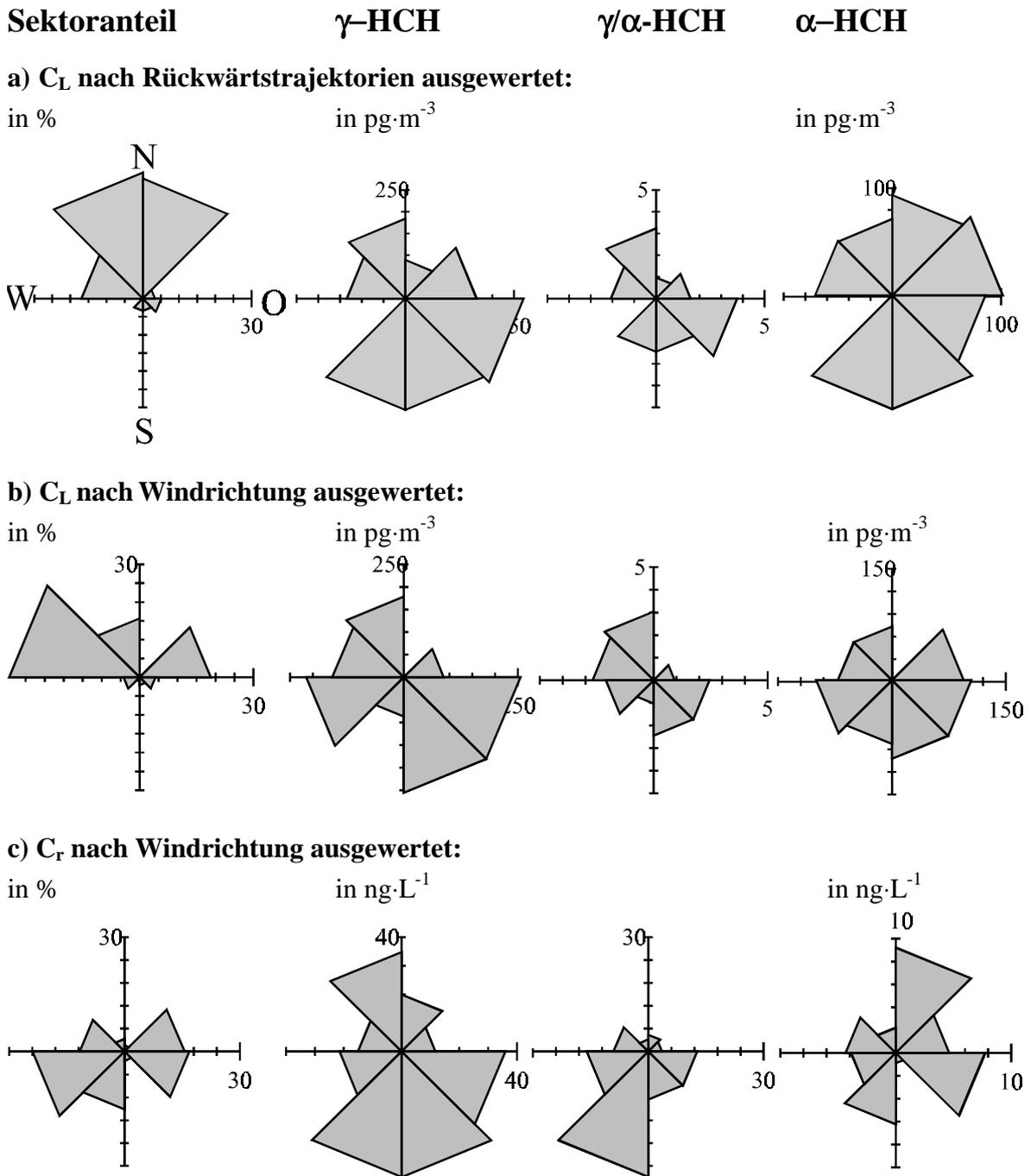
Die Ergebnisse für  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen und das  $\gamma/\alpha$ -HCH-Verhältnis zeigen, dass Luftmassen aus südlichen Richtungen stärker mit  $\gamma$ -HCH belastet sind als aus anderen Richtungen. Dies kann mit Einsatz von Lindan in vielen west- und mitteleuropäischen Ländern bzw. geringerem Verbrauch in den nordeuropäischen Ländern in Verbindung gebracht werden.

Die erhöhten  $\alpha$ - und  $\beta$ -HCH-Konzentrationen in Bulk-Depositionsproben bei östlichen Windrichtungen könnten auf Quellen aus Osteuropa hindeuten. Dort könnten evtl. noch Restbestände des technischen-HCH mit hohem Anteil an  $\alpha$ -HCH und  $\beta$ -HCH verwendet werden oder der durch frühere Anwendung mit technischem-HCH belastete Boden könnte bei höheren Temperaturen als sekundäre Quelle für atmosphärisches  $\alpha$ - und  $\beta$ -HCH dienen.

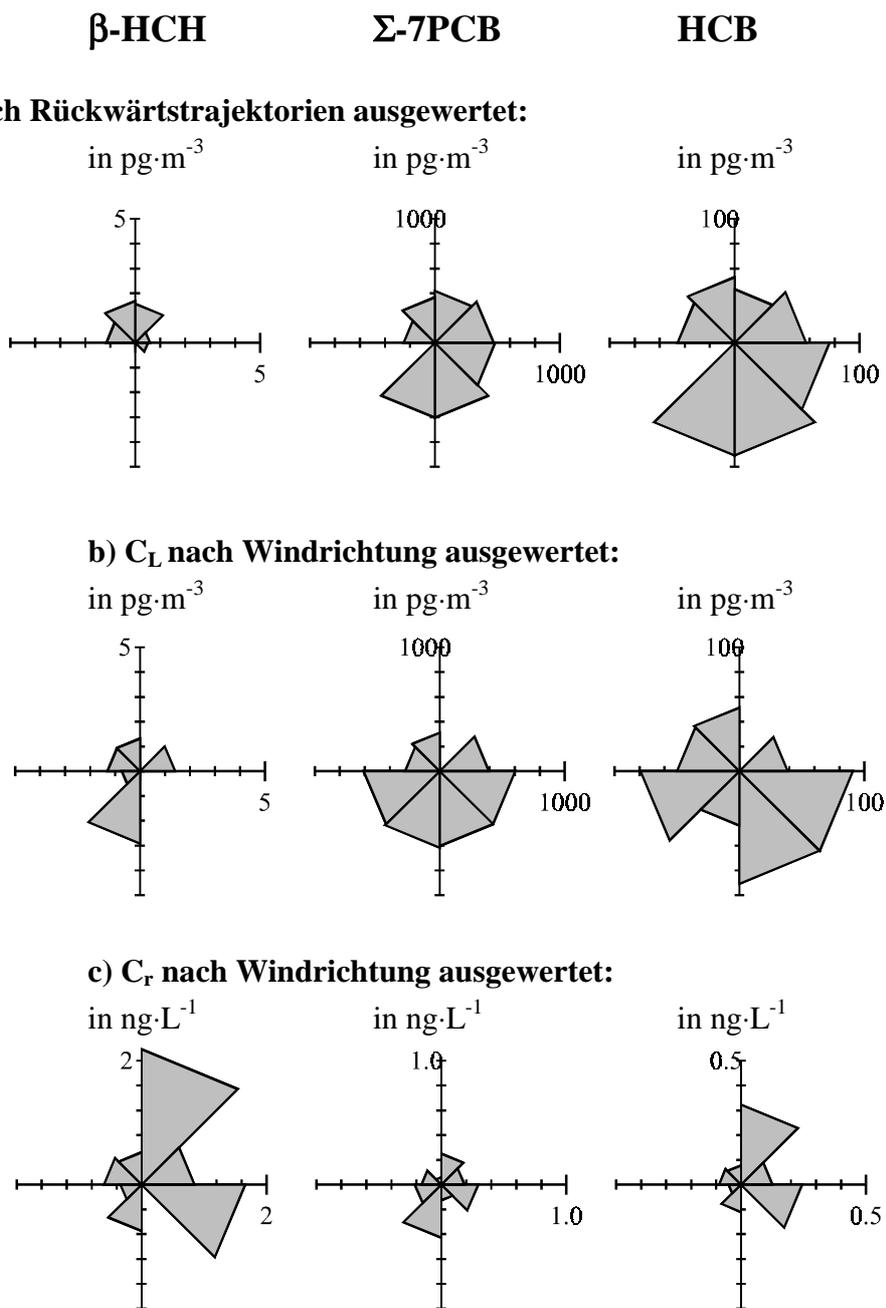
Die PCB-Konzentrationen in den Luftproben waren relativ hoch im Vergleich zu anderen gemessenen seewassernahen Luftkonzentrationen in Europa (s. Kap. 4.7 Tab. 4-4b) mit deutlichen Maxima aus südlichen Windrichtungen. Dies deutet auf eine lokale Quelle im südlichen Umfeld des Probenahmeortes hin. Dort befinden sich größte elektrische Anlagen, wo sich evtl. in den Bauteilen noch PCB-haltige Flüssigkeiten befinden, die nicht gasdicht sind und damit in Kontakt mit der Außenluft stehen.

Die Quellen für HCB scheinen nach den Luftmessungen auf Ferntransport aus südlichen und östlichen Windrichtungen zurückführbar zu sein.

Die POP-Konzentrationen von  $\gamma$ -HCH, PCB und HCB waren in Depositionsproben oder Luftproben in Kap Arkona häufig bei Einfluss von Luftmassen aus südlichen Richtungen erhöht, ähnlich wie LACKASCHUS (1997) für anthropogene Schwermetalle maximale Luft-Konzentrationen bei südlichen Windrichtungen gefunden hat.



**Abb. 4-22:** Prozentuale Häufigkeit der Windrichtung sowie mittlere  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen und  $\gamma/\alpha$ -HCH-Verhältnisse in Luft- ( $C_L$ ) und Depositionsproben ( $C_r$ ), gewichtet nach Windrichtung bzw. Herkunft der Rückwärtstrajektorien (Juni- August 1997, Kap Arkona).

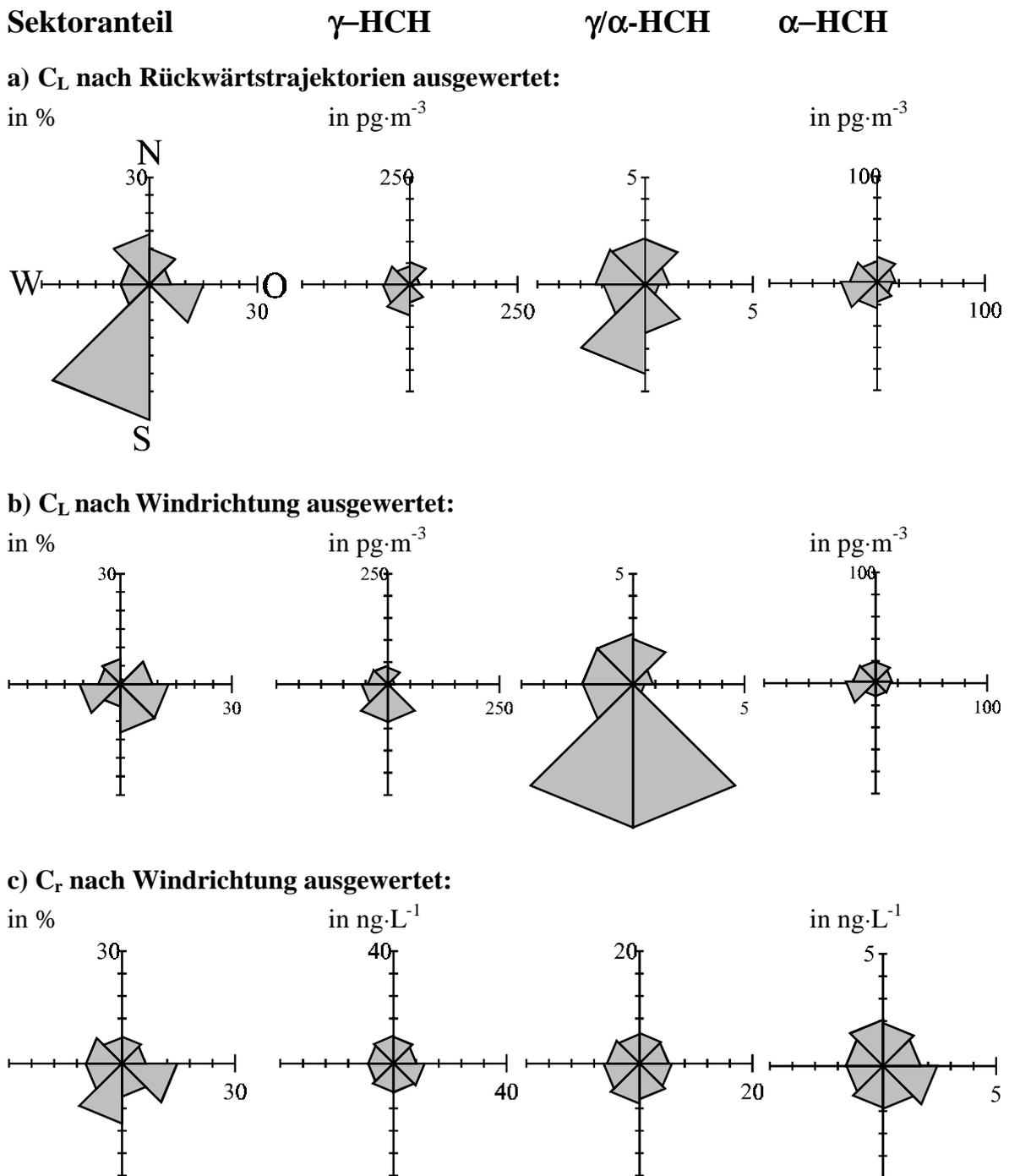


**Abb. 4-23:**  $\beta$ -HCH-,  $\Sigma$ -7PCB- und HCB-Konzentrationen in Luft- ( $C_L$ ) und Depositionsproben ( $C_r$ ) gewichtet nach Windrichtung bzw. Herkunft der Rückwärtstrajektorien innerhalb von Juni - August 1997 in Kap Arkona.

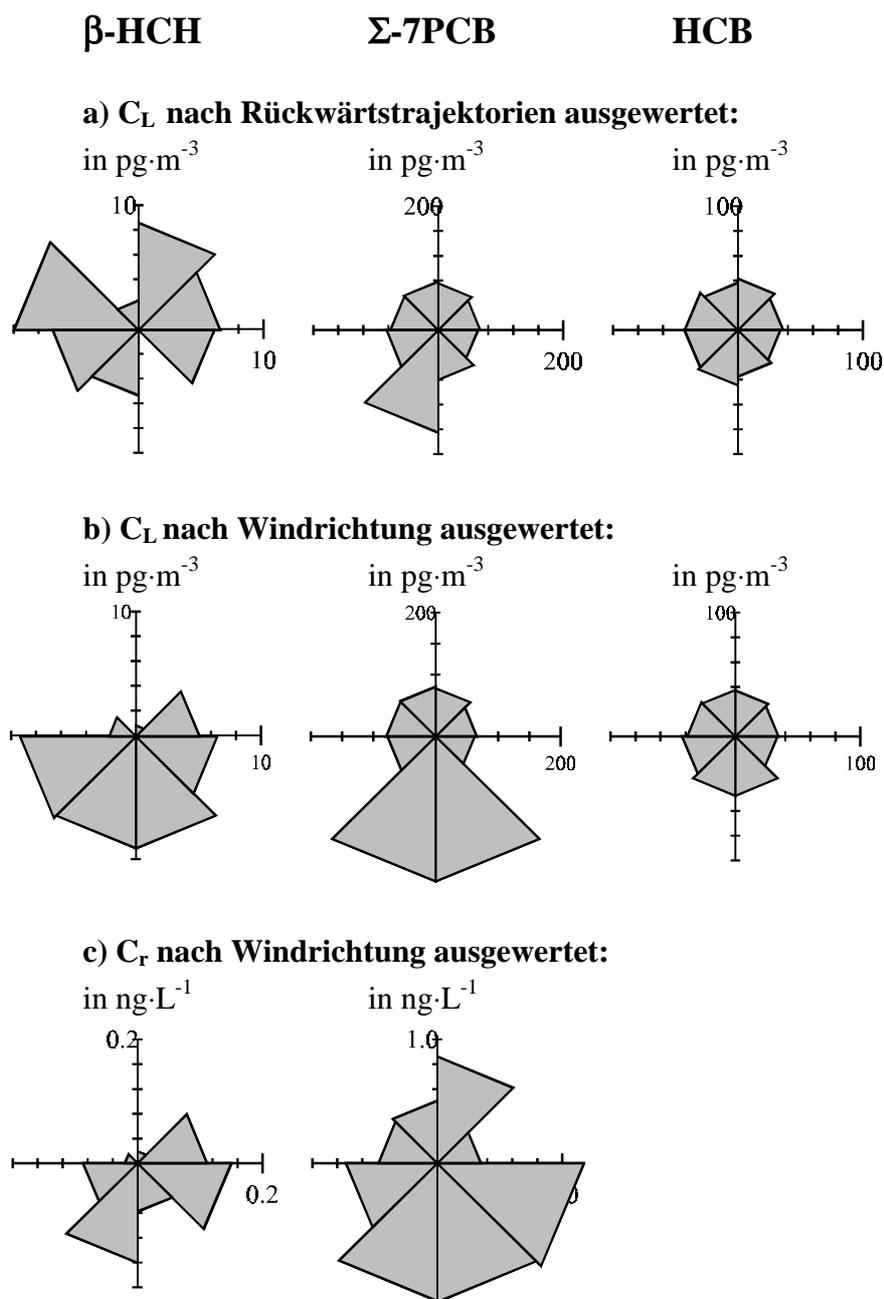
#### 4.8.3 Ferntransportierte Spurenstoffe in Westerheversand

In Westerheversand wurden vom 10.10.'95 - v7.2.'96 elf (inkl. 4 Doppelprobenahmen) Bulk-Deposition proben und vom 25.2. - 15.3.'96 fünf Luftproben gesammelt. Die Konzentrationen von  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - HCH, HCB,  $\Sigma$ -7PCB und das Verhältnis von  $\gamma/\alpha$ -HCH in

diesen Proben wurden nach Windrichtung oder Herkunft gewichtet ausgewertet (Abb. 4-24 und 4-25).



**Abb. 4-24:** Anteile an den Sektoren,  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen sowie Verhältnis  $\gamma/\alpha$ -HCH in Depositions- und Luftproben, gewichtet nach Windrichtung bzw. Herkunft der Rückwärtstrajektorien innerhalb von Oktober '95 bis März '96 aus Westerheversand.



**Abb. 4-25:**  $\beta$ -HCH-,  $\Sigma$ -7PCB- und HCB-Konzentrationen in Depositions- und Luftproben, gewichtet nach Windrichtung bzw. Herkunft der Rückwärtstrajektorien innerhalb von Oktober '95 bis März '96 aus Westerheversand.

Während der Luftprobenahme kamen die Luftmassen am häufigsten aus dem Sektor SSW, die Windrichtung überwog aus Südost und West. Die Windrichtungen während der Regentage kamen relativ gleichmäßig aus allen Richtungen.

Die Konzentrationen von  $\gamma$ - und  $\alpha$ -HCH sowie das Verhältnis  $\gamma/\alpha$ -HCH variierten in den Depositionsproben nur wenig mit der Windrichtung. Für die  $\gamma$ -HCH-Konzentration und das

$\gamma/\alpha$ -HCH-Verhältnis bei Luftproben dagegen wurden maximale Werte bei südlichen Windrichtungen bzw. westlicher Herkunft beobachtet.

Die Konzentrationen für  $\alpha$ -HCH waren leicht erhöht für Windrichtungen aus Westen.

Für  $\beta$ -HCH und  $\Sigma$ -7PCB wurden die geringsten Konzentrationen in Luft und Depositionsproben aus NNW festgestellt, während tendenziell höhere Konzentrationen süd- bis südwestlichen Windrichtungen bzw. Herkunftssektoren zugeordnet werden konnte.

Die Luftkonzentrationen für HCB waren aus allen Windrichtungen und Herkunftssektoren sehr gleichmäßig verteilt und damit kann keine Quellregion erkannt werden. Die Depositionsproben wurden nicht ausgewertet, da zu wenig Werte oberhalb der Nachweisgrenze lagen.

Es wurden bei Wind aus südlichen und westlichen Richtungen deutlich erhöhte  $\Sigma$ -7PCB-,  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen,  $\beta$ -HCH sowie das  $\gamma/\alpha$ -HCH-Verhältnis gefunden. Damit wird der Einfluss der Windrichtung und Herkunft vom europäischen Festland auf die Konzentration in der Luft an der Küstenstation Westerheversand deutlich. Die Auswertung der Depositionsproben deutet auf erhöhte Konzentrationen von  $\Sigma$ -7PCB, und  $\beta$ -HCH bei südlichen Windrichtungen hin. Für  $\gamma$ -HCH konnten dagegen keiner Windrichtung erhöhte Konzentrationen zugeordnet werden.

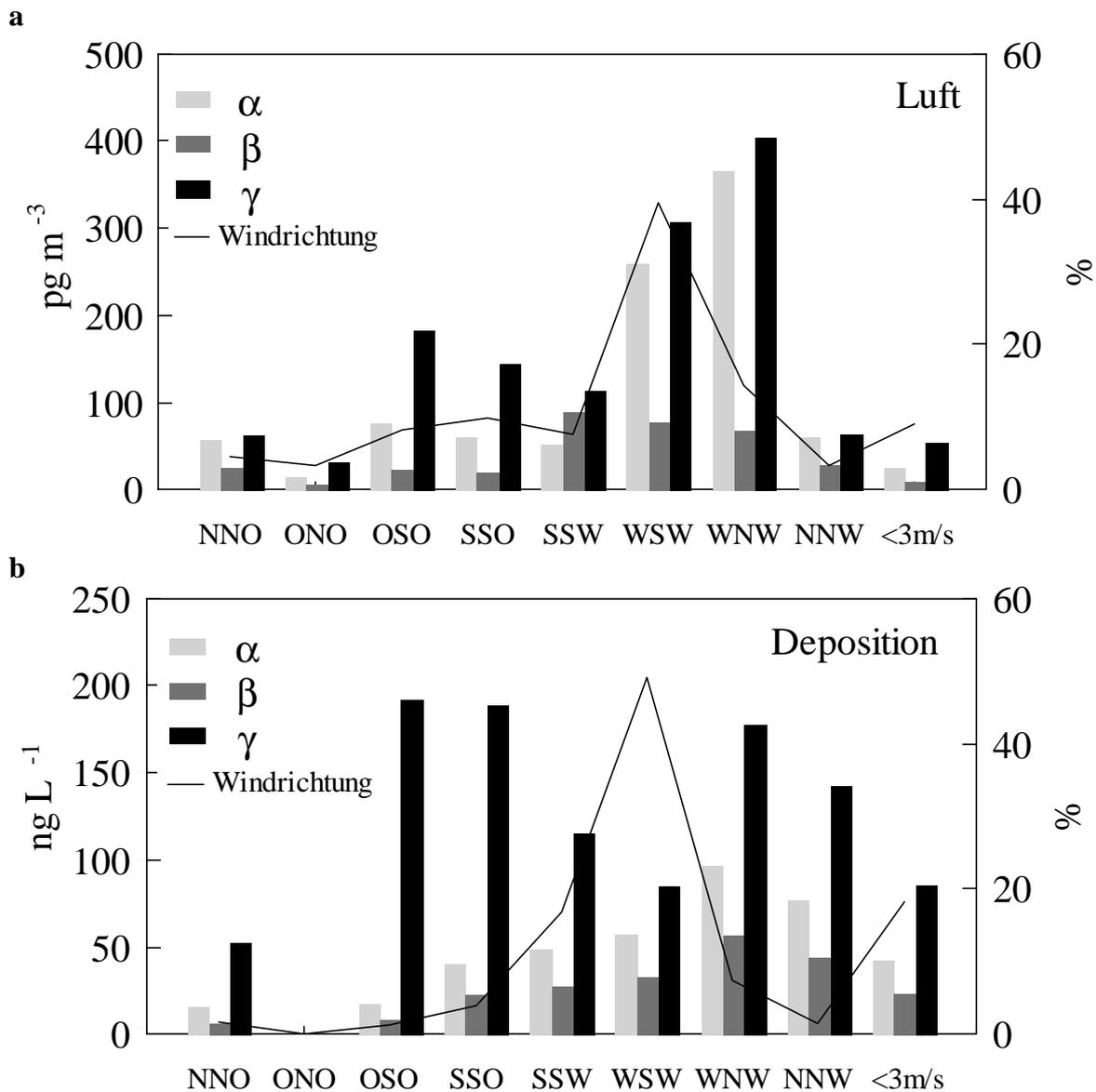
#### 4.8.4 Lokal transportierte Spurenstoffe in Hamburg-Billbrook

In Hamburg-Billbrook wurden Anfang 1998 fünf Luft- (Abb. 4-26a) und sechs doppelte Bulk-Depositionsproben (Abb. 4-26b) genommen und aus den erhaltenen Konzentrationen nach der Windrichtung gewichtete Mittelwerte berechnet.

Die Konzentrationen der Luft- und auch der Bulk-Depositionsprobenahmen zeigen für die drei untersuchten HCH-Isomere ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) ein Maximum für die Sektoren der westlichen Windrichtung, insbesondere WNW. Bei  $\gamma$ -HCH zeigt sich in den Luftproben bei OSO und in den Depositionsproben bei SSO ein zweites Maximum.

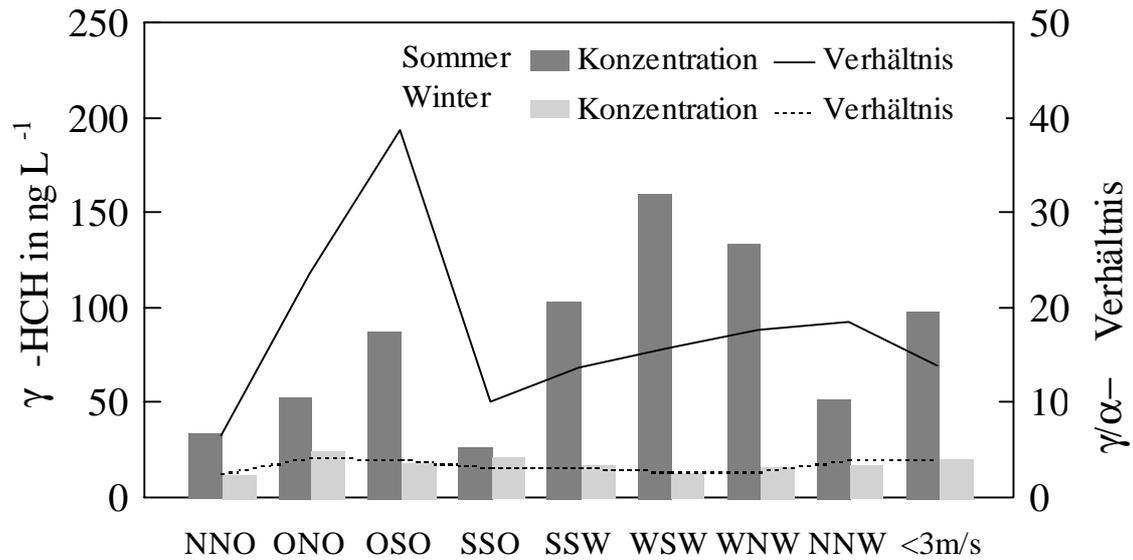
Auch in Depositionsproben aus Hamburg-Billbrook des Sommerhalbjahres 1996 können zwei Maxima für die  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen bei westlichen (WNW, WSW) und östlichen Windrichtungen (OSO) erkannt werden (s. Abb. 4-27). Für das  $\gamma/\alpha$ -Verhältnis wurde ein deutliches Maximum bei OSO und ein schwächeres bei westlichen Richtungen ermittelt. Die Konzentrationen der Proben aus dem Winterhalbjahr zeigen dagegen für  $\gamma$ -HCH keine und für das Verhältnis  $\gamma/\alpha$ -HCH nur zwei sehr schwache Maxima aus nördlicher Richtung (ONO, NNW).

Die maximalen Konzentrationen in den Luft und Depositionsproben für die 3 verschiedenen HCH-Isomere von Anfang 1998 weisen auf eine Quelle aus westlicher Richtung hin (s. Abb. 4-28).

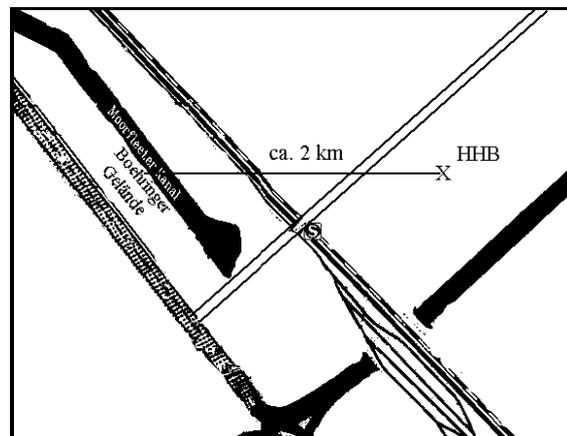


**Abb.: 4-26** Windrichtungsgewichtete Konzentrationen von 3 HCH-Isomeren und der Anteil der Windrichtungssektoren in Hamburg-Billbrook von 2.2.-1.4.1998: (a) in der Luft ( $n = 5$ ) und (b) in der Deposition an Regentagen ( $n = 6$ , WED als Bulk-Sammler)

Probenahmestelle Hamburg-Billbrook liegt ca. 2 km östlich von dem Gelände der bis zum Jahr 1984 Organochlorpestizide produzierenden Firma Boehringer entfernt (s. Abb. 4-28). Beim Herstellungsprozess von  $\gamma$ -HCH fielen insbesondere größere Mengen der HCH-Isomere  $\beta$ -,  $\alpha$ - und  $\delta$ -HCH an, die als Edukte für die Produktion von Zwischenprodukt 2,5-Dichlor-4-bromphenol und 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure (T-Säure) dienten (FuHH, 1984).



**Abb.: 4-27** Nach Regentagen und Windrichtung gewichtete  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen der Deposition und Verhältnis von  $\gamma$ -HCH zu  $\alpha$ -HCH im Sommer (19.03.96 - 23.07.96, n = 10) und Winter (11.10.95 - 19.03.96, n = 12) in Hamburg-Billbrook.



**Abb. 4-28:** Lage der Probenahmestelle Hamburg-Billbrook (HHB) relativ zum Gelände einer ehemaligen HCH-Produktionsstätte.

