



EBERHARD KARLS
UNIVERSITÄT
TÜBINGEN



Zentrum für Angewandte Geowissenschaften (ZAG)

TÜBINGER GEOWISSENSCHAFTLICHE ARBEITEN (TGA)

Reihe C: Hydro-, Ingenieur- und Umweltgeologie

Schriftleitung: P. Grathwohl, G. Teutsch

Tilman Gocht

Die vier Griechischen Elemente:

**Massenbilanzierung von polyzyklischen
aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)
in Kleinzugsgebieten des ländlichen
Raumes**

TGA, C79, 2005

**Die vier Griechischen Elemente:
Massenbilanzierung von polyzyklischen
aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in
Kleineinzugsgebieten des ländlichen Raumes**

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

der Geowissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

vorgelegt von
Tilman Gocht
aus Würzburg

2005

Tag der mündlichen Prüfung: 21.03.2005

Dekan: Prof. Ph. D. Klaus G. Nickel

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Peter Grathwohl

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Matthias Hinderer

Herausgeber: Institut für Geowissenschaften der Universität Tübingen
Sigwartstraße 10, D-72076 Tübingen

Schriftleitung der Reihe C: Zentrum für Angewandte Geowissenschaften (ZAG)
Lehrstuhl für Angewandte Geologie
Prof. Dr. Peter Grathwohl & Prof. Dr. Georg Teutsch

Redaktion: Dipl.-Geol. Björn Sack-Kühner

ISSN 0935-4948 (Print)
ISSN 1610-4706 (Internet)

Für meine trotz hohem Alter zu früh verstorbene Großmutter, Ida Emilie Martha Gocht, geb. Güse (19.02.1908, † 24.02.1998)*

"Warum denn nicht zusammenarbeiten: Alle Unwissenden, spezialisiert oder nicht?
Und versuchen, zu verstehen? Lernen, lernen, um zu handeln und zu verstehen."

Jean-Louis Barrault
Erinnerungen für morgen, 1975

TGA	Reihe C	Nr. 79	140 S., 48 Abb., 55 Tab.	Tübingen, März 2005
-----	---------	--------	--------------------------	---------------------

Die vier Griechischen Elemente: Massenbilanzierung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Kleineinzugsgebieten des ländlichen Raumes

von Tilman Gocht *

Kurzfassung: Die Arbeit ist auf der Grundlage der vier griechischen Elemente (Erde, Wasser, Luft und Feuer) gegliedert: Emissionen von pyrolytisch generierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) verteilen sich in der Atmosphäre, reichern sich durch atmosphärische Deposition auch in emissionsfernen Gebieten über die Zeit in den Böden des ländlichen Raumes an und können durch Transport mit dem Sickerwasser zu einer flächenhaften Gefährdung des Grundwassers führen. Die atmosphärische Deposition der PAK folgt einem charakteristischen Jahresgang mit höheren Depositionsraten im Winter und niedrigeren während der Sommermonate. Der Vergleich von Jahresfrachten ergibt hingegen eine hohe zeitliche Konstanz des Eintrages dieser persistenten organischen Schadstoffgruppe in die Böden des ländlichen Raumes. Die reliefbedingte räumliche Heterogenität der atmosphärischen Deposition ist auf dieser Zeitskala vernachlässigbar, in Abhängigkeit vom Streueintrag treten Differenzen zwischen Freiland- und Bestandsdeposition (Durchtropfen und Streufall) um ca. Faktor 2 auf. Sehr ähnliche PAK-Verteilungsmuster in der atmosphärischen Deposition und in den Böden weisen auf die diffuse Belastung der Böden durch die Deposition hin. Durch die Berücksichtigung der historischen atmosphärischen Deposition kann die aktuelle Bodenbelastung mit PAK im ländlichen Raum auch quantitativ auf diesen Eintragungspfad bezogen werden. Dies belegt die Persistenz dieser Verbindungen in den Böden. Eine Sonderrolle unter den PAK nimmt das Perylen ein, dessen hohe Konzentrationen in einem Pseudogley-Profil im Bereich des Stauwasserhorizontes die Hypothese einer natürlichen Generierung auch unter terrestrischen Umweltbedingungen unterstützt. Sehr niedrige PAK-Konzentrationen werden in Grund-, Sicker- und Oberflächengewässerproben ermittelt. Der Vergleich zwischen Eintrag und Austrag in kleinen Wassereinzugsgebieten zeigt, dass >90% der eingetragenen PAK in den Böden gespeichert werden. Eine Überschreitung der Pufferkapazität der Böden, in denen die PAK überwiegend durch Adsorption an die organische Bodensubstanz gebunden sind, ist demnach nicht gegeben. Dieser Befund wird auch durch Elutionsversuche ausgewählter Bodenproben unterstützt. Kohlige Partikel als Träger der PAK-Belastung können sowohl in der atmosphärischen Deposition als auch in den Böden festgestellt werden. Durch morphologische Vergleichsstudien dieser Partikel wird in erster Näherung der Verkehr als Hauptquelle für die PAK-Belastung im ländlichen Raum identifiziert. Der Eintrag kohligter Partikel in die Böden kann zu einer Erhöhung der Sorptionskapazität über die Zeit führen. Dies würde auch die Mobilität der PAK entscheidend beeinflussen. Mit einer einfachen Modellrechnung ergeben sich Zeiten von >1000 Jahren, in denen mit einem flächenhaften Durchbruch von PAK unter Gleichgewichtsbedingungen durch die ungesättigte Bodenzone in der Größenordnung der Prüfwerte für das Sickerwasser nach BBodSchV gerechnet werden muss. Allerdings wird in dieser Modellbetrachtung der PAK-Transport auf präferenziellen Fließwegen nicht erfasst, der aktuell die Verlagerungsdynamik auf Einzugsgebietsebene kontrolliert.

* Dissertation am Institut für Geowissenschaften der Universität Tübingen
 Anschrift des Verfassers: Tilman Gocht, Neckarhalde 33, 72070 Tübingen

The four Greek Elements: Mass balance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in small catchments of rural areas

Abstract: The study is structured according to the four Greek Elements (earth, water, air and fire): Emissions of pyrolytic generated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) into the atmosphere reach the earth surface due to atmospheric deposition even in rural areas. Thus, PAHs accumulate in the soils over time, which may pose a threat of groundwater contamination due to transportation with seepage water. In general, deposition rates of PAHs are higher in the winter season than during summer. Nevertheless, annual deposition rates display constant input values of these persistent organic pollutants into the soils. The heterogeneity of the long-term atmospheric deposition (annual basis) due to relief-depending exposure is negligible. On this time scale, the variation between open-field deposition and deposition in forests (via throughfall and litterfall) is within a factor of 2 depending on the amount of litterfall. Similar distribution pattern of PAHs in atmospheric deposition and soil samples indicate a close relationship between atmospheric input and accumulation of PAHs in soils in the terrestrial environment. Taking historical deposition rates into consideration the actual soil burden can be linked to this pathway even quantitatively. This is a sign for the persistency of the PAHs in the soils. Relatively high concentrations of perylene in the subsoil of a dystric Planosol supports the hypothesis of in-situ formation of this compound even in terrestrial environments. The PAH-concentrations in groundwater, seepage water as well as in surface water in remote areas are very low. The mass balances on catchment scale indicate that more than 90% of the deposited PAHs remain in the soils. Thus, the buffer capacities of the soils are not yet exceeded due to adsorption of PAHs on the soil organic matter. Even leaching tests on representative soil samples support this conclusion. Organic particles (soot, char, charcoal) act as carriers for the PAHs. They are abundant in the atmospheric deposition as well as in soil samples. Based on morphological studies of organic particles, traffic soot seems to be the major source for the actual PAH-deposition in rural areas. Due to atmospheric deposition of such particles, sorption capacity of the soil can rise over time. This should affect the mobility of PAHs in the soils. Based on a simple model the time was calculated, when PAHs should break through the unsaturated zone under equilibrium condition. Following this model calculation, legal limits defined for seepage water in the German Federal Soil Protection Act and Ordinance will not be exceeded in the next 1000 years. However, this model doesn't take into account preferential flow, even though preferential flow controls the actual PAH-dynamics on catchment scale.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde mit Mitteln des Landes Baden-Württemberg im Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Programm Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung (BWPLUS), Themenbereich Ressourcenschutz, Projekt *Erfassung schädlicher Bodenveränderungen durch die atmosphärische Deposition von persistenten organischen Verbindungen (POP)* (Förderkennziffer BWR22006) gefördert. Die Arbeit wurde am Zentrum für Angewandte Geowissenschaften des Institutes für Geowissenschaften an der Eberhard Karls-Universität Tübingen durchgeführt.

Für die Überlassung und Betreuung des Themas danke ich besonders Prof. Dr. P. Grathwohl. Sein Interesse und Vorwärtsdrang an der Thematik haben wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen. Nicht zuletzt wäre ich ohne sein Engagement nicht nach Tübingen gekommen. Für seine Beteiligung an diesem, mir persönlich wichtigen Schritt fühle ich mich ihm auch über das Arbeitsverhältnis hinaus zu Dank verpflichtet.

Für die Co-Betreuung der Arbeit möchte ich Herrn Prof. Dr. M. Hinderer danken. Sein Erfahrungsreichtum mit dem verwendeten Untersuchungsansatz der Massenbilanzierung auf Einzugsgebietsebene waren mir eine große und wichtige Unterstützung bei der Bewältigung des Themas. Stets fand ich bei aufkommenden Problemen auch bei ihm ein offenes Ohr. Für seine unermüdliche, von inhaltlichem Interesse geprägte Begleitung möchte ich mich herzlich bedanken.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. B. Ligouis für die Unterstützung bei den kohlepetrographischen Teilarbeiten. Des weiteren möchte ich Prof. Dr. O. Klemm vom Institut für Landschaftsökologie – Klimatologie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster für seine große Unterstützung bei der Betreuung des Depositionsmessstellen am Waldstein im Fichtelgebirge sowie seine zahlreichen fachlichen Anmerkungen und Anregungen danken.

Ohne die Unterstützung des Labor-Teams im Hydrogeochemischen Labor des Zentrums für Angewandte Geowissenschaften wäre die Durchführung der umfangreichen Laborarbeiten undenkbar gewesen. Allen Beteiligten gilt mein herzlicher Dank, namentlich erwähnt seien: Bernice Nisch, Renate Riehle, Anne Hartmann-Renz, Renate Seelig, Annegret Walz und Dr. Thomas Wendel. Für die Unterstützung bei den Geländearbeiten gilt mein besonderer Dank den Technikern des Zentrums für Angewandte Geowissenschaften, Klaus-Jürgen Faiss und Wolfgang Kürner.

Hilflos wäre ich manchmal gewesen, hätte ich nicht die Unterstützung meiner Kolleginnen und Kollegen erfahren. Besonders erwähnen möchte ich hier Christina Eberhard, deren nimmermüde Bereitschaft, ihre Kenntnisse nicht zum persönlichen Vorteil, sondern für andere einzusetzen mich tief beeindruckt hat. Des weiteren Dr. Christian Griebler (inzwischen am Institut für Grundwasserökologie am Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit in München), dessen unbändige Neugier und seine Begeisterung für wissenschaftliche Erkenntnisse zuweilen ansteckend war. Und natürlich Dr. Sybille Kleineidam, die mir neben den zahlreichen fachlichen Diskussionen durch ihr Wesen meine Anfangszeit in Tübingen erleichtert hat. Namentlich erwähnen möchte ich außerdem: Dietmar Steidle, Ruth Hoffmann, Uli Maier, Claudius Bürger, Peter Bayer, Bernd Susset, Iris Madlener, Rainer Henzler, Sascha Kummer, Åsa Olsson, Andrea Yida-de Mattos, Guohui Wang, Siegfried Kraft, Matthias Piepenbrink, Dr. Dietrich Halm, Dr. Hermann Rügner, Dr. Christoph Schüth, Dr. Thomas Schiedek und Dr. Holger Martin.

Ein herzliches Dankeschön an den Forstdirektor des Forstamtes Murg Schiffer, Herrn Wolf, sowie den Revierförster des Forstreviers Herrenberg, Herrn Falter, für die Unterstützung bei der Geländearbeit in den Untersuchungsgebieten im Nordschwarzwald bzw. Schönbuch. Des weiteren möchte ich mich bei Herrn Reif von der Badenwerk AG für die Überlassung der Pegeldata des Seebaches bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinem Pantomime-Partner Steffen Krieger. Durch meine Arbeit mit ihm wurden mir z.B. für die „4 Griechischen Elemente“ Dimensionen eröffnet, die jenseits des naturwissenschaftlich fassbaren liegen. Seine Geduld mit mir wurde durch die Anforderungen der Dissertation teilweise auf eine harte Probe gestellt. Aber so, wie man sich einen Freund nur wünschen kann, hat er auch diese Arbeit stets kritisch begleitet.

Unübertroffen bleibt jedoch die Geduld, die meine Lebensgefährtin Christine Heinle mit mir aufbrachte. Niemand bekam heftiger meine Launen zu spüren als sie, ihr unerschütterlicher Glaube an das Gelingen dieser Arbeit blieb davon aber jederzeit vollkommen unbeeindruckt. Auch bei ihrem Sohn, Vincent Heinle, möchte ich mich an dieser Stelle bedanken. Seine nie zu befriedigende Neugier, die ihn bei gemeinsamen Spaziergängen unter jedem Stein nachsehen lässt, waren mir eine beständige Erinnerung an die Quelle, aus der sich das wissenschaftliche Arbeiten speist.

Am Schluss, aber nicht zuletzt, möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, deren Unterstützung während meines Studiums die Voraussetzung geschaffen hat, dass ich überhaupt in die Verlegenheit geriet, eine Dissertation anzufertigen.

Inhaltsverzeichnis

0	Die vier griechischen Elemente und ihre Bedeutung für die Naturwissenschaften	1
0.1	Was soll das?	1
0.2	Damals und heute	1
0.3	Gliederung	2
1	Einleitung	4
1.1	Einführung in die Problemstellung und Untersuchungsziele	4
1.2	PAK als ubiquitäre Schadstoffe	5
1.3	Untersuchungsgebiete	7
1.3.1	Schönbuch, Obere Lange Klinge	7
1.3.2	Nordschwarzwald, Seebach	8
1.3.3	Fichtelgebirge, Waldstein	9
1.4	Beschreibung der Stoffgruppe der PAK	10
1.4.1	Physiko-chemische Eigenschaften	10
1.4.2	Toxisches Wirkungspotenzial	12
2	Atmosphärische Deposition von PAK	13
2.1	Grundlagen	13
2.1.1	Depositionsformen	13
2.1.2	Meteorologische Einflussgrößen auf die atmosphärische Deposition	14
2.1.3	Atmosphärische Partikel als Träger für PAK	15
2.1.3.1	Die Bedeutung kohligter Partikel bei der atmosphärischen Deposition von PAK	15
2.1.3.2	Vorschlag einer Klassifikation für kohlige Partikel	17
2.1.4	Messmethoden der atmosphärischen Deposition von PAK	19
2.1.5	Quellenidentifizierung	21
2.2	Ziele und Konzept des Depositionsmonitorings	22
2.3	Material und Methoden	22
2.3.1	Aufbau des Probenahmesystems	22
2.3.2	Beprobung der Depositionssammeleinrichtung	24
2.3.3	Probenahmen zur Bestimmung kohligter Partikel	24
2.3.4	Extraktion der Adsorberkartuschen	25
2.3.5	Extraktion der Trichterreinigung	25
2.3.6	Extraktion der Streu in den Bestandsmessstellen	26
2.3.7	Extraktreinigung	26
2.3.8	Analytik: Gaschromatographie mit massenselektiver Detektion (GC/MS)	27
2.3.9	Qualitätskontrolle	28
2.3.10	Bestimmung der kohligen Partikel	29
2.4	Ergebnisse und Diskussion	30
2.4.1	Jahresgänge der atmosphärischen PAK-Deposition	30
2.4.2	Depositionsformen und Zusammenhang zwischen PAK-Deposition und Luftkonzentration	36
2.4.3	Meteorologische Einflüsse auf die atmosphärische PAK-Deposition	40
2.4.4	PAK-Blattkonzentrationen	42
2.4.5	Deposition von kohligen Partikeln als vermutete Träger des PAK-Ferntransportes	43
2.4.6	Validierung des Probenahmesystems	47
2.4.6.1	Vergleich von aktiver und passiver Probenahme	47

2.4.6.2	Einfluss des Sammelzeitraumes auf die Depositionsraten	49
2.4.6.3	Einfluss der Trichtergeometrie auf die Depositionsraten	51
2.4.6.4	Vergleich zwischen Probenahme nach dem Trichter-Adsorberkartusche-Verfahren und dem Trichter-Flasche-Verfahren	52
2.5	Zusammenfassung	53
3	PAK in Böden des ländlichen Raumes	55
3.1	Grundlagen	55
3.1.1	Umweltverhalten von PAK in Böden	55
3.1.1.1	Sorption von PAK in Böden	56
3.1.1.2	Kohlige Partikel als Geosorbenten für PAK	59
3.1.1.3	Desorption von PAK aus Böden	59
3.1.2	Vorkommen von PAK in Böden und Sedimenten	61
3.1.3	Beziehung zwischen atmosphärischer Deposition und Bodenbelastung	64
3.1.4	PAK-Bodenkonzentrationen und Vorräte	66
3.1.5	Ziele und Konzept der Bodenuntersuchungen	67
3.2	Material und Methoden	68
3.2.1	Probenahme, Lagerung und Vorbereitung	68
3.2.2	Bestimmung der Trockenraumgewichte	68
3.2.3	Bestimmung des Gehaltes an organisch gebundenem Kohlenstoff (TOC)	69
3.2.4	Bestimmung des karbonatisch gebundenen Kohlenstoffes	69
3.2.5	Bestimmung des pH-Wertes	69
3.2.6	Lösungsmittelextraktionen	69
3.2.7	Wässrige Bodeneluate	70
3.2.7.1	pH-Wert	70
3.2.7.2	Bestimmung des gelösten organischen (DOC) und anorganischen Kohlenstoffes (DIC)	71
3.2.7.3	Flüssig-Flüssig-Extraktion	71
3.2.8	Sorptionsisothermen	71
3.2.9	Analytik	72
3.2.9.1	Gaschromatographie mit massenselektiver Detektion (GC/MS)	72
3.2.9.2	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit fluoreszenzspektrometrischer Detektion	72
3.2.10	Qualitätskontrolle	73
3.3	Ergebnisse und Diskussion	74
3.3.1	Tiefenverteilung von PAK-Bodenkonzentrationen	74
3.3.2	Bodenvorräte	78
3.3.3	Verknüpfung von atmosphärischer PAK-Deposition und Bodenbelastung	79
3.3.4	Perylen	82
3.3.5	Sorptions- und Desorptionsexperimente	83
3.3.5.1	Sorptionskapazität	83
3.3.5.2	Desorption von PAK aus Bodenproben	88
3.4	Bewertung der PAK-Bodenbelastung im ländlichen Raum	91
3.4.1	Das Bewertungskonzept für Bodenbelastungen nach BBodSchG und BBodSchV	91
3.4.2	Zeit bis zum Erreichen der Vorsorgewerte	92
3.4.3	Gefährdungsabschätzung eines PAK-Durchbruches in das Grundwasser	93
3.4.4	Fazit	95
3.5	Zusammenfassung	96
4	Massenbilanzierung von PAK auf Einzugsgebietsskala	98
4.1	Grundlagen	98
4.1.1	Einzugsgebiete als funktionale Einheiten im ökosystematischen Stoffhaushalt	98

4.1.2	Vorkommen von PAK in Gewässersystemen	100
4.1.3	Ziele und Konzept der Gewässeruntersuchungen	102
4.2	Material und Methoden	102
4.2.1	Probenahme	102
4.2.2	Temperatur, pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit	104
4.2.3	Anionen und Kationen	104
4.2.4	Organisch und anorganisch gebundener Kohlenstoff	104
4.2.5	Extraktionen	105
4.2.5.1	Flüssig-Flüssig-Extraktion	105
4.2.5.2	Extraktion der Adsorberkartuschen	105
4.2.6	Analytik: Gaschromatographie mit massenselektiver Detektion	105
4.2.7	Qualitätskontrolle	105
4.3	Ergebnisse und Diskussion	107
4.3.1	Screening	107
4.3.2	Zeitreihen der Wasseruntersuchungen auf Einzugsgebietsebene	108
4.3.2.1	PAK	108
4.3.2.2	Kationen und Anionen	112
4.3.3	Massenbilanzierung von PAK auf Einzugsgebietsebene	113
4.4	Zusammenfassung	118
5	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	120
	Literaturverzeichnis	123
	Anhang	

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erläuterung	SI-Einheit
A	Anreicherungsfaktor	[-]
$a_{Ziel, is}$	Peakflächen in einem Chromatogramm	[m ²]
a_{ac}	Spezifische Oberfläche von Aktivkohle	[m ² kg ⁻¹]
a_{ec}	Spezifische Oberfläche von elementarem Kohlenstoff	[m ² kg ⁻¹]
C_a	Konzentration einer Substanz in der Atmosphäre	[kg m ⁻³]
$C_{G, eq}$	Gleichgewichtskonzentration in der Gasphase	[kg m ⁻³]
C_{dot}	Aus Dotierung resultierende Konzentration einer Substanz in der Trockenmasse eines Feststoffes	[kg kg ⁻¹]
C_{org}	Gehalt an organischem Kohlenstoff einer Feststoffprobe	[kg kg ⁻¹]
C_p	Konzentration einer Substanz auf einem Partikel	[kg kg ⁻¹]
C_s	Konzentration einer Substanz in der Trockenmasse eines Feststoffes	[kg kg ⁻¹]
C_w	Konzentration einer Substanz im Wasser	[mol m ⁻³]
$C_{w, DOC}$	Konzentration einer Substanz im Wasser bei Anwesenheit von gelöstem organischen Kohlenstoff	[mol m ⁻³]
D	Depositionsrate	[kg m ⁻² s ⁻¹]
D_{Best}	Bestandsdeposition	[kg m ⁻² s ⁻¹]
D_{Frei}	Freilanddeposition	[kg m ⁻² s ⁻¹]
D_I	Interzeptionsdeposition	[kg m ⁻² s ⁻¹]
D_S	Streudeposition	[kg m ⁻² s ⁻¹]
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff	[mol m ⁻³]
E	Adsorptionsenergie	[m ² kg s ⁻² mol ⁻¹]
Eg	Größe eines Wassereinzugsgebietes	[m ²]
f_i	Trockengewichtsfraction	[-]
F	Fracht	[kg s ⁻¹]
f_{DOC}	Fraktion des gelösten organischen Kohlenstoffes	[-]
f_{ec}	Fraktion des elementaren Kohlenstoff	[-]
f_{OC}	Fraktion des organischen Kohlenstoffes	[-]
f_{om}	Fraktion der organischen Substanz	[-]
H	Henry-Konstante	[kg m ² s ⁻² mol ⁻¹]
K_{AW}	Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen Aktivkohle und Wasser	[m ³ kg ⁻¹]
K_d	Verteilungskoeffizient zwischen Feststoff und Wasser	[m ³ kg ⁻¹]
K_{DOC}	Verteilungskoeffizient zwischen gelöstem organischen Kohlenstoff und Wasser	[-]
K_{FR}	<i>Freundlich</i> -Koeffizient	[m ³ kg ⁻¹]
K_{FR}^*	Transformierter <i>Freundlich</i> -Koeffizient (bei Normierung der <i>Freundlich</i> -Isotherme auf die Löslichkeit)	[-]
K_{FR}^{**}	Transformierter <i>Freundlich</i> -Koeffizient (bei Normierung der <i>Freundlich</i> -Isotherme auf die Löslichkeit der unterkühlten Flüssigkeit)	[-]
K_{OA}	Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen Oktanol und Atmosphäre	[-]
K_{OC}	Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen organischem Kohlenstoff und Wasser	[m ³ kg ⁻¹]
K_{OW}	Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen Oktanol und Wasser	[-]
K_p	Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen zwei Medien	[m ³ kg ⁻¹]
K_{PA}	Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen Vegetation und Atmosphäre	[m ³ kg ⁻¹]
K_{SA}	Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen kohligen Partikeln und Atmosphäre	[m ³ kg ⁻¹]
LF	Elektrische Leitfähigkeit	[s ³ A ² m ⁻³ kg ⁻¹]
m_d	Feststoffeinwaage	[kg]
M	Horizontmächtigkeit	[m]
M_{oct}	Molmasse von Oktanol	[kg mol ⁻¹]
M_{om}	Molmasse der organischen Substanz	[kg mol ⁻¹]
n	Porosität	[-]

Abkürzungsverzeichnis (Fortsetzung)

$1/n$	Freundlich-Exponent	[-]
p_A	Gleichgewichtspartialdruck einer Substanz in der Atmosphäre	[kg m ⁻¹ s ⁻²]
p_L	Gleichgewichtspartialdruck der unterkühlten Flüssigkeit	[kg m ⁻¹ s ⁻²]
Q	Abfluss	[m ³ s ⁻¹]
Q_{ges}	Gesamtabfluss	[m ³ s ⁻¹]
Q_{Do}	Oberer Deckschichtenabfluss	[m ³ s ⁻¹]
Q_{Du}	Unterer Deckschichtenabfluss	[m ³ s ⁻¹]
Q_G	Grundwasserabfluss	[m ³ s ⁻¹]
R	Allgemeine Gaskonstante	[kg m ² s ⁻² mol ⁻¹ K ⁻¹]
R_d	Retardationsfaktor	[-]
R_f	Responsefaktor	[-]
S	Wasserlöslichkeit	[mol m ⁻³]
S_{Sub}	Wasserlöslichkeit der unterkühlten Flüssigkeit	[mol m ⁻³]
t	Zeit	[s]
T	Temperatur	[°K]
T_m	Schmelzpunkt	[°K]
TIC	Gehalt an anorganischem Kohlenstoff (Total Inorganic Carbon)	[kg kg ⁻¹]
TOC	Gehalt an organischem Kohlenstoff (Total Organic Carbon)	[kg kg ⁻¹]
TSP	Partikelkonzentration in der Atmosphäre (Total Suspended Particles)	[kg m ⁻³]
v_d	Depositionsgeschwindigkeit	[m s ⁻¹]
V_ρ	Volumenstromdichte der Vegetation	[m ³ m ⁻² s ⁻¹]
V_0	Maximales Volumen für die Adsorption organischer Schadstoffe an einem Feststoff	[m ³ kg ⁻¹]
V_{OM}	Molvolumen der organischen Phase	[mol m ⁻³]
V_{or}	Vorrat, im Boden gespeicherte Substanzmasse	[kg m ⁻²]
V_w	Volumen der wässrigen Phase	[m ³]
X	Stoffmasse	[kg]

Griechische Symbole

ΔH_{Des}	Desorptionsenthalpie	[kg m ² s ⁻² mol ⁻¹]
γ	Aktivitätskoeffizient	[-]
γ_{oct}	Aktivitätskoeffizient einer Substanz in Oktanol	[-]
γ_{om}	Aktivitätskoeffizient einer Substanz in der organischen Substanz	[-]
ρ	Trockenraumdichte	[kg m ⁻³]
ρ_{oct}	Dichte von Oktanol	[kg m ⁻³]

Abkürzungsverzeichnis (Fortsetzung)

Substanzbezeichnungen (organische Stoffe)

POP	Persistente organische Schadstoffe (persistent organic pollutants)
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
Σ PAK ₈	Summe EPA-PAK von Benz(a)anthracen bis Benzo(ghi)perylen
Σ PAK ₁₅	Summe EPA-PAK ohne Naphthalin
Nap	Naphthalin
Any	Acenaphthylen
Ace	Acenaphthen
Fln	Fluoren
Phe	Phenanthren
Ant	Anthracen
Fth	Fluoranthen
Pyr	Pyren
BaA	Benz(a)anthracen
Chr	Chrysen
BbF	Benzo(b)fluoranthen
BkF	Benzo(k)fluoranthen
BeP	Benzo(e)pyren
BaP	Benzo(a)pyren
Per	Perylen
Indeno	Indeno(1,2,3-cd)pyren
DahA	Dibenz(a,h)anthracen
BghiP	Benzo(ghi)perylen

Substanzbezeichnungen (anorganische Stoffe)

Ca	Kalzium
Cl	Chlor
K	Kalium
Mg	Magnesium
Na	Natrium
NO ₃	Nitrat
SO ₄	Sulfat

0 Die vier Griechischen Elemente und ihre Bedeutung für die Naturwissenschaften

0.1 Was soll das?

Die Suche nach der Klammer für die vorliegende Arbeit führte zurück bis in die Antike und motivierte zu diesem, vielleicht etwas ungewöhnlichen, 0. Kapitel. Den inhaltlichen Schwerpunkt dieser Arbeit bildet die Beschäftigung mit der Verteilung persistenter organischer Schadstoffe in der Umwelt. Durch Messungen der atmosphärischen Deposition, der Schadstoffgehalte in Boden, Sicker-, Grund- und Oberflächenwasser wird die (umwelt-)analytische Grundlage für die prozesshafte Beschreibung der relevanten Vorgänge gelegt. Den theoretischen Hintergrund für diese Beschreibung bildet die Thermodynamik. Hier wird nun die These vertreten, dass die vermutlich erste Formulierung der Thermodynamik in ihren Grundzügen im antiken Griechenland zu finden ist, und zwar im Begriff der „Elemente“.

0.2 Damals und heute

Ca. 600 v. Chr. begründeten die auch als Vorsokratiker bezeichneten griechischen Denker eine Naturphilosophie, deren bestreben es zunächst war, die Welt auf einen Urstoff zurückzuführen. Bei Thales (640-562 v. Chr.) war dieser Urstoff das Wasser, Anaximenes (585-528 v. Chr.) hingegen sah in der Luft den Urstoff, aus dem durch Verdichtung die anderen Stoffe gebildet werden. Heraklit (535-475 v. Chr.) schließlich bezeichnete das Feuer als die Ursubstanz allen Seins. Empedokles (494-434 v. Chr.) fasste die verschiedenen Vorstellungen schließlich in der 4-Elemente-Lehre zusammen

und bezeichnete Erde, Wasser, Luft und Feuer als die vier Grundelemente, aus denen alle Materie aufgebaut sei.

Bei Empedokles bildeten die vier Elemente getrennte, nicht ineinander überführbare Einheiten, die durch „Mischung“ und „Trennung“ (als deren Ursache er „Liebe“ und „Hass“ annahm) die materielle Basis der Welt bilden. Diese 4-Elemente-Lehre wurde von den Sokratikern der Klassischen Philosophie aufgegriffen und weiterentwickelt. Platon (427-327 v. Chr.) ordnete auf der Suche nach übergeordneten Harmonien jedem der Elemente einen regelmäßigen geometrischen Körper zu, die in seiner Akademie intensiv untersucht wurden (diese halfen z.B. viel später Johannes Kepler (1571-1630 n. Chr.) bei der Formulierung der Planetengesetze). Schließlich ist von Aristoteles (384-322 v. Chr.) die Idee überliefert, dass die vier Elemente ineinander umwandelbar seien. Er beschrieb diese Übergänge in einem „Kreislauf des Werdens“ und erweiterte den Begriff der „Mischung“, der nun nicht mehr in einer rein ausgleichenden Funktion gedacht wird (so wie die Mischung von blau und gelb grün ergibt und grün den Ausgleich zwischen den beiden Ausgangsfarben bildet). Vielmehr bedeutet „Mischung“ bei Aristoteles auch, dass sich spezifisch Neues konstituieren kann, dass sich durch Mischung der Elemente auch höhere und komplexere Einheiten bis hin zu belebten Körpern bilden können (Buchheim, 1999)¹. Unter explizitem Bezug auf die 4-Elemente-Lehre gilt bei Aristoteles:

¹ Dies ist nichts anderes als ein Evolutionsgedanke.

„Das Entstehen des Einzelnen ist nichts als Umbildung“ (Aristoteles: Physik, 4. Kapitel).

Die Übergänge der vier Elemente ineinander werden in der aristotelischen Beschreibung durch zwei sich wechselseitig überschneidende Grundqualitäten realisiert, die der sinnlichen Erfahrungswelt zugänglich sind (Abbildung 0-1). In diesen antiken Beschreibungen findet sich noch die unmittelbare Verknüpfung zwischen abstraktem Erklärungsmodell der Natur(-vorgänge) und sinnlicher Wahrnehmung mit z.T. mythologisch bzw. religiös geladenen Interpretationen.

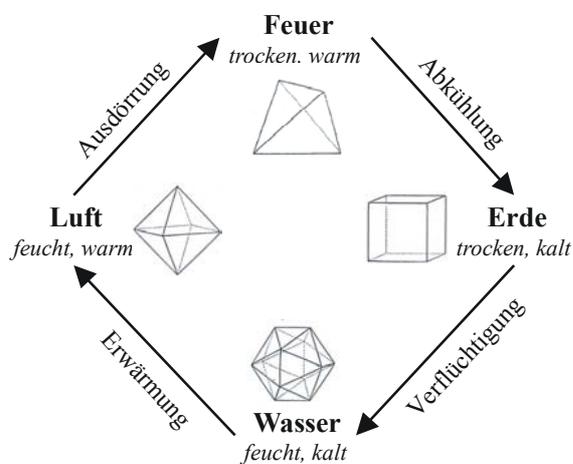


Abbildung 0-1 Kreislauf des Werdens nach Aristoteles, ergänzt durch die Platonischen Körper.

Diese Gedankengänge sollen hier jedoch nicht weiter verfolgt sondern der Frage nachgegangen werden, wie sich die vier griechischen Elemente im Licht der modernen Naturwissenschaften betrachten lassen. Mit folgender Übersetzung können die materiellen Größen (Erde, Wasser, Luft) als Naturzustände verstanden werden: Erde als Entsprechung für fest, Wasser als Entsprechung für flüssig, Luft als Entsprechung für gasförmig. Wird Feuer als Entsprechung für Energie gesetzt, so finden sich in den vier griechischen Elementen die drei Aggregatzustände der Materie und die Energie für die Phasenübergänge wieder. Nach dieser Lesart wird der Elementarcharakter der vier griechischen Elemente in den Naturwissenschaften der heutigen Zeit in der Thermodynamik aufbewahrt. Die letzte Lücke des aristotelischen Grundgedankens der Umwandelbarkeit der vier

griechischen Elemente ineinander wird schließlich von Einstein geschlossen, der mit seiner berühmten Formel $E = m c^2$ die direkte Umwandelbarkeit von Materie in Energie postulierte.

Gerade in den Geowissenschaften erweisen sich die vier griechischen Elemente aber auch in einer „klassischen“ Interpretation als brauchbar. In der Atmosphäre („Luft“) kommen auch Partikel („Erde“) vor. Selbstverständlicher Bestandteil der Atmosphäre ist Wasser (hier kommt es zu einer doppelten Verschränkung, denn Wasser ist in der Atmosphäre in allen drei Zustandsformen enthalten: In gasförmigem Zustand ist es das bedeutendste aller Klimagase, in fester und flüssiger Form bildet es Wolken und Niederschläge). Im Boden („Erde“) wiederum sind sowohl Bodenwasser als auch -Luft enthalten und wesentliche Voraussetzung für Stofftransporte. Und auch in Grund- und Oberflächenwässern bildet das Nebeneinander fester, flüssiger und gasförmiger Bestandteile die Voraussetzung für die funktionalen Zusammenhänge im Stoffkreislauf².

0.3 Gliederung

Diese Vorüberlegungen werden angestellt, da es in der vorliegenden Arbeit um die verknüpfte Betrachtung einer umweltrelevanten Schadstoffgruppe in Atmosphäre, Boden und Gewässersystem geht. Die Verknüpfung wird über den räumlichen Bezug hergestellt, indem kleine Wassereinzugsgebiete als funktionale Einheiten für die Quantifizierung der Massenströme verwendet werden. Für diese Arbeit wurde ein kumulativer Aufbau gewählt, deren Grundstruktur von den vier griechischen Elementen vorgegeben wird. Zunächst werden in der Einleitung (Kap. 1) die für alle Kapitel gültigen Grundlagen gelegt und die Untersuchungsgebiete vorgestellt (Strukturelement „Feuer“, da die betrachtete Schadstoffgruppe durch Pyrolyse

² Das offensichtliche Zustandsprinzip ist also nicht Separierung, sondern „Mischung“.

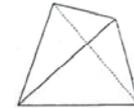
generiert wird). Anschließend wird, der Logik von Stoffeintrag, -Akkumulation und -Austrag folgend, zunächst die atmosphärische Deposition behandelt (Kap. 2, Strukturelement „Luft“). Darauf folgt die Betrachtung der Schadstoffe in den Böden (Kap. 3, Strukturelement „Erde“). Mit dem Stoffaustrag über das Gewässersystem sind die Komponenten für die Massenbilanzierung auf Einzugsgebietsebene vollständig (Kap. 4, Strukturelement „Wasser“), so dass hier unter Rückgriff auf die vorangegangenen Kapitel die relevanten Prozesse für die Beschreibung des (Schad-)Stoffhaushaltes zusammengefasst werden. So bilden die einzelnen Kapitel (2-4) zwar für sich jeweils abgeschlossene Einheiten, der übergeordnete Zusammenhang wird jedoch durch Querbezüge an den entsprechenden Stellen hergestellt. Wiederholungen in den jeweiligen Analytik- und Methodenteilen werden ebenfalls durch Querverweise vermieden. Insofern ist der kumulative Aufbau eher didaktisch als dogmatisch zu verstehen.

Erde, Wasser und Luft sind also jeweils in eigene Kapitel gegliedert, Feuer hingegen implizit als Energie für die Beschreibung des

Stoffhaushaltes in allen enthalten. Voraussetzung der „Mischung“ ist bei Aristoteles die „unendliche Bewegung“, und zwar ohne einen von außen wirkenden Anstoß. Daher sah Aristoteles als letzte Ursache dieser Bewegung einen „unbewegten Bewegter“. Diesen benötigen die modernen Naturwissenschaften nicht mehr. Betrachtet man sich aber den so reichen aristotelischen Bewegungsbegriff im Zusammenhang mit Mischung vor dem Hintergrund der kinetischen Gastheorie (Brownsche Molekularbewegung verstanden als Mischung von Materie und Energie), so kann man nur in Staunen versinken. Insofern bedeutet die Anerkennung der vier griechischen Elemente als Strukturelement dieser Arbeit mehr als eine Verbeugung vor denen, die auf der Suche nach Wahrheit schon in der Antike Antworten fanden, von denen wir noch heute zehren.

„Der Beginn aller Wissenschaften ist das Erstaunen, dass die Dinge sind, wie sie sind“ (Aristoteles).

1 Einleitung



„Diese Welt, dieselbige von allen Dingen, hat weder der Götter noch der Menschen einer gemacht, sondern sie war immer und ist und wird immer sein ein ewig lebendiges Feuer, nach Maßen sich entzündend und nach Maßen erlöschend.“ (Heraklit von Ephesos)

1.1 Einführung in die Problemstellung und Untersuchungsziele

Die Emission von persistenten organischen Schadstoffen (POP, von engl. persistent organic pollutants) aus lokalen und diffusen Quellen hat zu einer ubiquitären Verbreitung dieser Substanzen in der Umwelt geführt (Peters et al., 1995; Kallenborn & Herzke, 2001; Meijer et al., 2003b). Unter dem Begriff POP werden organische Verbindungen mit toxischen Wirkungspotenzialen bezeichnet, die sich durch lange Halbwertszeiten in Böden, Sedimenten und in der Atmosphäre auszeichnen und aufgrund ihrer hydrophoben, lipophilen Eigenschaften zur Bioakkumulation neigen (Jones & deVoogt, 1999; Rodan et al., 1999; Richter et al., 2001a). Der kanadischen Umweltbehörde folgend ist eine Substanz persistent, wenn die Halbwertszeit der Substanz in der Luft > 2 Tage und/oder in den Böden > 182 Tage und/oder in Sedimenten > 365 Tage ist (Gouin et al., 2000). Diese entsprechen den von Rodan et al. (1999) vorgeschlagenen Werten zur Festlegung von Parametern für die internationale Regelung von POP.

Die meisten POP akkumulieren wegen ihrer Stoffeigenschaften im Anschluss an ihren atmosphärischen Transport bevorzugt in Böden und Sedimenten. Neben der langsamen Anreicherung in diesen Senken können in Screening-Untersuchungen an Sedimenten auch häufig „neue“ Verbindungen detektiert werden, deren Verbreitung in der Umwelt bis zu diesem Zeitpunkt unbekannt war (Wang et al., 2003).

Jedes Jahr werden ca. 1000 neue Chemikalien synthetisiert, die durch gewollte oder unbeabsichtigte Emissionen in die Umwelt gelangen (können) (Breivik & Alcock, 2002). Allerdings besteht mit der Stockholm-Konvention seit 2001 ein internationales Instrument zur Regelung von neuen POP, welches Maßnahmen bis hin zum Produktionsverbot solcher Substanzen vorsieht (Richter et al., 2001a).

Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen ist die Frage, ob sich

- 1.) die POP in den Böden langsam, aber kontinuierlich anreichern und ob
- 2.) aus der langsamen Anreicherung von POP in den Böden die Gefahr eines flächenhaften Durchbruches dieser z.T. toxischen Substanzen ins Grundwasser besteht.

Zu diesem Zweck sollen auf der Grundlage von Messungen der aktuellen und historischen atmosphärischen Deposition (Eintrag), der aktuellen Bodenbelastung sowie des Abflusses aus Kleinzugsgebieten (räumlich integrierter Austrag) Massenbilanzen der Ein- und Austräge von POP erstellt werden. Zusätzliche Untersuchungen zum Elutionsverhalten der Schadstoffe in den Böden sowie von Grund- bzw. Sickerwasserproben liefern Informationen zum internen Transportverhalten der Schadstoffe innerhalb des betrachteten Systems.

Die Untersuchungen wurden in Kleinzugsgebieten des ländlichen Raumes durchgeführt, die ihren Schadstoffeintrag nur aus atmosphärischer Deposition erhalten. Gebietsinterne Quellen, z.B. aus Deponien oder Altlasten, sollten weitestgehend ausgeschlossen sein. Denn das

Ziel der Arbeit liegt in der Beurteilung der Schadstoffbelastung der Böden sowie deren Empfindlichkeit hinsichtlich des flächenhaften Eintrages von POP aus diffusen Quellen, stellt also im Gegensatz zu einer standortsbezogenen Gefahrenbeurteilung eine räumlich integrierte Betrachtung dar. Unter dem Gesichtspunkt des Eintrages handelt es sich im Gegensatz zu Untersuchungen von Altlasten und Altstandorten um eine „best-case“-Betrachtung.

Für die Bestimmung des Eintrages in die Untersuchungsgebiete wird ein zeitlich integrierendes Depositionsmonitoring, basierend auf einem Trichter Adsorberkartusche-System eingesetzt (Martin & Grathwohl, 2002). Beim Stoffaustrag aus den Böden über die ungesättigte Bodenzone sind bevorzugte Fließwege (preferential flow) zu berücksichtigen (Rehding, 1993). Deshalb vermag die standortsbezogene Gewinnung von Sickerwasser nur wenig zur Frage eines flächenhaften stofflichen Austrags aus dem Boden und einem möglichen Eintrag in das Grundwasser beizutragen. Daher wurden die Untersuchungen auf der Ebene von kleinen Wassereinzugsgebieten durchgeführt, in denen die Stoffflüsse räumlich integriert erfasst werden können. Dieser räumlich integrierende Ansatz hat sich für die Ermittlung von Massenbilanzen (Stoffeintrag-/austrag) in ländlichen Gebieten für anorganische Parameter bewährt und wurde z.B. erfolgreich zur Klärung von Fragen der Boden- und Grundwasserversauerung angewendet (Einsele & Hinderer, 1995). Auf der Grundlage langjähriger Messkampagnen auf Einzugsgebietsebene konnte eine Beurteilung der Grundwasserversauerung durch atmosphärische Deposition anorganischer Säurebildner nach dem Konzept der Critical Loads durchgeführt werden (Hinderer, 1995a).

1.2 PAK als ubiquitäre Schadstoffe

Unter den POP nehmen die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK)

aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Depositionsraten und Konzentrationen in den verschiedenen Umweltkompartimenten eine prominente Rolle ein (Fu et al., 2003; Ishaq et al., 2003). Die PAK werden in erster Linie als unerwünschtes Nebenprodukt unvollständig ablaufender Verbrennungsvorgänge gebildet und in die Umwelt emittiert. Neben anthropogenen Quellen gelten Waldbrände und Vulkanausbrüche als die natürlichen Quellen der PAK (Bjorseth & Ramdahl, 1985). Unter quantitativen Gesichtspunkten ist der aktuelle Eintrag aus natürlichen Quellen gegenüber den anthropogenen vernachlässigbar gering (Li et al., 2001).

Wie für andere Vertreter der POP kam es auch für die PAK im Zusammenhang mit der Industrialisierung zu einer verstärkten Ausbreitung dieser Substanzen, die zwischen 1960 und 1970 ihren Höhepunkt erreichte. Im Anschluss daran zeigen die aufgrund von Sedimentanalysen ermittelten historischen Depositionsraten einen rückläufigen Trend, der sich aber in der letzten Dekade abgeschwächt hat (Abbildung 1-1). Jüngste Untersuchungen weisen auf weiter rückläufige Trends für Pestizide und PCB, nicht aber für PAK hin (Simcik et al., 2000). Demzufolge stabilisieren sich die PAK-Depositionsraten nun auf einem deutlich höheren Niveau als zu vorindustriellen Zeiten.

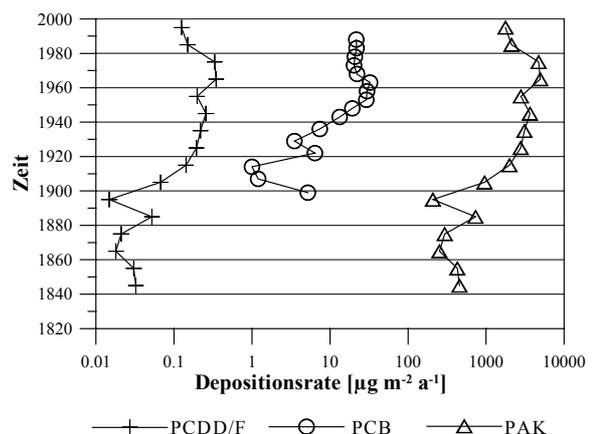


Abbildung 1-1 Historische Depositionsraten von POP aus Sedimenten eines Sees im ländlichen Raum Englands (Datenquellen: Sanders et al., 1992; Sanders et al., 1993; Green et al., 2001).

Wegen ihrer weiten Verbreitung in vergleichsweise hohen Konzentrationen und damit einher-

gehender analytischer Erfassbarkeit dieser Substanzen eignen sich die PAK hervorragend als „zivilisatorische Tracer“ und werden daher stellvertretend für die Substanzgruppe der POP in der vorliegenden Arbeit unter dem Gesichtspunkt eines möglichen flächenhaften Eintrages in das Grundwasser untersucht.

Die PAK werden aus einer Vielzahl von Quellen in die Atmosphäre emittiert. Da sie als unerwünschtes Nebenprodukt bei der unvollständigen Verbrennung fossiler Brennstoffe generiert werden (Mastral & Callen, 2000), fällt eine Abschätzung des jeweiligen Beitrages der verschiedenen Emittentengruppen schwer. Dieses wird im Rahmen des Schadstoffmanagements mit dem Instrument der Emissionsinventarisierung versucht, indem zunächst verschiedene Quellentypen unterschieden werden:

- Stationäre Quellen, ortsfeste Anlagen, an denen in der Regel einem konkreten Emissionsort eine Emissionsmenge zugeordnet werden kann (z.B. Müllverbrennungsanlagen).
- Diffuse Quellen, kleine Emissionseinheiten, die sowohl ortsfest als auch mobil sein können, in großer Anzahl großflächig verteilt sind und einen räumlich und zeitlich diskontinuierlichen Prozess der Emission darstellen (z.B. Hausfeuerungsanlagen, Verkehr) (Hosseinpour & Rottler, 1999; Elbir et al., 2000).

Über die Zuordnung von Emissionsfaktoren auf die einzelnen Emittentengruppen werden anschließend die Emissionsinventare berechnet (Wingfors et al., 2001; Yang et al., 2002; Dyke et al., 2003; Gullett et al., 2003). Nach aktuellen Emissionsinventaren werden die PAK überwiegend aus diffusen Quellen emittiert (Abbildung 1-2) (Wild & Jones, 1995; Detzel et al., 1998; Schauer & Cass, 2000).

Unsicherheiten bei dieser Emissionsinventarisierung bestehen vor allem bei der Quantifizierung des Beitrages von Kleinf Feuerungsanlagen, was aufgrund des hohen Beitrages dieser Emittentengruppe durchaus ins Gewicht fällt (Lohmann et al., 2000b). So ermitteln andere Autoren mit 26 t eine ca. doppelt so hohe Benzo(a)pyren-

Emission für die BRD für das Jahr 1996 als in Abbildung 1-2 angegeben (Richter et al., 2001b). Aber auch der Beitrag aus Verkehrsemissionen wird von anderen Autoren wesentlich höher beziffert. So schätzen Lee et al. (1995) und Lim et al. (1999) den Verkehrsbeitrag an innerstädtischen PAK-Luftkonzentrationen entgegen den Angaben in Abbildung 1-2 auf > 50%.

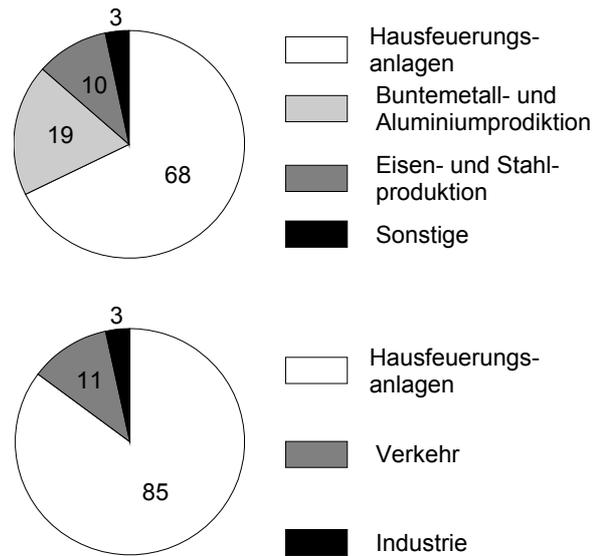


Abbildung 1-2 Oben: Benzo(a)pyren-Emissionsinventar für die Bundesrepublik Deutschland für das Jahr 1994. Angaben in Prozent der Gesamtemission von 13,75 t (Detzel et al., 1998). Unten: PAK-Emissionsinventar (Summe von 12 Einzelsubstanzen) für Großbritannien (UK). Angaben in Prozent der jährlichen Gesamtemission von 704 t (Wild & Jones, 1995).

Neben methodischen Unsicherheiten ist diese Diskrepanz sicher auch auf tatsächliche großräumige Unterschiede zurückzuführen (z.B. könnte in städtischen Verdichtungsräumen der Verkehr die dominante Quelle sein, im ländlichen Raum aber die Hausfeuerungsanlagen), die u.U. auch im globalen Maßstab auftreten (z.B. durch unterschiedliche Fahrzeugflotten oder klimatische Unterschiede, durch die Hausfeuerungsanlagen evtl. keine Rolle spielen). Unumstritten ist hingegen die prominente Rolle der diffusen Quellen bei der PAK-Emission, die auch von einem Emissionskataster des Landes Baden-Württemberg bestätigt wird. Demnach entfallen für das Jahr 1994 bei einer Gesamtemission von 1,8 t Benzo(a)pyren insgesamt

97% auf Hausfeuerungsanlagen und Verkehr, wobei die Hausfeuerungsanlagen mit 64% die größte Emittentengruppe darstellen (Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg, 2001).

Der diffusen Emissionssituation entspricht der flächenhafte Eintrag dieser persistenten Umweltschadstoffe, die sich aufgrund des Auskämmeffektes verstärkt in den Böden unter Wald anreichern (Wania & McLachlan, 2001; Meijer et al., 2003b). Somit sind Waldstandorte hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit gegenüber der Belastung mit organischen Schadstoffen aus atmosphärischer Deposition als die sensibelsten Ökosysteme anzusehen. Des weiteren ist an Waldstandorten gegenüber landwirtschaftlich genutzten Gebieten bzw. Grünlandstandorten der Austrag durch Ernte oder Mahd vergleichsweise gering, was unter dem Aspekt der Langzeitakkumulation von PAK in den Böden des ländlichen Raumes von Bedeutung ist. Außerdem muss auf landwirtschaftlich genutzten Böden mit zusätzlichen PAK-Einträgen durch Klärschlammaufbringung gerechnet werden (Meijer et al., 2001), was die Verknüpfung von aktuellen Bodenkonzentrationen und Depositionsraten im Sinne eines auch zeitlich integrierenden Bilanzierungsansatzes erschwert. Daher wurden die Untersuchungen in forstwirtschaftlich genutzten Einzugsgebieten mit überwiegend alten Baumbeständen bzw. nachgewiesener historischer forstwirtschaftlicher Nutzung durchgeführt.

1.3 Untersuchungsgebiete

In der Nähe von Tübingen wurden im Rahmen eines DFG-Projektes im Naturpark „Schönbuch“ umfangreiche Untersuchungen zum Wasser- und Stoffhaushalt durchgeführt (Einsele, 1986). Gleiches gilt für das Einzugsgebiet des Seebaches im Schwarzwald (Einsele & Hinderer, 1995). Daher bot es sich an, diese vorhandene Datengrundlage für die Bilanzierung von organischen Schadstofffrachten auf Einzugsgebietsebene zu nutzen. Darüber hinaus

konnten auf Testflächen des Bayreuther Institutes für Terrestrische Ökosystemforschung (BITÖK) am Waldstein im Fichtelgebirge Depositionssammler installiert werden, sodass das Depositionsmonitoring in einem Transekt durch Deutschland von West nach Ost durchgeführt werden konnte. Die Lage der Untersuchungsgebiete ist in Abbildung 1-3 gekennzeichnet. Im Folgenden werden die Untersuchungsgebiete näher charakterisiert.

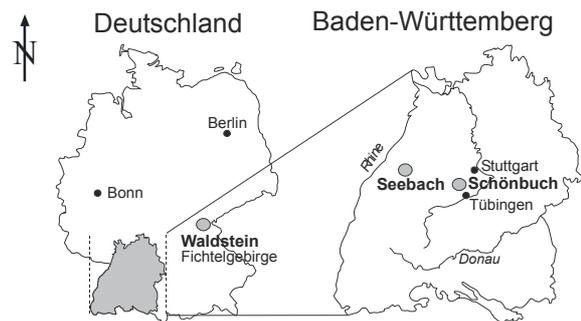


Abbildung 1-3 Übersichtskarte über die Lage der Untersuchungsgebiete.

1.3.1 Schönbuch, Obere Lange Klinge

Die Einzugsgebietsgröße beträgt 1,325 km², die ausschließlich forstwirtschaftlich genutzt werden (Agster, 1986). Die topographische Höhe beträgt zwischen 476 m ü. NN an der Mündung der Langen Klinge in die Lindach und 542 m ü. NN bei „24 Buchen“ im westlichen Bereich des Einzugsgebietes. Geomorphologisch wird das Gebiet durch die mit ca. 1,1% sehr flach von NW nach SO fallenden (Keuper-)Schichten geprägt, deren Hochflächen durch die im wesentlichen konsequent angelegten, steilen Täler zerschnitten werden (Einsele & Agster, 1986). Der geologische Untergrund wird von den basenarmen Schichtfolgen des Stubensandsteins gebildet (km4, oberer Keuper), die im Liegenden von den Bunten Mergeln hydraulisch abgedichtet werden (Einsele & Agster, 1986b). Vor allem in Hanglagen bilden die periglazialen Schuttdecken mit einer Mächtigkeit von 30 - 40 cm wichtige Voraussetzungen für die Bodenbildung. Auf den Hochflächen und Hängen bilden mehrschichtige Braunerden in verschiedenen Varietäten (bei

sandigem Verwitterungsmaterial podsolig, bei tonigem pseudovergleyt) und Pseudogleye die vorherrschenden Bodentypen (Müller & Langbein, 1986). Im Tal der Langen Klinge kommen mit vergleichsweise geringem Flächenanteil nährstoffreiche kolluviale Braunerden und Auenböden vor.

Das Niederschlagsdargebot beträgt ca. 700 - 800 mm a⁻¹, von denen ca. 180 mm a⁻¹ zum Abfluss kommen. Mit 1,70 km² ist das unterirdische Einzugsgebiet geringfügig größer als das oberirdische, sodass es zu einem unterirdischen Grundwasserzstrom kommt, der sich um ca. 15% des Gesamtabflusses bewegt (Agster, 1986). Die einzelnen Probenahmepunkte des Messstellennetzes in diesem Gebiet sind in Abbildung 1-4 verzeichnet.

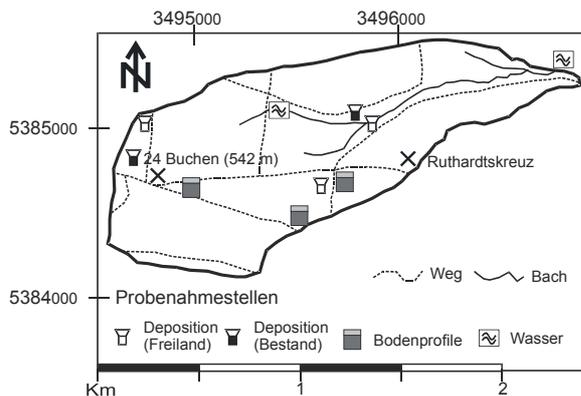


Abbildung 1-4 Messstellennetz im Einzugsgebiet der Oberen Langen Klinge im Schönbuch.

Die natürliche Regionalwaldgesellschaft ist ein submontaner Buchen-Eichen-Wald, der aufgrund der historischen Waldnutzung jedoch kaum verbreitet ist. So war der Schönbuch vor ca. 200 Jahren aufgrund übermäßiger Nutzung (Waldweide, Streunutzung) nur noch mit Waldresten bestockt, während Ödland und Weideflächen das Landschaftsbild prägten. Zu Beginn des 19. Jhd. begannen umfangreiche Aufforstungsmaßnahmen (überwiegend mit Fichte und Kiefer), die 1885 dazu führten, dass 41% der Flächen mit Nadelbaumarten bestockt waren. Im Winter 1886 stoppten großflächige Schneedruckschäden diese Entwicklung und führten zu einer Wiederaufforstung mit Mischbeständen, in denen die Buche wieder verstärkt kultiviert wurde (Arnold, 1986). Dieser

Mischbestand ist auch heute noch im Einzugsgebiet der „Langen Klinge“ vertreten, wobei hier aufgrund der Basenarmut des geologischen Untergrundes auf manchen Flächen Fichtenmonokultur herrscht. Sturmschäden im Dezember 1999 schädigten den Bestand erneut erheblich und führten dazu, dass einige Flächen (auch im Untersuchungsgebiet „Lange Klinge“) durch Windwurf hektarweise entwaldet wurden. Daraus ergibt sich, dass das Baumalter im Untersuchungsgebiet „Lange Klinge“ überwiegend bei ca. 100 Jahren liegt, die historische Waldnutzung jedoch wesentlich älter ist und keine lokalen Emissionsquellen für PAK erkennen lässt.

1.3.2 Nordschwarzwald, Seebach

Die Einzugsgebietsgröße beträgt 4,32 km². Die einzige Siedlungsfläche bildet der Seebachhof in der Nähe der Mündung des Seebaches in die Schwarzenbachtalsperre, ansonsten wird das gesamte Einzugsgebiet forstwirtschaftlich genutzt. Die Mündung des Seebaches in die Schwarzenbachtalsperre liegt in ca. 680 m ü. NN im SE des Einzugsgebietes, die höchsten Erhebungen erreichen knapp über 1000 m ü. NN im Bereich des Schwarzwaldkammes, der das Gebiet im NW abgrenzt. Es handelt sich im wesentlichen um ein sehr steiles Gelände, in dem, abgesehen von zwei Karen, kaum Verebnungen vorkommen. Der geologische Untergrund wird von der Schichtfolge des sehr flach einfallenden Unteren (su) und Mittleren Buntsandstein (smc1-2) gebildet, denen im Liegenden der Forbach-Granit folgt (Seeger, 1986; Geisinger, 1994; Halm, 1994). Dieser dichtet das Gebiet nach unten hydraulisch ab, was durch zahlreiche Schichtquellen an der Basis des Buntsandsteins zum Ausdruck kommt. Durch das Ausstreichen der teilweise geklüfteten, durchlässigen Buntsandsteinschichten nur wenige Dezimeter oberhalb des Talbodens im Mündungsbereich des Seebaches in die Schwarzenbach-Talsperre sind hier die Bedingungen eines Naturlysimeters gegeben

(Hinderer, 1995b). Die Hänge werden flächenhaft von holozänen Deckschichten mit Mächtigkeiten zwischen 0,5 m (oberer Hangbereich) und bis zu 3 m (Hangfuß) überdeckt (Seeger, 1989), in denen sich die Bodenbildung im wesentlichen vollzogen hat. Umfangreiche bodenkundliche Detailkartierungen wurden von Halm (1994) und Geisinger (1994) durchgeführt. Während auf den südexponierten Hängen Podsole dominieren (Geisinger, 1994) werden die nordexponierten Hänge überwiegend von Pseudogleyen eingenommen (Halm, 1994). Selbstverständlich kommen neben diesen beiden Hauptbodentypen sämtliche Übergangsstadien und Varietäten vor.

Mit Niederschlägen von ca. 2000 mm a⁻¹ gehört das Einzugsgebiet des Seebaches zu den niederschlagsreichsten Gebieten Deutschlands. Zwei Drittel dieser Niederschläge kommen zum Abfluss (Einsele & Hinderer, 1995). Die Probenahmepunkte des Messstellennetzes in diesem Untersuchungsgebiet sind in Abbildung 1-5 verzeichnet.