Im Umfeld des Geländes in Hamburg-Moorfleet traten ausgeprägte Belastungsschwerpunkte des Oberbodens durch HCH-Isomere auf (Messung in 0 - 25 cm Tiefe, 1984). Vor allem waren dies  $\beta$ -HCH und  $\alpha$ -HCH, während  $\gamma$ -HCH eine untergeordnete Rolle spielt. Im Vergleich zum übrigen Stadtgebiet Hamburg war  $\gamma$ -HCH dort jedoch am weitesten verbreitet. Die Summe der HCH-Isomeren lag auf dem Gelände zwischen 1000 und 10 000  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . In einer Entfernung von ca. 1 - 2 km wurden noch Gehalte von 100 - 320  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$   $\Sigma$ -HCH gefunden. Die durchschnittliche anthropogene Grundbelastung lag mit  $< 0.2 - 3.2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$   $\Sigma$ -HCH um 3 bis 6 Größenordnungen darunter (UMWELTBEBÖRDE HH, 1994).

Wie in Kapitel 4.9 gezeigt, wurde eine gute Korrelation zwischen der Temperatur und der Luftkonzentration für  $\alpha$ -HCH und  $\gamma$ -HCH an der Probenahmestelle Hamburg-Billbrook gefunden, vergleichbar mit Untersuchungen in Spanien, wo im Umfeld einer stillgelegten HCH-produzierenden Anlage u. a.  $\alpha$ -HCH und Chlorbenzol gemessen wurden. Die Windrichtung hatte dort nur geringen Einfluss auf die Veränderung der Luftkonzentrationen. Außerdem stimmten die hohen Luftkonzentrationen der Chlorbenzole qualitativ mit den Vorhersagen aus Dampfdruckberechnungen überein (NERIN et al., 1996).

Der Anteil von HCH-Isomeren in den windrichtungsgewichteten Luft- und Depositionsproben aus westlicher Windrichtung (225 - 315°) wird in Tabelle 4-16 mit denen in einem Produktionsrückstand, in technischem HCH sowie in Depositionsproben aus Westerheversand verglichen, um Gemeinsamkeiten der Zusammensetzung zu erkennen, aus der wiederum die Herkunft abgeleitet werden kann.

**Tab. 4-16:** Das  $\gamma/\alpha$ -HCH Verhältnis und der Anteil HCH-Isomere an der  $\Sigma$ -HCH in Luft- und Depositionsproben aus Hamburg-Billbrook und Westerheversand.

	$\gamma/\alpha$ -HCH	$\gamma$ -HCH in %	$\alpha$ -HCH in %	$\beta$ -HCH in %
Produktionsrückstand <sup>a</sup>	0.02	2	85	7
technisches Gemisch <sup>b</sup>	ca. 0.2	14-15	65-70	7-10
<b>Westerheversand, <sup>d</sup></b>				
Deposition 10/'95 - 3/'96	12	89	8	3
3 - 7/'96	43	97	2	1
<b>Hamburg-Billbrook <sup>c</sup></b>				
Luft 2 - 3/'98	1.4	48	42	10
Deposition 2 - 3/'98	1.7	52	31	18
10/'95 - 3/'96	2.7	67	24	10
3 - 7/'96	17	93	5	2

<sup>a</sup> aus NERIN et al. (1996), Spanien. <sup>b</sup> CD-RÖMPP. <sup>c</sup> Mittelwert der windrichtungsgewichteten Konzentration  $c_{WR}$  aus Sektoren der Windrichtung 225°-315°. <sup>d</sup> Mittelwert der Konzentrationen.

Die Zusammensetzung der HCH-Isomere in Hamburg-Billbrook in den Luft- und Depositionsproben, die aus dem Winterhalbjahren '95/'96 bzw. '98 stammen, sind der des technischen Produkts ähnlicher als die der Depositionsprobe aus dem Sommerhalbjahr (3 - 7 '96) in Hamburg-Billbrook und den Depositionsproben in Westerheversand. Im ersten Fall sind die  $\beta$ - und  $\alpha$ -HCH-Anteile höher und das Verhältnis  $\gamma/\alpha$ -HCH ist niedriger.

Diese Zusammensetzung ist wiederum der von Depositionsproben aus Westerheversand ähnlich. Darüber hinaus sind die  $\beta$ -HCH- und  $\alpha$ -HCH-Konzentrationen in den Luftproben und Depositionsproben in Hamburg-Billbrook deutlich höher als an den anderen Standorten (s. Kap. 4.6 u. 4.7).

Die Veränderung der Zusammensetzung der Konzentrationen in Hamburg-Billbrook im Sommer könnte durch ferntransportiertes  $\gamma$ -HCH im Hauptanwendungszeitraum oder durch unterschiedlich starke Re-Emission von dem Altlast-Gelände oder der Umgebung verursacht worden sein. Im Rahmen der Sicherung wurden 1995 und 1996 alle Produktions-Gebäude beseitigt, von 1997 bis April 1998 eine Dichtwand um das Gelände bis zu 50 m ins Erdreich gesetzt und anschließend die Oberfläche versiegelt (ANONYMUS, 1998).

Ein Vergleich der maximalen windrichtungsgewichteten Konzentrationen in der Luft aus westlichen Richtungen für verschiedene HCH-Isomere wird Messwerten aus dem Jahre 1986 gegenübergestellt, die in einigen hundert Metern Entfernung in Lee des Fabrikgeländes erhoben worden sind (s. Tab. 4-17). Schon 1986 wurden erhöhte Luftkonzentrationen in Lee zu dem Gelände gemessen und als Quelle die kontaminierten Böden und Gebäude benannt. Im Vergleich sind die 1998 gemessenen Konzentrationen mindestens um den Faktor Zehn niedriger als die Mittelwerte aus dem Jahre 1986. Diese niedrigeren Werte sind vermutlich zum Teil auf die größere Entfernung und zum anderen Teil auf die Sicherung des Geländes zurückzuführen.

**Tab. 4-17:** Der Gehalt von HCH-Isomeren in Luftproben aus Hamburg-Billbrook in Lee einer alten Produktionsanlage im Vergleich 1986 und 1998.

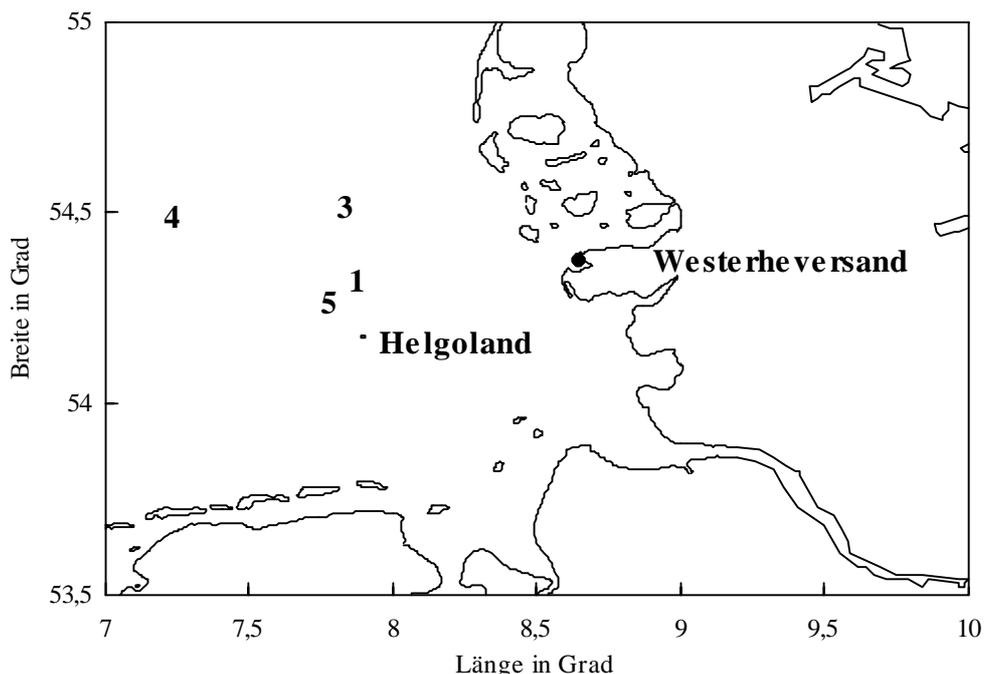
$c_L$ in $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$	Entfernung	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH
1986 <sup>a</sup> Maximum	bis ca. 100 m	145000	9700	62500
1986 <sup>a</sup> Mittelwert	bis ca. 100 m	18900	1100	15300
1998 <sup>b</sup> nach Windrichtung gewichtet	ca. 2000 m	367	91	405

<sup>a</sup> BRUCKMANN et al. (1988a). <sup>b</sup> Maximum der windrichtungsgewichteten Konzentration  $c_{WR}$  aus Sektoren der Windrichtung  $180^\circ - 315^\circ$ .

Aufgrund von erhöhten Konzentrationen in Luft- und Depositionsproben bei Wind aus westlichen Richtungen kann davon ausgegangen werden, dass ein Altlast-Gelände (ehemals Firma Boehringer) und deren Umgebung etwa 2 km in westlicher Richtung von der Probenahmestelle nach 1998 eine große lokale Quelle für  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -HCH in der Außenluft darstellt.

#### 4.9 Vergleich der zeitgleichen Deposition von HCH in der Deutschen Bucht und einer Küstenstation

Für die HCH-Isomere sollte geklärt werden, ob die Depositionsmenge in der Dt. Bucht geringer ist als an einer Küstenstation. Innerhalb der drei Zentralexperimente von KUSTOS wurden synoptische Aufnahmen während verschiedener Jahreszeiten durchgeführt, um die Stoffströme von Land zum Meer durch das Küstenvorfeld der Dt. Bucht zu analysieren.



**Abb. 4-29:** Schiffspeditionen der verschiedenen Forschungsschiffe in der Deutschen Bucht zur Zeit von Niederschlagsereignissen (Nr. 1 - 4, s. auch Tab. 4-18) während der Zentralexperimente von KUSTOS.

Dazu wurden Bulk-Depositionsprobenahmen zeitgleich auf Forschungsschiffen (FS HEINCKE, FS GAUSS, FS ALKOR) und an der Küstenstation Westerheversand durchgeführt. Die Schiffe befanden sich innerhalb dieser Zeiträume 45 bis 80 km westlich von Westerheversand (s. Abb. 4-29).

In Tab 4-18 sind die Niederschlagszeiten, die vektorgemittelte Windrichtung und die Herkunft der Luftmassen laut Bodenwind-Rückwärts-Trajektorien (REINHARDT, 1999) neben der Niederschlagshöhe, der Lindankonzentration und  $\alpha$ -HCH-Konzentration im gefallenen Niederschlag dargestellt. Am 28.7.1994 wurden auch Einzelereignisse erfasst: innerhalb von zwei Stunden zwei Regenereignisse auf dem FS HEINCKE sowie ein Gewitterschauer in Westerheversand.

Bei zeitgleichen Probenahmen wurde in der Dt. Bucht etwa halb so viel Niederschlag im Vergleich zur Küste gesammelt. Dies ist vermutlich nur zum Teil auf höhere Windgeschwindigkeiten über See zurückzuführen. Die  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen waren in Westerheversand im Vergleich zu denen in der Dt. Bucht ähnlich bis etwas größer und variierten nach Jahreszeit zwischen 8 und  $178 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ . Nicht ausgewertet wurde das Niederschlagsereignis vom 5.8.94, da die Konzentration nur in Westerheversand bestimmbar war. Die  $\alpha$ -HCH-Konzentrationen lagen in Westerheversand zwischen 1 und  $3.8 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ , während diese in der Dt. Bucht aufgrund der geringeren Niederschlagsmengen nur einmal mit  $3.6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  bestimmt werden konnten. Die PCB-Kongenerne und HCB lagen häufig unter der NWG und werden in diesem Zusammenhang nicht dargestellt.

**Tab. 4-18:** Vergleich der  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen von Depositionsproben für zeitgleich gesammelte Proben auf Forschungsschiffen in der Deutschen Bucht (Dt. B.) und Westerheversand (WHV).

n <sup>a, b</sup>	Zeit	WR <sup>c</sup>	Herkunft <sup>d</sup>	Niederschlag		$\gamma$ -HCH		$\alpha$ -HCH	
				in mm		in ng·L <sup>-1</sup>		in ng·L <sup>-1</sup>	
				WHV	Dt. B.	WHV	Dt. B.	WHV	Dt. B.
<b>1 B</b>	28.7.94	O	Dt. B. u. Nord-Dt.	14.7	1.6	22	18	2.0	-
<b>1 W</b>	28.7.94 a 28.7.94 b	O	Dt. B. u. Nord-Dt.	15.8	1.8/ 0.7	22	21/ 15	1.6	-
<b>2 B</b>	11.8.94	O/SO	Nord-Dt.	3.7	0.9	8	10	1.0	-
<b>3aB<sup>1</sup></b>	7.-8.5.95	W/SW	England	3.8	1.0	178	154	2.0	3.6
<b>3bB<sup>1</sup></b>	7.-8.5.95	W/SW	England		0.8		101		-
<b>4 B</b>	24.-26.2.96	S/SW	Süd-Dt.	2.8	1.4	21	14	3.8	-

<sup>a</sup> Schiffposition s. Abb. 4-29; B = Bulk, W = Wet-Only. <sup>b</sup> Probenahme BED, mit Ausnahme Nr. 3 in Westerheversand: BGL und Nr. 4: WED. <sup>c</sup> Windrichtung vektoriiell gemittelt nach DWD, 1999. <sup>d</sup> Bodenwind-Rückwärts-Trajektorien n. REINHARDT (1999). <sup>1</sup> Zeit- und positionsgleiche Proben von zwei Forschungsschiffen.

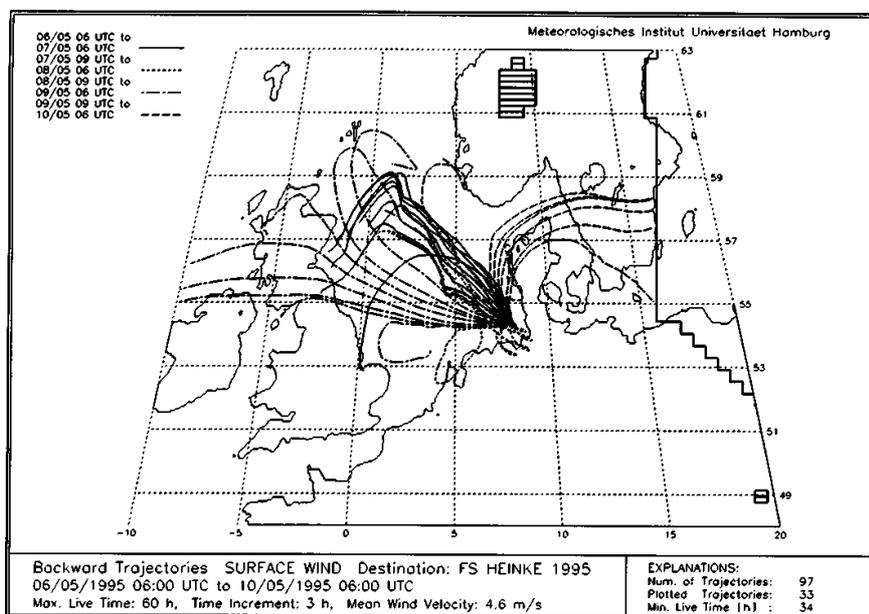
Die Wettersituation an den Regentagen war wie folgt: Am 28.7.94 verlief der Frontenzug eines Tiefs über die Dt. Bucht nach vorausgegangenem Wind aus südlichen Richtungen. In Westerheversand kam es abends zu einem Gewitter mit Windhosenerscheinungen über dem Watt. Am 5.8.94 überquerten Fronten die Dt. Bucht. Vom 7.5. bis 9.5.1995 wurden durch starke Westwinde Luftmassen von den britischen Inseln in das Gebiet der Dt. Bucht gebracht (GRASSL et al., 1996) (s. Abb. 4-30). Am 26.2.1996 wurden Luftmassen aus Südwesten vom Atlantik über den Englischen Kanal zum FS Alkor getragen (GRASSL et al., 1997).

Die höchsten  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen mit über 100 ng·L<sup>-1</sup> wurden im Frühjahr 1995 bei westlichen Strömungen gemessen. Diese hohen Konzentrationen könnten mit der Herkunft der Luftmassen von den britischen Inseln (s. Abb. 4-30) zur Hauptanwendungszeit erklärt werden. Die etwas höheren Konzentrationen in Westerheversand während West bis Südwestwinden könnten durch zusätzliche lokale Quellen durch die Landwirtschaft Norddeutschlands verursacht worden sein.

Vom 7. - 8.5.95 wurden auf zwei verschiedenen Schiffen deutlich unterschiedliche  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen beobachtet. Vermutlich beruht diese Abweichung auf der Unsicherheit bei der apparativen Bestimmung einer relativ geringen absoluten  $\gamma$ -HCH-Depositionsmenge bei 1 mm Niederschlag, was einem Probenahmenvolumen von 40 mL entspricht.

Während des Gewitterregens am 28.7.94 wurden in den Niederschlagsproben an der Küste und in der Dt. Bucht ähnliche Konzentrationen von 15 bis 22 ng·L<sup>-1</sup>  $\gamma$ -HCH gemessen. Inte-

ressant ist der Vergleich der beiden Regenproben des Forschungsschiffs, da die Probe des ersten Regenereignisses etwas höher konzentriert war ( $21 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ) als die, welche nach einer Stunde erfasst wurde ( $15 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Dies könnte darauf hindeuten, dass mit dem ersten Regenereignis eine größere Stoffmenge aus der Luft gewaschen wurde.



**Abb. 4-30:** Bodenvind-Rückwärtstrajektorien vom 6. bis 10.5.1995, Zielpunkt FS HEINCKE (n. REINHARDT, 1999). Regenereignisse: 7.5. bis 8.5.1995.

Die übrigen Proben vom August 1994 und vom Februar 1996, also Zeiten in denen Lindan nicht angewendet wird, lagen mit ca.  $10 - 20 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$   $\gamma$ -HCH niedriger und entsprachen damit dem im Zeitraum von 10/1994 bis 10/1996 ohne die Monate April bis Juni in Westerheversand gefundenen Mittelwert der Konzentration mit  $14.0 \pm 15.4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Die Luftmassen, die durch zwei Regenereignisse im August 1994 ausgewaschen wurden, stammten nach Auswertung von Bodenvind-Rückwärtstrajektorien aus Norddeutschland, wobei die  $\gamma$ -HCH-Konzentration bei beiden Ereignissen an der Küste und auf See konstant waren mit  $8 - 10 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ . Im Zeitraum von 2.4. - 14.5. und 28.5. - 25.6.96 wurden in Westerheversand und auf Helgoland 5 zeitgleiche Depositionsproben gesammelt und auf deren HCH-Konzentrationen untersucht.  $\alpha$ -HCH zeigte etwa halb so große Konzentrationen und in der Deposition sogar fünfmal kleinere Werte in Westerheversand als auf Helgoland. Das mittlere Konzentrationsverhältnis war für  $\gamma$ -HCH in Westerheversand - bei starker Variabilität - um 1.2-mal größer. In der Summe war die deponierte Menge dort ebenfalls fünfmal kleiner als in Helgoland. Während des betrachteten Zeitraums fiel in Helgoland dreimal mehr Niederschlag als in Westerheversand, was untypisch im Vergleich zum Verhältnis der Jahresniederschlagsmengen zwischen Helgoland und dem in der Nähe von Westerheversand befindlichen St. Peter-Ording ist (s.

Tab. 4-19). Die Niederschlagsmenge hatte hier einen entscheidenden Einfluss auf die Depositionsmenge.

**Tab. 4-19:** Niederschlagsmengen innerhalb der Kalenderjahre 1994 - 1997 in Norddeutschland, berechnet von DWD (1999) und für Westerhever-Dorf nach GEERTSEN (1996).

Niederschlag in mm	1994	1995	1996	1997	Mittelwert	Standard- abweichung in %
Helgoland	868	679	516	583	662	23
St. Peter Ording	1036	843	558	651	772	27
Westerhever-Dorf	897	734	-	-	-	
Hamburg-Fuhlsbüttel	999	785	491	737	753	28
Kap Arkona	557	426	472	460	479	12

Anhand einiger Probenahmeorte kann gezeigt werden, dass Niederschlagsmengen in Norddeutschland im Vergleich zwischen den Jahren stark schwanken (s. Tab. 4-19). Darüber hinaus ist die Niederschlagsmenge über der Nordsee deutlich geringer, wie Messungen auf Ölförderplattformen in der Nordsee in den Jahren 1991 und 1992 mit 276 mm und 162 mm gezeigt haben (SELKE 1994).

Die Berechnungen von BAART et al. (1995) zeigen einen Abnahme des Eintrags von POP in Abhängigkeit von der Entfernung zur Küste in einem  $0.5^\circ$  Länge mal  $0.25^\circ$  Breiten-Gitter. Für einen Abstand von der Deutschen Küste zur zentralen Nordsee ergibt sich eine Abnahme um einen Faktor 2 - 10 für  $\gamma$ -HCH und 1 - 2.5 für PCB. Bei HÜHNERFUSS et al. (1997) wird aus Messungen für die Abnahme der Deposition zwischen Helgoland und einer Ölförderplattform in der nördlichen Nordsee (Gulfaks) ein mittlerer Faktor von 1.35 für PCB und HCH angenommen.

Die deponierte Menge in Bulk-Proben ist u. a. abhängig von der Konzentration in der ausgewaschenen Luftsäule und der gefallen Niederschlagsmenge. Es konnte gezeigt werden, dass es keine deutlichen HCH-Konzentrationsunterschiede zwischen Bulk-Depositionsproben der Küste und auf Schiffen in der küstennahen Deutschen Bucht gibt. Die  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen variieren allerdings mit der Jahreszeit und der Herkunft der Luftmassen. Die Niederschläge wiederum variieren von Jahr zu Jahr und waren während der Zentralexperimente in der Dt. Bucht nur etwa halb so groß wie an der Küstenstation. Damit sollten für die Bestimmung der Depositionsmengen von HCH in der Dt. Bucht neben der Konzentration an einer Küstenstation die Niederschlagsmengenbestimmung über See zur Verfügung stehen.

#### 4.10 Austausch und Herkunft von $\alpha$ - und $\gamma$ -HCH sowie $\alpha$ -HCH-Enantiomeren zwischen Seewasser und Luft

Durch die Untersuchung von HCH-Konzentrationen und dem Verhältnis der  $\alpha$ -HCH-Enantiomeren (= ER) in Seewasser, Luft und Deposition wurden Austauschvorgänge dieser Stoffe zwischen Luft und Seewasser in Abhängigkeit von der Jahreszeit an den Küsten von Nord- und Ostsee beobachtet. Für die Berechnungen wurden zeitlich relativ konstante Seewasserkonzentrationen vorausgesetzt.

##### Verteilung von $\alpha$ -HCH und $\gamma$ -HCH

Aus der Luftkonzentration ( $C_L$ ) und Wassertemperatur kann mit Hilfe der Gleichungen 5 a u. b. (s. Kap. 2.2.4) unter Verwendung der berechneten Henry-Koeffizienten die Gleichgewichtskonzentration im Seewasser errechnet werden.

**Tab. 4-20:** Sättigungsindices ( $S_I$ ) für  $\alpha$ -HCH und  $\gamma$ -HCH in Westerheversand im Februar/März 1996, basierend auf Seewasserkonzentrationen vor Eiderstedt (THEOBALD, 1998) und einer Wassertemperatur von  $-1\text{ °C}$  (BSH, 1999).

	$\alpha$ -HCH $C_L$ in $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$	$S_I^b$	$\gamma$ -HCH $C_L$ in $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$	$S_I^b$	Luftmassen- Herkunft <sup>a</sup>
25.-26.02.96	13	3.2	85	0.8	S
26.-27.02.96	39	1.1	61	1.0	SW
28.-29.02.96	28	1.5	64	1.0	W, lokal
29.02.-6.3.96	18	2.3	42	1.5	NW
06.-15.03.96	14	3.0	7	9.2	O
Mittelwert		$2.2 \pm 0.8$		$2.7 \pm 3.3$	

<sup>a</sup> ermittelt aus Bodenwindfeld-Rückwärtstrajektorien 60 h rückgerechnet (REINHARDT, 1999).

<sup>b</sup> Mit berechneter Gleichgewichts-Seewasserkonzentration für  $\alpha$ -HCH von  $1.0\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  und für  $\gamma$ -HCH von  $2.6\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $S_I$  = Sättigungsindex: Werte  $> 1$  zeigen Austritt aus Wasser, Werte  $< 1$  zeigen Eintrag ins Wasser an.

In Westerheversand wurden im Februar 1996 fünf Luftkonzentrationen für  $\alpha$ -HCH von 13 bis  $39\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$  und für  $\gamma$ -HCH von 7 bis  $85\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$  bei mittleren Lufttemperaturen von  $-2\text{ °C}$  bis  $+3\text{ °C}$ , gemessen. Es wurden die Gleichgewichts-Seewasserkonzentrationen, die aus Luftkonzentrationen berechnet wurden, und Seewasserkonzentrationen, die aus der Dt. Bucht vor der Halbinsel Eiderstedt vom Februar 1994 gemessen wurden ( $1.0\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$   $\alpha$ -HCH und  $2.6\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$   $\gamma$ -HCH, aus THEOBALD, 1998), durch den Sättigungsindex ( $S_I$ ) miteinander verglichen. Die berechneten Sättigungsindex-Werte  $> 1$  zeigen an, dass der Stoff aus dem Wasser ausgast, Werte  $< 1$  zeigen an, dass der Stoff aus der Luft in das Wasser eingetragen wird. Die so erhaltenen Werte sind besonders von der Genauigkeit des Henry-Koeffizienten abhängig.

In Abhängigkeit von der Herkunft der Luftmassen gaste  $\gamma$ -HCH aus oder wurde in einem Fall bei südlichen Luftmassen in das Seewasser eingetragen. Unter Einfluss östlicher Luftmassen waren die gemessenen Luftkonzentrationen besonders niedrig, und der Sättigungsindex deutet deutlich daraufhin, dass  $\gamma$ -HCH ausgast (s. Tab. 4-20). Da dieser Stoff in der Ostsee in geringerer Konzentration vorkommt als in der Nordsee, konnte auch weniger  $\gamma$ -HCH über den Wasser/Luft-Gasaustausch in die Atmosphäre gelangen. Die Summe der Konzentrationen aus  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH lag an allen Probenahmestellen, die über die ganze Ostsee verteilt waren, bei  $2.1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ , wobei ein Gradient des Verhältnisses von  $\alpha/\gamma$ -HCH von West nach Ost mit 0.5 bis  $> 1$  zu erkennen war (WITT et al., 1998). Die niedrigen Konzentrationen von beiden HCH-Isomeren sind bei Luftmassen aus dem Osten plausibel, weil der Gasaustausch mit der Luft im Februar 1996 wegen einer Eisdecke auf der Ostsee und der Nordseeküste vermindert war. Für  $\alpha$ -HCH deutet der Sättigungsindex für die gesamte Probenahmezeit auf das Ausgasen aus dem Seewasser hin. Bei Luftmassen aus westlichen Richtungen insbesondere bei SW waren die Luftkonzentrationen so hoch, dass sich fast eine Gleichgewichtskonzentration zwischen Seewasser und Luft eingestellt hat. Eventuell war in dem Fall das tendenziell eisfreie Mündungsgebiet mit höheren Konzentrationen die Quelle für  $\alpha$ -HCH.

An einem vorgelagerten Küstenbereich der Ostsee (Kap Arkona) wurden im Sommermonat Juli 1997 sechs Luftprobenahmen durchgeführt. Bei einer durchschnittlichen Lufttemperatur von  $17 \text{ }^\circ\text{C}$  wurden zwischen  $48$  und  $104 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$   $\alpha$ -HCH und  $72$  bis  $306 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$   $\gamma$ -HCH gemessen. Die Seewasserkonzentrationen westlich von Rügen/um Rügen herum/in östlicher Ostsee im Februar 1997 waren  $0.7/1/1.1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$   $\alpha$ -HCH und  $1.4/1.1/0.9 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$   $\gamma$ -HCH (WITT et al. 1998). Mit dem Mittelwert dieser Konzentrationen und den Luftkonzentrationen wurden Werte für den Sättigungsindex ermittelt (s. Tab. 4-21)

Auffallend ist der relativ hohe Sättigungsindex für  $\alpha$ -HCH von 2 bzw. 3 im Zeitraum vom 4. bis 8.7.1997. Es wurden also Luftmassen beprobt, die einen deutlich geringeren Gehalt aufwiesen als nach der Berechnung im Gleichgewichtsfall aus dem Seewasser resultiert hätte. Die Luftmassen kamen aus nordwestlicher und westlicher Richtung und strömten somit über die westliche Ostsee und die Nordsee, einem Gebiet, wo die Seewasserkonzentrationen relativ zur östlichen Ostsee niedrig waren. Somit konnte sich auch nur eine niedrigere Gleichgewichtskonzentration zwischen Meer/Luft einstellen. Im gesamten Probenahmezeitraum in ersten Hälfte des Juli trat nach den Berechnungen  $\alpha$ -HCH aus der Arkonasee aus.

Vom 2. bis 6.7. wurden für  $\gamma$ -HCH deutlich erhöhte Luftkonzentrationen gemessen; die Luftmassen stammten z. T. aus einer Region, wo dieser Stoff in höherem Maße direkt oder durch Wiederverflüchtigung in die Luft gelangt sein muss. Innerhalb dieses Zeitraums war der Einfluss von Luftmassen aus südlichen Richtungen vorherrschend, einer Region, in der Lindan angewendet wird. Insgesamt deuten die Sättigungsindices für Kap Arkona auf einen

Eintrag von  $\gamma$ -HCH aus der Gasphase in die Arkonasee beim Herantransport westlicher und südlicher im Gegensatz zu nördlichen und östlichen Luftmassen hin.

**Tab. 4-21:** Sättigungsindices für HCH über der Ostsee bei Kap Arkona im Juli 1997, basierend auf mittleren Seewasserkonzentrationen vor Kap Arkona (WITT et al. 1998), Wassertemperatur 15 °C (KRÜGER, 1999).

	$\alpha$ -HCH $C_L$ in $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$	$S_I^b$	$\gamma$ HCH $C_L$ in $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$	$S_I^b$	Luftmassen-Herkunft <sup>a</sup>
02.-04.07.97	104	1.4	256	0.4	O, SO
04.-06.07.97	48	3.0	306	0.3	NW, SO
06.-08.07.97	72	2.0	119	0.8	W
08.-10.07.97	84	1.7	85	1.1	N
10.-12.07.97	85	1.7	87	1.1	NO, N
12.-14.07.97	99	1.5	72	1.3	O
Mittelwert		$2.0 \pm 0.5$		$0.9 \pm 0.4$	

<sup>a</sup> ermittelt aus Bodenwindfeld-Rückwärtstrajektorien 60 h rückgerechnet (REINHARDT, 1999).

<sup>b</sup> Mit berechneter Gleichgewichtskonzentration für  $\alpha$ -HCH von  $0.93 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  und für  $\gamma$ -HCH von  $1.13 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $S_I$  = Sättigungsindex: Werte > 1 zeigen Austritt aus Wasser, Werte < 1 zeigen Eintrag ins Wasser an.

Auch in der Region der Großen Seen, z. B. am Lake Ontario, wurde von HOFF et al. (1992a) das Ausgasen von HCH und bei vier der Großen Seen von BIDDLEMAN und McCONNEL (1995) das Ausgasen von  $\alpha$ -HCH auf Grundlage von Konzentrationsmessungen in Luft- und Wasser berechnet.

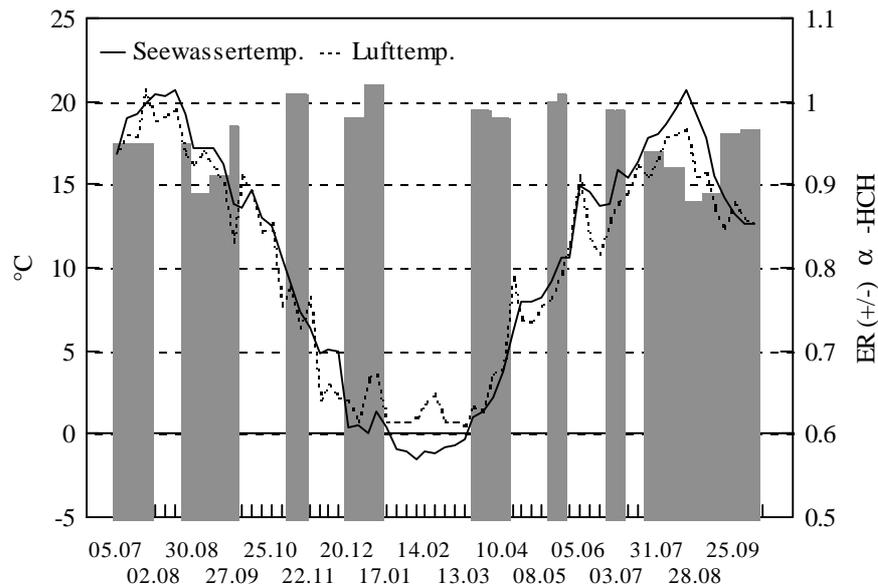
#### Verteilung der $\alpha$ -HCH-Enantiomere zwischen Luft und Wasser

Das Enantiomeren-Verhältnis (ER) von (+/-)- $\alpha$ -HCH im Seewasser in der Nord- und Ostsee unterscheidet sich von dem, welches über direkte Emission oder über Verdunstung vom Boden aus in die Luft gelangt. Um zu erkennen, ob  $\alpha$ -HCH aus dem Seewasser in die Luft und dann wiederum durch Niederschlag ausgewaschen wird, soll das ER von  $\alpha$ -HCH als Indikator benutzt werden. Dazu wurden die ER-Verhältnisse in Luft-, Regenwasser- und Seewasserproben untersucht. Die Abweichung des Verfahrens kann  $\pm 0.02$  betragen.

Die ER waren in den Luft- und Regenwasserproben verschieden groß und teilweise von der Jahreszeit abhängig.

In Winter und Frühjahr wurde an Küstenstationen racemisches  $\alpha$ -HCH in Depositionsproben (Westerheversand und Kap Arkona) und Aerosolproben (Westerheversand) gefunden. In Luftproben aus Westerheversand und Hamburg-Billbrook wurde ein Racemat der Enantiomeren gefunden (ER = 0.98 - 0.99). Dasselbe gilt für Depositionsproben aus Bulk- bzw. Wet-Only-Probenahme in Westerheversand für den Zeitraum von Oktober 1995 bis Juli 1996 (ER = 0.98-1.02) (s. Abb. 4-31). Eine Probe aus dem Feb-

ruar 1996 mit einem Enantiomeren-Verhältnis von 0.89 wurde aufgrund von störendem Untergrund im Chromatogramm nicht berücksichtigt. Auch in drei Depositionsproben aus dem Mai 1995 und Juli 1994, die von dem FS Heincke aus der Dt. Bucht stammten, konnte kein bevorzugter Abbau eines Enantiomers festgestellt werden ( $ER = 0.98-1.02$ ). In Bulk-Depositionsproben aus Kap Arkona im Juni 1997 und Februar/März 1998 wurden  $ER = 0.98 - 1.01$  gefunden.



**Abb. 4-31:** Das Enantiomerenverhältnis (= ER) (+/-)  $\alpha$ -HCH einiger Bulk-Depositionsproben am Leuchtturm Westerheversand vom 5.7.95 bis 15.10.96 im Vergleich zu Wochenmittelwerten der Temperatur des oberflächennahen Seewassers vor den Nordfriesischen Inseln und der Luft über Helgoland.

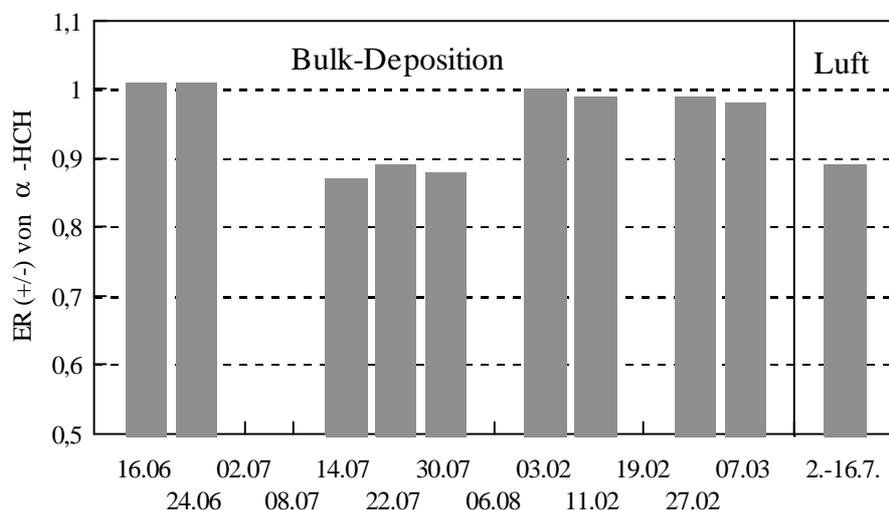
Demgegenüber wurden in Depositions- und Luftproben aus den Sommermonaten Juli/August 1995 und Juli/September 1996  $ER < 1$  beobachtet. D. h. das (+)- $\alpha$ -HCH-Enantiomer muss enantioselektiv abgebaut worden sein. Eine bekannte Quelle hierfür ist das Seewasser der Dt. Bucht und der Ostsee. In Bulk-Depositionsproben der Station Westerheversand von Juli bis September 1995 und 1996 wurden ER festgestellt, die signifikant kleiner als 1 waren ( $ER = 0.88 - 0.95$ ) (s. Abb. 4-31). Vier Oberflächenwasserproben aus der Dt. Bucht zeigten im Sommer 1994 und 1995 ein ER von 0.82 bis 0.91. Zeitgleich dazu wurden oberflächennahe Wassertemperaturen in der Dt. Bucht, vor den Nordfriesischen Inseln, von  $> 15$  °C gemessen (BSH, 1999).

Ebenso konnte ein signifikanter Enantiomerenunterschied in 2 Bulk-Depositionsproben beobachtet werden, die von der Reise 261 des FS Gauss im Juni und Juli 1995 stammten. Die Niederschlagsereignisse (REBERS, 1997) fanden in der zentralen Nordsee bzw. in der Nähe der Dänischen Küste ( $ER = 0.93$ ) und im Nordmeer ( $ER = 0.88$ ) statt.

Ähnliche Enantiomerenverhältnisse wurden in Depositionsproben auch in Kap Arkona im Sommer (Juli - August) 1997 gefunden (ER = 0.87 - 0.89). Auch in sechs Luftproben aus dem Juli 1997 in Kap Arkona wurde ein ER von  $0.89 \pm 0.01$  ermittelt (s. Abb. 4-32).

Somit wurde zum ersten Mal nicht nur in Luft-, sondern auch in Depositionsproben an einem Probenahmeort ein ER < 1 gefunden und damit gezeigt, dass luftgetragenes  $\alpha$ -HCH in Sommermonaten zum Teil aus dem Seewasser stammen kann.

RIDAL et al. (1997) konnten am Lake Ontario zwar in Luftproben ein ER < 1 nachweisen, jedoch nicht in den Depositionsproben, wo racemisches  $\alpha$ -HCH gefunden wurde. Die Luft, die während des Regens ausgewaschen wurde, stammte dort vermutlich nicht aus Richtung See, oder die Zeit für einen hinreichenden Gasaustausch zwischen dem Wasser des Sees und der atmosphärischen Grenzschicht war zu gering, damit genug  $\alpha$ -HCH mit einem ER < 1 aus dem See in die Luft übertrat, um das ER-Verhältnis signifikant zu verändern.



**Abb. 4-32:** ER (+/-) von  $\alpha$ -HCH in Bulk-Depositionsproben aus Kap Arkona vom 16.06.97 bis 06.08.97 und 03.02. bis 15.03.98. Zum Vergleich das ER der Luftproben vom 02.-16.07.97.

Für ein Enantiomerenverhältnis signifikant kleiner als 1 in Depositionsproben könnte es verschiedene Erklärungsmöglichkeiten geben:

- I. Das nicht racemische  $\alpha$ -HCH im Niederschlag stammt aus der Luft über der See. Das Enantiomerenverhältnis von  $\alpha$ -HCH in dieser Luft wurde in ihrer Zusammensetzung durch Austauschprozesse mit dem Seewasser verändert.
- II. Der direkte Eintrag von nicht racemischem  $\alpha$ -HCH aus dem Seewasser.
- III. Eintrag von im Seaspray angereicherten Oberflächenfilm mit anderem ER.

IV. Eine über Seaspray oder Gischt eingeführte biologische Aktivität in Form von beispielsweise Bakterien aus dem Seewasser, die zu einem vermehrten Abbau des (+)- $\alpha$ -HCH während der mehrtägigen Probenahme und der Lagerung geführt haben.

Die Punkte II - IV kommen insbesondere für Schiffsprobenahmen in Frage:

#### Zu I.: Austauschprozess an der Grenzfläche Wasser/Luft und Auswaschvorgang

Für  $\alpha$ -HCH aus Ferntransport wird ein racemisches Gemisch erwartet, da die Abbauprozesse in der Atmosphäre wie Photolyse und Angriff durch Hydroxylradikale nicht enantio-selektiv sind. In Proben der Luft, 10 m über der Seeoberfläche des Lake Ontario, konnten RIDAL et al. (1997) eine Abhängigkeit des ER vom Jahresgang feststellen. Im Sommer wurde ein ER von bis zu minimal 0.90, in den Jahreszeiten Frühling und Herbst wurde jedoch ein ER von ca. 1 gemessen. Der See enthielt  $\alpha$ -HCH mit ER  $0.85 \pm 0.02$ . Es wurde auch ein Zusammenhang zwischen Abnahme des ER und des Wasser-Luft-Verdunstungsquotienten ( $f_v$ ) hergestellt, wobei von Juli bis September dieser  $>1$  war und das ER  $< 0.95$ . Mit Hilfe eines Modells für den Gasaustausch von  $\alpha$ -HCH-Enantiomeren lässt sich der allmähliche Austauschvorgang zwischen nicht racemischem  $\alpha$ -HCH im Wasser und racemischem  $\alpha$ -HCH in der Luft beschreiben.

Unter der Annahme eines ER in der Luft der planetaren Grenzschicht ( $ER_{BL}$ ) von 0.91 und eines ER im Wasser ( $ER_w$ ) von 0.85 konnte nach Gleichung 17 ein Verdunstungsquotient berechnet werden. Ein Anteil von 60 % des  $\alpha$ -HCH in der atmosphärischen Grenzschicht stammten danach aus der Verdunstung.

$$f_v = \frac{(ER_{BL} - 1)}{(ER_w - 1)} \quad (17)$$

#### Zu II.: Direkter Eintrag über Seewasser

Zur Überprüfung des direkten Eintrags wurde der Natriumgehalt der Bulk-Proben bestimmt. Der Na-Gehalt in einer Seewasserprobe aus der Dt. Bucht betrug  $9.56 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , dies ist etwas weniger als der für den Nordatlantik typische Gehalt von  $11 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  (RÖMPP-CHEMIE-LEXIKON 1993). In Depositionsproben wurden von REBERS (1997) Gehalte von Chlorid bestimmt. Diese ergaben, bei einem angenommenen molaren Verhältnis von Natrium zu Chlorid von 1:1, berechnete Gehalte an Natrium in 5 Proben aus Westerheversand von 2 bis  $11 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Für 5 Depositionsproben von Forschungsschiffen wurden Gehalte von 3 bis  $33 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Natrium aus den Chlorid-Konzentrationen berechnet. Eigene Messungen zeigten Gehalte in Proben aus der Dt. Bucht von 14 und  $606 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Natrium.

In vier Bulk-Depositionsproben von der FS Gauss aus der zentralen Nordsee, dem Nordmeer und dem Nordatlantik wurden Natriumgehalte von 49 -  $194 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  gemessen. Dem-

gegenüber fand REBERS (1997) in zeitgleich genommenen Wet-Only-Proben nur Gehalte von 4 - 13 und 58 mg·L<sup>-1</sup>. Die erhöhten Gehalte an Natrium in den Bulk-Depositionsproben können auf Deposition von Seaspray bzw. Gischt bei starkem Seegang zurückgeführt werden, da der Totaldepositionssammler ca. 10 m tiefer als der Wet-Only-Sammler angebracht war. Ein direkter Vergleich für 2 Proben der Reise 261 vom FS-Gauss ergab 4 zu 194 mg·L<sup>-1</sup> und 6 zu 49 mg·L<sup>-1</sup> Natrium.

Unter der Annahme, dass die Verschiebung des Enantiomerenverhältnisses in den beiden Depositionsproben der FS-Gauss ausschließlich auf den Eintrag an Seewasser zurückzuführen ist, müssten die Depositionsprobe mit ER 0.93 aus 40 % und mit ER 0.88 aus 70 % Seewasser mit dem ER 0.83 bestehen, wenn die gemessenen ER zugrunde gelegt werden. Damit müssten die Proben 4500 bzw. 7800 mg·L<sup>-1</sup> Natrium enthalten unter Vernachlässigung des Beitrags aus dem Niederschlag. Die Proben enthielten jedoch weniger als 200 mg·L<sup>-1</sup> Natrium. Dies würde einem Anteil an Seewasser von 1.8 bzw. 0.5 % in der Depositionsprobe entsprechen. Damit lässt sich ausschließen, dass das niedrige ER auf Seewassereintrag zurückzuführen ist.

#### Zu III.: direkter Eintrag des Oberflächenfilms

Der Oberflächenfilm enthält einen ca. 10<sup>4</sup>-mal höheren Gehalt an organischer Matrix. Wenn der Oberflächenfilm im Seaspray stark angereichert werden würde, könnte damit auch der geringere Natriumgehalt in den Depositionsproben erklärt werden. KUCKLICK et al. (1994) haben jedoch für HCH nur kleine Anreicherungsfaktoren im Oberflächenfilm gefunden: 1.4 α-HCH, 1.2 γ-HCH. Ein Eintrag über den Oberflächenfilm hätte somit zu einer deutlichen Verminderung der HCH-Konzentration in den Depositionsproben geführt. Die absoluten HCH-Gehalte der Depositionsproben der FS Gauss waren allerdings in der gleichen Größenordnung wie die der Depositionsproben aus der Deutschen Bucht. Von daher gab es keine Anhaltspunkte für eine Anreicherung der chlororganischen Verbindungen im Oberflächenfilm.

#### Zu IV.: Biologische Aktivität

Der Abbau durch Bakterien findet hauptsächlich im Sediment statt (FALLER et al. 1991a), da insbesondere dort eine erhöhte Anzahl von Bakterien angesiedelt ist. Im Seewasser, insbesondere im Oberflächenbereich, befinden sich nur wenige Bakterien, die jedoch durchaus einen enantioselektiven Abbau hervorrufen können. Allerdings würde die veränderte Umgebung in den Probenflaschen von geringer Salinität und verändertem pH-Wert vermutlich zu einer geringeren Aktivität der Bakterien führen. Deshalb kann eine biologische Aktivität in den Probenflaschen als Ursache für das verringerte ER ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der direkte Eintrag einer ausreichenden Menge von reinem Seewasser unwahrscheinlich ist. Auch ein hoher Anteil des Ober-

flächenfilms im Seaspray würde nicht zur Verschiebung des ER führen. Der Einfluss von aktiven Bakterien in der Probe ist auch eher unwahrscheinlich. Daher ist als Begründung für die ER-Veränderung die Erklärung I. am plausibelsten, d. h. das  $\alpha$ -HCH wurde aus einer Luftmasse ausgewaschen, die ausreichend lange Kontakt mit einer Wasserfläche hatte, die nicht-racemisches  $\alpha$ -HCH enthielt.

Unter der Anwendung von Gleichung 17 und der Annahme, dass das ER in den Depositionsproben (0.88 - 0.95) aus Westerheversand den Verhältnissen in der Luft entspricht, ergibt sich mit einem ER von 0.84 im Seewasser der Deutschen Bucht (PFAFFENBERGER et al., 1992), dass im Sommer 31 % bis 75 % des  $\alpha$ -HCH in der Luft aus dem Seewasser stammen.

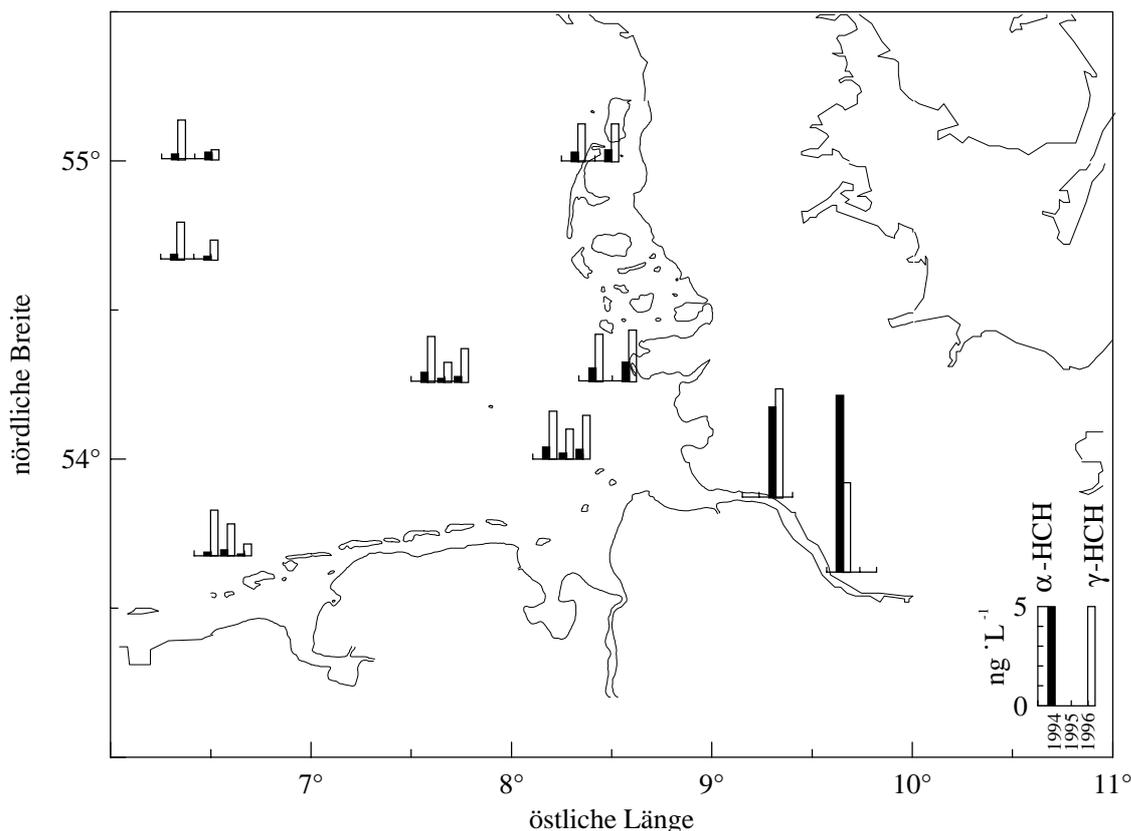
Mit den gemessenen ER der Luftproben (0.88-0.90) aus Kap Arkona und unter der Annahme eines ER von 0.85 im Seewasser (HÜHNERFUSS et al., 1992) stammen 67 % bis 80 % des  $\alpha$ -HCH in den Luftproben von Kap Arkona im Juli 1997 aus dem Seewasser. Wenn die ER der Depositionsproben zugrundegelegt werden (0.87-0.89), so betrüge der Seewasser-Anteil 73 % bis 87 %. Auch der mittlere Sättigungsindex mit im Mittel  $2.0 \pm 0.5$  (s. Tab. 4-21) zeigt deutlich das Ausgasen von  $\alpha$ -HCH im Sommermonat Juli aus der Arkonasee an.

#### **4.11 Auswirkung von Bulk-Deposition auf die Meerwasserkonzentration von HCH**

Im folgenden soll geklärt werden, ob die aus der Bulk-Deposition resultierende Depositionsmenge einen deutlichen Einfluss auf die HCH-Konzentration im Meerwasser der Dt. Bucht haben kann.

Die Deposition der Spurenstoffe steht, je nach Regenmenge und Entfernung von der Küste, in einem anderen Verhältnis zur Konzentration im Seewasser, da die räumliche Verteilung der Konzentrationen von  $\alpha$ -HCH und  $\gamma$ -HCH in der Dt. Bucht nicht gleichförmig ist. Die Seewasserkonzentration von  $\alpha$ -HCH nimmt von der Elbmündung und dem Einflussgebiet der Elbfahne zur offenen Nordsee um eine Größenordnung ab. Dagegen sind die Konzentrationen von  $\gamma$ -HCH mit 1.5 bis 2.7  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  ähnlich groß, mit der Ausnahme von geringeren Werten im Jahr 1996 in der westlichen Dt. Bucht (Abb. 4-33). Die Konzentrationen liegen damit oberhalb des Lowest observable effect level (LOEL) von 0.1  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  (SCHULTZ und LIES, 1995), einer Konzentration, bei dem noch kein toxikologischer Effekt beobachtet werden kann.

Um eine Abschätzung über die Relevanz der HCH-Deposition zu geben, werden die Seewasserkonzentrationen mit den resultierenden aus der Bulk-Deposition verglichen.

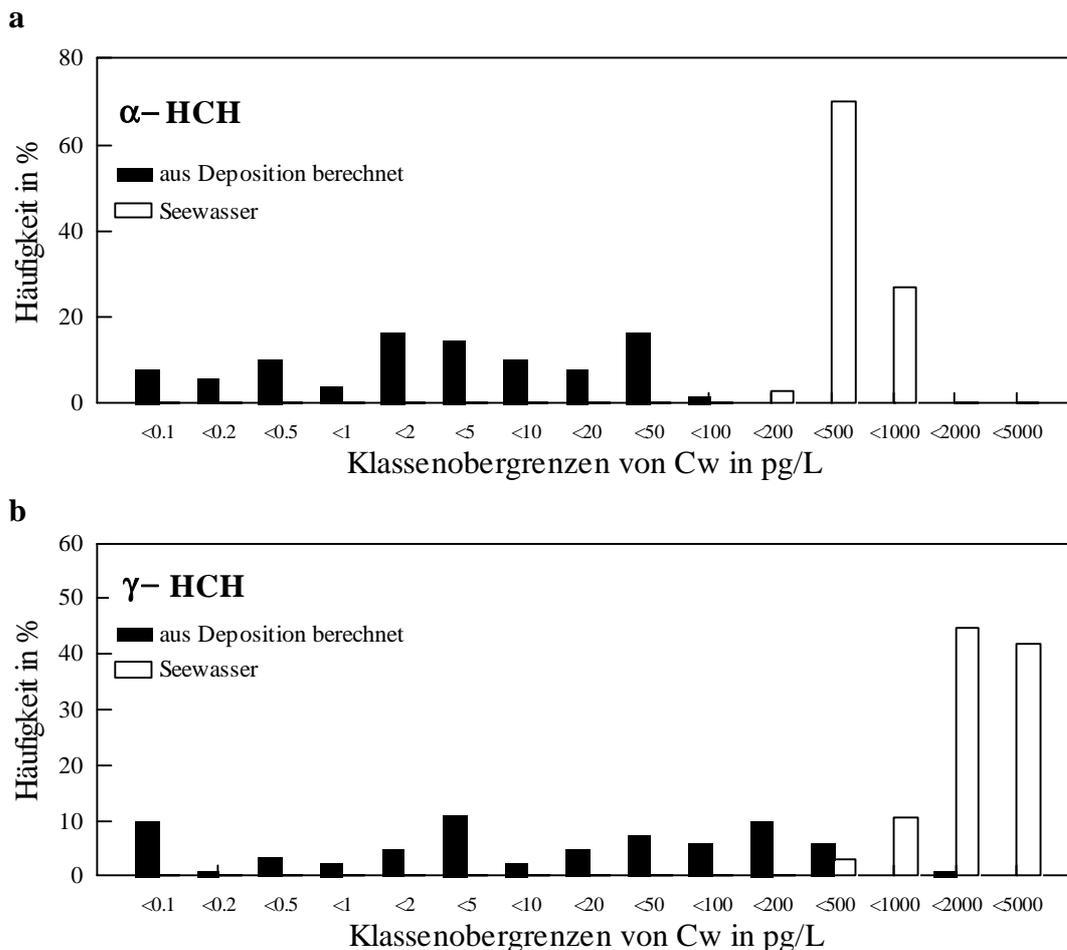


**Abb. 4-33**  $\alpha$ -HCH- und  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen im oberflächennahen Seewasser der Deutschen Bucht: Februar 1994 und Sommer 1996 nach Werten aus THEOBALD (1998), Sommer 1995 eigene Messungen.

In der Abbildung 4-34 a und b werden die Häufigkeitsverteilungen der gemessenen Konzentrationen in der Dt. Bucht von 2/94 bis 9/96 nach THEOBALD (1998) ( $n = 67$ ) verglichen mit den Konzentrationen, die sich aus den gemessenen Depositionen von maximal 14 Tage Dauer aus Westerheversand, Helgoland und Kap Arkona aus dem Zeitraum von 10/93 bis 3/98 in einer 10 m Wassersäule ergeben würden, da bei 10 m Tiefe in der Nordsee häufig Schichtungsgrenzen auftreten.

Die Maxima der Häufigkeitsverteilung liegen für die aus der Deposition resultierenden Proben für  $\alpha$ -HCH zwischen 1 und 100  $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$ , während die gemessenen Seewasserkonzentrationen ca. eine Größenordnung höher liegen bei ca. 1000  $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Die Häufigkeitsverteilungen überlappen sich nicht.

Demgegenüber gibt es für  $\gamma$ -HCH eine Überlappung in 7 % der Fälle. Es kann also für  $\gamma$ -HCH in Ausnahmefällen zu einer relativ großen Konzentrationsänderung in der Wassersäule durch Regenereignisse kommen. Insbesondere treten diese Ereignisse in den Frühjahrs- und Sommermonaten in eher küstenfernen Gebieten der Dt. Bucht auf, wenn das Anwendungsmaximum zu hohen  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen in der Luft und damit auch im Regen durch Auswaschungen führt (s. Kap. 4.5), insbesondere bei Konzentrationen von mehr als 100  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  und mehr als 10 mm Niederschlag.



**Abb. 4-34** Häufigkeitsverteilung für Konzentrationen von (a)  $\alpha$ -HCH und (b)  $\gamma$ -HCH im Seewasser<sup>1</sup> der Dt. Bucht und für die durch Deposition in einer Wassersäule von 10 m Tiefe hervorgerufenen Konzentration<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Im Zeitraum von 2/'94 bis 9/'96 nach THEOBALD (1999), n = 67. <sup>2</sup> Bulk-Deposition von 10/'93 bis 3/'98 in Westerheversand, Kap Arkona, Helgoland für Probenahmen < 14 Tage, n = 79.

In Tabelle 4-22 werden Seewasserkonzentrationen in der Dt. Bucht mit denen anderer Gewässer der Nordhemisphäre verglichen. Die Isomere  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH liegen hier in einer ähnlichen Größenordnung wie in anderen Gewässern der Nordhemisphäre und der arktischen Gewässer, wobei sich das Verhältnis von  $\gamma$ - zu  $\alpha$ -HCH umkehrt. Die  $\alpha$ -HCH-Konzentrationen waren in der kanadischen Arktis (FALCONER et al. 1995b) sogar fast so hoch wie in der Elbmündung bei Stade. Auch HCB wurde dort nachgewiesen, jedoch nicht in der Dt. Bucht. Die Konzentration von  $\beta$ -HCH ist in der Elbmündung um 2 Größenordnungen höher als in der Dt. Bucht.