Die Vegetation der Baumschicht besteht fast ausschließlich aus Nadelhölzern mit bis zu 200-jährigen Beständen, wobei die Fichte dominiert, während Tanne und Kiefer geringere Flächenanteile einnehmen bzw. den Fichtenbeständen beigemischt sind (eine detaillierte Aufnahme über Verbreitung und Alter der Baumbestände ist in der Forstkarte 4 des Vermessungsbüros der Forstdirektion Karlsruhe (1990) dokumentiert). Im Bereich des Schwarzwaldkammes kam es durch den bereits erwähnten Sturm im Dezember 1999 zu verheerenden Sturmschäden, durch die z.T. ganze Hänge vollständig entwaldet wurden. Der Nordschwarzwald gehörte innerhalb Deutschlands zu den am schwersten betroffenen Gebieten, auch im Seebach-Einzugsgebiet kam es im Bereich der Badener Höhe zur flächenhaften Entwaldung.

Aufgrund des Baumalters der alten Bestände können für diesen Zeitraum im Untersuchungsgebiet lokale PAK-Emissionsquellen ausgeschlossen werden. Dies

gilt jedoch nicht für benachbarte Einzugsgebiete, in denen die vorindustrielle handwerkliche Produktionsweise im Nordschwarzwald mit dem Betrieb von Köhlereien, Glashütten und Eisenwerken (Hasel, 1944) sicherlich auch die Produktion und Emission von PAK begünstigt hat.

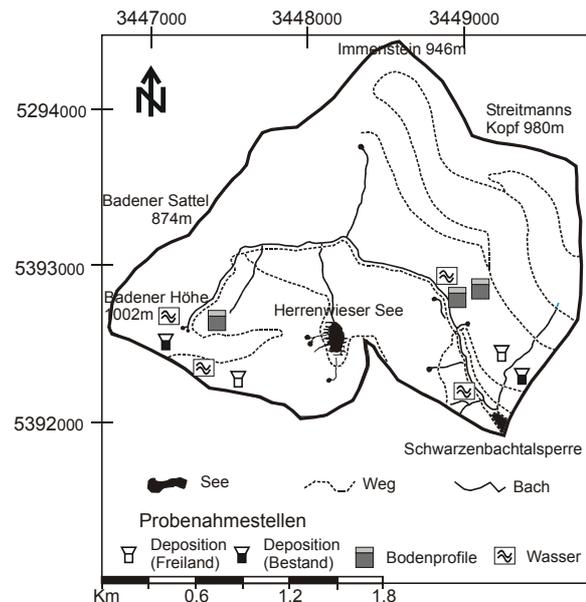


Abbildung 1-5 Messstellennetz im Seebach-Einzugsgebiet.

1.3.3 Fichtelgebirge, Waldstein

Das Untersuchungsgebiet am Waldstein im Fichtelgebirge wird vom Bayreuther Institut für terrestrische Ökosystemforschung intensiv genutzt. Unter anderem wird dort auf einer Lichtung eine Klimamessstation betrieben, in der die meteorologischen Parameter Luftdruck, Temperatur, Niederschlag, Luftfeuchte sowie Windrichtung und -geschwindigkeit kontinuierlich aufgezeichnet werden. Auf dieser Testfläche wurden in 765 m Höhe ü. NN zwei Depositionsmessstellen eingerichtet. Eine weitere Depositionsmessstelle wurde in ca. 200 m Entfernung von der Lichtung im Bestand aufgestellt.

1.4 Beschreibung der Stoffgruppe der PAK

1.4.1 Physiko-chemische Eigenschaften

Bei den PAK handelt es sich um ringförmige Kohlenwasserstoffe aus zwei oder mehr kondensierten Benzolringen. Die Ringe können linear, angular oder in Clustern angeordnet sein (Tabelle 1-1). Die Struktur der Ringe, ihre Anordnung zueinander sowie ihre Anzahl bestimmen die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Einzelsubstanzen. Dabei nimmt mit zunehmender Ringzahl auch die Anzahl der Isomere zu (Zander, 1980; Sims & Overcash, 1983).

Die Stoffgruppe der PAK umfasst ca. 300 Einzelverbindungen, aus denen die US-amerikanische Umweltbehörde 16 Verbindungen in eine „Priority Pollutant List“ aufgenommen hat. Diese 16 Einzelverbindungen sollen die gesamte Stoffgruppe in ihren Eigenschaften repräsentieren und es ist allgemein üblich, die PAK-Analytik auf diese 16 Substanzen zu beschränken. Zusätzlich zu diesen 16 EPA-PAK wurde in der vorliegenden Arbeit auch das Benzo(e)pyren und das Perylen in die Analytik einbezogen. Die physiko-chemischen Eigenschaften dieser untersuchten Substanzen werden in Tabelle 1-1 zusammengefasst.

Mit ihren für organische Verbindungen vergleichsweise hohen Schmelzpunkten zwischen 80 - >200 °C liegen die PAK bei Raumtemperatur als farblose, kristalline

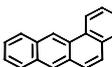
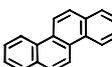
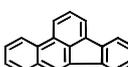
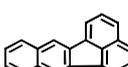
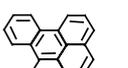
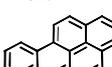
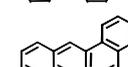
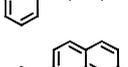
Festkörper vor. Durch das Fehlen hydrophiler Gruppen sind diese Substanzen nur in sehr geringen Mengen in Wasser, aber gut in unpolaren organischen Lösungsmitteln löslich. Dementsprechend charakterisieren die Werte für den n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{OW}$) die PAK als stark lipophile Substanzen. Bei ihrer Sorption an mikroporöse organische Feststoffe liegen die PAK offensichtlich in einem lösungsähnlichen Zustand vor, der besser durch die Löslichkeit der unterkühlten Flüssigkeit (S_{sub}) beschrieben werden kann. Diese ist analytisch nur sehr schwer zu bestimmen und wurde für die Einzelverbindungen nach folgender Formel berechnet (deMaagd et al., 1997):

$$S_{Sub} = \frac{S}{e^{\left[\frac{\Delta S}{R} \left(1 - \frac{T_m}{T}\right)\right]}} \quad (1.1)$$

Dabei bezeichnet S die Löslichkeit [$M L^{-3}$], ΔS die Entropie, die für alle PAK mit $56,5 J mol^{-1} K^{-1}$ angegeben wird (deMaagd et al., 1997), R die Gaskonstante ($8,314 J mol^{-1} K^{-1}$), T_m den Schmelzpunkt [$^{\circ}K$] und T [$^{\circ}K$] die Umgebungstemperatur.

Der Dampfdruck der meisten Verbindungen ist sehr gering, daher kommen die PAK in der Atmosphäre nur bis zum Pyren in der Gasphase vor (semivolatile PAK), ab Benz(a)anthracen hingegen findet ein atmosphärischer Transport ausschließlich partikelgebunden statt. Dies kommt durch die hohen Werte für den n-Octanol/Luft-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{OA}$) zum Ausdruck.

Tabelle 1-1 Physiko-chemische Eigenschaften der untersuchten PAK.

Substanz	Strukturformel	Molgewicht [g mol ⁻¹]	Schmelzpunkt T_m [°C]	Löslichkeit S (25 °C) [mg L ⁻¹]	unterkühlte Flüssigkeit S_{sub} (25 °C) [mg L ⁻¹]	$\log K_{OW}$ (25 °C) [-]	Dampfdruck (un- terkühlte Flsgkt.) $\log q_L^0$ (25 °C) [Pa]	$\log K_{OA}$ (25 °C) [-]
Naphthalin (C ₁₀ H ₈)		128	80,2 ^a	31,2 ^a	109,79	3,37 ^c	1,57 ^g	
Acenaphthylen (C ₁₂ H ₈)		152	83 ^a	9,8 ^b	36,76	4,07 ^c	0,62 ^g	
Acenaphthen (C ₁₂ H ₁₀)		154	95 ^a	3,47 ^c	17,11	3,92 ^e	0,18 ^g	
Fluoren (C ₁₃ H ₁₀)		166	116 ^a	1,98 ^a	15,76	4,18 ^f	-0,15 ^g	6,79 ^h
Phenanthren (C ₁₄ H ₁₀)		178	100 ^a	1,27 ^a	6,17 ^j	4,57 ^a	-0,95 ^g	7,57 ^h
Anthracen (C ₁₄ H ₁₀)		178	216 ^a	0,07 ^d	5,442	4,45 ^c	-1,11 ^g	
Fluoranthren (C ₁₆ H ₁₀)		202	107 ^a	0,26 ^a	1,685	5,33 ^c	-2,06 ^g	8,80 ^h
Pyren (C ₁₆ H ₁₀)		202	150 ^a	0,14 ^a	2,418	5,32 ^c	-1,92 ^g	8,88 ^h
Benz(a)anthracen (C ₁₈ H ₁₂)		228	158 ^a	0,014 ^a	0,290	5,61 ^c	-3,22 ^g	
Chrysen (C ₁₈ H ₁₂)		228	254 ^a	0,002 ^d	0,370	5,61 ^c	-3,97 ^g	10,63 ⁱ
Benzo(b)fluoranthren (C ₂₀ H ₁₂)		252	167 ^a	0,0012 ^a	0,031	6,57 ^e		13,30 ⁱ
Benzo(k)fluoranthren (C ₂₀ H ₁₂)		252	217 ^a	0,00055 ^a	0,044	6,84 ^e	-5,39 ^g	13,50 ⁱ
Benzo(e)pyren (C ₂₀ H ₁₂)		252	177 ^a	0,004 ^a	0,128		-4,62 ^g	13,70 ⁱ
Benzo(a)pyren (C ₂₀ H ₁₂)		252	179 ^a	0,0038 ^a	0,127	6,04 ^c	-4,67 ^g	13,90 ⁱ
Perylen (C ₂₀ H ₁₂)		252	278 ^a	0,0004 ^a	0,128			
Dibenz(a,h)anthracen (C ₂₂ H ₁₄)		278	266 ^a	0,0005 ^a	0,122	7,19 ^f	-7,04 ^g	14,50 ⁱ
Indeno(1,2,3-cd)pyren (C ₂₂ H ₁₂)		276	163 ^a	0,062 ^a	1,440	7,66 ^c		14,10 ⁱ
Benzo(ghi)perylen (C ₂₂ H ₁₂)		276	222 ^a	0,00026 ^a	0,023	7,23 ^c	-4,65 ^g	14,30 ⁱ

^a Verschueren (1996); ^b Pyka (1994); ^c Sims & Overcash (1983); ^d Mackay & Shiu (1977); ^e Loyek (1998); ^f Miller et al. (1985); ^g Pankow (1989); ^h Harner & Bidleman (1998a); ⁱ Böhme et al. (1999); ^j Schwarzenbach et al. (1993)

1.4.2 Toxisches Wirkungspotenzial

Die PAK umfassen die größte bekannte Anzahl an Kanzerogenen innerhalb einer Substanzgruppe. Mehr als 30 Einzelverbindungen können karzinogene Effekte verursachen (Bjorseth & Ramdahl, 1985). Anhand epidemiologischer Untersuchungen bei Kokereiarbeitern konnten Häufungen von Lungenkrebskrankungen auf PAK-Expositionen zurückgeführt werden (Grimmer, 1993). Der bereits 1775 beschriebene Hodenkrebs bei Schornsteinfegern ist auf deren Belastung mit PAK zurückzuführen (Hien, 1994). Neben der karzinogenen Wirkung ist unter toxikologischen Gesichtspunkten besonders die mutagene Wirkung einiger PAK hervorzuheben (Sims & Overcash, 1983; Grimmer, 1993). Häufig sind dabei die während des Stoffwechsels im Körper gebildeten Metabolite die eigentlichen Mutagene bzw. Kanzerogene.

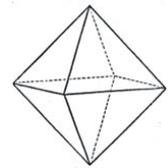
Persistente, lipophile Verbindungen wie die PAK neigen zur Bioakkumulation. Den K_{ow} -Werten entsprechend steigt die Bioakkumulationsrate mit steigendem Molekulargewicht an (Sims & Overcash, 1983). Die Bioverfügbarkeit bzw. das toxische Potential der PAK kann in aquatischen Systemen durch Bindung an gelöste Huminstoffe hoher Aromatizität zwar eingeschränkt werden (Perminova et al., 2001). Trotzdem konnten in marinen Muscheln PAK-Konzentrationen von bis zu $3,8 \text{ mg kg}^{-1}$ bestimmt werden (Baumard et al., 1999), und in Hirn- und Kiemengewebeproben von marinen Fischen wurde eine PAK-Anreicherung mit

Konzentrationen von über 50 mg kg^{-1} beobachtet (Deb et al., 2000).

Zur Aufnahme von PAK in den menschlichen Organismus kann es durch Inhalation, Hautkontakt und über die Nahrung kommen (Zander, 1980; Sims & Overcash, 1983; Dor et al., 2000; Abrahams, 2002). Der letztgenannte Pfad ist quantitativ am Bedeutsamsten (Vyskocil et al., 2000). Nach Bachmann et al. (1998) werden über die Nahrung ca. $3,0 \text{ ng d}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ (bezogen auf das Körpergewicht) aufgenommen, was ca. 86% der über alle Pfade aufgenommenen Benzo(a)pyren-Menge entspricht. Daher wird der Betrachtung von PAK in Nahrungsmitteln eine erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt (Bosset et al., 1998; Fiedler et al., 2002).

Ähnlich wie chlorierte organische Verbindungen (Focant et al., 2002) reichern sich auch die PAK in erster Linie in fettreichen Geweben an. Madhavan & Naidu (1995) berichten Benzo(a)pyren-Konzentrationen von $> 0,25 \text{ mg l}^{-1}$ in der Muttermilch. Der Grenzwert der Trinkwasserverordnung liegt für Benzo(a)pyren bei $0,01 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ (TWVO, 2001). Abhängig von den Löslichkeiten kommt es nach ingestiver PAK-Aufnahme innerhalb von Stunden zu einer Verteilung im Organismus über das Blut oder über die Lymphe mit anschließender Anreicherung in fettreichen Zielgeweben (Laurent et al., 2002). Für die Bevölkerung der Bundesrepublik Deutschland konnte anhand von PAK-Metaboliten im Urin zwischen 1990 und 1998 ein rückläufiger Trend ermittelt werden (UBA, 2001).

2 Atmosphärische Deposition von PAK



„Wie unsere Seele, die Luft ist, uns zusammenhält, so hält auch die ganze Welt ein Geist und Luft zusammen; Geist und Luft ist gleichbedeutend.“ (Anaximenes von Milet)

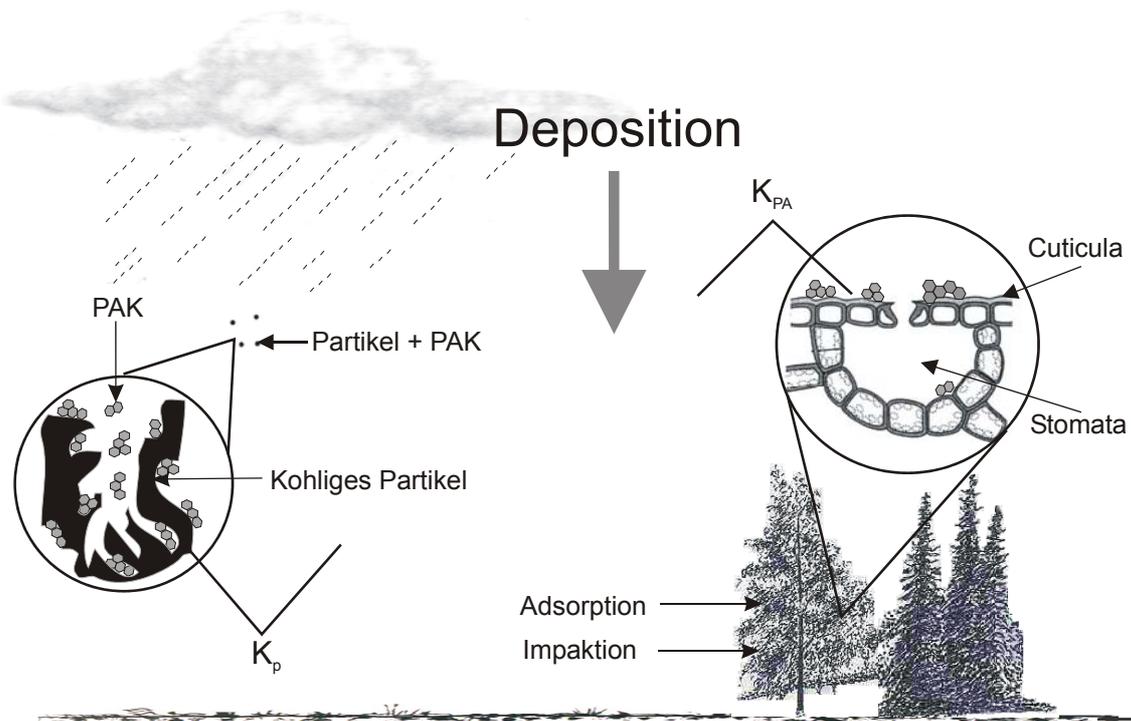


Abbildung 2-1 Prozesse der atmosphärischen Deposition von PAK: Impaktion, Sedimentation und Auswaschung von partikelgetragenen PAK, Adsorption und Lösung von gasförmigen PAK. $K_{p/PA}$ bezeichnet die Verteilungskoeffizienten zwischen Partikel bzw. Blatt und Atmosphäre unter Gleichgewichtsbedingungen.

2.1 Grundlagen

2.1.1 Depositionsformen

Nach ihrer Emission werden die PAK teilweise in unmittelbarer Nähe der Emittenten abgelagert, teilweise unterliegen sie einem atmosphärischen Ferntransport. Dieser Transport findet, abhängig von den physiko-chemischen Eigenschaften der Einzelstoffe, sowohl partikelgebunden als auch in der Gasphase statt. Während des Transportes kann es zu einem

photochemischen Abbau durch Absorption von UV-Licht sowie zu einem Abbau durch Reaktionen mit atmosphärischen Radikalen (Ozon, Stickoxide oder Schwefeloxide) kommen (Sims & Overcash, 1983; Schauer et al., 2003). Über trockene Deposition (Partikelimpaktion und Adsorption aus der Gasphase) und feuchte Deposition (Partikel auswaschung und Lösung) gelangen die PAK auch in ländlichen Gebieten, weit entfernt von ihren Liefergebieten zur Ablagerung (Abbildung 2-1). Die nasse Deposition überwiegt dabei die trockene Deposition, wobei der Beitrag durch Lösung $< 10\%$ der gesamten Deposition entspricht und somit

die PartikelAuswaschung den größten Beitrag ausmacht (Franz & Eisenreich, 1998; Offenberg & Baker, 2002b). Mathematisch kann die Deposition allgemein als eine Funktion der Luftkonzentration beschrieben werden:

$$D = v_d C_a \quad (2.1)$$

mit D = Deposition [$\text{M T}^{-1} \text{L}^{-2}$], v_d = Depositionsgeschwindigkeit [L T^{-1}] und C_a = Konzentration der Zielsubstanz in der Atmosphäre [M L^{-3}]. Je nach Depositionsart ist zusätzlich zwischen Partikel- bzw. Gasdepositionsgeschwindigkeit zu unterscheiden (McLachlan & Horstmann, 1998). Üblicherweise wird dieser Ansatz für die Beschreibung der trockenen Deposition angewendet. Unter Verwendung von Lösungs- bzw. Auswaschungsfaktoren für die Zielsubstanzen (hier: PAK) können die nassen Depositionsgeschwindigkeiten durch Multiplikation mit der Niederschlagsrate [L T^{-1}] näherungsweise berechnet werden (Halsall et al., 2001). Problematisch ist dabei u.a., dass die atmosphärischen Konzentrationen während eines Niederschlagsereignisses keinesfalls konstant bleiben (Franz & Eisenreich, 1998) und daher die Auswaschungsfaktoren zwischen unterschiedlichen Niederschlagsereignissen um mehrere Größenordnungen variieren (Offenberg & Baker, 2002b).

In der Regel sind die Depositionsraten in Waldbeständen höher als im Freiland. Diese Differenz wird als Interzeptionsdeposition bezeichnet.

$$D_I = D_{Best} - D_{Frei} \quad (2.2)$$

Da die nasse Deposition in Waldbeständen und Freiland als ähnlich angesehen wird, ist die Differenz auf Unterschiede der trockenen Deposition zurückzuführen. Dabei kommen beide trockenen Depositionsformen in Betracht (Horstmann & McLachlan, 1998; McLachlan & Horstmann, 1998). Bei bekannter Depositionsgeschwindigkeit kann somit aus der Interzeptionsdeposition die durchschnittliche umgebende Luftkonzentration berechnet werden.

Als Sonderfall der trockenen gasförmigen Deposition ist die Gleichgewichtsbedingung zu

sehen, unter der $v_{d, Gas} = 0$ wird. Die gasförmige Deposition unter Wald wird dann folgendermaßen berechnet (Horstmann & McLachlan, 1998):

$$D_{Gas,eq} = V_\rho K_{PA} C_{G,eq} \quad (2.3)$$

mit V_ρ = Volumenstromdichte der Vegetation [$\text{L}^3 \text{L}^{-2} \text{T}^{-1}$] und K_{PA} = Verteilungskoeffizient zwischen Vegetation und Atmosphäre. Die Volumenstromdichte kann aus der fallenden Streu abgeschätzt werden:

$$V_\rho = \frac{D_S}{f_t \rho_S} \quad (2.4)$$

D_S bezeichnet die gefallene Blattmasse [$\text{M L}^{-2} \text{T}^{-1}$], f_t die Trockengewichtsfraction und ρ_S die Dichte der frischen Streu [M L^{-3}]. ρ_S kann in Fichtenbeständen mit $0,9 \text{ kg l}^{-1}$ und f_t mit 40% abgeschätzt werden (Horstmann & McLachlan, 1998).

2.1.2 Meteorologische Einflussgrößen auf die atmosphärische Deposition

Die aktuelle PAK-Deposition wird von Windrichtung und -geschwindigkeit, Niederschlag (Menge und Form), der Luftfeuchte sowie der Umgebungstemperatur maßgeblich beeinflusst. Diese Parameter weisen jedoch eine hohe zeitliche Variabilität auf, was zu entsprechenden Schwankungen der PAK-Deposition führt (Brorström-Lunden et al., 1994; Franz & Eisenreich, 1998; Bamford et al., 1999b).

Für viele semivolatile organische Umweltschadstoffe (z.B. PCB, α -HCH) konnte eine Abhängigkeit zwischen atmosphärischen Konzentrationen von der Umgebungstemperatur festgestellt werden (Wania et al., 1998a; Murayama et al., 2003). Allgemein formuliert lässt sich diese Beziehung unter Gleichgewichtsbedingungen folgendermaßen ausdrücken (Wania et al., 1998a):

$$\ln p_A = m T^{-1} + b \quad (2.5)$$

mit p_A = Gleichgewichtspartialdruck einer Substanz in der Atmosphäre [Pa] und T = Temperatur [K]. m und b bezeichnen in allgemeiner Form

die Steigung bzw. den Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der Ordinate. Die Steigung m enthält dabei Informationen darüber, ob die atmosphärischen Konzentrationen durch Verdampfung von der Erdoberfläche oder durch atmosphärischen Ferntransport verursacht wurden. Steigungen von $m = -1$ kennzeichnen den Fall, in dem die Luftkonzentrationen nur von der Umgebungstemperatur determiniert werden. Abweichungen hingegen sind auf advektiven Transport zurückzuführen (Wania et al., 1998a).

2.1.3 Atmosphärische Partikel als Träger für PAK

„Although particle levels seem to be closely related to health effects, they generally appear in association with other pollutants ... Thus, there is a need to better differentiate types of particles...” (Smith & Jantunen, 2002).

Smith & Jantunen (2002) bezeichnen atmosphärische Partikel als die älteste und gleichzeitig aktuellste Luftschadstoffgruppe. Die ersten Umweltbeobachtungsprogramme wurden für atmosphärische Partikel aufgelegt (Smith & Jantunen, 2002). Im Folgenden soll aber weniger die Rolle von atmosphärischen Partikeln als Schadstoffe an sich, als vielmehr ihre Eigenschaft als Träger für PAK beim atmosphärischen Ferntransport und der Deposition beleuchtet werden.

2.1.3.1 Die Bedeutung kohligter Partikel bei der atmosphärischen Deposition von PAK

Seit Beginn der Industrialisierung im 19. Jahrhundert hatte die Nutzung von Kohle als Energiequelle für industrielle Produktionsprozesse (zunächst für den Betrieb von Dampfmaschinen, später zur Stromerzeugung) eine überragende Bedeutung. Die Kohleverbrennung produziert dabei Emissionen von Gasen und Flugasche, mineralische Verbrennungsrückstände verbleiben als Aschen am Boden der Brennkammern. Die Flugaschen haben überwiegend einen Durchmesser von

$< 10 \mu\text{m}$ und bestehen einerseits aus mineralischen Komponenten, andererseits aber auch bei unvollständiger Verbrennung aus organischen Partikeln („char“) (Sullivan, 1993). Es ist anzunehmen, dass die PAK direkt bei ihrer Generierung an Partikeln anhaften. Dafür spricht, dass historische Daten zur atmosphärischen Deposition von PAK z.T. sehr gut mit dem Verbrauch von Kohle korrelieren (Hites et al., 1977; Jones et al., 1989a).

In Böden und Sedimenten konnten kohlige Partikel als Hauptträger der PAK-Belastung identifiziert werden (Gustafsson et al., 1997; Kleineidam et al., 1999; Rügner et al., 1999; Ligouis et al., 2003). Daher liegt die Vermutung nahe, dass diese kohligen Partikel schon während des atmosphärischen Ferntransportes eine Trägerfunktion übernehmen. Dies umso mehr, als die kohligen atmosphärischen Partikel der gleichen Quelle entstammen wie die PAK, nämlich der Verbrennung von fossilen Brennstoffen (Penner et al., 1993; Novakov et al., 2000; Purvis et al., 2000; Zimmermann et al., 2000; Allouis et al., 2003). Zwischen atmosphärischen PAK- und Ruß-Konzentrationen konnte sowohl im ländlichen als auch im urbanen Raum ein enger Zusammenhang festgestellt werden (Brorström-Lunden et al., 1994; Schauer et al., 2003). Auch historische Daten zur Akkumulation von POP und kohligen Partikeln zeigen eine hohe Übereinstimmung (Rose & Rippey, 2002) und ihr Vorkommen in entlegenen Regionen belegt die Fähigkeit zum Ferntransport dieser spezifischen Aerosol-Gruppe (Polissar et al., 2001; Rose et al., 2003). Während der Niederschlagsereignisse kommt es zu einer sehr effizienten Auswaschung („Scavenging“) von atmosphärischen Partikeln, die mit ihren assoziierten Schadstoffen die Erdoberfläche erreichen (Poster & Baker, 1996a, 1996b; Franz & Eisenreich, 1998; Simcik et al., 2000).

Ab Benz(a)anthracen werden die PAK zu $> 90\%$ und somit fast ausschließlich an Partikeln transportiert (Franz & Eisenreich, 1998; Dachs et al., 2002). Die PAK mit niedrigerem Molekulargewicht gehören zu den semivolatilen

PAK, deren Verteilung zwischen Gas- und Partikelphase entscheidenden Einfluss auf die atmosphärische Verweildauer (Persistenz) hat und in allgemeiner Form durch den Verteilungskoeffizienten zwischen Luft und Partikel (K_p) beschrieben wird (Pankow, 1987):

$$K_p = \frac{C_p}{C_{G,eq} TSP} \quad (2.6)$$

mit C_p = partikelgetragene atmosphärische Konzentration [$M L^{-3}$], $C_{G,eq}$ = atmosphärische Konzentration in der Gasphase [$M L^{-3}$] und TSP = Partikelkonzentration in der Atmosphäre [$M L^{-3}$]. Zu erwähnen ist, dass die exakte messtechnische Erfassung partikel- und gasgetragener Spurenstoffe zur Berechnung des K_p durch Verwendung hoher Volumenströme und damit einhergehenden Unterdrücken in den Sammeleinrichtungen mit erheblichen Unsicherheiten behaftet ist (Mader & Pankow, 2001; Volckens & Leith, 2003). Unter der Voraussetzung „richtiger“ Messungen kann der K_p mit der Annahme, dass der Verteilungsprozess durch Adsorption bestimmt ist, mit empirischen Korrelationen durch den Dampfdruck der unterkühlten Flüssigkeit (p_L) oder den Verteilungskoeffizienten zwischen Oktanol und Luft (K_{OA}) beschrieben werden (Harner & Bidleman, 1998a; Lohmann et al., 2000a; Cousins & Mackay, 2001; Mader & Pankow, 2002):

$$K_p = f_{om} \left(\frac{\gamma_{oct}}{\gamma_{om}} \right) \frac{M_{oct}}{M_{om} \rho_{oct}} K_{OA} \quad (2.7)$$

$$K_p = \frac{R T f_{om}}{M_{om} \gamma_{om} p_L} \quad (2.8)$$

wobei f_{om} [-] die Fraktion der organischen Substanz im Partikel, γ_{oct} [-] den Aktivitätskoeffizienten des sorbierten Stoffes in Oktanol, γ_{om} [-] den Aktivitätskoeffizienten des sorbierten Stoffes in der organischen Substanz des Partikels, M_{oct} [$M mol^{-1}$] die Molmasse von Oktanol, M_{om} [$M mol^{-1}$] die Molmasse der organischen Substanz, ρ_{oct} [$M L^{-3}$] die Dichte von Oktanol, R die Gaskonstante ($8,314 Pa m^3 mol^{-1} K^{-1}$) und T die Temperatur [K] bezeichnet. Unter Annahme von $M_{oct} M_{om}^{-1} \sim 1$ und $\gamma_{oct} \gamma_{om}^{-1}$

~ 1 folgt für K_p aus Gleichung 2.7 mit $\rho_{oct} = 0,82 g cm^{-3}$ (Cousins & Mackay, 2001):

$$K_p = 1,23 \times 10^{-12} f_{om} K_{OA} \quad (2.9)$$

Während diese Korrelation die auf Messungen beruhenden Verhältnisse für PCB sehr gut beschreibt, unterschätzen solcherart berechnete K_p -Werte für PAK die gemessenen zuweilen um 1 bis 2 Größenordnungen (Harner & Bidleman, 1998b; Dachs & Eisenreich, 2000; Fernandez et al., 2002). Goss & Schwarzenbach (1998) weisen darauf hin, dass Abweichungen von erwarteten Verteilungskoeffizienten aus der Korrelation mit p_L aufgrund entsprechender Variabilitäten der Aktivitätskoeffizienten erklärt werden können und somit die Annahme $\gamma_{oct} \gamma_{om}^{-1} \sim 1$ kritisch ist. Unabhängig davon wird für die große Abweichung zwischen gemessenen und erwarteten Verteilungskoeffizienten eine stark sorbierende Fraktion im Aerosol angenommen, die kohligen Partikel, in denen die Sorption nicht nur durch Adsorption, sondern auch durch Adsorption bestimmt wird (zur Unterscheidung von Ab- und Adsorption siehe auch Kap. 3.1.1.1) (Dachs & Eisenreich, 2000; Fernandez et al., 2002). Dies hat entscheidenden Einfluss auf die atmosphärischen Halbwertzeiten von PAK, denn im Gegensatz zu den absorbierten sind die an inneren Oberflächen der Partikel adsorbierten PAK photostabil (Simo et al., 1997). Als Surrogat dieser kohligen Partikel wird aufgrund ähnlicher spezifischer Oberflächen Aktivkohle zur Ableitung des Verteilungskoeffizienten zwischen kohligen Partikeln und Atmosphäre (K_{SA}) herangezogen (Dachs & Eisenreich, 2000):

$$K_{SA} = \frac{K_{AW}}{H^l} \quad (2.10)$$

mit K_{AW} = Verteilungskoeffizient zwischen Aktivkohle und Wasser [$L^3 M$] und H^l = Henry-Konstante [-]. Gegebenenfalls ist bei der Berechnung eine Temperaturkorrektur für die Henry-Konstante entsprechend der Umgebungstemperatur durchzuführen:

$$H^l = \frac{H}{RT} \quad (2.11)$$

mit H = Henry-Konstante [$\text{Pa L}^3 \text{ mol}^{-1}$]. Zur Abschätzung des Gehaltes an kohligen Partikeln wird der Gehalt an elementarem Kohlenstoff in den Partikeln (f_{ec}) herangezogen, zu dem eine enge Korrelation mit partikulären atmosphärischen PAK besteht (Dachs et al., 2002; Naumova et al., 2003). Dann kann Gleichung 2.7 um den Term erweitert werden, der auf die Adsorption an kohligen Partikeln zurückzuführen ist (Dachs & Eisenreich, 2000):

$$K_p = f_{om} \left(\frac{\gamma_{oct}}{\gamma_{om}} \right) \frac{M_{oct}}{M_{om} \rho_{oct}} K_{OA} + f_{ec} \frac{a_{ec}}{a_{ac}} K_{SA} \quad (2.12)$$

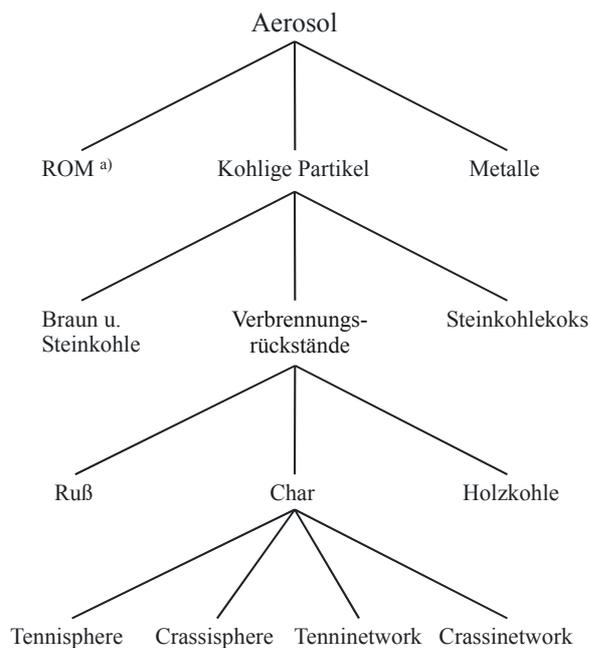
Dabei bezeichnet a_{ec} die spezifische Oberfläche von elementarem Kohlenstoff [$\text{L}^2 \text{ M}^{-1}$] und a_{ac} die Oberfläche von Aktivkohle [$\text{L}^2 \text{ M}^{-1}$]. Mit diesem Ansatz konnten gute Übereinstimmungen zwischen gemessenen und berechneten K_p -Werten erzielt werden (Dachs & Eisenreich, 2000). Daher ist die Erkennung der Aerosol-Komposition für die Deposition organischer Spurenstoffe von entscheidender Bedeutung. Darüber hinaus konnte neben den erwähnten Beziehungen auch ein Einfluss der Partikelgröße auf den K_p ermittelt werden (Offenberg & Baker, 2002a).

2.1.3.2 Vorschlag einer Klassifikation für kohlige Partikel

Ein neuer Zweig der Kohlepetrologie ist die Untersuchung von Partikeln, die bei der Verbrennung von Kohle entstehen. Seit 1984 arbeitet die ICCP (International Community for Coal Petrology) an einer Klassifikation von Verbrennungsrückständen aus der Kohleverbrennung (Taylor et al., 1998). Auf dieser Klassifikation aufbauend lassen sich auch atmosphärische Partikel aus Verbrennungsprozessen (kohlige Partikel) anhand morphologischer Kriterien identifizieren. Die optisch erfassbaren Parameter Partikelgröße, -form

(dabei Wanddicke, Porosität, Porengröße und -verteilung) und Reflexion eignen sich besonders gut für die Zuordnung zu Partikelklassen, wobei dem Charakteristikum „Form“ unter den angesprochenen Aspekten die größte Bedeutung zukommt (Lester et al., 1996; Hower & Mastalerz, 2001). In den letzten Jahren wurde dieser Ansatz auch auf andere Brennmaterialien ausgeweitet, so dass die mikroskopische Untersuchung in Verbindung mit der chemischen Charakterisierung von kohligen Aerosolen einerseits Rückschlüsse auf verschiedene Generierungsprozesse, andererseits aber auch auf unterschiedliche Brennmaterialien erlaubt (Gustafsson et al., 2001; Karapanagioti et al., 2001; Kiem et al., 2003). So können z.B. char- und charcoal-Partikel, in denen noch unverbrannte Zellstrukturen mikroskopisch erkennbar sind, von Rußpartikeln unterschieden werden, die bei der Kondensation von Verbrennungsgasen entstehen (Schmidt & Noack, 2000; Gustafsson et al., 2001). Kralovec et al. (2002) konnten auf der Grundlage morphologischer Kriterien eine differenzierte Zuordnung von kohligen Partikeln und historischen Verbrauchsdaten unterschiedlicher Energieträger herstellen.

Ein grobes Klassifikationsschema zur Gliederung der Partikel in der atmosphärischen Deposition wird in Abbildung 2-2 wiedergegeben. Für die atmosphärische PAK-Deposition sind in erster Linie die kohligen Partikel aus Verbrennungsrückständen von Bedeutung, die in drei Untergruppen gegliedert werden können: Ruß als Kondensat von Verkehrsemissionen und Ölfeuerungsanlagen, Char aus Verbrennungsrückständen von Kohle und Holzkohle (Charcoal) aus Verbrennungsrückständen von Holz. Jede dieser Gruppen lässt sich anhand der oben genannten morphologischen Kriterien in weitere Untergruppen differenzieren. Am weitesten ist diese Differenzierung für die Verbrennungsprodukte von Kohle vorangeschritten (Ligouis et al., 2003).



a) ROM = Rezenten organisches Material

Abbildung 2-2 Klassifikationsschema für die Charakterisierung des Aerosols nach morphologischen Kriterien.

Die Ursache für die starke Differenzierung der Char-Partikel liegt einerseits an den Verbrennungsbedingungen, andererseits aber auch am Brennstoff. Die Pyrolyse hinterlässt bei der Verbrennung von Kohle, abhängig vom Kohletyp, poröse Partikel, die mit Kohlenstoff angereichert sowie an Sauerstoff und Wasserstoff verarmt sind. Ähnlich wie bei der Verkokung weichen während einer plastischen Phase des Verbrennungsmaterials die schmelzbaren Kohlepartikel auf und quellen durch entstehende Gase und Flüssigkeiten, die zunächst in den Poren gesammelt werden und teilweise austreten können. Während hoher Temperaturen ist diese plastische Phase zu kurz, sodass das Porensystem nicht als Leitbahnen für den Transport der entstandenen Gase zur Partikeloberfläche ausreicht. Dann zersplittern die Partikel explosiv zu kleineren Fragmenten. Auch bei der Konsolidierung im Anschluss an die plastische Phase werden Gase freigesetzt, die zu einer Zersplitterung der Partikel führen können (Melia & Bowman, 1993). Die Morphologie der bei der Verbrennung entstehenden Partikel hängt entscheidend von den Materialeigenschaften des Brennstoffes ab.

Je nach Verflüssigbarkeit des Brennstoffes schwellen im Inneren der Partikel große Blasen (Vesikel), die von dünnen Wänden umgeben werden. Weniger pastöse Brennstoffe formen dickere Wände. Bei steigender Viskosität und geringer Dauer der plastischen Phase kommt es nicht zur Vereinigung zu einem großen, zentralen Vesikel sondern es verbleibt im Innern der Partikel ein Netzwerk kleinerer Blasen. Jede dieser Formen ist charakteristisch für bestimmte Kohletypen und insofern wird die Variabilität der Char-Partikel in erster Linie von den Eigenschaften des Brennstoffes bestimmt, sodass umgekehrt aus der Signatur der Char-Partikel (Morphologie, Anisotropie, aktive Oberflächen und katalytische Funktionen v.a. durch eingeschlossenes Eisen) auf den ursprünglichen Brennstoff geschlossen werden kann (Taylor et al., 1998). Allerdings führen hohe Temperaturen bei der Verbrennung z.T. zu einer totalen Fragmentierung der Partikel, die dann kaum noch einem bestimmten Brennstoff zugeordnet werden können (Hamilton, 1980). Trotzdem kann anhand der Morphologie der Partikel die Pyrolyse fossiler Brennstoffe als ihr Entstehungsprozess identifiziert werden, auch wenn der Kohletyp nicht mehr eindeutig erkannt werden kann.

Ähnliche weiterführende Differenzierungen der Ruß- bzw. Charcoal-Fraktion sind Gegenstand laufender Untersuchungen am Institut für Geowissenschaften, Abteilung Organische Petrologie und Kohlengeologie der Universität Tübingen.

In dieser Arbeit wird neben der Quantifizierung der atmosphärischen PAK-Deposition versucht, die wesentlichen Träger der PAK in der Atmosphäre mittels optischer Methoden zu identifizieren und die Deposition von atmosphärischen Partikeln zu klassifizieren. Entsprechende Vergleichsuntersuchungen in der jüngeren Literatur (Gustafsson et al., 2001; Kralovec et al., 2002; Song et al., 2002; Jonker & Koelmans, 2002a; Ligouis et al., 2003) erlauben die Zuordnung zu den unterschiedlichen Brennstoffmaterialien.

2.1.4 Messmethoden der atmosphärischen Deposition von PAK

Für die Ermittlung der atmosphärischen Deposition von PAK stehen sowohl indirekte als auch direkte Methoden zur Verfügung. Unter indirekten Methoden ist die Analytik von datierten lakustrinen oder marinen Sedimenten zu verstehen, bei denen unter Berücksichtigung der Sedimentationsrate aus der Sedimentbelastung mit umweltrelevanten Schadstoffen auf deren Deposition geschlossen wird (Fernandez et al., 1999; Tsai et al., 2002). Problematisch ist dabei, dass die natürlichen Sedimentfallen ihren Schadstoffeintrag sowohl aus der Atmosphäre als auch über lateralen Transport (partikelgebunden und gelöst) mit dem Zufluss von Oberflächengewässern aus dem Einzugsgebiet erhalten können. Des Weiteren können Depositionsraten auch aus Luft- bzw. Niederschlagskonzentrationen unter Berücksichtigung der Depositionsgeschwindigkeiten und Auswaschungsfaktoren für die verschiedenen Depositionsformen berechnet werden (siehe oben). Neben Problemen mit Artefakten bei der Probenahme (Peters et al., 2000) schwanken die PAK-Konzentrationen aufgrund des komplexen Zusammenwirkens atmosphärischer Prozesse (Abhängigkeit von Niederschlag, Windrichtung, Temperatur) sowie räumlicher Emissionsheterogenitäten jedoch häufig sehr stark (Lee & Jones, 1999b; Cortes et al., 2000; Dachs et al., 2002; Offenberg & Baker, 2002b). Diese Schwankungen übertragen sich dementsprechend auch auf die Berechnung der Depositionsraten. Für die Belange des Bodenschutzes, z.B. die Akkumulation von POP in den Böden aus atmosphärischer Deposition, ist jedoch die Erfassung langfristiger Trends und somit eine zeitlich gemittelte Depositionsrate von großer Bedeutung. Daher wurden in jüngerer Zeit verstärkt Passivsammler als zeitlich integrierende Probenahmeverfahren zur Ermittlung atmosphärischer POP-Konzentrationen entwickelt (Grathwohl & Schiedek, 1997; Lohmann et al., 2001; Martin &

Grathwohl, 2002; Shoeib & Harner, 2002; Harner et al., 2003; Jaward et al., 2003; Söderström & Bergqvist, 2003; Wania et al., 2003).

Mit den direkten Methoden zur Erfassung der atmosphärischen Deposition wird der aktuelle Eintrag von Schadstoffen aus der Atmosphäre über Sammeleinrichtungen auf der Erdoberfläche bestimmt. Hier lassen sich 3 verschiedene Realisierungen unterscheiden, nämlich die Sammlung der Deposition

- i) in einem offenen Gefäß (Bergerhoff-Verfahren)
- ii) in einer Flasche, die mit einem Trichter verbunden ist (Trichter-Flasche-Verfahren)
- iii) auf einer Adsorber-Kartusche, die mit einem Trichter verbunden ist (Trichter-Adsorber-Verfahren).

Alle drei Methoden zeichnen sich durch eine zeitlich integrierte Probenahme aus, durch die kurzfristige Schwankungen der Messgröße in den Hintergrund treten (Abbildung 2-3).

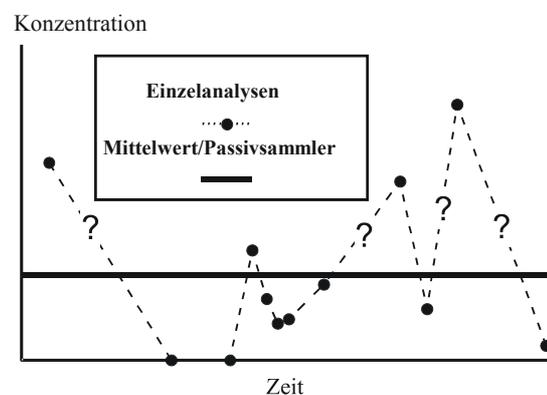


Abbildung 2-3 Schematische Darstellung des Passivsammler-Konzeptes zur Bestimmung der langfristigen mittleren Schadstoffkonzentration beim Depositionsmonitoring (Grathwohl & Schiedek, 1997).

Für die Stoffgruppe der organischen Spurenstoffe gab es bis ca. 2000 keine routinetauglichen Sammelverfahren (LAWA, 1998). Inzwischen wurde für diese Verbindungen ein Trichter-Adsorber-Verfahren zur Bestimmung der Bulk-Deposition entwickelt, das die Anforderungen für einen Lang-

zeiteinsatz in Monitoringprogrammen z.B. auf Boden-Dauerbeobachtungsflächen erfüllt und als DIN vorliegt (DIN19739-1, 2002; DIN19739-2, 2002; Martin & Grathwohl, 2002). Seit Anfang 2002 wird dieses Probenahmesystem in Baden-Württemberg erfolgreich im Routinebetrieb auf Boden-Dauerbeobachtungsflächen eingesetzt (UMEG, 2003). In der vorliegenden Arbeit kam dieses Verfahren für die Ermittlung der atmosphärischen PAK-Deposition zum Einsatz.

Bei dieser Probenahmetechnik wird durch kontinuierliche Anreicherung der Schadstoffe über das Probenahmeintervall in den Adsorberkartuschen die zeitlich integrierte Erfassung der Einträge ermöglicht. Der Vorteil gegenüber den anderen erwähnten Verfahren besteht darin, dass die Sorption der Schadstoffe an das Adsorbiermaterial in der Kartusche in Konkurrenz zu einer möglichen Degradation steht. Daher konzentrieren sich Neuentwicklungen von Depositionssammlern auf dieses Verfahren (Cereceda-Balic et al., 2002; Martin & Grathwohl, 2002; Fernandez et al., 2003).

Der limitierende Faktor dieses Probenahmeverfahrens ist die Sorptionskapazität des Adsorbiermaterials, bei dessen Überschreiten es zu einem Durchbruch der Zielsubstanzen kommt. Der Retardationsfaktor (R_d) gibt an, wie viele Porenvolumina bis zu einem Durchbruch der Zielsubstanzen getauscht werden können (Grathwohl, 1998):

$$R_d = 1 + \frac{K \rho}{n} \quad (2.13)$$

Dabei beschreibt K den Verteilungskoeffizienten zwischen Fest- und Gas- bzw. Flüssigphase [$L^3 M^{-1}$], ρ die Trockenraumdichte [$M L^{-3}$] und n die Porosität des Adsorbiermaterials. Die Verteilungskoeffizienten sind unter Gleichgewichtsbedingungen folgendermaßen miteinander verknüpft:

$$K_{sg} = \frac{K_d}{H} \quad (2.14)$$

mit K_{sg} = Verteilungskoeffizient zwischen Feststoff und Gasphase [$L^3 M^{-1}$], K_d = Verteilungskoeffizient zwischen Feststoff und Wasser [$L^3 M^{-1}$] und H = Henry-Konstante [-].

In Tabelle 2-1 wurden Daten zur atmosphärischen PAK-Deposition in Mitteleuropa zusammengestellt, die mit unterschiedlichen Methoden ermittelt wurden. Daraus geht hervor, dass in städtischen Gebieten die Depositionsraten eine sehr viel höhere Spannweite haben als im ländlichen Raum, was auf eine höhere kleinskalige Heterogenität hinweist. Des Weiteren liegen die gemessenen Maximalwerte in städtischen Gebieten um mehr als Faktor 10 über denen des ländlichen Raums. Zu diesem Ergebnis kommen auch entsprechende Vergleichsuntersuchungen (Garban et al., 2002; Hwang et al., 2003; Ishaq et al., 2003). In der Umgebung industriell genutzter Flächen (Kokereien) werden erwartungsgemäß die höchsten Depositionsraten ermittelt (Martin et al., 2002). Die niedrigsten Depositionsraten wurden in Eiskernen der Arktis und in den Alpen bzw. Pyrenäen ermittelt, also in den Gebieten, die weit von potenziellen Quellen entfernt liegen.

Tabelle 2-1 Depositionsraten von PAK in Mitteleuropa in $\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$. Als Referenzwert für das ubiquitäre globale Hintergrundsignal wurde die Deposition in der Arktis hinzugefügt. Daten aus: 1 = Peters et al., 1995; 2 = Carrera et al., 2001; 3 = Fernandez et al., 1999; 4 = Jüttner, 1995; 5 = Grimalt & Albaiges, 1988; 6 = Matzner, 1984; 7 = Horstmann & McLachlan, 1998; 8 = Schrimppf, 1984; 9 = Garban et al., 2002; 10 = Motelay-Massei et al., 2003; 11 = Fernandez et al., 2003; 12 = Martin et al., 2002; 13 = Brorström-Lunden et al., 1994; 14 = Brorström-Lunden & Löfgren, 1998; 15 = Halsall et al., 1997; 16 = Gladtko, 2000.

Method	PAK ₁₂ ^{a)}	BaP ^{b)}	Ref.	
Arktisches Eis	18	n. d.	1	
Schneekerne	4,2-37		2	
Seesedimente	38-130	1,2-3,0	3	
Seesedimente	289	15	4	
Marine Sedimente	18-179		5	
Bergerhoff		2,2-11,2	6	
Bergerhoff	142	7,4	7	
ländlich	Trichter-Flasche	14,7-27,0	8	
	Trichter-Flasche	52-68	1,5	9
	Trichter-Flasche	46	1,5	10
	Trichter-Adsorbentkartusche	12,6-16	0,4-0,7	11
	Trichter-Adsorbentkartusche	64-129	3,2-9,2	12
	Trichter-Adsorbentkartusche	286	11,0	13
Trichter-Adsorbentkartusche	186	9,5	14	
städtisch	Trichter-Flasche	227	8,5	9
	Trichter-Flasche	1272-1678	80-109	15
	Trichter-Adsorbentkartusche	460-1183	14,6-62,1	16
Trichter-Adsorbentkartusche	172-621	9,9-29,9	12	
industriell	Trichter-Adsorbentkartusche	4687	219	16
	Trichter-Adsorbentkartusche	843-2927	44,9-147,5	12

^{a)} PAK₁₂ entspricht der Summe aus Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Benz(a)anthracen, Chrysen, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Benzo(a)pyren, Indeno(1,2,3)pyren, Dibenz(a,h)-anthracen und Benzo(ghi)perylene.

2.1.5 Quellenidentifizierung

Neben Emissionskatastern wird immissionsseitig versucht, auf der Grundlage der Verhältnisse von PAK-Einzelsubstanzen zueinander (PAK-Quotienten) auf die Quellen der diffusen Belastung zu schließen (Khalili et al., 1995; DeMartinis et al., 2002). Dem liegt die Vorstellung zu Grunde, dass Unterschiede in den fossilen Brennstoffen und in den Verbrennungstemperaturen unterschiedliche PAK-Quotienten generieren (siehe Tabelle 2-2A).

Tabelle 2-2 PAK-Quotienten, die für verschiedene Emittentengruppen indikativ sind (A: Quotienten direkt an der Quelle; B: Quotienten nach atmosphärischem Transport). Daten aus: 1 = Li & Kamens, 1993, 2 = Lim et al., 1999; 3 = Yang et al., 2002; 4 = Daisey et al., 1986; 5 = Khalili et al., 1995; 6 = Dickhut et al., 2000.

Quelle	BghiP/ Indeno	Chr/ BeP	BaA/ BaP	BghiP/ BeP	Pyr/ BeP	Phe/ BeP
Holz	0,8 ¹	2,4 ¹	1,0 ¹ 0,1 ⁵			
Verkehr				2,4 ²		
Diesel	1,1 ¹	1,6 ^{1,5}	1,0 ¹	0,6 ⁵	0,8 ⁵	7,4 ⁵
Benzin	3,5 ¹	2,5 ¹ 0,12 ⁵	0,5 ¹		0,9 ⁵	0,6 ⁵
Stahlind.		1,0 ³		1,0 ³	7,0 ³	1,4- 2,8 ³
Kraftwerke:						
Kohle				0,7 ⁴	3,4 ⁴	3,2 ⁴
Koks		4,2 ⁴		0,5 ⁴	6,5 ⁴	14,2 ⁴
Öl		0,7 ⁴			3,9 ⁴	15,6 ⁴
B	Indeno/ BghiP	BaA/ Chr	BbF/ BkF	BaP/ BeP		
Waldbr.	0,3 ⁶	0,8 ⁶	0,9 ⁶	1,5 ⁶		
Verkehr	0,3 ⁶	0,5 ⁶	1,3 ⁶	0,9 ⁶		
Kohle/Koks	1,1 ⁶	1,1 ⁶	3,7 ⁶	1,5 ⁶		
Industrie	1,0 ⁶	0,6 ⁶	2,7 ⁶	0,8 ⁶		

Mit dieser Methode lassen sich vor allem petrogenetisch und pyrolytisch generierte PAK gut voneinander unterscheiden. Weitergehende statistische Ansätze korrelieren das gesamte

PAK-Verteilungsmuster mit den verschiedenen Quellen bzw. Brennstoffen (Larsen & Baker, 2003). Mit zunehmender Entfernung von den Quellen ist der Beitrag der verschiedenen Emittentengruppen jedoch zunehmend schwerer zu identifizieren, da u.a. durch Abbaureaktionen mit UV-Strahlung eine nachträgliche Veränderung der PAK-Quotienten zu beobachten ist (Simcik et al., 1997; Hayakawa et al., 2002). Dem wurde von Dickhut et al. (2000) Rechnung getragen, die mit konstanten Abbauraten entsprechende Quotienten nach 5-tägigem atmosphärischen Transport berechneten (Tabelle 2-2B).

2.2 Ziele und Konzept des Depositionsmonitorings

Im Rahmen eines Langzeitmonitorings der atmosphärischen Deposition von PAK über mehrere Jahre sollten Jahresfrachten des Eintrages in die Böden im ländlichen Raum ermittelt werden. Dabei sollte zum einen ein neu entwickeltes Probenahmesystem im dauerhaften Feldeinsatz getestet und validiert werden. Des Weiteren sollte die räumliche Heterogenität der langfristig wirksamen atmosphärischen Deposition auf unterschiedlichen Skalen betrachtet werden: Großskalig durch die Verteilung der Untersuchungsgebiete, die in einem Transekt von West nach Ost im Nordschwarzwald, Schönbuch bei Tübingen sowie im Fichtelgebirge ausgewählt wurden; mesoskalig durch am Relief orientierte Standorte der Depositionssammler in den Untersuchungsgebieten sowie den Vergleich von Freiland- und Bestandsdeposition in Waldgebieten. Mit dieser Herangehensweise wird den Empfehlungen der Länderearbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) zur Erfassung des flächenhaften Eintrages von atmosphärischen Spurenstoffen entsprochen (LAWA, 1998).

Neben jahreszeitlichen Schwankungen wird die atmosphärische PAK-Deposition im ländlichen Raum von meteorologischen Parametern beein-

flusst, vor allem der Lufttemperatur, der Niederschlagsart und der Windrichtung (Gardner et al., 1995; Bamford et al., 1999b; Lee & Jones, 1999b). Ob dies zu relevanten räumlichen Differenzierungen in den Depositionsraten führt, soll durch eine vornehmlich am Relief orientierte Verteilung der Depositionsmessstellen untersucht werden.

In zahlreichen Untersuchungen werden aufgrund von Auskämmeffekten höhere Depositionsraten in Waldbeständen gegenüber Freilandstandorten beschrieben (Matzner, 1984; Brorström-Lunden & Löfgren, 1998). Untersuchungen zu Jahresfrachten unter diesem Aspekt bilden jedoch die Ausnahme (Horstmann & McLachlan, 1998). Daher wurde für alle drei Untersuchungsgebiete ein Vergleich zwischen Bestands- und Freilanddeposition vorgenommen.

2.3 Material und Methoden

2.3.1 Aufbau des Probenahmesystems

Die Untersuchungen wurden im „Seebach-Gebiet“ / Nordschwarzwald, an der „Oberen Langen Klinge“ / Schönbuch sowie am „Waldstein“ im Fichtelgebirge durchgeführt. Die Probenahmeorte sind im Kap. 1.3 beschrieben und in den Abbildungen 1-4 und 1-5 verzeichnet. Die Vorgehensweise des Depositionsmonitorings richtet sich nach den Vorgaben der DIN 19739-2 (2000). Entwickelt wurde das im Folgenden beschriebene Verfahren von Dr. H. Martin. Detaillierte Beschreibungen finden sich bei Martin (2000) und Martin & Grathwohl (2002).

Bei der Entwicklung des Probenahmesystems war darauf zu achten, dass ausschließlich gegenüber PAK inerte Materialien eingesetzt werden. Die konstruktiven Elemente, die mit dem Deponat in Kontakt kommen, sind daher überwiegend aus Borosilikatglas gefertigt.

Das Probenahmesystem besteht aus einem Glastrichter und einer Glaskartusche, die mit dem Adsorbiermaterial Amberlite® IRA-743

befüllt wird (Abbildung 2-4). Dieses Adsorbentmaterial stellte sich in Vorversuchen als das geeignetste heraus. Es handelt sich um ein makroporöses Polystyren mit N-Methylglucamin als funktionelle Gruppe. Kriterien für die Auswahl des Adsorbenters waren:

- Benetzbarkeit mit Wasser.
- Ausreichende Wiederfindung und Reproduzierbarkeit bei der Extraktion mit einfachen Methoden.
- Ausreichende Sorptionskapazität, um einen Durchbruch während des Monitoring-Intervalls zu verhindern.
- Gute Wasserdurchlässigkeit
- Kein Quellen oder Schrumpfen des Materiales bei Wasserkontakt oder Frost- und Tauwechsel.

Entsprechende Untersuchungen zu Durchbruchverhalten, Sorptionsverhalten, Reproduzierbarkeit und Langzeitstabilität adsorbierter PAK auf der Kartusche sowie eine genaue Beschreibung des Adsorbentmaterials Amberlite® IRA-743 sind bei Martin (2000) sowie Martin & Grathwohl (2002) dokumentiert.

Das Adsorbentmaterial wurde in der Kartusche von Glaswolle mit einer Einbauhöhe von jeweils ca. 1,5 cm fixiert. Je Kartusche wurden 15 g des Adsorbentmaterials trocken eingewogen. Vor der Packung der Glassäule erfolgte eine mehrfache Reinigung des Adsorbentmaterials mit Wasser und Aceton.

Die Glastrichter wurden von der Firma UMEG (Gesellschaft für Umweltmessungen und Umwelterhebungen) speziell für das Depositionsmonitoring entwickelt. Der Trichterinnendurchmesser sowie die Tiefe des zylindrischen Trichters beträgt jeweils 25 cm, die Neigung des konischen Teiles beträgt 50° und der Innendurchmesser der Verbindung zur Kartusche 10 mm. Die senkrecht projizierte Trichteroberfläche als Bezugsgröße für die Ermittlung der atmosphärischen Deposition beträgt bei einem Durchmesser von 25 cm $0,049 \text{ m}^2$.

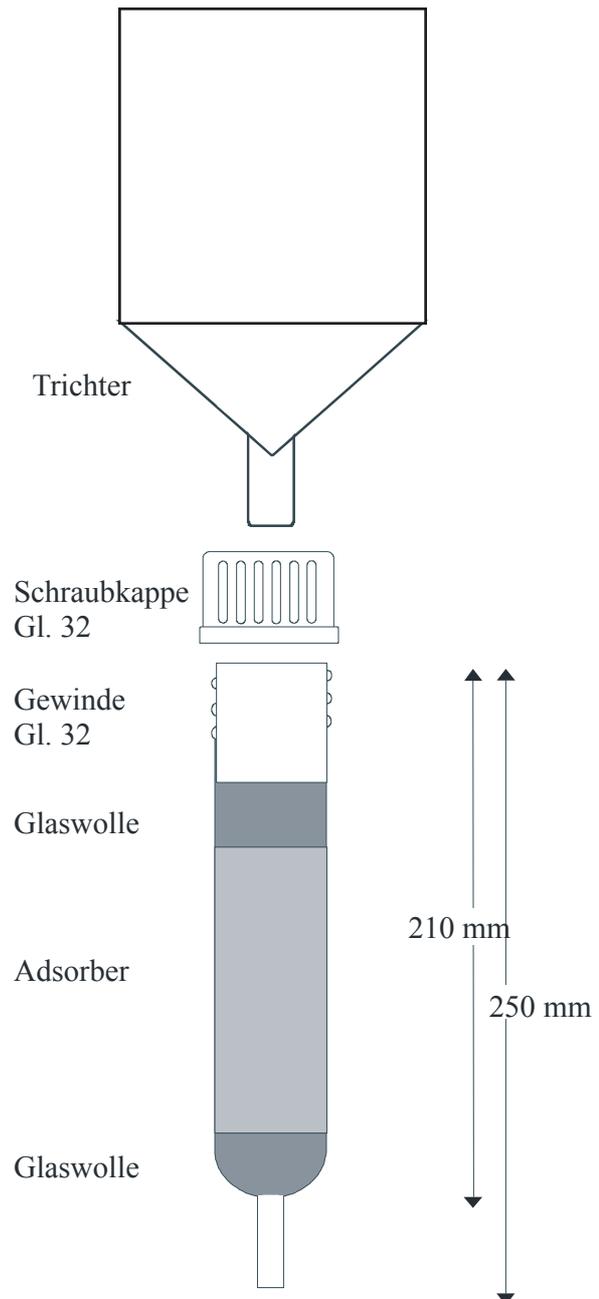


Abbildung 2-4 Aufbau der Adsorbentkartusche.

Als Halterung für das Probenahmesystem dient ein zylindrischer Aluminiumbehälter der so konstruiert wurde, dass er vom innen eingesetzten Trichter um 5 cm überragt wird. Abbildung 2-5 zeigt die komplette Sammeleinrichtung im Geländeeinsatz.