**Tab. 4-22:** Konzentration von HCH, HCB und PCB in oberflächennahem Wasser.

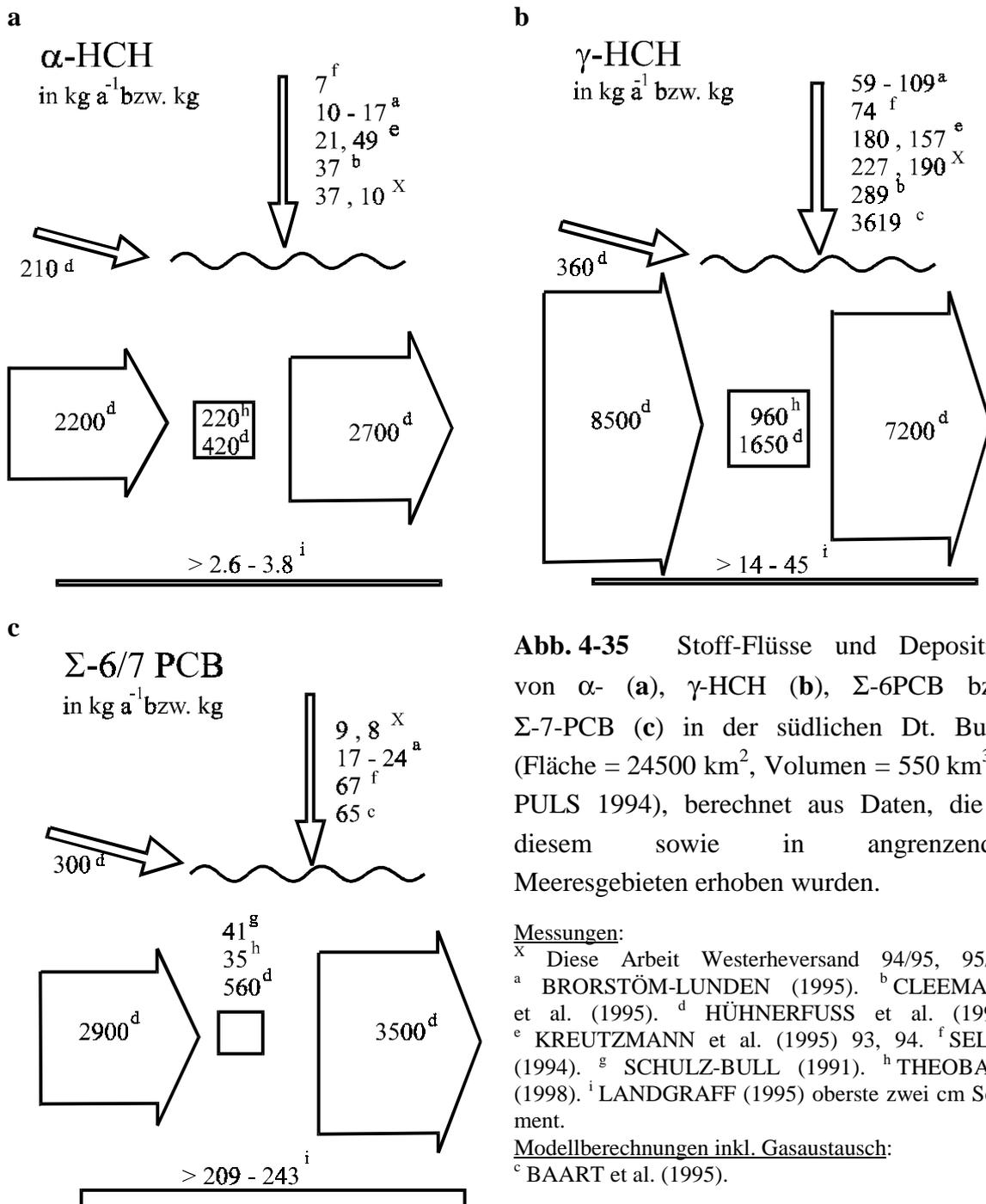
$C_w^I$ in ng·L <sup>-1</sup>		$\gamma$ -HCH	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\Sigma$ -PCB	HCB
<b>Deutsche Bucht</b>	'88 <sup>a</sup>	n. a.	n. a.	n. a.	0.3	n. a.
	ca. '90 <sup>h</sup>	3.0 / 2.55	0.77 / 0.97	-	4.1 / 5.0	n. a.
	'94 - '96 <sup>g</sup>	1.74	0.39	0.09	0.25	n. a.
	'95 <sup>x</sup>	<b>1.78</b>	<b>0.28</b>	<b>n.n.</b>	<b>n.n.</b>	<b>n.n.</b>
Elbmündung, Stade	'94 - '96 <sup>g</sup>	5.4	5.9	2.5	4.32	n. a.
	'95 <sup>x</sup>	<b>5.5</b>	<b>4.6</b>	<b>10.3</b>	<b>n.a.</b>	<b>0.9</b>
<b>Nordhemisphäre</b>						
Kanada, Lake Ontario	'93 <sup>b</sup>	0.357 ± 0.025	0.679-0.922	n. a.	n. a.	n. a.
Russland, Baikalsee	'91 <sup>c</sup>	0.4 ± 0.233	0.941±0.182	n. a.	0.56 ± 0.18 g 0.42 ± 0.4 p	0.02
<b>arktische Gewässer</b>						
kanadische Arktis	'92 <sup>f</sup>	0.44 ± 0.11	4.7 ± 0.9	n. a.	n. a.	n. a.
Bering/Chuckschen-See	'93 <sup>e</sup>	0.45	2.00	n. a.	n. a.	n. a.
östliche Arktis	'96 <sup>d</sup>	0.27	0.91	n. a.	n. a.	n. a.

<sup>x</sup> **Eigene Messungen Sommer 1995.** <sup>a</sup> SCHULZ-BULL et al. (1991)  $\Sigma$ -6PCB-Wert mit Faktor 4 multipliziert. <sup>b</sup> RIDAL et al. (1996). <sup>c</sup> McCONNELL et al. (1996) g = gelöst, p= partikulär. <sup>d</sup> HARNER et al. (1999). <sup>e</sup> JANTUNEN und BIDLÉMAN (1995). <sup>f</sup> FALCONER et al. (1995b). <sup>g</sup> THEOBALD (1998) (108 Proben) PCB aus Kongeneren 153, 138 mit Faktor 3 \* 4 (= 12). <sup>h</sup> HÜHNERFUSS et al. (1997) Einfluss von Westen, Ausfluss nach Norden; PCB-Wert mit Faktor 4 multipliziert. <sup>i</sup> Mittelwerte und zum Teil Standardabweichung.

#### 4.12 Transportflüsse chlororganischer Verbindungen in der Deutschen Bucht

Zur Verdeutlichung der Bedeutung von Depositionsmengen der untersuchten POP in die südliche Deutsche Bucht werden diese im Zusammenhang mit anderen Stoff-Flüssen gezeigt. Diese werden für die PCB,  $\alpha$ -HCH und  $\gamma$ -HCH im Bilanzierungsgebiet der Dt. Bucht (s. Abb. 4-1, Kap. 4.1) in Abb. 4-35 dargestellt. Um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurde für die Fälle, in denen Daten für  $\Sigma$ PCB zur Verfügung stehen, der Zahlenwert in Anlehnung an BAART et al. (1995) durch 4 geteilt, um den Anteil der Kongenere der  $\Sigma$ -7PCB zu berechnen. Da für die Seewasserdaten nach THEOBALD (1998) nur Werte für PCB 138 und PCB 153 zur Verfügung standen, wurde mit dem Faktor 3 multipliziert, um rechnerisch auf die  $\Sigma$ -6PCB hochzurechnen. Dieser Faktor wurde aus dem Kongeneren-Konzentrations-Verhältnis der  $\Sigma$ -6PCB in Seewasserproben aus der Dt. Bucht berechnet (SCHULZ-BULL et al., 1991). Die genaue Tiefenprofilverteilung für POP in der

Dt. Bucht ist nicht bekannt. Darüber hinaus ist die Schichtdicke der Sedimente unterschiedlich, z.B. ist diese südöstlich von Helgoland dicker als in der übrigen Deutschen Bucht. Deshalb wurden in der Abbildung 4-35 nur der POP-Gehalt der ersten 2 cm berücksichtigt (LANDGRAFF, 1995). Die angegebenen Werte sind als minimale Menge anzusehen, da sie mindestens einen Faktor 10 größer sein können.



**Abb. 4-35** Stoff-Flüsse und Deposition von  $\alpha$ - (a),  $\gamma$ -HCH (b),  $\Sigma$ -6PCB bzw.  $\Sigma$ -7-PCB (c) in der südlichen Dt. Bucht (Fläche = 24500 km<sup>2</sup>, Volumen = 550 km<sup>3</sup> n. PULS 1994), berechnet aus Daten, die in diesem sowie in angrenzenden Meeresgebieten erhoben wurden.

Messungen:

<sup>x</sup> Diese Arbeit Westerheversand 94/95, 95/96.  
<sup>a</sup> BRORSTÖM-LUNDEN (1995). <sup>b</sup> CLEEMANN et al. (1995). <sup>d</sup> HÜHNERFUSS et al. (1997).  
<sup>e</sup> KREUTZMANN et al. (1995) 93, 94. <sup>f</sup> SELKE (1994). <sup>g</sup> SCHULZ-BULL (1991). <sup>h</sup> THEOBALD (1998). <sup>i</sup> LANDGRAFF (1995) oberste zwei cm Sediment.

Modellberechnungen inkl. Gasaustausch:

<sup>c</sup> BAART et al. (1995).

**Tab. 4-23:** Spannweite der Depositionsmengen pro Jahr an seewassernahen Probenahmeorten.<sup>a</sup>

$m_{\text{dep}}$ in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	HCB	$\Sigma$ PCB
Minimum	0.3	0.02	0.8	0.03 <sup>b</sup>	0.6
Maximum	2.0	0.15	50	0.23	6.8
Max. / Min.	7	8	63	8	11

<sup>a</sup> n. Tabelle 4-6a in Kap. 4.3. <sup>b</sup> Ohne den Wert für Westerheversand 1995/96.

Die größten Stoff-Flüsse kommen durch westlichen Seewassereinstrom in und den nördlichen Seewasserausstrom aus der Dt. Bucht zustande (HÜHNERFUSS et al., 1997). Die PCB sind im Gegensatz zu den HCH aufgrund stärkerer Adsorption eher im Sediment als im Wasserkörper vorhanden.

Aus der Bilanz für  $\alpha$ -HCH und PCB wird jedoch ein durch Eintrag über Flüsse und Atmosphäre größerer Nettoausfluss erkennbar. Dagegen deutet der Nettoeintrag von  $\gamma$ -HCH auf einen Abbau hin, z. B. durch Mikroorganismen und Photooxidation (HÜHNERFUSS et al., 1997). Obwohl  $\gamma$ -HCH im Seewasser eine relativ geringere Aufenthaltsdauer hat, machen die großen Stoff-Flüsse und Löslichkeit es zu einem ernstzunehmenden Schadstoff im Ökosystem Randmeer (SHULZ et al., 1999).

Die Abschätzungen über die POP-Mengen, die in die Dt. Bucht über die Atmosphäre eingetragen werden, variieren stark. Dies wird anhand der Spannweite der berechneten Werte für die deponierten Einträge deutlich. Diese stammen aus Messungen mit Depositionssammlern für Bulk- oder Wet-Only-Probenahme von seewassernahen Standorten der Nordseeanrainerstaaten. Das Verhältnis des größten zum kleinsten Wert beträgt für  $\Sigma$ -PCB, HCB,  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH 7 - 11 und für  $\gamma$ -HCH sogar 63 (s. Tab. 4-23). Von BAART et al. (1995) wird bei Modellrechnungen ein Unsicherheitsfaktor für den Eintrag von 2 - 5 für PCB und 2 - 3 für  $\gamma$ -HCH angenommen. Die Berücksichtigung des Gasaustausches neben der nassen und trockenen Deposition durch die Modellrechnung von BAART et al. (1995) führt somit für  $\gamma$ -HCH zu der verhältnismäßig großen Spannweite. Danach beträgt der Anteil des atmosphärischen Eintrags in die südliche Nordsee von  $\gamma$ -HCH mindestens 91 % und von PCB 18 % im Vergleich zu dem direkten Eintrag über die Flüsse. Dagegen sind es für  $\gamma$ -HCH mit Ergebnissen aus Depositionsprobenahmen von Westerheversand mit 32 % ('94/'95) und 38 % ('95/'96) weniger. Für  $\alpha$ -HCH werden 15 % ('94/'95) bzw. 5 % ('95/'96) und für PCB 3 % ('94/'95 und '95/'96) atmosphärischer Eintrag durch Bulk-Deposition berechnet.

## 5 Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit war die Klärung der Herkunft und der Verteilung einiger persistenter organischer Schadstoffe (POP), wie Hexachlorcyclohexan (HCH), Polychlorierte Biphenyle (PCB) und Hexachlorbenzol (HCB) in der bodennahen Atmosphäre über Norddeutschland. Dazu wurden drei Monitoring-Dauerprobenahmestationen in Norddeutschland (Hamburg-Billbrook, Flugplatz bei Itzehoe, Westerheversand) über einen Zeitraum von 1 bis 3 Jahren mit einem Bulk-Depositionssammler aus Edelstahl betrieben. Darüber hinaus wurden im Rahmen projektgebundener, mehrwöchiger Intensivmesskampagnen gezielte Fragestellungen zum Eintrag von POP über die Atmosphäre in die Deutsche Bucht bzw. die Frage des Austausches an der Grenzfläche Meer/Atmosphäre innerhalb von Forschungsprojekten für küstennahe Meeresgebiete der Nord- (KUSTOS) und Ostsee (BASYS) bearbeitet. Insgesamt wurden auf diese Weise 247 Depositionsproben mit Bulk- und Wet-Only-Sammlern, 14 Bulk-Depositionsproben mit sofortiger Extraktion vor Ort, 16 Luftproben (High-Volume-Probenahme) und 6 Seewasserproben genommen und nach aufwendiger Aufarbeitung mit Kapillargaschromatographie-ECD analysiert.

Im Rahmen einer Interkalibrierung sollten verschiedene Bulk-Depositionssammler (mit Edelstahl- oder Glastrichter und Wet-Only-Sammler im Bulk-Betrieb) untereinander auf ihre Niederschlags-Sammeleffizienz und die gemessenen POP-Konzentrationen verglichen werden. Dafür wurden die Depositionssammler paarweise nebeneinander aufgestellt. Beim derartigen Vergleich von Bulk-Depositionssammlern des selben Typs ergaben sich mittlere Standardabweichungen für  $\alpha$ -HCH-Konzentrationen von 0.3 - 2.0 ng·L<sup>-1</sup> und für  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen von 1.9 - 19.5 ng·L<sup>-1</sup>. Ähnliche Konzentrationsabweichungen wurden beim Vergleich zwischen einem Bulk-Depositionssammler mit Edelstahl und einem mit Glas bzw. Teflon erhalten. Von daher ließ die Bulk-Probenahme mit verschiedenen Vorrichtungen vergleichbare Ergebnisse erwarten. Die Effekte der unterschiedlichen Anströmungsgeometrie für die Konzentrationsbestimmung können vernachlässigt werden. Beim Vergleich des Bulk-Depositionssammlers mit Edelstahloberfläche und einem Sammeltrichter aus Teflon waren die Depositionsmengen von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH signifikant erhöht. Dies wurde auf eine verstärkte Adsorption an der Teflonoberfläche bzw. am Polyurethanschaum zurückgeführt. Der Vergleich von Bulk- zu Wet-Only-Probenahme ergab keinen Unterschied für die deponierte Menge  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH. Daraus folgte, dass ausschließlich die nasse Deposition den Beitrag für die gesammelte Menge HCH-Isomere in einen Bulk-Depositionssammler gebracht hat.

Dagegen zeigten sich deutliche Unterschiede bezüglich der Niederschlagsmenge. Diese variierte für zwei Sammler des gleichen Typs zwischen 0.1 mm bis 0.6 mm (Standardabweichung der mittleren Differenzpaare). Beim Vergleich verschiedener Sammlertypen waren die Abweichungen mit 1.2 mm bis 3.4 mm deutlich größer. Der Bulk-Depositionssammler mit Edelstahloberfläche zeigte signifikant bessere Sammel-effizienz als der Sammler vom Typ Hellmann und der Wet-Only-Sammler. Zum Teil

konnte dies mit seiner aerodynamisch günstigeren Form erklärt werden. Da die Bestimmung der Niederschlagsmenge von Sammler zu Sammler variierte, sollte der Einsatz gleicher Bulk-Depositionssammler die Vergleichbarkeit von HCH-Depositionsmengen an verschiedenen Orten erhöhen.

Die Frage nach der Abhängigkeit der POP-Konzentrationen in Depositions- und Luftproben von der Niederschlagsmenge bzw. der Lufttemperatur war für die Untersuchung der Verteilung und Depositionsmenge von Interesse. Die exponentielle Abnahme der Konzentrationen einzelner PCB-Kongenerer mit der Niederschlagsmenge in Bulk-Depositionsproben korrelierte teilweise hochsignifikant an den Probenahmeorten Hamburg-Billbrook, Westerheversand und Itzehoe-Flugplatz. Dies traf auch für HCB in Hamburg-Billbrook und Itzehoe-Flugplatz sowie für  $\beta$ -HCH in Hamburg-Billbrook zu. Das beobachtete Verhalten deutete auf einen effektiven Auswaschvorgang der Stoffe in der Atmosphäre bzw. auf einen hohen Auswaschkoeffizienten hin, wie dies von partikulär gebundenen Stoffen bekannt ist. Für Luftproben aus dem Winterhalbjahr '98 wurde in Hamburg-Billbrook ein Anstieg der  $\gamma$ - und  $\alpha$ -HCH-Konzentration mit der Lufttemperatur beobachtet und als Ursache eine ausgasende flächige lokale Quelle vermutet. In Westerheversand stieg die Konzentration einiger PCB-Kongeneren mit der Lufttemperatur an. Dies wurde auf eine von der Temperatur kontrollierte Verdunstung aus sekundären Quellen zurückgeführt.

Des Weiteren sollte untersucht werden, ob es einen saisonalen Einfluss auf die Deposition gibt. In den Monaten März bis Juni wurden an den Stationen Westerheversand, Itzehoe-Flugplatz und Hamburg-Billbrook in Bulk-Depositionsproben deutliche Maxima der  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen mit bis zu  $1130 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  gemessen. Innerhalb dieses Zeitraums konnten im Mittel bis zu 6-mal so hohe Konzentrationen im Verhältnis zum Rest des Jahres bestimmt werden. Diese Spitzenwerte im Frühjahr wurden auf die Hauptanwendungszeit von Lindan zurückgeführt.  $\alpha$ - und  $\beta$ -HCH zeigten erwartungsgemäß keine Abhängigkeit von der Jahreszeit.

Neben der saisonalen Variabilität wurde untersucht, ob es auch einen Gradienten der Stoffeinträge mit Entfernung von der Küste zur See bzw. zum Land gibt. Dazu wurden die Depositionsmengen von HCH-Isomeren an der Küste (Westerheversand) und in 50 km Entfernung auf offener See (Deutsche Bucht nördlich von Helgoland) während Intensiv-Messkampagnen bestimmt und miteinander verglichen. Bei Einzelfallbetrachtungen konnten keine deutlichen Unterschiede der  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen in Bulk-Depositionsproben festgestellt werden. Die Niederschlagsmengen waren in der Deutschen Bucht allerdings nur halb so groß wie an der Küstenstation. Damit ist die Bestimmung der Niederschlagsmenge entscheidend für eine Abschätzung der Deposition von  $\gamma$ - und  $\alpha$ -HCH über See.

Über eine Distanz von über 100 Kilometer wurde für  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH eine Abnahme der Bulk-Depositions-Konzentrationen vom städtischen über den ländlichen zum seewasserna-

hen Probenahmeort gefunden. Die PCB-Konzentrationen an der Küste und auf See waren 5- bis 10-mal kleiner als in Hamburg-Billbrook. Für die Luftkonzentrationen von HCH-Isomeren und PCB im Winterhalbjahr zeigte sich eine ähnliche Konzentrationsabnahme.

Unter Verwendung detaillierter meteorologischer Daten wurden windrichtungsabhängige bzw. herkunftsabhängige Konzentrationen mit Hilfe von Bodenwind-Rückwärts-Trajektorien für Luft- und Bulk-Depositions-Konzentrationen berechnet. Im Frühjahr/Sommer '96, der Hauptanwendungszeit von Insektiziden in der Landwirtschaft, konnten westlichen und südlichen Windrichtungen deutlich erhöhte  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen und  $\gamma/\alpha$ -HCH-Verhältnisse in Depositionsproben aus seewassernahen Standorten in Norddeutschland zugeordnet werden. Auch PCB scheinen bevorzugt aus südlicher Richtung herantransportiert zu werden. Luftproben aus dem Winter '95/'96 von Westerheversand deuteten ebenfalls auf erhöhte  $\gamma$ -HCH- und PCB-Konzentrationen aus südlichen und westlichen Richtungen hin. Im Sommer '97 wurden dann in Luft- und Depositionsproben von Kap Arkona an der Ostsee ebenfalls erhöhte  $\gamma$ -HCH-, PCB- und HCB-Konzentrationen auf Luftmassen aus südlichen Richtungen und für  $\alpha$ - und  $\beta$ -HCH auf solchen aus östlichen Richtungen zurückgeführt. Diese Ergebnisse belegten die Annahme eines Ferntransportes von luftgetragenen POP aus Mittel- und Westeuropa in nördliche Richtung zu den Randmeeren Norddeutschlands.

Die im Vergleich zu anderen Messorten ungewöhnlich hohen HCH-Konzentrationen in Luft- und Depositionsproben in Hamburg-Billbrook bedurften einer besonderen Erklärung. Windrichtungsgewichtete Konzentrationen von Luft- und Depositionsproben aus westlichen Richtungen, die Zusammensetzung der HCH-Isomere und die Temperaturabhängigkeit der HCH-Luft-Konzentrationen deuteten auf eine lokale Quelle hin. Diese lag in westlicher Richtung. Es handelt sich hierbei um das seit Jahren stillgelegte und gesicherte Gelände der ehemaligen HCH-Produktionsanlage der Firma Boehringer und dessen Umgebung, da die Oberflächenböden dort hohe HCH-Konzentrationen enthielten, die temperaturabhängig in die Atmosphäre ausgasen.

Für  $\alpha$ -,  $\gamma$ -HCH und PCB wurden zwischen wesentlichen Kompartimenten der südlichen Deutschen Bucht Stoff-Flüsse mit Hilfe von ergänzenden Daten aus der Literatur berechnet. Die Daten für den atmosphärischen Depositions-Fluss schwankten für  $\alpha$ -,  $\beta$ -HCH, HCB und PCB etwa um den Faktor 10, und für  $\gamma$ -HCH sogar um den Faktor 60. Die Abschätzung des atmosphärischen Anteils im Verhältnis zum Eintrag über Flüsse betrug für  $\gamma$ -HCH nach Daten von Bulk-Depositionsproben in Westerheversand 32 % ('94/'95) bzw. 38 % ('95/'96), für  $\alpha$ -HCH 15 % ('94/'95) bzw. 5 % ('95/'96) und für PCB 3 % ('94/'95 und '95/'96). Die Berücksichtigung des Gasaustausches nach Modellrechnungen in der Literatur führte für  $\gamma$ -HCH zu deutlich höheren Werten des atmosphärischen Eintrags und damit zu einem größeren Anteil für  $\gamma$ -HCH am Gesamteintrag in die Deutsche Bucht. Für die Abschätzung der Relevanz des atmosphärischen Eintrages in das Ökosystem Deutsche Bucht wurden Seewasserkonzentrationen mit den aus Depositionen resultierenden

Konzentrationen verglichen. Als Ergebnis von Häufigkeitsverteilungen wurde gefunden, dass der atmosphärische Eintrag von  $\gamma$ -HCH ins Meer in den Sommermonaten mit hohen Luftkonzentrationen, herrührend aus Mittel- und Westeuropa und starken Niederschlägen, besonders hoch war und einen merklichen Einfluss auf die Konzentration im Seewasser hat, insbesondere bei relativ niedrigen Konzentrationen im küstenfernen Bereich. Im Gegensatz dazu wird die  $\alpha$ -HCH-Seewasserkonzentration durch die Deposition vermutlich unwesentlich beeinflusst.

Neben der Abschätzung der Bulk-Deposition von POP in die Randmeere wurde weiterhin der Fragestellung zum gasförmigen Austausch und Austrag von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH nachgegangen. Dazu wurden u. a. Messungen von Luft-, Bulk-Depositions- und Seewasserproben auf das Enantiomerenverhältnis (ER) von (+/-)- $\alpha$ -HCH untersucht. Im Seewasser wurde ein ER von  $< 1$  gefunden, das auf den bakteriellen enantioselektiven Abbau spezifisch im Meer zurückgeht. Damit ließ sich „marines“ von „kontinentalem“  $\alpha$ -HCH unterscheiden und so die Herkunft von  $\alpha$ -HCH in atmosphärischen Proben zurückverfolgen. Erstmals konnte bei relativ hohen Seewassertemperaturen in der Deutschen Bucht von mehr als  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Bulk-Depositionsproben aus Westerheversand ein ER von  $< 1$  (bis zu minimal 0.89) gefunden werden. Ebenfalls bei warmer Witterung wurde am Probenahmeort Kap Arkona zum ersten Mal gleichzeitig ein Enantiomerenverhältnis von  $< 1$  in Depositions- (ER = 0.87 - 0.89) und in Luftproben (ER = 0.89) gefunden. An der Küste der Deutschen Bucht auf Eiderstedt und der Arkonasee auf Rügen stammten - unter Annahme einfacher Vermischung des  $\alpha$ -HCH aus den beiden Quellen Seewasser und landbeeinflusste Luft - immerhin 30 - 90 % des  $\alpha$ -HCH in der seebeeinflussten Luft aus dem Seewasser. Durch den Vergleich zwischen berechneten Gleichgewichtskonzentrationen im Seewasser aus gemessenen Luftkonzentrationen von  $\gamma$ - und  $\alpha$ -HCH an Küstenstationen konnte nachgewiesen werden, dass bei gering vorbelasteten Luftmassen diese aus der Nord- und Ostsee ausgasen.

Durch die vorliegende Arbeit konnte eine erweiterte 1 - 3-jährige Datengrundlage vergleichbarer Bulk-Depositionsproben von POP für seewassernahe Probenahmeorte sowie einen ländlichen und einen städtischen Probenahmeort in Norddeutschland geliefert werden. Der Einfluss von Luftmassen unterschiedlicher Herkunft auf die POP-Konzentration in Bulk-Depositionsproben konnte nachgewiesen und mit denen von Luftprobenahmen verglichen werden. Somit wurde die Verknüpfung von Daten zur Herkunft von Luftmassen erfolgreich zur Quellbereichserkennung für Bulk-Depositionskonzentrationen von POP angewendet. In Bulk-Depositionsproben wurden erstmals Enantiomerenverhältnisse von (+/-)-  $\alpha$ -HCH  $< 1$  gefunden und daneben in einem vergleichbaren Zeitraum auch in Luftproben. Damit wird die Aussage über das Ausgasen von  $\alpha$ -HCH aus küstennahem Seewasser insbesondere in den Sommermonaten aus berechneten Gleichgewichtskonzentrationen bestätigt.

## Summary

The aim of this work is the clarification of origin and distribution of some persistent organic pollutants (POP), like hexachlorocyclohexane (HCH), polychlorinated biphenyls (PCB) and hexachlorbenzene (HCB) in the lower atmosphere over northern Germany.

Three monitoring permanent sampling stations in northern Germany (Hamburg-Billbrook, airfield near Itzehoe, Westerheversand) were operated over a period of one to three years with a bulk deposition sampler made of steel. Additionally, during several intensive campaigns during research projects (KUSTOS, BASYS) some experiments aiming on the input of POP into the German Bight by the air path and the exchange at the sea/air interface were done. Altogether 247 deposition samples with bulk and wet-only samplers, 14 bulk deposition samples with extraction in situ, 16 high volume air-samples and 6 sea-water samples were taken and analysed by GC-ECD.

The collection efficiencies and the differences in  $\alpha$ -HCH and  $\gamma$ -HCH concentrations in deposition sampler were compared in the scope of an inter-calibration. An intercalibration study with different samplers was carried out. The effects of different geometry of the sampler can be neglected with respect to the concentrations but not with respect to the collecting efficiency. The comparison of bulk and wet-only samplers revealed that HCH isomers are only present in the wet but not in the dry particulate deposition.

It was found that the POP-concentrations in deposition samples are depending on the amount of precipitation. At all sampling stations an exponential decrease of the concentrations of PCB-congeners was found. This was also the case for HCB at Itzehoe-airfield and Westerheversand. This behaviour is a hint for an effective scavenging of these substances like it is known for substances bound to particles. In air samples in Hamburg-Billbrook an increase of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -HCH concentration with air temperature was observed. This was probably caused by a local source near by. High HCH-concentrations in air and bulk deposition samples during western wind directions at Hamburg-Billbrook were caused by the local source of an area of the formerly HCH producing company Boehringer.

During March to June, the main application time of lindane, distinct maxima during the annual cycle were found in bulk deposition samples in North-west Germany with a maximal value of  $1130 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$   $\gamma$ -HCH.

Besides the seasonal variability the deposition gradient with distance from the coast was studied. Within a distance of 50 km (Westerheversand/German Bight) no significant difference in the concentrations of  $\gamma$ -HCH was found. However the total deposition is largely determined by the amount of rainfall. In the German Bight the total amount of rainfall was found to be only about 50 % compared to the coastal sites. Thus, the total deposition is considerably lower in the German Bight.

Over a distance of 100 kilometres the concentrations of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -HCH decreased in bulk deposition samples from an urban over a rural to a coastal sampling station. The PCB-concentration was 5 to 10 times smaller at the coast in comparison to Hamburg-Billbrook. A similar decrease was found in the winter for the atmospheric HCH and PCB concentrations.

Concentrations in air and bulk deposition were interpreted by using meteorological data, especially wind direction and backward-wind trajectories. During spring/summer '96 high  $\gamma$ -HCH concentrations respectively  $\gamma/\alpha$ -HCH ratios in bulk deposition were detected during western and southern winds at sampling station close to the sea. In winter '95/'96, when southern and western air masses were transported to Westerheversand, higher concentrations of  $\gamma$ -HCH and PCB were found in air samples. The bulk deposition and air concentrations of  $\gamma$ -HCH, PCB and HCB at Arkona Sea in summer '97 were highest during transport from southern and western directions respectively for  $\alpha$ - and  $\beta$ -HCH out of easterly directions. These results prove the assumption of a long range transport from Middle and Western Europe in northern direction to the marginal seas of northern Germany.

Based on the bulk deposition measurements at the coastal station Westerheversand over a period of two years the atmospheric input to the southern German Bight was calculated and compared to literature data of river input. These calculations revealed the following percentage contributions of the atmospheric input:  $\gamma$ -HCH 32 % ('94/'95) respectively 38 % ('95/'96),  $\alpha$ -HCH 15 % ('94/'95) respectively 5 % ('95/'96), PCB 3 % ('94/'95 and '95/'96). The atmospheric deposition of  $\gamma$ -HCH during the summer with higher air concentrations could change the concentration in sea water substantially.

Additional measurements were carried out to study the air-sea-exchange of  $\alpha$ -HCH and  $\gamma$ -HCH, respectively. In the sea water of the German Bight and the Arkona Sea an enantiomeric ratio (ER) of (+/-)- $\alpha$ -HCH  $< 1$  was found, probably caused by stereo selective decomposition of (+)- $\alpha$ -HCH by marine bacteria. The origin of gaseous  $\alpha$ -HCH was, therefore, distinguishable between „marine“ and „continental“. For the first time an ER  $< 1$  (down to 0.89) was found in bulk deposition samples in Westerheversand while the sea water temperature was  $> 15$  °C. Also during a warm period at one sampling station (Kap Arkona) an ER  $< 1$  was found in the air (ER = 0.89) and bulk deposition samples (ER = 0.87 - 0.89). Assuming that a simple mixture in the atmosphere near the surface is valid, 30 - 90 % of  $\alpha$ -HCH stemmed out of sea water. At period of times with low  $\gamma$ - and  $\alpha$ -HCH air concentrations it was indicated by calculations that these substances will gas out of the sea water of the German Bight and Arkona Sea.

## 6 Literaturverzeichnis

- Agrell, C.; Okla, L.; Larsson, P.; Backe, C.; Wania, F.** (1999): Evidence of Latitudinal Fractionation of Polychlorinated Biphenyl Congeners along the Baltic Sea Region, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1149-1156.
- Anonymus** (1991): Chloraromaten - Herkunft und Transfer 1990, NRW-Messprogramm, Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes Nordrhein-Westfalen (Hrsg.), Düsseldorf.
- Anonymus** (1998): Altlast-Sicherung, mit der wir leben können. Boehringer Ingelheim Pharma KG.
- Arnold, S.F.; Klotz, D.M.; Collins, B.M.; Vonier, P.M.; Guillette Jr., L.J.; McLachlan, J.A.** (1996): Synergistic Activation of Estrogen Receptor with Combination of Environmental Chemicals, *Science*, **272**, 1489-1492.
- Atkinson, R.** (1987): Estimation of OH Radical Reaction rate constants and atmospheric lifetimes of PCB, PCDD, PCDF, *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 305-307.
- Atkinson, D.** (1988): *Environ. Tox. Chem.*, **7**, 435-442: zitiert in SIEBERS et al. (1994).
- Atlas, E.L.** (1990): Atmospheric inputs of synthetic organic compounds to the oceans. In: Group of Experts on Scientific Aspects of Marine Pollution, GESAMP Working Group 14 (Hrsg.) Atmospheric Inputs of Trace Metals to the World's Oceans, Chap. 6, World Meteorological Organization, Geneva: zitiert in COTHAM und BIDLEMAN (1991).
- Atuma, S.S. ; Jensen, S.; Mowrer, J.; Orn, U.** (1986): Separation of Lipophilic Substances in Environmental Samples with Special Reference to Toxaphene, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **24**, 213-225.
- Avila, A.; Alarcón, M.** (1999): Relationship between precipitation chemistry and meteorological situations at a rural site in NE Spain, *Atmospheric Environment*, **33**, 1663-1677.
- Baart, A.C.; Berdowski, J.J.M.; Jaarsveld, J.A.** (1995): Calculation of atmospheric deposition of contaminants on the North Sea, R 95/138, TNO, Delft.
- Baker, J.E.; Eisenreich, S.J.** (1990): Concentrations and Fluxes of Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons and Polychlorinated-Biphenyls Across the Air-Water-Interface of Lake-Superior, *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 342-352.
- Bayens, W.; Dehairs, F.; Dedeurwaerder, H.** (1990): Wet and dry deposition fluxes above the North Sea, *Atmospheric Environment*, **24**, 1693-1703.
- Ballschmiter, K.** (1992): Transport und Verbleib organischer Verbindungen im globalen Rahmen, *Angew. Chem.*, **104**, 501-528.
- Ballschmiter, K.; Zell, M.** (1980): Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCB) by Glass Capillary Gas Chromatography, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **302**, 20.
- Bethan, B.; Dannecker, W.; Gerwig, H.; Hühnerfuss, H.; Schulz, M.** (2000): Seasonal Dependence of the Chiral Composition of  $\alpha$ -HCH in Coastal Deposition at the North Sea, *Chemosphere*, in press.
- Bidleman, T.F.; Jansson, B.; Soderlund, R.; Wideqvist, U.** (1987): Organochlorine Pesticides and Polychlorinated-Biphenyls in the Atmosphere of Southern Sweden, *Atmospheric Environment*, **21**, 641-654.
- Bidleman, T.F.** (1988): Atmospheric processes - Wet and dry deposition of organic compounds, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 361-367.
- Bidleman, T.F.; McConnell, L.L.** (1995): A review of field experiments to determine air-water gas exchange of persistent organic pollutants, *Sci. Total. Environ.*, **159**, 101-117.
- Bidleman, T.F.; Alegria, H.; Ngabe, B.; Green, C.** (1998a): Trends of Chlordane and Toxaphene in Ambient Air of Columbia, South Carolina, *Atmospheric Environment*, **32**, 1849-1856.
- Bidleman, T.F.; Jantunen, L.M.; Harner, T.; Wiberg, K.; Wideman, J.L.; Brice, K.; Su, K.; Falconer, R.L.; Aigner, E.J.; Leone, A.D.; Ridal, J.J.; Kerman, B.; Finizio, A.; Alegria, H.; Parkhurst, W.J.; Szeto, S.Y.** (1998b): Chiral pesticides as tracers of air-surface exchange, *Environ. Pollut.*, **102**, 43-49.
- Bidleman, T.F.; Falconer, R.L.** (1999): Using Enantiomers To Trace Pesticide Emissions, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 206A-209A.

- Biermann, F.; Wank, C.** (1999): Die „POP-Konvention“ - Das neue Chemikalien-Regime der Vereinten Nationen, FS II 99-402, Wissenschaftszentrum Berlin für Sozialforschung (WZB), Berlin.
- Bösenberg, J.** (1998): Rohdaten der Geräte vom meteorologischen Messfeld auf einem Flugplatz bei Itzehoe. Persönliche Mitteilung.
- Breivik, K.; Pacyna, J.M.; Münch, J.** (1999): Use of  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -hexachlorocyclohexane in Europe, 1970 - 1996, *Sci. Total. Environ.*, **239**, 151-163.
- Brockmann, U.H.; Haarich, M.; Rick, H.J.; Hühnerfuss, H.; Schmidt, D.; Kersten, M.; Steinhart, H.; Landgraff, O.; Aletsee, L.; Dürselen, C.-D.; Becker, V.** (1993): Seasonal Correlation Between Nutrients and Contaminants. In Circulation and Contaminant Fluxes in the North Sea, Sündermann, J. (Hrsg.). Springer Verlag, Heidelberg.
- Brockmann, U.** (1996): Projektkoordinator K.J. Hesse, BMBF-Projekt 03F0130 2. Zwischenbericht TRANSWATT, Universität Kiel.
- Brorström-Lundén, E.** (1995): Measurements of Semivolatile Organic Compounds in Air and Deposition, Thesis, Department of Analytical and Marine Chemistry University of Göteborg.
- Brodsky, J.; Ballschmiter, K.** (1988): Reversed Phase Liquid-Chromatography of PCBs as a Basis for the Calculation of Water Solubility and Log  $K_{OW}$  for Polychlorobiphenyls, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **331**, 295-301.
- Bruckmann, P.; Kersten, W.; Hagedorn, B.; Balfanz, E.; Funcke, W.; König, J.; Theisen, J.; Ball, M.; Pöpke, O.** (1988a): Die Luftbelastung Hamburgs durch chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW) und ausgewählte Kohlenwasserstoffe, *Hamburger Umweltberichte* **22/88**, Umweltbehörde Hamburg.
- Bruckmann, P.; Kersten, B.; Funcke, W.; Balfanz, E.; König, J.; Theisen, J.; Ball, M.; Pöpke, O.** (1988b): The occurrence of chlorinated and other organic trace compounds in urban air, *Chemosphere*, **17**, 2363 - 2380.
- Brümmer, B.** (1998): Persönliche Mitteilung.
- BSH** (= Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie) (1999): Wöchentliche Wassertemperaturen in 3 m Tiefe von sechs Stationen in der Deutschen Bucht, persönliche Mitteilung.
- Bunce, N.J.; Nakai, J.S.; Langshaw, J.A.; Landers, J.P.** (1989): An Assessment of the Importance of Direct Solar Degradation of Some Simple Chlorinated Benzenes and Biphenyls in the Vapor-Phase, *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 213-218.
- Burkard, L.P.; Andren, A.W.; Armstrong, D.E.** (1985): *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 500-507: zitiert in BAKER und EISENREICH (1990).
- CD-Römpp:** 9. Auflage des Römpp Chemie Lexikons auf CD-ROM, Version 1.0, Falbe, J.; Regitz, M. (Hrsg.), Thieme-Verlag, Stuttgart.
- Chan, C.H.; Bruce, G.; Harrison, B.** (1994): Wet deposition of organochlorine pesticides and PCB to the great lakes, *J. Great Lakes Res.*, **20**, 546-560.
- Chevreuil, M.; Garmount, M.; Teil, M.J.; Chesterikoff, A.** (1996): Occurrence of organochlorines (PCBs, pesticides) and herbicides (triazines, phenyluranes) in the atmosphere and in the fallout from urban and rural stations of the Paris area, *The Science of the Total Environment*, **182**, 25-37.
- Chen, C.Y.; Ling, Y.C.** (1992): Optimizing Electron-Capture Detector Performance for Gas Chromatographic Analysis of Polychlorinated Biphenyls, *Chromatographia*, **33**, 272-278.
- Cleemann, M.; Poulsen, M.E.; Hilbert, G.** (1995): Deposition of Lindane in Denmark, *Chemosphere*, **30**, 2039-2049.
- Cooper, D.A.; Peterson, K.; Simpson, D.** (1996): Hydrocarbon, PAH and PCB Emissions from Ferries: A Case Study in the Skagerrak-Kattegat-Öresund Region, *Atmospheric Environment*, **30**, 2463-2473.
- Cotham, W.E.; Bidleman, T.F.** (1991): Estimating the atmospheric deposition of organochlorine contaminants to the arctic, *Chemosphere*, **22**, 165-188.
- Creaser, C.S.; Krokos, F.; Startin, J.R.** (1992): Analytical Methods for the Determination of Nonortho Substituted Chlorobiphenyls - A Review, *Chemosphere*, **25**, 1981-2008.

- Cristol, S.J.** (1949): The structure of  $\alpha$ -benzene hexachloride, *J. Amer. Soc.*, **71**, 1894.
- De Boer, J.; Duinker, J.C.; Calder, J.A.; Vandermeer, J.** (1992): Interlaboratory Study on the Analysis of Chlorobiphenyl Congeners, *J. of AOAC Inter.*, **75**, 1054 - 1062.
- De Boer, J.; Vandermeer, J.; Reutergardh, L.; Calder, J.A.** (1994): Determination of Chlorobiphenyls in Cleaned-Up Seal Blubber and Marine Sediment Extracts - Interlaboratory Study, *J. of AOAC Inter.*, **77**, 1411-1422.
- DIN 32 645** (Entwurf) (1990): Nachweis- und Bestimmungsgrenze, Normenausschuss Chemische Terminologie (ACHT) im DIN Deutsches Institut für Normung, Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 51527**, Teil 1 (1987): Bestimmung polychlorierter Biphenyle (PCB) - Flüssigchromatographische Vortrennung und Bestimmung 6 ausgewählter PCB mittels eines Gaschromatographen mit Elektroneneinfang-Detektor (ECD), Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung Fachausschuß Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP im DIN, Beuth Verlag, Berlin.
- Doerffel, K.** (1987): Statistik in der Analytischen Chemie, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Doskey, P.V.; Andren, A.W.** (1981): Modelling the flux of atmospheric PCB's across the Air/Water interface, *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 705-711.
- Dua, V.K.; Pant, C.S.; Sharma, V.P.** (1994): HCH Residues in Rain Water from Hardwar, India, *Bull. Environ. Contam. Tox.*, **52**, 797-801.
- Dubois, R.; Flentje, H.; Heintz, F.; Karbach, H.J.; Platt, U.** (1997): Regionally Representative Ozone Monitoring at Cape Arkona, *J. Atmosph. Chem.*, **28**, 97-109.
- Duinker, J.C.; Bouchertall, F.** (1989a): On the Distribution of Atmospheric Polychlorinated Biphenyl Congeners Between Vapor-Phase, Aerosols, and Rain, *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 57-62.
- Duinker, J.C.; Schultz, D.E.; Petrick, G.** (1989b): Selection of Chlorinated Biphenyl Congeners for Analysis in Environmental-Samples, *Mar. Pollut. Bull.*, **19**, 19-25.
- Duinker, J.C.; Schulz, D.E.; Petrick, G.** (1991): Analysis and Interpretation of Chlorobiphenyls - Possibilities and Problems, *Chemosphere*, **23**, 1009-1028.
- Duyzer, J.H.; van Oss, R.F.** (1997): Determination of deposition parameters of a number of persistent organic pollutants by laboratory experiments, TNO (Hrsg.), **R 97/150**, Apeldoorn, Niederlande.
- DWD** (= Deutscher Wetterdienst) (1999): Meteorologische Daten von Stationen aus Norddeutschland.
- Eganhouse, R.P.; Gould, B.R.; Phinney, C.S.; Olaguer, D.M.; Sherblom, P.M.** (1989): Congener-Specific Determination of Chlorobiphenyls in Biological Tissues Using an Aroclor-Based Secondary Calibration Standard, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **35**, 175-198.
- Ehrenberg, A.S.C.** (1986): Statistik oder der Umgang mit Daten, VCH, Weinheim.
- Eilmsteiner, W.G.; Lorbeer, G.E.** (1996): Pestizide, Chlorkohlenwasserstoffe und anorganische Inhaltsstoffe im Niederschlag, **UBA-96-126**, Umweltbundesamt, Wien.
- Eisenreich, S.** (1990): Wet and dry deposition of semi volatile organic chemicals, in: Proceedings from Workshop on Long-Range Transport of Organic Pollutants, Swedish Environmental Protection Agency (Hrsg.), **Report 3807**, Solna, Schweden.
- Erickson, M.D.** (1997): Analytical chemistry of PCBs, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- Falandysz, J.; Yamashita, N.; Tanabe, S.; Tatsukawa, R.** (1992): Composition of PCB Isomers and Congeners in Technical Chlorofen Formulation Produced in Poland, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **47**, 129-136.
- Falconer, R.L.; Bidleman, T.F.** (1994): Vapor-Pressures and Predicted Particle Gas Distributions of Polychlorinated Biphenyl Congeners as Functions of Temperature and Ortho-Chlorine Substitution, *Atmospheric Environment*, **28**, 547-554.
- Falconer, R.L.; Bidleman, T.F.; Gregor, D.J.; Semkin, R.; Teixeira, C.** (1995a): Enantioselective Breakdown of  $\alpha$ -Hexachlorocyclohexane in a Small Arctic Lake and its watershed, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1297-1302.

- Falconer, R.L.; Bidleman, T.F.; Gregor, D.J.** (1995b): Air-water gas change and evidence for metabolism of hexachlorocyclohexanes in Resolute Bay, N.W.T., *Sci. Total Environ.*, **160/161**, 65-74.
- Faller, J.; Hühnerfuss, H.; König, W.A.; Krebber, R.; Ludwig, P.** (1991a): Do Marine Bacteria Degrade  $\alpha$ -Hexachlorocyclohexane Stereoselectively?, *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 676-678.
- Faller, J.; Hühnerfuss, H.; König, W.A.; Ludwig, P.** (1991b): Gas chromatographic separation of the enantiomers of marine organic pollutants: Distribution of  $\alpha$ -HCH enantiomers in the North Sea, *Mar. Pollut. Bull.*, **22**, 82-86.
- Finizio, A.; Mackay, D.; Bidleman, T.F.; Harner, T.** (1997): Octanol-Air Partition Coefficient as a Predictor of Partitioning of Semivolatile Organic Chemicals to Aerosols, *Atmospheric Environment*, **31**, 2289-2296.
- Finizio, A.; Bidelman, T.F.; Szeto, S.Y.** (1998): Emission of Chiral Pestizides From an Agricultural Soil in the Frase Valley, British Columbia, *Chemosphere*, **36**, 345-355.
- Foreman, W.T.; Bidleman, T.F.** (1987): An experimental System for Investigating Vapor-Particle Partitioning of Trace Organic Pollutants, *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 869-875.
- Frame, G.M.** (1997a): A collaborative study of 209 PCB congeners and 6 Aroclors on 20 different HRGC columns 1. Retention and coelution database, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **357**, 701-713.
- Frame, G.M.** (1997b): A collaborative study of 209 PCB congeners and 6 Aroclors on 20 different HRGC columns 2. Semi-quantitative Aroclor congener distributions, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **357**, 714-722.
- Frehse, H.; Thier, H.P.** (1991): Die Ermittlung der Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze bei Rückstandsanalysen nach dem neuen DFG-Konzept, *GIT Fachz. Lab.*, 285-292.
- FuHH, Bürgerschaft (Hrsg.)** (1984): Umweltbeeinträchtigungen durch die Fa. C. H. Boehringer Sohn, Werk Hamburg Moorfleet: Bürgerschaftliches Ersuchen vom 12.1.1983 (Drucksache 11/9 und 11/43), *Drucksache 11/2864*, Hamburg.
- Führer, U.; Deißler, A.; Schreitmüller, J.; Ballschmiter, K.** (1997): Analysis of Halogenated Methoxybenzenes and Hexachlorobenzene (HCB) in the Picogram  $m^{-3}$  Range in Marine Air, *Chromatographia*, **45**, 414-427.
- Geertsen, H.** (1997): Tägliche Niederschlagsmessung in Westerhever, persönliche Mitteilung.
- Gerwig, H.** (1994): Gaschromatographische Bestimmung ausgewählter luftgetragener organischer Spurenstoffe unter Einsatz eines Thermodesorbers sowie der Detektion mit ECD und MS. Diplomarbeit am Fachbereich Chemie der Universität Hamburg.
- GESAMP** (= Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution) (1989): The Atmospheric Input of Trace Species to the World Oceans, Reports and Studies No. 38, World Meteorological Organization, Genf. zitiert in: Bidleman, T.F.; McConnell, L.L. (1993): Gas Exchange of Persistent Organic Pollutants, Pacyna, J.M.; Voldner, E.; Keeler, G.I.; Evans, G.; The United States Environmental Protection Agency (Hrsg.), EMEP/CCC-Report 7/93, Durham, North Carolina, The United States.
- Gevao, B.; Hamilton-Taylor, J.; Jones, K.C.** (1998): Polychlorinated biphenyl and polycyclic aromatic hydrocarbon deposition to and exchange at the air-water interface of Esthwaite Water, a small lake in Cumbria, UK, *Environmental Pollution*, **102**, 63-75.
- Gottschild, D.** (1996): Verflüchtigung von Pflanzenschutzmitteln in die Atmosphäre, *Chemie in unserer Zeit*, **30**, 50-51.
- Granier, L.; Chevreuril, M.** (1991): Automobile Traffic: A source of PCBs to the Atmosphere, *Chemosphere*, **23**, 785-788.
- Graßl, H.; Eppel, D.; Petersen, G.; Schneider, B.; Weber, H.; Gandraß, J.; Reinhardt, K.H.; Wodarg, D.; Fließ, J.** (1989): Stoffeintrag in Nord- und Ostsee über die Atmosphäre, Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit - Luftreinhaltung - 10402572, GKSS 89/E/8, Geesthacht.
- Graßl, H.; Michaelsen, K.; Reinhardt, V.; Klepp, C.; Krell, U.** (1996): Atmosphärisches Umfeld, BMBF-Projekt 03F011A 2. Zwischenbericht KUSTOS, ZMK Zentrum für Meeres- und Klimaforschung der Universität Hamburg.

- Graßl, H.; Michaelsen, K.; Reinhardt, V.; Klepp, C.; Krell, U.** (1997): Atmosphärisches Umfeld, BMBF-Projekt 03F011A 3. Zwischenbericht KUTOS, ZMK Zentrum für Meeres- und Klimaforschung der Universität Hamburg.
- Greim, H.** (1998): Hormonähnlich wirkende Stoffe in der Umwelt, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **46**, 63-66.
- Grob, K.; Neukom, H.P.** (1979): The Influence of the Syringe Needle on the Precision and accuracy of vaporizing Injections, *HRC-Journal of High Resolution Chromatography*, **2**, 15-20.
- Grob, K.; Rennhard, S.** (1980): Evaluation of Syringe Techniques for Injections into Vaporizing GC Injectors, *HRC-Journal of High Resolution Chromatography*, **3**, 627-633.
- Grob, K.** (1989): Classical Split and Splitless Injection in Capillary GC, *Chromatographic Methods*, Dr. Alfred Huethig Verlag, Heidelberg.
- Gustafsson, Ö.; Gschwend, P.M.** (1999): Short Communication - Hydrophobic organic compound partitioning from bulk water to the water/air interface, *Atmospheric Environment*, **33**, 163-167.
- Halsall, C.; Gevao, B.; Howsam, M.; Lee, R.G.M.; Ockenden, W.A.; Jones, K.C.** (1999): Temperature dependence of PCBs in the UK atmosphere, *Atmospheric Environment*, **33**, 541-552.
- Harner, T.; Kylin, H.; Bidleman, T.F.; Strachan, W.M.** (1999): Removal of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -Hexachlorocyclohexane and Enantiomers of  $\alpha$ -Hexachlorocyclohexane in the Eastern Arctic Ocean, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1157-1164.
- HELCOM** (1997): Airborne Pollution Load to the Baltic Sea 1991- 1997, Helsinki Commission - Baltic Marine Environmental Protection Commission (Hrsg.), *Balt. Sea Environ. Proc. No. 69*, Jönköping.
- Hörath, H.** (1995): Gefährliche Stoffe und Zubereitungen: Gefahrstoffverordnung - Chemikalien-Verbotsverordnung. Paperback Recht, Wiss.-Verl.-Ges., Stuttgart.
- Hoff, R.M.; Muir, D.C.G.; Grift, N.P.** (1992a): Annual Cycle of Polychlorinated-Biphenyls and Organohalogen Pesticides in Air in Southern Ontario. 1. Air Concentration Data, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 266-275.
- Hoff, R.M.; Muir, D.C.G.; Grift, N.P.** (1992b): Annual Cycle of Polychlorinated-Biphenyls and Organohalogen Pesticides in Air in Southern Ontario. 2. Atmospheric Transport and Sources, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 276-283.
- Holsen, T.M.; Noll, K.E.; Liu, S.P.; Lee, W.J.** (1991): Dry Deposition of Polychlorinated-Biphenyls in Urban Areas, *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1075-1081.
- Hornbuckle, K.C.; Achman, D.R.; Eisenreich, S.J.** (1993): Over-Water and over-Land Polychlorinated-Biphenyls in Green Bay, Lake-Michigan, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 87-98.
- Hornbuckle, K.C.; Jeremiason, J.D.; Sweet, C.W.; Eisenreich, S.J.** (1994): Seasonal-Variations in Air-Water Exchange of Polychlorinated-Biphenyls in Lake-Superior, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1491-1501.
- Huber, W.** (1994): Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, *Analytiker-Taschenbuch Bd. 12*, Springer-Verlag, Heidelberg.
- Hühnerfuss, H.; Faller, J.; König, W.A.; Ludwig, P.** (1992): Gas Chromatographic Separation of the Enantiomers of Marine Pollutants. 4. Fate of Hexachlorocyclohexane Isomers in the Baltic and North Sea, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 2127-2133.
- Hühnerfuss, H.; Bester, K.; Landgraff, O.; Pohlmann, T.; Selke, K.** (1997): Annual Balances of Hexachlorocyclohexanes, Polychlorinated Biphenyls and Triazines in the German Bight, *Mar. Pollut. Bull.*, **34**, 419 - 426.
- Krüger, S.** (1999): Rohdatenauszug IOW-MARNET-Station „Meßmast Darßer Schwelle“, Institut für Ostseeforschung Warnemünde, Physikalische Ozeanographie und Messtechnik.
- Iwata, H.; Tanabe, S.; Sakai, N.; Tatsukawa, R.** (1994): Geographical-Distribution of Persistent Organochlorines in Air, Water and Sediments from Asia and Oceania, and Their Implications for Global Redistribution from Lower Latitudes, *Environ. Pollut.*, **85**, 15-33.

- Jantunen, L. M.; Bidleman, T.F.** (1995): Reversal of the Air-Water Gas Exchange Direction of Hexachlorocyclohexanes in the Bering and Chukchi Seas: 1993 versus 1988, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1081 - 1089.
- Jantunen, L.M.; Bidleman, T.F.** (1997): Correction to "Air-water gas exchange of hexachlorocyclohexanes (HCHs) and the enantiomers of  $\alpha$ -HCH in arctic regions", *J. Geophys. Res.*, **102**, 19279-19282.
- Jensen, S.** (1966): Report of a new chemical hazard, *New Scientist*, **32**, 612.
- Kallenborn, R.; Hühnerfuss, H.** (2000): Chiral environmental pollutants. A new analytical approach for the ecotoxicological risk assessment of hazardous organic compounds, Springer Verlag, Berlin.
- Kannan, N.; Schulzbull, D.E.; Petrick, G.; Duinker, J.C.** (1992): High-Resolution PCB Analysis of Kanechlor, Phenoclor and Sovol Mixtures Using Multidimensional Gas-Chromatography, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **47**, 201-215.
- Kaupp, H.; Dörr, G.; Hippelein, M.; McLachlan, M.S.; Hutzinger, O.** (1996): Baseline Contamination Assessment for a new resource recovery facility in Germany Part IV: Atmospheric concentrations of polychlorinated biphenyls and hexachlorobenzene, *Chemosphere*, **32**, 2029-2042.
- Knap, A.H.; Binkley, K.S.** (1988): The occurrence and distribution of trace organic compounds in bermuda precipitation, *Atmospheric Environment*, **22**, 1411-1423.
- Koch, R.** (1989): Umweltchemikalien: Physikalisch-chemische Daten, Toxizitäten, Grenz- und Richtwerte, Umweltverhalten. VCH, Weinheim.
- König, W.A.; Krebber, R.; Mischnick, P.** (1989): Cyclodextrins as Chiral stationary Phases in Capillary Gas Chromatography - Part V: Oktacis (3-O-butyryl-2,6-di-O-pentyl)- $\gamma$ -cyclodextrin, *HRC-J. High Resolution Chrom.*, **12**, 732-738.
- Koester, C.J.; Hites, R.A.** (1992): Wet and Dry Deposition of Chlorinated Dioxins and Furans, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1375-1382.
- Kolb, M.; Bahadir, M.** (1995): Analyse schwerflüchtiger organischer Schadstoffe in Sedimenten, *Analytiker-Taschenbuch Bd. 13*, Springer-Verlag, Heidelberg.
- Kreutzmann, J.; Holz, J.; Jandl, G.** (1995): Untersuchung des atmosphärischen Schadstoffeintrages in Nord- und Ostsee - Messungen, Forschungsbericht 104 02 667, Umweltbundesamt (Hrsg.), Berlin.
- Kriews, M.** (1992): Charakterisierung mariner Aerosole in der Deutschen Bucht sowie Prozeßstudien zum Verhalten von Spurenmetallen beim Übergang Atmosphäre/Meerwasser, Dissertation, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, in *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, Hrsg. W. Dannecker, **Bd. 15**.
- Krupcik, J.; Kocan, A.; Petrik, J.; Leclercq, P.A.; Ballschmiter, K.** (1993): Reference-Standards for Quantitative Trace Analysis of PCBs by GC - Technical PCB Formulations for the Calibration of ECD and MSD Responses, *Chromatographia*, **35**, 410-418.
- Kucklick, J.R.; Hinckley, D.A.; Bidleman, T.F.** (1991): Determination of Henry's law constants for hexachlorocyclohexanes as a function of temperature in distilled water and seawater, *Mar. Chem.*, **34**, 197-209.
- Kucklick, J.R.; Bidleman, T.F.; McConnell, L.L.; Walla, M.D.; Ivanov, G.P.** (1994): Organochlorines in the Water and Biota of Lake Baikal, Siberia, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 31-37.
- Kühn, R.; Birett, K.** (1998): Merkblätter Gefährliche Arbeitsstoffe - 113. Erg. Lieferung. Landsberg/Lech, ecomed Verlag.
- Künitzer, A.** (1996): Agenda 21, Kapitel 17 „Schutz der Ozeane“ - Umsetzungen durch die Bundesregierung, *Deutsche Gesellschaft für Meeresforschung - Mitteilungen*, **Heft 4**, 9-16.
- Lackaschus, S.** (1997): Konzentrationen und Depositionen atmosphärischer Spurenmetalle an der Küstenstation Arkona, Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität Rostock.
- Landgraf, O.** (1995): Koplanare Polychlorierte Biphenyle und weitere Organochlor-Verbindungen in Sedimenten und Organismen aus der inneren Deutschen Bucht, Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg.

- Larsen, B.; Bowadt, S.; Tilio, R.** (1992): Congener Specific Analysis of 140 Chlorobiphenyls in Technical Mixtures on 5 Narrow-Bore GC Columns, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **47**, 47-68.
- Larsen, B.; Riego, J.** (1990): Interference from 2,3,5,6-3',4' Hexachlorobiphenyl (163) in the Determination of 2,3,4-2',4',5'-Hexachlorobiphenyl in environmental and technical samples, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **40**, 59-68.
- Larsson, P.; Okla, L.** (1987): An Attempt to Measure the Flow of Chlorinated Hydrocarbons, such as PCBs, from Water to Air in the Field, *Env. Poll.*, **44**, 219-225.
- Larsson, P.; Okla, L.** (1989): Atmospheric transport of chlorinated hydrocarbons to Sweden in 1985 compared to 1973, *Atmospheric Environment*, **23**, 1699-1711.
- Lee, W.-J.; Lewis, S.J.L.; Chen, Y.-Y.; Wang, Y.-F.; Sheu, H.L.; Su, C.C.; Fan, Y.-C.** (1996): Polychlorinated Biphenyls in the Ambient Air of Petroleum Refinery, Urban and Rural Areas, *Atmospheric Environment*, **30**, 2371-2378.
- Lee, R.G.M.; Hung, H.; Mackay, D.; Jones, K.C.** (1998): Measurement and Modelling of the Diurnal Cycling of Atmospheric PCBs and PAHs, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2172-2179.
- Lee, R.G.M.; Jones, K.C.** (1999): The Influence of Meteorology and Air Masses on Daily Atmospheric PCB and PAH Concentrations at a UK Location, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 705-712.
- Leister, D.L.; Baker, J.E.** (1994): Atmospheric Deposition of Organic Contaminants to the Chesapeake Bay, *Atmospheric Environment*, **28**, 1499-1520.
- Lepri, L.; Desideri, P.; Cini, R.; Masi, F.; Sophie, van Erk M.** (1995): Transport of organochlorine pesticides across the air/sea interface during the aerosol process, *Anal. Chim. Acta*, **317**, 149-160.
- Li, Y.F.; Mcmillan, A.; Scholtz, M.T.** (1996): Global HCH Usage with 1° x 1° Longitude/Latitude Resolution, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 3525-3533.
- Ligocki, M.P.; Leuenberger, C.; Pankow, J.F.** (1985): Trace organic compounds in rain - II. Gas scavenging of neutral organic compounds, *Atmospheric Environment*, **19**, 1609-1617.
- Liss, P.S.; Slater, P.G.** (1974): Flux across the air-sea interface, *Nature*, **247**, 181-184.
- Lode, O.; Eklo, O.M.; Holen, B.; Svensen, A.; Johnsen, A.M.** (1995): Pesticides in precipitation in Norway, *Sci. Tot. Environ.*, **160/161**, 421-431.
- Ludwig, P.** (1991): Untersuchungen zum enantioselektiven Abbau von polaren und unpolaren Kohlenwasserstoffen durch marine Mikroorganismen, Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, Shaker Verlag, Aachen.
- Mackay, D.; Patterson, S.** (1986): Model Describing the rates of Transfer processes of organic chemicals between atmosphere and water, *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 810-816.
- McConnell, L.L.; Kucklick, J.R.; Bidleman, T.F.; Ivanov, G.P.; Chernyak, S.M.** (1996): Air-Water Gas Exchange of Organochlorine Compounds in Lake Baikal, Russia, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2975-2983.
- McDougall, K.W.; Wan, H.H.** (1994): The stability of Dieldrin, Aldrin, Lindane Chlorpyrifos and Prothiofos in stored roof-waters, *J. Environ. Sci. Health*, **29**, 293-301.
- McFarland, V.A.; Clarke, J.U.** (1989): Environmental Occurrence, Abundance, and Potential Toxicity of Polychlorinated Biphenyl Congeners: Considerations for a Congener-Specific Analysis, *Environ. Health Persp.*, **81**, 225-239.
- McLachlan, M.S.; Horstmann, M.; Towara, J.; Bopp, U.; Pfitzenmaier, F.; Scholz, M.** (1998): Untersuchung der atmosphärischen Belastung, des Transports und Verbleibs von polychlorierten Dibenzodioxinen, Dibenzofuranen und coplanaren Biphenylen in ausgewählten Gebieten Deutschlands, Forschungsvorhaben 104 02 659, im Auftrag des Umweltbundesamts, Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie der Universität Bayreuth.
- Möller, K.; Bretzke, C.; Hühnerfuß, H.; Kallenborn, R.; Kinkel, J. N.; Kopf, J.; Rimkus, G.** (1994): Durchlässigkeit der Blut-Hirn-Schranke von Seehunden für das Enantiomer (+)- $\alpha$ -1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexan und dessen absolute Konfiguration, *Angew. Chem.*, **106**, 911-912.