In den Bestandsmessstellen wurde in den Trichter zusätzlich ein Edeltahlsieb mit einer Maschenweite von 0,5 mm eingesetzt. Dadurch wurden grobe Bestandteile wie Blätter, Äste etc. zurückgehalten und die Deposition konnte an

diesen Standorten in den durchtropfenden Anteil sowie den mit der Streu eingetragenen Anteil differenziert werden.



Abbildung 2-5 Depositionssammler im Gelände mit skizzierten Trichter und Adsorberkartusche (veränderte Abbildung der Fa. UMEG).

Auf der Testfläche am Waldstein im Fichtelgebirge wurde an einer Freilandmessstelle eine aktive Probenahme durch Anlegen eines Unterdruckes an der Adsorptionskartusche durchgeführt. Dabei wurde mittels einer Vakuumpumpe (Laboport N 86 KN 18 VAC-Control der Firma KNF) und eines Gasflussreglers (Typ 1179A Firma MKS Instruments) ein konstanter Volumenstrom von 100 ml min^{-1} durch die Kartusche gefördert. Am Auslauf der Kartusche dieser Messstelle wurde ein Schlauch befestigt, der in eine Vorratsflasche geführt wurde. In der Vorratsflasche wurde der Niederschlag gesammelt, um eine Kontamination des Massflussreglers zu verhindern. Aus der Vorratsflasche wurde eine Leitung zu der Pump- und Steuereinheit geführt.

2.3.2 Beprobung der Depositionssammeleinrichtung

Vor dem Einsatz der Adsorberkartuschen im Gelände erfolgte eine erneute Spülung mit jeweils 50 ml Aceton (zunächst reinst, dann

Reinheit (GC) min. 99,9 %). Anschließend wurde die Kartusche oben mit einem Schraubdeckel (GL. 32) verschlossen, der mit einem Teflonseptum ausgestattet wurde. Der untere Auslauf wurde mit einem Silikonstopfen verschlossen.

Während der Probenahme nach Beprobungsintervallen von i.d.R. 2 Monaten wurden die Trichter jeweils nach dem Entfernen der alten Kartusche mit acetongetränkter Glaswolle ausgewischt sowie mit 200 ml Aceton gespült. Dadurch kann die mögliche Verschleppung von PAK auf der Trichteroberfläche in die folgende Sammelperiode verhindert werden. Das Aceton dieser Trichterspülung wurde in einer Braunglasflasche aufgefangen. Anschließend wurde eine frische Adsorberkartusche an den Trichter angeschlossen und die ausgetauschte Kartusche mit dem Deckel und Silikonstopfen der frischen Kartusche luftdicht verschlossen. Abschließend wurde die neu eingebaute Kartusche mit Aluminiumfolie ummantelt, um während des Beprobungsintervalles adsorbierte PAK vor Abbau durch UV-Strahlung zu schützen und Algenwuchs während niederschlagsreicher Wetterperioden in der feuchten Kartusche zu verhindern.

Bei jeder Probenahme wurde eine Kartusche als Blank mit in das Gelände genommen, um während der Probenahme, des Transportes oder der Extraktion eventuell vorkommende Hintergrundbelastungen quantifizieren zu können.

2.3.3 Probenahmen zur Bestimmung kohligler Partikel

Die Probenahme für die Ermittlung der atmosphärischen Deposition kohligler Partikel erfolgte nach dem Trichter-Flasche-Verfahren. Unter Metalltrichtern wurden im Untersuchungsgebiet „Schönbuch“ PE-Flaschen mit einem Volumen von 2 l installiert. Insgesamt zwei solcher Sammelstellen wurden eingerichtet, an denen zu den Probenahmeterminen jeweils die Flaschen gewechselt wurden.

Zusätzlich wurden zur Gewinnung von Referenzproben die Abgase von Kraftfahrzeugen am Auspuff beprobt. Zu diesem Zweck wurden Membranfilter aus Zellulosenitrat der Firma Schleicher & Schuell (NC 05) mit einem Porendurchmesser von 0,5 μm verwendet, die bei laufendem Motor direkt am Auspuffauslass angebracht wurden.

2.3.4 Extraktion der Adsorberkartuschen

Als wassermischbares Lösungsmittel wurde Aceton verwendet, um die je nach Witterung teilweise feuchten Adsorberkartuschen zu extrahieren. Die Extraktion der Kartuschen erfolgte mit dem Aceton aus der Trichterreinigung sequenziell in 4 Schritten mit je 50 ml. Bei jedem Extraktionsschritt lief das Aceton zunächst gravimetrisch durch das Adsorberbett, anschließend wurde mit einer Wasserstrahlpumpe ein Unterdruck angelegt, um das im Porenraum verbliebene Aceton zurückzugewinnen. Der Extrakt wurde vereinigt und als interner Standard deuterierte PAK zugegeben, und zwar Naphthalin-d8, Acenaphthen-d10, Phenanthren-d10, Chrysen-d12 und Perylen-d12.

Wegen des im Extrakt gelösten Wassers aus den Proben ist eine Konzentration der Schadstoffe im Lösungsmittel durch Verdampfen des Acetons (z.B. mit einem Rotationsverdampfer) problematisch. Daher wurde dem Extrakt 10 ml Cyclohexan und Millipore-Wasser im Verhältnis von 10:1 gegenüber dem Acetonextrakt (d.h. 2 l) zugegeben. Die Wasserzugabe führt einerseits zu einer Phasentrennung zwischen dem wassermischbaren Aceton und dem nicht mit Wasser mischbaren Cyclohexan. Andererseits erfolgt eine Verdrängung der PAK aus dem Aceton in das geringer polare Lösungsmittel, dem Cyclohexan (Ball et al., 1997). Denn bei einem Verteilungsgleichgewicht zwischen den beiden Phasen gilt nach Schwarzenbach (1993):

$$K_{cw} = \frac{C_c}{C_w} \quad (2.15)$$

wobei K_{cw} den Verteilungskoeffizienten, C_c die Konzentration im Cyclohexan und C_w die Konzentration im Wasser-Aceton-Gemisch bezeichnet. Mit

$$C_w = \frac{X_w}{V_w} \quad (2.16)$$

und

$$C_c = \frac{X_c}{V_c} \quad (2.17)$$

wobei $X_{c,w}$ die Schadstoffmasse im Cyclohexan bzw. Wasser-Aceton-Gemisch und $V_{c,w}$ die entsprechenden Volumina bezeichnet, folgt durch Einsetzen in Gleichung 2.15 bei einem angenommenen Verteilungskoeffizienten der PAK zwischen den beiden Phasen von $\log K_{cw} = 4$ und den oben angegebenen Lösungsmittel- bzw. Wasservolumina für die Verteilung der PAK:

$$\frac{X_c}{X_w} = \frac{10000 * 10 \left[\frac{\text{ml}}{\text{ml}} \right]}{2000} = 50 \quad (2.18)$$

also eine theoretisch um den Faktor 50 höhere Anreicherung der PAK im Cyclohexan gegenüber dem Wasser-Aceton-Gemisch.

Nach der Zugabe des Wassers wurden die Extrakte 48 Stunden für die Phasentrennung und die Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes in abgedunkeltem Zustand stehen gelassen und anschließend die Cyclohexanphase abgezogen.

2.3.5 Extraktion der Trichterreinigung

Wie oben erwähnt wurde für die Extraktion der Adsorberkartuschen i.d.R. das Aceton der Trichterreinigung verwendet. Zur Validierung des Probenahmesystems erfolgte jedoch auch eine separate Analytik der Trichterwäsche. Zu diesem Zweck wurden Soxhlet-Extraktionen der Glaswolle aus der Trichterreinigung mit dem Aceton der Trichterspülung durchgeführt. Die Extraktionsdauer betrug 24 Stunden. Je nach Witterung bei der Probenahme erfolgte die Konzentration der PAK durch Zugabe von Cyclohexan und Wasser (bei feuchtem Trichter,

siehe Kap. 2.3.4) oder durch Verdampfen des Aceton an einem Rotationsverdampfer (siehe Kap. 2.3.6).

2.3.6 Extraktion der Streu in den Bestandsmessstellen

Die von dem Sieb in den Bestandsmessstellen zurückgehaltenen groben Bestandteile (überwiegend Nadeln bzw. Blätter der umgebenden Bäume) wurden zunächst bei Raumtemperatur (ca. 20°C) in abgedunkeltem Zustand getrocknet. Vor der Extraktion wurden die Nadeln, Blätter und Äste mit einer Schere zerkleinert. Die Extraktion wurde mit einem beschleunigten Lösungsmittelextraktor ASE 300 (Accelerated Solvent Extractor) der Fa. Dionex durchgeführt. Mit diesem Extraktor können Feststoffproben in einer Extraktionszelle unter hohem Druck (100 bar Voreinstellung) und frei wählbaren Temperaturen extrahiert werden. Der Extrakt wird anschließend aus der Zelle direkt in eine Probenflasche geleitet. Für die Extraktionen der Streu in den Bestandsmessstellen wurden Extraktionszellen mit einem Volumen von 33 ml verwendet. Jede Probe wurde sequenziell mit Aceton und je 2-mal Toluol extrahiert. Die Extraktionsbedingungen sind in Tabelle 2-3 aufgelistet.

Die Extraktion mit der ASE kann in 5 Phasen gegliedert werden:

- Füllen der Extraktionszelle mit Lösungsmittel bis zum Erreichen des Solldrucks (100 bar).
- Aufheizen der Zelle bis zum Erreichen der Extraktionstemperatur.
- Statische Extraktionsphase bei konstanten Druck- und Temperaturverhältnissen.
- Spülen der Extraktionszelle mit Lösungsmittel.
- Spülung der Zelle mit Inertgas zum Überführen von Lösungsmittelresten in die Probenflasche.

In die Probenflasche wurde im Anschluss an die Extraktion interner Standard injiziert (bestehend aus den oben erwähnten deuterierten PAK). Anschließend wurden die Extrakte in einen Spitzkolben überführt und an einem Rotationsverdampfer (Firma Heidolph WB 2000 mit Vakuumregler VAC Senso der Firma Heidolph und Vakuumpumpe Laboport VAC-Control der Firma KNF) bei einer Temperatur von 40°C (Aceton) bzw. 65°C (Toluol) und einem Unterdruck von 556 mbar (Aceton) bzw. 150 mbar (Toluol) bis auf ca. 1 ml eingengt.

Tabelle 2-3 Geräteeinstellungen der ASE für die Lösungsmittelextraktionen.

Lösungsmittel	Aceton	Toluol
Temperatur [°C]	100	150
Druck [bar]	100	100
Aufheizzeit [min]	5	7
Statische Extraktionszeit [min]	10	10
Lösemittelspülung [%]	60	60
Spülgas	N ₂	N ₂
Gasspülzeit [s]	100	100

2.3.7 Extraktreinigung

Wegen der Coextraktion verschiedener organischer Komponenten bei der Lösungsmittelextraktion der Streu, aber auch der Adsorptionskartuschen (vor allem von den Bestandsmessstellen), wurde vor der Messung eine säulenchromatographische Trennung der Extrakte vorgenommen. Als stationäre Phase wird dabei häufig SiO₂ eingesetzt (Jang & Li, 2001). In der Spurenanalytik auf PAK hat sich bei Extrakten organischer Humusaufgaben mit entsprechend hohem Anteil an Störkomponenten ein gekoppeltes Adsorbierbett mit Al₂O₃ (zur Rückhaltung polarer Störkomponenten) und

SiO₂ (zur Rückhaltung unpolarer Störkomponenten) bewährt (Hartmann, 1996). Dieses wurde auch in den hier vorgestellten Untersuchungen eingesetzt.

Sowohl das Kieselgel (Fa. Merck, Korngröße 63 bis 200 µm) als auch das Aluminiumoxid (Fa. Baker, Korngröße 50 bis 200 µm) wurden bei 300°C aktiviert und anschließend mit 5 Gew.% Millipore-Wasser versetzt (5 % deaktiviert). Als Elutionsmittel wurden n-Hexan (Reinheit (GC) min. 98 %) und Dichlormethan (Reinheit (GC) min. 99,9 %) verwendet. Als Säulen wurden 20 ml-Glasspritzen mit Luer-Lock-Ansatz verwendet, die mit n-Hexan befüllt und mit acetongereinigter Glaswolle rieseldicht verschlossen wurden. Anschließend erfolgte die Packung der Säule mit je 2 g Kieselgel und Aluminiumoxid, die mit Glaswolle bedeckt wurden. Das n-Hexan wurde bis knapp über das Adsorbentbett abgelassen und der Extrakt auf die Säule gegeben. Die Elution erfolgte nacheinander mit

- 15 ml n-Hexan
- 5 ml Gemisch aus n-Hexan und Dichlormethan (Verhältnis 9:1)
- 20 ml Gemisch aus n-Hexan und Dichlormethan (Verhältnis 4:1)

Die Eluate wurden in einem Spitzkolben aufgefangen und am Rotationsverdampfer bei 35°C und 350 bis 280 mbar (stufenweise Erniedrigung) bis auf 1 ml eingengt.

In Vorversuchen wurde das Verfahren der Extraktreinigung mittels PAK-dotierter Proben getestet. Für die PAK (unter Ausschluss von Naphthalin) ergab sich dabei eine Wiederfindung von durchschnittlich 103 % bei einer mittleren Standardabweichung von 16 %. Für Naphthalin hingegen lag die Wiederfindung bei 397 %. Dies weist auf eine Hintergrundkontamination der Adsorbentien mit Naphthalin hin.

2.3.8 Analytik: Gaschromatographie mit massenselektiver Detektion (GC/MS)

Die Messung der PAK erfolgte an einem Gaschromatograph (GC) der Firma Hewlett-Packard, Modell GC 5890 Series II, der mit einem Massendetektor (MS, ebenfalls Hewlett-Packard, Modell 5972 A) gekoppelt wurde. Die Proben wurden mit einem Autosampler (Hewlett-Packard, Modell 7673) aufgegeben. Die Gerätekonfigurationen sind in Tabelle 2-4 zusammengefasst.

Tabelle 2-4 Geräteeinstellungen der gaschromatographischen Messung.

Autosampler	HP 7673
Spritzenvolumen [µl]	10
Injektionsvolumen [µl]	1
Modus	schnell
Gaschromatograph	HP GC 5890 Serie II
Injektortemperatur [°C]	250
Injektion	splitlos
Trägergas	Helium 5.0
Flussrate [ml min ⁻¹]	1,0
Temperaturprogramm	T ₀ = 65°C, isotherm 4 min, 10° min ⁻¹ bis 235°C, 4° min ⁻¹ bis 300°C, isotherm 4 min
Säule	Zebron phenomenex, Länge: 30 m, ø 0,25 mm, Filmdicke 0,25µm
Massendetektor	HP MS 5972 A
Temperatur Transferline [°C]	315
Tune-Standard	Perfluortributylamin
Tune-Massen	69, 219, 502

Die Quantifizierung erfolgte im SIM-Modus anhand des ersten internen Standards (5

deuterierte PAK). Die Target- und Qualifierionen der untersuchten PAK sind in Tabelle 2-5 verzeichnet.

Tabelle 2-5 Target- und Qualifierionen der untersuchten PAK (deuterierte interne Standards kursiv).

Substanz	Target	Qualifier
<i>Naphthalin-d8</i>	136	
Naphthalin	128	127 / 102
Acenaphthylen	152	151
<i>Acenaphthen-d10</i>	164	
Acenaphthen	153	154
Fluoren	166	165
<i>Phenanthren-d10</i>	188	
Phenanthren	178	176
Anthracen	178	152
<i>Fluoranthren-d10</i>	212	
Fluoranthren	202	200
Pyren	202	101
<i>Chrysen-d12</i>	240	
Benz(a)anthracen	228	114
Chrysen	228	226
Benzo(b+k)fluoranthren	252	253
Benzo(e)pyren	252	125
Benzo(a)pyren	252	250
<i>Perylen-d12</i>	264	
Perylen	252	253
Indeno(1,2,3-cd)pyren	276	138
Dibenz(a,h)anthracen	278	139
Benzo(ghi)perylene	276	138

Zur Qualitätssicherung wurde vor und nach jedem Analysenlauf eine Mehrfachinjektion eines externen Standards durchgeführt. Dies erlaubte einerseits die Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Messungen, andererseits wurden anhand dieser Standardmessungen die Responsefaktoren zur Berechnung der Zielsubstanzkonzentrationen in den Extrakten nach folgender Gleichung ermittelt:

$$R_f = \frac{a_{ziel} C_{is}}{a_{is} C_{ziel}} \quad (2.19)$$

wobei R_f den Responsefaktor [-], a_{ziel} und a_{is} die Peakflächen der Zielsubstanz bzw. des internen Standards [L^2] sowie C_{ziel} und C_{is} die Konzentration der Zielsubstanz bzw. des internen Standards [$M L^{-3}$] bezeichnet.

Anhand von Linearitätstests mit externen Standards wurde die Qualität der Analysen in regelmäßigen Abständen überprüft. Vor jedem Probenlauf wurde der Massendetektor mit einer Eichsubstanz überprüft und gegebenenfalls neu justiert.

Die Nachweisgrenze der Zielsubstanzen liegt per Definition bei einer dreifachen Peakhöhe über dem Grundrauschen. Peakflächen < 1000 Flächeneinheiten wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Damit ergab sich für die PAK eine Nachweisgrenze von 1-3 ng μl^{-1} injiziertem Extrakt, was bei den verwendeten Sammelzeiten von ca. 60 Tagen einer Depositionsrate von ca. 1 ng $m^{-2} d^{-1}$ entspricht.

2.3.9 Qualitätskontrolle

Ab Sommer 2001 wurde den Extrakten unmittelbar vor der gaschromatographischen Messung als zweiter interner Standard deuteriertes Fluoranthren (Fluoranthren d-10) zugegeben. Dies ermöglichte die Quantifizierung der Wiederfindung des ersten internen Standards und somit eine Kontrolle möglicher Verluste bei der Extraktbearbeitung. Die Wiederfindungen werden in Tabelle 2-6 zusammengefasst. Durch dieses Verfahren konnten alle Proben unabhängig voneinander überprüft und mögliche Ausreißer isoliert werden.

Sehr gute Wiederfindungen werden für die Streuextrakte erzielt, für die Kartuschenextrakte sind die Ergebnisse allenfalls befriedigend. Da für die Kartuschenextrakte die Wiederfindung mit dem Molekulargewicht der deuterierten PAK ansteigt ist der PAK-Transfer aus dem Wasser-Aceton-Gemisch in die Cyclohexanphase kritisch zu beurteilen. Denn einerseits

liegt in diesem Verfahren der entscheidende Unterschied zu der Bearbeitung der Streuextrakte, andererseits ist der Einfluss der Löslichkeit auf diesen Massentransfer evident, insbesondere unter Berücksichtigung des Cosolventeneffektes durch das Aceton in der wässrigen Phase. Durch die Quantifizierung der PAK-Massen mit internem Standard ist jedoch davon auszugehen, dass die Analyten in gleichem Ausmaß wie der Standard diskriminiert werden und somit der Befund für die erzielten Ergebnisse von geringer Konsequenz ist. Unter dem Aspekt der Absenkung der Nachweisgrenze z.B. um eine höhere zeitliche Auflösung im Depositionsmonitoring zu erzielen (kürzere Probenahmeintervalle), ist der Befund jedoch bedeutsam.

Tabelle 2-6 Prozentuale Wiederfindung des ersten internen Standards (5 deuterierte PAK) in den Extrakten des Depositionsmonitorings.

Substanz	Arith. Mittelwert ± 1 Standardabweichung
Kartuschenextraktionen (n = 133)	
Naphthalin-d8	35 ± 11
Acenaphthen-d10	47 ± 12
Phenanthren-d10	51 ± 13
Chrysen-d12	54 ± 13
Perylen-d12	66 ± 19
Streuextraktionen (n= 68)	
Naphthalin-d8	89 ± 14
Acenaphthen-d10	73 ± 9
Phenanthren-d10	81 ± 15
Chrysen-d12	82 ± 14
Perylen-d12	106 ± 23

Zur Identifizierung möglicher Querkontaminationen während der Lösungsmittel-extraktionen und Extraktbearbeitung wurden Blank-Kartuschen in gleicher Art und Weise wie die Proben behandelt. Die an diesen Blanks gemessenen Werte werden (als „virtuelle“ Depositionsraten (Flächenbezug) zum besseren Vergleich mit den Geländeproben) in Tabelle 2-7 angegeben.

Aus der Kontrolle mit den Blank-Kartuschen ist ersichtlich, dass vor allem die für Naphthalin erzielten Ergebnisse kritisch zu beurteilen sind. Der Grund dafür ist in der Naphthalin-Aufnahme aus der Labor- bzw. der städtischen Luft während der Extraktbearbeitung zu sehen. Gleiches gilt für Phenanthren, das aber deutlich höhere Werte in den Geländeproben aufweist (i.d.R. > Faktor 5, siehe Tabellen A-1 bis A-8 im Anhang).

Tabelle 2-7 An Blank-Kartuschen ermittelte PAK-Hintergrunddepositionsraten in $\text{ng m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ($n = 33$).

Substanz	Arith. Mittelwert ± 1 Standardabweichung
Naphthalin	79 ± 96
Acenaphthylen	3 ± 6
Acenaphthen	5 ± 6
Fluoren	4 ± 5
Phenanthren	20 ± 18
Anthracen	1 ± 2
Fluoranthren	8 ± 10
Pyren	5 ± 7
Benz(a)anthracen	2 ± 4
Chrysen	3 ± 5
Benzo(b+k)fluoranthren	6 ± 10
Benzo(e)pyren	1 ± 2
Benzo(a)pyren	1 ± 3
Perylen	n.d.
Indeno(1,2,3-cd)pyren	n.d.
Dibenz(a,h)anthracen	n.d.
Benzo(ghi)perylene	n.d.

2.3.10 Bestimmung der kohligen Partikel

Die Untersuchung der atmosphärischen Partikel und ihre Zuordnung in die verschiedenen Faziesgruppen erfolgte im Kohlepetrographi-

schen Labor des Instituts für Geowissenschaften der Universität Tübingen unter Leitung von Dr. B. Ligouis. Die Partikel wurden durch Filtration des Niederschlagswassers gewonnen. Zu diesem Zweck wurde das Niederschlagswasser zunächst mit einem Membranfilter aus Zellulosenitrat der Firma Schleicher & Schuell (NC 05) gefiltert. Die Porengröße der Filter betrug $0,5 \mu\text{m}$. Zur Beschleunigung des Filtrationsvorganges wurde ein Unterdruck von ca. 300 mbar angelegt. Anschließend wurden die Filter mit Ethylacetat direkt über festem Acrylharz aufgelöst und der Rückstand in Acrylharz eingebettet. Durch dieses Verfahren kamen die Partikel in einer sehr dünnen Ebene zu liegen, die durch einen An-schliff freigelegt wurde. Verluste von Proben-material während des Schleifvorganges sind un-vermeidlich, wurden aber so weit wie möglich minimiert.

Die Bestimmung der Partikel erfolgte an einem Leica DMRX Photometer Mikroskop, welches die Betrachtung im Durch- und Auflicht bei unterschiedlichen Wellenlängen ermöglicht. Das Gerät ist mit einer Hochdruck-Quecksilberlampe ausgestattet. Die Charakterisierung der opaken Partikel, die im atmosphärischen Aerosol die Verbrennungsrückstände kennzeichnen, erfolgte unter Weißlicht-Auflicht-Bedingungen. Unter gleichen Bedingungen wurde die Gruppe der Metalle charakterisiert, die durch eine sehr starke Reflexion gekennzeichnet ist. Die Charakterisierung des rezenten organischen Materiales erfolgte mit Verwendung eines UV-Blaulicht-Anregungsfilters durch die Bestimmung der Fluoreszenzfarbe. Unter diesen Bedingungen wurde auch die Rußfraktion weitergehend untersucht.

Die Partikel wurden nach ihrer Herkunft klassifiziert. Für jede Klasse wurden besonders gut sichtbare Vertreter fotografisch dokumentiert. Durch Auszählung und Zuordnung der Partikel zu den jeweiligen Klassen erfolgte eine semiquantitative Auswertung.

2.4 Ergebnisse und Diskussion

2.4.1 Jahrgänge der atmosphärischen PAK-Deposition

Die Messperiode für die atmosphärische PAK-Deposition umfasst einen Zeitraum von etwa 2 Jahren von Herbst 2000 bis Herbst 2002. Der Jahrgang der atmosphärischen Freiland-Deposition von PAK wird in Abbildung 2-6 wiedergegeben. In dieser Darstellung werden nur die EPA-PAK von Benz(a)anthracen bis Benzo(ghi)perylen erfasst (ΣPAK_8), da für die PAK mit niedrigerem Molekulargewicht eine Revolatisierung bereits eingetragener PAK während der Sommermonate nicht ausgeschlossen werden kann (Cousins & Jones, 1998; Nelson et al., 1998; Bamford et al., 1999b; Hawthorne & Grabanski, 2000). Dies könnte zu einer zusätzlichen Anreicherung auf der Kartusche und damit zu einer Überbewertung der atmosphärischen Deposition für diese PAK führen. Für die PAK ab Benz(a)anthracen hingegen kann die Revolatisierung unter mitteleuropäischen Freilandbedingungen ausgeschlossen werden (Hawthorne & Grabanski, 2000). Die Ergebnisse für alle PAK sind in den Tabellen A-1 bis A-8 im Anhang dokumentiert.

Die PAK-Deposition folgt einem ausgeprägten Jahrgang mit höheren Depositionsraten im Winter als im Sommer. Während im Fichtelgebirge (Waldstein) und Nordschwarzwald (Seebach) ähnliche Depositionsraten zwischen ca. $200 \text{ ng m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ während der Sommermonate und bis zu $800 \text{ ng m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ im Winter auftreten, liegen die Werte im Schönbuch mit ca. $100 \text{ ng m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ während der Sommermonate und bis zu $400 \text{ ng m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ während der Wintermonate deutlich niedriger.

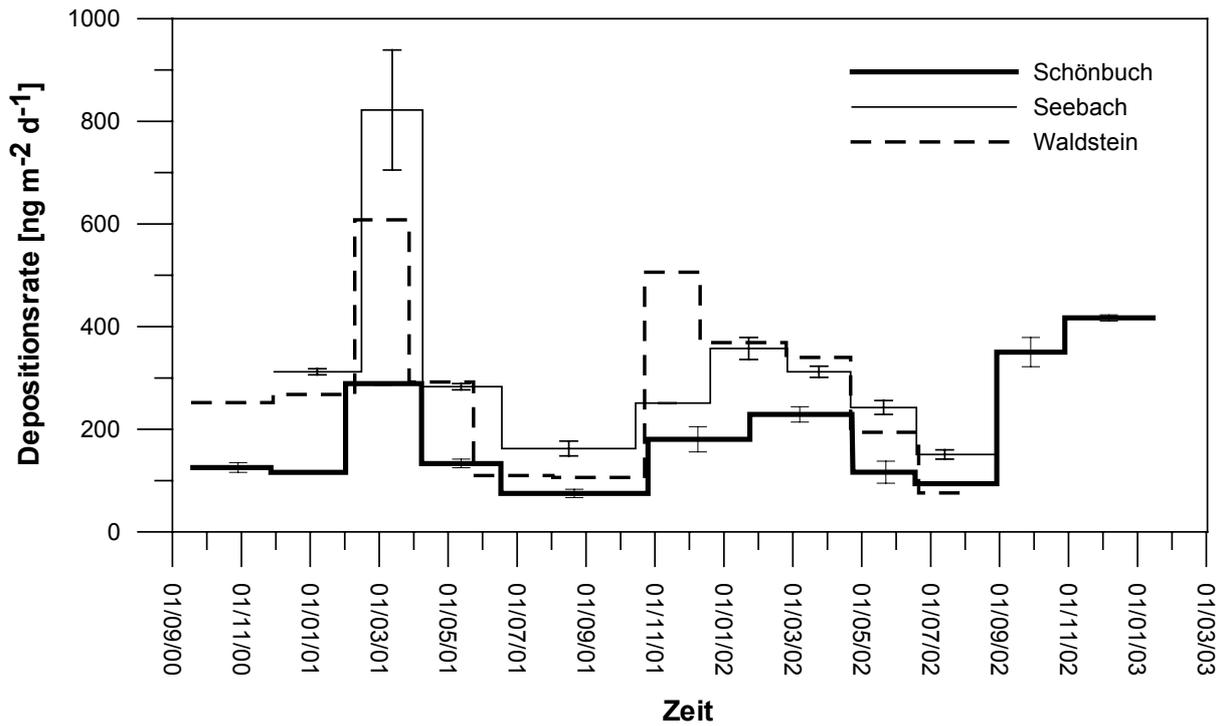


Abbildung 2-6 Jahresgang der atmosphärischen Freiland-Deposition von PAK (Summe von Benz(a)anthracen, Chrysen, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(a)pyren, Indeno(1,2,3-cd)pyren, Dibenz(a,h)anthracen und Benzo(g,h,i)perylen) in den drei Untersuchungsgebieten. Die Fehlerbalken entsprechen der Variationsbreite (Waldstein ohne Fehlerbalken, da nur eine Freiland-Depositionsmessstelle).

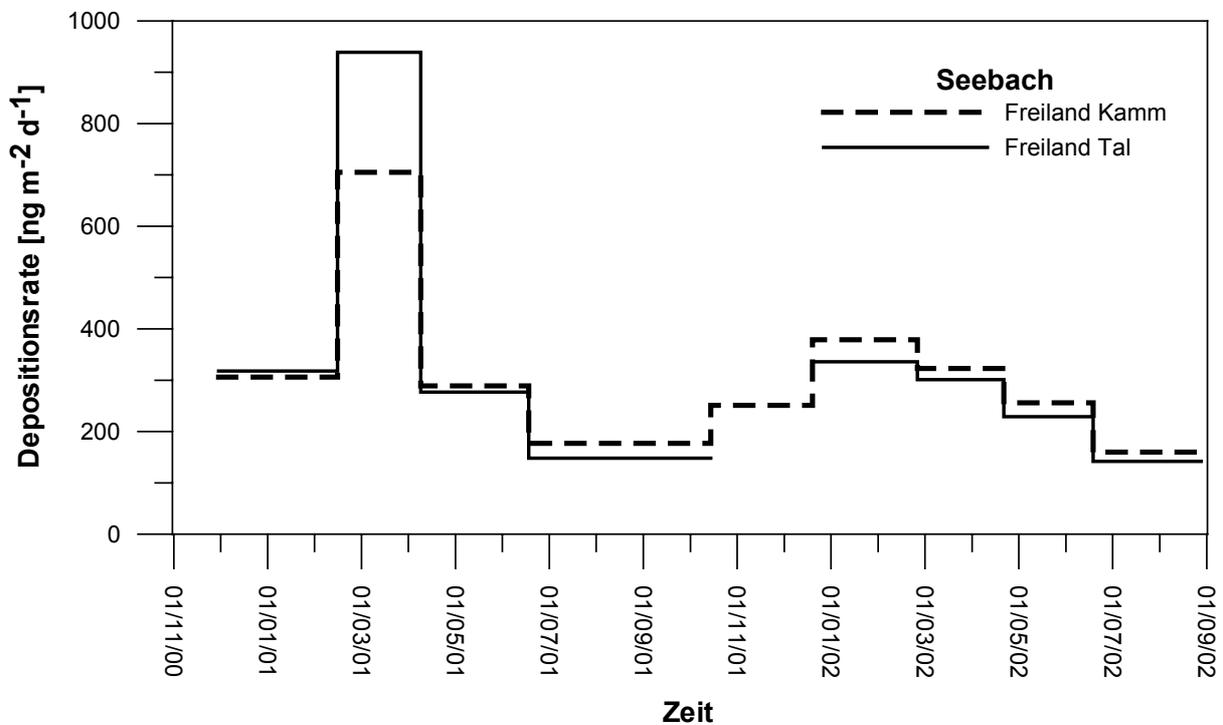


Abbildung 2-7 Jahresgang der atmosphärischen Freiland-Deposition von PAK (Summe von Benz(a)anthracen, Chrysen, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(a)pyren, Indeno(1,2,3-cd)pyren, Dibenz(a,h)anthracen und Benzo(g,h,i)perylen) in Kammlage im Vergleich zu Tallage im Untersuchungsgebiet Seebach. Wegen Glasbruch der Adsorberkartusche keine Daten für Tallage in der Messperiode November 2001 bis Januar 2002.

Im Untersuchungsgebiet „Seebach“ im Nordschwarzwald wurden zur Untersuchung des Reliefeinflusses auf die atmosphärische Deposition von PAK Depositionsmessstellen in Kamm- und in Tallage eingerichtet. Dieses Untersuchungsgebiet zeichnet sich durch eine hohe Reliefenergie aus. Der Jahresgang der atmosphärischen Freilanddeposition in diesen unterschiedlichen Expositionssituationen wird in Abbildung 2-7 wiedergegeben. Die Depositionsraten liegen jeweils auf einem sehr ähnlichen Niveau. Die größte Abweichung tritt in der Messperiode von Februar bis April 2001 auf, in welcher die Depositionsrate in Tallage um 25 % über der in Kammlage liegt. Für die anderen Messperioden liegt die Depositionsrate in Kammlage jeweils über der Tallage bei einer durchschnittlichen Abweichung von 9,2 % zwischen den beiden Reliefsituationen.

Der Jahresgang der atmosphärischen Deposition unter Wald im Vergleich zur Freilanddeposition wird für die drei Untersuchungsgebiete in Abbildung 2-8 zusammengefasst. Die Deposition in den Beständen wird für den durchtropfenden Anteil und die Gesamtdosition (Durchtropfen + Streudeposition) getrennt dargestellt. Der mögliche zusätzliche Eintrag in den Beständen über Stammabfluss wurde nicht erfasst. Für das Untersuchungsgebiet „Schönbuch“ wird zusätzlich zwischen der Deposition unter Laub- und Nadelwald unterschieden. Generell liegen die Depositionsraten im Freiland in allen Untersuchungsgebieten über denen des durchtropfenden Anteiles, wobei ein ähnlicher Jahresgang des durchtropfenden Anteiles mit höheren Depositionsraten im Winter als im Sommer festzustellen ist. Im Untersuchungsgebiet „Seebach“ liegen die Depositionsraten im Freiland auch durchgängig über der Gesamtdosition im Bestand. Im Untersuchungsgebiet „Schönbuch“ hingegen liegt die Gesamtdosition im Bestand teilweise deutlich über der Freilanddeposition. Dabei wird im Bestand unter Fichte der charakteristische Jahresgang der Deposition teilweise aufgelöst (für das Jahr 2002), während er unter Laub sehr ausgeprägt

ist. Für das Untersuchungsgebiet „Waldstein“ im Fichtelgebirge ist unter Nadelwald ebenfalls ein deutlich ausgeprägter Jahresgang für die Gesamtdosition zu verzeichnen.

Bei der Betrachtung der Jahresfrachten von PAK aus atmosphärischer Deposition zeichnen sich wiederum die Untersuchungsgebiete „Seebach“ und „Waldstein“ mit ca. $100 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ gegenüber ca. $60,0 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ im Untersuchungsgebiet „Schönbuch“ für die PAK-Summe durch höhere Werte aus (Tabelle 2-8). Dabei werden für die beiden Vergleichsjahre 2001 und 2002 jeweils sehr gute Übereinstimmungen erzielt. In den Fichtenbeständen liegen die Jahresfrachten am „Waldstein“ und im „Schönbuch“ auf einem ähnlichen Niveau wie im Freiland, im „Seebach“ deutlich darunter. Die Jahresfrachten für die Messstelle im Eichen-Buchenbestand (nicht in Tabelle 2-8 enthalten) im Schönbuch für das Jahr 2002 betragen $54,1 \mu\text{g m}^{-2}$ für die PAK-Summe und $4,1 \mu\text{g m}^{-2}$ für Benzo(a)pyren und stimmen somit ebenfalls sehr gut mit den Jahresfrachten im Freiland und im Fichtenbestand überein.

Tabelle 2-8 Jahresfrachten der atmosphärischen PAK-Deposition in den drei Untersuchungsgebieten in $\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$.

	Freiland		Fichtenbestand	
	Σ PAK ₈	BaP	Σ PAK ₈	BaP
Seebach				
2001	118,2	10,5	58,4	5,1
2002 ^{a)}	90,6	8,5	68,7	7,0
Schönbuch				
2001	51,0	5,2	59,8	5,0
2002 ^{b)}	67,1	7,0	41,7	4,3
Waldstein				
2001	104,9	10,2	112,2	11,1
2002 ^{c)}	95,5	9,6	118,7	11,5

^{a)} Untersuchungszeitraum 29.08.2001 – 28.08.2002

^{b)} Untersuchungszeitraum 30.10.2001 – 29.10.2002

^{c)} Untersuchungszeitraum 03.08.2001 – 02.08.2002

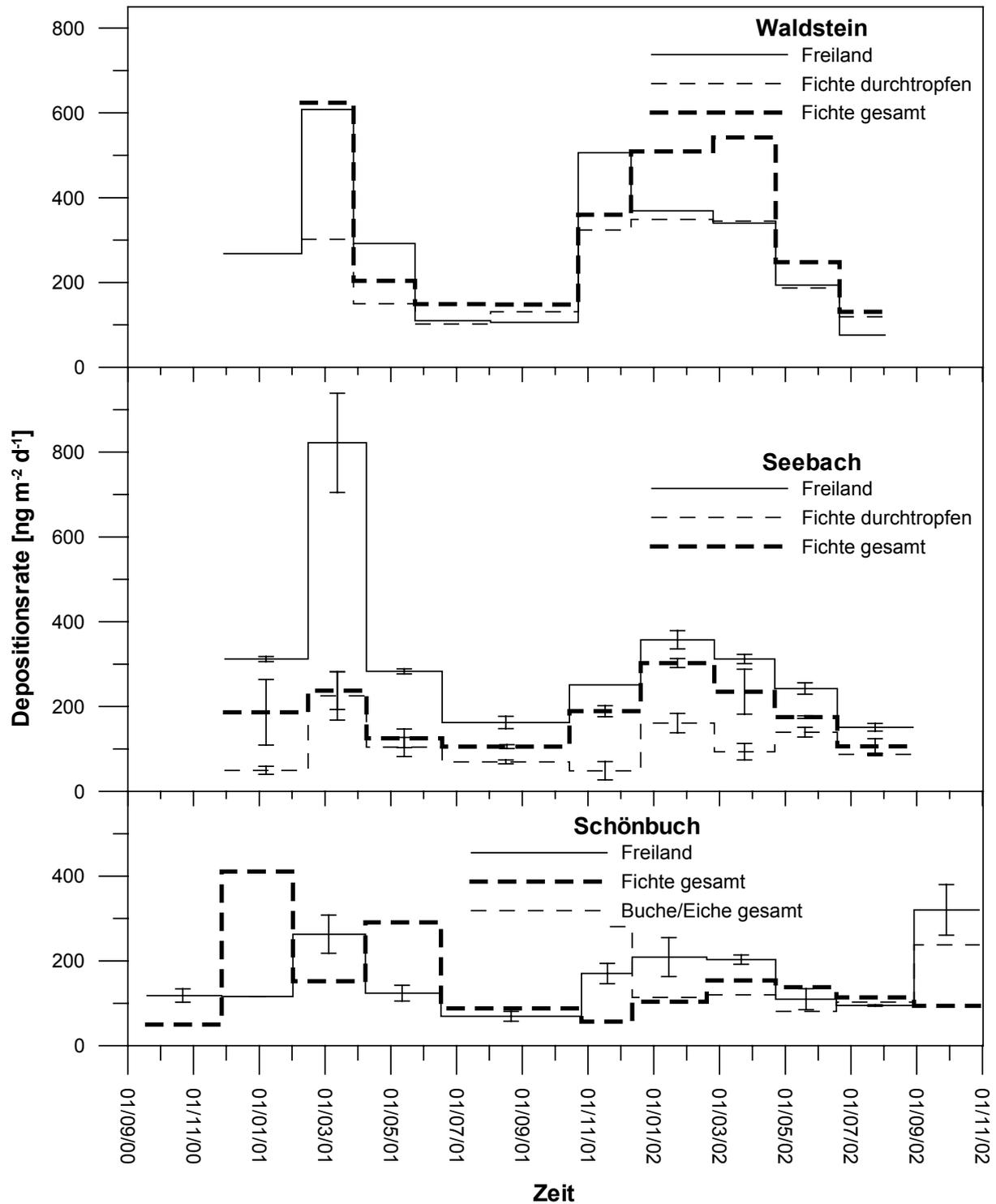


Abbildung 2-8 Jahresgang der atmosphärischen Deposition von PAK (Summe von Benz(a)anthracen, Chrysen, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(a)pyren, Indeno(1,2,3-cd)pyren, Dibenz(a,h)anthracen und Benzo(g,h,i)perylen) im Freiland im Vergleich zur Deposition unter Wald in den drei Untersuchungsgebieten. Die Bestandsdeposition wird differenziert in den durchtropfenden Anteil und die Gesamtdosition dargestellt (Durchtropfen + Streu; für den Schönbuch aus Gründen der Übersichtlichkeit nur Freiland- und Gesamtdosition im Bestand). Die Fehlerbalken entsprechen der Variationsbreite (am Waldstein und in den Schönbuch-Beständen jeweils nur 1 Messstelle, daher ohne Fehlerbalken).

Ursächlich für die großräumigen Differenzen der atmosphärischen PAK-Deposition ist die Nähe zu regionalen Emissionsräumen. Für den Bereich des Nordschwarzwaldes ist dies das dicht industrialisierte Oberrheintal, dessen Emissionen während der vorherrschenden Westwetterlagen im Zusammenhang mit Steigungsniederschlägen am Schwarzwaldkamm eine vergleichsweise hohe Jahresfracht bedingen (Schiedek & Hinderer, 2001). Die Liefergebiete für atmosphärische Spurenstoffe am Waldstein im Fichtelgebirge hingegen sind im östlich gelegenen Tschechien lokalisiert (Klemm & Lange, 1999). Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese Liefergebiete nicht verifiziert. Hierzu wäre eine witterungsabhängige zeitliche Auflösung der Probenahme nötig gewesen (Lee & Jones, 1999b).

In früheren Untersuchungen konnte der Jahresgang der atmosphärischen PAK-Deposition mit höheren Winter- und niedrigeren Sommerwerten ebenfalls ermittelt werden (Halsall et al., 1997; Brorström-Lunden & Löfgren, 1998; Golomb et al., 2001; Garban et al., 2002; Martin et al., 2002; Motelay-Massei et al., 2003) und auch quantitativ stimmen die Depositionsraten gut mit in der Literatur beschriebenen Daten für den ländlichen Raum in Mitteleuropa überein (siehe Tabelle 2-1). Der Jahresgang reflektiert einerseits die höhere Emission während der Wintermonate aus diffusen Quellen wie z.B. Hausfeuerungsanlagen (Guidotti et al., 2000; Golomb et al., 2001; Motelay-Massei et al., 2003). Andererseits wirkt Schnee als ein sehr effizienter atmosphärischer Scavenger und die niedrigeren Temperaturen während der Wintermonate begünstigen aufgrund der Kondensation von atmosphärischen Spurenstoffen („ausfrieren“) generell höhere Depositionsraten (Franz & Eisenreich, 1998; Wania et al., 1998b; Carrera et al., 2001).

Die systematisch niedrigere Depositionsrate des durchtropfenden Anteiles im Bestand gegenüber der Freilanddeposition steht in Übereinstimmung mit systematisch niedrigeren Schadstoffkonzentrationen in der Luft in Waldbeständen

(sowohl gasförmig als auch partikelgebunden) gegenüber dem Freiland (Hornbuckle & Eisenreich, 1996). Auch die berechneten Jahresfrachten sind sehr gut vergleichbar mit solchen, die im Rahmen eines Langzeitmonitorings nach dem Bergerhoff-Verfahren ermittelt worden sind (für Benzo(a)pyren $7,5 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ im Freiland, $15,2 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ unter Fichte und $20,6 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ in einem Buchen-Eichen-Bestand (Horstmann & McLachlan, 1998)). Im Gegensatz dazu wurde jedoch im Bestand eine geringere Jahresdeposition als im Freiland ermittelt (siehe Tabelle 2-8). Dies steht im Widerspruch zu vergleichbaren Untersuchungen, in denen unter Wald generell höhere Depositionsraten als im Freiland erzielt wurden (Horstmann & McLachlan, 1996). Auch der Umstand, dass C_{org} -normierte Bodenkonzentrationen von POP an Waldstandorten um ca. Faktor 2 über solchen an Freilandstandorten liegen (Meijer et al., 2003b) spricht für generell höhere Depositionsraten unter Wald als unter Freilandbedingungen. Allerdings ist die Probenahme des Streueintrages im Bestand in der vorliegenden Untersuchung aufgrund der geringen Anzahl von Messstellen als nicht repräsentativ anzusehen, sodass hier der tatsächliche Eintrag über die Streu vermutlich unterbewertet worden ist.

Der stark ausgeprägte Jahresgang im Buchenbestand ist auf den Blattabwurf zurückzuführen. Unter Laubwald entfallen ca. 90 % der jährlichen atmosphärischen Deposition durch den Blattabwurf auf die Zeit zwischen Oktober und Dezember (Horstmann & McLachlan, 1998).

Die ähnlichen Jahresfrachten in den beiden Vergleichsjahren deuten auf einen langfristig stabilen Eintrag in die Untersuchungsgebiete hin (zeitliche Kontinuität). Auch im Gebietsvergleich ist die Heterogenität der atmosphärischen Deposition mit Schwankungen um den Faktor 2 ebenso wie die gebietsinterne Heterogenität durch Expositionsunterschiede (Relief) als gering einzustufen (räumliche Homogenität). Somit ist die atmosphärische PAK-Deposition im ländlichen Raum bei Abwesenheit lokaler Quellen durch sehr stabile Verhältnisse gekenn-

zeichnet, die durch eine vergleichsweise geringe Anzahl von Messeinrichtungen erfasst werden kann. In einer europäischen Vergleichsstudie bezüglich atmosphärischer PAK-Konzentrationen wurden für das Untersuchungsgebiet „Waldstein“ Werte vergleichbar mit küstennahen Reinluftgebieten ermittelt (Jaward et al., 2003), sodass hier (wie aufgrund ähnlicher Depositionsraten auch für die beiden anderen Untersuchungsgebiete) unter dem Gesichtspunkt des PAK-Eintrages von „best-case“-Bedingungen gesprochen werden kann.

Zur Identifizierung der Quellen der PAK-Belastung in den drei Untersuchungsgebieten wurden die Verhältnisse ausgewählter PAK zueinander über den gesamten Untersuchungszeitraum gebildet (Tabelle 2-9). Die Ergebnisse für alle Untersuchungsgebiete sind sehr gut miteinander vergleichbar. Im Vergleich zu Literaturangaben von Messungen nahe an PAK-Quellen (siehe Tabelle 2-2A) können für Emissionen aus Kohlekraftwerken und Stahlindustrie die größten Übereinstimmungen erzielt

werden. Demgegenüber kann aus dem Vergleich mit Literaturangaben unter Berücksichtigung von Abbauraten während des atmosphärischen Transportes (Tabelle 2-2B) der Verkehr als Hauptquelle identifiziert werden. Dies steht im Widerspruch zu den Berechnungen von Emissionsinventaren, die Hausfeuerungsanlagen als quantitativ bedeutsamste diffuse Quelle identifizieren (Wild & Jones, 1995; Detzel et al., 1998).

Insgesamt liefern die Zuordnungen der PAK-Quotienten keine stringente Quellenselektion, da für keine Quelle die gesamte Komposition der PAK-Quotienten aus den Jahresfrachten ermittelt werden konnte. Vielmehr liefern die Vergleiche ein Mischsignal für die PAK-Deposition im ländlichen Raum aus den verschiedenen Quellen. Großräumig angelegte Vergleichsstudien im internationalen Maßstab vermögen mit dem Instrument der Quellenzuordnung mit PAK-Quotienten hingegen durchaus erfolgreich Beziehungen zwischen Emittenten und Rezeptoren herzustellen (Hwang et al., 2003).

Tabelle 2-9 Verhältnisse von PAK-Einzelsubstanzen zur Quellenidentifizierung der PAK-Deposition in den drei Untersuchungsgebieten (A: Vergleichswerte zu Tabelle 2-2A; B: Vergleichswerte zu Tabelle 2-2B).

A	BghiP/	Chr/	BaA/	BghiP/	Pyr/	Phe/	B	Indeno/	BaA/	BbF/	BaP/
	Indeno	BeP	BaP	BeP	BeP	BeP		BghiP	Chr	BkF	BeP
Seebach											
2001	0,7	1,3	0,8	1,1	1,6	2,0	1,4	0,5	1,9 ¹	0,8	
2002	0,8	1,7	0,8	1,2	2,2	3,1	1,2	0,5	1,9 ¹	1,0	
Schönb.											
2001	0,9	1,3	0,9	1,2	1,9	3,2	1,1	0,5	1,9 ¹	0,7	
2002	0,7	1,6	1,0	1,2	2,4	3,8	1,4	0,6	1,9 ¹	1,0	
Waldst.											
2001	0,7	1,5	1,0	1,1	2,1	3,1	1,4	0,5	1,9 ¹	0,8	
2002	0,8	1,8	0,9	1,2	2,5	3,7	1,3	0,5	1,9 ¹	1,0	
Quelle *	a	b/c	a/b	c/d	d	c/d	e/c	b	b	b/c	

a = Holzverbrennung

b = Verkehr

c = Stahlindustrie

d = Kohlekraftwerke

e = Kohle/Koksverbrennung (Hausfeuerungsanlagen)

* Zuordnung durch Vergleich mit Tab. 2-2

2.4.2 Depositionsformen und Zusammenhang zwischen PAK-Deposition und Luftkonzentrationen

Aus dem Vergleich zwischen der atmosphärischen Deposition im Freiland und unter Wald lassen sich Rückschlüsse auf die Depositionsformen ziehen. Zum Zweck eines qualitativen Vergleiches zwischen Freiland- und Bestandsdeposition wurden die Verteilungsmuster gebildet, wobei unter Wald zwischen Laub- und Nadelwald differenziert wurde und jeweils die Gesamtdeposition als Berechnungsgrundlage verwendet wurde (Abbildung 2-9). Insgesamt ist unter Wald eine systematisch höhere Anreicherung der PAK mit höherer Volatilität (bis Pyren) festzustellen, wobei dieser Trend am stärksten unter Laubwald ausgeprägt ist (Abbildung 2-10).

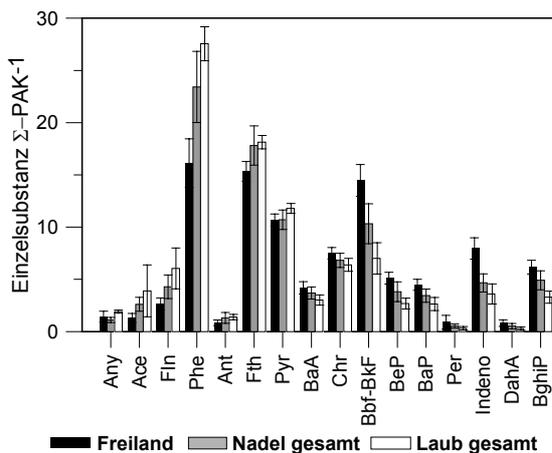


Abbildung 2-9 Prozentuales Verteilungsmuster der atmosphärischen Deposition unter Freilandbedingungen ($n = 54$) und unter Wald (differenziert in Laub- ($n = 6$) und Nadelwald ($n = 34$)). Grundlage für die Werte der Bestandsdepositionen ist jeweils die Gesamtdeposition. Die Fehlerbalken entsprechen einer Standardabweichung.

Ähnliche Beobachtungen konnten in Untersuchungen zur atmosphärischen Deposition in Fichtenbeständen gemacht werden (Brorström-Lunden & Löfgren, 1998; Hwang et al., 2003) und auch in Moosen konnte sowohl in städtischen Proben als auch im ländlichen Raum eine verstärkte Anreicherung der PAK mit

niedrigem Molekulargewicht festgestellt werden (Gerdol et al., 2002; Orlinski, 2002).

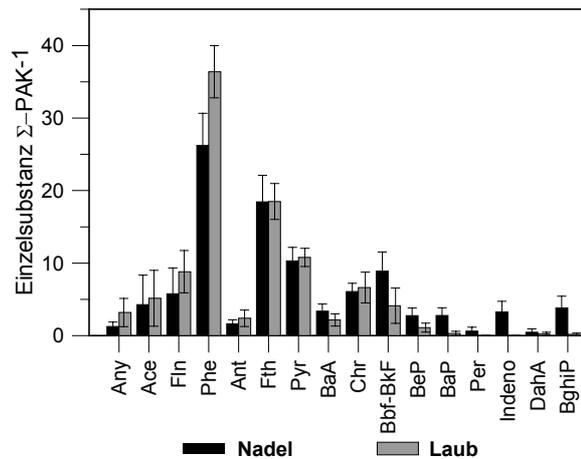


Abbildung 2-10 Prozentuale Verteilungsmuster der PAK-Konzentrationen in Laub- ($n = 4$) und Nadelblättern ($n = 30$). Die Fehlerbalken entsprechen einer Standardabweichung.

Unterschiede zwischen Freiland- und Bestandsdeposition sind auf entsprechende Differenzen in der trockenen Deposition zurückzuführen (Horstmann & McLachlan, 1998). Aus Untersuchungen der atmosphärischen Deposition von PAK im Vergleich zu Luftkonzentrationen (gasförmig und partikelgebunden) berechneten Horstmann & McLachlan (1998) mittlere jährliche Depositionsgeschwindigkeiten (Tabelle 2-10). Dabei wurde für die PAK ab Benzo(e)pyren davon ausgegangen, dass die Deposition nur partikelgebunden erfolgt. Für die diffusive gasförmige Deposition wurden steigende Depositionsgeschwindigkeiten mit sinkender Volatilität der PAK ermittelt. Daher werden für die semivolatilen, in der Gasphase transportierten PAK Gleichgewichtsbedingungen für die Aufnahme auf den Blattoberflächen angenommen (Horstmann & McLachlan, 1998). Auch Brorström-Lunden & Löfgren (1998) konnten keinen PAK-Konzentrationsanstieg in Fichtennadeln mit zunehmendem Alter beobachten. Da dieser Effekt nicht nur für die mehrjährigen Koniferenblätter, sondern auch für die einjährigen Laubblätter auftritt, ist die kinetisch limitierte Aufnahme auf den Pflanzenoberflächen auf einige Monate der Wachstumsphase begrenzt. Anschließend ist von Gleichgewichtsbedingungen auszugehen. Auch

an Untersuchungen von landwirtschaftlichen Nutzpflanzen konnte für Phenanthren festgestellt werden, dass bereits nach einer Wachstumsphase von 15 Wochen Gleichgewichtsbedingungen zwischen Pflanze und Atmosphäre herrschten, während die PAK ab Chrysen ausschließlich über Partikel aufgenommen wurden (Böhme et al., 1999; McLachlan, 1999).

Der Vergleich der Verteilungsmuster zwischen Laub- und Nadelblättern zeigt, dass die Impaktion partikelgetragener PAK erst bei langer Exposition relevant ist. Während sie auf den Nadeln durchaus, wenn auch in geringen Anteilen vorkommen, fehlen sie auf den einjährigen Laubblättern fast vollständig (Abbildung 2-10).

Ursächlich hierfür kann aber auch die Erosion der kutikulären Wachse sein (Howsam et al., 2000). Dieser Anteil müsste dann auf der Adsorbierkartusche aufgefangen werden. Tatsächlich weist ein Vergleich der Verteilungsmuster zwischen Freiland und durchtropfendem Anteil im Laubbestand (nicht grafisch dargestellt) keine nennenswerten Unterschiede auf.

Mit Hilfe der Depositionsgeschwindigkeiten wurden unter Berücksichtigung der Gleichungen 2.1, 2.2, 2.3 und 2.4 (siehe Kap. 2.1) aus der Interzeptionsdeposition die jahresgemittelten Luftkonzentrationen für die beiden Vergleichsjahre 2001 und 2002 berechnet (Tabelle 2-10).

Tabelle 2-10 Aus der Interzeptionsdeposition in Fichtenbeständen berechnete Luftkonzentrationen (Jahresmittel) für PAK. Daten zu v_d und $\log K_{PA}$ aus Horstmann & McLachlan, 1998, Daten zu $\log K_{OA}$ aus ¹⁾ Harner & Bidleman, 1998 und ²⁾ Böhme et al., 1999.

Substanz	Phen	Fth	Pyr	Chr	BeP	BaP	Indeno	BghiP
v_d [cm s ⁻¹]	0,035 ^{a)}	0,15 ^{a)}	0,16 ^{a)}	0,25 ^{a)}	0,051 ^{b)}	0,061 ^{b)}	0,038 ^{b)}	0,047 ^{b)}
$\log K_{PA}$	7,38	7,95	7,98					
$\log K_{OA}$ [25°C]	7,57 ¹⁾	8,80 ¹⁾	8,88 ¹⁾	10,63 ²⁾	13,70 ²⁾	13,90 ²⁾	14,10 ²⁾	14,50 ²⁾
Waldstein 2001								
D_I [µg m ⁻² a ⁻¹]	46	38	13	4	0	1	-1	0
C_G [ng m ⁻³]	4,17	0,81	0,26	0,04	0	0,07		0
$C_{G, eq}$ [ng m ⁻³]	2,45	0,54	0,17					
2002								
D_I [µg m ⁻² a ⁻¹]	65	47	20	7	2	2	2	3
C_G [ng m ⁻³]	5,87	0,99	0,39	0,09	0,11	0,10	0,20	0,20
$C_{G, eq}$ [ng m ⁻³]	2,28	0,44	0,17					
Schönbuch 2001								
D_I [µg m ⁻² a ⁻¹]	37	18	6	2	4	0	-1	-1
C_G [ng m ⁻³]	3,32	0,38	0,12	0,03	0,23	0		
$C_{G, eq}$ [ng m ⁻³]	0,95	0,13	0,04					
2002								
D_I [µg m ⁻² a ⁻¹]	14	-1	0	-2	-4	-4	-8	-4
C_G [ng m ⁻³]	1,31							
$C_{G, eq}$ [ng m ⁻³]	0,56							

^{a)} Depositionsgeschwindigkeit aus der Gasphase

^{b)} partikelgebundene Depositionsgeschwindigkeit

Die Berechnung für Phenanthren, Fluoranthren und Pyren erfolgte bei den Berechnungen in Tabelle 2-10 auch für die Gleichgewichtsannahme. Die für die Berechnung der Volumendichte benötigte gefallene Blattmasse betrug für das Jahr 2001 $0,282 \text{ kg m}^{-2}$ am Waldstein bzw. $0,578 \text{ kg m}^{-2}$ im Schönbuch sowie für das Jahr 2002 $0,426 \text{ kg m}^{-2}$ am Waldstein und $0,389 \text{ kg m}^{-2}$ im Schönbuch. Da die Interzeptionsdeposition für das Untersuchungsgebiet „Seebach“ für beide Vergleichsjahre jeweils negativ ist konnten für dieses Gebiet keine sinnvollen Berechnungen durchgeführt werden. Gleiches gilt für das Jahr 2002 im Untersuchungsgebiet „Schönbuch“ (mit Ausnahme von Phenanthren).

Aus den berechneten Interzeptionsdepositionen ist ersichtlich, dass sich der Filtereffekt der Waldvegetation in erster Linie auf die semivolatilen PAK bis Pyren bezieht. Dies stimmt sehr gut mit theoretischen Erwägungen zum Filtereffekt der Waldvegetation von McLachlan & Horstmann (1998) überein, denen zufolge sich die Anreicherung an den Pflanzenoberflächen auf einen Bereich zwischen $7 < \log K_{OA} < 11$ beschränkt. Denn für die ausschließlich partikelgebundenen PAK mit $\log K_{OA} > 11$ ist die nasse Deposition der dominante Prozess, die zwischen Freiland- und Bestandsdeposition keine großen Unterschiede aufweist (McLachlan & Horstmann, 1998). Somit ist die Verschiebung in den PAK-Verteilungsmustern in den Waldbeständen gegenüber der Freilanddeposition auf diffusive Aufnahme gasförmig transportierter PAK während der Wachstumsphase auf den Blattoberflächen zurückzuführen. Dies führt zur verstärkten Anreicherung der semivolatilen PAK bis Benz(a)anthracen.

Die Berechnungen der PAK-Luftkonzentrationen aus den Depositionsraten zeigen, dass für das Untersuchungsgebiet „Waldstein“ für beide Vergleichsjahre sehr ähnliche mittlere jährliche Luftkonzentrationen ermittelt werden konnten (Tabelle 2-10). Im Untersuchungsgebiet „Schönbuch“ liegen die berechneten Konzentrationen bei niedrigeren Depositionsraten

erwartungsgemäß niedriger. Eine erstaunlich gute Übereinstimmung zeigen die berechneten Luftkonzentrationen mit gemessenen Daten im ländlichen Raum (Tabelle 2-11).

Während einer Sammelperiode im Sommer 2002 wurde im Untersuchungsgebiet „Waldstein“ parallel zum Depositionsmonitoring ein Passivsammler zur Ermittlung der PAK-Luftkonzentrationen betrieben, welcher Teil einer Europaweiten Messkampagne war (Jaward et al., 2003). Dies ermöglicht die Berechnung der Depositionsgeschwindigkeiten der semivolatilen PAK mit Gl. 2.1 (Tabelle 2-12). Üblicherweise werden die Depositionsgeschwindigkeiten nur für die trockene Deposition berechnet, während der Sammelperiode wurde jedoch ein Niederschlag von ca. 60 mm aufgezeichnet. Trotzdem stimmen die solcherart ermittelten Depositionsgeschwindigkeiten erstaunlich gut mit den aus der Interzeptionsdeposition berechneten Depositionsgeschwindigkeiten nach Horstmann & McLachlan (1998) überein, die im gleichen Untersuchungsgebiet (Waldstein) ermittelt wurden (vgl. Tabelle 2-10).

Bei oberflächlicher Betrachtung würde dies dafür sprechen, dass die atmosphärische Deposition der semivolatilen PAK während der Sommermonate durch trockene Deposition (Adsorption) bestimmt wird. Wie bereits angesprochen ist jedoch für die Sommermonate die Ausgasung semivolatiler PAK aus dem Boden zu berücksichtigen, so dass hier Depositionsraten und somit auch –geschwindigkeiten möglicherweise überschätzt werden. Des Weiteren kann nicht ausgeschlossen werden, dass in erster Linie die Niederschläge für die Anreicherung der semivolatilen PAK auf der Depositionskartusche führten und somit Bulk-Depositionsgeschwindigkeiten ermittelt wurden, die zufällig mit den trockenen Depositionsgeschwindigkeiten nach Horstmann & McLachlan (1998) übereinstimmen. Zur Klärung dieser Fragen wären weitere Untersuchungen durch parallelen Einsatz beider Passivsammler vonnöten, die aufgrund dieser ersten Ergebnisse vielversprechend erscheinen.

Tabelle 2-11 Literaturdaten zu atmosphärischen PAK-Konzentrationen im ländlichen Raum in ng m^{-3} . Daten aus: 1 = Horstmann & McLachlan, 1998; 2 = Böhme et al., 1999; 3 = Cortes et al., 2000; 4 = Gardner, 1995; 5 = Howsam et al., 2000; 6 = Dachs & Eisenreich, 2000; 7 = RIVM, 1999; 8 = Mandalakis et al., 2002; 9 = Cousins & Jones, 1998; 10 = Dachs et al., 2002.

	Phen	Fth	Pyr	BaA	Chr	B(b+k)F	BeP	BaP	Indeno	DahA	BghiP	Ref.
gasförmig	7,80	2,00	0,93		0,15	0,20						1
[ng m⁻³]	2,7	0,43	0,18		0,04							2
	0,78	0,15	0,08		0,01							3
	13,96	2,64	3,6		0,23	0,47		0,11		0,07		4
	3,27	0,74	0,32	0,03	0,07	0,24		0,01			0,01	5
	5,57	0,85	0,55		0,01							6
		3,15	1,35	0,70	0,14							7
	1,03	0,58	0,40	0,01	0,05							8
	7,20	2,20		0,03								9
	3,61	0,58	0,42		0,01							10
Partikel	0,07	0,15	0,12		0,12	0,33	0,11	0,09	0,16	0,02	0,09	1
[ng m⁻³]	0,05	0,09	0,07		0,07	0,17	0,06	0,06	0,08	0,01	0,05	2
	0,02	0,04	0,03	0,01	0,02	0,05	0,02	0,01	0,02		0,02	3
	1,13	0,87	1,58		0,62	2,05		2,17		0,27		4
	0,16	0,04	0,03	0,02	0,03	0,06		0,03			0,03	5
	0,05	0,06	0,07		0,09							6
		0,35	0,15	0,30	0,32	0,21		0,08	0,23	0,03	0,23	7
	0,17	0,08	0,06	0,02	0,22	0,25	0,11	0,10	0,18	0,10	0,20	8
	0,10	0,20		0,17		0,12					0,24	9
	0,07	0,13	0,12	0,06	0,04	0,17	0,07	0,08	0,19	0,01	0,21	10

Tabelle 2-12 Berechnung der (Bulk)Depositionsgeschwindigkeiten für semivolatile PAK im Untersuchungsgebiet "Waldstein" aus paralleler Probenahme der atmosphärischen Deposition und der Luftkonzentrationen zwischen dem 22.06. und 02.08.2002. Daten zu C_G aus Jaward et al. (2003).

	Fln	Phen	Fth	Pyr
D [$\text{ng m}^{-2} \text{d}^{-1}$]	8	33	29	22
C_G [ng m^{-3}]	0,49	1,07	0,36	0,13
v_d [cm s^{-1}]	0,019	0,036	0,093	0,196

Die hohe Übereinstimmung der berechneten Luftkonzentrationen und Depositionsgeschwin-

digkeiten mit Literaturdaten liefert einen weiteren Hinweis für die Zuverlässigkeit der mit dem Trichter-Adsorberkartusche-Verfahren ermittelten Ergebnisse. Allerdings zeigen die negativen Interzeptionsdepositionen im Untersuchungsgebiet „Seebach“ und „Schönbuch“ die begrenzte Anwendbarkeit dieses Rechenverfahrens. Negative Interzeptionsdepositionen aus einem Langzeitmonitoring werden auch von Matzner (1984) berichtet. Daher ist insbesondere die Annahme in Frage zu stellen, dass die Deposition im Kronenbereich von Waldbeständen sich innerhalb eines Jahres auf die Erdoberfläche vermittelt. Trotzdem bestätigen die hier

ermittelten Ergebnisse auch die von Horstmann & McLachlan (1998) publizierten mittleren jährlichen Depositionsgeschwindigkeiten.

2.4.3 Meteorologische Einflüsse auf die atmosphärische PAK-Deposition

Die Beziehung zwischen der atmosphärischer Deposition und der Umgebungstemperatur wird in Abbildung 2-11 wiedergegeben. Wania et al. (1998) folgend wurde für das semivolatile Phenanthren sowie für das nicht volatile Benzo(a)pyren der natürliche Logarithmus der atmosphärischen Deposition über der reziproken Temperatur dargestellt (Arrhenius-Plot). Für beide Substanzen ergibt sich eine Regressionsgerade mit $r^2 > 0,65$, die beiden Regressionsgeraden verlaufen ungefähr parallel und weisen eine positive Steigung auf. Dies bedeutet (dem beschriebenen Jahresgang folgend), dass niedrige Umgebungstemperaturen mit hohen Depositionsraten und umgekehrt hohe Umgebungstemperaturen mit niedrigen Depositionsraten korreliert sind. Aus den Steigungen der Regressionsgeraden können die Enthalpien berechnet werden. Für Phenanthren beträgt sie $\Delta H = 5,4 \pm 1,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, für Benzo(a)pyren $\Delta H = 6,7 \pm 1,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

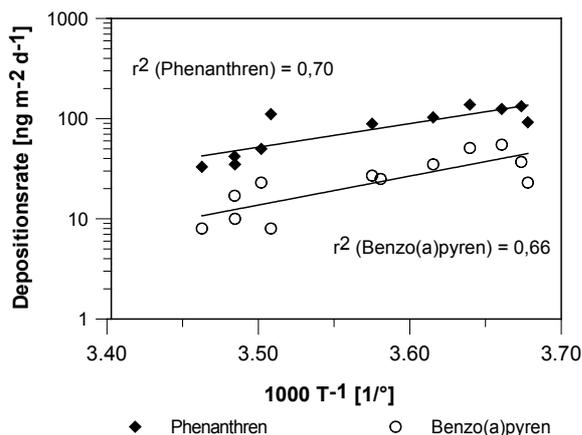


Abbildung 2-11 Atmosphärische Deposition von Phenanthren und Benzo(a)pyren in Abhängigkeit von der Temperatur im Untersuchungsgebiet "Waldstein".

Während ähnliche Verhältnisse für partikelgetragene PAK in der Literatur beschrieben sind (Buehler et al., 2001), konnte für andere POP

(Pestizide, PCB) ein umgekehrter Jahresgang der atmosphärischen Konzentrationen (nicht Deposition) mit Konzentrationsmaxima im Sommer und -minima im Winter beobachtet werden (Wania et al., 1998a; Buehler et al., 2001; Murayama et al., 2003). Folgerichtig konnte für diese Substanzen eine Abbildung 2-11 entsprechende Korrelation nachgewiesen werden, allerdings mit einer negativen Steigung. Dies entspricht auch der thermodynamischen Erwartung, da steigende Temperaturen während der Sommermonate zur Ausgasung der Substanzen von der Erdoberfläche in die Atmosphäre, sinkende Temperaturen aber zu Kondensation führen (Clausius-Clapeyron-Beziehung). Im Gegensatz zu Wania et al. (1998) und Murayama et al. (2003) wurden hier jedoch nicht atmosphärische Konzentrationen (bzw. Partialdrucke, vgl. Gleichung 2.5), sondern Depositionsraten dargestellt. Und entsprechend den oben angestellten Überlegungen von Ausgasung und Kondensation ist eine umgekehrt proportionale Beziehung zwischen atmosphärischer Deposition und Konzentration denkbar. Eine Umrechnung der Depositionsraten in Luftkonzentrationen entsprechend Gleichung 2.1 verbietet sich, da die von Horstmann & McLachlan (1998) ermittelten Depositionsgeschwindigkeiten (Tabelle 2-10) ein jährliches Mittel darstellen. Für die verschiedenen Jahreszeiten wären demnach unterschiedliche Depositionsgeschwindigkeiten anzusetzen (für den Sommer negative!), nach Jahreszeiten differenzierte Depositionsgeschwindigkeiten sind für PAK bisher jedoch nicht beschrieben. Für das semivolatile Phenanthren konnte aber tatsächlich ein den thermodynamischen Überlegungen entsprechender Jahresgang der Luftkonzentrationen mit Maxima im Sommer und Minima im Winter aufgezeichnet werden, während das nicht volatile Benzo(a)pyren in den gleichen Untersuchungen höchste Konzentrationen im Winter und minimale im Sommer aufwies (Gardner et al., 1995; Lee & Jones, 1999b; Cortes et al., 2000; Gigliotti et al., 2000; Dachs et al., 2002). Im Gegensatz dazu konnten im Jahresgang der Niederschlagskonzentrationen für alle PAK die

höchsten Werte im Winter, die niedrigsten aber im Sommer verzeichnet werden (Motelay-Massei et al., 2003). Diese Sachverhalte sprechen für einen umgekehrt proportionalen Jahresgang von atmosphärischer Konzentration und Deposition für die semivolatilen PAK.

Andererseits ist für die PAK-Konzentrationen und Depositionsraten in ländlichen Gebieten, insbesondere bei Daten aus Langzeitbeobachtungen, die advektive Komponente von entscheidender Bedeutung und die ähnliche Steigung für Phenanthren und Benzo(a)pyren in Abbildung 2-11 weist auf Gemeinsamkeiten im Depositionsprozess hin. Demnach wird die auf stabilen meteorologischen Verhältnissen basierende Beschreibung der Austauschprozesse zwischen Erdoberfläche und Atmosphäre durch advektive Zulieferung von atmosphärischen Spurenstoffen (wie den PAK) überlagert (Hoff et al., 1998; Gigliotti et al., 2000; Buehler et al., 2001). Wania et al. (1998) tragen diesem Umstand durch Einführung des Fugazitätsmodelles Rechnung. Demnach ist der saisonale Verlauf atmosphärischer Konzentrationen im Zwei-Phasen Modell Boden-Atmosphäre von den Fugazitäten und damit von Bodenkonzentrationen (Ausgasung) und advektiver Komponente abhängig (Wania et al., 1998a). Tatsächlich können Windrichtungsänderungen atmosphärische Konzentrationsschwankungen gasförmig transportierter PAK um den Faktor 4 bis 8 bedingen (Bamford et al., 1999b; Lohmann et al., 2000b). Andererseits konnte in einer Beprobungskampagne, die während ähnlicher Wetterlagen im Sommer mit vermuteter stabiler Emissionssituation durchgeführt wurde, für die gasförmig transportierten PAK eine den anderen POP entsprechende Abhängigkeit zwischen Luftkonzentrationen und Umgebungstemperatur hergestellt werden (Sofuoglu et al., 2001).

Der beschriebene positiv korrelierte Zusammenhang zwischen Umgebungstemperatur und POP-Konzentrationen in der Atmosphäre bezieht sich auf solche Substanzen, die aktuell nicht mehr aus anthropogenen Quellen emittiert werden (z.B. PCB) und deren atmosphärische Konzen-

trationen demnach nur von der temperaturabhängigen Verteilung zwischen Atmosphäre und Erdoberfläche bestimmt werden. Die PAK hingegen werden nach wie vor ganzjährig emittiert, im Winter in höherem Ausmaß als im Sommer. Eine Differenzierung der Deposition in den advektiv zugelieferten und den auf Kondensation beruhenden Anteil kann auf der Grundlage des Langzeitmonitorings nicht vorgenommen werden. Die Korrelation zwischen Deposition und Umgebungstemperatur (Abbildung 2-11) kann also eine Scheinkorrelation sein, die durch den Jahresgang der PAK-Emissionen überlagert wird. Auch die vergleichsweise niedrigen Enthalpien unterstützen diese Interpretation.

Zwischen Niederschlagsmenge und PAK-Depositionsraten konnte kein direkter Zusammenhang hergestellt werden (Abbildung 2-12). Dies gilt auch, wenn einzelne Regenereignisse beprobt werden (Golomb et al., 2001), denn die Schadstofffracht ist zu Beginn des Niederschlagsereignisses hoch und sinkt dann rasch bei gleichzeitigem Rückgang der atmosphärischen Konzentrationen, und zwar unabhängig von der Dauer des Niederschlagsereignisses (Franz & Eisenreich, 1998). Brorström-Lunden et al. (1994) beobachteten die höchsten Depositionsraten im Zusammenhang mit Starkregenereignissen bei gleichzeitig niedrigsten PAK-Luftkonzentrationen.

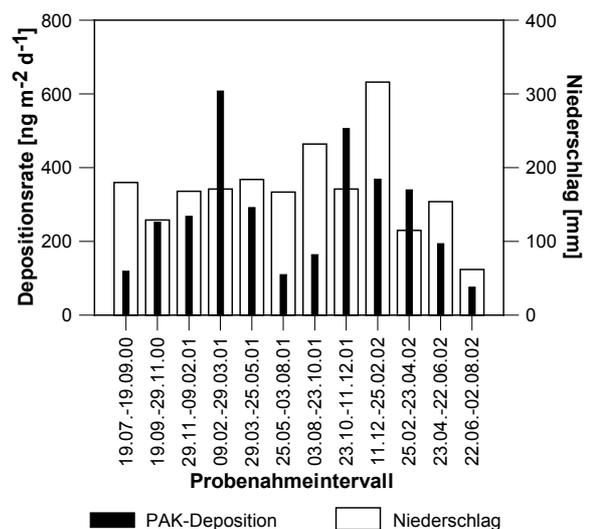


Abbildung 2-12 Vergleich zwischen atmosphärischer PAK-Deposition (Summe ab Benz(a)anthracen) und Niederschlag im Untersuchungsgebiet „Waldstein“.

Um den Einfluss von Windrichtung und –geschwindigkeit zu bestimmen, wären witterungsabhängige Probenahmen oder noch höhere zeitliche Auflösungen vonnöten (Lee et al., 1999a), die in diesem Langzeitmonitoring nicht vorgenommen wurden. Selbst Tageswerte vermögen den Einfluss der Windgeschwindigkeit auf atmosphärische PAK-Konzentrationen nicht adäquat aufzulösen (Sofuoglu et al., 2001). Daher ist insbesondere eine Rückverfolgung zu den Liefergebieten der PAK auf der Grundlage von Windfeldern nicht möglich, da z.B. eine Wetterlage, die nur kurze Zeit der Untersuchungsperiode andauerte, den größten Anteil der PAK-Fracht geliefert haben kann (Simcik et al., 1997; Lee et al., 1999a; Cortes et al., 2000; Dachs et al., 2002; Motelay-Massei et al., 2003).

2.4.4 PAK-Blattkonzentrationen

Die PAK-Konzentrationen an den Blättern der Laub- und Nadelproben sind in Tabelle 2-13 bzw. Tabelle 2-14 wiedergegeben. In den Proben des Laubbestands wurden die höchsten Konzentrationen am Ende der Vegetationsperiode ermittelt, während in den Frühjahr- und Sommermonaten vergleichsweise niedrige Konzentrationen auftraten. In den Streuauflagen von Bodenprofilen unter Laubwald wurden PAK-Konzentrationen ermittelt, die gut mit den Blattkonzentrationen während der Sommermonate übereinstimmen.

Tabelle 2-13 PAK-Konzentrationen in $\mu\text{g kg}^{-1}$ (EPA-PAK ohne Naphthalin) in der Streudeposition und der Streuauflage des Eichen-Buchen-Bestands im Untersuchungsgebiet „Schönbuch“.

Sammelzeit	Σ -PAK
22.11.-11.12.2001	651
24.04.-19.06.2002	161
19.06.-30.08.2002	165
30.08.-29.10.2002	61
29.10.2002-15.01.2003	517
Streuauflage	134
Streuauflage	174

Auch Howsam et al. (2001) ermittelten an Eichenblättern die höchsten PAK-Konzentrationen mit $264 \mu\text{g kg}^{-1}$ am Ende der Wachstumsperiode (gegenüber $84 \mu\text{g kg}^{-1}$ im Jahresdurchschnitt). Dies wird auf die steigenden atmosphärischen Konzentrationen mit beginnender Heizperiode zurückgeführt (Howsam et al., 2001).

Tabelle 2-14 PAK-Konzentrationen in $\mu\text{g kg}^{-1}$ (EPA-PAK ohne Naphthalin sowie Benzo(a)pyren) in der Streudeposition unter Nadelwald (Fichtenbestände).

	Σ -PAK	BaP	n
Seebach			13
arith. Mittelwert	241	6,6	
Median	198	5,5	
Variationskoeff. [%]	72,9	73,1	
frischer Trieb	42	1,5	1
Schönbuch			10
arith. Mittelwert	348	10,0	
Median	295	3,7	
Variationskoeff. [%]	58,2	121,9	
Waldstein			9
arith. Mittelwert	410	12,8	
Median	389	4,9	
Variationskoeff. [%]	64,0	157,4	

Im Vergleich zu den Konzentrationen der Streudeposition im Laubbestand liegen die Werte in den Fichtenbeständen z.T. deutlich höher. Die hohen Variationskoeffizienten weisen dabei jedoch auf eine beträchtliche Heterogenität der Proben hin. Es wurde bei der Extraktion der Proben keine weitere Separation in Nadeln, Fruchthülsen, Äste etc. vorgenommen, da in erster Linie die Gesamtdeposition innerhalb der Waldbestände ermittelt werden sollte. Diese Probenheterogenität ist ursächlich für die hohen Schwankungen in den PAK-Konzentrationen der Streu. Als Hauptträger der PAK-Belastung sind die kutikulären Wachse der Nadeln anzusehen. An einem frischen Nadeltrieb, der im April 2002 im Seebachgebiet

entnommen wurde, konnten deutlich niedrigere PAK-Konzentrationen ermittelt als in der durchschnittlichen Streudeposition (Tabelle 2-14). Bei den Nadeln der Streudeposition handelte es sich augenscheinlich überwiegend um gealterte, braune Nadeln.

Fichtentriebe und andere Koniferen sowie Moose wurden wegen ihrer schadstoffakkumulierenden Eigenschaften schon als biologische Passivsammler verwendet (Jacob et al., 1993; Ockenden et al., 1998; Müller et al., 2001; Gerdol et al., 2002; Orlinski, 2002; DiGuardo et al., 2003; Hwang et al., 2003). Im Vergleich sind die hier ermittelten Konzentrationen als hoch einzustufen. Jacob et al. (1993) ermittelten durchschnittliche Benzo(a)pyren-Konzentrationen an Fichtennadeln im Bayerischen Wald von $1,7 \mu\text{g kg}^{-1}$. Brorström-Lunden & Löfgren (1998) und auch Hwang et al. (2003) ermittelten PAK-Summenkonzentrationen von $< 100 \mu\text{g kg}^{-1}$ und Benzo(a)pyren-Konzentrationen von durchschnittlich $2 \mu\text{g kg}^{-1}$, wobei die Messkampagnen zwischen 1991 und 1994 durchgeführt wurden. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die PAK-Deposition bzw. mittlere Luftkonzentrationen in den letzten 10 Jahren angestiegen sind, was sich in höheren PAK-Konzentrationen in den Nadelbeständen niederschlägt. Dies lässt sich letztendlich jedoch nur durch kontinuierliche Vergleichsmessungen im selben Untersuchungsgebiet belegen.

2.4.5 Deposition von kohligen Partikeln als vermutete Träger des PAK-Ferntransportes

Durch Zuordnung der Partikel in den Präparaten der gefilterten Niederschlagsproben zu verschiedenen Partikelkategorien und deren Auszählung erfolgte eine semiquantitative Bestimmung der Partikel-Komposition in der atmosphärischen Deposition im Untersuchungsgebiet „Schönbuch“ (Tabelle 2-15). Die Klassifikation erfolgte aufgrund der Partikelmorphologie. Eine Differenzierung in weitere Untergruppen ist Tabelle A-10 im Anhang zu entnehmen.

Tabelle 2-15 Semiquantitative Auswertung der Partikel-Komposition in Depositionsproben aus dem Untersuchungsgebiet „Schönbuch“. Erfasst werden die Partikel $> 1 \mu\text{m}$. x = sehr selten, xx = selten, xxx = häufig, xxxx = sehr häufig.

Beprobungszeitraum	ROM ^{a)}	Verbrennungsrückst.		
		Ruß	Char	Holzkohle
19.06.- 30.08.2002	xx	xx	x	x
29.10.- 02.12.2002	xx	xxxx	x	xx
02.12.2002- 15.01.2003	xxx	xxxx	xx	xx
15.01.- 10.02.2003	xxx	xxxx	xxx	xx

a) Rezenten organisches Material

Bei der verwendeten Filtrationstechnik (siehe Kap. 2.3.10) ist von einem Verlust von Partikeln $< 1 \mu\text{m}$ auszugehen. Das Maximum der Partikelkonzentrationen im ländlichen Raum liegt in Mitteleuropa in der Größenklasse von ca. $1 \mu\text{m}$ (Schönbuchner et al., 2001). Zwar werden in der Nähe von Emissionsquellen auch wesentlich kleinere Partikel gemessen (sog. submicron-particles in der Größenordnung von nm) (Wehner et al., 2002; Sgro et al., 2003). Während des Transportes in den ländlichen Raum verschiebt sich aber das Größenspektrum durch Koagulation kleinerer Partikel (sekundäre Aerosol-Bildung), so dass dann die Größenklasse bei ca. $1 \mu\text{m}$ dominant wird (Gardner et al., 1995; Schönbuchner et al., 2001; Wehner et al., 2002). Daher wird davon ausgegangen, dass mit dieser Methode die für den PAK-Transport und die Deposition wesentlichen Partikel zumindest zum Teil erfasst worden sind.

In allen Proben konnten Partikel aus Verbrennungsrückständen (Char, Charcoal, Ruß) identifiziert werden (Abbildung 2-13). Diese Partikel sind die vermuteten Träger der PAK bei ihrer ubiquitären Verbreitung. Unter den Verbrennungsrückständen ist die Rußfraktion quantitativ am bedeutendsten. Die Zunahme der Char-Partikel in den Wintermonaten kann als Hinweis auf steigende

Emissionen durch Kohleverbrennung in Hausfeuerungsanlagen interpretiert werden.

Die Zuordnung zu den verschiedenen Verbrennungsprozessen wurde anhand von Vergleichsstudien aus der Literatur sowie eigenen Untersuchungen verifiziert. So kann die Rußfraktion durch die identische Partikelmorphologie in Proben der atmosphärischen Deposition und am Auspuff von Kraftfahrzeugen eindeutig auf den Verkehr als Emissionsquelle bezogen werden (Abbildung 2-13 und Abbildung 2-14). Die Partikel der Abgasproben bestehen zu > 90% aus Ruß, in denen z.T. Char-Partikel eingebettet sind. Eine genaue Auflistung der qualitativen Zuordnungskriterien unter verschiedenen Mikroskopiebedingungen der Depositionsproben im Vergleich zu den Referenzproben der Kraftfahrzeuge ist in Tabelle A-11 im Anhang enthalten.

Fast identische Bilder der Rußfraktion aus Verkehrsemissionen sind in der Literatur dokumentiert (Gustafsson et al., 2001; Jonker & Koelmans, 2002a). Die Charcoal-Partikel aus der Holzverbrennung (Kralovec et al., 2002) sind vermutlich auf Emissionen von zahlreichen Feuerstellen im Untersuchungsgebiet zurückzuführen, die bereits in früheren Studien als bedeutende Quelle für Partikelemissionen identifiziert wurden (Fine et al., 2002).

Da die Rußfraktion den größten Anteil in der Deposition kohliger Partikel aufweist (Tabelle 2-15) sind die Verkehrsemissionen als Hauptquelle für die atmosphärische Deposition im Untersuchungsgebiet „Schönbuch“ anzusehen. Dies ist konsistent mit einem Emissionskataster für Baden-Württemberg aus dem Jahr 1996, demzufolge 99,6% der insgesamt 2920 Tonnen emittierten Ruß dem Verkehr entstammen (LfU, 2003).

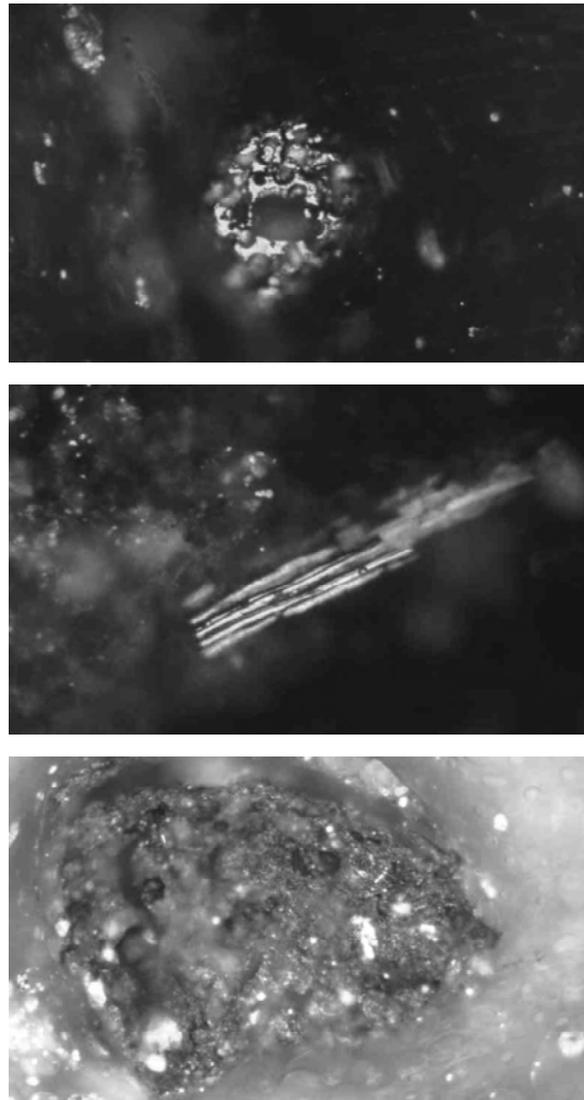


Abbildung 2-13 Kohlige Partikel in der atmosphärischen Deposition im Untersuchungsgebiet Schönbuch. Oben: Char-Partikel aus der Verbrennung von Steinkohle. Mitte: Charcoal-Partikel aus der Verbrennung von Holz oder Holzkohle. Unten: Ruß-Partikel aus Verkehrsemissionen. Die Basislinie der Fotos entspricht einer Länge von 200 μm .

Bezogen auf das Gesamtaerosol liegen die PAK-Konzentrationen an Partikeln in der Größenordnung von bis zu 100 mg kg^{-1} (Schönbuchner et al., 2001; Bae et al., 2002). Wird die PAK-Masse ausschließlich auf den Anteil an kohligen Partikeln bezogen (der im ländlichen Raum bei ca. 5% liegt (Dachs & Eisenreich, 2000), am „Waldstein“ wurden in zwei Messkampagnen im Sommer 2001 und 2002 Werte zwischen 4% und 10% ermittelt (Held, 2003)), so sind an diesen Partikeln Konzentrationen im g kg^{-1} -Bereich zu erwarten. Diese Konzentrationen

sind an Partikeln aus der Verbrennung von Holz (Fine et al., 2002; Oanh et al., 2002) und Kohle (Wornat et al., 2001) auch tatsächlich gemessen worden (Tabelle 2-16). In einer entsprechenden Modellrechnung wurden diese Konzentrationsbereiche unter Verwendung der gemessenen Depositionsraten gut getroffen (Tabelle 2-16).

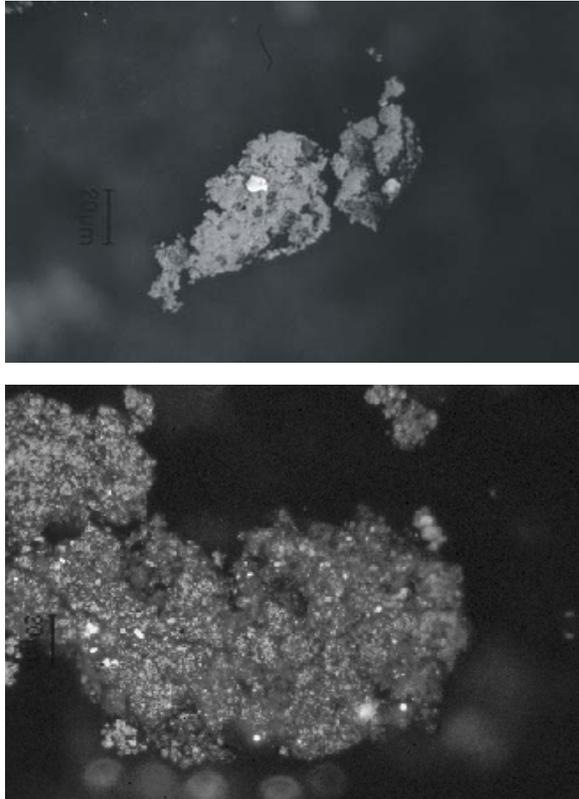


Abbildung 2-14 Ruß-Partikel aus der Emission eines Diesel- (oben) und Benzin-Fahrzeuges (unten). Die Basislinie entspricht einer Länge von ca. 200 µm.

Die von Held (2003) berichteten trockenen Partikel-Depositionsgeschwindigkeiten vom Untersuchungsgebiet „Waldstein“ stimmen gut mit entsprechenden Literaturdaten überein (Franz et al., 1998; Tsai et al., 2002). In die Berechnungen der PAK-Partikelkonzentrationen gehen nur die Substanzen ab Benz(a)anthracen ein, da nur für diese ein ausschließlich partikelgetragener Transport angenommen werden kann. Die daraus berechneten PAK-Konzentrationen am Aerosol können allerdings nur als grobe Annäherungen betrachtet werden, denn die Extrapolation der trockenen Depositionsgeschwindigkeit auf eine mittlere jährliche Gesamtdeposition ist nicht validiert.

Tabelle 2-16 Approximation der atmosphärischen PAK-Partikelkonzentration aus gemessenen PAK-Depositionsraten und berechneten Partikeldepositionsraten im Vergleich mit PAK-Konzentrationen an Rußpartikeln. 1 = Schönbuchner et al., 2001; 2 = Held, 2003; 3 = Fine et al., 2002; 4 = Wornat et al., 2001.

		Ref.
Partikelkonz. [$\mu\text{g m}^{-3}$]	20	1
v_d [cm s^{-1}] ^{a)}	0,2-0,5	2
Partikeldep. [$\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$]	1,26-3,15	Gl. 2.1
Σ PAK ^{b)} [$\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$]	100,2	Tabelle 2-8
Σ PAK-Partikelkonz. [mg kg^{-1}]	31,8-79,5	
Σ PAK-Partikelkonz. (kohl.) [g kg^{-1}]	0,6-1,6	
Σ PAK-Partikelkonz. ^{b)} Holzverbr. [g kg^{-1}]	0,6-1,2	3
Σ PAK-Partikelkonz. ^{b)} Kohleverbr. [g kg^{-1}]	0,2-7,8	4

^{a)} nur trockene Deposition

^{b)} ΣPAK_8

Die äolische Remobilisierung bereits abgelagerter Partikel könnte zu einer deutlichen Überschätzung der jährlichen Partikeldeposition führen (Held, 2003). Andererseits ist (ähnlich wie für die PAK) auch für die atmosphärischen Partikel die nasse Deposition (Auswaschung) der dominierende Prozess (Franz & Eisenreich, 1998; Schönbuchner et al., 2001; Offenbergl & Baker, 2002b), so dass Partikel- und PAK-Deposition bei der nassen Deposition eng miteinander korreliert sind (Fernandez et al., 2003). Quasi identische PAK-Verteilungsmuster an atmosphärischen Partikeln und Niederschlagsproben sprechen für diesen Zusammenhang (Simcik et al., 2000). Während der Sommermonate wird diese Korrelation abgeschwächt, da in dieser Zeit die Aerosol-Zusammensetzung im ländlichen Raum durch den Pollen-Flug geprägt ist (Schönbuchner et al., 2001). Werden die PAK-Konzentrationen ausschließlich auf die Ruß-Fraktion im Aerosol bezogen, bestätigt sich der Zusammenhang aber wieder (Simo et al.,

1997). Messergebnisse der Staubdeposition in ländlichen Gebieten Baden-Württembergs liegen mit ca. 18 - 22 g m⁻² a⁻¹ um ca. Faktor 10 über den aus den Depositionsgeschwindigkeiten berechneten Werten (Landesanstalt für Umweltschutz., 2003). Bei aller genannten Unsicherheit werden durch den Bezug von PAK-Deposition auf die Partikeldeposition plausible Konzentrationsbereiche ermittelt.

Auf der Grundlage der berechneten PAK-Konzentrationen in der Gasphase für 2002 (Tabelle 2-10) sowie Literaturdaten zu Partikelkonzentrationen von PAK im Untersuchungsgebiet „Waldstein“ wurde der Verteilungskoeffizient K_p berechnet und den theoretisch ermittelten Werten gegenübergestellt. Bei der Berechnung der theoretischen K_p wurden folgende Daten zur Aerosolcharakteristik verwendet: Partikelkonzentration = 19,3 µg m⁻³ (Schönbuchner et al., 2001), welche sehr gut mit dem langjährigen Mittel von 23 µg m⁻³ in ländlichen Gebieten Deutschlands übereinstimmen (Matschullat et al., 2000); f_{oc} = 0,15 und f_{ec} = 0,051 (Dachs & Eisenreich, 2000). Ähnliche Werte für f_{oc} (0,14) und f_{ec} (0,067) werden von Mader & Pankow (2002) sowie für das Untersuchungsgebiet „Waldstein“ von Held (2003) beschrieben. Für die Berechnung von K_{SA} nach Gleichung 2.10 wurde die dimensionslose Henry-Konstante entsprechend der gemessenen Umgebungstemperatur von 8,2°C der PAK-Partikelkonzentrationen nach Gleichung 2.11 berechnet. Die dafür erforderlichen Henry-Konstanten in Pa m³ mol⁻¹ wurden aus Bamford et al. (1999) entnommen.

Die direkt aus Gas- und Partikelkonzentrationen berechneten Verteilungskoeffizienten stimmen gut mit Literaturwerten überein (Dachs & Eisenreich, 2000). Während die auf der Grundlage von Absorption abgeleiteten Verteilungskoeffizienten die Verhältnisse um ca. 2 Größenordnungen unterschätzen, liegen die Absorption und Adsorption berücksichtigenden Verteilungskoeffizienten in der gleichen Größenordnung. Dies deutet auf die große Bedeutung von

kohligen Partikeln bei der Deposition von PAK hin (Fernandez et al., 2002), die auch durch die Untersuchungen von Ngabe & Poissant (2003) an Aerosolen im ländlichen Raum Kanadas bestätigt werden. Quantitativ fast identische Verhältnisse wurden bei Untersuchungen in europäischen Hochgebirgsregionen ermittelt (Fernandez et al., 2002).

Tabelle 2-17 Gegenüberstellung von theoretisch berechneten Verteilungskoeffizienten zwischen Gas- und Partikelphase (K_p (abs) und K_p (abs+ads)) mit solchen, die auf Messungen beruhen (K_p) in µg m⁻³. 1 = Schönbuchner et al., 2001; 2 = Harner & Bidleman, 1998; 3 = Walters & Luthy, 1984

	Phen	Fth	Pyr	Ref
C_g [ng m ⁻³]	2,28	0,44	0,17	
C_p [ng m ⁻³]	0,15	0,05	0,09	1
log K_p	-2,47	-2,23	-1,56	Gl 2.6
log K_{OA}	7,57	8,80	8,88	2
log K_p (abs)	-4,99	-3,76	-3,68	Gl 2.9
log K_{AW}	7,1	7,8	7,7	3
log K_{SA} (8°C)	10,37	11,31	11,32	Gl 2.10
log K_p (abs+ads)	-2,92	-1,97	-1,96	Gl 2.12

Cousins & Eisenreich (2001) berechneten durch Multiplikation von in der Literatur beschriebenen Werten für K_p und p_L mit Gleichung 2.8 sog. Pseudo-Löslichkeiten von semivolatilen organischen Schadstoffen an verschiedenen Aerosol-Typen. Für die PCB konnten sie für die verschiedenen Aerosole jeweils sehr stabile Werte ermitteln, während sie für die PAK um den Faktor 10 schwanken. Höchste Pseudo-Löslichkeiten wurden für Ruß-Aerosole ermittelt (durchschnittlich 2,3 g g⁻¹), niedrigste für Küstenaerosole (durchschnittlich 0,2 g g⁻¹). Während die Verteilung der PCB zwischen Gas- und Partikelphase durch reine Absorption beschrieben werden kann, werden die hohen Pseudo-Löslichkeiten für PAK durch Adsorption verursacht (Cousins & Mackay, 2001). Dies lässt sich in den gleichen Zusammenhang stellen, der bereits für die Korrelation zwischen

Umgebungstemperatur und atmosphärischen POP-Konzentrationen diskutiert wurde (Kap. 2.4.3): Die PCB interagieren erst nach ihrer Emission in die Atmosphäre mit dem Aerosol, sodass sich ein von der Temperatur gesteuertes Gleichgewicht zwischen Partikel und Gasphase einstellt (Meijer et al., 2003). Die PAK hingegen werden zusammen mit Partikeln generiert und emittiert. Aus diesem gemeinsamen Prozess resultiert die durch Adsorption gebundene Fraktion der PAK an den Partikeln. Die durch Absorption gebundene Fraktion verhält sich ähnlich wie die PCB, denn im Frühjahr ist der Anteil der PAK mit niedrigem Molekulargewicht am Aerosol höher als im Sommer, was auf eine temperaturabhängige Verteilung zwischen Partikel- und Gasphase hinweist (Schönbuchner et al., 2001).

2.4.6 Validierung des Probenahmesystems

2.4.6.1 Vergleich von aktiver und passiver Probenahme

Von August 2001 bis August 2002 wurde im Untersuchungsgebiet am Waldstein auf der Freilandmessfläche mittels einer Pumpe und eines Massenflussreglers ein konstanter Volumenstrom von 100 ml min^{-1} durch das Probenahmesystem angelegt. Zur Kontrolle eines möglichen Durchbruches von PAK wurden an dieser Messstation zwei Kartuschen in Reihe angebracht. Parallel dazu wurde eine Freilandmessstelle konventionell nach DIN 19739 betrieben. Die Probenahme erfolgte an beiden Sammeleinrichtungen parallel jeweils nach ca. zwei Monaten. In Abbildung 2-15 wird das Ergebnis dieses Vergleiches zusammengefasst. Dargestellt sind die kumulierten Massen der beiden Vergleichsmessstellen über den gesamten Beprobungszeitraum (insgesamt 6 Probenahmen).

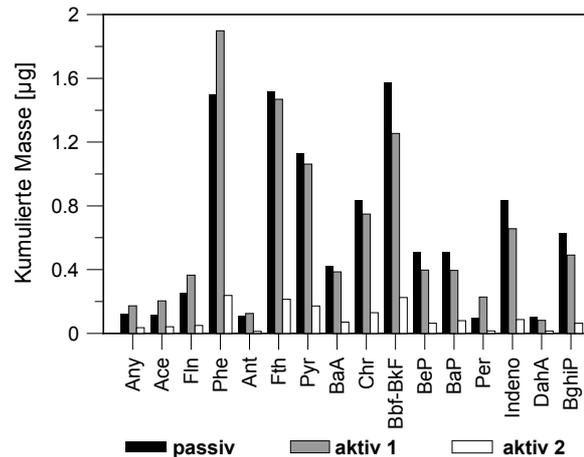


Abbildung 2-15 Kumulierte PAK-Massen auf den Adsorberkartuschen einer aktiv bepumpte und einer passiv akkumulierenden Sammeleinrichtung. Der Sammelzeitraum reicht vom 3.8.2001 bis zum 2.8.2002.

Während der Wintermonate kam es vermehrt zum Zufrieren der Ausläufe. Die Temperaturaufzeichnung weist Frostperioden für folgende Zeiträume nach: 11.12.2001 - 20.1.2002; 15.2. - 26.2.2002 sowie 24.3.-28.3.2002. Für diese Zeiträume kann nicht von einem kontinuierlicher Fluss durch die aktiv bepumpte Sammeleinrichtung ausgegangen werden. Auf den aktiv bepumpte Adsorberkartuschen sind die PAK fast ausschließlich auf der vorderen Kartusche angereichert (aktiv 1 in Abbildung 2-15). Die kumulierten Massen auf der nachgeschalteten Adsorberkartusche (aktiv 2) liegen im Bereich des Blanks. Das Anlegen eines Volumenstromes von 100 ml min^{-1} führt demnach nicht zu einem Durchbruch der Zielsubstanzen durch die Adsorberkartusche während des Beprobungsintervalls.

Mit Gleichung 2.13, 2.14 und 2.11 wurde eine Modellrechnung zum Durchbruchverhalten von Phenanthren durchgeführt (Tabelle 2-18). Die für diese Rechnung benötigte Trockenraumdichte des Adsorbermaterials Amberlite® IRA-743 beträgt $0,64 \text{ g cm}^{-3}$, die Porosität 0,44 (Martin, 2000).

Tabelle 2-18 Modellrechnung zum Durchbruch von Phenanthren an der aktiv bepumpten Adsorberkartusche unter Gleichgewichtsbedingungen. Daten aus 1 = Martin, 2000; 2 = Bamford et al., 1999a.

	Phenanthren	Ref.
$\log K_d$ [l kg ⁻¹]	4,93	1
H [Pa m ³ mol ⁻¹]	4,29	2
$\log K_{sg}$ [l kg ⁻¹]	7,57	Gl 2.14
$\log R_d$	7,85	Gl 2.13

Bei einem Porenvolumen von 17,9 cm³ in der Adsorberkartuschen (Martin, 2000) ist mit einem Durchbruch nach 1267 m³ beprobtem Luftvolumen zu rechnen. Die pro Untersuchungsperiode tatsächlich beprobten Volumina betragen ca. 10 m³ (Tabelle 2-19). Allerdings liegen die Kontaktzeiten in der Adsorberkartusche so niedrig, dass nicht von einem Verteilungsgleichgewicht ausgegangen werden kann. Bei geringen Kontaktzeiten ermittelte Martin (2000) einen Verteilungskoeffizienten von ca. 100 l kg⁻¹. Dann ist ein Durchbruch bereits nach 1,5 m³ beprobten Luftvolumen zu erwarten.

Zu einer verstärkten Anreicherung auf der aktiv bepumpten Adsorberkartusche kommt es für die semivolatilen PAK bis Phenanthren. Für die PAK von Fluoranthen bis Chrysen werden sehr ähnliche Ergebnisse erzielt, während die PAK ab Benz(b+k)fluoranthen auf der passiv betriebenen Sammeleinrichtung höher akkumuliert sind (Ausnahme: Perylen). Dieser Trend geht auf entsprechende Differenzen während der Sommermonate zurück, denn in den Wintermonaten (Dezember bis April) sind die adsorbierten Massen auf den Adsorberkartuschen nahezu identisch gewesen (siehe Tabelle A-9 im Anhang).

Erwartet wurde die verstärkte Anreicherung der in der Gasphase transportierten semivolatilen PAK auf der aktiv bepumpten Kartusche. Für die partikelgetragene PAK wurde ein gleiches Ergebnis auf beiden Sammeleinrichtungen erwartet, da bei dem geringen Volumenstrom nur von einem marginalen Einfluss auf die

Partikeldeposition auszugehen war. Insofern stellt der Minderbefund partikelgetragener PAK auf der aktiven Sammeleinrichtung eine Überraschung dar, denn durch die geringen Unterdrucke ist auch nicht von einer Desorption der PAK von den Partikeln auszugehen, wie dies für High-volume air sampler beschrieben ist (Mader & Pankow, 2001; Volckens & Leith, 2003).

Da der Anteil der nassen Deposition an der Gesamtdosition in beiden Vergleichssammelstellen als gleich hoch angesehen wird, ist die zusätzliche Akkumulation semivolatiler PAK auf der aktiv bepumpten Adsorberkartusche auf zusätzliche Anreicherung durch PAK aus der Gasphase zu interpretieren. Dann kann aus der Differenz zwischen aktiv und passiv beprobter Adsorberkartusche (bei bekanntem beprobtem Luftvolumen) die Luftkonzentration berechnet werden. Die Ergebnisse dieser Berechnung werden für die einzelnen Untersuchungszeiträume in Tabelle 2-19 wiedergegeben. Für die Wintermonate (Dezember bis April) wurde diese Berechnung nicht durchgeführt. Einerseits konnte wegen der teilweise zugefrorenen Ausläufe der Kartuschen das Luftvolumen nicht exakt berechnet werden. Andererseits liegen die adsorbierten Massen bei aktiver und passiver Probenahme in diesen Monaten auf einem sehr ähnlichen Niveau, so dass eine Differenzbildung für diese Untersuchungszeiträume nicht sinnvoll ist. Die berechneten Luftkonzentrationen für Phenanthren liegen im Bereich von Literaturdaten (siehe Tabelle 2-11).

Tabelle 2-19 Berechnete Luftkonzentrationen für Phenanthren [ng m⁻³] aus der Differenz von aktiv und passiv beprobter Adsorberkartusche.

Sammel-Zeitraum	Luftvolumen [m ⁻³]	Phen* [ng]	$C_{G, Phen}$ [ng m ⁻³]
03.08.-23.10.01	11,23	271	24,1
23.10.-11.12.02	5,90	66	11,2
23.04.-22.06.02	8,64	30	3,5
22.06.-02.08.02	5,90	13	2,2

Phen* = Differenz zwischen aktiv und passiv beprobter Adsorberkartusche

Die Ergebnisse bestätigen den gasförmigen Transport semivolatiler PAK bis Phenanthren. Während der Wintermonate kondensieren auch die semivolatilen PAK an atmosphärischen Aerosolen, so dass während dieser Sammelperioden keine Differenzen in den akkumulierten Massen auftreten. Eine Erklärung des Minderbefundes partikelgetragener PAK auf der aktiv bepumpten Adsorberkartusche könnte in einem Durchbruch ultrakleiner Partikel liegen, die auch die nachgeschaltete Kartusche passieren. Diese müssten dann im aufgefangenen Niederschlagswasser nachweisbar sein, das allerdings nicht in die Analytik einbezogen wurde.

2.4.6.2 Einfluss des Sammelzeitraumes auf die Depositionsraten

Im Untersuchungsgebiet „Schönbuch“ wurden im parallelen Betrieb über einen Zeitraum von 6 Monaten der Einfluss unterschiedlicher Sammelzeiträume auf die PAK-Depositionsraten im Freiland untersucht. Dabei wurde eine Sammeleinrichtung monatsweise beprobt, eine weitere alle drei Monate. Das erste Probenahmeintervall reichte vom 26.10.2001 bis zum 24.01.2002, wobei die weiteren Probenahmetermine der Monatsproben am 22.11. und am 12.12.2001 waren. Abbildung 2-16 zeigt die Ergebnisse dieses Feldversuches.

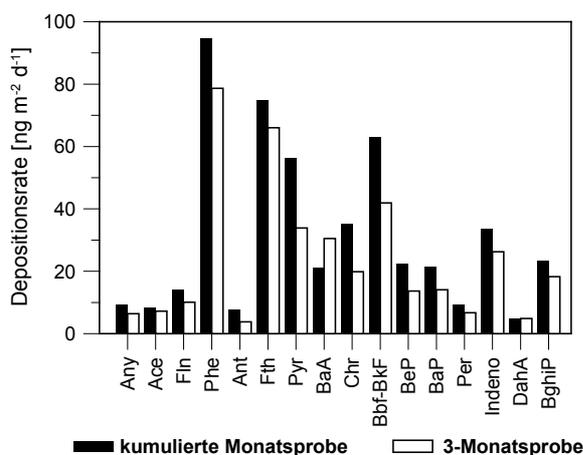


Abbildung 2-16 Vergleich der Depositionsraten einer 3-Monatsprobe mit den kumulierten Werten von 3 monatlichen Probenahmen zwischen 26.10.2001 und 24.01.2002. Die Depositionsraten werden jeweils aus der Summe der Trichterwäschen und der adsorbierten Massen auf den Kartuschen berechnet.

Aus Abbildung 2-16 geht hervor, dass die 3-Monatsprobe gegenüber der monatlichen Probenahme für fast alle PAK (Ausnahme: Benz(a)anthracen) einen Minderbefund aufweist. Allerdings konnte beim Ausbau der 3-Monatsprobe am 24.01.2002 festgestellt werden, dass die Adsorberkartusche einen Glasbruch aufwies. Als weitere Ursache für den Minderbefund wurde die Trichterreinigung mit Glaswolle und Aceton erkannt. In diesem ersten Versuch wurde die Trichterreinigung jeweils mit der Adsorberkartusche zusammen analysiert. Das 3-malige reinigen des Trichters gegenüber der einmaligen Reinigung der 3-Monatsprobe könnte jedoch zu einer zusätzlichen Akkumulation von PAK durch Aktivierung der Glasoberflächen führen (Gingrich et al., 2001; Young et al., 2002). Daher wurde der Versuch zwischen dem 24.01. und dem 24.04.2002 wiederholt, wobei nun die Adsorberkartuschen getrennt von der Trichterwäsche analysiert wurden. Die zusätzlichen Termine für die Monatsproben waren am 19.02. sowie am 20.03.2002. Die Ergebnisse dieses zweiten Feldversuches werden in Abbildung 2-17 gezeigt.

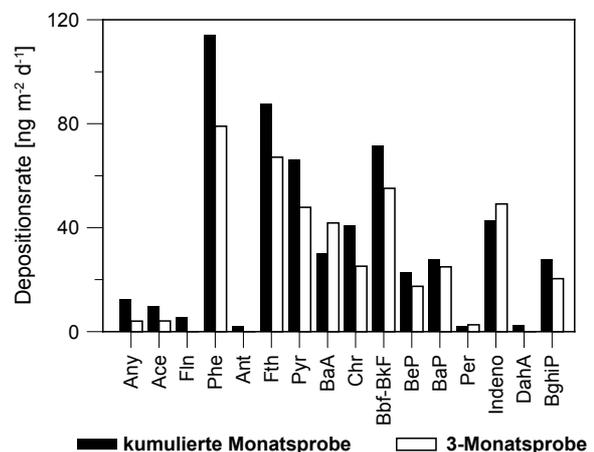


Abbildung 2-17 Vergleich der Depositionsraten einer 3-Monatsprobe mit den kumulierten Werten von 3 monatlichen Probenahmen zwischen 24.01. und 24.04.2002. Die Depositionsraten werden jeweils nur aus den adsorbierten Massen auf den Kartuschen berechnet.

Auch wenn nur die adsorbierten Schadstoffmassen auf den Kartuschen gegeneinander aufgetragen werden, ergibt sich ein Minderbefund der 3-Monatsprobe gegenüber den

kumulierten Werten der monatlichen Probenahme (Ausnahme Benz(a)anthracen und Indeno(1,2,3-cd)pyren). Insgesamt ist dieser Minderbefund für die semivolatilen PAK stärker ausgeprägt als für die nicht volatilen (z.B. Benzo(a)pyren).

In Tabelle 2-20 ist der prozentuale Anteil der 3-Monatsprobe an den kumulierten Monatsproben für beide Vergleichszeiträume aufgelistet. Des Weiteren sind in Tabelle 2-20 die Ergebnisse der getrennten Analytik der Trichterwäsche zusammengefasst.

Tabelle 2-20 Prozentualer Anteil der PAK auf den Adsorberkartuschen der 3-monatigen Expositionsdauer an den kumulierten Monatsproben und PAK in der Trichterwäsche ($n = 10$).

Substanz	Kartuschen Anteil [%]		Trichter [ng m ⁻²]			
	a)	b)	AM ^{c)}	Med ^{d)}	SA ^{e)}	Bl ^{f)}
Any	69	32	5	0	8	0
Ace	88	42	21	22	16	17
Fln	72	0	37	38	31	26
Phe	83	69	689	627	192	281
Ant	49	0	19	22	14	15
Fth	88	76	315	312	57	143
Pyr	60	72	245	220	62	97
BaA	144	140	26	26	19	0
Chr	56	62	50	53	31	38
B(b+k)F	67	77	43	52	36	0
BeP	61	77	13	13	14	0
BaP	66	89	6	0	11	0
Per	73	136	0	0	0	0
Indeno	78	114	10	0	13	0
DahA	104	0	0	0	0	0
BghiP	78	73	14	14	13	0

a) Vergleichszeitraum 26.10.01 – 24.01.02

b) Vergleichszeitraum 24.01. – 24.04.02

c) Arithmetischer Mittelwert

d) Median

e) Standardabweichung

f) Blank

Für die semivolatilen Phenanthren, Fluoranthren und Pyren kommt es zu erheblichen Anreicherungen auf der Trichteroberfläche, und zwar unabhängig von der Expositionsdauer der Trichter. Die Spannbreite der Daten liegt für die Σ -PAK zwischen 1062 und 2023 ng m⁻². Die Ergebnisse sind konsistent mit Untersuchungen von Gingrich et al. (2001) zur Anreicherung von PAK auf Fensterscheiben, auf denen im ländlichen Raum durchschnittlich 210 ng m⁻², im suburbanen Raum 1800 ng m⁻² und im urbanen Raum 6100 ng m⁻² ermittelt wurden. Werden die Werte des Blank in Tabelle 2-20 subtrahiert, so liegen die hier ermittelten Ergebnisse im Übergangsbereich zwischen ländlichem und suburbanen Raum nach Gingrich et al. (2001). Allerdings sind die Daten in Tabelle 2-20 mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, denn in einer weiteren Blank-Messung wurde ein Wert von 1552 ng m⁻² für die Σ -PAK gemessen (nicht in Tabelle 2-20 enthalten), was auf stark schwankende Hintergrundwerte im Labor hinweist. Es ist jedoch davon auszugehen, dass der Höherbefund bei monatlicher Probenahme auf die Ausbildung eines organischen Filmes auf den Trichteroberflächen im Zusammenhang mit der Trichterreinigung zurückzuführen ist. Nach der Reinigung entwickelt sich dieser Film innerhalb weniger Tage, im ländlichen Raum mit bevorzugter Anreicherung von PAK aus der Gasphase, dann erfolgt eine langsamere Akkumulation (Gingrich et al., 2001). Durch Erosion des Filmes während Niederschlagsereignissen kann dann eine zusätzliche Akkumulation auch auf den Adsorberkartuschen erfolgen. Da jedoch erhebliche Anteile partikelgetragener Schadstoffe bei der Probenahme mit einem Trichter auf den Trichteroberflächen verbleiben (Offenberg & Baker, 2002b), empfiehlt es sich zur Verminderung dieses Artefaktes die Trichterreinigung mit deionisiertem Wasser benetzter Glaswolle durchzuführen. Die mögliche rasche Adsorption gasförmig transportierter PAK auf dem Adsorbentmaterial selbst als Ursache für den Höherbefund bei kürzeren Sammelperioden würde von solchen Maßnahmen unberührt bleiben.

Zur Untersuchung eines möglichen PAK-Abbaus auf den länger exponierten Adsorberkartuschen wurde das Verhältnis von Benzo(e)pyren zu Benzo(a)pyren herangezogen. Die beiden Isomere werden von den meisten Verbrennungsquellen in einem Verhältnis von 1:1 emittiert (Spitzer & Kuwatsuka, 1993). Das Benzo(e)pyren ist gegenüber dem Benzo(a)pyren jedoch die reaktivere Substanz (Nielsen, 1988). Daher kann ein PAK-Abbau durch eine Abnahme des BeP BaP⁻¹-Quotienten indiziert werden. In Tabelle 2-21 wurde dieser Quotient für die untersuchten Proben mit verschiedenen Sammelzeiträumen gebildet. Da die Werte auch für die länger exponierten Kartuschen um 1 streuen, ergibt sich aus diesem Vergleich kein Hinweis auf einen post-depositionären PAK-Abbau. In den Extrakten der separierten Trichterreinigungen waren die beiden Isomere lediglich in einer Messperiode nachweisbar. Daher wurden diese Proben in Tabelle 2-21 nicht berücksichtigt.

Tabelle 2-21 Quotient von Benzo(e)pyren Benzo(a)pyren⁻¹ der untersuchten Proben mit verschiedenen Sammelzeiträumen.

Probenart	Sammelzeit	BeP BaP ⁻¹
Kartusche + Trichter	26.10.-22.11.01	1,31
Kartusche + Trichter	22.11.-12.12.01	1,03
Kartusche + Trichter	12.12.01-24.01.02	0,94
Kartusche + Trichter	26.10.01-24.01.02	0,97
Kartusche	24.01.-19.02.02	0,75
Kartusche	19.02.-20.03.02	0,90
Kartusche	20.03.-24.04.02	0,81
Kartusche	24.01.-24.04.02	0,70

2.4.6.3 Einfluss der Trichtergeometrie auf die Depositionsraten

Im Untersuchungsgebiet „Schönbuch“ wurden über ca. 1 Jahr (16.08.2000 - 26.10.2001) zwei Glastrichter und drei Metalltrichter im parallelen

Betrieb zum Depositionsmonitoring eingesetzt. Dabei konnte ein systematischer Minderbefund auf den Adsorberkartuschen unter den Metalltrichtern gegenüber den Glastrichtern festgestellt werden (Abbildung 2-18). Im Mittel betrug dieser Minderbefund 38 %.

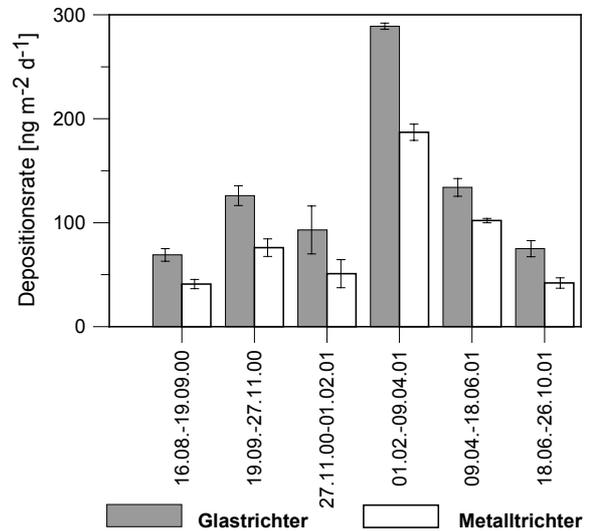


Abbildung 2-18 Atmosphärische Deposition von PAK (ΣPAK_8) im Untersuchungsgebiet „Schönbuch“, Vergleich von unterschiedlichen Trichtertypen (Glas und Metall). Die Fehlerbalken entsprechen der Spannbreite (Glastrichter) bzw. der Standardabweichung (Metalltrichter).

Weder aus den Verteilungsmustern noch aus dem Quotienten BeP BaP⁻¹ kann ein Abbau von PAK auf den Metalltrichtern als Erklärung für diesen Minderbefund abgeleitet werden (siehe Abbildung 2-19). Die beiden Trichter unterscheiden sich jedoch hinsichtlich ihrer Geometrie. Während der Glastrichter aus einem Kegel mit aufgesetztem Zylinder aufgebaut ist (siehe Abbildung 2-4) besteht der Metalltrichter lediglich aus dem kegelförmigen Teil. Dies resultiert in unterschiedlichen Mantelflächen (0,071 m² für die Metalltrichter und 0,259 m² für die Glastrichter). Die Entwicklung eines organischen Filmes als Ursache für den Minderbefund unter den Metalltrichtern aufgrund der geringeren Mantelfläche ist wegen der nahezu identischen Verteilungsmuster jedoch unwahrscheinlich (eine getrennte Analytik zwischen Trichterwäsche und adsorbierter PAK-Masse auf den Kartuschen erfolgte bei diesem Vergleich nicht). Denn dann müsste, den oben

ausgeführten Überlegungen folgend, eine verstärkte Anreicherung semivolatiler PAK auf den Glastrichtern zu beobachten sein. Dies ist jedoch nicht der Fall.

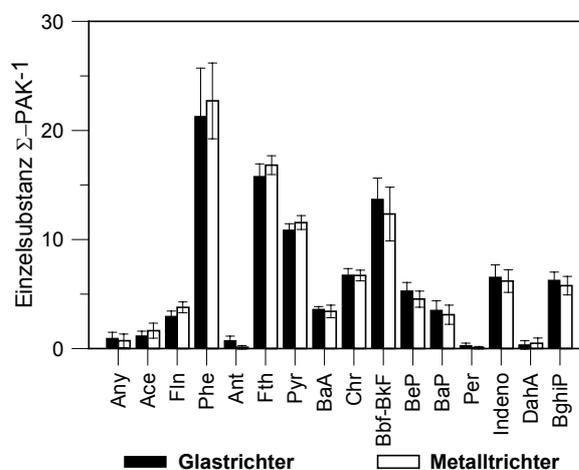


Abbildung 2-19 PAK-Verteilungsmuster der atmosphärischen Deposition, Vergleich zwischen Glas- und Metalltrichter. Die Fehlerbalken entsprechen einer Standardabweichung (Glastrichter $n = 10$; Metalltrichter $n = 14$).

Die Ursache für den Minderbefund bei Benutzung der Metalltrichter ist eher darin zu suchen, dass der zylindrische Teil der Glastrichter einen Schutz gegen Ausblasung deponierter PAK bietet, der auf den Metalltrichtern fehlt. Daher ist der Minderbefund unter den Metalltrichtern in erster Linie auf Verluste durch advective Winde während der Sammelperioden zurückzuführen.

2.4.6.4 Vergleich zwischen Probenahme nach dem Trichter-Adsorberkartusche-Verfahren und dem Trichter-Flasche-Verfahren

In der Zeit zwischen dem 26.02. und dem 19.06.2002 wurden im Untersuchungsgebiet „Schönbuch“ auf der Messfläche der Freilanddeposition parallel zu der Sammeltechnik nach dem Trichter-Adsorberkartusche-Verfahren zwei Sammelstellen nach dem Trichter-Flasche-Verfahren betrieben. Unter den Trichtern wurden Braunglasflaschen installiert. Das gesammelte Niederschlagswasser wurde einer Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Cyclohexan unterzogen. Verwertbare Ergebnisse aus diesem Vergleich können nur für die Sammelperiode

vom 20.03. bis 24.04.2003 gewonnen werden, da während der anderen Sammelperioden jeweils das Fassungsvermögen der Braunglasflaschen (2 l) überschritten wurde. Die Ergebnisse dieses Vergleiches werden in Abbildung 2-20 wiedergegeben.