- Möller, K.** (1998): Verteilung, Schicksal und toxische Wirkung chlorierter Problemstoffe in der Umwelt und deren ökotoxikologische Bewertung, Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, Shaker Verlag, Aachen.
- Mullin, M.D.; Pochini, C.M.; McCrindle, S.; Romkes, M.; Safe, S.H.; Safe, L.M.** (1984): High-Resolution PCB Analysis: Synthesis and Chromatographic Properties of all 209 PCB Congeners, *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 468-476.
- Murphy, T.J.; Sweet, C.W.** (1994): Contamination of Teflon Surfaces by PCBs in the Atmosphere, *Atmospheric Environment*, **28**, 361-364.
- Naumann, K.** (1983): Differenzierte Probenahme und Analytik von Aerosolen unter Anwendung atomspektrometrischer Methoden - ein Beitrag für künftige Immissionsüberwachungen, Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg.
- Nerin, C.; Martinez, M.; Pons, B.; Zufiaurre, R.** (1996): Gaschromatographic determination of chlorobenzenes and HCHs in an urban atmosphere, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **354**, 61-65.
- NIST** (= *National Institute of Standards and Technology*) (1998): Certificate of Analysis, Standard Reference Material (SRM) 1649a, Urban Dust, Gaithersburg, MD, 19. November 1998.
- Oehme, M.** (1982a): Gas-Chromatographische Detektoren, ABC der Meß- und Analysentechnik, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg.
- Oehme, M.; Stray, H.** (1982b): Quantitative Determination of Ultra-Traces of Chlorinated Compounds in High-Volume Air Samples from the Arctic Using Polyurethane Foam as Collection Medium, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **311**, 665-673.
- Oehme, M.** (1991): Further evidence for long-range air transport of polychlorinated aromates and pesticides: North America and Eurasia to the arctic, *Ambio*, **20**, 293-297.
- Offenberg, J.H.; Baker, J.E.** (1997): Polychlorinated Biphenyls in Chicago Precipitation: Enhanced Wet Deposition to Near-Shore Lake Michigan, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1534-1538.
- Okla, L.; Larsson, P.** (1987): Day-Night Differences in Volatilization Rates of Polychlorinated-Biphenyls from Water to Air, *Environ. Tox. Chem.*, **6**, 659-662.
- OSPARCOM** (= *Oslo and Paris Comissions*) (1996): The use of Pesticides in Agriculture, Horticulture and Forestry by Contracting Parties to the Paris Commission.
- Ottar, B.; Semb, A.** (1989): Emissions, Atmospheric Transport, Deposition and Mass Flows of Chlorinated Hydrocarbons. *NILU report* (Norwegisches Institut für Luftuntersuchungen) **19/89**, Lillestrom.
- Pacyna, J.M.; Oehme, M.** (1988): Long-Range Transport of some Organic compounds to the Norwegian Arctic, *Atmospheric Environment*, **22**, 243-257.
- Pankow, J.F.** (1987): Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere, *Atmospheric Environment*, **11**, 2275-2283.
- Pankow, J.F.** (1994): An Absorption Model of Gas-Particle Partitioning of Organic Compounds in the Atmosphere, *Atmospheric Environment*, **28**, 185-188.
- Petric, G.; Schulz, D.E.; Duinker, J.C.** (1988): Clean-up of environmental samples by HPLC for analysis of organochlorine compounds by GC with ECD, *J. Chromatogr.*, **43**, 241-248.
- Pfaffenberger, B.** (1995): Untersuchungen zur enantioselektiven Anreicherung von chiralen organischen Schadstoffen im marinen und terrestrischen Ökosystemen, Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, Shaker Verlag, Aachen.
- Pfaffenberger, B.; Hühnerfuss, H.; Kallenborn, R.; Köhler-Günther, A.; König, W.A.; Krüner, G.** (1992): Chromatographic Separation of the Enantiomers of Marine Pollutants. Part 6: Comparison of the Enantioselective Degradation of  $\alpha$ -Hexachlorocyclohexane in Marine Biota and Water, *Chemosphere*, **25**, 719-725.
- Poissant, L.; Koprivniak, J.F.** (1996): Fate and Atmospheric Concentrations of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -Hexachlorocyclohexane in Québec, Canada, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 945-951.

- Prado-Fiedler, R.** (1990): On the relationship between precipitation amount and wet deposition of nitrate and ammonium, *Atmospheric Environment*, **24**, 3061-3065.
- Puls, W.** (1994): Eine Bilanz für die Deutsche Bucht. In Abschlußbericht PRISMA BMFT-Projekt 03F0558A1. Zentrum für Meeres- und Klimaforschung, Universität Hamburg.
- Rantanen, J.H.; Silano, V.; Tarkowski, S.; Yrjänheikki, E.** (1987): PCBs, PCDDs and PCDFs: Prevention and control of accidental and environmental exposures (WHO, Copenhagen), 100-104; in KANNAN et al. (1992).
- Rebers, A.** (1997): Deposition von luftgetragenen Schadstoffen über See sowie Entwicklung eines Sammel- und Analysengerätes für marine Naßdepositionen, Dissertation, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, in *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, Hrsg. W. Dannecker, **Bd. 30**.
- Reinhardt, V.** (1999): persönliche Mitteilung, Meteorologisches Institut Hamburg.
- Ridal, J.J.; Kerman, B.; Durham, L.; Fox, M.E.** (1996): Seasonality of Air-Water Fluxes of Hexachlorocyclohexanes in Lake Ontario, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 852-858.
- Ridal, J.J.; Bidleman, T.F.; Kerman, B.R.; Fox, M.E.; Strachan, W.M.J.** (1997): Enantiomers of  $\alpha$ -Hexachlorocyclohexanes as Tracers of Air-Water Gas Exchange in Lake Ontario, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1940-1945.
- Römpf-Chemie-Lexikon** (1991): 9. Auflage, Bd. 4, Faller, J.; Regitz, M. (Hrsg.), Thieme Verlag, Stuttgart.
- Sachs, L.** (1988): Statistische Methoden: Planung und Auswertung, 6.A., Springer Verlag, Berlin.
- Salthammer, T.** (1994): Luftverunreinigende organische Substanzen in Innenräumen, *Chemie in unserer Zeit*, **28**, 280-290.
- Scharf, J.** (1992): Untersuchungen zur Verteilung und zum Verhalten von Pflanzenschutzmitteln (PSM) in der Atmosphäre, Dissertation, Fachbereich Chemie, Technische Hochschule Darmstadt.
- Scharf, J.; Wiesiolek, R.; Bächmann, K.** (1992): Pesticides in the atmosphere, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **342**, 813-816.
- Schreitmüller, J.; Ballschmiter, K.** (1994): The Equilibrium Distribution of Semivolatile Organochloro Compounds Between Atmosphere and Surface-Water in the Atlantic-Ocean, *Angew. Chem.-Int. Edt. Engl.*, **33**, 646-649.
- Schreitmüller, J.; Ballschmiter, K.** (1995): Air - Water Equilibrium of Hexachlorocyclohexanes and Chloromethoxybenzenes in the North and South Atlantic, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 207-215.
- Schroeder, W.H.; Lane, D.A.** (1988): The fate of toxic airborne pollutants, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 240-246.
- Schultz, R.; Liess, M.** (1995): Chronic effects of low insecticide concentrations on freshwater caddisfly larvae, *Hydrobiologica*, **229**, 103-113.
- Schulz, D.E.; Duinker, J.C.; Petrick, G.** (1989): Complete Characterization of Polychlorinated Biphenyl Congeners in Commercial Aroclor and Clophen Mixtures by Multidimensional Gaschromatography, *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 852-859.
- Schulz, M.** (1993): Räumliche und zeitliche Verteilung atmosphärischer Einträge von Spurenelementen in die Nordsee, Dissertation, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, in *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, Hrsg. W. Dannecker, **Bd. 17**.
- Schulz, M.; von Beusekom, J.; Bigalke, K.; Dannecker, W.; Gerwig, H.; Grassl, H.; Lenz, C.-J.; Michaelsen, K.; Niemeier, U.; Nitz, T.; Plate, E.; Pohlmann, T.; Raabe, T.; Rebers, A.; Reinhardt, V.; Schatzmann, M.; Schlünzen, K.H.; Schmidt-Nia, R.; Stahlshmidt, T.; Steinhoff, G.; von Salzen, K.** (1999): The atmospheric impact on fluxes of matter and energy in the German Bight, *Dt. hydrogr. Z.*, in press.
- Schulz-Bull, D.E.; Petrick, G.; Duinker, J.C.** (1991): Polychlorinated-Biphenyls in North-Sea Water, *Marine Chemistry*, **36**, 365-384.

- Schwartz, T.R.; Rice, C.L.; Stalling, D.L.** (1987): Are Polychlorinated Biphenyl Residues Adequately Described by Aroclor Mixture Equivalents - Isomer-Specific Principal Components-Analysis of Such Residues in Fish and Turtles, *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 72-76.
- Schwikowski-Gigar, M.** (1991): Untersuchungen der Konzentrationen von Spurenstoffen - insbesondere Stickstoffverbindungen - in der Atmosphäre und im Niederschlag zur Abschätzung des Eintrags in die Nordsee, Dissertation, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, in *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, Hrsg. W. Dannecker, **Bd. 12**.
- Selke, K.** (1994): Untersuchung des atmosphärischen Eintrages organischer Spurenstoffe in die Nordsee am Beispiel polychlorierter Biphenyle und Hexachlorocyclohexane, Dissertation, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, in *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, Hrsg. W. Dannecker, **Bd. 21**.
- Shu, P.** (1997): Zum Verhalten ausgewählter Schadstoffe in urbanem Niederschlag und Dachabfluß, Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Gesamthochschule Essen.
- Siebers, J.; Gottschild, D.; Nolting, H.-G.** (1994): Pesticides in Precipitation in Northern Germany, *Chemosphere*, **28**, 1559-1570.
- Simonich, S.L.; Hites, R.A.** (1995): Global Distribution of Persistent Organochlorine Compounds, *Science*, **269**, 1851-1854.
- Södergren, A.; Larsson, P.; Knulst, J.; Bergovist, C.** (1990): Transport of incinerated organochlorine compounds to air, water, microlayer and organisms, *Mar. Pollut. Bull.*, **21**, 18-24.
- Steiger, M.** (1991): Die anthropogenen und natürlichen Quellen urbaner und mariner Aerosole charakterisiert und quantifiziert durch Multielementanalyse und chemische Receptormodelle, Dissertation, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, in *Schriftenreihe Angewandte Analytik*, Hrsg. W. Dannecker, **Bd. 11**.
- Steinwandter, H.** (1983): Contributions to Silica Gel Application in Residue Analysis V. Simple Micro Method for Liquid Chromatographic Separation of Chlorinated Hydrocarbon Pesticides and PCB's, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **316**, 493-494.
- Storr-Hansen, E.** (1991a): Simultaneous Analysis of 32 PCB-Congeners on 2 Capillary Columns Operated in Parallel with Glass T-Split, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **43**, 253-266.
- Storr-Hansen, E.** (1991b): Comparative analysis of thirty polychlorinated biphenyl congeners on two capillary columns of different polarity with non-linear multi-level calibration, *Journal of Chromatography*, **558**, 375-391.
- Subash, S.; Honrath, R.E.; Kahl, J.D.W.** (1999): Back-Trajectory Analysis of Atmospheric Polychlorinated Biphenyl Concentrations over Lake Superior, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1509-1515.
- Suntio, I.R.; Shiu, W.Y.; Mackay, D.; Seiber, J.N.; Glotfelty, D.** (1988): Critical Reviews of Henry's Law Constants for Pesticides, *Rev. Environ. Contaminat. Tox.*, **103**, 1-59.
- Sweet, C.W.; Murphy, T.J.; Bannasch, J.H.; Kelsey, C.A.; Hong, J.** (1993): Atmospheric Deposition of PCBs into Green Bay, *J. Great Lakes Res.*, **19**, 109-128.
- Theobald, N.** (1998): Bundesamt für Seeschifffahrt, persönliche Mitteilung.
- TNO und Umweltbundesamt** (1997): The European Atmospheric Emission Inventory of Heavy Metals and Persistent Organic Pollutants für 1990, auf CD-ROM.
- Umweltbehörde Hamburg** (Hrsg.) (1994): Umweltatlas Hamburg 1994, Hamburg.
- VDI-Richtlinien 3498** Blatt 1 Entwurf (1993): Messen von Immissionen, Messen von Innenraumluft, Messen von polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen - LIB-Filterverfahren, Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN, Ausschuß Immissionsmeßverfahren, VDI-Verlag, Düsseldorf.
- VDI-Richtlinien 3870** Blatt 2 Entwurf (1987): Messen von Regeninhaltsstoffen, Probenahme von Regenwasser ERNI - Gerät, Kommission Reinhaltung der Luft - Ausschuß „Messen von Partikeln“ im VDI, VDI-Verlag, Düsseldorf.
- Wania, F.; Mackay, D.** (1993): Global Fractionation and Cold Condensation of Low Volatility Organochlorine Compounds in Polar Regions, *Ambio*, **22**, 10-18.

**Wania, F.; Axelman, D.; Broman, D.** (1998a): A review of processes involved in the exchange of persistent organic pollutants across the air-sea interface, *Environ. Pollut.*, **102**, 25-41.

**Wania, F.; Haugen, J.-E.; Lei, Y.D.; Mackay, D.** (1998b): Temperature Dependence of Atmospheric Concentrations of Semivolatile Organic Compounds, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1013-1021.

**Wania, F.; Hoff, J.T.; Jia, C.Q.; Mackay, D.** (1998c): The effects of snow and ice on the environmental behaviour of hydrophobic organic chemicals, *Environ. Pollut.*, **102**, 25-41.

**Weistrand, C.; Lunden, A.; Noren, K.** (1992): Leakage of Polychlorinated Biphenyls and Naphthalenes from Electronic Equipment in a Laboratory, *Chemosphere*, **24**, 1197-1206.

**Wells, D.E.; Maier, E.A.; Griepink, B.** (1992): Development in the Analysis of Chlorobiphenyls in Environmental Matrices for Certification Purposes, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **46**, 265-275.

**Wells, D.E.; Echarri, I.** (1994): Determination of chlorobiphenyls, with the separation of non-ortho, mono-ortho and di-ortho chloro congeners in fish and sea mammals, *Anal. Chim. Act.*, **286**, 431-449.

**Witt, G.; Lakaschus, S.; Bruhn, R.** (1998): Verteilung von Erdölkohlenwasserstoffen und chlorierten Kohlenwasserstoffen im Wasser der Ostsee 1997, Institut für Ostseeforschung an der Universität Rostock, Im Auftrag des Bundesamtes für Seeschifffahrt und Hydrographie, Warnemünde.

## Anhang

A	Depositionsmenge für Bulk-Depositionsprobenahme (BED) in Westerheversand, Itzehoe-Flugplatz, Hamburg-Billbrook, Helgoland und Kap Arkona	II
B	Depositionsmenge für Probenahmen durch Bulk-Depositionssammler mit Glastrichter (BTF)	VIII
C	Depositionsmenge zeitgleicher Probenahme durch Bulk-Depositionssammler mit Glastrichter (BGL) in Westerheversand und Hamburg-Billbrook	X
D	Konzentration für Proben des Wet-Only-Depositionssammler (WED)	XII
E	Konzentration der Seewasserproben (SWH, SWS) in der Deutschen Bucht von den Forschungsschiffen VALDIVIA und HEINCKE	XII
F	Konzentration der Luftproben (LPG) in Westerheversand, Hamburg-Billbrook und Kap Arkona	XIV
G	Konzentration der Bulk-Depositionsproben (BED, BGL) und manueller Regenprobenahme innerhalb der Messkampagnen des Projekts KUSTOS aus Westerheversand und den Forschungsschiffen HEINCKE, GAUSS und ALKOR	XVI
H	Konzentration der Bulk-Depositionsprobenahme (BED) in der Nordsee, dem Nordmeer und dem Nordatlantik von dem Forschungsschiff GAUSS	XVI
I	Enantiomerenverhältnisse von $\alpha$ -HCH in Depositions- und Luftproben	XVII
J	Staubmengenbestimmung (LPA) von Proben aus Westerhever-Adamsiel während der Messkampagnen des Projekts KUSTOS	XVIII

**Tab. A-1a:** Ergebnisse der Bulk-Depositionsprobenahme aus Westerheversand in  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  (BED WHV).

von	bis	Nr.	NDS in mm	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	HCB
13.10.93	27.10.93	16	35.8	7.6	n.n. (0.37)	50	<0.17
27.10.93	24.11.93	17	39.0	1.8	n.n. (0.18)	11	n.n. (0.04)
24.11.93	23.12.93	18 <sup>a</sup>	57.5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
23.12.93	29.12.93	19	16.4	4.3	n.n. (0.85)	12	<0.39
29.12.93	19.01.94	20 <sup>a</sup>	57.6	4.6	n.n. (0.24)	20	0.16
19.01.94	26.01.94	21	36.8	8.5	n.n. (0.73)	32	0.41
26.01.94	23.02.94	22	37.3	1.9	n.n. (0.18)	5.8	<0.08
23.02.94	30.03.94	23 + 24 <sup>c</sup>	89.0	6.8	n.n. (0.15)	33	0.16
30.03.94	27.04.94	25	56.5	4.9	<0.4	59	0.10
27.04.94	25.05.94	26	33.6	2.7	n.n. (0.18)	135	<0.08
11.08.94	01.09.94	27	55.2	3.8	n.n. (0.24)	25	0.24
01.09.94	11.09.94	28 <sup>a</sup>	57.7	6.2	n.n. (0.51)	44	0.50
11.09.94	01.10.94	29 <sup>a</sup> + 30	64.2	1.8	n.n. (0.26)	12.8	n.n. (0.06)
01.10.94	31.10.94	31	57.4	6.6	<0.3	29	0.09
31.10.94	01.12.94	32	43.4	3.4	n.n. (0.17)	18.5	n.n. (0.04)
01.12.94	01.01.95	34 + 35 <sup>c</sup>	87.2	0.4	n.n. (0.17)	8.5	n.n. (0.04)
01.01.95	01.02.95	36 + 37	97.3	5.5	n.n. (0.17)	20.5	0.33
01.02.95	01.03.95	38	46.2	10.4	n.n. (0.18)	16	0.23
01.03.95	28.04.95	39	57.6	1.7	n.n. (0.09)	4.5	<0.04
28.04.95	10.05.95	39A	20.0	10	n.n. (0.43)	73.5	<0.20
10.05.95	01.06.95	40	55.4	4.8	n.n. (0.23)	104	<0.11
01.06.95	01.07.95	41 + 42 <sup>a</sup>	84.7	3.3	n.n. (0.17)	43	<0.08
01.07.95	01.08.95	43	22.6	0.9	n.n. (0.17)	14	n.n. (0.04)
01.08.95	23.08.95	44	0.6	n.n. (0.03)	0.03	0.3	n.n. (0.05)
23.08.95	01.09.95	45	37.5	5.0	n.n. (0.57)	14	n.n. (0.13)
01.09.95	13.09.95	46 <sup>a</sup>	57.9	6.3	n.n. (0.43)	45	<0.20
13.09.95	27.09.95	47	55.4	5.1	n.n. (0.37)	32	<0.17
27.09.95	01.10.95	48 <sup>b</sup>	20.2	13.3	3.0	24	n.n. (0.29)
01.10.95	10.10.95	49	14.4	0.7	n.n. (0.57)	28	n.n. (0.13)
10.10.95	24.10.95	50	8.6	0.8	n.n. (0.37)	4.7	n.n. (0.08)
24.10.95	07.11.95	51	20.0	2.8	n.n. (0.37)	18	n.n. (0.08)
07.11.95	21.11.95	52	18.7	3.7	n.n. (0.37)	12	n.n. (0.08)
21.11.95	05.12.95	53 <sup>c</sup>	1.1	n.n. (0.04)	0.2	1.2	n.n. (0.08)
05.12.95	19.12.95	54n	0.8	0.1	n.n. (0.01)	0.4	n.n. (0.08)
05.12.95	19.12.95	55f	1.6	0.2	0.1	1.1	n.n. (0.08)
19.12.95	02.01.96	56n <sup>b, c</sup>	13.3	1.5	n.n. (0.37)	11	n.n. (0.08)
19.12.95	02.01.96	57f <sup>c</sup>	12.8	1.2	n.n. (0.37)	9.9	n.n. (0.08)
02.01.96	16.01.96	58n	2.3	0.6	n.n. (0.37)	1.9	n.n. (0.08)
02.01.96	16.01.96	59f	2.0	0.6	n.n. (0.01)	2.3	n.n. (0.08)
16.01.96	30.01.96	60n	0.02	n.n. (0.11)	n.n. (0.37)	<0.35	n.n. (0.08)
16.01.96	30.01.96	61f	0.3	n.n. (0.04)	0.1	0.3	n.n. (0.08)
30.01.96	09.02.96	62n <sup>c</sup>	0.8	n.n. (0.06)	0.1	0.6	n.n. (0.12)
30.01.96	13.02.96	63f <sup>c</sup>	4.1	0.9	n.n. (0.37)	3.7	n.n. (0.08)
13.02.96	27.02.96	64	12.1	1.0	n.n. (0.37)	5.8	n.n. (0.08)
27.02.96	05.03.96	65	0.7	n.n. (0.08)	0.1	1.2	n.n. (0.17)

<sup>a</sup> Übergelaufen. <sup>b</sup> Vogelkot. <sup>c</sup> Schnee. Zeitgleiche Probenahme: n = nah und f = fern von Leuchtturm-Warft.

Tab. A-1a: Fortsetzung.

Nr.	P28	P52	P101	P118	P153	P138	P180	Σ 7 PCB
16	n.n. (0.1)	<0.5	<0.5	<0.3	0.5	0.5	n.n. (0.1)	<2.6
17	<0.2	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	n.n. (0.09)	n.n. (0.05)	n.n. (0.7)
18 <sup>a</sup>	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
19	n.n. (0.4)	n.n. (0.6)	n.n. (0.6)	n.n. (0.4)	<1.0	7.3	<0.5	8.8
20 <sup>a</sup>	<0.2	1.0	<0.3	n.n. (0.1)	0.3	0.3	0.2	2.3
21	n.n. (0.3)	1.2	n.n. (0.5)	n.n. (0.3)	n.n. (0.4)	n.n. (0.4)	0.8	<5.2
22	n.n. (0.1)	<0.3	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	<0.2	<0.1	<1.3
23 + 24 <sup>c</sup>	0.1	1.5	0.3	0.2	0.3	0.3	0.2	2.8
25	<0.2	1.4	<0.2	<0.2	3.9	0.2	0.1	6.0
26	n.n. (0.1)	0.5	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	<0.2	n.n. (0.1)	<0.1	<1.3
27	n.n. (0.1)	1.0	<0.3	n.n. (0.1)	0.5	0.4	0.4	2.6
28 <sup>a</sup>	n.n. (0.2)	0.9	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (1.8)
29 <sup>a</sup> + 30	n.n. (0.1)	1.0	0.4	<0.2	0.4	<0.3	<0.2	2.2
31	n.n. (0.1)	<0.2	<0.2	n.n. (0.1)	<0.2	0.2	0.1	<1.2
32	n.n. (0.1)	0.3	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	0.1	n.n. (0.6)
34 + 35 <sup>c</sup>	n.n. (0.1)	<0.2	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	<0.2	<0.2	n.n. (0.05)	<1.2
36 + 37	n.n. (0.1)	0.8	0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.1	1.6
38	n.n. (0.1)	0.8	0.4	0.2	0.4	0.4	0.2	2.5
39	n.n. (0.05)	0.1	n.n. (0.1)	n.n. (0.04)	<0.1	<0.1	0.1	<0.6
39A	n.n. (0.2)	3.1	<0.6	<0.4	n.n. (0.3)	<0.4	0.3	4.6
40	n.n. (0.1)	0.4	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	<0.2	<0.1	<1.7
41 + 42 <sup>a</sup>	n.n. (0.1)	<0.2	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	<0.2	<0.2	0.1	<1.2
43	n.n. (0.1)	<0.2	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	<0.2	<0.2	<0.1	n.n. (0.6)
44	n.n. (0.10)	0.7	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	<1.7
45	n.n. (0.2)	n.n. (0.4)	<0.8	n.n. (0.3)	<0.7	0.6	0.4	<4.0
46 <sup>a</sup>	n.n. (0.2)	0.7	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	<0.5	<0.4	0.3	<3.0
47	n.n. (0.2)	1.0	<0.5	n.n. (0.2)	<0.4	0.4	0.5	<2.6
48 <sup>b</sup>	n.n. (0.5)	n.n. (0.9)	n.n. (0.8)	n.n. (0.6)	<1.5	1.5	1.3	n.n. (4.6)
49	n.n. (0.2)	n.n. (0.4)	n.n. (0.4)	n.n. (0.3)	n.n. (0.3)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (2.0)
50	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (1.3)
51	0.7	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	<0.4	<0.4	0.2	<2.6
52	n.n. (0.2)	<0.5	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	<0.4	<0.2	n.n. (1.3)
53 <sup>c</sup>	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	0.4	n.n. (0.1)	n.n. (1.3)
54n	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (1.3)
55f	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (1.3)
56n <sup>b, c</sup>	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	1.3	<0.2	<2.6
57f <sup>c</sup>	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	1.3	0.3	<2.6
58n	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	<0.4	<0.4	0.3	n.n. (1.3)
59f	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (1.3)
60n	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (1.3)
61f	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	0.3	n.n. (1.3)
62n <sup>c</sup>	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.3)	0.6	n.n. (1.8)
63f <sup>c</sup>	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	0.4	n.n. (1.3)
64	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	<0.5	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	0.4	n.n. (1.3)
65	n.n. (0.3)	n.n. (0.5)	n.n. (0.5)	n.n. (0.3)	n.n. (0.4)	n.n. (0.4)	0.5	n.n. (2.6)

<sup>a</sup> Übergelaufen. <sup>b</sup> Vogelkot. <sup>c</sup> Schnee. Zeitgleiche Probenahme: n = nah und f = fern von Leuchtturm-Warft.

Tab. A-1b: Fortsetzung.

von	bis	Nr.	NDS in mm	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	HCB
05.03.96	19.03.96	66	0.02	n.n. (0.1)	n.n. (0.4)	<0.4	n.n. (0.1)
19.03.96	02.04.96	67	4.8	1.2	n.a.	9.5	n.n. (0.1)
02.04.96	16.04.96	68 <sup>b</sup>	2.4	0.4	n.a.	5.0	n.n. (0.1)
16.04.96	30.04.96	69	1.2	n.n. (0.04)	0.3	23	n.n. (0.1)
30.04.96	14.05.96	70	5.8	0.7	n.a.	4.1	n.n. (0.1)
14.05.96	22.05.96	71	33.0	7.8	n.a.	349	n.n. (0.2)
22.05.96	28.05.96	72	16.2	2.9	n.a.	215	n.n. (0.2)
28.05.96	11.06.96	73	7.6	0.5	n.a.	24	n.n. (0.1)
11.06.96	25.06.96	74	3.6	0.2	0.1	1.8	n.n. (0.1)
25.06.96	09.07.96	75	26.2	1.8	n.a.	31.6	n.n. (0.1)
09.07.96	19.07.96	76	0.3	n.n. (0.1)	n.n. (0.01)	0.7	n.n. (0.1)
19.07.96	23.07.96	76a	0.00	n.n. (0.4)	n.a.	<1.2	n.n. (0.3)
23.07.96	30.07.96	77	16.0	2.1	n.a.	26	n.n. (0.2)
30.07.96	06.08.96	78	0.1	n.n. (0.2)	n.a.	<0.7	n.n. (0.2)
06.08.96	13.08.96	79	11.2	1.2	n.n. (0.7)	16.3	n.n. (0.2)
13.08.96	21.08.96	80	0.0	n.n. (0.2)	n.n. (0.6)	<0.6	n.n. (0.2)
21.08.96	03.09.96	81	39.9	2.7	n.n. (0.4)	27	0.3
03.09.96	17.09.96	82 <sup>b</sup>	22.2	0.6	n.n. (0.)	6.9	n.n. (0.1)
17.09.96	01.10.96	83	32.5	1.9	<0.7	31	n.n. (0.1)
01.10.96	15.10.96	84	3.7	<0.2	<0.7	3.4	n.n. (0.1)
Anteil < n.n. in %				20	58	0	76
Anteil > BSG in %				78	36	92	12

Tab. A-2: Ergebnisse der Bulk-Depositionsprobenahme vom Itzehoe-Flugplatz in ng·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup> (BED ITZ).

von	bis	Nr.	NDS in mm	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	HCB
10.10.95	24.10.95	1	13.0	0.5	<0.7	6.9	n.n. (0.1)
24.10.95	06.11.95	2	20.4	2.8	n.n. (0.4)	20	0.4
06.11.95	21.11.95	3	22.7	3.6	n.n. (0.3)	32	<0.2
21.11.95	05.12.95	4	2.1	0.4	n.n. (0.4)	2.2	n.n. (0.1)
05.12.95	19.12.95	5 <sup>c</sup>	2.7	0.3	n.n. (0.4)	1.4	n.n. (0.1)
19.12.95	02.01.96	6	23.9	1.9	<0.7	19.6	n.n. (0.1)
02.01.96	16.01.96	7 <sup>c</sup>	3.9	1.1	n.n. (0.4)	4.5	n.n. (0.1)
16.01.96	30.01.96	8	0.3	n.n. (0.1)	n.n. (0.4)	<0.4	n.n. (0.1)
30.01.96	13.02.96	9	8.0	2.0	n.n. (0.4)	5.4	0.3
13.02.96	27.02.96	10 <sup>1</sup>	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
27.02.96	05.03.96	11	1.5	0.7	n.n. (0.7)	3.4	n.n. (0.2)
05.03.96	19.03.96	12	0.2	n.n. (0.1)	n.n. (0.4)	<0.4	n.n. (0.1)
19.03.96	02.04.96	13 <sup>b</sup>	8.5	3.7	n.n. (0.4)	22	0.2
02.04.96	16.04.96	14 <sup>b</sup>	7.1	2.0	<0.7	16	0.9
16.04.96	30.04.96	15	15.9	2.3	n.n. (0.4)	138	0.5
30.04.96	14.05.96	16	8.0	1.3	n.n. (0.4)	7.7	0.3
14.05.96	22.05.96	17 <sup>b</sup>	32.0	8.3	<1.3	309	0.3
22.05.96	28.05.96	18	29.4	4.1	n.n. (0.9)	303	0.4
28.05.96	11.06.96	19 <sup>a</sup>	57.8	0.6	n.n. (0.4)	4.2	<0.2
11.06.96	25.06.96	19a	8.8	8.9	1.4	186	n.n. (0.1)
25.06.96	09.07.96	20 <sup>b</sup>	26.4	1.5	n.n. (0.4)	29	0.2
Anteil < n.n. in %				10	75	0	45
Anteil > BSG in %				90	5	90	45

<sup>a</sup> Übergelaufen. <sup>b</sup> Vogelkot. <sup>c</sup> Schnee. <sup>1</sup> Probenverlust, da Flasche durch Frost gesprengt wurde.