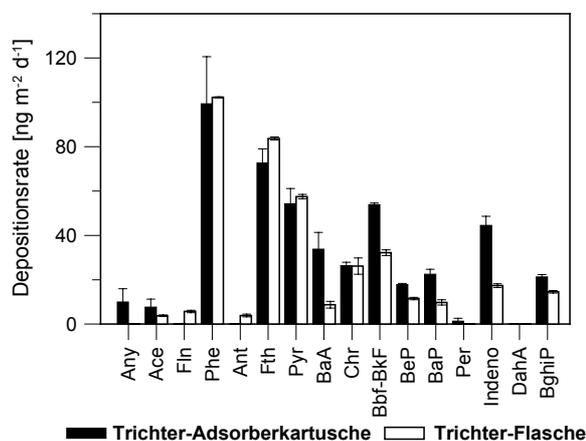


Abbildung 2-20 Atmosphärische Deposition von PAK, Vergleich zwischen Trichter-Adsorberkartusche-Verfahren und Trichter-Flasche-Verfahren während einer Messperiode vom 20.03.-24.04.2002. Die Fehlerbalken entsprechen der Spannweite der Daten.

Insgesamt liefern beide Sammelverfahren ähnliche Ergebnisse, wobei die Übereinstimmung für die semivolatilen PAK bis Pyren sehr hoch ist, während die Depositionsraten für die PAK mit höherem Molekulargewicht bei dem Sammelverfahren mit der Adsorberkartusche durchschnittlich doppelt so hoch liegen.

Mittels der aufgefangenen Niederschlagsmenge erfolgte eine Berechnung der Niederschlagskonzentrationen. Dabei wird davon ausgegangen, dass die PAK ausschließlich als nasse Deposition angereichert worden sind. Die Ergebnisse stimmen in der Größenordnung mit PAK-Niederschlagskonzentrationen in ländlichen Gebieten von Industrienationen überein (siehe Tabelle 2-22).

Mit beiden Probenahmeverfahren wurden ähnliche Ergebnisse ermittelt. Dies gibt einen weiteren Hinweis auf die hohe Verlässlichkeit der Ergebnisse, die mit der Probenahme nach dem Trichter-Adsorberkartusche-Verfahren erzielt werden. Die Probenahme nach dem Verfahren mit der Adsorberkartusche ist für das

Langzeitmonitoring das geeignetere Verfahren, da besonders bei langen Probenahmeintervallen aufgrund des begrenzten Flaschenvolumens eine repräsentative Probenahme erschwert wird. Die gute Vergleichbarkeit mit in der Literatur beschriebenen PAK-Konzentrationen im Niederschlag in der BRD (Tabelle 2-22) deutet darauf hin, dass die nasse Deposition der dominante Prozess der atmosphärischen Deposition von PAK ist.

Tabelle 2-22 PAK-Niederschlagskonzentrationen [ng l^{-1}] (unter der Annahme ausschließlich nasser Deposition) im Vergleich mit Literaturdaten zu Niederschlagskonzentrationen im ländlichen Raum (1 = Schleyer & Raffius, 1999; 2 = Motelay-Massei et al., 2003; 3 = Poster & Baker, 1996; 4 = Franz & Eisenreich, 1998; 5 = Park et al., 2001).

PAK		ländliches Gebiet in				
		BRD ₁₎	FRA _{a, 2)}	USA ₃₎	USA ₄₎	USA ₅₎
Phe	18	36	16	4	25	11
Ant	0	2	1		1	1
Fth	29	56	15		14	8
Pyr	20	29	11	1	14	6
BaA	5	13	2		1	1
Chr	15	14	5	2	4	4
B(b+k)F	22	17	7	2	4	5
BeP	9				2	2
BaP	8	7	2		3	1
Indeno	13	10	3	1	1	2
DahA	0	3	1		0	0
BghiP	11	4	4	1	2	3
Σ	150	191	67	11	71	44

^{a)} Frankreich

2.5 Zusammenfassung

Die atmosphärische Deposition der PAK ab Benz(a)anthracen (ΣPAK_8) folgt einem ausgeprägten Jahresgang mit $0,4 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ bis $0,8 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ im Winter und $0,1 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ bis $0,2 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ im Sommer.

Die räumliche Heterogenität wird in erster Linie durch die Heterogenität des Streueintrages unter Wald hervorgerufen. Während dies in immergrünen Nadelbeständen sogar zu einer Auflösung des charakteristischen Jahresganges führen kann, wird dieser durch den herbstlichen Blattabwurf in den sommergrünen Laubbeständen noch verstärkt. Demgegenüber ist der Einfluss der Topographie auf die langfristig wirksame atmosphärische Deposition auf der Ebene kleiner Einzugsgebiete von untergeordneter Bedeutung. Die Berechnung von Jahresfrachten der atmosphärischen Deposition ergibt sehr stabile Ergebnisse für den Eintrag der schwer flüchtigen PAK in die Böden des ländlichen Raumes. Auf dieser Zeitskala treten auch die Differenzen zwischen Freiland- und Bestandsdeposition in den Hintergrund.

Der qualitative Vergleich von Verteilungsmustern der Freiland- bzw. Bestandsdeposition mit verstärkter Akkumulation der semivolatilen PAK bis Fluoranthen auf den Blattoberflächen unterstützt die Hypothese eines atmosphärischen Transportes dieser PAK in der Gasphase. Die PAK mit höherem Molekulargewicht ab Benz(a)anthracen hingegen werden nahezu ausschließlich partikelgetragen transportiert.

Das verwendete Trichter-Adsorberkartusche-System liefert langfristig (über Monate) gemittelte Depositionsraten. Mit diesem zeitlich integrierenden Monitoringsystem ist ein Einfluss aktueller meteorologischer Parameter (Niederschlag, Temperatur, Wind) auf die atmosphärische PAK-Deposition nicht erkennbar. Die zyklischen höheren Depositionsraten im Winter stehen eher im Zusammenhang mit höheren Emissionen (z.B. durch Hausfeuerungsanlagen) als mit den niedrigeren Umgebungstemperaturen und damit einhergehender Kondensation der PAK. Insofern wird die Verteilung der PAK zwischen Atmosphäre und Boden nicht alleine von thermodynamisch determinierten Austauschprozessen kontrolliert, wie dies für andere POP (z.B. PCB) der Fall ist. Im Gegensatz zu diesen anderen POP, die heute (temperaturabhängig) nur noch sekundär emittiert werden,

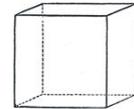
überlagert die anhaltende Emission von PAK aus aktiven Quellen diese thermodynamisch bedingten Austauschprozesse, sodass eher die Entfernung zu Emissionsräumen bzw. die (witterungsabhängige) Advektion aus diesen Emissionsräumen den Eintrag dieser Substanzen bestimmt. Insofern kann der Einfluss meteorologischer Parameter auf die atmosphärische PAK-Deposition nur bei der Beobachtung singulärer Witterungsereignisse bestimmt werden. Dies war aber nicht Gegenstand der durchgeführten Untersuchungen.

Bei Betrachtung der Aerosole spielt die Gruppe der kohligen Partikel eine überragende Bedeutung für die PAK-Verbreitung und Deposition. Die Pyrolyse als gemeinsame Quelle der PAK und der kohligen Partikel führt zu einer Fraktion stark gebundener PAK, die nicht durch Absorption, sondern durch Adsorption gekennzeichnet ist. Die Deposition von PAK ist daher im Zusammenhang mit der Deposition kohligter Partikel zu sehen. Innerhalb der Gruppe der kohligen Partikel ist die Rußfraktion aus Verkehrsemissionen in der Deposition dominant. Dies spricht dafür, dass die atmosphärische PAK-Deposition im ländlichen Raum haupt-

sächlich durch Verkehrsemissionen verursacht wird.

Prinzipiell eignet sich das Probenahmesystem der Trichter-Adsorberkartusche auch für eine aktive Probenahme durch Anschluss einer Pumpe an den Auslauf der Kartusche. Dann lassen sich atmosphärische Schadstoffkonzentrationen berechnen. Ein Durchbruch von PAK konnte bei niedrigen Volumenströmen über lange Zeiträume (Monate) nicht beobachtet werden. Kurze Sammelzeiten (< 1 Monat) können bei Trichterreinigungen mit organischen Lösungsmitteln zur Überschätzung der Depositionsraten durch die schnelle Entwicklung eines organischen Filmes mit Anreicherung überwiegend gasförmig transportierter PAK führen. Auch die Trichtergeometrie hat entscheidenden Einfluss auf die Depositionsraten, denn verschiedene Trichterformen bieten einen unterschiedlichen Schutz gegenüber Auswehung bereits deponierter PAK während der Sammelperioden. Es empfiehlt sich daher, für das Langzeit-Depositionsmonitoring Trichterformen zu verwenden, die einen guten Schutz vor Auswehung gewährleisten. Die Kombination eines Kegels mit aufgesetztem Zylinder hat sich dabei bewährt.

3 PAK in Böden des ländlichen Raumes



„Denn mit der Erde in uns erblicken wir die Erde,...“ (Empedokles von Agrigent)

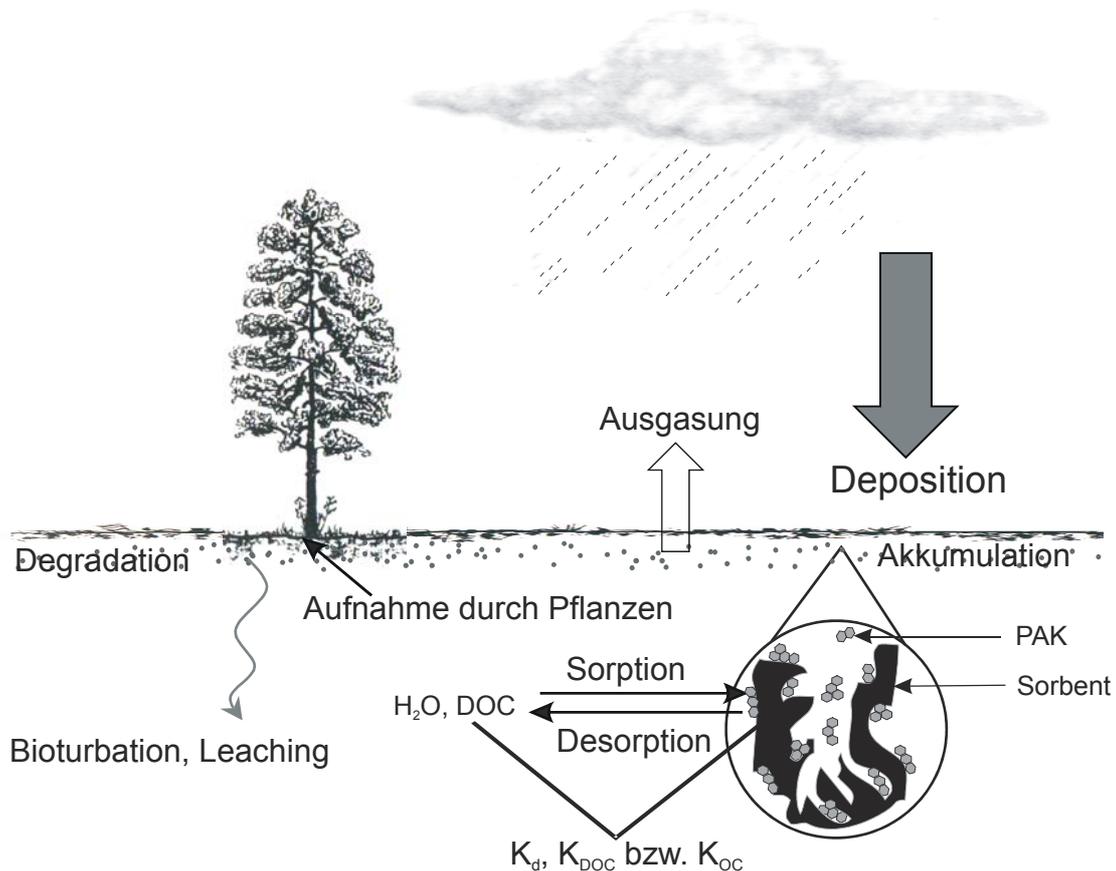


Abbildung 3-1 Prozesse zur Verteilung organischer Schadstoffe (PAK) in Böden. $K_{d/DOC/OC}$ bezeichnen die Verteilungskoeffizienten zwischen Bodenmatrix bzw. organischer Bodensubstanz und Bodenwasser bzw. gelöstem organischen Kohlenstoff unter Gleichgewichtsbedingungen.

3.1 Grundlagen

3.1.1 Umweltverhalten von PAK in Böden

Die Böden nehmen im ökosystemaren Stoffkreislauf eine Schlüsselrolle ein. Im Rahmen dieser Arbeit sind in erster Linie die Filter-, Puffer- und Transformatorfunktionen der Böden für eingetragene Spurenstoffe von Bedeutung. Diese sind einerseits von den Boden-

eigenschaften, andererseits von den Eigenschaften der betrachteten Stoffe abhängig.

Die wesentlichen Prozesse zum Umweltverhalten und -verteilung der PAK in Böden werden in Abbildung 3-1 skizziert. Die atmosphärische Deposition als Eintragungspfad wurde ausführlich im vorhergehenden Kapitel behandelt (Kap. 2). Ausgasungsprozesse bilden nur für die semivolatilen Substanzen bis Phenanthren einen relevanten Austragspfad aus den Böden (Cousins & Jones, 1998). In Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur kann es zu einem mehrfachen Austausch

zwischen Boden und Atmosphäre kommen („hopping“). Diese Austauschprozesse führen auf globaler Skala zu einer polwärtigen Bewegung der Kontaminanten in Richtung kälterer Regionen („global distillation“) (Abrahams, 2002). Die Aufnahme von PAK durch Pflanzen mit der Bodenlösung über die Wurzeln ist sehr gering, quantitativ bedeutender ist hier die Ausgasung der semivolatilen PAK mit anschließender Sorption an die lipophile Kutikula der Blattoberflächen (Starke et al., 1991).

Die PAK werden in Böden zu den schwer abbaubaren Substanzen gerechnet. Die Degradation durch Photolyse ist in Böden und Sedimenten aufgrund der geringen Eindringtiefe des Lichtes praktisch zu vernachlässigen (Sims & Overcash, 1983; Matsuzawa et al., 2001). Beim mikrobiellen Abbau ist wegen der geringen Wasserlöslichkeiten der PAK ihre Bioverfügbarkeit insbesondere für die Verbindungen mit mehr als 4 Ringen sehr gering (Sims & Overcash, 1983; Potter et al., 1999). Daher wird der mikrobielle Abbau sowohl unter aeroben als auch unter anaeroben Bedingungen in erster Linie für die PAK bis Pyren beschrieben (Cerniglia, 1992; Potter et al., 1999; Yuan et al., 2000; Chang et al., 2002; Hwang & Cutright, 2002). Die Beobachtungen wurden jedoch vor allem in hochkontaminierten Bodenproben durchgeführt, entweder nach Dotierung mit PAK oder an Proben aus dem Bereich von Altlasten. Unklar ist, ob die aus diesen Untersuchungen resultierenden Halbwertszeiten auf die Situation im ländlichen Raum mit vergleichsweise niedrigen PAK-Konzentrationen im Boden übertragbar sind (Nam et al., 2003a). Unter diesen Bedingungen werden die PAK in erster Linie durch ligninolytische Weißfäulepilze abgebaut. Diese sind in der Lage, einen durch Ligninasen katalysierten, extrazellulären Abbau durch radikalische Oxidation auszuführen (Cerniglia, 1992; Kästner et al., 1993; Haider, 1996).

Zur vertikalen Verlagerung im Bodenprofil kann es sowohl durch Bioturbation als auch

durch Lösungstransport kommen (Guggenberger et al., 1996). Dem gelösten Transport und dem mikrobiellen Abbau wirkt jedoch die Sorption der PAK an die Bodenmatrix entgegen (Grathwohl, 1998; Reid et al., 2000; Northcott & Jones, 2001a, 2001b; Conrad et al., 2002). So konnten in Toxizitätstests zur Wirkung der 16 EPA-PAK in Böden auf Springschwänze nur Effekte für die PAK mit Molekulargewichten $< 202 \text{ g mol}^{-1}$ nachgewiesen werden, alle anderen PAK waren durch ihre starke Sorption nicht bioverfügbar (Sverdrup et al., 2002). Somit bildet die Sorption die entscheidende Steuergröße für das Umweltverhalten persistenter organischer Schadstoffe, daher wird ihrer Beschreibung zusammen mit den Desorptionsprozessen im Folgenden ein breiterer Raum eingeräumt (Kap. 3.1.1.1 und 3.1.1.3).

3.1.1.1 Sorption von PAK in Böden

Förstner & Grathwohl (2003) folgend wird zur Beschreibung der Sorptionsphänomene die folgende Terminologie verwendet: *Sorbent* für die sorbierende Bodenmatrix, *Sorptiv* für ungebundene (Schad-)Stoffe in wässriger oder gasförmiger Phase und *Sorbat* für an die Bodenmatrix gebundene (Schad-)Stoffe.

Unter Gleichgewichtsbedingungen kann die Sorption durch die Verteilung zwischen Feststoffkonzentration C_s [M M^{-1}] und Konzentration in der wässrigen Phase C_w [M L^{-3}] ausgedrückt werden (Grathwohl, 1998):

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} \quad (3.1)$$

K_d entspricht dann dem Verteilungskoeffizienten zwischen den beiden Phasen [$\text{L}^3 \text{ M}^{-1}$]. Hydrophobe Schadstoffe (wie die PAK) werden fast ausschließlich von der organischen Bodensubstanz sorbiert (Means et al., 1980; Rockne et al., 2002; Ran et al., 2003). Auch innerhalb von Ton-Humus-Komplexen bleibt die organische Substanz der Bindungsort für die PAK (Hance & Führ, 1992; Jones & Tiller, 1999). Daher wird das Verteilungsgleichge-

wicht häufig durch die Normierung auf den C_{org} -Gehalt ausgedrückt (Schwarzenbach & Westall, 1981; Grathwohl, 1998):

$$K_{OC} = \frac{K_d}{f_{OC}} \quad (3.2)$$

wobei f_{OC} die Fraktion des organischen Kohlenstoffes [-] bezeichnet. In Abhängigkeit von den Sorptionseigenschaften der organischen Bodensubstanz kann es zu Schwankungen der K_{OC} -Werte bis zu ca. Faktor 100 kommen (Grathwohl, 1990; Krauss & Wilcke, 2001).

Durch Ermittlung des Verteilungskoeffizienten über einen großen Konzentrationsbereich lassen sich substanzspezifische Sorptionsisothermen bestimmen. Ein linearer Verlauf der Sorptionsisotherme verweist auf einen konzentrationsunabhängigen Sorptionsprozess, der als „Partitioning“ bezeichnet wird. Bei Sorptionsexperimenten über weite Konzentrationsbereiche konnten jedoch nichtlineare Sorptionsisothermen ermittelt werden, die auf einen konzentrationsabhängigen Sorptionsprozess verweisen (Xia & Ball, 1999). Die Beschreibung erfolgt dann über verschiedene empirische Modelle, von denen das *Freundlich*-Modell am häufigsten Anwendung findet (Freundlich, 1909):

$$C_s = K_{FR} C_w^{1/n} \quad (3.3)$$

K_{FR} bezeichnet den *Freundlich*-Koeffizienten [$(M M^{-1}) (L^3 M^{-1})^{1/n}$] und $1/n$ [-] den *Freundlich*-Exponenten. Einheit und numerischer Wert des K_{FR} sind dabei von den für C_s und C_w gewählten Einheiten abhängig. Dies lässt sich umgehen, indem C_w auf die Wasserlöslichkeit normiert wird. Gl. 3.3 wird dann folgendermaßen formuliert (Allen-King et al., 2002; Kleineidam et al., 2002):

$$C_s = K_{FR}^* \left(\frac{C_w}{S} \right)^{1/n} \quad (3.4)$$

S bezeichnet die Löslichkeit [$M L^{-3}$] und K_{FR}^* ist der transformierte *Freundlich*-Koeffizient [$M M^{-1}$]. Nach Allen-King et al. (2002) kann

K_{FR}^* für viele verschiedene hydrophobe organische Schadstoffe näherungsweise nach folgender Gleichung ermittelt werden:

$$K_{FR}^* f_{OC}^{-1} \cong 160\,000 \left[mg\,kg^{-1} \right] \quad (3.5)$$

Die Sorption ist einerseits von der Lipophilie der Sorptive bzw. Sorbate, andererseits aber auch von den Eigenschaften der Sorbenten abhängig. So werden die nichtlinearen Sorptionsisothermen und Differenzen von Sorptions- und Desorptionsraten über die Zeit auf die Heterogenität der organischen Bodensubstanz bzw. auf einen Anteil stark sorbierender Sorbenten („hard carbon“, „condensed domain“) im Gegensatz zu einem Anteil schneller equilibrierender, schwach sorbierender organischer Sorbenten („soft carbon“, „flexible domain“) zurückgeführt (Ghosh et al., 2000; Xing, 2001; Accardi-Dey & Gschwend, 2003). Bei dem Versuch, die empirische *Freundlich*-Korrelation durch mechanistische Modelle anzunähern, hat sich ein Ansatz als erfolgreich erwiesen, der diesem Umstand Rechnung trägt und zwei verschiedene Sorptionsprozesse kombiniert. Ähnlich wie für die Sorption hydrophober organischer Schadstoffe an das Aerosol ist auch für die Sorption in Böden zwischen Absorption und Adsorption zu unterscheiden (Xia & Ball, 1999, 2000). Während die Adsorption die Anlagerung von Stoffen an die Oberfläche der Sorbenten beschreibt, ist unter Absorption ein Phasenübergang zu verstehen, in dem die Stoffe in einem lösungsähnlichen Zustand in den Sorbenten vorliegen. Dieser Prozess (Absorption) kann über das *Raoult*'sche Gesetz beschrieben werden. Für den Verteilungskoeffizienten gilt dann (Schwarzenbach et al., 1993):

$$K_p = \frac{1}{\gamma_{OM} V_{OM} \rho_{OM} S} \quad (3.6)$$

γ_{OM} ist der Aktivitätskoeffizient [-] des Sorptives im organischen Material, V_{OM} das Molvolumen des organischen Materiales [$L^3\,mol^{-1}$], ρ_{OM} die Dichte des organischen Materiales [$M\,L^{-3}$] und S die Wasserlöslichkeit (bzw. die Löslichkeit der unterkühlten Flüssigkeit) des Sorp-

tives [M L⁻³]. Da γ_{OM} und V_{OM} in der Regel für die organische Bodensubstanz unbekannt sind, wurden empirische Korrelationen zwischen dem auf den organischen Kohlenstoff bezogenen Verteilungskoeffizient (K_{OC}) und dem Verteilungskoeffizienten zwischen Oktanol und Wasser (K_{OW}) aufgestellt (Karickhoff, 1981; Schwarzenbach & Westall, 1981; Allen-King et al., 2002). Für PAK wurde über Sorptionsversuche an Sediment- und Bodenproben folgende häufig verwendete empirische Korrelation ermittelt (Karickhoff, 1981):

$$\log K_{OC} = 0,989 \log K_{OW} - 0,346 \quad (3.7)$$

Diese auf Absorption beruhende Bindung wird auch als „Partitioning“ bezeichnet. Aus Gleichung 3.6 und 3.7 ist ersichtlich, dass der Verteilungskoeffizient sich umgekehrt proportional zur Löslichkeit bzw. proportional zum K_{OW} verhält. Der numerische Wert der Steigung bzw. des Achsenabschnittes von Gleichung 3.7 variiert in Abhängigkeit von der Beschaffenheit der Geosorbenten (Xia & Ball, 1999). Durch die Beziehung des Verteilungsprozesses auf die beteiligten Phasenübergangsenergien mit den zugehörigen intermolekularen Wechselwirkungen (van der Waals-Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen) können die Zahlenwerte für Steigung und Achsenabschnitt in Gleichung 3.7 substituiert werden (Goss & Schwarzenbach, 2001). Damit kann der Verteilungsprozess für unterschiedliche Substanzklassen und Sorbenten prinzipiell auch auf mechanistischer Grundlage beschrieben werden.

Neben diesem Absorptionsprozess (Partitioning) wird die Sorption für Sorbenten mit einem hohen Meso- und Mikroporenanteil auch durch Porenfüllung beschrieben (Xia & Ball, 1999). Ursprünglich wurde diese Theorie für die Adsorption von Gasen beschrieben (*Dubinin-Astakhov-Gleichung*), die dann für wässrige Systeme reformuliert wurde und für die Adsorption organischer Schadstoffe an Geosorbenten folgende Form hat (Allen-King et al., 2002):

$$C_s = V_0 \rho_0 \exp \left[\frac{-R T \left(\frac{C_w}{S} \right)^b}{E} \right] \quad (3.8)$$

V_0 beschreibt hier das maximale Volumen, das für die Adsorption zur Verfügung steht [L³ M⁻¹], ρ_0 die Dichte des Sorptivs [M L⁻³], R ist die allgemeine Gaskonstante (8,314 Pa m³ mol⁻¹ K⁻¹), T die Umgebungstemperatur [K], C_w die Gleichgewichtskonzentration in der wässrigen Phase [M L⁻³], S die Wasserlöslichkeit (bzw. die Löslichkeit der unterkühlten Flüssigkeit) des Sorptives [M L⁻³] und E die charakteristische Adsorptionsenergie des Sorptives [L² M T⁻² L⁻³]. Der Exponent b [-] nimmt, abhängig von der statistischen Verteilung der Adsorptionsenergie, ganzzahlige Werte zwischen 1 und 5 an. Für $b = 2$ erhält man die häufig verwendete *Dubinin-Radushkevich-Gleichung*. Für die Modellierung des Adsorptionstherms bei der Charakterisierung der Sorptionsprozesse wird in dieser Arbeit generell $b = 2$ gesetzt. Die resultierende Sorptionsisotherme aus der Adsorption hat eine nicht-lineare Form.

Wird die Sorption von organischen Schadstoffen in Böden und Sedimenten als eine Überlagerung der beiden beschriebenen Sorptionsprozesse aufgefasst, so kann dies mathematisch durch die Kombination von Gleichung 3.6 (bzw. 3.7) und 3.8 beschrieben werden (Xia & Ball, 1999, 2000; Kleineidam et al., 2002):

$$C_s = V_0 \rho_0 \exp \left[\frac{-R T \left(\frac{C_w}{S} \right)^b}{E} \right] + f_{OC} K_{OC} C_w \quad (3.9)$$

In Batch-Versuchen mit unterschiedlichen Sorbenten und verschiedenen Sorbaten konnten die Sorptionsisothermen mit diesem Ansatz sehr gut modelliert werden. Übereinstimmend wird von überwiegender Adsorption in niedrigen Konzentrationsbereichen berichtet,

während in hohen Konzentrationsbereichen der Sorptionsprozess vom Partitioning determiniert wird (Xia & Ball, 1999; Karapanagioti et al., 2001; Kleineidam et al., 2002). Mit diesem Ansatz kombinierter Sorptionsprozesse konnte auch die Sorption aus Multikomponenten-Gemischen erfolgreich beschrieben werden. Während das Partitioning durch die Zusammensetzung des Sorbates aus mehreren unterschiedlichen Stoffen unbeeinflusst bleibt, konkurrieren die verschiedenen Stoffe um eine begrenzte Anzahl an Adsorptionsplätzen. Dann steigt einerseits der Anteil des Partitioning an der Sorption, andererseits nähern sich die Sorptionsisothermen verstärkt einer Linearen an (Xia & Ball, 2000).

3.1.1.2 Kohlige Partikel als Geosorbenten für PAK

Die Generierung kohligter Partikel im Zusammenhang mit der Verbrennung fossiler Brennstoffe wurde bereits in Kap. 2.1.3.1 intensiv behandelt. In jüngerer Zeit wurde dem Vorkommen dieser Partikel in Böden und Sedimenten eine gesteigerte Aufmerksamkeit gewidmet. Kralovec et al. (2002) konnten das Vorkommen verschiedener kohligter Partikel in Sedimenten mit dem Brennstoffverbrauch korrelieren. Des Weiteren wurde in Sedimentuntersuchungen eine Korrelation zwischen historischen Flächenbränden und dem verstärkten Eintrag kohligter Partikel festgestellt (Schmidt & Noack, 2000). Ligouis et al. (2003) wiesen Verbrennungsrückstände von Koks und Kohle nach atmosphärischem Transport auch in einiger Entfernung zu den Verbrennungsanlagen nach. Ergänzend dazu stellten Ribes et al. (2003) in Böden mit niedrigen C_{org} -Gehalten eine positive Korrelation zwischen dem TOC und dem Gehalt an kohligen Partikeln fest, wobei 10% des TOC auf die kohligen Partikel zurückgeführt werden konnten. Dieser Wert entspricht dem durchschnittlichen Anteil kohligter Partikel am Aerosol, was als Hinweis auf die atmosphärische Deposition als dominanten Eintragspfad interpretiert wird (Ribes et al., 2003). Im Bereich von Städten

und in Schwarzerden des ländlichen Raumes wurde ein wesentlich höherer Anteil kohligter Partikel am TOC von bis zu 41% festgestellt (Ponomarenko & Anderson, 2001; Song et al., 2002). Aber da bisher keine einheitliche Methode für die Quantifizierung des Anteiles kohligter Partikel am TOC vorliegt sind diese Werte kritisch zu beurteilen und evtl. auf messtechnische Artefakte zurückzuführen (Gelinas et al., 2001; Gustafsson et al., 2001; Yu et al., 2002).

Durch Kombination mikroskopischer und chemischer Untersuchungsmethoden konnte ein Zusammenhang zwischen C-Verbindungen hoher Aromatizität und den kohligten Partikeln aus Verbrennungsrückständen von Kohle und Koks hergestellt werden (Ponomarenko & Anderson, 2001; Song et al., 2002; Kiem et al., 2003). Aufgrund ihres hohen Mikro- und Mesoporenanteils bilden diese Partikel in Böden und Sedimenten die Geosorbenten, an denen die PAK überwiegend durch Adsorption gebunden werden (Karapanagioti et al., 1999; Xia & Ball, 2000) und von diesen nur sehr schwer extrahierbar sind (Jonker & Koelmans, 2002b). Wird der K_{OC} auf den Anteil kohligter Partikel bezogen, so steigen die Werte um ca. 1 Größenordnung, aber auch die Variation dieser normierten K_{OC} -Werte unterschiedlicher Proben beträgt ca. 1 Größenordnung (Karapanagioti et al., 2001). Auch an Rußproben unterschiedlicher Herkunft (verschiedene fossile Brennstoffe) wurde diese Variabilität festgestellt (Jonker & Koelmans, 2002a). Insofern ist nicht nur der organischen Bodensubstanz im Allgemeinen, sondern auch der Klasse der kohligten Partikel im Besonderen eine erhebliche Heterogenität bezüglich ihrer Sorptionseigenschaften zu unterstellen (Karapanagioti et al., 2001; Jonker & Koelmans, 2002a).

3.1.1.3 Desorption von PAK aus Böden

Da es sich bei der Sorption um einen reversiblen Prozess handelt, kann das Sorbat bei Kontakt mit Wasser prinzipiell auch wieder in

Lösung gehen. Dabei ist die echte Lösung von Cosolvenz mit gelösten organischen Substanzen zu unterscheiden (Burkhard, 2000; Kopinke et al., 2001; Yang et al., 2001; Laor & Rebhun, 2002). Neben der Löslichkeit des Sorbats, die für PAK mit steigender Temperatur zunimmt (Miller & Hawthorne, 1998; Reza et al., 2002) und den Sorptionseigenschaften der Sorbenten beeinflussen daher auch die Eigenschaften des Kontaktwassers den Desorptionsvorgang. Folglich spielen sowohl chemische (pH-Wert, DOC-Gehalt und -Eigenschaften) als auch physikalische Eigenschaften (Temperatur) des Wassers eine große Rolle für die Desorption (Miller & Hawthorne, 1998; Burkhard, 2000; Kopinke et al., 2001; Yang et al., 2001; Laor & Rebhun, 2002; Reza et al., 2002). Integrierend über diese verschiedenen Einflussfaktoren wirkt die Desorptionsenthalpie, mit der im Folgenden ein Ansatz zur Beschreibung der Desorption von Schadstoffen aus Feststoffen diskutiert wird.

Aus Extraktionen bei 25°C werden für die PAK häufig Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze bestimmt. Sind jedoch die Desorptionsenthalpien bekannt so können PAK-Konzentrationen, die bei hohen Temperaturen ermittelt worden sind, auf niedrigere Temperaturverhältnisse extrapoliert werden (Johnson & Weber, 2001; Krauss & Wilcke, 2001). Der mathematische Ansatz dazu wird von der Van't Hoff-Gleichung geliefert:

$$\Delta H_{Des} = -R \frac{d \ln \left(\frac{1}{K_d} \right)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (3.10)$$

ΔH_{des} entspricht der Desorptionsenthalpie [$M L^2 T^{-2} M^{-1}$], R bezeichnet die Gaskonstante ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), K_d den Feststoff- Wasser- Verteilungskoeffizienten [$L^3 M^{-1}$] und T die Temperatur [$^\circ$]. Bei kleinen Wasser-Feststoff-Verhältnissen (< 10) und hohen K_d -Werten desorbiert auch unter Gleichgewichtsbedingungen nur ein geringer Teil der Schadstoffmasse, so dass C_s nahezu konstant bleibt. Dann gilt:

$$K_d \sim \frac{1}{C_w} \quad (3.11)$$

Durch Einsetzen in Gl. 3.10 kann die gelöste Konzentration in direkter Abhängigkeit von der Desorptionsenthalpie und der Temperatur dargestellt werden:

$$\Delta H_{Des} = -R \frac{d \ln C_w}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (3.12)$$

Wird die Ordinate von $\ln C_w$ und die Abszisse von der reziproken Temperatur gebildet, so wird von einem Van't Hoff-Plot gesprochen. Liegen in einem solchen Plot die Datenpunkte auf einer Geraden, so kann die Desorptionsenthalpie aus der Steigung der Regressionsgeraden abgelesen werden (Johnson & Weber, 2001). Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass sich bei hohen Temperaturen auch die Sorptionseigenschaften der Geosorbenten verändern können. Für Huminsäuren konnte z.B. zwischen 40°C und 60°C ein Übergang von „hard-carbon-“ zu „soft-carbon-Eigenschaften“ festgestellt werden (Leboeuf & Weber, 1997). Dies würde zu einer Unterschätzung der „wahren“ Desorptionsenthalpien mit dem vorgestellten Ansatz führen. In Vergleichsuntersuchungen konnten jedoch sehr gute Übereinstimmungen zwischen gemessenen und mit diesem Ansatz berechneten Desorptionsraten bei 25°C festgestellt werden (Johnson & Weber, 2001).

Aus diesen Überlegungen ist bereits ersichtlich, dass auch für die Desorption die Heterogenität der Geosorbenten zu berücksichtigen ist. So konnten in Desorptionsversuchen an Hafensedimenten nach Fraktionierung in verschiedene Komponenten (Ton/Schluff-Komponente einerseits und kohlige Partikel andererseits) eine fast vollständige Desorption der PAK innerhalb von 100 Tagen von der Ton/Schluff-Fraktion beobachtet werden, während auf den kohligen Partikeln bei wesentlich höheren Desorptionsenthalpien $>90\%$ der PAK verblieben (Ghosh et al., 2001). Des weiteren ist auch bei der

Desorption zwischen schneller und langsamer Desorptionskomponente zu unterscheiden (Ghosh et al., 2001; Hawthorne et al., 2001; Johnson et al., 2001; Northcott & Jones, 2001b; Rockne et al., 2002; Shor et al., 2003).

Durch Coextraktion organischer Verbindungen aus Bodenproben kann sich die Löslichkeit von hydrophoben organischen Schadstoffen erhöhen (Kopinke et al., 2001). Eine Korrektur von gemessenen Schadstoffkonzentrationen kann durch die folgende Gleichung angenähert werden (Grathwohl, 1998):

$$C_{w,DOC} = C_w(1 + f_{DOC} K_{DOC}) \quad (3.13)$$

Dabei bezeichnet $C_{w,DOC}$ die Lösungskonzentration bei Anwesenheit von gelöster organischer Substanz [$M L^{-3}$], K_{DOC} den Verteilungskoeffizient zwischen gelöstem organischem Kohlenstoff und Wasser [$L^3 M^{-1}$] und f_{DOC} die Fraktion des gelösten organischen Kohlenstoffes [$M L^{-3}$]. Auch für die Bindung der PAK an die gelöste organische Substanz werden nichtlineare Sorptionsisothermen berichtet (Maxin & Kögel-Knabner, 1995; Laor & Rebhun, 2002). Daher ist unter Umständen auch für den K_{DOC} eine Konzentrationsabhängigkeit gegeben.

3.1.2 Vorkommen von PAK in Böden und Sedimenten

Für die PAK bilden die Böden aufgrund der Lipophilie und damit einhergehender hoher K_{OW} -Werte eine Senke (Wild & Jones, 1995). In einer Literaturstudie wurden Daten zur PAK-Belastung von Böden aus diffusen Quellen zusammengestellt (Tabelle 3-1 und Tabelle 3-2). Daraus ist ersichtlich, dass auf terrestrischen Standorten des ländlichen Raumes die höchsten PAK-Konzentrationen in den Humusaufgaben von Waldböden ermittelt werden (Tabelle 3-1). Bei der Betrachtung mineralischer Horizonte hingegen zeigen die rezenten Überflutungsflächen von Flüssen z.T. sehr hohe PAK-Konzentrationen. Die Ablagerung

von Sedimenten im Zusammenhang mit Hochwasserereignissen führen hier zu wesentlich höheren Schadstoffkonzentrationen als in anderen Böden des ländlichen Raumes, da hier neben der atmosphärischen Deposition auch Direkteinleitungen von PAK in die Flüsse zu berücksichtigen sind. Insofern stellen die Auen unter dem Gesichtspunkt des diffusen Eintrages besonders sensible Standorte dar (Anacker et al., 2003). Insgesamt deutlich niedrigere Konzentrationen werden in marinen Sedimenten ermittelt, wobei die Tiefseesedimente als Referenzmedien für die globale Hintergrundbelastung angesehen werden können.

In Städten treten z.T. wesentlich höhere PAK-Konzentrationen als im ländlichen Raum auf (Tabelle 3-2), wobei in Vergleichsstudien ein Faktor von 10-20 zwischen diesen beiden Immissionsräumen festgestellt wurde (Jones et al., 1989b; Ishaq et al., 2003). Aufgrund kürzerer Akkumulationszeiträume und geringeren Industriebesatzes mit damit einhergehenden niedrigeren Emissionen liegen die PAK-Konzentrationen in urbanen Gebieten der Tropen i.d.R. deutlich unter den Werten mitteleuropäischer Verdichtungsräume (Wilcke et al., 1999a). Straßenstäube bilden die Hauptquelle der PAK-Belastung in urbanen Räumen (VanMetre et al., 2000; Li et al., 2001). Hier treten z.T. extrem hohe PAK-Konzentrationen auf (Tabelle 3-2), wobei die große Schwankungsbreite der Daten auch auf unterschiedliche Staubquellen zurückzuführen sind. Die Maximalkonzentrationen von 383 mg kg^{-1} für die PAK-Summe wurden im Straßenstaub New Yorks nach dem Zusammenbruch des World Trade Centers im September 2001 ermittelt (Offenberg et al., 2003). Dabei handelt es sich sicherlich nicht um ein repräsentatives Probenmaterial. Auch in Böden unter Eisenbahnlinien treten aufgrund der Behandlung der Bahnschwellen mit Teerölen und des hohen Rußausstoßes der früheren Dampflokomotiven sehr hohe PAK-Konzentrationen auf.

Tabelle 3-1 PAK-Konzentrationen [mg kg^{-1}] in Böden und oberflächennahen Sedimenten des ländlichen Raumes.

Kompartiment	Σ PAK (überw. PAK ₁₆)		BaP		Literaturquellen
	Bereich	Median	Bereich	Median	
Wald					
Humusauflagen / BRD	1,00-18,72	4,50		0,230	Pichler et al., 1996
Humusauflagen / BRD	0,64-19,92	4,79		0,249	Krauss et al., 2000a
Humusauflagen / BRD			0,241-0,410	0,306 ^{a)}	Matzner et al., 1981
Humusauflagen / England		4,81 ^{a)}		0,352 ^{a)}	Wild & Jones, 1995
Oberböden / BRD	0,06-2,61	0,47		0,025	Krauss et al., 2000a
Oberböden / BRD			0,002-0,011	0,005 ^{a)}	Matzner et al., 1981
Unterböden / BRD	0,01-0,69	0,04		0,002	Krauss et al., 2000a
			0,001-0,003	0,001	Matzner et al., 1981
Acker					
Pflughorizont / England		0,663		0,072	Jones et al., 1989
Pflughorizonte / China		0,43		0,020	Chu et al., 2003
Pflughorizonte / Korea	0,02-2,83	0,16	n.d.-0,294	0,010	Nam et al., 2003b
Abgespültes Sediment/ BRD	0,03-0,33	0,14 ^{a)}	0,014-0,051	0,023	Walther et al., 1986
Grünland					
Auensedimente / BRD			n.d.-0,831	0,153 ^{a)}	Anacker et al., 2003
Auensedimente / BRD	0,42-11,32	2,91	0,045-1,176	0,342	Moldenhauer, 1996
Auensedimente / BRD		3,6		0,080	Gocht et al., 2001
Auensedimente / BRD	0,4-7,2	2,75			Krauss et al., 2000b
Auensedimente / USA	0,06-0,56	0,28	n.d.-0,054	n.d.	Mielke et al., 2001
Oberböden / Wales	0,11-0,35	0,18	0,003-0,040	0,009	Jones et al., 1989b
Oberböden / Brasilien	0,08-0,09	0,09	<0,001	<0,001	Wilcke et al., 1999b
Oberböden (Straßennähe) / China	0,39-6,61	1,82 ^{a)}	n.d.-0,51	0,108 ^{a)}	Chu et al., 2003
Seesedimente					
Alpen		0,51		0,031	Steinberg et al., 1989
Hochgebirgsseen Europa	0,15-16,00	0,64	0,005-0,770	0,022	Fernandez et al., 1999
Schottland		0,60		0,025	Rose & Rippey, 2002
England		0,02		0,001	Sanders et al., 1993
USA	2,64-10,32	6,48	0,128-0,690	0,409	Heit et al., 1981
Indien	<0,01-0,92	0,02	n.d.-0,022	n.d.	Rao, 2003
Marine Sedimente					
Küste / Spanien	0,02-0,40	0,06	n.d.-0,033	n.d.	Viguri et al., 2002
Küste / Mexiko	0,01-0,81	0,05	0,001-0,079	0,004	Macias-Zamora et al., 2002
Küste / Korea	0,01-0,17	0,05 ^{a)}	n.d.-0,04		Kim et al., 1999
Küste / Malaysia	<0,01-0,07	0,01			Zakaria et al., 2002
Küste, Tiefsee / Südchin. Meer	0,03-0,28	0,14	0,001-0,016	0,008	Yang, 2000
Tiefsee / Pazifik	<0,01-0,06	<0,01	n.d.-0,005	n.d.	Ohkouchi et al., 1999

^{a)} arithmetischer Mittelwert

Tabelle 3-2 PAK-Konzentrationen [mg kg^{-1}] in Böden und oberflächennahen Sedimenten im Bereich städtischer Verdichtungsräume.

Kompartiment	Σ PAK		BaP		Literaturquellen
	Bereich	Median	Bereich	Median	
Stadtböden (Oberböden)					
Hamburg (BRD)	0,09-44,29	3,95	0,03-3,290	0,280	Gras et al., 2000
Hamm (BRD)	2,96-5,38	4,17 ^{a)}	0,25-0,61	0,430 ^{a)}	Rother & Friese, 2001
Gartenböden Bayreuth (BRD)	0,7-17,7	12,05			Krauss et al., 2002b
Wales	0,58-8,28	1,61	0,017-0,603	0,070	Jones et al., 1989b
New Orleans (USA)	0,65-40,69	3,73	0,052-6,103	0,276	Mielke et al., 2001
USA	0,06-5,80	1,10			Menzie et al., 1992
Manaus (Brasilien)	0,04-0,33	0,10	n.d.-<0,001	<0,001	Wilcke et al., 2002
Uberlandia (Brasilien)	0,01-0,39	0,10	<0,001-0,025	0,004	Wilcke et al., 1999b
Bangkok (Thailand)	0,01-0,38	0,09	n.d.-0,022	0,004	Wilcke et al., 1999a
Straßenstäube					
Landstraße		16,2 ^{a)}			Krein & Schorer, 2000
Tübingen (BRD)	4,07-8,01	6,04 ^{a)}	0,363-0,479	0,421 ^{a)}	Steidle, 2003
New York (USA)	218-383	376	12,1-23,0	19,30	Offenberg et al., 2003
Milwaukee (USA)			0,240-1,456	0,702	Li et al., 2001
Verschiedene Städte USA	8-336	137			Menzie et al., 1992
Eisenbahnschienen					
Böden unter Schienenbett		87,3 ^{a)}		5,70 ^{a)}	Hageman et al., 1996
Flüsse (Sedimente)					
Süddeutschland	0,61-35,78	7,86	0,10-4,76	1,19	Hagenmaier & Kaut, 1981
Norddeutschland	0,2-44,5	1,1	0,002-2,55	1,05	Lach & Steffen, 1997
Ohio (USA)	1,97-8,97	2,69	n.d.-1,121	0,160	Li et al., 2001
Malaysia, Japan	0,02-0,92	0,08			Zakaria et al., 2002
Seen (Sedimente)					
Bodensee (BRD)	1,03-2,97	2,71	0,097-0,425	0,280	Grimmer & Böhnke, 1977
Michigan-See (USA)	1,20-3,77	2,84	0,080-0,268	0,217	Simcik et al., 1996
Michigan-See (USA)	0,53-4,09	0,75			Rachdawong et al., 1998
Mehrere Seen (USA)	2,79-224,0	30,95	0,154-10,800	1,280	Van Metre et al., 2000
Marine Sedimente					
Ästuar (Frankreich)	0,02-4,62	1,02		0,082	Budzinski et al., 1997
Ästuar (China)	0,33-6,42	1,21			Liu et al., 2001
Küste (Spanien)	1,30-25,80	2,70	0,113-1,867	0,154	Viguri et al., 2002
Küste (Baltisches Meer)	0,01-30,1	2,45			Baumard et al., 1999
Küste (Hong-Kong)	0,36-11,10	1,17			Tam et al., 2001
Küste (Korea)	0,04-1,10	0,31		0,039	Khim et al., 1999
Hafen (USA)	11,50-13,80	12,75			Brenner et al., 2002
Hafen (China)	0,07-26,1	2,27	n.d.-3,33	0,134	Hong et al., 1995

^{a)} arithmetischer Mittelwert

Während die PAK in den Böden und Sedimenten des ländlichen Raumes überwiegend pyrogenen Herkunft sind (Wickström & Tolonen, 1987; Ohkouchi et al., 1999; Wilcke et al., 1999b; Macias-Zamora et al., 2002; Rose & Rippey, 2002), kann in den marinen und limnischen Sedimenten in der Nähe von Städten bzw. in Häfen anhand der PAK-Verteilungsmuster z.T. auch eine petrogene Abstammung durch Direkt-einleitungen von Schiffen (Tanksäuberungen) nachgewiesen werden (Hong et al., 1995; Rachdawong et al., 1998; Baumard et al., 1999; VanMetre et al., 2000; Arzayus et al., 2001; Viguri et al., 2002).

Zwar liegen die PAK-Konzentrationen in Städten und erst Recht auf Altlasten um ein Vielfaches über denen im ländlichen Raum. Bei einer reinen Massenbetrachtung wird jedoch deutlich, dass über 90% der PAK-Emissionen aus allen Quellen in den Böden des ländlichen Raumes akkumulieren (Wild & Jones, 1995). Durch die schleichende Anreicherung über lange Zeiträume (Jahrhunderte) könnten auch in emissionsfernen Gebieten kritische PAK-Konzentrationen erreicht werden. Eine solche Problematik entzieht sich durch die räumliche Entgrenzung nachsorgenden Maßnahmen (Sanierungen), ihr kann auf strategischer Ebene nur vorsorgend begegnet werden.

3.1.3 Beziehung zwischen atmosphärischer Deposition und Bodenbelastung

Zur Beschreibung von Bodenzustandsveränderungen über die Zeit können archivierte Bodenproben herangezogen werden und mit aktuellen Probenahmen verglichen werden. Auf diese Weise konnten Lapenis et al. (2000) die anthropogene Bodenversauerung in den Böden der russischen Taiga während der letzten 100 Jahre belegen. Jones et al. (1989a) beschreiben mit diesem Ansatz die Anreicherung von PAK seit der Industrialisierung in einem Boden Englands. Neben diesen über den Termin der Probenahme definierten Vergleichsstudien (deren Limitierung v.a. in einer adäquaten Proben-

konservierung liegen) bietet die Sedimentanalytik die Möglichkeit, Zeitreihen von Belastungszuständen zu erstellen. Diese Ressourcen werden im Folgenden genutzt, um die aktuelle Bodenbelastung auf die historische atmosphärische Deposition zu beziehen.

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, erreichen die PAK über die atmosphärische Deposition auch die Böden des ländlichen Raumes. Eine Verknüpfung der aktuellen Bodenbelastung mit der atmosphärischen Deposition kann theoretisch bei bekannten historischen Depositionsraten hergestellt werden. Wenn die Substanzen nur durch atmosphärische Deposition eingetragen wurden und Verluste durch mikrobiellen Abbau, Auswaschung oder Ausgasung nach dem Eintrag ausgeschlossen werden, kann die aus der Deposition erwartete Schadstoffmasse pro Flächeneinheit (Bodenvorrat) aus den historischen Depositionsraten berechnet werden:

$$Vor = \int D dt \quad (3.14)$$

Dabei bezeichnet *Vor* den Bodenvorrat [$M L^{-2}$] und *D* die Depositionsrate [$M T^{-1} L^{-2}$]. Bei Betrachtungen zur Langzeitakkumulation von Stoffen muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Depositionsrate über den Akkumulationszeitraum keineswegs konstant gewesen ist. Dies zeigen geochronologische Untersuchungen von Seesedimenten, die als Archive der historischen Depositionsraten herangezogen werden können. Ein direkter quantitativer Vergleich unterschiedlicher Seesedimente zur Ableitung der historischen Depositionsraten verbietet sich, denn die Unterschiede in den Einzugsgebieten (Größe, Nutzung, Morphologie) führen zu unterschiedlichen Frachten in die jeweiligen Seen. Diese Unsicherheiten lassen sich zumindest z.T. durch die Berechnung von Anreicherungsfaktoren minimieren, d.h. die Depositionsraten werden auf einen Referenzwert bezogen (Müller & Böhnke, 1977; Sanders et al., 1993; Fernandez et al., 2000). In Abbildung 3-2 wurden solche Anreicherungsfaktoren aus Sedimentuntersuchungen von 7 in der Nordhemisphäre

lokalisierten Seen berechnet. Als Referenzwert wurden die Werte von 1990 herangezogen, da

- i) in jungen Sedimenten am wenigsten Zeit für Veränderungen durch mikrobiellen Abbau, Biogenese, Diagenese, Verflüchtigung oder Auswaschung gegeben ist;
- ii) der Messwert als sicherer bezeichnet werden kann, da die niedrigen Konzentrationen vorindustriell abgelagerter Sedimente sich häufig im Bereich der Nachweisgrenze bewegen;
- iii) ein gleicher zeitlicher Bezug in den verschiedenen Seen hergestellt wird. Für die Literaturquellen, deren jüngste untersuchte Sedimente älter als 1990 sind (Müller & Böhnke, 1977; Hites et al., 1980; Wickström & Tolonen, 1987), wurde der Referenzwert durch Approximation an den ermittelten Trend extrapoliert.

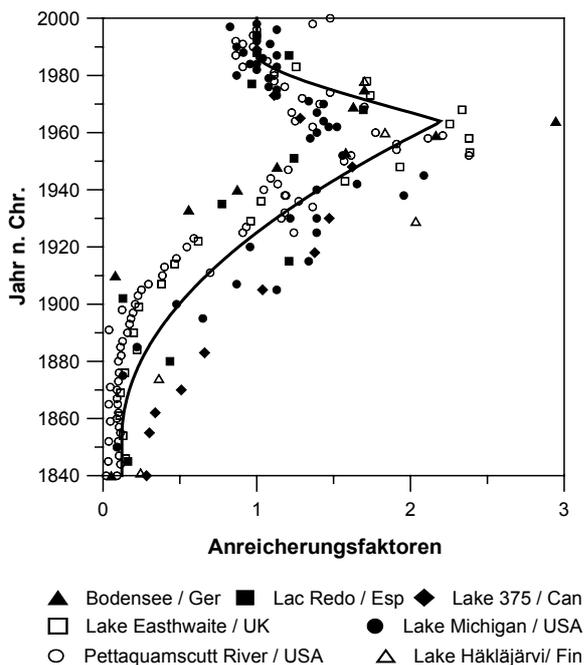


Abbildung 3-2 Aus Sedimentuntersuchungen von nordhemisphärischen Seen berechnete PAK-Anreicherungsfaktoren (Datenquelle: Müller & Böhnke, 1977; Hites et al., 1980; Wickström & Tolonen, 1987; Lockhart et al., 1993; Sanders et al., 1993; Simcik et al., 1996; Fernandez et al., 2000; Schneider et al., 2001; Lima et al., 2003).

Obwohl die jeweiligen Konzentrationen oder Frachten sich quantitativ deutlich voneinander unterscheiden, fallen die Anreicherungsfaktoren

in einen engen Korridor (Abbildung 3-2) der es erlaubt, von einem gemeinsamen zeitlichen Trend der PAK-Einträge in die Böden des ländlichen Raumes auf der nördlichen Hemisphäre zu sprechen. 4 Zeitabschnitte lassen sich unterscheiden:

1. Vorindustrielle Zeit bis ca. 1850, gekennzeichnet durch relativ geringe Einträge („natürlicher“ Hintergrund)
2. Zwischen 1880 und 1965 Anstieg der Einträge bis auf das 25fache gegenüber dem vorindustriellen Niveau (1.)
3. Rückgang der Einträge zwischen 1965 und ca. 1980-1990 sowie schließlich
4. Stabilisierung auf einem ca. 10fach höherem Niveau gegenüber der vorindustriellen Zeit (1.).

Für die erste Phase kann davon ausgegangen werden, dass die PAK überwiegend aus natürlichen Quellen (z.B. Waldbrände), z.T. aber auch aus anthropogenen Quellen (Hausbrand) stammen, jedoch nicht durch industrielle Emissionen/Verbrennung fossiler Rohstoffe stark überprägt sind. Der Anstieg bis ca. 1960 wird mit steigenden Emissionen aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe in Verbindung gebracht (2. Phase). Der anschließende Rückgang zwischen 1960 und 1980 (3. Phase) ist auf Emissionskontrollen in den Industrienationen im Zusammenhang mit der Umweltgesetzgebung zurückzuführen. Nach einer Phase der Stabilisierung seit 1990 (4. Phase) gibt es Hinweise auf eine erneute Steigerung der PAK-Einträge, die mit steigendem Fahrzeugaufkommen in Verbindung gebracht werden (Wild & Jones, 1995; VanMetre et al., 2000; Lima et al., 2003).

Zwar zeigt die Streuung der Datenpunkte, dass im zeitlichen Verlauf in den verschiedenen Archiven durchaus Unterschiede auftreten, die neben der Unsicherheit bei der Datierung auch im Zusammenhang mit der Entfernung zu den jeweiligen Emissionsräumen stehen können. So ermittelten z.B. Fernandez et al. (2000) in Hochgebirgsseen Zentraleuropas höhere Anreicherungsfaktoren als in peripher gelegenen. Dies

bedeutet, dass langfristige Trends in sehr entlegenen Gebieten nur in abgeschwächter Form und zeitlich verzögert erfasst werden können. Dementsprechend werden nur geringe Anreicherungsfaktoren in der Arktis ermittelt, wobei dort bis heute kein Rückgang, sondern anhaltend steigende PAK-Einträge festgestellt werden (Fernandez et al., 2000). Darüber hinaus konnten in Detailuntersuchungen weitere Differenzierungen identifiziert werden, wie z.B. sinkende Einträge zwischen 1930 und 1945 bzw. 1974, die mit der Weltwirtschaftskrise und sinkendem Kraftstoffverbrauch während der Ölkrise in Zusammenhang gebracht werden (Hites et al., 1980; Lima et al., 2003). Solche Differenzierungen gehen jedoch durch die Aggregation der Datensätze, die in vollkommen unterschiedlichen Einzugsgebieten erhoben wurden, in dem gebildeten Korridor unter. Die Lage der einzelnen Datenpunkte in diesem Korridor spricht dafür, dass der generelle Trend und insbesondere das Maximum in den 60er Jahren sowie das bis heute anhaltende hohe Niveau der PAK-Deposition richtig erfasst werden.

Für eine Beschreibung von PAK-Bodenkonzentrationen aus atmosphärischer Deposition muss Gleichung 3.14 folgendermaßen erweitert werden:

$$Vor = \int A D dt \quad (3.15)$$

mit A = Anreicherungsfaktoren [-] (siehe Abbildung 3-2). Dabei gilt bei linearer Anpassung für $t < 1880$

$$A(t) = 0,09$$

für $1880 < t < 1965$

$$A(t) = 0,022 t - 41,28$$

für $1965 < t < 1990$

$$A(t) = 79,424 - 0,0394 t$$

und für $t > 1990$

$$A(t) = 1$$

Als Plausibilitätsprüfung können solcherart ermittelte Schadstoffeinträge mit tatsächlichen Bodenvorräten verglichen werden (Kap. 3.1.4).

Neben diesem retrospektiven Ansatz kann auch progressiv vorgegangen werden. Dann werden zukünftig erwartete Depositionsraten mit aktuellen Bodenkonzentrationen bzw. -vorräten in Beziehung gesetzt und der Frage nachgegangen, wann ein bestimmter Schwellenwert in den Böden erreicht wird. Mathematisch lässt sich dies folgendermaßen formulieren:

$$t_{Sw} = \frac{(C_{c, Sw} - C_{s, akt}) M \rho}{D} \quad (3.16)$$

Dabei bezeichnet t_{Sw} die Zeit bis zum Erreichen des Schwellenwertes [T], $C_{c, Sw}$ die Schwellenwertkonzentration [$M L^{-3}$], $C_{s, akt}$ die aktuelle Bodenkonzentration [$M M^{-1}$], M die Horizontmächtigkeit [L], ρ die Trockenraumdichte [$M L^{-3}$] und D die Depositionsrate [$M L^{-2} T^{-1}$].

3.1.4 PAK-Bodenkonzentrationen und -vorräte

Die im folgenden aufgezeigte Korrelation zwischen atmosphärischer Deposition und aktueller Bodenbelastung beschränkt sich auf landwirtschaftlich unbeeinflusste Standorte im ländlichen Raum, da nur für diese Standorttypen eine Immissionssituation angenommen werden kann, die ausschließlich von der atmosphärischen Deposition bestimmt wird. Für alle anderen Standorttypen sind zusätzliche Einträge über andere Pfade in Betracht zu ziehen, bei landwirtschaftlicher Nutzung zum Beispiel der Eintrag über Klärschlammaufbringung. Diese Szenarien werden hier auch deshalb nicht betrachtet, da in den eigenen Bodenuntersuchungen nur Waldstandorte beprobt wurden.

Flächenrepräsentative Angaben zur Bodenbelastung mit PAK und anderen Stoffen wurden von der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz als Hintergrundwerte veröffentlicht (LABO, 1998). Für Benzo(a)pyren existiert ein länderübergreifender Hintergrundwert für Waldböden, für die Summe der EPA-PAK sind

entsprechende nutzungsspezifisch differenzierte Werte nur von einigen Bundesländern erhoben worden. Die gewichtsbezogenen Konzentrationsangaben können unter Berücksichtigung horizontspezifischer Eigenschaften in eine flächenbezogene Schadstoffmasse (Vorräte) umgerechnet werden (Simcik et al., 1996):

$$Vor = \sum_{i=1}^n C_s \rho M \quad (3.17)$$

Dabei bezeichnet C_s die PAK-Konzentration im Feststoff [$M M^{-1}$], ρ die Trockenraumdichte [$M L^{-3}$], M die jeweilige Horizontmächtigkeit [L] und i die Anzahl der Horizonte. In Tabelle 3-3 wurden aus den Hintergrundwerten der LABO (1998) die entsprechenden Bodenvorräte abgeschätzt.

Tabelle 3-3 Berechnung der Bodenvorräte aus Hintergrundwerten von PAK-Konzentrationen im ländlichen Raum. Für die Berechnung wurde eine Horizontmächtigkeit von 0,05 m (jeweils O und A) sowie $\rho(O) = 150 \text{ kg m}^{-3}$ bzw. $\rho(A) = 1200 \text{ kg m}^{-3}$ angenommen.

Horizonte	Perzentil	Konzentration [mg kg ⁻¹]		Vorrat [mg m ⁻²]	
		PAK ₁₆ ^{c)}	BaP ^{d)}	PAK ₁₆	BaP
O ^{a)}	50. P.	1,15	0,120	8,60	0,90
A ^{b)}	50. P.	0,25	0,024	15,24	1,44
O	90. P.	2,98	0,608	22,33	4,56
A	90. P.	1,99	0,127	119,58	7,62

^{a)} Organische Horizonte

^{b)} Oberböden

^{c)} Hintergrundwerte für Waldböden Baden-Württemberg, 16 EPA-PAK (LABO, 2003)

^{d)} Länderübergreifender Hintergrundwert für Waldböden in der BRD (LABO, 1998)

Unter Verwendung von Gleichung 3.15 wurde mit einer aktuellen Depositionsrate von $200 \mu\text{g a}^{-1}$ für die PAK-Summe (EPA-PAK ohne Naphthalin) bzw. $10 \mu\text{g a}^{-1}$ für Benzo(a)pyren ein Eintrag von 26 mg m^{-2} (PAK-Summe) bzw. $1,3 \text{ mg m}^{-2}$ seit 1840 berechnet (dass die verwendeten Depositionsraten eine realistische Grundannahme darstellen, kann Kap. 2 entnommen werden). Dies stimmt sehr gut mit den

Bodenvorräten überein, die aus den Medianen der Hintergrundkonzentrationen berechnet wurden (die Summe von Humusaufgabe und Oberböden beträgt $23,8 \text{ mg m}^{-2}$ für die PAK-Summe bzw. $2,3 \text{ mg m}^{-2}$ für Benzo(a)pyren). Als Startwert wird für das Jahr 1840 für die PAK-Summe eine Depositionsrate von $18 \mu\text{g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ errechnet. Diese liegt im Bereich der von Fernandez et al. (2000) ermittelten vorindustriellen Depositionsraten, die mit $5\text{-}30 \mu\text{g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ angegeben werden.

Somit ließe sich die heute vorhandene durchschnittliche Bodenbelastung mit PAK im ländlichen Raum zum größten Teil auf den anthropogenen Einfluss im Zusammenhang mit der Industrialisierung zurückführen. Die berechneten Vorräte für das 90. Perzentil der Hintergrundwerte übersteigen den berechneten Eintrag aus atmosphärischer Deposition ca. um den Faktor 5. Ursache für die 90. Perzentil-Werte können entweder lokale Überschreitungen der angenommenen Depositionsrate von $200 \mu\text{g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ durch in der Nähe gelegene Punktquellen oder lokal höhere Vorbelastungen der Standorte sein (Altlasten). Diese lokal höheren Vorbelastungen können sowohl durch natürliche Quellen wie Waldbrände als auch nutzungsbedingt durch vorindustrielle Handwerksbetriebe (Köhlereien, Hüttenwerke etc.) verursacht worden sein.

3.1.5 Ziele und Konzept der Bodenuntersuchungen

Durch die PAK-Analytik an Bodenproben von repräsentativen Bodenprofilen aus zwei kleinen Wassereinzugsgebieten im ländlichen Raum wird mit der Berechnung der Bodenvorräte untersucht, ob die aktuelle Bodenbelastung in Beziehung zur atmosphärischen Deposition gesetzt werden kann. Des weiteren erlaubt die Berechnung der Bodenvorräte einen Vergleich der standortsbezogenen Schadstoffinventare und liefert damit Informationen zur Schwankungsbreite der Schadstoffbelastung innerhalb kleiner Einzugsgebiete, aber auch im regionalen Maßstab durch den Vergleich unterschiedlicher Einzugsgebiete. Daraus lassen sich auch Rückschlüsse

zum Langzeitverhalten der PAK in den Böden des ländlichen Raumes ziehen, wie z.B. zur Frage einer Degradation der PAK im Anschluss an die atmosphärische Deposition.

Darüber hinaus soll durch die Durchführung von Wasserextraktionen das Löslichkeitspotenzial der PAK in den Böden bestimmt werden. In Ergänzung mit der Bestimmung von Sorptionsisothermen an ausgewählten Bodenhorizonten kann damit die Gefährdung für einen möglichen Durchbruch durch die ungesättigte Bodenzone abgeschätzt werden.

3.2 Material und Methoden

3.2.1 Probenahme, Lagerung und Vorbereitung

Die Bodenuntersuchungen wurden in den Untersuchungsgebieten „Seebach“ / Nordschwarzwald und „Obere Lange Klinge“ / Schönbuch durchgeführt. Die Probenahmeorte sind in Kap. 1.3.1 bzw. 1.3.2 in den Abbildungen 1-4 und 1-5 verzeichnet. In beiden Untersuchungsgebieten wurden mittels Kartenstudium vorhandener Bodenkartierungen repräsentative Bodenprofile ausgewählt und beprobt. Die Probenahme im Seebach-Gebiet erfolgte durch horizontweise Beprobung an aufgegrabenen Profilgruben als Mischprobe aus jeweils drei Wänden der Profilgruben. Zwischen 5 und 10 l Bodenmaterial je Horizont wurden mit Metallschaufeln über die gesamte Horizonttiefe entnommen und in Metalleimern zwischengelagert. Zur Bestimmung der Trockenraumgewichte wurden zusätzlich Proben der mineralischen Horizonte mit Stechzylindern (100 cm³) in 3 Parallelen je Horizont entnommen.

Im Schönbuch wurden die Profile bis einschließlich zum obersten Unterbodenhorizont aufgegraben. Die Probenahme wurde für jedes Bodenprofil an drei Aufgrabungen durchgeführt und das Bodenmaterial aus den jeweils gleichen Horizonten zu einer Mischprobe vereinigt. Je Horizont wurden ca. 1 l Bodenmaterial über die

gesamte Horizonttiefe entnommen und in Braunglasflaschen zwischengelagert. Die Beprobung der unteren Unterbodenhorizonte sowie tiefer gelegener Horizonte erfolgte durch Bohrungen mit einem 1-m Pürckhauer-Bohrstock als Mischprobe aus jeweils 5 Bohrungen. Die Standort- und Profilbeschreibungen sind in den Tabellen A-12 bis A-17 zusammengefasst. Die Bodenansprache (Bodenart, Farbe) erfolgte an feldfrischen Proben im Gelände und folgt der Terminologie der aktuellen bodenkundlichen Kartieranleitung (Ad-hoc-Arbeitsgruppe Boden, 1994).

Im Anschluss an den Transport aus dem Gelände wurden die Proben bei Raumtemperatur in abgedunkeltem Zustand (Bedeckung mit Papiertüchern) getrocknet. Diese Art der Trocknung führt lediglich für Naphthalin zu relevanten Verlusten durch Ausgasung, für alle anderen PAK sind vergleichbare Ergebnisse für feldfrische und getrocknete Proben zu erwarten (Wilcke et al., 2003). Die Trocknung ist jedoch eine wichtige Voraussetzung für die Herstellung repräsentativer Teilproben, denn im Anschluss an die Trocknung erfolgte mittels Probenteilern eine Homogenisierung der Proben. Die getrockneten und homogenisierten Proben wurden mit einem Sieb mit 2 mm Maschenweite gesiebt (Ausnahme: L-Horizonte). Die weitere Bearbeitung erfolgte am Feinbodenanteil < 2 mm.

3.2.2 Bestimmung der Trockenraumgewichte

Die Stechzylinderproben wurden unmittelbar nach dem Transport im Labor gewogen. Anschließend erfolgte die Trocknung der Proben bei 105°C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz. Daraufhin wurden die Stechzylinder ein weiteres mal gewogen. Dieses Verfahren erlaubte die Bestimmung des Wassergehaltes in den Bodenprofilen zum Zeitpunkt der Probenahme sowie des Trockenraumgewichtes als horizontbezogene arithmetische Mittelwerte der je 3 Parallelen.

3.2.3 Bestimmung des Gehaltes an organisch gebundenem Kohlenstoff (TOC)

Als wesentlicher bodenkundlicher Begleitparameter für Bodenbelastungen mit POP wurde der Gehalt an organischem Kohlenstoff (C_{org} oder *TOC* von *total organic carbon*) bestimmt. Vorbereitend wurden die Proben mit einer Planetenmühle pulverisiert. Anschließend müssen die Proben entkalkt werden (Entfernung des anorganisch gebundenen Kohlenstoffes). Zu diesem Zweck wurden den Proben (Einwaage: 0,5 - 1 g) tropfenweise 16%ige HCl zugegeben, bis keine Reaktion mehr erfolgte. Anschließend wurde die Säure dekantiert und die Proben so lange mit deionisiertem Wasser gewaschen, bis ein pH-Wert von 6 erreicht war. Dann erfolgte die Trocknung der Proben bei 80 - 100°C bis zur Gewichtskonstanz.

Abhängig vom erwarteten *TOC*-Gehalt erfolgte die Messung des *TOC* entweder an einem Boatsampler (bei *TOC* < 1%, Dohrmann Modul 183) oder an einem vario EL der Fa. Elementar (bei *TOC* > 1%). In beiden Geräten werden die Proben unter ständiger Sauerstoffzufuhr bei Temperaturen zwischen 750°C und 1000°C verbrannt (trockene Veraschung). Die dabei entstandene CO₂-Menge wurde in einem nachgeschalteten Infrarotdetektor gemessen (im Elementar vario EL integraler Bestandteil, am Boatsampler ein Horiba PIR-2000). Aus der quantitativen CO₂-Messung erfolgte dann die Berechnung des *TOC*-Gehalts. Eine externe Kalibrierung der Geräte wurde mit Kaliumhydrogenphthalat vorgenommen.

3.2.4 Bestimmung des karbonatisch gebundenen Kohlenstoffes

Zur Charakterisierung der Bodenproben wurde der Gehalt an karbonatisch gebundenem Kohlenstoff bestimmt. Die Bestimmung wurde durch volumetrische Titration an pulverisierten Proben vorgenommen. Die Proben (Einwaage: 1 g) wurden mit 20 ml 1 N HCl versetzt und Bromphenolblau als Indikator zugegeben. Dann

erfolgte die Titration mit 1 N NaOH bis zum kompletten Farbumschlag von gelb nach blau. Aus der verbrauchten NaOH-Menge wurde der Gehalt an karbonatisch gebundenem Kohlenstoff berechnet.

3.2.5 Bestimmung des pH-Wertes

Die Messung des pH-Werts in den Bodenproben erfolgte nach DIN 19684-1 (1977) mit einer 0,01 M CaCl₂-Lösung. Es wurden Suspensionen in einem Feststoff-Wasser-Verhältnis von 1:2,5 hergestellt. Die Messung erfolgte elektrometrisch mit einer Einstabmesskette an einem Digitalmeter der Firma WTW (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten), Modell pH540 GLP.

3.2.6 Lösungsmittelextraktionen

In der Analytik auf persistente organische Schadstoffe in Feststoffproben wurden in den letzten Jahren verstärkt sog. „Beschleunigte Lösungsmittelextraktoren“ (Accelerated Solvent Extractor, ASE) eingesetzt (Richter et al., 1996; Gan et al., 1999; Wenzel et al., 1999; Bandh et al., 2000; Wennrich et al., 2000; Hubert et al., 2001). Diese zeichnen sich gegenüber dem früheren Standard-Extraktionsverfahren, der Soxhlet-Extraktion, durch kürzere Extraktionszeiten bei vergleichbaren oder höheren Extraktausbeuten und geringeren Lösungsmittelverbrauch aus. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurden die Extraktionen zur Bestimmung der PAK-Feststoffkonzentrationen mit einem ASE 300 der Fa. Dionex als sequenzielle Extraktion mit Aceton und Toluol durchgeführt. Diese Lösungsmittelwahl zeichnet sich durch hohe Extraktausbeuten aus (Bandh et al., 2000; Hubert et al., 2001). Es wurden die gleichen Extraktionsbedingungen gewählt, wie sie bereits in Kap. 2.3.5 (Extraktion der Streu in den Bestandesmessstellen) beschrieben worden sind.

Aufgrund der Coextraktion verschiedenster organischer Komponenten aus den Bodenproben wurde wiederum eine Aufreinigung der Extrakte mittels säulenchromatographischer Trennung durchgeführt. Die Vorgehensweise und die

verwendeten Verbrauchsmaterialien entsprechen den in Kap. 2.3.6 (Extraktreinigung) angegebenen Beschreibungen.

3.2.7 Wässrige Bodeneluat

Zur Bestimmung des wasserlöslichen Anteiles der PAK aus den Bodenproben wurden 2 Bodenprofile aus dem Seebachgebiet ausgewählt („Eichgraben“ und „Seekopf“) und mit der ASE Bodeneluat bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 100°C hergestellt. Die Einwaage der Bodenproben erfolgte in Zellen mit einem Volumen von 100 ml. Die feinkörnigen Proben der Sd-Horizonte des Profils „Seekopf“ wurden im Verhältnis von 1:1 mit Quarzsand (\varnothing 0,6 – 1,2 mm) gemischt. Dies verhindert das Verstopfen der Zelle durch Aufquellen der Tonminerale und sorgt für eine bessere Zugänglichkeit der Kornoberflächen. Um die Gleichgewichtskonzentrationen in der wässrigen Phase zu erreichen, wurde die maximal mögliche Extraktionszeit von 99 min. pro Extraktionsschritt gewählt. Zur Kontrolle, ob Gleichgewichtsbedingungen herrschen, wurde zusätzlich bei minimaler, mittlerer und maximaler Temperatur eine Extraktion mit einer statischen Phase von lediglich 30 min. durchgeführt. Werden bei gleicher Temperatur und verschiedenen statischen Extraktionszeiten die gleichen PAK-Konzentrationen in der wässrigen Phase ermittelt, so ist von Gleichgewichtsbedingungen auszugehen. Da insbesondere zu Beginn der Extraktionen mit erhöhtem PAK-Austrag durch Partikel- bzw. DOC-Mobilisierungen zu rechnen ist (Henzler, 2004; Madlener, 2004), wurden jeweils zu Beginn 6 Extraktionen mit einer statischen Extraktionszeit von 2 Minuten bei Raumtemperatur durchgeführt und das Eluat verworfen. Eine Abreicherung von PAK ist dabei wegen der hohen Sorptionskapazität der Proben nicht zu erwarten, was auch durch die mit Wasser eluierten PAK-Massen, die nur wenige Prozent des in der Feststoffprobe enthaltenen PAK-Vorrats ausmachen, bestätigt wurde. Bei der Starttemperatur erfolgte außerdem eine 3-fach-

Bestimmung zur Kontrolle evtl. rückläufiger Konzentrationen. Die einzelnen Extraktionsschritte sind in Tabelle 3-4 aufgelistet.

Im Anschluss an die Extraktion erfolgte eine Gasspülung mit N₂ zum Austreiben des Restwassergehaltes aus den Feststoffproben. Die Spülzeit betrug 300 sec. Zur Kontrolle möglicher Querkontaminationen während der weiteren Extraktbearbeitung im Labor wurden als Blanks Extrakte von leeren sowie mit Quarzsand befüllten Säulen über das gesamte Temperaturprogramm hergestellt.

Tabelle 3-4 Temperaturen und Extraktionszeiten der sequenziellen ASE-Extraktionen mit Wasser zur Herstellung von Bodeneluat.

Temperatur [°C]	Zeit [min]
25	99
25	30
25	99
25	99
40	99
47	99
53	30
53	99
64	99
75	99
87	99
100	30
100	99

Von den Eluat wurden jeweils 2,5 ml zur Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffes (DOC) sowie des pH-Wertes abgenommen.

3.2.7.1 pH-Wert

Der pH-Wert wurde nur näherungsweise ermittelt. Aufgrund geringer Eluatausbeuten und erwarteter niedriger PAK-Konzentrationen erfolgte diese Messung durch Verwendung von Indikatorstäbchen der Firma Macherey-Nagel an den gleichen Proben, die für die DOC-Messung verwendet wurden.

3.2.7.2 Bestimmung des gelösten organischen (DOC) und anorganischen Kohlenstoffes (DIC)

Die Löslichkeit der PAK kann durch die Lösung von Huminstoffen und Fulvosäuren aus den Feststoffproben erhöht werden. Daher wurde der Gehalt an gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) in den Eluaten bestimmt. Die Messung erfolgte an einem Hochtemperatur-TOC-Analysator der Firma Elementar (highTOC II, Geräteversion „L“), der mit einem XYZ-Probengeber der Firma ETG (Entwicklungs- und Technologie-Gesellschaft) gekoppelt wurde. Je Probe wurden 10 ml in die Vorratsschleife injiziert und sequenziell zunächst der anorganisch gebundene Kohlenstoff, anschließend der organisch gebundene Kohlenstoff bestimmt. Im Anschluss an eine Spülung wurden 4 ml der Probe in den Sparger gegeben und durch Zugabe von 0,8%iger HCl auf einen $\text{pH} \leq 2$ angesäuert. Enthaltene Carbonate werden dadurch in CO_2 überführt. Die angesäuerte Probe wurde mit Trägergas (synthetische Luft aus 20,5% Sauerstoff 5.0 und 79,5% Stickstoff 5.0) durchspült und die austreibbaren Verbindungen gemeinsam mit dem Reagenz der Ansäuerung zunächst in einem Trockenrohr vom Wasserdampf befreit. Anschließend wurden die HCl-Dämpfe durch Adsorption an Silberwolle abgeschieden und das Messgas in einen Infrarot-Detektor geleitet, in dem selektiv CO_2 gemessen wurde. Dieses Signal ist indikativ für den anorganisch gebundenen Kohlenstoff (DIC). Das Reaktionsgemisch aus dem Sparger wurde anschließend in die zuvor mit Wasser gespülte Vorratsschleife gesaugt und 1 ml der entkalkten, gestrippten Probe in den Ofen gegeben, in dem in einem 2-stufigen Verbrennungsprozess die vollständige Oxidation der organischen Verbindungen zu CO_2 erfolgt. Die Messung des CO_2 erfolgt wiederum an dem IR-Detektor. Dieses Signal ist indikativ für den organisch gebundenen Kohlenstoff (DOC).

Eine externe Kalibrierung des Gerätes wurde mit Benzoesäure (DOC) und Natriumcarbonat (DIC) vorgenommen.

3.2.7.3 Flüssig-Flüssig-Extraktion

Im Anschluss an die gravimetrische Volumenbestimmung der Eluate wurden jeweils 3 ml Cyclohexan und deuterierte PAK als interner Standard zugegeben. Anschließend wurden die Proben über mindestens 12 Stunden auf einem Horizontalschüttler geschüttelt. Nach einer Ruhephase zur Phasentrennung wurde das oben aufschwimmende Cyclohexan quantitativ abgenommen. In Proben mit einem hohen DOC-Gehalt kam es teilweise zur Bildung von Emulsionen, die dann mittels Na_2SO_4 (Fa. Merck, wasserfrei gekörnt für die organische Spurenanalyse) zur Rückgewinnung des Cyclohexans gebrochen wurden. Abschließend wurden die Extrakte unter einem leichten Stickstoffstrom auf ca. 200 μl eingengt.

3.2.8 Sorptionsisothermen

Zur Bestimmung der Sorptionskapazität der Böden wurden an ausgewählten Bodenproben Sorptionsisothermen mit Batchversuchen aufgenommen. Die Experimente wurden an pulverisierten Proben durchgeführt (Korngröße $< 0,05$ mm). Als Kontaminant wurde Phenanthren ausgewählt, da mit dieser Substanz bereits viele Untersuchungen zum Sorptionsverhalten durchgeführt wurden (Kleineidam et al., 1999; Xia & Ball, 1999; Kleineidam et al., 2002) und insofern ein Vergleich mit diesen Arbeiten möglich ist.

Für die Experimente wurde eine Stammlösung aus Phenanthren in Methanol angesetzt. Durch Zugabe entsprechender Mengen in Milliporwasser wurden Konzentrationen zwischen 20 und 1000 $\mu\text{g l}^{-1}$ hergestellt (Versuchswasser). Zur Verhinderung eines Kosolventeneffekts wurde darauf geachtet, dass die zugegebene Menge an Methanol $< 0,1\%$ des Wasservolumens betrug. Die trockene Probe wurde in 20 ml Gläsern eingewogen (zwischen 1 und 200 mg) und mit Milliporwasser gesättigt. Anschließend wurden die Proben mit Versuchswasser überschichtet und direkt mit Bördekkappen mit teflonbeschichteten Septen verschlossen. Während einer Woche wurden die Proben equilibriert und

dabei täglich geschüttelt. Nach diesem Zeitraum kann davon ausgegangen werden, dass sich an den pulverisierten Proben ein Sorptionsgleichgewicht eingestellt hat (Schüth, 1994; Rügner, 1998). Dann wurden die Gläser 20 min. bei 1500 U min^{-1} zentrifugiert und ein Aliquot zur Analyse abgenommen. Dieser Aliquot wurde mit Cyclohexan ausgeschüttelt und als interner Standard Naphthalin zugegeben. Die Analyse erfolgte an dem Cyclohexanextrakt. Aus den gemessenen Konzentrationen in der wässrigen Phase (C_w) kann der sorbierte Anteil (C_s) und daran anschließend der Verteilungskoeffizient zwischen Fest- und Flüssigphase (K_d) mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} = \left(\frac{C_{dot}}{C_w} - 1 \right) \frac{V_w}{m_d} \quad (3.18)$$

Dabei bezeichnen C_{dot} die Konzentration im Versuchswasser [M L^{-3}], V_w das Volumen der wässrigen Phase [L^3] und m_d [M] die Einwaage des Feststoffes.

Zur Kontrolle der Randbedingungen wurden für jede Konzentration Referenzproben hergestellt (Gläser ohne Feststoff), zur Kontrolle der Vorbelastung der Proben mit Phenanthren (Desorption) wurden Blanks hergestellt (Feststoff nur mit Milliporwasser, keine Zugabe von Versuchswasser). Alle Proben wurden dreifach angesetzt und während des Versuchszeitraumes bei 20°C im Dunklen gehalten.

3.2.9 Analytik

3.2.9.1 Gaschromatographie mit massenselektiver Detektion (GC/MS)

Die Analytik der Lösungsmittelextraktionen erfolgte an den gleichen Geräten mit identischen Einstellungen wie unter Kap. 2.3.8 beschrieben. Die PAK-Messung in den Eluatn der Wasserextraktionen hingegen erfolgte aufgrund niedrigerer Nachweisgrenzen an einem anderen Gerät (Gaschromatograph HP 6890 der Fa. Hewlett-Packard gekoppelt mit einem Autosampler Combi PAL der Fa. CTC Analytics und Massen-

spektrometer HP 5973 der Fa. Hewlett-Packard). Die Geräteeinstellungen (Temperaturprogramm etc.) entsprechen jedoch den in Tab. 2-4 verzeichneten. Auch die Berechnung der Konzentrationen der Zielsubstanzen aus den Peakflächen wurde in analoger Weise wie im oben genannten Kapitel vollzogen. Da die Extraktion mit Wasser einen geringeren Anteil an Störsubstanzen coextrahiert, konnten die Peaks in den Chromatogrammen sicherer identifiziert und zugeordnet werden. Auch der Basislinienverlauf erlaubte es, die Nachweisgrenze nur mit dem Kriterium der 3-fachen Peakhöhe über dem Grundrauschen festzulegen. Dadurch konnte die Nachweisgrenze auf $0,2\text{-}0,5 \text{ ng } \mu\text{l}^{-1}$ injiziertem Extrakt gesenkt werden. Unter Berücksichtigung der teilweise geringen Extraktausbeuten (30 ml) ergeben sich daraus substanzspezifische Nachweisgrenzen im Bereich von ca. 10 ng l^{-1} Extrakt.

3.2.9.2 Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit fluoreszenzspektrometrischer Detektion

Die Messung des Phenanthrens in den Proben aus den Batch-Experimenten erfolgte mittels HPLC mit einem Fluoreszenzdetektor. Die Gerätekonfiguration und Analyseeinstellungen können Tabelle 3-5 entnommen werden.

Tabelle 3-5 Geräteeinstellungen der HPLC-Messung.

Pumpen	Waters 501 HPLC Pumpen
Detektor	Merck F-1080 Fluoreszenzdetektor
Probenventil	Rheodyne Six-Port, $20 \mu\text{l}$ Probenvolumen
Trennsäule	Grom PAH, Länge: 250 mm, $\varnothing 4 \text{ mm}$, Filmdicke $5 \mu\text{m}$
Flussrate [ml min⁻¹]	3
Mobile Phase	Wasser/Acetonitril, isokratisch (46% Wasser, 54% Acetonitril)
A/D Wandler	Waters System Interface Modul
Software	Waters Maxima

Als Wellenlängenpaare wurden für die Detektion von Naphthalin 278 nm (Anregung) und 324 nm (Emission), für Phenanthren 249 nm (Anregung) und 345 nm (Emission) verwendet.

3.2.10 Qualitätskontrolle

Zur Kontrolle möglicher Verluste im Anschluss an die Extraktion (z.B. während der Extrakt-aufreinigung) wurde unmittelbar vor der Messung ein zweiter interner Standard (Fluoranthren-d10) zugegeben und mit diesem die Wiederfindung der deuterierten PAK jeder Probe berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-6 zusammengefasst.

Tabelle 3-6 Prozentuale Wiederfindung des ersten internen Standards (5 deuterierte PAK).

Substanz	Arith. Mittelwert ± 1 Standardabweichung
Lösungsmittlextraktionen (n = 73)	
Naphthalin-d8	73 ± 25
Acenaphthen-d10	83 ± 13
Phenanthren-d10	89 ± 8
Chrysen-d12	88 ± 7
Perylen-d12	106 ± 11
Wasserextraktionen (n= 151)	
Naphthalin-d8	75 ± 19
Acenaphthen-d10	76 ± 16
Phenanthren-d10	80 ± 14
Chrysen-d12	83 ± 15
Perylen-d12	82 ± 14

Zur Identifizierung möglicher Querkontaminationen während der Lösungsmittlextraktion und Extraktbearbeitung wurde als Blank vorextrahierter Quarzsand in gleicher Art und Weise wie die Proben behandelt. Die an diesen Blanks gemessenen Werte werden in Tabelle 3-7 wiedergegeben. Lediglich für Naphthalin sind geringfügige Querkontaminationen erkennbar. Entsprechende Daten zu

den Wasserextraktionen befinden sich im Anhang (Tabellen A-24 und A-25).

Tabelle 3-7 An Blanks (vorextrahierter Quarzsand) ermittelte PAK-Hintergrundkonzentrationen der Lösungsmittlextraktionen in $\mu\text{g kg}^{-1}$ (n = 9).

Substanz	Arith. Mittelwert ± 1 Standardabweichung
Naphthalin	19,67 ± 21,34
Acenaphthylen	n.d.
Acenaphthen	0,11 ± 0,17
Fluoren	0,09 ± 0,11.
Phenanthren	1,07 ± 1,92
Anthracen	0,55 ± 1,61
Fluoranthren	0,19 ± 0,31
Pyren	0,12 ± 0,19
Benz(a)anthracen	0,87 ± 2,61
Chrysen	1,02 ± 3,05
Benzo(b+k)fluoranthren	2,51 ± 4,50
Benzo(e)pyren	n.d.
Benzo(a)pyren	0,09 ± 0,27
Perylen	n.d.
Indeno(1,2,3-cd)pyren	n.d.
Dibenz(a,h)anthracen	n.d.
Benzo(ghi)perylene	n.d.

Durch Mehrfachextraktionen unterschiedlicher Teilproben wurde die Repräsentativität der ermittelten PAK-Konzentrationen aus den Lösungsmittlextraktionen getestet. Zu diesem Zweck wurden alle Horizonte des Podsol-Profiles „Eichgraben“ aus dem Seebach-Einzugsgebiet ausgewählt. Die Variationskoeffizienten liegen i.d.R. unter 20%. Nur in Ausnahmefällen konnten größere Abweichungen festgestellt werden, die dann auf sehr niedrigen Konzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze beruhen (Mazienga, 2002).

Insgesamt ist davon auszugehen, dass die Probenvorbereitung zu repräsentativen Teilproben und die Extraktionsmethoden zu jeweils vergleichbaren Ausbeuten führt. Die hohen Wieder-

findungsraten belegen, dass während der aufwändigen Extraktbearbeitung nur geringe Verluste auftreten. Auch bei Verwendung von internen Standards ist dies in der Spurenanalytik zur Absenkung der Nachweisgrenze von großer Bedeutung. Die in den Blanks gemessenen niedrigen Konzentrationen hingegen zeigen, dass während der Probenbearbeitung nur geringe Querkontaminationen auftreten. Eine Blank-Korrektur der an den Proben gemessenen PAK-Konzentrationen wurde daher nicht vorgenommen.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

3.3.1 Tiefenverteilung von PAK-Bodenkonzentrationen

Die PAK-Konzentrationsgradienten über die Tiefe der untersuchten Bodenprofile in den Einzugsgebieten des Seebaches und der Langen Klinge im Schönbuch werden als Summenparameter in Abbildung 3-3 dargestellt. Die Konzentrationen der einzelnen PAK sowie die Messwerte der bodenkundlichen Begleitparameter sind in den Tabellen A-18 bis A-23 im Anhang verzeichnet. Die höchsten PAK-Konzentrationen mit bis zu 6 mg kg^{-1} wurden in den Oh-Horizonten von organischen Humusaufgaben der Bodenprofile des Seebach-Gebietes ermittelt. Demgegenüber ist der Belastungsschwerpunkt in den Bodenprofilen des Schönbuches in den Oberböden lokalisiert. Die Humusaufgaben sind hier deutlich geringer mächtig entwickelt, was auf eine höhere biologische Aktivität und somit eine schnellere Umsetzung und Einarbeitung der Streu in die Oberböden hinweist. Dies kommt auch durch

die höheren C_{org} -Konzentrationen in den Oberböden des Schönbuches gegenüber denen im Seebach-Gebiet zum Ausdruck.

Ein signifikanter Rückgang der PAK-Konzentrationen ist im Seebach-Gebiet beim Übergang von den Humusaufgaben zu den Oberböden, in den Profilen im Schönbuch beim Übergang der Ober- zu den Unterbodenhorizonten festzustellen. Im weiteren Tiefenverlauf sinken die PAK-Konzentrationen in den Unterböden auf Werte im Bereich der Nachweisgrenze. Leichte Erhöhungen sind in den obersten Unterbodenhorizonten festzustellen (Al-, Bh- bzw. SwH-Horizonte).

Eine Sonderstellung nimmt das Profil „Fliegenlochquelle“ im Seebach-Gebiet ein. Aufgrund des hochanstehenden Grundwassers ist dort als Nasshumusform ein Anmoor entwickelt, in dem höhere Konzentrationen in dem Aa-Horizont als im Of-Horizont ermittelt wurden. Allerdings ist der dargestellte lineare Konzentrationsverlauf im Aa-Horizont fragwürdig, denn aufgrund der Wassersättigung des unteren Horizontbereiches konnte nur eine Mischprobe des oberen Horizontbereiches entnommen werden. Des weiteren archivieren Moore aufgrund des Wachstums über die Zeit auch die historischen Schadstoffeinträge und zeigen daher innerhalb der Horizonte erhebliche Schwankungen in den PAK-Konzentrationen (Sanders et al., 1995; Berset et al., 2001). Die hohen DOC-Konzentrationen im Porenwasser können zwar zu horizontinternen PAK-Verlagerungen im Anschluss an die Deposition führen (Sanders et al., 1995; Berset et al., 2001). Trotzdem ist für den Aa-Horizont des Profils „Fliegenlochquelle“ von einer inhomogenen PAK-Verteilung auszugehen, die jedoch durch die Probenahme verdeckt wurde.

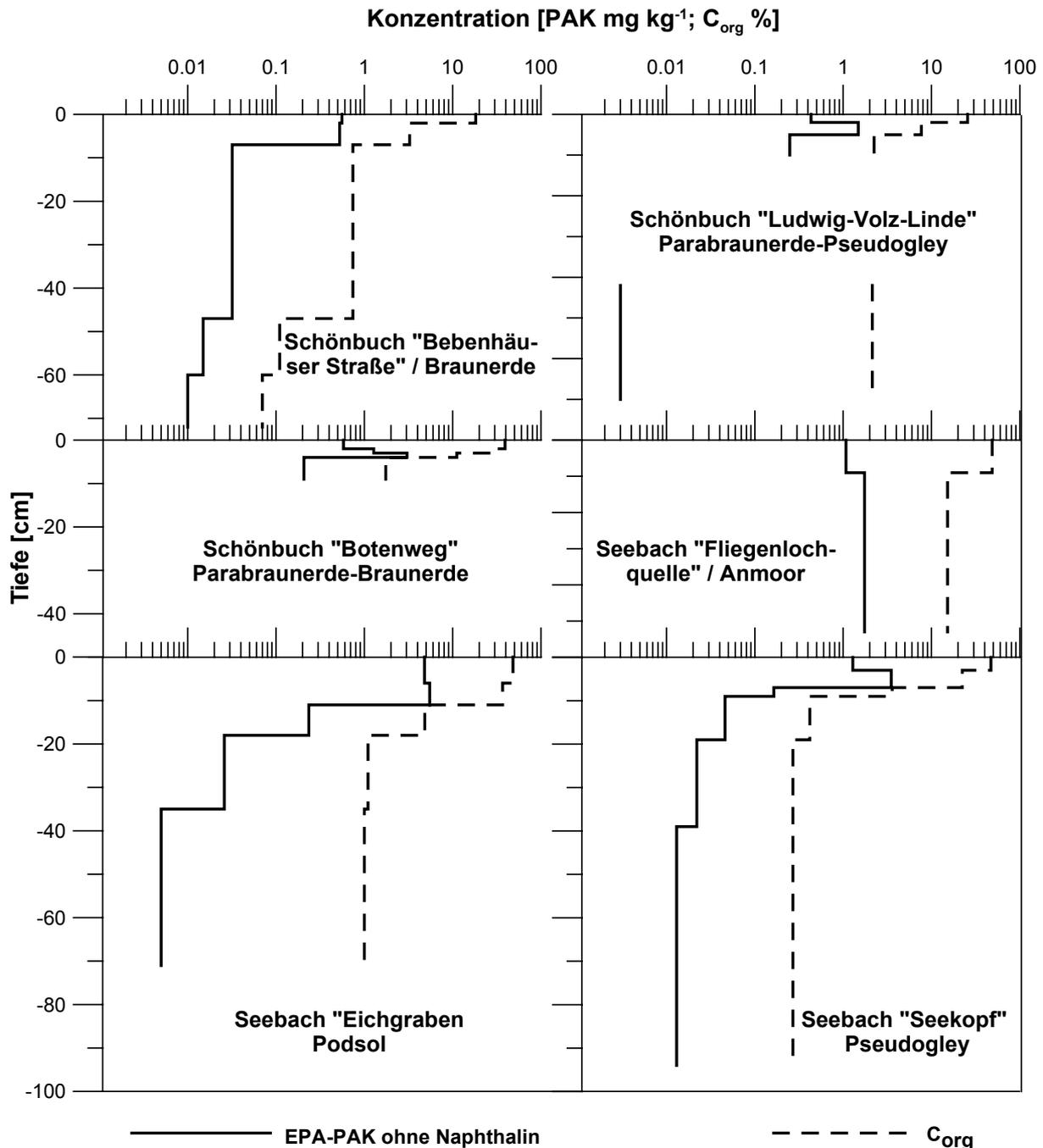


Abbildung 3-3 Tiefenverteilungen der PAK- und C_{org} -Konzentrationen in den Bodenprofilen im Schönbuch und im Seebach-Einzugsgebiet. Im Bodenprofil „Ludwig-Volz-Linde“ im Schönbuch (Parabraunerde-Pseudogley) wurde der ALSw-Horizont nicht analysiert.

In der Literatur werden ähnliche PAK-Konzentrationen in Waldbodenprofilen beschrieben (siehe Tabelle 3-1), auch die Tiefenverteilung der PAK wird in gleicher Weise in der Literatur beschrieben. So konnten in Oh-Horizonten entwickelter Humusprofile im Fichtelgebirge PAK-Konzentrationen von bis zu 20 mg kg^{-1} gemessen werden, während die Maximalkonzentrationen in Oberböden bei 2 mg kg^{-1} liegen (Krauss et al., 2000a). Innerhalb der

Humusprofile steigen die PAK-Konzentrationen von den L- über die Of- zu den Oh-Horizonten generell an, was auf sekundäre PAK-Anreicherung durch Zersetzung der organischen Substanz zurückgeführt wird (Pichler et al., 1996). Auch die Lokalisierung des Belastungsschwerpunktes in den Oberböden bei nur schwach entwickelter Humusaufgabe ist in der Literatur beschrieben (Guggenberger et al., 1996).

Zu vertikalen PAK-Verlagerungen innerhalb der Bodenprofile kann es sowohl durch Bioturbation als auch durch Sickerwassertransport kommen. Hinweise auf den dominanten Verlagerungsprozess können aus den PAK-Konzentrationsquotienten verschiedener Horizonte innerhalb eines Bodenprofils abgeleitet werden (Abbildung 3-4). Während bei einer Verlagerung durch Bioturbation kein Einfluss auf die PAK-Quotienten zu erwarten ist, betrifft der Transport mit dem Sickerwasser selektiv die PAK mit höherer Löslichkeit. Dies führt zu höheren Quotienten für die PAK mit niedrigen Molekulargewichten gegenüber denen mit hohen Molekulargewichten (Guggenberger et al., 1996; Pichler et al., 1996; Krauss et al., 2000a).

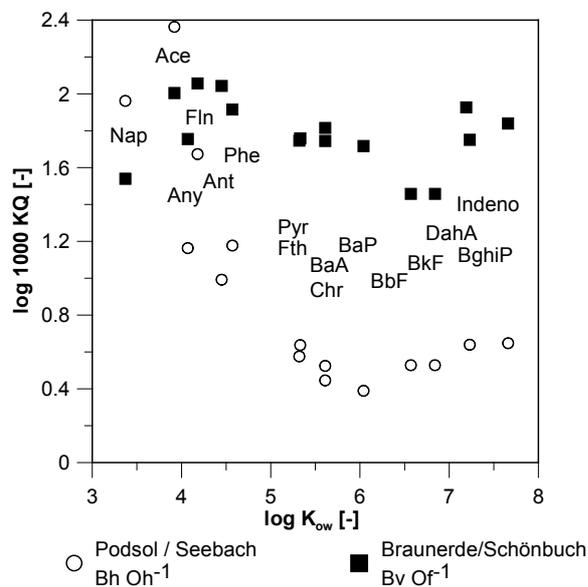


Abbildung 3-4 PAK-Tiefenverlagerung in ausgewählten Bodenprofilen ausgedrückt als Verhältnis der PAK-Konzentrationen in den obersten Unterbodenhorizonten dividiert durch jene in dem Horizont mit den höchsten Konzentrationen (KQ) in Abhängigkeit vom K_{ow} der einzelnen PAK.

Die Analyse der PAK-Quotienten in den Bodenprofilen des Seebach-Gebietes und des Schönbuches weist signifikante Unterschiede auf. Die PAK-Tiefenverlagerung in den nährstoffreichen Böden des Schönbuch vollzieht sich überwiegend durch Bioturbation, was durch den ausgeglichenen Verlauf der PAK-Quotienten über alle Einzelverbindungen dokumentiert wird. Demgegenüber wird durch den Verlauf der PAK-Quotienten in den versauerten Bodenprofi-

len im Seebach-Gebiet eine bevorzugte Tiefenverlagerung der PAK mit niedrigen Molekulargewichten mit dem Sickerwasser angezeigt. Das Abknicken der Kurve ab $\log K_{ow} > 6$ kann als eine Tiefenverlagerung der 5- und 6-Ring-PAK im Zusammenhang mit gelöstem organischen Kohlenstoff interpretiert werden (Guggenberger et al., 1996), die eine besonders hohe Affinität zu DOC haben (Gremm et al., 1993; Maxin & Kögel-Knabner, 1995).

Aus diesen unterschiedlichen Verläufen der PAK-Quotienten in den beiden Untersuchungsgebieten ist der Einfluss der Standortverhältnisse (pH -Wert, DOC) auf die PAK-Dynamik in Waldbodenprofilen ersichtlich. Dies erklärt auch die Unterschiede in den vertikalen PAK-Konzentrationsprofilen der beiden Untersuchungsgebiete (höchste PAK-Konzentrationen in den Humusaufgaben des Seebach-Gebietes vs. höchste PAK-Konzentrationen in den Oberböden des Schönbuch), die von den Umsatzraten der organischen Substanz determiniert werden (Meijer et al., 2003b). Während diese im Untersuchungsgebiet Schönbuch relativ hoch sind, sind sie im Untersuchungsgebiet Seebach als relativ niedrig einzustufen.

Zur Überprüfung des Zusammenhanges zwischen PAK-Konzentrationen und C_{org} -Gehalten der untersuchten Proben wurden Korrelationsanalysen durchgeführt. Bei Verwendung des gesamten Probenkollektives sowie isolierter Betrachtung der Humusaufgaben konnte kein Zusammenhang erkannt werden (Abbildung 3-5a). Werden nur die mineralischen Horizonte betrachtet (Ober- und Unterbodenhorizonte), lässt sich aufgrund der hohen Werte der Bestimmtheitsmaße ein Zusammenhang ableiten (Abbildung 3-5b). Allerdings weisen die Datenpunkte keine Normalverteilung auf, was in erster Linie auf die niedrigen C_{org} - und PAK-Konzentrationen der Unterbodenhorizonte zurückzuführen ist. Daher wurde zusätzlich eine isolierte Betrachtung der Oberboden- und Al-Horizonte durchgeführt. Für diese Auswahl war wiederum ein Zusammenhang zwischen PAK-

Konzentrationen und C_{org} -Gehalten feststellbar (Abbildung 3-5c).

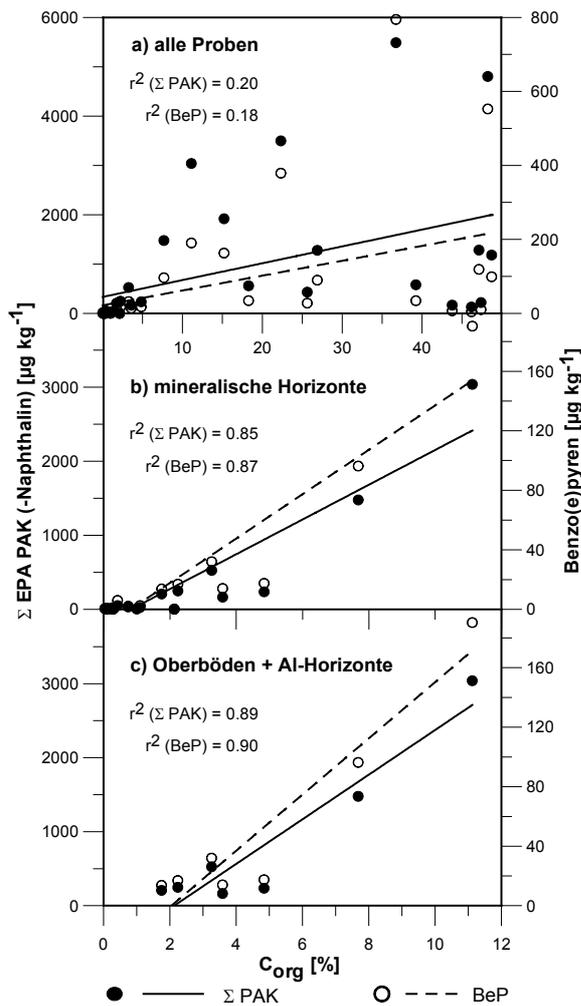


Abbildung 3-5 Zusammenhang zwischen organischem gebundenem Kohlenstoff (C_{org}) und PAK-Belastung (Summe der EPA-PAK ohne Naphthalin sowie Benzo(e)pyren stellvertretend für die Einzelsubstanzen) in den Bodenprofilen der Untersuchungsgebiete im Schönbuch und Seebach/Nordschwarzwald.

In Böden und Sedimenten konnten kohlige Partikel als Hauptträger der PAK-Belastung identifiziert werden (Gustafsson et al., 1997; Kleineidam et al., 1999; Rügner et al., 1999; Ghosh et al., 2000; Ran et al., 2003). Davon ausgehend lassen sich die Korrelationsanalysen folgendermaßen interpretieren: In den organischen Auflagen finden sich die höchsten PAK- und C_{org} -Konzentrationen. Während die hohen C_{org} -Gehalte jedoch in erster Linie durch die Akkumulation der Streu (Blätter etc.) hervorgerufen werden, liegen die PAK selektiv an einer Fraktion der organischen Substanz vor,

die quantitativ nur einen geringen Anteil ausmacht: Den kohligen Partikeln. Folglich kann in den Humusauflegehorizonten der unterschiedlichen Standorte keine Korrelation festgestellt werden. Die mikrobielle Degradation der organischen Substanz in den Humusauflegen verläuft selektiv und setzt die Streu, aber nicht die kohligen Partikel um. Diese reichern sich folglich in den Oberbodenhorizonten an, so dass der Zusammenhang zwischen den kohligen Partikeln und den PAK-Konzentrationen sichtbar wird und nicht mehr durch den hohen Anteil des rezenten organischen Materials maskiert wird. Dabei ist es unerheblich, ob hohe Umsatzraten (wie in den nährstoffreichen Böden des Schönbuches) oder niedrige (versauerte Standorte des Nordschwarzwaldes) vorliegen.

Für diesen Erklärungsansatz spricht, dass an kohlige Partikel sorbierte PAK praktisch nicht bioverfügbar sind (Gustafsson et al., 1997; Short et al., 1999; Talley et al., 2002). Darüber hinaus werden die kohligen Partikel als sehr verwitterungsresistent eingestuft (Schmidt & Noack, 2000). Dies bestätigen Sedimentuntersuchungen, in denen aus steigenden C_{org} -normierten PCDD/F-Konzentrationen mit der Tiefe auf eine verwitterungsresistente Fraktion der organischen Substanz (Ruß) geschlossen wird, an denen die Schadstoffe vorwiegend sorbiert sind (Persson et al., 2002). Auch der Umstand, dass in Oh-Horizonten nach Korngrößen-separierung die höchste PAK-Belastung auf der kleinsten Korngrößenklasse ($< 0,05$ mm) ermittelt wurde (Pichler et al., 1996), deutet auf eine bestimmte Partikelfraktion als Träger der PAK-Belastung in den Böden des ländlichen Raumes hin.

Trotz der unbefriedigenden Datenlage (nur 5 untersuchte Profile in den zwei Einzugsgebieten) lassen sich mit dieser Interpretation die Ergebnisse der Hypothese zuordnen, dass die kohligen Partikel für die Deposition und Akkumulation der PAK im ländlichen Raum die Schlüsselrolle spielen. Überprüfen lässt sich diese Hypothese durch die quantitative Bestimmung der kohligen Partikel in den Auflagehorizonten und Oberböden mit zusätzlicher

Korrelation zu den Sorptionseigenschaften dieser Horizonte, die Gegenstand einer aktuell laufenden Diplomarbeit am Zentrum für Angewandte Geowissenschaften der Universität Tübingen ist.

3.3.2 Bodenvorräte

Für einen quantitativen Vergleich der Schadstoffmassen in den Bodenprofilen wurden mittels Gleichung 3.17 die horizontbezogenen Bodenvorräte berechnet und dann über die gesamten Profile aufsummiert. Dabei wurden die Trockenraumgewichte für die Of- und Oh-Horizonte generell mit 200 kg m^{-3} abgeschätzt (Sommer et al., 2000; Sommer et al., 2001). Die Trockenraumgewichtsbestimmung der mineralischen Horizonte in den Bodenprofilen des Seebach-Einzugsgebietes erfolgte anhand von Stechzylinder-Proben, die Werte für die Profile im Schönbuch wurden auf der Grundlage der Bodenarten und C_{org} -Gehalte abgeschätzt (Miehlich, 2002). Das Anmoor-Profil („Fliegenlochquelle“) wurde aus methodischen Gründen nicht in diese Gegenüberstellung aufgenommen. Einerseits handelt es sich um einen Sonderstandort mit nur geringer Flächenrepräsentanz. Andererseits muss für den Anmoor-Horizont eine inhomogene PAK-Verteilung über die Tiefe unterstellt werden (siehe oben).

Tabelle 3-8 Bodenvorräte mit PAK in mg m^{-2} in den beiden Untersuchungsgebieten Seebach/Nordschwarzwald und Lange Klinge/Schönbuch.

Vorräte [mg m^{-2}]	Σ PAK ^{a)}	PAK ₈	BaP	BeP
Seebach				
Podsol	159,77	101,46	4,69	16,88
Pseudogley	127,76	70,91	2,32	9,26
Schönbuch				
Braunerde	53,64	25,40	2,99	2,90
Parabraunerde-Braunerde	41,41	21,80	2,25	2,47
Parabraunerde-Pseudogley	60,05	32,99	3,30	3,61

^{a)} alle gemessenen PAK außer Naphthalin

Die Ergebnisse zeigen eine sehr hohe Übereinstimmung der standortsbezogenen Schadstoffmassen in den jeweiligen Untersuchungsgebieten, jedoch um ca. Faktor 2-5 höhere Werte im Seebach-Gebiet gegenüber der Langen Klinge/Schönbuch. Dies ist konsistent mit ca. doppelt so hohen Jahresfrachten der PAK-Deposition im Nordschwarzwald gegenüber dem Schönbuch (siehe Kap. 2.4.1). Des Weiteren ist auffällig, dass die Werte für Benzo(a)pyren und Benzo(e)pyren im Schönbuch sehr gut übereinstimmen, jedoch im Seebach-Gebiet deutliche Differenzen in beiden Bodenprofilen zwischen diesen beiden Substanzen auftreten (Benzo(e)pyren >> Benzo(a)pyren).

Entsprechend den Tiefenverteilungen der PAK-Bodenkonzentrationen sind die Hauptspeicher der Schadstoffbelastung im Seebach-Gebiet in den Humusaufgaben, im Schönbuch jedoch in den Oberböden lokalisiert. Die Unterschiede in den Benzo(e)- bzw. Benzo(a)pyren-Vorräten in den Seebach-Bodenprofilen gründen auf Konzentrationsunterschiede in diesen Hauptspeichern. Beide Substanzen werden von den meisten Emissionsquellen in einem Verhältnis von 1:1 emittiert (Spitzer & Kuwatsuka, 1993). Dieses Verhältnis wird von den Bodenprofilen im Schönbuch auch reflektiert, nicht jedoch von denen im Seebach-Gebiet. Da das Benzo(a)pyren das reaktivere der beiden Isomere ist (Nielsen, 1988) und auch die rezente Deposition für beide Substanzen im Seebach-Gebiet ein Verhältnis von 1:1 aufweist (siehe Tabelle A-5 im Anhang) kann für die Bodenprofile des Seebaches ein Abbau des Benzo(a)pyrens in Betracht gezogen werden. Die Frage nach der Art des Abbaus kann hier nicht beantwortet werden. Aufgrund der niedrigen pH-Werte (um 3, in den Humusaufgaben teilweise darunter (Sand, 1997; Sommer et al., 2000; Sommer et al., 2001)) in den Böden des Seebachgebietes scheint eine Anpassung des Abbauprozesses an sehr saure Standortbedingungen vorzuliegen. Ein Benzo(a)pyren-Abbau würde jedoch im Widerspruch zur Hypothese nicht bioverfügbarer PAK an kohligten Partikeln als Träger der PAK-Belastung im ländlichen Raum stehen.

Die Untersuchung von Phthalaten in den beiden Einzugsgebieten ergab ähnliche Gebietsunterschiede mit höheren Bodenkonzentrationen im Seebach-Einzugsgebiet gegenüber einem Kleineinzugsgebiet im Schönbuch, was mit entsprechenden Unterschieden in den Depositionsraten in Verbindung gebracht wird (Hinderer et al., 1998). Im Vergleich mit Bodenvorräten, die aus repräsentativen PAK-Hintergrundwerten berechnet wurden (Tabelle 3-3), liegen bei Betrachtung der PAK-Summen die Werte für den Schönbuch im Bereich der Mediane, während für die Bodenprofile im Seebach die Werte des 90. Perzentils erreicht werden. Die Werte für Benzo(a)pyren liegen für alle untersuchten Bodenprofile im Bereich der Median-Werte. Für das Benzo(e)pyren hingegen wird für das Seebach-Gebiet wiederum das 90. Perzentil der aus Hintergrundwerten abgeleiteten Bodenvorräte erreicht.

Guggenberger et al. (1996) berichten sehr ähnliche PAK-Vorräte zwischen $35,1 \text{ mg m}^{-2}$ und $105,2 \text{ mg m}^{-2}$ für Standorte im ländlichen Raum Nordostbayerns, Matzner (1981) ermittelte Benzo(a)pyren-Vorräte zwischen $1,62 \text{ mg m}^{-2}$ und $2,78 \text{ mg m}^{-2}$ im Solling / Weserbergland. Die Autoren führen die quantitativen Differenzen auf entsprechende Unterschiede in den Depositionsraten durch Unterschiede im Bewuchs (Nadel- vs. Laubwald; Matzner, 1981) bzw. unterschiedliche geographische Lagen (Guggenberger et al., 1996) zurück. Für die hier untersuchten Einzugsgebiete wird die Ursache für die unterschiedlichen PAK-Vorräte neben Differenzen der atmosphärischen Deposition auch in unterschiedlichen historischen Nutzungen vermutet. Im Nordschwarzwald kam es bereits in vorindustriellen Zeiten zu einem intensivem Betrieb von emissionsreichen Hüttenwerken, der zu einer verstärkten Akkumulation von Schadstoffen in den Böden des Seebach-Gebietes führte (Hasel, 1944). Dieser Sachverhalt soll hier jedoch nur angesprochen werden und wird im weiteren Verlauf (Kap. 3.3.3) noch ausführlich diskutiert.

Ähnlich wie für das jährliche Mittel der atmosphärischen Deposition (siehe Kap. 2) ist für die Akkumulation der PAK in den Böden kein Einfluss des Reliefs (Exposition) erkennbar. Offensichtlich ist auf der Skala kleiner Einzugsgebiete von einer relativen Homogenität der flächenbezogenen Schadstoffmassen auszugehen. Allerdings kann dies aufgrund der geringen Anzahl der untersuchten Bodenprofile nur als Arbeitshypothese formuliert werden, die durch entsprechende Detailuntersuchungen zu verifizieren (oder widerlegen) ist.

Zu Schwierigkeiten bei der Berechnung der Bodenvorräte kommt es vor allem im Untersuchungsgebiet Seebach. Dies liegt an den teilweise unscharfen Horizontbegrenzungen der Humusauflagen und im Übergangsbereich zu den Oberböden sowie dem hohen Steingehalt der Böden (Sommer et al., 2000; Sommer et al., 2001), der bei den Berechnungen in Tabelle 3-8 nicht berücksichtigt wurde. Kritisch sind auch die Annahmen bezüglich der abgeschätzten Trockenraumgewichte in den Humusauflagen zu beurteilen, da Abweichungen bei den gleichzeitig hohen PAK-Konzentrationen in diesen Horizonten das Ergebnis der Vorratsberechnungen erheblich beeinträchtigen. Die gute Übereinstimmung mit vergleichbaren Untersuchungen in der Literatur sprechen jedoch dafür, dass die Verhältnisse richtig erfasst worden sind.

3.3.3 Verknüpfung von atmosphärischer PAK-Deposition und Bodenbelastung

Für einen qualitativen Vergleich zwischen atmosphärischer Deposition und Bodenbelastung wurden die PAK-Verteilungsmuster der beiden Kompartimente einander gegenübergestellt (Abbildung 3-6). Aus diesem Vergleich ist für die Böden eine systematisch höhere Anreicherung der PAK ab Benz(a)anthracen ersichtlich, während für die Bestandsdeposition umgekehrt die semivolatilen PAK bis Pyren in höheren Anteilen vorkommen.

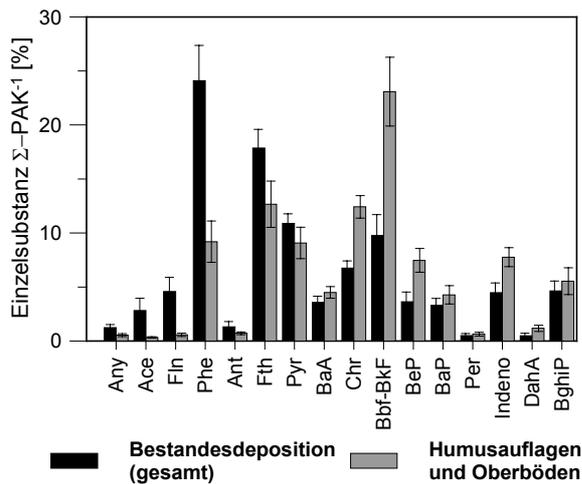


Abbildung 3-6 Vergleich von prozentualen PAK-Verteilungsmustern der atmosphärischen Deposition (Bestand, $n = 36$) und Böden (Humusaufgaben und Oberböden, $n = 13$). Die Fehlerbalken entsprechen einer Standardabweichung.

3 verschiedene Prozesse können ursächlich für diese Differenzierung sein:

1. Ausgasungen der semivolatilen PAK aus den Böden;
2. selektiver mikrobieller Abbau der semivolatilen PAK in den Böden;
3. Auswaschung der semivolatilen PAK, die höhere Löslichkeiten besitzen (Krauss et al., 2000a).

Quantitativ am bedeutsamsten ist die Ausgasung der semivolatilen PAK (Cousins & Jones, 1998). Trotz der Differenzierungen in den Verteilungsmustern der atmosphärischen Deposition und der Böden kann mit den genannten Erklärungsansätzen die Signatur der Bodenbelastung gut auf die atmosphärische Deposition bezogen werden. Übereinstimmende PAK-Verteilungsmuster zwischen atmosphärischer Deposition und Seesedimenten werden von Fernandez et al. (1999) und Arzayus et al. (2001) berichtet. Somit können die Bodenkonzentrationen erwartungsgemäß auf den diffusen Eintrag über die atmosphärische Deposition zurückgeführt werden.

Eine quantitative Beziehung zwischen atmosphärischer Deposition und PAK-Bodenbelastung kann unter Verwendung von Gl. 3.15 hergestellt werden. Als Berechnungsgrundlage für die eingetragenen Schadstoffmassen werden die

aktuellen Jahresfrachten der Freilanddeposition herangezogen (siehe Tabelle 2.8). Die Ergebnisse der seit 1840 eingetragenen und akkumulierten Schadstoffmassen pro Flächeneinheit auf der Grundlage von Gl. 3.15 werden in Tabelle 3-9 dargestellt.

Tabelle 3-9 Aus aktuellen Depositionsraten berechnete Einträge [mg m^{-2}] in die Untersuchungsgebiete seit 1840.

	Σ PAK ^{a)}	PAK ₈	BaP	BeP
Schönbuch	18,65	7,68	0,79	0,92
Seebach	26,00	13,57	1,23	1,48
Seebach ^{b)}	104,26	54,42	4,95	5,90

^{a)} alle gemessenen PAK außer Naphthalin

^{b)} mit Anreicherungsfaktoren aus Abbildung 3-7 (siehe folgender Text)

Im Vergleich mit den tatsächlich bestimmten Bodenvorräten (Tabelle 3-8) kann festgestellt werden, dass die Verhältnisse für das Seebach-Gebiet etwa um den Faktor 6-8 unterschätzt werden (mit Ausnahme von Benzo(a)pyren), für die Lange Klinge im Schönbuch um den Faktor 3. Auch die ermittelten quantitativen Unterschiede in den vorhandenen Vorräten zwischen den beiden Untersuchungsgebieten kommen in Tabelle 3-9 nicht so sehr zum Ausdruck. Dies spricht dafür, dass die wesentlich höheren Bodenvorräte im Seebach-Gebiet nicht nur durch die höheren aktuellen Depositionsraten, sondern auch durch präindustrielle Vorbelastungen zu erklären ist.

Diese Hypothese kann überprüft werden, in dem regionale Archive der PAK-Belastung im Bereich des Seebach-Einzugsgebietes ausgewertet werden. Es existieren Detailuntersuchungen für den Bereich des Nordschwarzwaldes, in denen PAK-Tiefenprofile an datierten Seesedimenten aufgenommen wurden (Jüttner, 1995). Diese Datengrundlage wurde verwendet, um eine Neuberechnung der Anreicherungsfaktoren im regionalen Maßstab für den Nordschwarzwald durchzuführen (Abbildung 3-7).

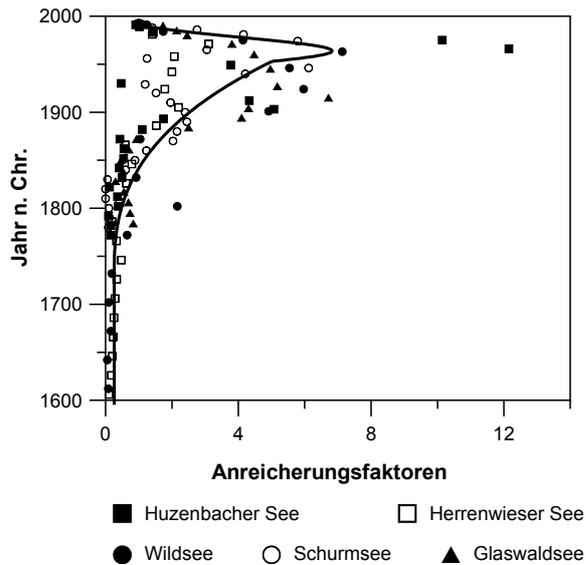


Abbildung 3-7 PAK-Anreicherungsfaktoren berechnet aus PAK-Konzentrationen in Seesedimenten des Nordschwarzwaldes (Daten aus Jüttner, 1995).

Im Vergleich mit den nordhemisphärisch abgeleiteten Anreicherungsfaktoren (Abbildung 3-2) fällt auf, dass der Anstieg der PAK-Konzentrationen in den Sedimenten der Seen im Nordschwarzwald früher liegt, nämlich um ca. 1800. Des Weiteren streuen die Daten für die Ableitung der regionalen Anreicherungsfaktoren in einem wesentlich größeren Bereich (zu beachten ist die andere Skalierung der Abszisse!). Mit diesen Anreicherungsfaktoren kann für das Seebach-Gebiet eine wesentlich bessere Approximation an die Bodenvorräte in Tabelle 3-8 vollzogen werden (Tabelle 3-9, Seebach^{b)}). Während die Werte für die PAK-Summen und Benzo(a)pyren recht gut getroffen werden, wird das Benzo(e)pyren nach wie vor um den Faktor 2-3 unterschätzt.