Tab. A-1b: Fortsetzung.

Nr.	P28	P52	P101	P118	P153	P138	P180	Σ 7 PCB
66	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (1.3)
67	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	0.5	0.6	<0.2	<2.6
68 <sup>b</sup>	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (1.3)
69	n.n. (0.2)	0.8	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	<0.4	0.5	<0.2	<2.6
70	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (1.3)
71	n.n. (0.3)	n.n. (0.4)	n.n. (0.4)	n.n. (0.3)	n.n. (0.4)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (2.3)
72	n.n. (0.4)	n.n. (0.6)	n.n. (0.6)	n.n. (0.4)	n.n. (0.5)	n.n. (0.4)	n.n. (0.2)	n.n. (3.)
73	n.n. (0.2)	0.7	<0.5	n.n. (0.2)	0.7	0.7	0.3	2.7
74	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (1.3)
75	n.n. (0.2)	<0.5	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (1.3)
76	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (1.8)
76a	<1.1	5.5	4.2	1.7	5.3	5.0	1.4	24
77	n.n. (0.3)	<1.0	1.2	n.n. (0.3)	n.n. (0.4)	<0.7	<0.4	<5.2
78	n.n. (0.3)	n.n. (0.49)	n.n. (0.5)	n.n. (0.3)	n.n. (0.4)	n.n. (0.4)	n.n. (0.2)	n.n. (2.6)
79	n.n. (0.3)	<1.0	n.n. (0.5)	n.n. (0.3)	n.n. (0.4)	n.n. (0.4)	n.n. (0.2)	n.n. (2.6)
80	n.n. (0.3)	n.n. (0.4)	n.n. (0.4)	n.n. (0.3)	n.n. (0.4)	<0.6	<0.4	n.n. (2.3)
81	<0.3	1.6	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	0.5	0.5	0.3	3.4
82 <sup>b</sup>	n.n. (0.2)	<0.5	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	<0.4	<0.4	<0.2	n.n. (1.3)
83	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (1.3)
84	0.3	0.7	0.8	<0.3	0.7	0.7	0.2	3.7
Anteil < n.n. in %	92	48	74	88	58	44	38	
Anteil > BSG in %	4	34	12	4	16	28	42	

Tab. A-2: Fortsetzung.

Nr.	P28	P52	P101	P118	P153	P138	P180	Σ 7 PCB
1	n.n. (0.2)	0.7	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	0.7	0.9	0.8	3.3
2	n.n. (0.2)	1.3	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	<0.5	0.4	0.4	<2.8
3	n.n. (0.1)	0.5	<0.4	<0.3	0.9	1.1	0.7	3.9
4	<0.3	0.7	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	0.5	2.0	0.4	4.0
5 <sup>c</sup>	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	<0.4	0.4	<0.2	<2.6
6	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (1.3)
7 <sup>c</sup>	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	<0.2	n.n. (1.3)
8	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	<0.3	<0.4	<0.4	0.2	n.n. (1.3)
9	n.n. (0.2)	<0.5	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	<0.2	n.n. (1.3)
10 <sup>1</sup>	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
11	<0.6	1.5	1.2	<0.7	3.3	4.1	2.4	13.4
12	n.n. (0.2)	<0.5	0.7	<0.3	2.0	2.3	1.3	7.1
13 <sup>b</sup>	0.4	1.2	4.3	0.8	1.3	1.3	0.8	10.0
14 <sup>b</sup>	n.n. (0.2)	6.5	0.7	0.4	1.8	0.9	1.2	11.6
15	<0.3	6.0	0.6	0.6	1.6	1.7	1.1	11.7
16	n.n. (0.15)	1.0	0.7	<0.3	0.9	0.9	0.4	4.3
17 <sup>b</sup>	1.33	8.0	1.2	1.3	2.3	2.8	2.0	19.1
18	0.9	21.6	<1.1	n.n. (0.4)	1.4	n.n. (0.4)	n.n. (0.2)	25.5
19 <sup>a</sup>	<0.3	18.6	1.0	0.6	2.5	2.3	1.4	26.6
19a	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	1.2	2.6	1.0	5.0
20 <sup>b</sup>	n.n. (0.2)	1.1	<0.5	<0.3	0.9	1.1	0.5	4.3
Anteil < n.n. in %	65	25	45	45	15	20	10	
Anteil > BSG in %	15	65	40	25	70	75	75	

<sup>a</sup> Übergelaufen. <sup>b</sup> Vogelkot. <sup>c</sup> Schnee.

**Tab. A-3:** Ergebnisse der Bulk-Depositionsprobenahme aus Hamburg-Billbrook in  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  (BED HHB).

von	bis	Nr.	NDS in mm	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	HCB
11.10.95	24.10.95	1	8.4	7.9	3.8	28	0.2
26.10.95	06.11.95	2	20.7	9.2	4.2	24.4	0.2
06.11.95	21.11.95	3	24.5	7.6	2.2	18.3	0.2
21.11.95	05.12.95	4	1.5	0.3	n.n. (0.4)	1.4	n.n. (0.1)
05.12.95	19.12.95	5	0.6	0.3	0.6	1.6	n.n. (0.1)
19.12.95	02.01.96	6	23.7	5.0	<0.7	23.9	<0.2
02.01.96	16.01.96	7	0.6	0.2	n.n. (0.4)	1.1	n.n. (0.1)
16.01.96	30.01.96	8	0.1	n.n. (0.1)	n.n. (0.4)	<0.4	n.n. (0.1)
30.01.96	13.02.96	9	6.2	1.6	0.3	4.0	0.2
13.02.96	26.02.96	10	32.9	10.8	3.2	20	0.3
26.02.96	05.03.96	11	0.5	0.5	<1.3	10	n.n. (0.2)
05.03.96	19.03.96	12	1.1	0.4	<0.7	1.0	n.n. (0.1)
19.03.96	02.04.96	13 <sup>b</sup>	9.1	4.8	n.n. (0.4)	45	n.n. (0.1)
02.04.96	16.04.96	14 <sup>b</sup>	3.1	0.9	n.n. (0.4)	8.1	n.n. (0.1)
16.04.96	30.04.96	15	27.2	22.8	1.3	378	1.3
30.04.96	14.05.96	16	7.2	3.4	9.2	21	2.2
14.05.96	22.05.96	17	43.1	9.9	n.n. (0.6)	430	n.n. (0.2)
22.05.96	28.05.96	18	31.1	14	6.3	357	n.n. (0.2)
28.05.96	11.06.96	19	20.0	1.7	7.5	4.8	<0.2
11.06.96	25.06.96	19a	1.2	5.2	1.5	100	0.3
25.06.96	09.07.96	20	35.3	5.3	5.0	64	0.4
09.07.96	23.07.96	21	6.4	1.5	4.8	1.6	0.7
23.07.96	30.07.96	22 <sup>1</sup>	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
30.07.96	07.08.96	23	0.2	n.n. (0.07)	2.0	1.3	n.n. (0.2)
07.08.96	21.08.96	24	21.5	10	20	26	0.3
21.08.96	03.09.96	25	37.2	15	7.2	39	n.n. (0.1)
03.09.96	17.09.96	26	11.1	11	8.0	186	0.3
17.09.96	01.10.96	27	18.3	2.9	6.1	30	0.4
01.10.96	15.10.96	28	6.1	42	18	11	n.n. (0.1)
Anteil < n.n. in %				7	21	0	46
Anteil > BSG in %				93	68	96	46

**Tab. A-4:** Ergebnisse der Bulk-Depositionsprobenahme aus Helgoland in  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  (BED HEL).

von	bis	Nr.	NDS in mm	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	HCB
27.03.96	02.04.96	1	3.3	1.4	n.n. (0.9)	9	n.n. (0.2)
02.04.96	16.04.96	2	11.5	3.5	n.n. (0.4)	50	n.n. (0.1)
16.04.96	30.04.96	3	2.6	<0.1	0.2	14	1.5
30.04.96	14.05.96	4	20.8	3.5	<0.7	92	n.n. (0.1)
14.05.96	28.05.96	5	18.1	n.a.	n.a.	n.a.	n.n. (0.1)
28.05.96	11.06.96	6 <sup>a</sup>	27.8	2.6	n.n. (0.4)	105	<0.2
11.06.96	25.06.96	7	3.3	0.4	n.n. (0.4)	1.7	n.n. (0.1)
25.06.96	09.07.96	8	27.8	n.a.	n.a.	n.a.	n.n. (0.1)
Anteil < n.n. in %				0	50	0	75
Anteil > BSG in %				88	38	100	13

<sup>a</sup> Übergelaufen. <sup>b</sup> Vogelkot. <sup>c</sup> Schnee. <sup>1</sup> Probe verloren.

Tab. A-3: Fortsetzung.

Nr.	P28	P52	P101	P118	P153	P138	P180	Σ 7 PCB
1	0.4	1.4	<0.5	<0.4	0.9	0.9	0.6	5.0
2	n.n. (0.2)	1.3	<0.6	<0.4	<0.6	0.6	0.4	3.5
3	n.n. (0.1)	2.0	<0.5	0.3	0.8	1.2	0.5	5.3
4	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (1.3)
5	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (1.3)
6	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	<0.5	<0.3	0.6	0.9	0.4	2.7
7	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (1.3)
8	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	<0.4	<0.4	<0.2	n.n. (1.3)
9	n.n. (0.2)	<0.5	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	<0.4	0.4	0.3	<2.6
10	<0.3	n.n. (0.3)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	0.6	0.8	0.5	<2.8
11	n.n. (0.3)	n.n. (0.4)	n.n. (0.4)	n.n. (0.3)	<0.7	<0.6	<0.4	n.n. (2.3)
12	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	<0.4	<0.4	<0.2	n.n. (1.3)
13 <sup>b</sup>	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (1.3)
14 <sup>b</sup>	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	<0.4	<0.2	n.n. (1.3)
15	0.4	1.6	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	<0.2	<2.6
16	<0.3	4.1	n.n. (0.2)	<0.3	0.5	<0.3	0.3	5.7
17	n.n. (0.3)	n.n. (0.4)	n.n. (0.4)	n.n. (0.3)	n.n. (0.3)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (2.3)
18	n.n. (0.4)	<1.1	n.n. (0.6)	n.n. (0.4)	n.n. (0.5)	n.n. (0.4)	n.n. (0.2)	n.n. (3.0)
19	<0.3	2.2	<0.5	0.3	1.1	1.1	0.5	6.0
19a	<0.3	4.3	0.7	0.4	0.9	1.0	0.5	7.8
20	0.3	4.6	<0.5	<0.3	1.2	1.1	0.6	8.5
21	0.5	4.0	<0.5	0.4	2.3	2.3	1.2	11
22	n.a.							
23	n.n. (0.3)	n.n. (0.4)	n.n. (0.4)	n.n. (0.3)	n.n. (0.4)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (2.3)
24	n.n. (0.2)	3.5	0.9	0.8	1.8	2.0	0.4	9.4
25	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	0.6	0.6	1.4	1.8	0.30	4.7
26	0.5	2.9	0.5	0.4	0.9	0.9	0.5	6.5
27	<0.3	9.2	n.n. (0.2)	0.7	1.8	1.6	0.9	115
28	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	0.5	0.5	1.5	1.3	0.9	4.8
Anteil < n.n. in %	64	50	57	50	32	29	64	
Anteil > BSG in %	18	43	18	32	50	54	18	

Tab. A-4: Fortsetzung.

Nr.	P28	P52	P101	P118	P153	P138	P180	Σ 7 PCB
1	n.n. (0.4)	n.n. (0.6)	n.n. (0.6)	n.n. (0.4)	n.n. (0.5)	n.n. (0.4)	n.n. (0.2)	n.n. (3.0)
2	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	<0.5	n.n. (0.2)	<0.4	n.n. (0.2)	<0.2	n.n. (1.3)
3	n.n. (0.2)	<0.5	<0.5	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (1.3)
4	n.n. (0.2)	0.7	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (1.3)
5	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (1.3)
6 <sup>a</sup>	<0.3	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	<0.4	<0.2	n.n. (1.3)
7	n.n. (0.2)	0.5	<0.5	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	<2.6
8	n.n. (0.2)	<0.5	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	<0.4	<0.4	n.n. (0.1)	n.n. (1.3)
Anteil < n.n. in %	88	50	63	100	75	75	75	
Anteil > BSG in %	0	25	0	0	0	0	0	

<sup>a</sup> Übergelaufen. <sup>b</sup> Vogelkot. <sup>c</sup> Schnee. <sup>1</sup> Probe verloren.

**Tab. A-5:** Ergebnisse der zeitgleichen Bulk-Depositionsprobenahme aus Kap Arkona in  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  (BED KAP).

von	bis	Nr.	NDS in mm	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	HCB
16.06.97	24.06.97	1A	18.8	2.43	n.n. (0.65)	35.48	n.n. (0.15)
16.06.97	24.06.97	1B	18.9	3.20	n.n. (0.65)	42.07	n.n. (0.15)
24.06.97	02.07.97	2A	34.8	20.68	4.91	44.48	0.68
24.06.97	02.07.97	2B	34.5	19.86	4.69	43.16	0.74
02.07.97	08.07.97	3A	0.1	n.n. (0.27)	n.n. (0.86)	<0.83	n.n. (0.20)
02.07.97	08.07.97	3B	0.1	n.n. (0.27)	n.n. (0.86)	<0.83	n.n. (0.20)
08.07.97	14.07.97	4A	0.0	n.n. (0.27)	n.n. (0.85)	<0.82	<0.39
08.07.97	14.07.97	4B	0.0	n.n. (0.27)	n.n. (0.85)	<0.82	n.n. (0.20)
14.07.97	22.07.97	5A	8.9	1.87	n.n. (0.64)	2.28	n.n. (0.15)
14.07.97	22.07.97	5B	8.8	1.81	n.n. (0.64)	2.05	n.n. (0.15)
22.07.97	30.07.97	6A	17.8	2.69	n.n. (0.64)	15.53	n.n. (0.15)
22.07.97	30.07.97	6B	17.7	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
30.07.97	06.08.97	7A	3.8	0.84	n.n. (0.72)	3.08	n.n. (0.16)
30.07.97	06.08.97	7B	3.8	0.58	n.n. (0.72)	3.16	n.n. (0.16)
06.08.97	18.08.97	8A	0.3	n.n. (0.13)	n.n. (0.43)	<0.41	n.n. (0.10)
06.08.97	18.08.97	8B	0.3	n.n. (0.13)	n.n. (0.43)	<0.41	n.n. (0.10)
03.02.98	11.02.98	9	8.6	1.31	n.n. (0.64)	7.07	n.n. (0.15)
11.02.98	19.02.98	10	31.9	3.60	n.n. (0.64)	25.41	<0.29
19.02.98	27.02.98	11	2.5	n.n. (0.20)	n.n. (0.63)	1.80	n.n. (0.14)
27.02.98	07.03.98	12	34.3	4.49	n.n. (0.65)	84.89	n.n. (0.15)
07.03.98	15.03.98	13	12.3	0.91	n.n. (0.64)	3.16	n.n. (0.15)
15.03.98	23.03.98	14	12.3	1.29	n.n. (0.64)	3.12	1.43
23.03.98	31.03.98	15	0.7	n.n. (0.20)	n.n. (0.64)	4.69	n.n. (0.15)
Anteil < n.n. in %				35	91	30	87
Anteil > BSG in %				65	9	70	13

<sup>a</sup> Übergelaufen. <sup>b</sup> Vogelkot. <sup>c</sup> Schnee. <sup>1</sup> Probe verloren.

**Tab. B-1:** Ergebnisse der Bulk-Depositionsprobenahme mit Teflonoberfläche aus dem Sommer 1997 und Winter 1998 in Kap Arkona, in  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  (BTF KAP).

von	bis	Nr.	NDS in mm	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	HCB
16.06.97	24.06.97	1	16.0	0.8	0.3	21.3	n.n. (0.2)
24.06.97	02.07.97	2	30.0	13.0	2.2	32.3	1.0
02.07.97	08.07.97	3-5	0.1	n.n. (0.1)	0.0	<1.3	<0.6
08.07.97	14.07.97	6-8	0.0	<0.2	0.1	<1.3	n.n. (0.3)
14.07.97	22.07.97	9	8.0	n.n. (0.1)	n.n. (0.0)	n.n. (0.5)	n.n. (0.2)
22.07.97	30.07.97	11	16.0	1.5	0.3	13.2	0.6
30.07.97	18.08.97	12-13	3.5	0.1	0.1	1.1	0.2
03.02.98	11.02.98	14	7.0	0.7	n.n. (0.0)	5.6	0.5
11.02.98	19.02.98	15	27.0	1.9	0.2	19.9	<0.4
19.02.98	27.02.98	16	2.0	0.1	<0.0	1.9	<0.4
27.02.98	07.03.98	17	34.5	0.2	0.1	<0.9	0.8
07.03.98	15.03.98	18	9.6	0.7	<0.0	<1.0	1.2
15.03.98	23.03.98	19	9.0	0.7	n.n. (0.0)	1.6	0.8
23.03.98	31.03.98	20	0.5	n.n. (0.1)	n.n. (0.0)	5.7	n.n. (0.2)
Anteil < n.n. in %				29	43	36	50
Anteil > BSG in %				71	67	64	50

Tab. A-5: Fortsetzung.

Nr.	P28	P52	P101	P118	P153	P138	P180	Σ 7 PCB
1A	n.n. (0.27)	n.n. (0.44)	n.n. (0.43)	n.n. (0.29)	n.n. (0.38)	n.n. (0.32)	<0.37	n.n. (2.31)
1B	n.n. (0.27)	<0.87	n.n. (0.43)	n.n. (0.29)	n.n. (0.38)	n.n. (0.32)	<0.37	n.n. (2.31)
2A	n.n. (0.27)	n.n. (0.44)	n.n. (0.43)	n.n. (0.29)	n.n. (0.38)	n.n. (0.32)	<0.37	n.n. (2.31)
2B	n.n. (0.27)	0.90	n.n. (0.43)	n.n. (0.29)	n.n. (0.38)	n.n. (0.32)	n.n. (0.18)	n.n. (2.31)
3A	n.n. (0.35)	n.n. (0.58)	n.n. (0.57)	n.n. (0.38)	n.n. (0.50)	n.n. (0.43)	n.n. (0.24)	n.n. (3.05)
3B	n.n. (0.35)	n.n. (0.58)	n.n. (0.57)	<0.76	<1.01	1.09	0.57	<6.11
4A	n.n. (0.35)	n.n. (0.57)	n.n. (0.56)	<0.76	2.68	2.51	0.87	6.90
4B	n.n. (0.35)	n.n. (0.57)	n.n. (0.56)	n.n. (0.38)	n.n. (0.50)	n.n. (0.43)	n.n. (0.24)	n.n. (3.03)
5A	n.n. (0.27)	n.n. (0.43)	n.n. (0.42)	n.n. (0.29)	n.n. (0.38)	n.n. (0.32)	n.n. (0.18)	n.n. (2.29)
5B	n.n. (0.27)	n.n. (0.43)	n.n. (0.42)	<0.57	n.n. (0.38)	n.n. (0.32)	n.n. (0.18)	n.n. (2.29)
6A	n.n. (0.26)	n.n. (0.43)	n.n. (0.42)	n.n. (0.29)	n.n. (0.38)	n.n. (0.32)	n.n. (0.18)	n.n. (2.28)
6B	n.a.							
7A	n.n. (0.30)	n.n. (0.48)	n.n. (0.47)	n.n. (0.32)	n.n. (0.42)	n.n. (0.36)	<0.41	n.n. (2.55)
7B	n.n. (0.30)	n.n. (0.48)	n.n. (0.47)	n.n. (0.32)	n.n. (0.42)	n.n. (0.36)	n.n. (0.20)	n.n. (2.55)
8A	n.n. (0.18)	n.n. (0.29)	n.n. (0.28)	n.n. (0.19)	n.n. (0.25)	n.n. (0.21)	n.n. (0.12)	n.n. (1.51)
8B	n.n. (0.18)	n.n. (0.29)	n.n. (0.28)	n.n. (0.19)	n.n. (0.25)	n.n. (0.21)	n.n. (0.12)	n.n. (1.51)
9	n.n. (0.26)	n.n. (0.43)	n.n. (0.42)	n.n. (0.28)	n.n. (0.37)	n.n. (0.32)	n.n. (0.18)	n.n. (2.26)
10	n.n. (0.26)	n.n. (0.43)	n.n. (0.42)	n.n. (0.28)	n.n. (0.38)	<0.64	0.56	n.n. (2.27)
11	n.n. (0.26)	n.n. (0.42)	n.n. (0.41)	n.n. (0.28)	n.n. (0.37)	n.n. (0.31)	n.n. (0.18)	n.n. (2.24)
12	n.n. (0.27)	n.n. (0.43)	n.n. (0.42)	n.n. (0.29)	n.n. (0.38)	n.n. (0.32)	n.n. (0.18)	n.n. (2.29)
13	n.n. (0.26)	n.n. (0.43)	n.n. (0.42)	n.n. (0.28)	n.n. (0.38)	<0.64	0.54	n.n. (2.27)
14	1.00	n.n. (0.43)	n.n. (0.42)	n.n. (0.29)	n.n. (0.38)	n.n. (0.32)	n.n. (0.18)	n.n. (2.29)
15	n.n. (0.26)	n.n. (0.43)	n.n. (0.42)	n.n. (0.28)	n.n. (0.38)	n.n. (0.32)	n.n. (0.18)	n.n. (2.27)
Anteil < n.n. in %	96	96	100	100	96	81	87	
Anteil > BSG in %	4	4	0	0	4	9	13	

<sup>a</sup> Übergelaufen. <sup>b</sup> Vogelkot. <sup>c</sup> Schnee. <sup>1</sup> Probe verloren.

Tab. B-1: Fortsetzung.

Nr.	P28	P52	P101	P118	P153	P138	P180	Σ 7 PCB
1	n.n. (1.7)	n.n. (2.5)	<2.1	0.4	1.3	1.6	0.5	n.n. (6.2)
2	n.n. (1.7)	n.n. (2.5)	<2.1	0.7	1.4	1.3	0.1	<12.4
3-5	n.n. (2.3)	n.n. (3.3)	n.n. (1.4)	1.2	1.9	2.5	0.9	<16.3
6-8	n.n. (2.3)	n.n. (3.3)	n.n. (1.4)	0.4	<1.0	0.9	0.4	n.n. (8.1)
9	n.n. (1.7)	n.n. (2.5)	n.n. (1.0)	0.9	0.9	0.8	0.1	n.n. (6.1)
11	n.n. (1.7)	n.n. (2.4)	n.n. (1.0)	0.3	n.n. (0.4)	n.n. (0.3)	0.2	n.n. (6.0)
12-13	n.n. (0.7)	n.n. (1.0)	n.n. (0.4)	0.2	0.4	0.5	0.1	n.n. (2.6)
14	n.n. (1.7)	n.n. (2.5)	n.n. (1.0)	0.2	n.n. (0.4)	n.n. (0.3)	0.1	n.n. (6.1)
15	n.n. (1.7)	n.n. (2.5)	n.n. (1.0)	<0.2	n.n. (0.4)	n.n. (0.3)	<0.1	n.n. (6.1)
16	n.n. (1.7)	n.n. (2.5)	n.n. (1.0)	0.2	n.n. (0.4)	n.n. (0.3)	<0.1	n.n. (6.1)
17	n.n. (1.7)	n.n. (2.5)	n.n. (1.0)	0.5	1.1	1.1	0.3	n.n. (6.1)
18	n.n. (1.7)	n.n. (2.5)	n.n. (1.0)	1.0	1.0	0.9	0.3	n.n. (6.1)
19	n.n. (1.7)	n.n. (2.5)	n.n. (1.0)	1.0	1.6	2.4	0.3	<12.3
20	n.n. (1.7)	n.n. (2.5)	n.n. (1.0)	0.3	0.9	1.0	0.3	n.n. (6.1)
Anteil < n.n. in %	100	100	100	7	36	27	14	
Anteil > BSG in %	0	0	0	83	64	73	86	

**Tab. C-1:** Ergebnisse der zeitgleichen Bulk-Depositionsprobenahme mit Glastrichter im Januar und Februar 1996 in Hamburg-Billbrook in  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  (BGL HHB).

von	bis	Nr.	NDS in mm	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	HCB
02.01.	14.01.	1r	0.68	0.27	n.n. (0.37)	0.96	n.n. (0.09)
02.01.	14.01.	1l	0.70	<0.25	n.n. (0.37)	1.13	n.n. (0.09)
16.01.	30.01.	2r	0.23	n.n. (0.11)	n.n. (0.32)	<0.30	n.n. (0.08)
16.01.	30.01.	2l	0.21	n.n. (0.11)	n.n. (0.32)	0.41	3.63
30.01.	13.02.	3r	5.46	3.62	n.n. (0.32)	2.69	0.45
30.01.	13.02.	3l	6.11	2.12	n.n. (0.32)	3.11	4.97
Anteil < n.n. in %				33	100	0	50
Anteil > BSG in %				50	0	83	50

**Tab. C-2:** Ergebnisse der zeitgleichen Bulk-Depositionsprobenahme mit Glastrichter 1996 in Westerheversand in  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  (BGL WHV).

von	bis	Nr.	NDS in mm	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	HCB
27.02.	05.03.	1L	1.32	0.50	n.n. (0.64)	1.55	n.n. (0.15)
27.02.	05.03.	1R	1.27	n.n. (0.21)	<1.27	0.71	n.n. (0.15)
05.03.	19.03.	2L	0.04	n.n. (0.11)	n.n. (0.32)	<0.30	n.n. (0.08)
05.03.	19.03.	2R	0.04	n.n. (0.11)	n.n. (0.32)	<0.30	n.n. (0.08)
19.03.	02.04.	3L	5.39	0.69	n.n. (0.32)	9.12	n.n. (0.08)
19.03.	02.04.	3R fehlt	5.29	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
02.04.	16.04.	4L	2.40	0.57	n.n. (0.32)	5.15	n.n. (0.08)
02.04.	16.04.	4R	2.55	0.61	n.n. (0.32)	5.26	n.n. (0.08)
16.04.	30.04.	5L	1.42	<0.21	12.26	13.41	n.n. (0.08)
16.04.	30.04.	5R	1.36	<0.21	n.n. (0.32)	17.82	n.n. (0.08)
30.04.	14.05.	6L	5.22	0.87	n.n. (0.32)	4.10	n.n. (0.08)
30.04.	14.05.	6R	5.27	0.77	n.n. (0.32)	4.54	n.n. (0.08)
14.05.	22.05.	7	34.97	8.11	2.89	367.61	<0.27
22.05.	28.05.	8	18.24	3.97	n.n. (0.74)	237.93	n.n. (0.18)
28.05.	11.06.	9	8.70	0.46	n.n. (0.32)	26.84	n.n. (0.08)
11.06.	25.06.	10	4.80	0.44	n.n. (0.32)	2.60	n.n. (0.08)
25.06.	09.07.	11	29.64	1.75	n.n. (0.32)	29.35	n.n. (0.08)
09.07.	19.07.	12	0.72	n.n. (0.15)	n.n. (0.45)	0.64	n.n. (0.11)
Anteil < n.n. in %				24	82	0	94
Anteil > BSG in %				65	12	88	0

Tab. C-1: Fortsetzung.

Nr.	P28	P52	P101	P118	P153	P138	P180	Σ 7 PCB
1r	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	<0.5	n.n. (0.2)	<0.4	<0.4	<0.2	<2.5
1l	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	<0.4	<0.4	<0.2	n.n. (1.2)
2r	n.n. (0.1)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (0.2)	<0.3	<0.2	n.n. (1.1)
2l	n.n. (0.1)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	<0.4	<0.3	<0.2	n.n. (1.1)
3r	<0.3	0.9	1.3	0.5	1.5	1.6	1.0	7.0
3l	0.3	1.3	n.n. (0.2)	0.3	0.8	2.7	0.6	6.2
Anteil < n.n. in %	67	67	67	67	17	0	0	
Anteil > BSG in %	17	33	17	33	33	33	33	

Tab. C-2: Fortsetzung.