Die hohen Bodenvorräte im Einzugsgebiet des Seebaches sind im Zusammenhang mit der verstärkten Ansiedelung einer emissionsreichen vorindustriellen handwerklichen Betriebsform zu sehen. Zu erwähnen sind einerseits Köhlereien, andererseits aber auch der Betrieb von Glashütten, Eisenwerken und Erzbergbau. Hinweise auf diese Nutzungen werden auch durch aktuelle Flurbezeichnungen (Kohlwald, Glaswald, Aschenplatz) gegeben. Das Kohlebrennen im Gebiet des Herrenwieser Sees, zunächst für die Glashütten, später für die Eisen-

werke Christophstal und Friedrichstal im oberen Murgtal, wird bereits zu Beginn des 16. Jahrhunderts erwähnt. Die Glashütten nahmen ihren Betrieb im 17. Jahrhundert auf, in der Hochzeit der Eisenerzgewinnung und Verhüttung im 17. und 18. Jahrhundert war die Holzkohle die wichtigste Energiegrundlage (Hasel, 1944). Diese handwerklichen Betriebsformen prägten die Nutzungsgeschichte bis zum Ende des 19. Jahrhunderts. Aber auch im 20. Jahrhundert waren nach einer Umstellung auf Steinkohle- und Ölfeuerung noch einige Glasfabriken in Betrieb (Metz, 1977). Neben diesen nutzungsbedingten Einflüssen sind als mögliche Ursache vorindustrieller PAK-Anreicherungen auch Waldbrände zu berücksichtigen. So ist aus dem Jahr 1800 ein großer Waldbrand östlich des Wildsees dokumentiert (Gatterer, 1801). Als Konsequenz dieser vorindustriellen Nutzungsformen weichen die Tiefenprofile der PAK-Konzentrationen in den Seesedimenten des Nordschwarzwaldes erheblich von dem oben beschriebenen generellen, großräumigen Trend ab (siehe Kap. 3.1.3). Es kann nur darüber spekuliert werden, ob die Emissionen aus diesen handwerklichen Betriebsformen auch ursächlich für die angesprochenen Differenzen zwischen Benzo(a)- und Benzo(e)pyren sind.

Die große Streuung, welche die Datenpunkte in Abbildung 3-7 aufweisen, können auf Direkteinleitungen zurückzuführen sein. Damit fällt es schwer, den Trend der PAK-Akkumulation im Einzugsgebiet des Seebaches retrospektiv schlüssig zu rekonstruieren. Offensichtlich wird jedoch der Wert der großräumig abgeleiteten Anreicherungsfaktoren: Bei hohen Abweichungen bilden sie einen Indikator für regionale Besonderheiten in der Nutzungsgeschichte.

Insgesamt lässt sich die aktuelle PAK-Bodenbelastung mit dem beschriebenen Ansatz erstaunlich gut mit der atmosphärischen Deposition korrelieren. Unter Berücksichtigung des stark generalisierenden Charakters der Anreicherungsfaktoren wie auch der methodischen Sensitivitäten bei der Berechnung der Bodenvorräte

aus Konzentrationen (Horizontmächtigkeiten, Trockenraumgewichte, Steingehalte) sind Abweichungen < Faktor 5 (wie im Bereich des Schönbuches) als akzeptabel zu bezeichnen.

Die Berechnung der Bodenvorräte aus atmosphärischen Depositionsraten weisen unter Berücksichtigung der diskutierten Verhältnisse für Benzo(a)pyren auch auf die Stabilität der PAK in den Böden hin (aufgrund der Unterschätzung der tatsächlichen Bodenvorräte ist eine postdepositionäre Degradation unwahrscheinlich). Dies wird auch in anderen quantitativen Vergleichsstudien zur PAK-Degradation in Böden bestätigt (Li et al., 2001).

In ähnlicher Art und Weise wie für die PAK kann auch für den organischen Kohlenstoff der Bodenvorrat berechnet werden und mit der atmosphärischen Deposition kohligter Partikel verglichen werden. Dabei wird davon ausgegangen, dass der Anteil kohligter Partikel an der Gesamtpartikeldeposition 5% beträgt. Für die Gesamtpartikeldepositionsrate werden Werte zwischen 1,26-3,15 g m⁻² a⁻¹ (siehe Tabelle 2-16) angenommen. Wird weiterhin angenommen, dass die Deposition kohligter Partikel einem ähnlichen zeitlichen Trend folgt wie die PAK-Deposition, kann mit Gl. 3.15 der Eintrag dieser Partikelfraktion näherungsweise bestimmt werden.

Tabelle 3-10 Berechnung der Bodenvorräte an organischem Kohlenstoff in g m⁻² (berücksichtigt wurden Humusauflagen und Oberböden) im Vergleich mit dem Eintrag kohligter Partikel aus atmosphärischer Deposition.

Böden	C _{org} [g m ⁻²]
Seebach	6339-10 896
Schönbuch	2099-2872
Eintrag kohligter Partikel seit 1840 [g m⁻²]	
Atmos. Dep.	8,2-19,6

Den Berechnungen zufolge ist der Anteil kohligter Partikel am Gesamtkohlenstoffgehalt der Böden < 1%, was den oben angestellten Überlegungen zur Korrelation zwischen C_{org}- und

PAK-Gehalt der Böden entspricht (siehe Kap. 3.3.1). Auch der höhere Kohlenstoffumsatz in den nährstoffreichen Böden des Schönbuchs gegenüber den versauerten Böden des Seebach-Einzugsgebiets kommt durch diese Berechnung zum Ausdruck.

3.3.4 Perylen

Eine Besonderheit stellt der Tiefenverlauf der Perylen-Konzentrationen im Bodenprofil „Seekopf“ dar. Abweichend von den vertikalen Verteilungen aller anderen PAK nehmen die Perylen-Konzentrationen im Bereich der wasserstauenden Horizonte ab einer Tiefe von 45 cm deutlich zu und erreichen in den Unterbodenhorizonten die höchsten Werte aller gemessenen Proben (Abbildung 3-8). Eine Analyse des gesamten Datensatzes bezüglich des Zusammenhangs zwischen C_{org}-Gehalten und Perylen-Konzentrationen ergaben konstante Beladungen der organischen Substanz mit Perylen im Bereich von < 0,1 µg g⁻¹ C_{org}. Lediglich die Oberböden der Bodenprofile des Schönbuches weisen leichte Erhöhungen von bis zu 0,3 µg g⁻¹ C_{org} auf (Daten nicht dargestellt, aber aus den Tabellen A-18 bis A-23 leicht zu berechnen). Entsprechende Werte werden auch für den oberen Profilabschnitt des Bodenprofils „Seekopf“ ermittelt. Dann erfolgt jedoch eine drastische Erhöhung der Werte auf bis zu 19 µg g⁻¹ C_{org} im Bereich der Stauwasserhorizonte (Abbildung 3-9).

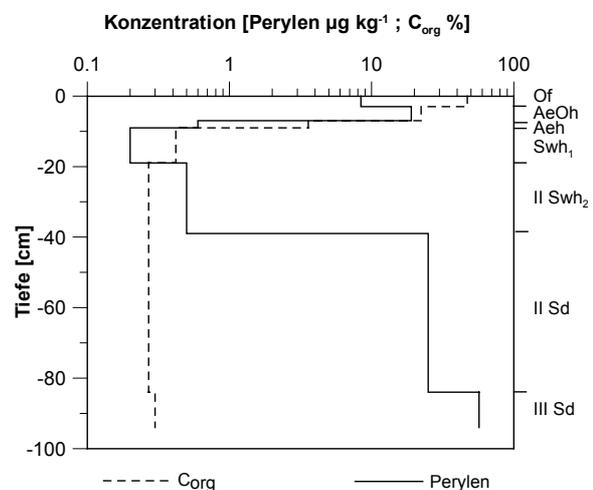


Abbildung 3-8 Tiefenverteilung von Perylen und organisch gebundenem Kohlenstoff im Pseudogley-Profil „Seekopf“ des Seebach-Einzugsgebietes.

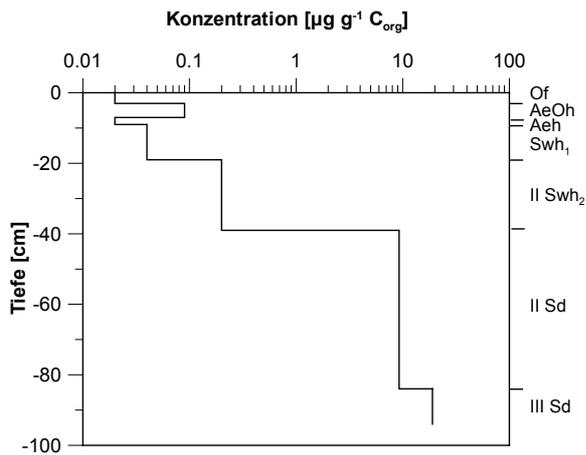


Abbildung 3-9 C_{org} -normierte Tiefenverteilung von Perylen im Pseudogley-Profil „Seekopf“ des Seebach-Einzugsgebietes.

Auch aus der Sedimentanalytik sind relativ hohe Perylen-Konzentrationen in der gesättigten Bodenzone bekannt. Die Perylen-Konzentrationen zeigen nicht den für die anderen PAK typischen Tiefenverlauf (siehe Abbildung 3-2), sondern weisen ihre Konzentrationsmaxima in wesentlich älteren Sedimenten auf. Dies konnte sowohl in Untersuchungen mariner und limnischer Sedimente als auch an semiterrestrischen Standorten festgestellt werden (Hites et al., 1980; Ishiwatari et al., 1980; Wakeham et al., 1980; Pichler, 1995; Budzinski et al., 1997; Silliman et al., 1998; Fernandez et al., 2000; Yang, 2000; Gocht et al., 2001; Countway et al., 2003). Die C_{org} -normierten Konzentrationen werden mit 0,65-49,9 $\mu\text{g g}^{-1}$ angegeben (Silliman et al., 2001). In diesem Bereich liegen auch die hier ermittelten Werte (Abbildung 3-9). Auch in tropischen Oberböden konnten auffallend hohe Perylen-Konzentrationen ermittelt werden, wobei hier höchste Konzentrationen in Termitennestern gefunden wurden (Wilcke et al., 1999a; Wilcke et al., 2002). In terrestrischen Unterbodenhorizonten hingegen ist dieser Befund bisher nicht dokumentiert.

Die auffälligen Perylen-Konzentrationen werden durch eine natürlichen Generierung dieser Substanz erklärt. In der Literatur werden unterschiedliche Generierungsprozesse diskutiert:

i) Diagenetische in-situ-Generierung aus bisher unbekannt organischen Vorläufersubstan-

zen (Ishiwatari et al., 1980; Wakeham et al., 1980);

ii) Kondensation naphthalinähnlicher Vorläufersubstanzen (Gschwend et al., 1983);

iii) mikrobielle Generierung (Silliman et al., 1998; Silliman et al., 2001).

Bei der diagenetischen Generierung werden als Vorläufersubstanzen Hydrochinone diskutiert, die in Pigmenten mariner Organismen sowie Insekten und Pilzen enthalten sind (Aizenshtat, 1973; Ishiwatari et al., 1980). Da die Hydrochinone unter aeroben Verhältnissen einem oxidativen Abbau unterliegen (Aizenshtat, 1973), sind sie als Vorläufersubstanzen für das Perylen in den Unterbodenhorizonten des Profils „Seekopf“ unwahrscheinlich. Countway et al. (2003) konnten Perylen-Konzentrationen in der Wassersäule eines Ästuars mit langkettigen Fettsäuren korrelieren, die in Wachsen terrestrischer Pflanzen vorkommen und folgern daraus die Generierung des Perylens unter terrestrischen Bedingungen. Ebenso wie für die Kondensation naphthalinähnlicher Vorläufersubstanzen bliebe allerdings unklar, wie die korrelierten Vorläufersubstanzen des Perylens an einem terrestrischen Standort Profiltiefen von bis zu 1 m erreichen. Insofern unterstützen die Befunde des Pseudogley-Profiles „Seekopf“ die Hypothese einer mikrobiellen Generierung des Perylens.

Anhand der sehr geringen C_{org} -Gehalte der Unterbodenhorizonte im Profil „Seekopf“ ist nur eine schwache Besiedelung mit Mikroorganismen anzunehmen. Zusammen mit der guten Zugänglichkeit von Probenmaterial bieten sich hier sehr günstige Bedingungen für weitergehende Untersuchungen zur biogenen (oder diagenetischen) Synthese des Perylens.

3.3.5 Sorptions- und Desorptionsexperimente

3.3.5.1 Sorptionskapazität

Zur Beurteilung der Sorptionskapazität wurden an einem ausgewählten Bodenprofil („Eichgra-

ben“ im Seebach-Einzugsgebiet) die Sorptionsisothermen für Phenanthren aufgenommen. Die Auswertung wurde nach dem *Freundlich*-Sorptionsmodell vorgenommen. Dabei erfolgte auch eine Normierung auf die Löslichkeit bzw. auf die Löslichkeit der unterkühlten Flüssigkeit (Abbildung 3-10). Die Werte für den *Freundlich*-Koeffizienten und -Exponenten wurden durch Regression mittels Gleichung 3.3 bzw. 3.4 an die doppellogarithmisch dargestellten Werte für C_s und C_w berechnet (Tabelle 3-11). Die Berechnung der entsprechenden K_{OC} -Werte erfolgte mit Gleichung 3.2 für $C_w = 1 \text{ mg l}^{-1}$ sowie $C_w = 1 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ (bei nichtlinearen Sorptionsisothermen ist auch der K_{OC} konzentrationsabhängig).

Die höchsten Werte für den *Freundlich*-Koeffizienten werden erwartungsgemäß für die C_{org} -reichen organischen Humusauflagen ermittelt, die niedrigsten für den untersuchten Unterbodenhorizont (Tabelle 3-11). Dies beschreibt eine entsprechend höhere Sorptionskapazität für die Humusauflagen gegenüber den mineralischen Horizonten. Kein eindeutiger Trend ergibt sich bei Betrachtung der *Freundlich*-Exponenten: Der Höchste wurde mit ca. 0,8 für den Of-Horizont ermittelt, über den Oh (ca. 0,75) erfolgt eine Abnahme bis in den Ahe-Horizont (ca. 0,6) und schließlich wieder ein Anstieg auf ca. 0,7 im Bh-Horizont.

Während der *Freundlich*-Koeffizient ein Deskriptor für die Sorptionskapazität der untersuchten Probe ist, wird der Exponent auf unterschiedliche Weise interpretiert: Einerseits wird in ihm ein Indikator hinsichtlich der Verteilung der Sorptionsplätze unterschiedlicher Bindungsenergien gesehen. Demnach steht eine hohe Nichtlinearität (= niedriger Exponent) für eine große Heterogenität der Sorbenten, also der organischen Substanz. Lineare Verhältnisse hingegen stehen für entsprechend homogene Verhältnisse bezüglich der Sorbenten (Huang & Weber, 1997; Kleineidam, 1998; Kleineidam et al., 1999). Andererseits gibt der Exponent Hinweise auf den dominanten Sorptionsprozess, denn lineare Verhältnisse (also ein hoher Exponent) deuten auf Partitioning als dominierenden Sorp-

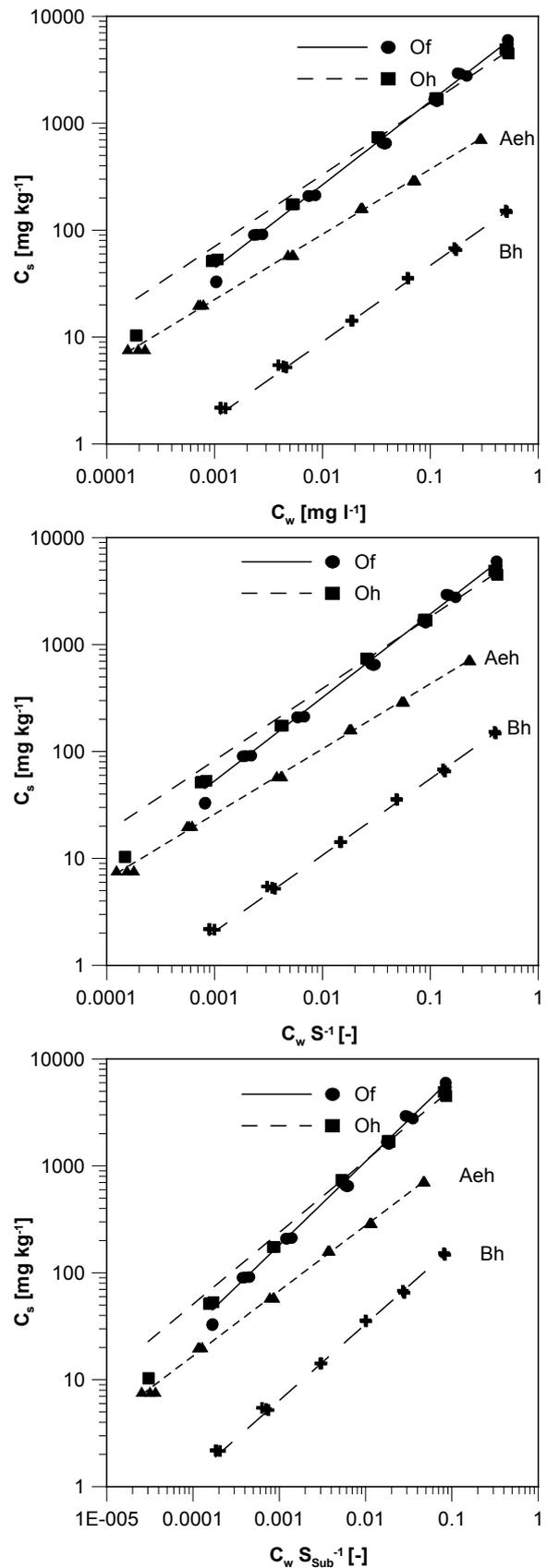


Abbildung 3-10 Freundlich-Sorptionsisothermen für Phenanthren für das Bodenprofil „Eichgraben“. Oben: Nicht normierte Isothermen; Mitte: Auf die Löslichkeit normierte Isothermen; Unten: Auf die Löslichkeit der unterkühlten Flüssigkeit normierte Isothermen.

Tabelle 3-11 Freundlich-Parameter der Sorptionsisothermen für Phenanthren, mit Normierung auf die Löslichkeit und die Löslichkeit der unterkühlten Flüssigkeit für einen Datenbereich $C_w S^l$ von 0,0001 bis 0,5.

Freundlich-Parameter	Of	Oh	Ahe	Bh
$\log K_{FR}$ [$\text{mg kg}^{-1} (\text{l mg}^{-1})^{1/n}$]	$4,01 \pm 0,02$	$3,94 \pm 0,03$	$3,18 \pm 0,02$	$2,37 \pm 0,01$
$1/n$ [-]	$0,813 \pm 0,011$	$0,764 \pm 0,012$	$0,611 \pm 0,006$	$0,695 \pm 0,006$
r^2 [-]	0,99	0,99	1,00	1,00
f_{OC} [-]	0,482	0,367	0,048	0,011
$\log K_{OC}$ [l kg^{-1}] (bei $C_w = 1 \text{ mg l}^{-1}$)	4,31	4,29	4,50	4,34
$\log K_{OC}$ [l kg^{-1}] (bei $C_w = 1 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$)	4,88	5,09	5,67	5,24
Auf die Löslichkeit normiert				
$\log K_{FR}^*$ [mg kg^{-1}]	$4,09 \pm 0,02$	$4,03 \pm 0,03$	$3,25 \pm 0,02$	$2,44 \pm 0,01$
r^2 [-]	0,99	0,99	1,00	1,00
$\log K_{OC}^*$ [mg kg^{-1}] (bei $C_w S^l = 1$)	4,39	4,37	4,56	4,41
$\log K_{OC}^*$ [mg kg^{-1}] (bei $C_w S^l = 0,001$)	4,97	5,17	5,73	5,32
Auf die Löslichkeit der unterkühlten Flüssigkeit normiert				
$\log K_{FR}^{**}$ [mg kg^{-1}]	$4,65 \pm 0,03$	$4,55 \pm 0,04$	$3,66 \pm 0,02$	$2,92 \pm 0,01$
r^2 [-]	0,99	0,99	1,00	1,00
$\log K_{OC}^{**}$ [mg kg^{-1}] (bei $C_w S_{Sub}^{-l} = 1$)	4,92	4,82	4,98	4,91
$\log K_{OC}^{**}$ [mg kg^{-1}] (bei $C_w S_{Sub}^{-l} = 0,001$)	5,53	5,70	6,15	5,79

tionsprozess hin, während Nichtlinearität (niedriger Exponent) auf Porenfüllung als dominanten Sorptionsprozess schließen lässt (Xia & Ball, 1999; Kleineidam et al., 2002).

Die berechneten K_{OC} -Werte (bei $C_w = 1 \text{ mg l}^{-1}$) liegen auf einem sehr einheitlichen Niveau (Tabelle 3-11). Leicht erhöhte Werte gegenüber den anderen Horizonten wurden für den Ahe-Horizont ermittelt. Überraschend hoch liegen die Werte für den Bh-Horizont. Allerdings wurden in diesem Horizont Holzkohlereste gefunden (siehe Tabelle A-15 im Anhang). Für $C_w = 1 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ zeigt sich (aufgrund des niedrigsten Freundlich-Exponenten) die exponierte Stellung des Ahe-Horizontes gegenüber den anderen Horizonten. Die Zunahme des Freundlich-Koeffizienten erfolgt offensichtlich proportional mit den C_{org} -Gehalten. Dann ist die Sorptionskapazität in dem untersuchten

Bodenprofil in erster Linie von der Verteilung des organischen Kohlenstoffes abhängig. Unterschiede in der Zusammensetzung des organischen Materiales treten dem gegenüber in den Hintergrund. Quantitativ vergleichbare K_{OC} -Werte bei $C_w = 1 \text{ mg l}^{-1}$ wurden für Torf- und Holzkohleproben ermittelt (Kleineidam, 1998; Kleineidam et al., 2002).

Bei der Betrachtung der K_{OC} -Werte ist zu berücksichtigen, dass die Berechnung (aus Gründen der Vergleichbarkeit mit Literaturwerten) auch bei einer Konzentration nahe der Wasserlöslichkeit erfolgte. Bei $C_w S^l = 1$ gilt (Allen-King et al., 2002):

$$C_s f_{OC}^{-1} \cong K_{OC} S \quad (3.19)$$

Da die Sorptionsisothermen nur für Phenanthren aufgenommen wurden, ist S konstant und somit sind auch für den K_{OC} sehr ähnliche Werte zu

erwarten. Bestätigt wird dies durch die Darstellung der normierten Daten aus den Batch-Versuchen, in dem die Feststoffkonzentrationen auf den organischen Kohlenstoff und die Konzentrationen in der wässrigen Phase auf die Löslichkeit der unterkühlten Flüssigkeit bezogen werden (Abbildung 3-11). Während für niedrige $C_w S^{-1}$ -Verhältnisse eine Spreizung der Datenpunkte erfolgt, konvergieren die Daten mit steigenden $C_w S^{-1}$ -Werten. Für den Bereich $C_w S^{-1} > 0,1$ wurden keine Daten mehr ermittelt, aber bei Fortsetzung des Trends ist ein Erreichen des von Allen-King et al. (2002) beschriebenen Bereiches von 226 – 660 mg g⁻¹ OC für $C_w S^{-1} = 1$ zu erwarten, der eine stoff- und materialunabhängige Konstante entsprechend Gleichung 3.4 darstellt. Daher wurden zusätzlich die K_{OC} -Werte für $C_w = 1 \mu\text{g l}^{-1}$ berechnet. Für diese Konzentration, die innerhalb des Datenkollektives aus den Batch-Experimenten liegt, steigen die K_{OC} -Werte innerhalb der Humushorizonte bis in den Oberboden an. Dies ist konsistent mit der oben diskutierten Hypothese der selektiven Anreicherung von sorptionsstarken kohligem Partikel in den Oberböden (siehe auch unten weitergeführte Diskussion).

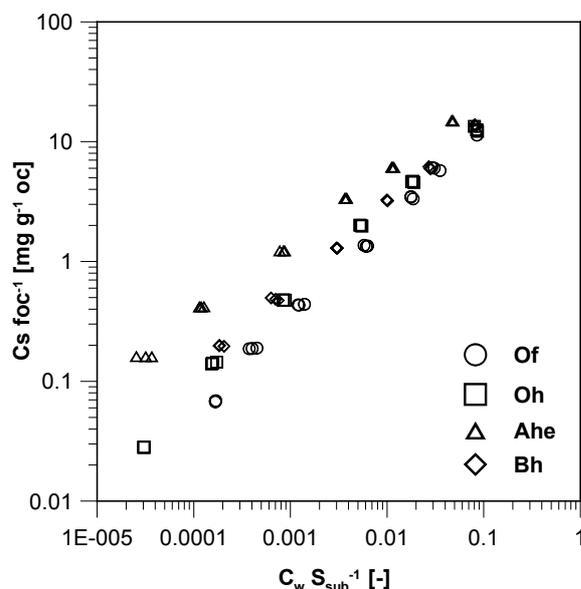


Abbildung 3-11 Normierte Sorptionsisothermen aller Bodenproben aus dem Profil „Eichgraben“.

Für die Charakterisierung des Sorptionsprozesses wurden die gemessenen Daten aus den

Batch-Versuchen im Vergleich mit den Modellkurven für die Adsorption (als Resultierende des Porenfüllungsprozesses, 1. Term von Gleichung 3.9) und für die Absorption (als Resultierende des Partitioning, 2. Term von Gleichung 3.9) aufgetragen (Abbildung 3-12). Die für die Berechnung der Modellkurven benötigten Parameter werden in Tabelle 3-12 zusammengefasst. Die Berechnung der K_p erfolgte mit Gleichung 3.7 mit Fitting an die bei höchsten Konzentrationen erzielten Datenpunkte, da für diesen Konzentrationsbereich das Partitioning dominiert (s.u.). Vergleichbare Werte für K_p sind bei Xia & Ball (1999) sowie Kleineidam et al. (2002) dokumentiert. Für die Berechnung der Adsorption sind die Adsorptionsenergie E und V_0 Fitting-Parameter. Die Kurven wurden unter der Prämisse minimaler quadratischer Abweichungen an die Datenpunkte gefittet.

Für E verwendeten Kleineidam et al. (2002) bei gleichem Berechnungsverfahren für Phenanthren ähnliche Werte für die Adsorption an sehr verschiedene Sorbenten (10,3 – 19,2 kJ mol⁻¹) wie die in Tabelle 3-12 dargestellten. Die Werte für V_0 liegen hingegen deutlich niedriger (z.B. wurde für Holzkohle ein Wert von 3,5 cm³ kg⁻¹ verwendet, Kleineidam et al., 2002), was jedoch mit der Annahme eines geringeren Anteiles an Mikroporen in den Gesamtproben übereinstimmt.

Tabelle 3-12 Parameter für die Berechnung der kombinierten Sorptionsisothermen

	Of	Oh	Ahe	Bh
K_p [l kg ⁻¹]	9184	6084	1670	236
V_0 [cm ³ kg ⁻¹]	1,248	1,620	0,280	0,033
E [kJ mol ⁻¹]	10,7	11,1	13,2	12,2
Fehler a ^{a)}	0,199	0,095	0,102	0,103
Fehler b ^{b)}	1,245	0,328	0,156	0,405

a) Durchschnittliche quadratische Abweichung der gemessenen Datenpunkte von der modellierten Kurve.

b) Durchschnittliche quadratische Abweichung des aus den Messungen berechneten Porenfüllungsanteils.

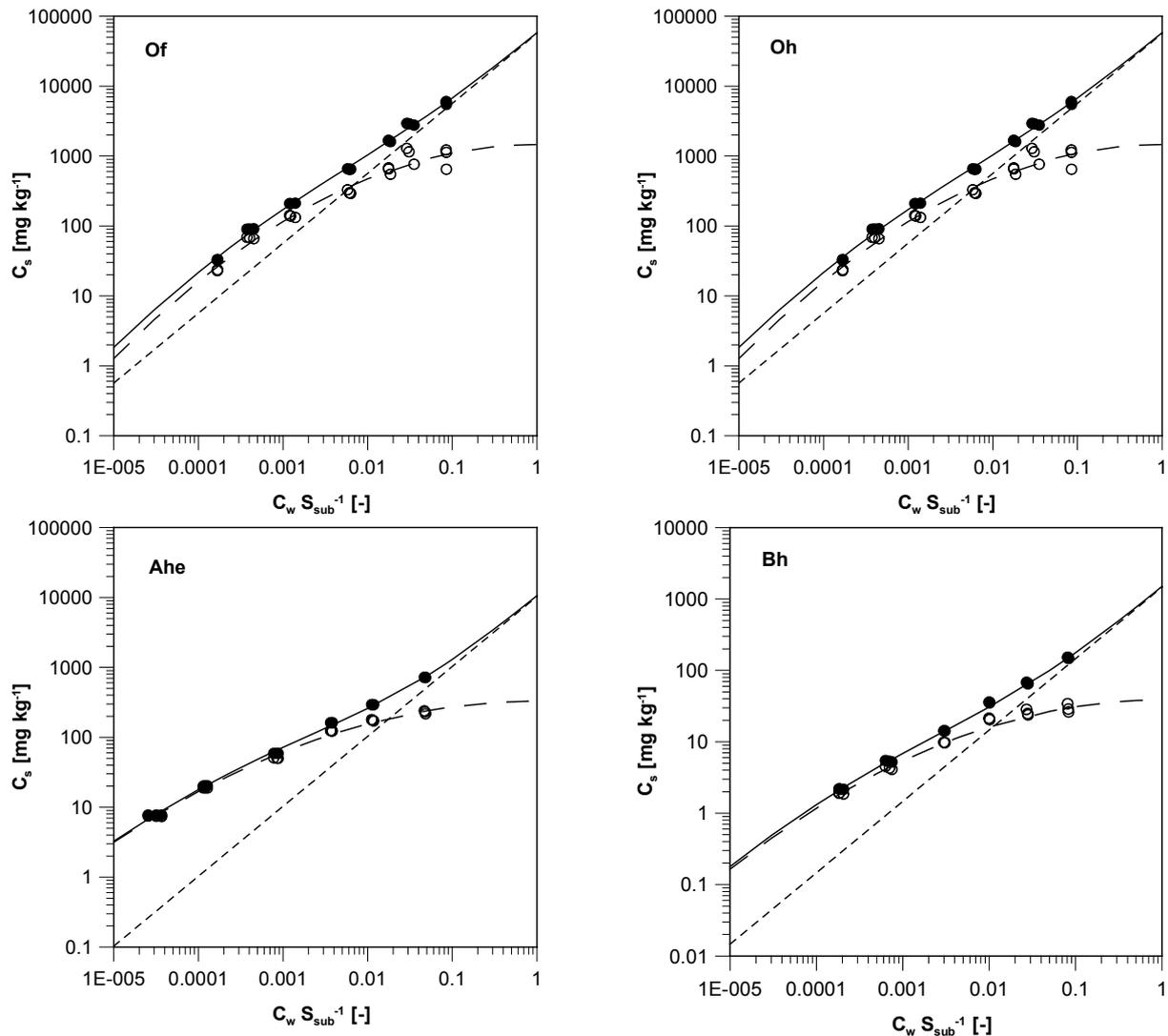


Abbildung 3-12 Kombinierte Sorptionsisothermen (durchgezogene Linien) aus der Überlagerung von Porenfüllung (gestrichelte Linie) und Partitioning (punktirierte Linie). Die ausgefüllten Kreise entsprechen den gemessenen Datenpunkten, die offenen Kreise stehen für den Porenfüllungsanteil (aus den Messungen berechnet).

Die Sorptionsisothermen lassen sich mit dem Modell, das Partitioning und Porenfüllung kombiniert, sehr gut beschreiben (Abbildung 3-12). Während für hohe Konzentrationen das Partitioning den Sorptionsprozess dominiert, ist bei niedrigen Konzentrationen die Porenfüllung vorherrschend. In den organischen Auflagehorizonten ist die Diskrepanz zwischen den beiden Modellkurven (Partitioning und Porenfüllung) relativ klein, vergrößert sich jedoch in den mineralischen Horizonten. Wird dies im Zusammenhang mit dem abnehmenden *Freundlich*-Exponenten vom Of- über den Oh- zum Ahe-Horizont (siehe Tabelle 3-11) betrachtet, lässt sich dies in gleicher Weise wie bei den Überlegungen zu den Korrelationen zwischen PAK- und C_{org} -Gehal-

ten interpretieren (siehe Kap. 3.3.1): Während der mikrobiellen Degradation der organischen Substanz im Zuge der Humifizierung kommt es zu einer selektiven Anreicherung von kohligen Partikeln, die verwitterungsbeständiger sind als die Streu. In den Humusaufgaben ist die Differenz zwischen den Sorptionsprozessen nur schwach ausgeprägt, steigert sich jedoch deutlich beim Übergang in den Ahe-Horizont.

Bei den vorherrschenden PAK-Bodenkonzentrationen (die im Vergleich zu den in den Batch-Versuchen verwendeten Konzentrationen relativ niedrig sind, siehe Tabellen A-18 bis A-23 im Anhang) ist somit davon auszugehen, dass die

PAK vorwiegend durch Porenfüllung (Adsorption) gebunden vorliegen.

3.3.5.2 Desorption von PAK aus Bodenproben

Zur Beurteilung der maximalen Löslichkeit der PAK in den Bodenproben wurden an zwei Bodenprofilen des Untersuchungsgebietes Seebach („Seekopf“ und „Eichgraben“) für jeden Horizont sequenzielle Extraktionen mit Wasser bei steigenden Temperaturen durchgeführt (siehe Tabelle 3-4). Für die gemessenen Konzentrationen wurden Van't Hoff-Plots generiert. Dabei wurden nur die gemessenen Konzentrationen verwendet, die für Temperaturen $> 40^{\circ}\text{C}$ ermittelt worden sind, da sich die Analyten in den bei 25°C hergestellten Wasserextrakten häufig im Bereich der Nachweisgrenze befanden (Tabelle A-24 und A-25 im Anhang). Des Weiteren konnte häufig festgestellt werden, dass in den ersten Eluaten von dynamischen Säulenversuchen erhöhte Konzentrationen auftreten, die z. T. auch die Gleichgewichtskonzentrationen übersteigen (Henzler, 2004; Madlener, 2004). Daher erfolgte mit der Berechnung der Regressionsgeraden die Extrapolation von C_w auf niedrigere Temperaturen (z.B. 25°C , Abbildung 3-13).

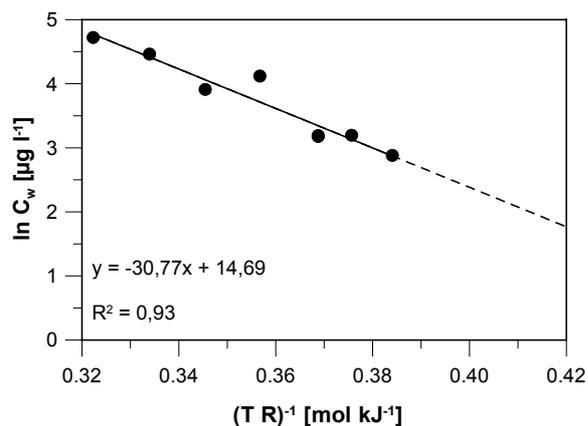


Abbildung 3-13 Van't Hoff-Plot für Phenanthren für den Oh-Horizont des Profils „Seekopf“ im Untersuchungsgebiet Seebach. Durchgezogene Linie: Regressionsgerade im Wertebereich der Extraktionen (40°C bis 100°C); unterbrochene Linie: Extrapolation auf niedrigere Temperaturen ($25^{\circ}\text{C} = 0,403$).

Die jeweils gemessenen Konzentrationen für alle PAK befinden sich im Anhang (Tabellen A-24 und A-25). Da für die unterschiedlichen Extraktionszeiten bei 53°C und 100°C überwiegend übereinstimmende Konzentrationen erzielt wurden, kann von Gleichgewichtsbedingungen ausgegangen werden. Die aus der Regressionsanalyse berechneten PAK-Konzentrationen bei 25°C sind in Tabelle 3-13 zusammengefasst. Die Desorptionsenthalpien wurden aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet und in Tabelle 3-14 wiedergegeben. Mittels Gleichung 3.13 wurde geprüft, ob diese Werte auf die löslichkeitserhöhende Wirkung des *DOC* zurückzuführen ist. Dabei wurde der K_{DOC} durch den C_{org} -normierten Verteilungskoeffizienten zwischen Feststoff und gemessener gelöster Konzentration unter Anwesenheit von *DOC* angenähert, was dem Szenario eines partikelgetragenen Transports entspricht. Mit Gleichung 3.1 wurden zusätzlich unter Verwendung der berechneten Lösungskonzentrationen die K_d -Werte ermittelt.

Die Berechnungen wurden für die semivolatilen PAK von Acenaphthen bis Pyren durchgeführt, da aufgrund ihrer Löslichkeiten nur für diese PAK eine sichere analytische Erfassung in den Wasserextrakten möglich war (Acenaphthylen konnte in keiner Probe sicher detektiert werden). Die Berechnungen wurden nur dann durchgeführt, wenn bei mindestens 3 verschiedenen Temperaturen (zwischen 75°C und 100°C) Konzentrationen messbar waren, welche die Blindwerte um mindestens das Dreifache überstiegen. Aufgrund offensichtlicher Verunreinigungen des internen Standards (Wiederfindungen z.T. deutlich $> 100\%$) konnten die Eluate des Bodenprofils „Eichgraben“ nicht ausgewertet werden. Dieses Bodenprofil wurde jedoch auch im Rahmen einer Master-Arbeit intensiv untersucht (Mazienga, 2002). Daher werden für den Vergleich der beiden Profile die Daten von Mazienga (2002) verwendet, auch wenn diese mit einem anderen Temperaturprogramm ermittelt wurden (siehe Tabelle A-25 im Anhang).

Tabelle 3-13 Aus der Regressionsanalyse berechnete Eluatkonzentration von PAK in Bodenprofilen des Untersuchungsgebietes Seebach im Vergleich mit gemessenen Konzentrationen, die in Abhängigkeit des DOC korrigiert wurden. Für die Ermittlung der K_d -Werte wurden die berechneten Lösungskonzentrationen verwendet.

Horizonte	$C_{w, ber}$ (25 °C) [ng l ⁻¹]					C_w (25 °C) (DOC-korr.) [ng l ⁻¹]					log K_d [l kg ⁻¹]				
	Ace	Fln	Phe	Fth	Pyr	Ace	Fln	Phe	Fth	Pyr	Ace	Fln	Phe	Fth	Pyr
„Seekopf“															
Of	4,3	3,4	5,4	1,0	0,7	n.d.	n.d.	6,4	n.d.	n.d.	3,06	3,33	4,24	5,14	5,18
AeOh	8,7	1,0	9,8	2,5	2,4	n.d.	n.d.	5,6	n.d.	n.d.	2,76	3,90	4,23	5,02	4,94
Aeh	n.d.	3,9	20,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	14,4	n.d.	n.d.	n.d.	2,71	2,83	n.d.	n.d.
Swh	16,0	12,2	12,7	n.d.	n.d.	n.d.	19,9	22,6	n.d.	n.d.	1,18	1,49	2,20	n.d.	n.d.
II Sw	n.d.	9,8	10,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	9,8	n.d.	n.d.	n.d.	1,42	2,44	n.d.	n.d.
II Sd	n.d.	16,9	13,4	n.d.	n.d.	n.d.	23,2	18,4	n.d.	n.d.	n.d.	2,07	2,08	n.d.	n.d.
III Sd	n.d.	22,3	24,4	2,0	1,0	n.d.	16,6	30,1	n.d.	n.d.	n.d.	2,13	2,05	n.d.	n.d.
“Eichgraben” ^{a)}															
Of	2,2	3,0	2,3	2,1	1,3	2,4	3,5	1,2	0,3	0,2	3,87	3,86	5,13	5,48	5,47
Oh	1,4	1,7	2,1	2,9	2,7	1,4	3,1	1,5	0,5	0,4	3,81	3,95	5,09	5,14	5,10
Ahe	3,2	1,7	5,5	1,9	2,1	2,7	1,4	4,7	0,3	0,3	2,65	2,95	3,93	4,15	3,96
Bh	56,8	5,1	34,2	n.d.	n.d.	25,0	1,7	9,6	n.d.	n.d.	1,56	2,15	2,05	n.d.	n.d.
Bs	n.d.	n.d.	13,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	14,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,90	n.d.	n.d.

^{a)} Auswertung nur auf der Grundlage von 3 Temperaturschritten, Daten aus Mazienga (2002)

Tabelle 3-14 Desorptionenthalpien (\pm eine Standardabweichung) für PAK in Bodenproben aus dem Untersuchungsgebiet „Seebach“.

Horizonte	ΔH_{Des} [kJ mol ⁻¹]				
	Ace	Fln	Phe	Fth	Pyr
„Seekopf“					
Of	-22,8 \pm 2,9	-28,1 \pm 5,8	-36,2 \pm 1,7	-52,7 \pm 3,8	-51,9 \pm 1,5
AeOh	-22,1 \pm 13,2	-49,3 \pm 23,6	-30,8 \pm 3,6	-37,3 \pm 1,0	-35,7 \pm 10,5
Aeh	n.d.	-29,7 \pm 3,4	-33,2 \pm 3,7	n.d.	n.d.
Swh	-7,5 \pm 5,4	-16,4 \pm 2,9	-19,6 \pm 2,7	n.d.	n.d.
II Sw	n.d.	-26,2 \pm 3,2	-25,7 \pm 4,3	n.d.	n.d.
II Sd	n.d.	-17,9 \pm 0,9	-29,5 \pm 1,3	n.d.	n.d.
III Sd	n.d.	-13,0 \pm 2,1	-26,2 \pm 1,4	-45,8 \pm 2,5	-54,2 \pm 2,5
“Eichgraben” ^{a)}					
Of	-38,5 \pm 4,7	-32,9 \pm 1,2	-63,5 \pm 4,1	-59,4 \pm 1,1	-56,9 \pm 2,6
Oh	-38,3 \pm 4,6	-38,1 \pm 3,4	-57,6 \pm 3,7	-45,3 \pm 9,5	-42,9 \pm 6,7
Ahe	-30,2 \pm 6,0	-21,9 \pm 6,5	-20,4 \pm 4,0	-26,4 \pm 19,7	20,9 \pm 25,0
Bh	-12,0 \pm 7,2	-13,8 \pm 1,4	-19,2 \pm 4,4	n.d.	n.d.
Bs	n.d.	n.d.	-21,1 \pm 7,2	n.d.	n.d.

^{a)} Auswertung nur auf der Grundlage von 3 Temperaturschritten, Daten aus Mazienga (2002)

Die gemessenen Konzentrationen bei 25°C liegen teilweise erheblich über den aus der Regressionsanalyse berechneten Werten (siehe Tabellen A-24 und A-25 im Anhang). Durch die DOC-Korrekturrechnung werden die aus der Regressionsanalyse ermittelten Werte aber überwiegend recht gut getroffen (Tabelle 3-13). Dies weist auf partikelgetragenen Transport als Ursache für die bei 25 °C, d. h. anfangs höheren Werte hin. Entsprechend der Löslichkeiten steigen die K_d -Werte in den verschiedenen Horizonten erwartungsgemäß vom Acenaphthen zum Fluoranthren bzw. Pyren an. Zu Vergleichszwecken wurden für das Profil „Eichgraben“ mit den Lösungskonzentrationen aus den Desorptionsexperimenten ($C_{w,ber}$ (25 °C)) die entsprechenden K_d -Werte aus den Sorptionsisothermen (Abbildung 3-10 und Abbildung 3-12) berechnet und den K_d -Werten aus den Desorptionsexperimenten gegenübergestellt. Zwischen den unterschiedlichen Methoden zur Bestimmung der K_d -Werte in niedrigen Konzentrationsbereichen treten z.T. erhebliche Unterschiede auf (Tabelle 3-15). Lediglich für die Humusauflagehorizonte ist zwischen den aus den Desorptionsversuchen abgeleiteten K_d -Werten und den aus der *Freundlich*-Isotherme extrapolierten Werten eine gute Übereinstimmung festzustellen.

Tabelle 3-15 Gegenüberstellung der K_d -Werte für Phenanthren aus den Sorptions- und Desorptionsexperimenten für das Profil „Eichgraben“ für die in Tabelle 3-13 angegebenen Gleichgewichtslösungskonzentrationen.

	Of	Oh	Ahe	Bh
$\log K_d$ [l kg ⁻¹] (Desorp.)	5,13	5,09	3,93	2,05
$\log K_d$ [l kg ⁻¹] (Sorp., Freundl.)	5,06	5,29	5,22	3,73
$\log K_d$ [l kg ⁻¹] (Sorp., Ads. + Abs.)	4,17	4,34	4,83	3,47

Auffällig sind die steigenden Lösungskonzentrationen mit der Tiefe der Profile trotz drastisch sinkender Feststoffkonzentrationen (welche die ebenfalls mit der Tiefe abnehmende K_d -Werte bedingen, Tabelle 3-13). Zusammen mit den niedrigeren Desorptionseenthalpien in den Unter-

bodenhorizonten (Tabelle 3-14) kann auf eine relativ schwache Sorption der PAK in diesen Horizonten geschlossen werden. Dies kann allerdings mit den Daten aus den Sorptionsversuchen nur bedingt nachvollzogen werden (siehe Tabelle 3-15).

Talley et al. (2002) ermittelten Desorptionseenthalpien (gefittet) an kontaminierten Hafensedimenten im Bereich von -37 kJ mol⁻¹ bis -41 kJ mol⁻¹ für tonige und schluffige Sedimente und -115 kJ mol⁻¹ bis -139 kJ mol⁻¹ für kohlige Partikel (wobei diese hohen Werte vermutlich im Ungleichgewicht ermittelt wurden). Für einen Oberboden in England wurden mit einem ähnlichen methodischen Ansatz wie in dieser Arbeit Desorptionseenthalpien für Phenanthren zwischen -41,3 kJ mol⁻¹ und -69,4 kJ mol⁻¹ ermittelt (Johnson & Weber, 2001). An insgesamt 11 Oberböden ermittelten Krauss & Wilcke (2001) Desorptionseenthalpien zwischen -6 kJ mol⁻¹ und -11 kJ mol⁻¹ bei Variationskoeffizienten zwischen 20-30% für die 16 EPA-PAK (Werte für Phenanthren: -8 (±5) kJ mol⁻¹). Insofern liegen die hier ermittelten Desorptionseenthalpien innerhalb des Bereiches, der in der Literatur beschrieben ist.

Die niedrigen Desorptionseenthalpien in den Unterbodenhorizonten können in der Form interpretiert werden, dass die vertikale Verlagerung der PAK in den Bodenprofilen nur die durch Partitioning gebundene Fraktion betrifft. Im Anschluss an die Lösung in den Humusaufgaben bzw. Oberböden (gekoppelt an *DOC*) erfolgt in den Unterbodenhorizonten z.T. eine erneute Sorption, die allerdings aufgrund des niedrigen f_{oc} nur gering ist. Denkbar ist ein Fällungsprozess des *DOC* mit den assoziierten Schadstoffen, der zu Coatings auf den Mineraloberflächen führt. Starke Absenkungen der *DOC*-Konzentrationen in Unterbodenhorizonten im Vergleich mit solchen von Oberbodenhorizonten werden mit der Fällung der organischen Makromoleküle an Al- und Eisenoxiden in Verbindung gebracht (Guggenberger & Zech, 1993; Kalbitz et al., 2000). Des weiteren konnten organische Coatings auf Mineraloberflächen als Bindungs-

ort der PAK identifiziert werden (Ghosh et al., 2000). Für solche Proben ermittelten Karapanagiotti et al. (1999) niedrige K_{OC} -Werte und einen hohen Anteil schnell equilibrierender Sorptionsplätze, die typisch für das Partitioning sind. Die durch Porenfüllung gebundenen PAK hingegen verbleiben mit ihren Sorbenten in den Humusaufgaben bzw. Oberböden. Diese Interpretation erklärt die steigenden Lösungskonzentrationen bei gleichzeitig niedrigeren Desorptionseenthalpien in den Unterbodenhorizonten. Der Widerspruch zu den Daten aus den Sorptionsexperimenten (anhaltend hohe K_{OC} -Werte auch im Unterbodenhorizont, siehe Tabelle 3-11) wird dadurch aber nicht gelöst.

Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass es sich bei dem beschriebenen Sachverhalt um einen Artefakt durch die Trocknung der Proben handelt. Die PAK aus der Umgebungsluft wären dann in den C_{org} -reichen Horizonten bei den Wasserextraktionen schwerer zu desorbieren als von den Mineraloberflächen der Unterbodenhorizonte mit niedrigen C_{org} -Gehalten. Allerdings verläuft die Desorption von PAK von trockenen Mineraloberflächen spontan und somit sollte dieser Artefakt nur im ersten Eluat zu erhöhten PAK-Konzentrationen führen. Aus diesem Grund wurden die ersten Eluate nicht in die Analytik mit einbezogen (siehe Kap. 3.2.7). Insofern bleibt die Diskrepanz in den K_d -Werten zwischen den Sorptions- und Desorptionsexperimenten ungeklärt.

3.4 Bewertung der PAK-Bodenbelastung im ländlichen Raum

3.4.1 Das Bewertungskonzept für Bodenbelastungen nach BBodSchG und BBodSchV

Mit der Verabschiedung des BBodSchG (1998) und der entsprechenden Ausführungsverordnung (BBodSchV, 1999) wurde neben der Luft und

dem Wasser auch das Umweltkompartiment „Boden“ unter Schutz gestellt. Dem Konzept von Bachmann et al. (1997) folgend wird für das Problem von Schadstoffeinträgen in die Böden der Erhalt bzw. die Wiederherstellung der Bodenfunktionen durch ein 3-stufiges Bewertungsverfahren auf quantitativer Ebene durch die Festlegung von Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmewerten parametrisiert. Vorsorgewerte werden so definiert, dass die Multifunktionalität der Böden erhalten bleibt. Bei Überschreitung der Prüfwerte ist die konkrete Gefährdung von Schutzgütern zu ermitteln und bei Überschreitung der Maßnahmewerte sind entsprechende Handlungen zur Gefahrenabwehr einzuleiten. Im Anhang 2 der BBodSchV (1999) sind für PAK die für den Bodenschutz verbindlichen Grenzwerte definiert, differenziert in Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte.

Die Definition solcher Grenzwerte spielt sich immer im Spannungsfeld von Wissenschaft, Recht und Politik ab, in dem von (natur)wissenschaftlicher Seite mit dem Instrument des Risk Assessment versucht wird, Kausalbeziehungen zwischen der Umweltkonzentration eines Stoffes und einer Rezeptorwirkung herzustellen (Wiedemann, 1999). Es wäre sicherlich notwendig, die Determinanten für das Aushandeln des letztendlich gültigen Grenzwertes als Kompromiss zwischen den genannten Feldern zu berücksichtigen, um diesen Grenzwert einerseits „verständnisvoll“ verwenden zu können und um andererseits die einer Bewertung immanenten Werturteile zu identifizieren (so sieht Gethmann (1999) in Umweltstandards in erster Linie Kultur- und nicht Naturphänomene und behandelt diese Umweltstandards als Objekte des Vorschreibens und nicht des Beschreibens). Dies geht jedoch über das hinaus, was dieses Kapitel leisten soll und insofern werden die bodenschutzrelevanten Grenzwerte hier unkritisch verwendet. Den geneigten Leserinnen und Lesern sei zu diesem Problemfeld der Übersichtsband von Janich et al. (1999) empfohlen.

Flächenhafte Bodenbelastungen mit PAK im ländlichen Raum sind prinzipiell unter Vorsor-

geaspekten zu beurteilen. Die Vorsorge soll bei unbekannter Eintrittswahrscheinlichkeit und Schadenshöhe aus dem Eintrag von Stoffen in die Böden diese natürliche Ressource sowie die Lebensgrundlagen schützen und ihren Wert langfristig erhalten (WBB, 2000). Insofern erfüllen die Vorsorgewerte der BBodSchV eine Signalfunktion, bei deren Überschreitung die Besorgnis des Entstehens einer schädlichen Bodenveränderung besteht (Knopp & Heinze, 2000). Vorsorgewerte sind so definiert, dass ökotoxikologische Wirkungsschwellen nicht überschritten werden, keine schädlichen Auswirkungen auf relevante Rezeptoren zu besorgen sind sowie ein Abgleich mit Hintergrundkonzentrationen vorgenommen wurde, da die Festlegung von Vorsorgewerten auf einem Niveau unterhalb der Hintergrundkonzentrationen als nicht sinnvoll angesehen wird (Bachmann et al. 1997). In den ersten beiden Punkten wird der Wirkungsbezug deutlich, der dritte Punkt bezieht sich auf den pragmatischen Gehalt von Grenzwerten, denn diese müssen so definiert sein, dass sie auch unterboten werden.

Im Folgenden werden zunächst die Vorsorgewerte der BBodSchV (1999) als relevante Bezugsgröße zum Vergleich mit den ermittelten Bodenbelastungen herangezogen (rezeptorunabhängige Betrachtung). In einem weiteren Schritt wird eine schutzgutbezogene Betrachtung durchgeführt, in welcher die Empfindlichkeit der Böden gegenüber einem Durchbruch von PAK mit dem Sickerwasser in das Grundwasser beurteilt wird. Als wesentliche Bezugsgröße bei dieser Pfad-Betrachtung wird hier der Prüfwert für die Sickerwasserkonzentration nach BBodSchV (1999) herangezogen (rezeptorabhängige Betrachtung).

3.4.2 Zeit bis zum Erreichen der Vorsorgewerte

Zur Einstufung der gemessenen PAK-Belastung in den Böden wird ein Vergleich mit Hintergrundwerten (Tabelle 3-3) und Vorsorgewerten (Tabelle 3-16) vorgenommen. Für die Vergleichswerte ist generell festzustellen, dass die

Hintergrundwerte unter den Vorsorgewerten liegen (entsprechend den Ableitungskriterien für Vorsorgewerte, siehe oben).

Tabelle 3-16 Vergleich von gemessenen PAK-Bodenkonzentrationen in Humusauflagen (O-Horizonte) und Oberböden (A-Horizonte) mit Vorsorgewerten. Bei der Berechnung der Vorrats-Vorsorgewerte wurden jeweils Mächtigkeiten von 0,05 m und Dichten von 100 kg m^{-3} für die Humusauflagen bzw. 1200 kg m^{-3} für die Oberböden angenommen.

		Konz. [mg kg ⁻¹]		Vorrat [mg m ⁻²]	
		PAK ₁₅ ^{a)}	BaP	PAK ₁₅	BaP
Schönbuch	O	0,43- 1,28	0,03- 0,08	1,20- 5,55	0,10- 0,27
	A	0,54- 3,09	0,03- 0,18	21,61- 35,46	1,24- 2,12
Seebach	O	1,36- 5,72	0,05- 0,21	70,96- 87,51	1,98- 2,97
	A	0,19- 0,35	0,003- 0,004	3,80- 31,51	0,08- 0,24
Vorsorge- wert	O	10,00 ^{b)}	1,00 ^{b)}	50	5
	A	3,00 ^{c)}	0,30 ^{c)}	180	18

a) Summe der EPA-PAK ohne Naphthalin

b) Vorsorgewerte für C_{org} -Gehalt > 8%

c) Vorsorgewert für C_{org} -Gehalt < 8%

Während für die PAK-Summe der untersuchten Bodenproben die Konzentrationen der Vorsorgewerte in keinem Fall erreicht werden, werden die Hintergrundwerte z.T. deutlich übertroffen (auch für das 90. Perzentil, siehe Tabelle 3-3). Für Benzo(a)pyren hingegen liegen im Vergleich alle gemessenen Konzentrationen unter den Vorsorgewerten und i.d.R. auch unter den Werten für das 50. Perzentil der Hintergrundwerte. Bei der Betrachtung der Vorräte liegen die PAK-Summenwerte für die Humusauflagen im Untersuchungsgebiet „Seebach“ sowohl über den berechneten Vorsorgevorräten als auch über den berechneten Hintergrundvorräten. Ursächlich dafür ist die größere Mächtigkeit der Humusprofile (-11 cm) gegenüber den angenommenen Mächtigkeiten bei der Berechnung der Vergleichswerte (5 cm). Für Benzo(a)pyren wird für die untersuchten Bodenprofile überwie-

gend der Bereich des 50. Perzentils der Hintergrundvorräte getroffen (auch hier bilden die Humusauflagen im Untersuchungsgebiet „Seebach“ einen Ausreißer nach oben).

Basierend auf der aktuellen Bodenbelastung und der aktuellen Depositionsrate kann abgeschätzt werden, wann mit dem Erreichen bzw. der flächenhaften Überschreitung von Vorsorgewerten der BBodSchV im ländlichen Raum gerechnet werden muss. Zu diesem Zweck werden die gemessenen PAK-Konzentrationen mit aktuellen Depositionsraten in Beziehung gesetzt, um die Zeit zu ermitteln, in welcher die Vorsorgewerte erreicht werden würden. Dabei wird folgendes Szenario betrachtet: Konstante Immissionssituation (keine Veränderung der Depositionsraten) und Verbleib der gesamten Schadstoffmasse in den Böden (kein Austrag durch Revolatisierung, Transport mit dem Sickerwasser bzw. biologischen Abbau). Mit Gleichung 3.16 werden dann für die untersuchten Böden die Zeiten ermittelt, in denen die Vorsorgewerte in den Untersuchungsgebieten erreicht werden (Tabelle 3-17).

Tabelle 3-17 Berechnete Zeiten, in denen in den Untersuchungsgebieten bei konstanter Deposition auf heutigem Niveau ($200 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ für die Summe der EPA-PAK ohne Naphthalin bzw. $10 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ für Benzo(a)pyren) die Vorsorgewerte erreicht werden (fett: Relevantes Kompartiment). Zum Vergleich wurden die Berechnungen auch auf Basis der Hintergrundwerte (50. und 90. Perzentil) durchgeführt (mit den gleichen horizontbezogenen Annahmen wie in der Überschrift von Tabelle 3-3 angegeben).

		Zeit [a]	
		PAK ₁₅ ^{a)}	BaP
Schönbuch	O	180-260	350-400
	A	170-600	500- >1000
Seebach	O	130-830	300- >1000
	A	300- >1000	600- >1000
Hintergrund 50. P.	O	300	650
	A	820	>1000
Hintergrund 90. P.	O	250	300
	A	300	1000

Die Horizonte, für die Vorsorgewertüberschreitungen am ehesten zu erwarten sind, wurden in Tabelle 3-17 fett gedruckt. Für das Untersuchungsgebiet Schönbuch sind dies die Oberböden, für das Untersuchungsgebiet Seebach hingegen die Humusauflagen. Denn die sehr gering mächtigen Humusauflagen im Untersuchungsgebiet Schönbuch (2-3 cm) weisen auf eine schnelle Umsetzung der Streu bzw. Humusauflagen in die Oberböden hin. Die mächtigen Humusauflagen im Untersuchungsgebiet Seebach (> 10 cm) deuten auf entsprechend geringere Umsatzraten hin, daher ist ein Erreichen der Vorsorgewerte hier primär in den Humusauflagen zu erwarten (diese Hypothese wird durch die Differenzen in der Konzentrationsverteilung über die Profiltiefe der beiden Untersuchungsgebiete unterstützt, siehe Kap. 3.3.1). Somit kann für die beiden Untersuchungsgebiete eine überraschend gute Übereinstimmung bei der Abschätzung der Zeiten bis zum Erreichen der Vorsorgewerte festgestellt werden: Für die PAK-Summe frühestens in ca. 130 Jahren, für Benzo(a)pyren hingegen erst in 300-500 Jahren (Tabelle 3-17). Die Gründe für die zeitliche Diskrepanz zwischen der PAK-Summe und Benzo(a)pyren können einerseits in einer zu hohen angenommenen Depositionsrate für die PAK-Summe liegen (die auch die semivolatilen PAK beinhaltet und somit mögliche Ausgasungs- und Redepositionsvorgänge nicht berücksichtigt), andererseits in einem selektiven Benzo(a)pyren-Abbau in den Böden.

Die Berechnung der Anreicherungszeiträume aus den Hintergrundwerten führt zu ähnlichen Ergebnissen. Demnach ist in ca. 250-300 Jahren unter dem beschriebenen Szenario (konstanter Eintrag, kein Austrag bzw. Abbau) mit dem flächenhaften Erreichen der Vorsorgewerte in den Waldböden des ländlichen Raumes zu rechnen.

3.4.3 Gefährdungsabschätzung eines PAK-Durchbruchs in das Grundwasser

Für das Sickerwasser wird am Übergang von der ungesättigten in die gesättigte Bodenzone („Ort

der Beurteilung“) ein Prüfwert von $0,2 \mu\text{g l}^{-1}$ für die Summe der EPA-PAK ohne Naphthalin angegeben (BBodSchV, 1999). Dieser Wert entspricht dem nach wasserrechtlichen Kriterien abgeleiteten Geringfügigkeitsschwellenwert für das Grundwasser (Leuchs & Bistry, 1999), der zusätzlich für Benzo(a)pyren einen Wert von $0,01 \mu\text{g l}^{-1}$ definiert (Röder et al., 1999). Geringfügigkeitsschwellen wurden für die Einzelfallbewertung von lokal begrenzten Grundwasserschäden eingeführt (Röder et al., 1999).

Die PAK-Konzentrationen in den wässrigen Bodeneluatn liegen deutlich unterhalb dieses Wertes (siehe Kap. 0). Im Folgenden wird versucht, mit einem einfachen rechnerischen Verfahren indirekt die Bodenkonzentrationen zu approximieren, bei denen mit einer Überschreitung der Prüfwerte im Sickerwasser der ungesättigten Bodenzone gerechnet werden muss.

Anhand verschiedener empirischer Korrelationen können aus den Feststoffkonzentrationen die entsprechenden Wasserkonzentrationen unter Gleichgewichtsbedingungen berechnet werden (Allen-King et al., 2002). Diese verschiedenen Korrelationen liefern dabei zwar quantitativ unterschiedliche Ergebnisse, jedoch sehr gut vergleichbare Verteilungsmuster. Daher wird zunächst anhand der Verteilungsmuster ein „typischer“ prozentualer Phenanthren-Anteil berechnet. Dieser wird mit dem PAK-Prüfwert für das Sickerwasser in Beziehung gesetzt und somit die maximal zulässige Phenanthren-Konzentration im Sickerwasser ermittelt. Über die K_d -Werte (siehe Kap. 3.3.5) werden dann für das Podsol-Profil („Eichgraben“) im Untersuchungsgebiet „Seebach“ die jeweils zugehörigen Phenanthren-Feststoffkonzentrationen berechnet.

Die Berechnung der gelösten PAK-Konzentrationen aus den Feststoffkonzentrationen erfolgte für alle Proben mittels Gleichung 3.4 (Umformung nach C_w) und 3.5. Aus diesen berechneten Werten wurden anschließend die PAK-Verteilungsmuster generiert und für die Humusauflagen und Oberböden einerseits und die Unterböden andererseits getrennt dargestellt (Abbildung 3-14).