Nr.	P28	P52	P101	P118	P153	P138	P180	Σ 7 PCB
1L	n.n. (0.3)	n.n. (0.4)	n.n. (0.4)	n.n. (0.3)	<0.7	<0.6	0.5	n.n. (2.1)
1R	0.9	n.n. (0.4)	n.n. (0.4)	n.n. (0.3)	n.n. (0.4)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (2.1)
2L	n.n. (0.1)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (1.1)
2R	n.n. (0.1)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	<0.2	n.n. (1.1)
3L	n.n. (0.1)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	0.5	0.3	0.3	<2.1
3R fehlt	n.a.							
4L	n.n. (0.1)	n.n. (0.2)	<0.4	<0.3	<0.4	n.n. (0.2)	0.2	<2.1
4R	n.n. (0.1)	0.5	<0.4	n.n. (0.1)	<0.4	<0.3	<0.2	<2.1
5L	n.n. (0.1)	0.7	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	<0.2	<2.1
5R	n.n. (0.1)	n.n. (0.2)	<0.4	n.n. (0.1)	<0.4	n.n. (0.2)	<0.2	n.n. (1.1)
6L	n.n. (0.1)	0.6	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	<0.4	n.n. (0.2)	<0.2	n.n. (1.1)
6R	n.n. (0.1)	<0.4	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	<0.2	n.n. (1.1)
7	n.n. (0.2)	<0.7	n.n. (0.4)	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.3)	<0.3	n.n. (1.9)
8	n.n. (0.3)	n.n. (0.5)	n.n. (0.5)	n.n. (0.3)	<0.9	n.n. (0.4)	<0.4	n.n. (2.5)
9	n.n. (0.1)	<0.4	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (1.1)
10	n.n. (0.1)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	<0.2	n.n. (1.1)
11	n.n. (0.1)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	<0.4	<0.3	0.2	n.n. (1.1)
12	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (1.5)
Anteil < n.n. in %	94	65	82	94	53	76	24	
Anteil > BSG in %	6	18	0	0	6	6	24	

**Tab. D-1:** Konzentration zeitgleicher Proben des Wet-Only-Depositionssammlers im Bulk-Betrieb Anfang 1998 aus Hamburg-Billbrook in ng·L<sup>-1</sup> (WED HHB).

von	bis	Nr.	NDS in mm	α-HCH	β-HCH	γ-HCH	HCB
02.02.	03.02.	1A <sup>c</sup>	1.9	1.8	n.n. (2.3)	2.3	n.n. (0.5)
02.02.	03.02.	1B <sup>c</sup>	2.1	<1.3	n.n. (2.1)	2.0	n.n. (0.5)
03.02.	19.02.	2A	4.4	40	24	12	<0.4
03.02.	19.02.	2B	4.7				
19.02.	06.03.	3A	32	5.5	2.9	34	7.0
19.02.	06.03.	3B	34	3.5	2.0	28	0.1
06.03.	09.03.	4A	21	2.5	0.8	10.8	n.n. (0.1)
06.03.	09.03.	4B	22	2.1	<0.4	9.8	n.n. (0.04)
09.03.	23.03.	5A	6.7	7.8	4.8	11	n.n. (0.2)
09.03.	23.03.	5B	7.4	5.2	1.8	8.7	n.n. (0.1)
23.03.	31.03.	6A	0.2	n.n. (5.4)	n.n. (17)	50	n.n. (4)
23.03.	31.03.	6B	0.3	n.n. (5.0)	n.n. (16)	32	n.n. (3.7)
Anteil < n.n. in %				18	36	0	73
Anteil > BSG in %				73	55	100	18

**Tab. D-2:** Konzentration zeitgleicher Proben des Wet-Only-Depositionssammlers im Bulk-Betrieb 1996 aus Westerheversand in ng·L<sup>-1</sup> (WED WHV).

von	bis	Nr.	NDS in mm	α-HCH	β-HCH	γ-HCH	HCB
24.02.	27.02.	1	1.6	2.6	n.n. (2.7)	17	n.n. (0.6)
27.02.	05.03.	2	0.0	n.n. (65)	n.n. (209)	<201	n.n. (48)
05.03.	19.03.	3	0.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
19.03.	02.04.	5	2.2	3.4	n.n. (1.9)	31	n.n. (0.4)
02.04.	16.04.	6	1.1	5.1	n.n. (3.7)	35	<1.7
16.04.	30.04.	7	0.5	n.n. (2.6)	n.n. (8.4)	218	n.n. (1.9)
30.04.	14.05.	8	3.4	2.2	n.n. (1.3)	12	n.n. (0.3)
14.05.	22.05.	9	27	2.6	n.n. (0.2)	98	n.n. (0.04)
22.05.	28.05.	10	11	1.4	n.n. (0.4)	80	n.n. (0.1)
28.05.	11.06.	11 <sup>2</sup>	1.7	<1.6	n.n. (2.5)	48.5	n.n. (0.6)
11.06.	25.06.	12 <sup>2</sup>	0.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
25.06.	09.07.	13	16.7	0.8	n.n. (0.3)	13	n.n. (0.1)
09.07.	19.07.	14	0.3	n.n. (5.0)	n.n. (16)	16	n.n. (3.7)
Anteil < n.n. in %				27	100	0	91
Anteil > BSG in %				64	0	91	0

<sup>2</sup> Sammler war teilweise defekt.**Tab. E-1:** Ergebnisse der oberflächennahen Seewasserprobenahme in der Deutschen Bucht und bei Stade in ng·L<sup>-1</sup>. Mit Hand geschöpft (SWH), mit Schöpfer (SWS).

Datum	Uhrzeit		Breite in °	Länge in °	Menge in g	α-HCH	β-HCH	γ-HCH	HCB
28.07.94	18:35	SWH HEI M1	54.3	7.9	1211	0.3	n.n. (0.2)	2.5	n.n. (0.04)
28.07.94	19:25	SWH HEI M2	54.3	7.9	2131	0.3	n.n. (0.1)	2.3	n.n. (0.02)
09.05.95		SWS HEI	54.6	7.4	610	0.2	<0.7	1.0	n.n. (0.1)
20.08.95		SWS VAL 1	53.8	6.5	1339	0.3	n.n. (0.2)	1.6	n.n. (0.04)
22.08.95		SWS VAL 34	54.0	8.2	1359	0.3	n.n. (0.2)	1.5	n.n. (0.04)
15.08.95		SWS VAL 9/1, Stade	53.9	9.2	966	4.6	10.3	5.5	0.9

Tab. D-1: Fortsetzung.

Nr.	P28	P52	P101	P118	P153	P138	P180	$\Sigma$ 7 PCB
1A <sup>c</sup>	n.n. (0.9)	n.n. (1.5)	n.n. (1.5)	n.n. (1.0)	n.n. (1.3)	n.n. (1.1)	n.n. (0.6)	n.n. (8.1)
1B <sup>c</sup>	n.n. (0.9)	<2.8	n.n. (1.4)	n.n. (0.9)	n.n. (1.2)	n.n. (1.0)	n.n. (0.6)	n.n. (7.4)
2A	n.n. (0.4)	<1.3	2.1	<0.9	n.n. (0.6)	3.8	2.0	10
2B	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
3A	n.n. (0.05)	5.1	<0.2	0.4	0.5	1.0	0.1	7.2
3B	<0.1	n.n. (0.1)	<0.2	<0.1	0.3	0.4	0.2	1.3
4A	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	n.n. (0.7)
4B	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	n.n. (0.7)
5A	n.n. (0.3)	<0.9	<0.8	n.n. (0.3)	n.n. (0.4)	0.8	0.5	<4.5
5B	<0.5	n.n. (0.4)	<0.8	<0.5	1.6	2.0	0.7	5.9
6A	n.n. (7.2)	n.n. (12)	n.n. (11)	n.n. (7.7)	n.n. (10)	n.n. (8.7)	n.n. (4.9)	n.n. (62)
6B	n.n. (6.6)	n.n. (11)	n.n. (11)	n.n. (7.2)	n.n. (9.4)	n.n. (8.0)	n.n. (4.6)	n.n. (57)
Anteil < n.n. in %	82	64	55	64	73	55	55	
Anteil > BSG in %	0	9	9	9	27	45	45	

Tab. D-2: Fortsetzung.

Nr.	P28	P52	P101	P118	P153	P138	P180	$\Sigma$ 7 PCB
1	n.n. (1.1)	n.n. (1.8)	<3.5	n.n. (1.2)	<3.1	3.1	<1.5	<19
2	n.n. (86)	n.n. (140)	n.n. (138)	n.n. (93)	n.n. (123)	n.n. (104)	n.n. (59)	n.n. (743)
3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
5	n.n. (0.8)	n.n. (1.3)	n.n. (1.3)	n.n. (0.8)	<2.2	<1.9	n.n. (0.5)	n.n. (6.8)
6	n.n. (1.5)	23.1	n.n. (2.5)	n.n. (1.7)	<4.4	<3.7	<2.1	34
7	n.n. (3.4)	n.n. (5.6)	n.n. (5.5)	n.n. (3.7)	<9.8	<8.3	n.n. (2.4)	n.n. (30)
8	n.n. (0.5)	n.n. (0.8)	n.n. (0.8)	n.n. (0.6)	n.n. (0.7)	<1.2	n.n. (0.4)	n.n. (4.5)
9	n.n. (0.1)	0.2	n.n. (0.1)	n.n. (0.07)	<0.2	0.2	<0.1	<1.1
10	n.n. (0.2)	n.n. (0.3)	n.n. (0.3)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (1.3)
11 <sup>2</sup>	n.n. (1.0)	n.n. (1.7)	n.n. (1.6)	n.n. (1.1)	n.n. (1.5)	n.n. (1.2)	n.n. (0.7)	n.n. (8.8)
12 <sup>2</sup>	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
13	n.n. (0.1)	<0.3	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	0.5	0.6	0.2	1.9
14	n.n. (6.6)	26	n.n. (11)	n.n. (7.2)	n.n. (9.4)	n.n. (8.0)	<9.1	n.n. (57)
Anteil < n.n. in %	100	64	91	100	45	36	55	
Anteil > BSG in %	0	27	0	0	9	27	9	

<sup>2</sup> Sammler war teilweise defekt.

Tab. E-1: Fortsetzung.

Nr.	P28	P52	P101	P118	P153	P138	P180	$\Sigma$ 7 PCB
SWH HEI M1	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	n.n. (0.6)
SWH HEI M2	n.n. (0.04)	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	n.n. (0.04)	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	n.n. (0.03)	n.n. (0.3)
SWS HEI	n.n. (0.2)	<0.5	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.2)	n.n. (0.1)	n.n. (1.2)
SWS VAL 1	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	<0.2	n.n. (0.1)	<0.2	<0.2	<0.1	n.n. (0.5)
SWS VAL 34	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	n.n. (0.1)	0.3	0.3	0.2	<1.0
SWS VAL 9/1, Stade	0.4	0.7	<0.3	n.n. (0.1)	<0.3	<0.2	n.n. (0.1)	1.7

**Tab. F-1:** Ergebnisse der Luft-Probenahme aus Westerheversand in  $\text{pg}\cdot\text{m}^3$   
(AHO WHV).

Nr.	Beginn Datum	Zeit	Ende Datum	Dauer in h	korr. Volumen in $\text{m}^3$	Volumen- Fluss in $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$	TSP in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH
1	25.02.96	11:45	26.02.96	22	869	40	13	13	9	85
2	26.02.96	18:00	27.02.96	25	970	39	8	39	<1	61
3	28.02.96	14:00	29.02.96	24	4	41	10	28	13	64
4	29.02.96	20:00	06.03.96	25	726	29	29	18	n.n. (1)	42
6	06.03.96	20:00	15.03.96	38	2194	58	9	14	7	7
Anteil < n.n. in %								0	20	0
Anteil > BSG in %								100	60	100
Backup-PUR										
2b	26.02.96	18:00	27.02.96	25	970	39	-	3	<1	n.n. (7)
4b	29.02.96	20:00	06.03.96	25	726	29	-	1	1	n.n. (9)

**Tab. F-2:** Ergebnisse der Luft-Probenahme aus Kap Arkona in  $\text{pg}\cdot\text{m}^3$   
(AHO KAP).

Nr.	Beginn Datum	Zeit	Ende Datum	Dauer in h	korr. Volumen in $\text{m}^3$	Volumen- Fluss in $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$	TSP in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH
1	02.07.97	14:50	04.07.97	42	792	19	14	104	n.n. (1)	256
2	04.07.97	12:00	06.07.97	45	866	19	10	48	2	306
3	06.07.97	12:00	08.07.97	45	849	19	9	72	1	119
4	08.07.97	12:00	10.07.97	45	868	19	7	84	1	85
5	10.07.97	12:00	12.07.97	45	770	17	9	85	3	87
6	12.07.97	12:00	14.07.97	46	902	20	8	99	1	72
Anteil < n.n. in %								0	0	0
Anteil > BSG in %								100	100	100
Backup-PUR										
5 b	10.07.97	12:00	12.07.97	45	770	17	-	<0	n.n. (1)	n.n. (9)

**Tab. F-3:** Ergebnisse der Luft-Probenahme aus Hamburg in  $\text{pg}\cdot\text{m}^3$   
(AHO HHB).

Nr.	Beginn Datum	Zeit	Ende Datum	Dauer in h	korr. Volumen in $\text{m}^3$	Volumen- Fluss in $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$	TSP in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH
1	03.02.	13:00	05.02.	48	955	20	41	19	129	32
2	19.02.	13:00	21.02.	47	918	19	47	112	34	271
3	07.03.	12:00	09.03.	47	1113	24	9	62	29	66
4	23.03.	13:30	25.03.	47	1020	22	73	16	8	33
5 <sup>1</sup>	31.03.	12:54	01.04.	24	1144	48	24	688	77	741
Anteil < n.n. in %								0	0	0
Anteil > BSG in %								100	100	100

<sup>1</sup> Benutzung eines Filters von Macherey & Nagel mit geringerem Filterwiderstand.

Tab. F-1: Fortsetzung.

	HCB	P28	P52	P101	P118	P153	P138	P180	$\Sigma$ 7 PCB
Nr.									
1	48	57	49	41	15	35	31	6	234
2	41	n.n. (16)	<28	23	8	21	20	6	<124
3	44	<31	<28	<19	7	19	<17	<3	<123
4	37	n.n. (21)	n.n. (19)	n.n. (13)	13	38	27	<5	<166
6	34	<14	<13	14	4	15	14	2	68
Anteil < n.n. in %	0	40	20	20	0	0	0	0	
Anteil > BSG in %	100	20	20	60	100	100	80	60	
Backup-PUR									
2b	3	- <sup>1</sup>	n.n. (14)	n.n. (9)	n.n. (3)	n.n. (10)	n.n. (9)	<3	
4b	n.n. (1)	n.n. (21)	n.n. (19)	n.n. (13)	n.n. (4)	n.n. (13)	n.n. (12)	n.n. (2)	

<sup>1</sup> Störpeak

Tab. F-2: Fortsetzung.

	HCB	P28	P52	P101	P118	P153	P138	P180	$\Sigma$ 7 PCB
Nr.									
1	91	n.n. (19)	40	110	41	196	168	49	604
2	46	n.n. (18)	34	67	24	56	44	14	239
3	42	n.n. (18)	<32	92	22	58	46	9	243
4	70	n.n. (18)	36	121	17	71	56	9	311
5	44	n.n. (20)	56	233	36	158	119	15	618
6	24	n.n. (17)	<30	102	20	106	82	12	337
Anteil < n.n. in %	0	100	33	0	0	0	0	0	
Anteil > BSG in %	100	0	67	100	100	100	100	100	
Backup-PUR									
5b	10	n.n. (20)	n.n. (18)	n.n. (12)	n.n. (4)	n.n. (12)	n.n. (11)	n.n. (2)	n.n. (78)

Tab. F-3: Fortsetzung.

	HCB	P28	P52	P101	P118	P153	P138	P180	$\Sigma$ 7 PCB
Nr.									
1	85	n.n. (9)	n.n. (10)	<16	15	<22	20	9	<97
2	72	26	23	33	17	<23	29	9	147
3	78	56	35	22	11	36	24	5	191
4	53	30	<19	<15	5	23	50	<4	127
5	123	138	104	41	12	53	35	9	393
Anteil < n.n. in %	0	0	20	40	0	40	0	0	
Anteil > BSG in %	100	100	80	60	100	60	100	100	

**Tab. G-1:** Konzentrationen der Bulk-Depositionsproben bzw. Wet-Only-Proben, die mit BGL und BED aus Westerheversand (WHV) während der Messkampagnen des Projekts KUSTOS gesammelt wurden in  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Bezeichnung	von	bis	NDS in mm	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	
<b>1994</b>							
<b>Bulk-Depositionsproben</b>							
BED WHV 1	27.07.	20:30	02.08. 20:00	14.7	2.0	0.8	22
BED WHV 2	02.08.	20:00	08.08. 20:00	1.0	n.n. (0.5)	72	3.7
BED WHV 3	08.08.	20:00	11.08. 15:30	3.7	1.0	n.n. (1.4)	8.1
BGL WHV 1	27.07.	20:30	02.08. 20:00	16.7	2.4	<0.5	25
BGL WHV 2	02.08.	20:00	08.08. 20:00	1.2	n.n. (0.4)	n.n. (0.1)	3.3
BGL WHV 3	08.08.	20:00	11.08. 15:30	3.8	5.6	10	7.3
<b>Wet-Only-Proben</b>							
BED WHV 1	28.07.	18:00	28.07. 21:30	15.9	1.6	<0.7	22
BED WHV 2	28.07.	21:30	02.08. 20:00	0.1	n.n. (14)	n.n. (42)	63
BED WHV 3	02.08.	20:00	08.08. 20:00	1.1	n.n. (0.5)	0.4	2.7
BED WHV 4	08.08.	20:00	11.08. 15:30	3.7	0.4	n.n. (0.03)	4.9
BGL WHV 1	28.07.	20:30	28.07. 21:30	12.7	2.0	0.8	20
BGL WHV 2	28.07.	21:30	02.08. 20:00	0.1	n.n. (18)	n.n. (53)	82
BGL WHV 3	02.08.	20:00	08.08. 20:00	1.1	n.n. (0.4)	n.n. (0.1)	4.0
BGL WHV 4	08.08.	20:00	11.08. 15:30	3.5	1.2	n.n. (1.3)	10
<b>1995</b>							
<b>Bulk-Depositionsproben</b>							
BED WHV 4	28.04.	09:00	04.05. 09:00	1.3	n.n. (0.4)	10	4.9
BED WHV 5	04.05.	09:00	08.05. 09:00	2.9	1.2	n.n. (0.03)	175
BED WHV 6	08.05.	09:00	09.05. 09:00	1.5	0.8	n.n. (0.1)	30
BGL WHV 4	28.04.	09:00	04.05. 09:00	0.7	n.n. (0.7)	n.n. (0.1)	4.9
BGL WHV 5	04.05.	09:00	08.05. 09:00	3.3	2.0	2.9	178
BGL WHV 6	08.05.	09:00	09.05. 09:00	1.3	0.8	n.n. (0.06)	33
<b>Wet-Only-Proben</b>							
BED WHV 5	29.04.	07:00	04.05. 09:00	0.7	n.n. (2.3)	n.n. (7.0)	9.7
BED WHV 6	04.05.	09:00	08.05. 09:00	3.0	2.0	n.n. (1.4)	139
BED WHV 7	08.05.	08:00	09.05. 09:00	1.5	2.2	n.n. (0.1)	32
BGL WHV 5	29.04.	07:00	04.05. 09:00	1.2	1.6	n.n. (0.1)	3.7
BGL WHV 6	04.05.	09:00	08.05. 08:00	3.2	1.7	n.n. (1.4)	189
BGL WHV 7	08.05.	08:00	09.05. 09:00	1.3	1.4	n.n. (0.1)	35
BGL WHV 8	09.05.	09:00	09.05. 14:00	0.3	n.n. (5)	n.n. (15)	<14
Mittelwert				3.8	1.1	3.6	41.4
Standardabweichung				4.9	1.2	13.6	57.2
Anteil < n.n. in %					37	67	0
Anteil > BSG in %					63	26	96

**Tab. G-2:** Konzentrationen der Bulk-Depositionsproben bzw. Wet-Only-Proben, die mit BGL und BED von den Forschungsschiffen HEINCKE (HEI), GAUSS (GAU), ALKOR (ALK) während der Messkampagnen des Projekts KUSTOS in der Deutschen Bucht gesammelt wurden, in  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Bezeichnung	von	bis	NDS in mm	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH
<b>Bulk-Depositionsproben</b>						
BED HEI 1	27.07. 20:30	02.08.94 23:00	1.8	n.n. (0.3)	0.4	9
BED HEI 2	02.08. 23:00	08.08. 94 20:00	0.0	n.a.	n.a.	n.a.
BED HEI 3	08.08. 20:00	11.08. 94 15:45	0.9	n.n. (0.6)	n.n. (0.1)	2
BED HEI 4	28.04. 14:00	04.05. 95 17:15	0.1	n.n. (5.7)	n.n. (0.9)	14
BED HEI 5	04.05. 17:15	08.05. 95 09:30	1.0	3.6	n.n. (5)	154
BED HEI 6	08.05. 09:30	09.05. 95 10:25	0.1	n.n. (18)	n.n. (53)	<50
BED GAU 1	28.04. 14:25	03.05. 95 08:00	0.0	n.a.	n.a.	n.a.
BED GAU 2	03.05. 08:00	09.05. 95 05:45	0.8	n.n. (0.71)	0.5	154
BED GAU 3	09.05. 05:45	09.05. 95 12:15	0.2	n.n. (10)	n.n. (30)	<29
BED GAU 4	09.05. 12:15	11.05. 95 12:00	0.9	n.n. (2)	n.n. (6.0)	6.9
BED ALK 1	24.02. 21:00	27.02.96 09:40	1.4	3.0	0.1	17
BED ALK 2	27.02. 09:40	05.03.96 16:50	0.3	n.n. (2.0)	n.n. (0.3)	n.n. (1.3)
<b>Wet-Only-Proben</b>						
BED HEI 1	28.07. 18:30	28.07.94 18:45	1.9	n.n. (0.3)	0.4	12
BED HEI 2	28.07. 19:30	28.07.94 21:00	0.7	n.n. (2.4)	n.n. (7.2)	15
BED HEI 3	28.04. 10:30	29.04.95 12:00	0.1	n.n. (18)	n.n. (53)	<50
BED HEI 4	04.05. 17:15	08.05.95 09:30	1.0	1.6	0.6	209
Mittelwert			0.7	0.6	0.1	47.1
Standardabweichung			0.6	1.2	0.2	67.0
Anteil < n.n. in %				79	64	7
Anteil > BSG in %				21	36	71

**Tab. H-1:** Konzentrationen der Bulk-Depositionsproben, die mit dem BED im Sommer 1995 von dem Forschungsschiff GAUSS (GAU) in der Nordsee, dem Nordmeer und dem Nordatlantik gesammelt wurden in  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Bezeichnung	Ort des Regens	von	bis	NDS in mm	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH
BED GAU A 261	zentrale Nordsee, Küste Dänemarks	16.06.	26.07.	6.9	1.2	n.n. (0.7)	2.9
BED GAU B 261	Nordmeer, Hauptereignis zwischen Island und Grönland	20.06.	22.07.	35.2	1.2	n.n. (0.2)	0.8
BED GAU A 262	ab Irischer See bis Küste Nordamerika (30°W)	05.08.	18.08.	6.9	0.4	<0.03	1.0
BED GAU B 262	Küste Nordamerika bis Irische See	18.08.	23.08.	3.0	n.n. (0.2)	0.2	4.0

Tab. I-1: Enantiomerenverhältnis von  $\alpha$ -HCH (+/-) in Depositions- und Luftproben.

	Beginn	Ende	ER (+/-)		Bezeichnung	Beginn	Ende	ER (+/-)
<b>Luftproben</b>				<b>Bulk-Deposition</b>				
AHO WHV 2	26.02.	27.02.96	0.99		BED ITZ 14	02.04.	16.04.96	0.98
AHO WHV 4	29.02.	06.03.96	0.98		BED ITZ 20	25.06.	09.07.96	0.96
AHO HHB 1	03.02.	05.02.98	0.99		BED HHB 19	28.05.	11.06.96	1.00
AHO HHB 5	31.03.	01.04.98	1.01		BED HHB 24	07.08.	21.08.96	1.00
AHO KAP 1	02.07.	04.07.97	0.89		BED HHB 25	21.08.	03.09.96	0.96
AHO KAP 2	04.07.	06.07.97	0.89		BED WHV 13	25.08.	23.09.93	0.94
AHO KAP 3	06.07.	08.07.97	0.90		BED WHV 22	26.01.	23.02.94	1.00
AHO KAP 4	08.07.	10.07.97	0.88		BED WHV 26n	27.04.	25.05.94	0.98
AHO KAP 5	10.07.	12.07.97	0.88		BED WHV 27	11.08.	01.09.94	0.90
AHO KAP 6	12.07.	14.07.97	0.90		BED WHV 28	01.09.	11.09.94	0.88
<b>Oberflächenseewasserproben</b>					BED WHV 29 + 30	11.09.	01.10.94	0.95
SWH HEI 1	28.07.94		0.84		BED WHV 31	01.10.	31.10.94	0.96
SWH HEI 2	28.07.94		0.82		BED WHV 38	01.02.	01.03.95	0.98
SWS VAL1	20.08.95		0.91		BED WHV 40	10.05.	01.06.95	0.98
SWS VAL 34	22.08.95		0.84		BED WHV 41 + 42	01.06.	01.07.95	0.93
SWS VAL 9/1	15.08.95		0.83		BED WHV 43	01.07.	01.08.95	0.95
<b>Wet-Only</b>					BED WHV 45	23.08.	01.09.95	0.95
WED WHV 5	19.03.	02.04.96	1.02		BED WHV 46	01.09.	13.09.95	0.89
WED WHV 6	02.04.	16.04.96	1.02		BED WHV 47	13.09.	27.09.95	0.91
WED WHV 9	14.05.	22.05.96	1.01		BED WHV 48	27.09.	01.10.95	0.97
WED WHV 10	22.05.	28.05.96	1.01		BED WHV 52	07.11.	21.11.95	1.01
WED WHV 13	25.06.	09.07.96	0.99		BED WHV 56	19.12.	02.01.96	0.98
WED HHB 1	02.02.	03.02.98	1.00		BED WHV 58	02.01.	16.01.96	1.02
WED HHB 3	19.02.	06.03.98	0.88		BED WHV 67	19.03.	02.04.96	0.99
WED HHB 4	06.03.	09.03.98	0.99		BED WHV 68	02.04.	16.04.96	0.98
WED HHB 5	09.03.	23.03.98	0.82		BED WHV 71	14.05.	22.05.96	1.00
WED B HHB 3	19.02.	06.03.98	1.00		BED WHV 72	22.05.	28.05.96	1.01
WED B HHB 5	09.03.	23.03.98	1.00		BED WHV 75	25.06.	09.07.96	0.99
<b>Bulk-Deposition auf Schiff</b>					BED WHV 77	23.07.	30.07.96	0.94
BED R HEI 1	28.07.	28.07.94	0.98		BED WHV 79	06.08.	13.08.96	0.92
BED R HEI 4	04.05.	08.05.95	1.02		BED WHV 81	21.08.	03.09.96	0.88
BED B HEI 5	04.05.	09.05.95	1.01		BED WHV 82	03.09.	17.09.96	0.89
BED GAU A 261	16.06.	26.07.95	0.93		BED WHV 84	01.10.	15.10.96	0.97
BED GAU B 261	20.06.	22.07.95	0.88		BED KAP 1B	16.06.	24.06.97	0.99
BED GAU A 262	05.08.	18.08.95	0.89		BED KAP 1 A	16.06.	24.06.97	1.01
<b>Bulk-Deposition mit Teflontrichter</b>					BED KAP 2 A	24.06.	02.07.97	1.01
BTF KAP11	22.07.	30.07.97	0.91		BED KAP 5 A	14.07.	22.07.97	0.87
					BED KAP 6 A	22.07.	30.07.97	0.89
					BED KAP 7 A	30.07.	06.08.97	0.88
					BED KAP 9	03.02.	11.02.98	1.00
					BED KAP 10	11.02.	19.02.98	0.99
					BED KAP 12	27.02.	07.03.98	0.99
					BED KAP 13	07.03.	15.03.98	0.98

**Tab. J-1:** Staubmengen von Proben aus Westerhever-Adamsiel während der drei Messkampagnen des Projekts KUSTOS.

Nr.	Dauer		korr. Volumen- Volumen in m <sup>3</sup>	Fluss in m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	Geschw. cm·s <sup>-1</sup>	TSP in mg	TSP in µg·m <sup>-3</sup>	TSP <sup>1</sup> Westerland, in µg·m <sup>-3</sup>	TSP <sup>1</sup> Helgoland, in µg·m <sup>-3</sup>	
	von	bis								in h
<b>KUSTOS I, 1994</b>										
1	27.07.	28.07.	28	150	5.4	19	8	55		
2	28.07.	29.07.	63	331	5.3	19	10	30		
2	01.08.	03.08.								
3	29.07.	01.08.	70	366	5.3	19	18	48		
4	03.08.	05.08.	63	335	5.4	19	17	50		
5	05.08.	09.08.	90	488	5.4	19	9	19		
6	09.08.	11.08.	33	176	5.3	19	5	27		
<b>KUSTOS II, 1995</b>										
<b>2 zeitgleiche Probenahmen</b>										
1	28.04.	01.05.	64	280	4.4	16	7	25	80	
2	28.04.	01.05.	64	338	5.3	19	8	24		
3	01.05.	03.05.	53	241	4.5	16	12	49	72	
4	01.05.	03.05.	53	293	5.5	20	12	39		
7	03.05.	05.05.	43	191	4.4	16	18	93	159	
8	03.05.	05.05.	43	236	5.4	19	19	81		
9	05.05.	07.05.	56	248	4.4	16	12	49	82	
10	05.05.	07.05.	56	305	5.4	19	13	42		
11	07.05.	08.05.	15	65	4.3	15	4	54	27	
12	07.05.	08.05.	15	80	5.3	19	4	45		
13	08.05.	09.05.	22	93	4.3	15	3	27	17	
14	08.05.	09.05.	22	116	5.3	19	3	24		
15	09.05.	10.05.	25	107	4.3	15	3	27	14	
16	09.05.	10.05.	25	133	5.3	19	2	17		
<b>KUSTOS III, 1996</b>										
1	24.02.	26.02.	45	144	3.2	11	9	62	28	29
2	24.02.	26.02.	45	196	4.3	15	7	35		
3	26.02.	27.02.	27	88	3.3	12	4	45	17	19
4	26.02.	27.02.	27	119	4.5	16	3	23		
5	27.02.	29.02.	48	157	3.3	12	7	44	15	16
6	27.02.	29.02.	48	212	4.4	16	6	26		
7	29.02.	06.03.	133	437	3.3	12	19	42	23	20
8	29.02.	06.03.	132	590	4.5	16	14	23		
9	06.03.	15.03.	220	715	3.3	12	40	56	31	41
10	06.03.	15.03.	220	988	4.5	16	29	29		

<sup>1</sup>Daten zu Staubmenge vom Umweltbundesamt, Probenahme mit dem *High-Volume-Sampler* DIGITELL, Tagesproben.

# Lebenslauf

<b>Name</b>	Holger Gerwig
<b>Geburtstag, Ort</b>	14.10.1966, Hamburg
<b>Schulbildung</b>	
1973 bis 1977	Grundschule in Hamburg
1977 bis 1986	Walddorfer Gymnasium in Hamburg, Abitur
1986 bis 1987	Grundwehrdienst
<b>Studium</b>	
10 / 1987 bis 5 / 1994	Universität Hamburg, Fachbereich Chemie Diplomarbeit am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie
<b>Promotion</b>	
9 / 1994 bis 01 / 2000	Universität Hamburg, Fachbereich Chemie Arbeitskreis Prof. Dr. W. Dannecker
<b>Berufstätigkeit</b>	
3 / 1992 bis 8 / 1994	Studentische Hilfskraft im BMBF-Projekt „Prozesse im Schadstoffkreislauf Meer- Atmosphäre“ (PRISMA)
9 / 1994 bis 9 / 1995	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Rahmen des EU-Projekts „Baltic Aerosol Experiment“ (BAEX) sowie des BMBF-Projekts „Küstennahe Stoff und Energieflüsse“ (KUSTOS)
10 / 1995 bis 3 / 1998	Praktikumassistent im Praktikum „Allgemeine und Anorganische Chemie für Studierende der Medizin- und Zahnmedizin“ der Universität Hamburg
4 / 1998 bis 9 / 1998	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Max-Planck- Institut für Meteorologie in Hamburg