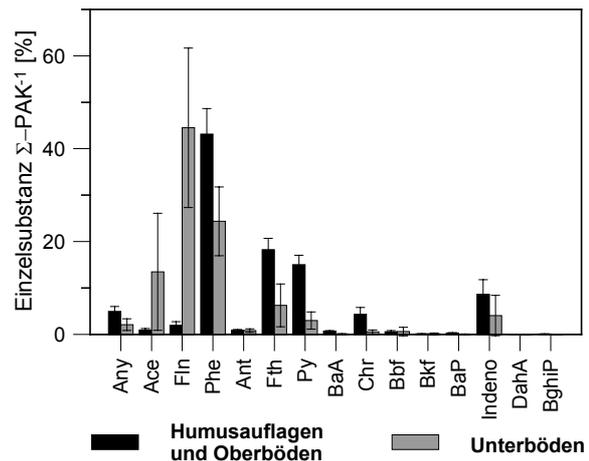


Abbildung 3-14 Vergleich von prozentualen PAK-Verteilungsmustern der berechneten Sickerwasserkonzentrationen von Humusauflagen und Oberböden ($n = 15$) und Unterbodenhorizonten ($n = 11$). Die Fehlerbalken entsprechen einer Standardabweichung.

Die kleinen Fehlerbalken in Abbildung 3-14 weisen für die Humusauflagen und Oberböden auf sehr stabile PAK-Verteilungsmuster für die berechneten Sickerwasserkonzentrationen hin, wobei Phenanthren mit durchschnittlich 43% den größten Anteil ausmacht. Bei generell wesentlich niedrigeren Feststoffkonzentrationen ist in den Unterböden Fluorene mit 44% vorherrschend, während Phenanthren hier einen durchschnittlichen Anteil von 24% aufweist. Allerdings sind die Fehlerbalken für die Unterbodenhorizonte deutlich größer, was auf entsprechende Schwankungen der Feststoffkonzentrationen in niedrigen Konzentrationsbereichen zurückzuführen ist.

Werden die relativen Phenanthren-Anteile aus Abbildung 3-14 mit dem Prüfwert für die Sickerwasserkonzentration ($0,2 \mu\text{g l}^{-1}$ für die PAK-Summe) in Beziehung gesetzt, so ergibt sich für die Humusauflagen und Oberböden eine erwartete Phenanthren-Konzentration von 80 ng l^{-1} bei Erreichen des Prüfwertes, für die Unterbodenhorizonten 50 ng l^{-1} . Aus diesen Daten können nun über die K_d -Werte (Tabelle 3-13 bzw. Tabelle 3-15) die entsprechenden Feststoffkonzentrationen bei erwarteter Erreichung des Sickerwasser-Prüfwertes berechnet werden (in dieser Modellrechnung werden die K_d -Werte aus den Desorptionsexperimenten

verwendet). Mit Gleichung 3.16 kann dann wiederum die Zeit berechnet werden, in der die ermittelten Feststoffkonzentration durch atmosphärische Deposition erreicht werden können. Die Berechnungen werden in Tabelle 3-18 zusammengefasst.

Tabelle 3-18 Berechnung der Zeit in einem Podsol-Bodenprofil, in der Phenanthrenkonzentrationen im Feststoff erreicht werden, bei denen mit Überschreitung des Prüfwertes im Sickerwasser unter Gleichgewichtsbedingungen gerechnet werden muss.

Profil „Eichgr.“	C_w [ng l ⁻¹]	$\log K_d^*$ [l kg ⁻¹]	C_s [mg kg ⁻¹]	Zeit [a]
Of	80	5,13	10,79	> 1000
Oh	80	5,09	9,84	> 1000
Aeh	80	3,93	0,68	> 1000
Bh	50	2,05	0,005	4

* aus Desorptionsexperiment ermittelt

Bei der Berechnung der Zeiten bis zum Erreichen der Prüfwerte im Sickerwasser wurde mit einer Phenanthren-Jahresfracht von 0,05 mg m⁻² a⁻¹ gerechnet, wie sie in Waldbeständen aktuell vorkommt (siehe Tabellen A-3, A-4, A-6 und A-8 im Anhang). Wird das Bodenprofil als ein Gesamtspeicher betrachtet ergeben sich bei gekoppelter Betrachtung der verschiedenen Horizonte Zeiten von > 1000 Jahre, in denen PAK-Feststoffkonzentrationen erreicht werden, die einen Durchbruch durch Lösung unter Gleichgewichtsbedingungen erwarten lassen.

Es ist zu beachten, dass dieses sehr einfache Berechnungsverfahren keine möglichen Verluste durch Ausgasung aus den Böden, biologischen Abbau oder partikelgetragenen Transport auf präferenziellen Fließwegen berücksichtigt. Es handelt sich um eine grobe Abschätzung der Empfindlichkeit der Böden gegenüber einem flächenhaften Durchbruch von PAK unter Gleichgewichtsbedingungen. Für das Bodenprofil „Seekopf“ würden sich aufgrund niedrigerer K_d -Werte (siehe Tabelle 3-13) wesentlich kürzere Zeiten (ca. 500 Jahre für das Gesamtprofil) ergeben. Insofern besteht vor

allem für die Ermittlung der „richtigen“ K_d -Werte bei der Berechnung kritischer PAK-Bodenkonzentrationen für den Pfad Boden-Grundwasser erheblicher Forschungsbedarf.

3.4.4 Fazit

Die Bodenschutzkonzeption steht im Zusammenhang mit der verknüpften Betrachtung von Schadstoffgehalten in den verschiedenen Umweltkompartimenten (Abbildung 3-15). Dementsprechend sind die Schadstoffkonzentrationen in der Umwelt so zu reglementieren, dass in keinem der betrachteten Kompartimente eine Überschreitung von Grenzwerten zu besorgen ist. Dies bedeutet auch, dass die Grenzwerte in den jeweiligen Gesetzen und Verordnungen aufeinander abzustimmen sind.

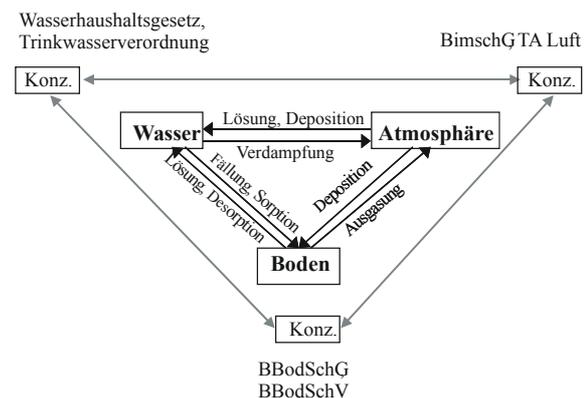


Abbildung 3-15 Verknüpfte Betrachtung der Umweltkompartimente Wasser, Boden und Luft mit den zugehörigen Gesetzen und Verordnungen.

Für die betrachteten Szenarien (Zeit bis zum Erreichen der Vorsorgewerte in den Böden bzw. der Prüfwerte im Sickerwasser) sind die Abschätzungen stark abhängig von der zukünftigen Entwicklung der Depositionsraten. Die Regelung solcher Depositionsraten soll in der Ausführungsverordnung zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG), der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) vollzogen werden. Daher wurde u.a. zum Zweck der Festlegung niederschlagsbezogener Depositionswerte nach TA Luft eine gemeinsame Arbeitsgruppe aus Teilnehmern der Landesarbeitsgemeinschaft Immissionsschutz (LAI), der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA), der Län-

derarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) und der Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO) eingerichtet. In der aktuellen Fassung der TA Luft vom 24.07.2002 sind diese niederschlagsbezogenen Depositionswerte für POP jedoch nicht enthalten (Anonym, 2002). In einem Bericht der oben angesprochenen Arbeitsgruppe wird unter der Randbedingung, dass innerhalb von 200 Jahren der Prüfwert der Sickerwasserkonzentration nicht überschritten werden soll, eine Depositionsrate für die Summe der EPA-PAK ohne Naphthalin von $0,08 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ berechnet (LABO et al., 2000). Dieser Wert wird allerdings auch im ländlichen Raum z.T. deutlich überschritten (Siehe Kap. 2). Daher sind als Werteregulungen für die TA Luft wesentlich höhere Werte zu erwarten, die sich vermutlich stark an den aktuellen Depositionsraten orientieren werden.

Unter strategischen Gesichtspunkten liegt der Schlüssel für Verringerungen der atmosphärischen Deposition im ländlichen Raum in Emissionsminderungen an den diffusen Quellen. Die rechtlichen Instrumente hierfür sind die Kleinf Feuerungsanlagen-Verordnung als Durchführungsverordnung des Bundesimmissionsschutzgesetzes (BimSchG) und die Energieeinsparverordnung als Durchführungsverordnung des Energieeinsparungsgesetzes. Minderungsmaßnahmen bezüglich des Rußausstoßes von PKW befinden sich in der Diskussion.

3.5 Zusammenfassung

Die höchsten PAK-Konzentrationen wurden in den obersten Profilabschnitten der untersuchten Bodenprofile ermittelt. Bei entwickelter Humusaufgabe liegt dort der Belastungsschwerpunkt, in Bodenprofilen mit nur schwach entwickelter Humusaufgabe verschiebt sich dieser in den Bereich der Oberböden. Eine hohe Korrelation zwischen C_{org} -Gehalten und PAK-Konzentrationen konnte für die Oberboden- und Al-Horizonte festgestellt werden. Unter der Annahme der PAK-Sorption an kohlige Partikel spricht dies für eine selektive Anreicherung

dieser Partikel im Zusammenhang mit der Einarbeitung der organischen Substanz in die Böden. Zu PAK-Tiefenverlagerungen kommt es in den nährstoffreichen Böden des Schönbuches vorwiegend durch Bioturbation. In den versauerten Böden des Seebach-Gebietes kommt es hingegen auch zu PAK-Verlagerungen mit dem Sickerwasser, vermutlich unter Beteiligung von gelöstem organischen Kohlenstoff.

Abweichend von den Tiefenverteilungen aller anderen PAK wurden in einem Pseudogley-Profil im Schwarzwald die höchsten Perylen-Konzentrationen im Bereich des Stauwasserhorizontes festgestellt. Dieser atypische Tiefenverlauf ist auf biogene oder diagenetische Bildung des Perylens zurückzuführen, die bisher jedoch nur unter semiterrestrischen und subhydrischen Standortbedingungen beobachtet wurden. Die natürliche Generierung von Perylen in terrestrischen Unterböden der ungesättigten Bodenzone stellt die gängige Hypothese in Frage, dass dieser Prozess nur unter anoxischen Bedingungen stattfindet.

Innerhalb der Untersuchungsgebiete konnten jeweils sehr gute Übereinstimmungen in den PAK-Bodenvorräten unterschiedlicher Standorte festgestellt werden. Insgesamt wurden im Seebach-Gebiet jedoch höhere Schadstoff-Massen pro Flächeneinheit ermittelt (Faktor 2-5). Zwar wurden in diesem Gebiet generell ca. doppelt so hohe Depositionsraten wie im Schönbuch ermittelt (Kap. 2). Diese sind als Erklärung für die regionalen Unterschiede jedoch nicht hinreichend. Vielmehr sind zusätzlich regionale nutzungsspezifische Unterschiede während des Akkumulationszeitraumes der PAK zu berücksichtigen.

Die PAK-Verteilungsmuster der Humusaufgaben und Oberböden stimmen gut mit denen der atmosphärischen Deposition überein. Systematische Unterschiede können mit Ausgasungen der semivolatilen PAK, ihrem mikrobiellen Abbau oder ihrer Auswaschung in Verbindung gebracht werden. Auch quantitativ lassen sich Bodenvorräte und historischer Eintrag von PAK unter Verwendung von

historischen Anreicherungsfaktoren gut aufeinander beziehen. Jedoch sind auch bei dieser Betrachtung höhere Abweichungen für das Untersuchungsgebiet im Nordschwarzwald auffällig. Diese Abweichungen können durch die Vielzahl vorindustrieller handwerklicher Betriebsformen im Nordschwarzwald erklärt werden, die zu höheren Emissionen und daher auch höheren Schadstoffeinträgen in die Böden führten. Dies kommt auch durch eine entsprechende Abweichung regionaler historischer Anreicherungsfaktoren zum Ausdruck, die für dieses Gebiet ermittelt werden konnten.

Zur Beschreibung der Pufferkapazität der Böden gegenüber den PAK wurden an einem ausgewählten Bodenprofil Sorptionsisothermen aufgenommen. Die größte Sorptionskapazität weisen die organischen Humusauflagen auf. Ähnliche K_{OC} -Werte für das gesamte Profil weisen auf die Verteilung des organischen Kohlenstoffes als entscheidende Steuergröße der Sorptionskapazität hin. Im ermittelten PAK-Konzentrationsbereich in den Bodenproben ist von Porenfüllung (Adsorption) als dominantem Sorptionsprozess auszugehen.

In Desorptionsversuchen wurden die höchsten PAK-Konzentrationen in den Eluaten von Unterbodenhorizonten bei gleichzeitig niedrigsten Desorptionenthalpien ermittelt. Offensichtlich führt die Vertikalverlagerung von PAK mit dem Sickerwasser in niedrigen Konzentrationen zu einer leicht mobilisierbaren PAK-Fraktion in den Unterböden. Allerdings stehen diese Ergebnisse im Widerspruch zu den oben angesprochenen hohen K_{OC} -Werten, die auch im Unterbodenhorizont eines Podsoles ermittelt wurden.

Die PAK-Konzentrationen in den Bodenproben des ländlichen Raumes liegen noch unterhalb der Vorsorgewerte der BBodSchV, aber z.T. deutlich oberhalb der Hintergrundwerte. Durch die Beziehung aktueller Depositionsraten auf die aktuelle Bodenbelastung wurde mit einem konservativen Ansatz (kein biologischer Abbau im Anschluss an die Deposition) der Zeitraum

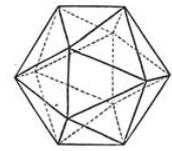
ermittelt, innerhalb dem mit einem Erreichen der Vorsorgewerte in Waldgebieten des ländlichen Raumes zu rechnen ist. Der früheste berechnete Zeitpunkt liegt bei 130 Jahren für die Humusaufgaben im Seebach-Untersuchungsgebiet im Nordschwarzwald.

Auch die PAK-Konzentrationen in den Eluaten der Bodenproben liegen unterhalb des Prüfwertes der BBodSchV für die Sickerwasserkonzentrationen. Anhand typischer PAK-Verteilungsmuster in wässriger Lösung und experimentell ermittelten Verteilungskoeffizienten wurde die Feststoffkonzentration berechnet, bei der unter Gleichgewichtsbedingungen ein PAK-Durchbruch zu erwarten ist. Durch weitergehende Verknüpfung mit der aktuellen Depositionsrate wurden die Anreicherungszeiträume bis zum Erreichen dieser Bodenkonzentration berechnet. Die errechneten Zeiten liegen zwischen 550 - > 1000 Jahren. Allerdings streuen die Daten des Verteilungskoeffizienten als Schlüsselparameter dieser Berechnungen erheblich, sodass eine abschließende Beurteilung dieser Anreicherungszeiträume unmöglich ist.

Wird der Hypothese gefolgt, dass die PAK überwiegend an kohlige Partikel adsorbiert eingetragen werden, so verlängern sich solche Anreicherungszeiträume durch Steigerung der Sorptionskapazität in den Böden theoretisch bis ins Unendliche. Dem steht die Verwitterung der kohligen Partikel in den Böden entgegen. Die Zeitskalen, auf denen solche Verwitterungsprozesse stattfinden, sind unbekannt. Auch die Frage, ob damit eine Freisetzung der adsorbierten Schadstoffe, eine simultane Degradation oder aber eine Resorption an anderen Geosorbenten erfolgt, stellt eine Herausforderung an die zukünftige Forschung dar.

Dessen ungeachtet ist ein flächenhafter Durchbruch von PAK durch die ungesättigte Bodenzone unter Gleichgewichtsbedingungen in absehbarer Zeit nicht zu erwarten. Ein möglicher partikelassoziierter Transport auf präferenziellen Fließwegen bleibt davon unberührt.

4 Massenbilanzierung von PAK auf Einzugsgebietsskala



„Alle Dinge sind im Prinzip Wasser.“ (Thales von Milet)

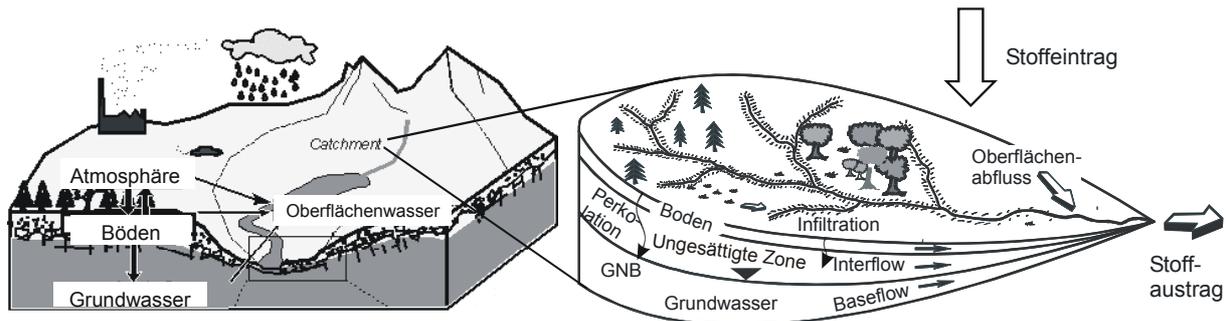


Abbildung 4-1 Wassereinzugsgebiete als räumliche Bezugsgröße zur Beschreibung von Frachten anthropogener Spurenstoffe in terrestrischen Ökosystemen. Rechtes Bild nach Summerfield (1991), verändert.

4.1 Grundlagen

4.1.1 Einzugsgebiete als funktionale Einheiten im ökosystematischen Stoffhaushalt

Für nicht volatile Substanzen ist Wasser das universale Transportmedium für Stoffbewegungen in Ökosystemen. Substanzgruppen mit geringen Wasserlöslichkeiten (wie z.B. die PAK mit hohen Molekulargewichten) werden neben dem echten Lösungstransport auch mit im Wasser suspendierten Partikeln bzw. Kolloiden (z.B. mit Biotensiden) transportiert (Herbert et al., 1993; Danzer & Grathwohl, 1998; Gustaffson & Harkin, 2000; Noordman et al., 2000). In terrestrischen Ökosystemen kann es durch Oberflächenabfluss, Interflow und Auswaschung (Leaching) aus den Böden zu einer Beeinträchtigung der Grundwasser- und/oder Oberflächen-gewässerqualität kommen (Abrahams, 2002). Das Sickerwasser als Bindeglied zwischen Bo-

den und Grundwasser nimmt dabei eine entscheidende Rolle ein (LAWA, 2003). Für die Untersuchung der Auswirkungen flächenhafter Einträge ist es sinnvoll, eine Orientierung an den räumlichen Elementen vorzunehmen, welche für den Wasserfluss selbst maßgeblich sind: Den Wassereinzugsgebieten.

Für die Betrachtung von Schadstofffrachten hat sich als räumlich integrierender Ansatz die Skala kleiner Wassereinzugsgebiete bewährt, da im Gegensatz zu Standortsuntersuchungen die Heterogenität der Fließwege im oberflächennahen Untergrund voll berücksichtigt werden kann. Denn der Transport unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen auf präferenziellen Fließwegen stellt einerseits einen bedeutenden Pfad für Kontaminanten durch die ungesättigte Bodenzone dar (Kühnhardt & Niessner, 1994), andererseits ist aber der Wasserfluss kaum flächenreferenziert zu quantifizieren (Jardine et al., 1989; Rehding, 1993).

Eine wesentliche Voraussetzung für die Erstellung von Massenbilanzierungen auf Einzugsgebietsebene ist, dass die hydrogeologischen

Untergrundverhältnisse bekannt sind. Optimal sind Untersuchungsgebiete, in denen das unterirdische Wassereinzugsgebiet übereinstimmt, so dass keine unterirdischen Zu- und Abflüsse die Bilanzierung beeinflussen (dies entspricht den Bedingungen eines Naturlysimeters). Dann kann der Gebietsaustrag durch Messungen der Schadstoffkonzentrationen und des Abflusses an der Mündung zum Vorfluter bestimmt werden:

$$F_{Output} = \frac{C_w Q}{Eg} \quad (4.1)$$

Dabei bezeichnet F_{Output} die das Untersuchungsgebiet verlassende Schadstofffracht [$M L^{-2} T^{-1}$], C_w die Konzentration im Wasser [$M L^{-3}$], Q den Abfluss [$L^3 T^{-1}$] und Eg die Einzugsgebietsgröße [L^2]. Bei bekannten Einträgen kann dann bei persistenten Substanzen aus der Differenz von Input und Output (jeweils Frachten) die einfachste Form der Massenbilanz auf Einzugsgebietsebene berechnet werden. Aus dieser Bilanz lassen sich u.a. Rückschlüsse hinsichtlich eines aktuellen Transportes von POP in Grund- und Oberflächengewässer bzw. der Retention und Akkumulation der eingetragenen POP in den Böden ziehen (LAWA, 1998). Zwar kann mit diesem generalisierenden Ansatz nur relativ wenig über die systeminternen Prozesse ausgesagt werden („black box“). Es können jedoch allgemeine Aussagen über den Systemzustand getroffen werden. Generell lassen sich drei Fälle unterscheiden:

i) $F_{Input} - F_{Output} \gg 0$

ii) $F_{Input} - F_{Output} = 0$

iii) $F_{Input} - F_{Output} \ll 0$

Im ersten Fall kann geschlossen werden, dass die eingetragenen Stoffe innerhalb des Systems weitestgehend abgepuffert werden und akkumulieren (Senkenfunktion); im zweiten Fall befindet sich das System in einem stationären Zustand, die Filter- und Pufferkapazitäten sind erschöpft; im dritten Fall hat eine historische Vorbelastung ebenfalls zur Erschöpfung der Filter- und Pufferkapazitäten geführt, das beobach-

tete System hat bezüglich der untersuchten Stoffe eine Quellenfunktion (LAWA, 2003). Eventuelle systeminterne Transformationsprozesse (z.B. mikrobielle Degradation) sind bei diesen Überlegungen zu berücksichtigen und können die getroffenen Schlussfolgerungen gegebenenfalls modifizieren.

Arbeiten zu Stoffbilanzierungen auf Einzugsgebietsebene wurden in der Vergangenheit vorwiegend für anorganische Parameter durchgeführt. Neben dem Problem von Nitrat-Einträgen in das Grundwasser wurde dabei insbesondere Fragen im Zusammenhang mit der Versauerung der Böden und des Grundwassers, z.B. zur Mobilisierung toxischer Al-Spezies, nachgegangen (Einsele & Hinderer, 1995; Walther, 1999; Rhodes et al., 2001; Abrahams, 2002). Für Nitrat ist bereits ein flächenhafter Durchbruch durch die ungesättigte Bodenzone aus diffusen Einträgen (überwiegend durch die Landwirtschaft) im regionalen Maßstab festzustellen (Flaig et al., 2004).

Für organische Schadstoffe sind nur sehr wenige Untersuchungen dokumentiert, die z.T. schon > 20 Jahre zurückliegen (Schrimpff, 1984; Simmleit & Herrmann, 1987; Hinderer et al., 1998). In den letzten Jahren wird dieser Ansatz jedoch für die Schadstoffforschung „wiederentdeckt“. So berichten z.B. Hintelmann et al. (2002) von Studien auf Einzugsgebietsebene zur Beschreibung des Umweltverhaltens von Quecksilber unter Freilandbedingungen. In Schweden hat der Hg-Eintrag aus diffusen Quellen durch atmosphärische Deposition und Transport mit dem Oberflächenabfluss in > 10 000 Seen zu Konzentrationen im Fisch (Hecht) oberhalb der Grenzwerte geführt (Johansson et al., 1991). Dies mag beispielhaft den Begriff „chemical time bomb“ illustrieren, der im Zusammenhang mit der ubiquitären Verbreitung von Schadstoffen steht. Inwiefern dieser Begriff auch auf die Dispersion von PAK im ländlichen Raum Anwendung finden kann, ist Gegenstand der folgenden Betrachtungen.

4.1.2 Vorkommen von PAK in Gewässersystemen

Einen Überblick über PAK-Konzentrationen in unterschiedlichen Gewässersystemen vermittelt Tabelle 4-1. Sehr niedrige PAK-Konzentrationen treten im Grund-, Meer- und Trinkwasser auf. Während im offenen Meer atmosphärische Einträge stark verdünnt werden, werden die PAK während der Bodenpassage des Sickerwassers aus diesem herausgefiltert (Menzie et al., 1992). Durch Transport auf präferenziellen Fließwegen können sich erhöhte PAK-Konzentrationen im Sickerwasser aber auch relativ unmittelbar auf das Grundwasser übertragen (Kühnhardt & Niessner, 1994). Die höchsten PAK-Konzentrationen unter den diffus belasteten Gewässersystemen finden sich im städtischen Oberflächenabfluss, der seinerseits (neben atmosphärischer Deposition, Einleitung aus Kläranlagen und industriellen Direkteinleitungen) stark zur Gewässerbelastung der Flüsse beiträgt (Hoffman et al., 1984; Manoli & Samara, 1999; Walker et al., 1999). Durch Reifenabrieb, Teerabrieb und Sedimentation von Partikeln aus Verkehrsemissionen sowie deren Mobilisierung bei Niederschlagsereignissen liegen die PAK-Konzentrationen im städtischen Oberflächenabfluss um ca. Faktor 2-20 über denen im Niederschlag (Bomboi & Hernandez, 1991; Gryniewicz et al., 2002). Innerhalb eines

Abflussgeschehens schwanken die Konzentrationen sehr stark: Die höchsten Werte werden unmittelbar nach Einsetzen des Niederschlages bzw. bei beginnendem Abfluss gemessen (first-flush-effect). Dann sinken die PAK-Konzentrationen trotz anhaltendem Abfluss wieder (Hoffman et al., 1984; Krein & Schorer, 2000). Ähnliches ist bei der Schneeschmelze zu beobachten: Im ersten Schmelzwasser treten für die Substanzen mit hohen Wasserlöslichkeiten Konzentrationserhöhungen auf, während die Substanzen mit niedrigen Wasserlöslichkeiten (die an Partikel sorbiert sind) sich während dem Abschmelzen zunächst sekundär im Schneepaket anreichern und dann mit dem letzten Schmelzwasser zusammen mit ihren Partikeln mobilisiert werden (Wania et al., 1998b). Daher werden Spitzenkonzentrationen im städtischen Oberflächenabfluss i.d.R. am Ende des Winters mit dem Abschmelzen des Schnees gemessen, in dem sich diffuse Einträge über Tage bzw. Wochen akkumulieren konnten (Oberts, 2000). Die Gewässerbelastung der Flüsse ist differenziert zu betrachten: In Untersuchungen aus den 60'er und 70'er Jahren werden z.T. wesentlich höhere Werte berichtet (beispielhaft wurden Werte für die Themse in Tabelle 4-1 aufgenommen), die aufgrund allgemein verbesserter Wasserqualitäten inzwischen jedoch nicht mehr den aktuellen Belastungszustand widerspiegeln (müssen).

Tabelle 4-1 PAK-Konzentrationen [ng l⁻¹] in Wasserproben unterschiedlicher Herkunft.

Kompartiment	Σ PAK		BaP		Literaturquellen
	Bereich	Median	Bereich	Median	
Trinkwasser					
Mainz (BRD)		7			Harrison et al., 1975
USA	0,1-62	2,8			Menzie et al., 1992
Oslo (NOR)		7,0		0,29	Kveseth et al., 1982
Kopenhagen (DEN)		2,2		0,05	Kveseth et al., 1982
Grundwasser					
USA	0,2-6,9	1,2			Menzie at al., 1992
München (BRD)			n.d.-75		Kühnhardt & Niessner, 1994
Zeitz (BRD)		5,7		n.d.	Popp et al., 2001
Meerwasser					
Baltische See	3,2-12,7		0,01-0,12		Witt, 1995
Chesapeake Bay (USA)	2,8-18,9		0,16-0,48		Ko & Baker, 1995
Chesapeake Bay (USA)	12,31		0,10		Dickhut & Gustafson, 1995
Flusswasser					
Neckar (BRD)	219-552 ^{b)}	437 ^{b)}			Hagenmaier & Kaut, 1981
Main (BRD)			n.d.-22	4,0	HLfU, 1990
Rhein BRD)			n.d.-7	5,0	HLfU, 1990
Elbe (BRD)	41,1-243,1		1,9-16		Götz et al., 1998
Verschiedene Flüsse (BRD)			n.d.-114		Gülden et al., 1997
Themse (GRB)	500-1 330	690	130-350	160	Harrison et al., 1975
Aliakmon (GRE)		56,5 ^{a)}		0,9 ^{a)}	Manoli & Samara, 1999
York River (USA)	2,1-122,9	13,1	0,1-4,9	0,5	Countway et al., 2003
USA	0,1-830	8			Menzie et al., 1992
Oberflächenabfluss (Wald)					
Schwedische Westküste	3,9-4,3				Brorström-Lunden & Löfgren, 1998
Städtischer Oberflächenabfluss					
Versiegelte Oberfl., Madrid (ESP)		27 800 ^{a)}	600-1 300	1 100 ^{a)}	Bomboi & Hernandez, 1991
Straßenabfluss (Polen)	790-1 734	1 439	17-179	81	Gryniewicz et al., 2002
Straßenabfluss (USA)	2500-52 000				Walker et al., 1999
Drainagewasser (USA)	15-4 000		1-192		Hoffman et al., 1984
Abwasserkanal (USA)	2 100-9 100	9 000			Marsalek & Ng, 1989

^{a)} arithmetischer Mittelwert

^{b)} Summe aus Fluoranthen, Benzo(a)pyren, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Indeno(1,2,3-cd)pyren, Benzo(ghi)perylen (PAK-Summe nach „alter“ Trinkwasserverordnung vom 31.1.1979)

4.1.3 Ziele und Konzept der Gewässeruntersuchungen

Das Untersuchungsziel besteht in einer aktuellen Beschreibung des Zustandes von Waldökosystemen hinsichtlich der Gefährdung einer Verunreinigung des Gewässersystems mit PAK durch flächenhafte, dauerhafte Anreicherung dieser Schafstoffe in den Böden aus atmosphärischer Deposition. Zu diesem Zweck wurden Massenbilanzierungen für PAK auf Einzugsgebietsebene aufgestellt, die durch mehrere Beprobungskampagnen über einen Zeitraum von ca. 2 Jahren zu erheben waren.

Für die Bilanzierung wurden kleine, hydrologisch gut untersuchte Wassereinzugsgebiete ausgewählt. Durch Beprobung der Vorfluter wurde der Gebietsaustrag ermittelt. Die Untersuchung von Quellwässern mit verschiedenen Zirkulationstiefen ergänzten das Untersuchungsprogramm. Mit diesen Detailstudien sollte der Einfluss unterschiedlicher hydrogeologischer Abflussregime (Deckschichtenquellen, Schichtquellen im Deckgebirge, Basisquellen mit Grundgebirgskontakt) auf die Dynamik des PAK-Transports untersucht werden. Diese Form der ungestörten Probenahme wurde standortsbezogenen Untersuchungen vorgezogen, da schon der Einbau und Betrieb geeigneter Probenahmesysteme (Lysimeter, Sickerplatten, Saugkerzen) zu einer Störung der Untergrund- bzw. Fließverhältnisse führt (Dorrance et al., 1991). Ein Screening auf PAK-Konzentrationen in weiteren Quell- und Oberflächenwässern sowie Grund- und Trinkwasserproben ergänzen das Untersuchungsprogramm.

Zusammen mit dem PAK-Eintrag durch atmosphärische Deposition (Kap. 2), den PAK-Bodenvorräten (Kap. 3) sind mit den Wasseruntersuchungen die Elemente für die Massenbilanzierung auf Einzugsgebietsebene vollständig, deren Berechnung Aufschluss über Retention und Akkumulation bzw. Transport der PAK im ländlichen Raum liefert.

4.2 Material und Methoden

4.2.1 Probenahme

Die Massenbilanzierung für PAK auf Einzugsgebietsebene wurde sowohl für das Untersuchungsgebiet „Seebach“ als auch für die „Obere Lange Klinge“ im Schönbuch erstellt. Die Probenahmeorte sind in Kap. 1.3.1 bzw. 1.3.2 in den Abbildungen 1-4 und 1-5 verzeichnet.

In beiden Untersuchungsgebieten wurde der räumlich integrierte Austrag durch Beprobungen der Bachgewässer (Seebach, Lange Klinge) im Mündungsbereich zum Vorfluter bestimmt. Darüber hinaus wurden im Seebach-Einzugsgebiet weitere Wasserproben unter Berücksichtigung unterschiedlicher hydrogeologischer Situationen genommen, deren Untersuchung evtl. systeminterne Verlagerungsprozesse erkennen lassen. Hier ist aus Voruntersuchungen bekannt, dass die Deckschichten entscheidenden Einfluss auf das Abflussgeschehen haben (Einsele & Hinderer, 1995). Die Quellen im Seebach-Gebiet können in folgenden Stockwerksbau des Abflussgeschehens gegliedert werden:

- i) Quellen mit episodischer Schüttung in den oberen Hangpartien, die ausschließlich die Deckschichten entwässern;
- ii) Quellen im mittleren Hangbereich mit perennierender Schüttung, die je nach Niederschlagssituation aus Grundwasser bzw. Interflow in den Deckschichten gespeist werden;
- iii) Quellen im unteren Hangbereich, die ausschließlich von Grundwasser gespeist werden (Einsele & Hinderer, 1995).

Dem wurde durch Beprobung entsprechend zuordenbarer Quellen Rechnung getragen (Abbildung 4-2): So wurden an einer sehr flachgründig entwässernden Quelle im Bereich des Kammes Wasserproben entnommen, die abhängig von der Witterung durch Oberflächenabfluss oder Interflow in den Deckschichten gespeist wird (Probenahmepunkt 1 in Abbildung 4-2);

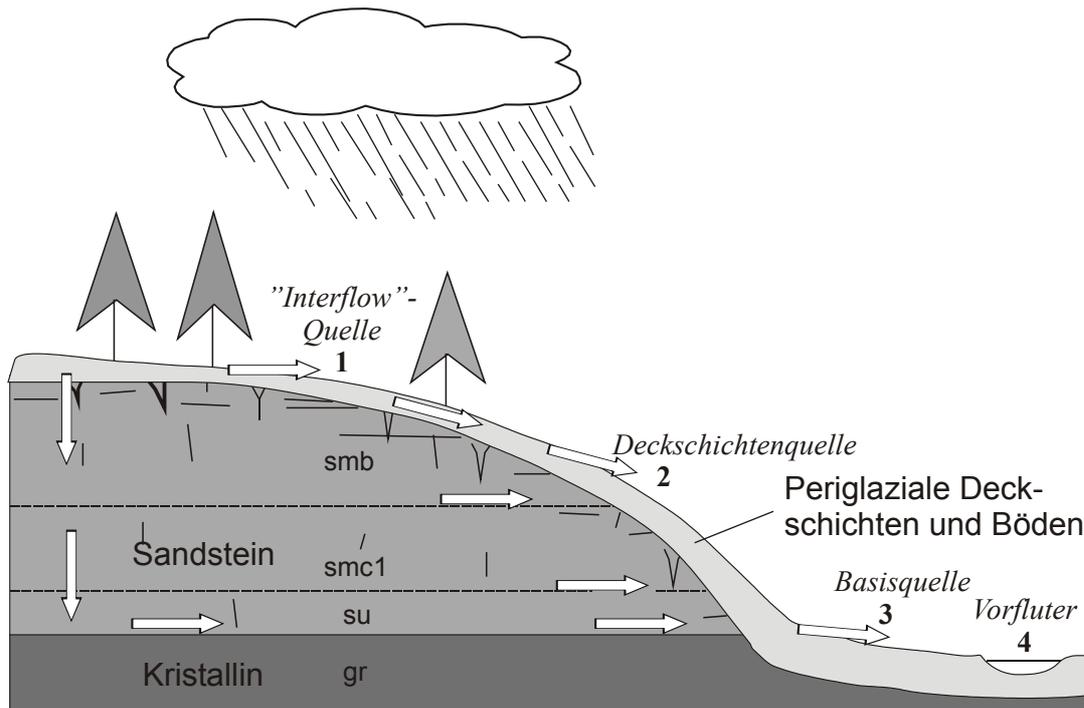


Abbildung 4-2 Schematischer Querschnitt durch das Seebach-Einzugsgebiet mit Skizzierung der Wasserprobenahmepunkte (nach Hinderer, 1995, verändert).

des weiteren an einer flachgründigen Quelle im Mittelhangbereich, welche die Deckschichten (Interflow) sowie die oberen Bereiche des Sandsteinaquifers entwässert (2); schließlich an einer Quelle im Hangfußbereich die den tiefen Bereich des Sandsteinaquifers (Kluftaquifer) entwässert (3). Während Niederschlagsperioden wird Probenahmepunkt (1) vom Oberflächenabfluss dominiert, Probenahmepunkt (2) vom Interflow. Bei Trockenwetterlagen wird die Schüttung an Punkt (1) durch den Interflow in den Deckschichten bedingt, bei langanhaltenden Trockenperioden fällt die Quelle trocken. Punkt (2) wird dann aus den oberen Bereichen des Sandsteinaquifers gespeist.

Die Wasserproben für die PAK-Analytik wurden im Seebach-Gebiet nach Konditionierung mit dem jeweiligen Beprobungswasser als Doppelproben in 1-l Braunglasflaschen genommen, welche zur Rückhaltung grober Partikel (z.B. Koniferen-Nadeln) mit einem Sieb mit 0,5 mm Maschenweite überdeckt wurden. Als Blank-Proben wurden bei jeder Probenkampagne zwei Flaschen mit Milliporwasser in das Gelände mitgenommen. Ergänzend dazu wurden mit 0,5-l PE-Flaschen Proben

für die Analytik des DOC sowie anorganischer Parameter (Anionen, Kationen) entnommen. Dies erfolgte auch unter dem Aspekt der Fortsetzung langjähriger Datenreihen, die von Hinderer (1995a, b) begonnen wurden.

In Monitoringprogrammen zur Überwachung von Schadstoffkonzentrationen in Gewässersystemen kommen in jüngerer Zeit verstärkt zeitlich integrierende Passivsammler zum Einsatz. Dieses Konzept wird durch die Akkumulation der Schadstoffe in einer stark sorbierenden Phase, die von dem Beprobungswasser durch eine semipermeable Membran bzw. eine Keramikwand getrennt wird, technisch realisiert (Gustaffson & Harkin, 2000; Luellen & Shea, 2002; Williamson et al., 2002; Martin et al., 2003). Diese Probenahmetechniken eignen sich vor allem bei hohen Konzentrationsgradienten zwischen Beprobungswasser und akkumulierender Phase, also vergleichsweise hohen Schadstoffkonzentrationen z.B. im Abstrom eines kontaminierten Standortes. Des weiteren wird, abhängig von den Porendurchmessern der semipermeablen Membran bzw. der Keramik, der partikelgetra-

gene Transport nicht erfasst (Gustaffson & Harkin, 2000).

Da in den Untersuchungsgebieten nur geringe PAK-Wasserkonzentrationen erwartet wurden und auch der partikelgetragene Transport erfasst werden sollte, wurde zur zeitlich integrierenden Probenahme als Ergänzung zu der konventionellen Probenahme ein Durchflusssammler konstruiert, in dem das Adsorbermaterial unmittelbaren Kontakt mit dem Beprobungswasser bekommt. Dieses, im Folgenden beschriebene, Probenahmesystem wurde beim Schadstoffmonitoring im Grundwasserabstrom eines ehemaligen Gaswerkstandortes erfolgreich zur zeitlich integrierenden Probenahme eingesetzt (Rügner et al., 2004).

Das Probenahmesystem besteht aus mit Adsorbermaterial befüllten Edelstahlkartuschen, die im Untersuchungsgebiet „Lange Klinge“ im Schönbuch im Stauraum eines Messwehres zwischen April 2001 und März 2002 zur zeitlich integrierenden Probenahme eingesetzt wurden. Als Adsorbermaterial wurde das Polystyren Amberlite® IRA-743 verwendet, dessen Eigenschaften bereits in Kap. 2.3.1 beschrieben sind. Die Länge der Edelstahlkartuschen betrug 25 cm, der Durchmesser 1,3 cm. Die Kartuschen wurden mit 15 g des Adsorbermaterials befüllt, an beiden Enden mit Quarzsand verfiltert und mit Edelstahlsieben (0,5 mm Maschenweite) fixiert. Zur Kontrolle eines möglichen Durchbruchs von PAK wurden zwei Kartuschen in Reihe eingesetzt. Am Einlass des Probenahmesystems wurde zur Rückhaltung grober Partikel wiederum ein Edelstahlsieb (0,5 mm Maschenweite) aufgesetzt. Am Auslauf wurde über eine Kupplung aus Edelstahl ein PE-Schlauch (Ø 10 mm) angebracht, der bachabwärts in ein Vorratsgefäß geleitet wurde. Der Wasserfluss durch das Probenahmesystem erfolgte gravimetrisch (stromnetzunabhängige Probenahme). Zur Probenahme wurden die Adsorberkartuschen ausgetauscht und mittels einer Wasseruhr das beprobte Bachwasservolumen aus dem Vorratsgefäß bestimmt.

In einer einmaligen Beprobungskampagne zur Untersuchung von PAK-Konzentrationen in unterschiedlichen Gewässertypen wurden Proben von weiteren Quell- und Oberflächengewässern aus den beiden Untersuchungsgebieten sowie aus dem Untersuchungsgebiet „Waldstein“ im Fichtelgebirge entnommen. Am „Waldstein“ und im Neckartal bei Tübingen wurden außerdem Schöpfproben von Grundwasser an ausgebauten Pegeln entnommen. Des Weiteren wurden in der Innenstadt von Tübingen in zwei Gebäuden (Sigwartstr. 10 und Nauklerstr. 15) Leitungswasserproben genommen. Die Probenahme dieses Screenings erfolgte in 1-l Braunglasflaschen.

4.2.2 Temperatur, pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit

Die angeführten Parameter wurden direkt im Gelände gemessen. Der pH-Wert wurde elektrometrisch mit einer Glaselektrode sowie dem batteriegetriebenen Digitalmeter pH340 der Fa. WTW bestimmt. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit sowie der Temperatur erfolgte ebenfalls elektrometrisch mit einem Leitfähigkeitsmessgerät der Fa. WTW, Modell LF91.

4.2.3 Anionen und Kationen

Die Anionen (NO_3 , SO_4 , Cl) und Kationen (K, Na, Ca, Mg) der Wasserproben aus dem Untersuchungsgebiet Seebach wurden an Ionenchromatographen der Fa. Dionex, Modell DX-120 gemessen. Als Trennsäule für die Anionen wurde eine IonPac® As 14 verwendet, deren Innendurchmesser 4 mm bei einer Länge von 25 cm beträgt. Die Kationen wurden über eine IonPac® CS 12A (3 mm Innendurchmesser bei einer Länge von 15 cm) getrennt. Die Detektion erfolgte in Leitfähigkeitsdurchflussezellen.

4.2.4 Organisch und anorganisch gebundener Kohlenstoff

Als löslichkeitserhöhender Parameter für die PAK wurde der gelöste organische Kohlenstoff

(DOC) in den Wasserproben bestimmt. Die Messung erfolgte nach Filtration durch Filterpapier mit Porendurchmessern von 0,45 µm (Fa. Schleicher & Schuell) an einem Hochtemperatur-TOC-Analysator der Firma Elementar, welcher begleitend an einer Probe auch den anorganisch gebundenen Kohlenstoff bestimmt. Das Messprinzip ist in Kap. 3.2.7.2 erläutert.

4.2.5 Extraktionen

4.2.5.1 Flüssig-Flüssig-Extraktion

Den in 1-l Braunglasflaschen genommenen Wasserproben wurde im direkten Anschluss an den Transport aus dem Gelände jeweils 5 ml Cyclohexan sowie deuterierte PAK als interner Standard zugegeben. Die weitere Behandlung (schütteln, Phasentrennung (gegebenenfalls unter Verwendung von Na₂SO₄), Extrakte einengen) erfolgte analog zu der in Kap. 3.2.7.3 beschriebenen Vorgehensweise.

4.2.5.2 Extraktion der Adsorberkartuschen

Die Extraktion der Adsorberkartuschen wurde in gleicher Weise wie für die Kartuschen im Depositionsmonitoring (siehe Kap. 2.3.4) als sequenzielle Extraktion mit je 4 mal 50 ml Aceton durchgeführt. Nach Zugabe von deuteriertem PAK-Standard erfolgte durch Zugabe von Cyclohexan und Wasser die Transferierung der PAK in die Cyclohexanphase, die nach erfolgter Phasentrennung abgezogen und unter einem leichten Stickstoffstrom auf ca. 200 µl eingengt wurde.

4.2.6 Analytik: Gaschromatographie mit massenselektiver Detektion

Die PAK-Messung erfolgte an einem Gaschromatograph der Fa. Hewlett-Packard (Modell HP 6890 gekoppelt mit Autosampler Combi PAL der Fa. CTC Analytics und Massenspektrometer HP 5973 der Fa. Hewlett-Packard). Die Geräteeinstellungen entsprechen den in Tab. 2-4 verzeichneten. Die Berechnung der Konzentrationen der Zielsubstanzen aus den

Peakflächen erfolgte über die Response-Faktoren (siehe Kap. 2.3.8). Die Nachweisgrenze wurde nach dem Kriterium der 3-fachen Peakhöhe über dem Grundrauschen der Basislinie festgelegt. Damit lag die Nachweisgrenze zwischen 0,2-0,5 ng µl⁻¹ injiziertem Extrakt, was bei den beprobten Volumina von 1 l einer Konzentration von 0,2-0,5 ng l⁻¹ entspricht. Bei der Probenahme nach dem Kartusche-Verfahren ist die Nachweisgrenze von dem beprobten Volumen abhängig.

4.2.7 Qualitätskontrolle

Zur Minimierung möglicher Artefakte bei der Probenahme nach dem Flasche-Verfahren wurde in Vorversuchen getestet, welche Vorbehandlung der Braunglasflaschen im Vorfeld des Geländeeinsatzes zu präferieren ist. Zu diesem Zweck wurden Braunglasflaschen mit Cyclohexan bzw. H₂O₂ ausgeschwenkt und anschließend mit Milliporwasser befüllt. Dann erfolgte die Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Cyclohexan gemäß dem in Kap. 4.2.5.1 beschriebenen Verfahren. Zum Vergleich wurden nicht vorbehandelte Braunglasflaschen ebenfalls mit Milliporwasser befüllt und extrahiert. Als Blank wurde das Lösungsmittel verwendet (Cyclohexan), von dem 5 ml unter Stickstoffstrom auf ca. 200 µl eingengt und nach Zugabe von internem Standard mitgemessen wurde (für die Auswertung wurden die gemessenen PAK aus Gründen der Vergleichbarkeit auf ein „virtuell“ beprobtes Volumen von 1 l bezogen). Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-2 zusammengefasst.

Aus diesen Vorversuchen ist ersichtlich, dass die verschiedenen Vorreinigungsschritte so gut wie keinen Einfluss auf die Messergebnisse haben. Die erhöhten Konzentrationen für Naphthalin, Acenaphthen, Benz(a)anthracen und Chrysen sind auf leicht verunreinigtes Lösungsmittel zurückzuführen.

Tabelle 4-2 PAK-Konzentrationen (ng l⁻¹) in Milliporwasser unterschiedlich vorgereinigter Braunglasflaschen (jeweils Doppelbestimmung).

Substanz	Vorbehandlung			Blank
	C ₆ H ₁₂	H ₂ O ₂	Unbeh.	
Nap	3,8-5,3	2,4-2,5	2,7-3,0	6,3-6,5
Any	n.d.-0,2	n.d.	n.d.	n.d.
Ace	2,8-2,9	2,8-2,9	2,8-2,8	2,7-2,7
Fln	0,3-0,4	0,2-0,5	0,2-0,2	0,2-0,3
Phe	1,1-1,2	0,5-0,5	0,5-0,5	0,2-0,2
Ant	n.d.	0,1-0,1	n.d.	n.d.
Fth	n.d.-0,2	n.d.	n.d.	n.d.-0,2
Pyr	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.-0,2
BaA	1,7-2,2	2,1-2,1	2,0-2,2	3,1-3,3
Chr	1,8-1,8	1,8-1,8	1,8-1,8	1,9-2,0
B(b+k)F	n.d.-1,6	n.d.	n.d.	n.d.
BaP	n.d.-0,7	n.d.	n.d.	4,2-4,7
Indeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DahA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BghiP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

In einem weiteren Vorversuch wurde frisches Lösungsmittel verwendet und wiederum Milliporwasser in nicht vorbehandelten Braunglasflaschen extrahiert. Zusätzlich wurde nun noch der Einfluss von Na₂SO₄ getestet. Die Ergebnisse weisen nur noch für Naphthalin und, in geringerem Maß, Phenanthren geringfügige Hintergrundkonzentrationen aus der Probenaufbereitung im Labor auf (Tabelle 4-3).

Aufgrund der Sensibilität der Analytik im Spurenbereich (Tabelle 4-2) wurde für die Extraktion der Geländeproben nur eigens separiertes Lösungsmittel verwendet. Des Weiteren wurden bei jeder Beprobungskampagne Blanks mit Milliporwasser mitgemessen.

Tabelle 4-3 Blank-Versuch mit Milliporwasser (Doppelbestimmung) in unbehandelten Braunglasflaschen einschließlich Verwendung von Na₂SO₄.

Substanz	Konzentration (ng l ⁻¹)
Naphthalin	2,4-4,0
Acenaphthylen	n.d.
Acenaphthen	n.d.
Fluoren	0,2-0,2
Phenanthren	0,8-1,0
Anthracen	n.d.
Fluoranthren	0,2-0,2
Pyren	0,2-0,2
Benz(a)anthracen	n.d.
Chrysen	n.d.
Benzo(b+k)fluoranthren	n.d.
Benzo(a)pyren	n.d.
Indeno(1,2,3-cd)pyren	n.d.
Dibenz(a,h)anthracen	n.d.
Benzo(ghi)perylene	n.d.

Zur Herstellung von Kartuschen-Blanks wurde vorextrahiertes Adsorbentmaterial in die Metallsäulen eingebaut anschließend erneut extrahiert und in gleicher Weise wie die Geländeproben weiterverarbeitet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-4 enthalten. Aufgrund unterschiedlicher beprobter Wasservolumina werden die Ergebnisse für die Kartuschen-Blanks in absoluter Masse angegeben. Während für das Probenahmeverfahren mit Braunglasflaschen sehr niedrige PAK-Hintergrundkonzentrationen ermittelt wurden (vergleichbar mit den Werten in Tabelle 4-3) zeigen die Ergebnisse der Kartuschen-Blanks, dass dieses Verfahren erst bei hohen beprobten Wasservolumina (ca. 100 l) einen ähnlich niedrigen Laborhintergrund aufweist (Tabelle 4-4).

Tabelle 4-4 Blanks der verschiedenen Probenahmeverfahren (arithmetischer Mittelwert \pm eine Standardabweichung; Flasche $n = 33$, Kartusche $n = 3$).

Substanz	Flasche [ng l ⁻¹]	Kartusche [ng]
Nap	6,7 \pm 4,4	94,9 \pm 65,6
Ace	0,3 \pm 0,2	3,7 \pm 3,5
Any	0,3 \pm 0,3	13,1 \pm 1,4
Fln	0,4 \pm 0,3	16,6 \pm 5,2
Phe	0,9 \pm 0,3	73,1 \pm 14,8
Ant	0,1 \pm 0,1	13,7 \pm 5,4
Fth	0,2 \pm 0,2	23,3 \pm 3,1
Pyr	0,1 \pm 0,1	18,4 \pm 3,4
BaA	0,1 \pm 0,1	4,8 \pm 1,1
Chr	n.d.	3,8 \pm 0,8
B(b+k)F	0,1 \pm 0,2	7,2 \pm 6,3
BeP	n.d.	1,2 \pm 1,7
BaP	n.d.	0,1 \pm 0,2
Per	n.d.	1,5 \pm 1,4
Indeno	n.d.	0,9 \pm 0,8
DahA	n.d.	1,5 \pm 2,7
BghiP	n.d.	3,2 \pm 2,4

Zur weiteren Kontrolle der Analytik wurde den Extrakten unmittelbar vor der Messung Fluoranthren-d10 als zweiter interner Standard zugegeben und mit diesem die Wiederfindung der deuterierten PAK des ersten internen Standards in jeder Probe berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-5 zusammengefasst.

Die vergleichsweise mäßigen Wiederfindungen bzw. hohen Standardabweichungen deuten darauf hin, dass hier der analytische Grenzbereich erreicht wird. Wegen der erwarteten niedrigen PAK-Konzentrationen in den Geländeproben wurde auch ein entsprechend niedriger interner Standard eingesetzt, der für die beobachteten Variabilitäten ursächlich ist.

Tabelle 4-5 Prozentuale Wiederfindung des ersten internen Standards (5 deuterierte PAK) in den Extrakten der Wasseruntersuchungen.

Substanz	Arith. Mittelwert \pm 1 Standardabweichung
Flasche (n = 75)	
Naphthalin-d8	58 \pm 30
Acenaphthen-d10	63 \pm 28
Phenanthren-d10	73 \pm 28
Chrysen-d12	71 \pm 21
Perylen-d12	74 \pm 29
Kartusche (n= 15)	
Naphthalin-d8	34 \pm 18
Acenaphthen-d10	57 \pm 22
Phenanthren-d10	66 \pm 23
Chrysen-d12	80 \pm 29
Perylen-d12	91 \pm 34

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 Screening

Die Ergebnisse der Screening-Untersuchungen auf PAK-Konzentrationen in unterschiedlichen Gewässertypen werden in Tabelle 4-6 zusammengefasst. Die Konzentrationen der Einzelsubstanzen sowie die Probenahmeorte sind in den Tabellen A-27 bis A-30 im Anhang verzeichnet.

In keiner der insgesamt 85 untersuchten Proben wird der Geringfügigkeitsschwellenwert für das Grundwasser von 0,2 $\mu\text{g l}^{-1}$ erreicht. Der Grenzwert für Benzo(a)pyren im Trinkwasser von 10 ng l⁻¹ (Anonym, 2001) wird von einer Quellwasserprobe überschritten, im Tübinger Leitungswasser selbst war Benzo(a)pyren hingegen nicht messbar. Die höchsten Konzentrationen wurden in Oberflächengewässern und flach lagernden Quellwässern gemessen, in denen vermutlich partikelgetragener Transport ursächlich für den Konzentrations-

anstieg ist. Erwartungsgemäß sehr niedrige Konzentrationen (im Bereich des Blanks, vgl. Tabelle 4-3 und Tabelle 4-4) wurden in den Grundwasserproben gemessen, auch wenn die geringe Probenzahl die Aussagefähigkeit stark einschränkt. Gleiches gilt für die Leitungswasserproben, bei denen jedoch die parallelen Konzentrationserhöhungen für Fluoren (ca. 1,5 ng l⁻¹), Phenanthren (ca. 10 ng l⁻¹) und Fluoranthren (ca. 3 ng l⁻¹) in allen Proben zumindest auffällig sind (siehe Tabelle A-28 im Anhang). Hier wäre zu prüfen, ob es sich um ein zufälliges Phänomen handelt oder evtl. die Wasseraufbereitung zu einem geringfügigen Eintrag der PAK in das Trinkwasser führt.

Tabelle 4-6 PAK-Konzentrationen (ng l⁻¹) in Wasserproben unterschiedlicher Herkunft.

Gewässertyp	PAK ₁₅ ^{a)}	BaP
Quellen (n = 52)		
Median	2,4	n.d.
Minimum	0,4	n.d.
Maximum	42,0	10,7
Oberflächenwässer (n = 24)		
Median	6,3	n.d.
Minimum	1,6	n.d.
Maximum	69,7	3,9
Grundwasser (n = 5)		
Median	5,3	n.d.
Minimum	4,7	n.d.
Maximum	7,9	0,2
Trinkwasser (n = 4)		
Median	17,7	n.d.
Minimum	15,8	n.d.
Maximum	18,0	n.d.

^{a)} Summe EPA-PAK ohne Naphthalin

Insgesamt sind die Ergebnisse der Screening-Untersuchungen gut mit Literaturdaten vergleichbar (siehe Tabelle 4-1). Die untersuchten Oberflächengewässerproben sind alle aus Bächen entnommen, in denen Direkteinleitungen keine Rolle spielen. Daher sind signifi-

kant niedrigere PAK-Konzentrationen als in großen Flüssen (wie sie in Tabelle 4-1 aufgeführt sind) zu erwarten gewesen.

Für die hier interessierende Frage eines flächenhaften Eintrages von PAK in das Grundwasser bleibt festzuhalten, dass die Screening-Untersuchungen diesen aktuell unwahrscheinlich erscheinen lassen. Dieser Frage wird nun in Detailuntersuchungen auf der Grundlage von Zeitreihen (Stichtagsbeprobungen und zeitlich integrierende Probenahme) der PAK-Konzentrationen in Gewässersystemen auf Einzugsgebietsebene nachgegangen.

4.3.2 Zeitreihen der Wasseruntersuchungen auf Einzugsgebietsebene

4.3.2.1 PAK

Die Ergebnisse der Stichtagsbeprobungen im Untersuchungsgebiet „Seebach“ werden als Summenparameter in Tabelle 4-7 und in Abbildung 4-3 dargestellt. In Abbildung 4-3 sind außerdem die Ergebnisse der zeitlich integrierenden Probenahme im Untersuchungsgebiet „Schönbuch“ enthalten, die ihrerseits in Tabelle 4-8 zusammengefasst werden. Die Konzentrationen der Einzelsubstanzen sind in den Tabellen A-31 und A-33 im Anhang verzeichnet.

Aus Tabelle 4-7 geht hervor, dass auch bei wiederholter Beprobung der Quell- und Oberflächengewässer der Geringfügigkeitsschwellenwert für das Grundwasser bzw. der Prüfwert für das Sickerwasser nach BBodSchV (1999) von 0,2 µg l⁻¹ zu keinem Zeitpunkt erreicht wurde. Auch der Grenzwert für Benzo(a)pyren für das Trinkwasser (0,01 µg l⁻¹) blieb unerreicht. Die höchsten Konzentrationen werden in der episodisch schüttenden Interflowquelle (SB 2) ermittelt. Im Gegensatz zu den anderen Quellen konnten hier auch regelmäßig leichte Konzentrationserhöhungen für die PAK mit hohen Molekulargewichten (ab Benz(a)anthracen) festgestellt werden. Die anderen Wasserproben weisen überwiegend sehr niedrige PAK-Konzentrationen auf. Erhöhte Konzentrationen (> 10 ng l⁻¹)

der Deckschichtenquelle aus dem Mittelhangbereich (SB 1) wurden bei niederschlagsreicher, stürmischer Wetterlage festgestellt. Bei solchen Wetterlagen wird diese Quelle verstärkt durch Interflow gespeist. Die niedrigsten PAK-Konzentrationen wurden (abgesehen vom letzten Beprobungstermin) jeweils in der Basisquelle gemessen (SB 8), welche vom Sandsteinaquifer gespeist wird. Die PAK-Konzentrationen der Vorfluterproben (SB 13) liegen häufig über denen der Deckschichten- und der Basisquelle, aber deutlich niedriger als die der Interflowquelle (Abbildung 4-3).

Tabelle 4-7 PAK-Konzentrationen (ng l^{-1}) verschiedener Quelltypen und im Oberflächengewässer des Untersuchungsgebietes „Seebach“.

Gewässertyp	Σ PAK ₁₅	Σ PAK ₈
Interflowquelle (SB 2^a); n = 16)		
Median	14,5	8,3
Minimum	4,9	1,6
Maximum	26,6	18,1
Deckschichtenquelle (SB 1^a); n = 26)		
Median	4,4	0,4
Minimum	1,9	n.d.
Maximum	15,9	9,1
Basisquelle (SB 8^a); n = 26)		
Median	3,5	0,3
Minimum	1,6	n.d.
Maximum	12,9	4,6
Seebach (Vorfluter, SB 13^a); n = 25)		
Median	4,9	0,7
Minimum	3,4	n.d.
Maximum	23,4	8,3
Blanks (n = 24)		
Median	2,8	0,1
Minimum	1,5	n.d.
Maximum	6,5	2,1

^{a)} Nomenklatur nach Hinderer, 1995b.

Die zeitlich integrierende Probenahme durch Akkumulation der PAK auf einer Adsorbierkartusche im Bachgewässer „Lange Klinge“ im Untersuchungsgebiet „Schönbuch“ liefert in der Größenordnung sehr ähnliche Ergebnisse wie die Stichtagsbeprobung des Seebaches (siehe Abbildung 4-3 und Tabelle 4-8). Allerdings wurde das geforderte Probenvolumen von 100 l in keinem Beprobungsintervall erreicht (siehe Tabelle A-33 im Anhang). Zwischen 26.04. und 06.07.2001 war das Probenahmesystem aufgrund mehrerer Ereignisse nicht intakt: Zunächst blockierte ein umgestürzter Baum die Leitung zwischen Kartuschen und Vorratsbehälter (kein Wasserfluss durch die Kartusche), dann wurde diese Leitung durch Viehverbiss beschädigt (Kontrolle des beprobten Wasservolumens nicht möglich), schließlich kam es im Anschluss an ein Hochwasserereignis zur Unterspülung des Messwehres, sodass der Kartuscheneinlass oberhalb der Wasseroberfläche lag. Aber auch ohne diese äußeren Einwirkungen kam es durch Filtration von Partikeln auf der vorderen Kartusche zur Verringerung des Wasserflusses durch die Kartuschen (da auf eine Pumpe verzichtet wurde konnte dies nicht kompensiert werden). Während der Wintermonate konnte aufgrund von Vereisung keine Probenahme durchgeführt werden. Trotz all dieser Probleme wurden mit diesem Beprobungssystem plausible Ergebnisse erzielt, die sich auch gut mit ergänzend durchgeführten Stichtagsbeprobungen vergleichen lassen (siehe Tabelle A-32 im Anhang).

Tabelle 4-8 PAK-Konzentrationen (ng l^{-1}) im Oberflächengewässer des Untersuchungsgebietes „Lange Klinge“ (Schönbuch).

Gewässertyp	PAK ₁₅	PAK ₈
Lange Klinge (Vorfluter; n = 6)		
Median	7,6	1,4
Minimum	1,0	0,4
Maximum	15,3	3,0

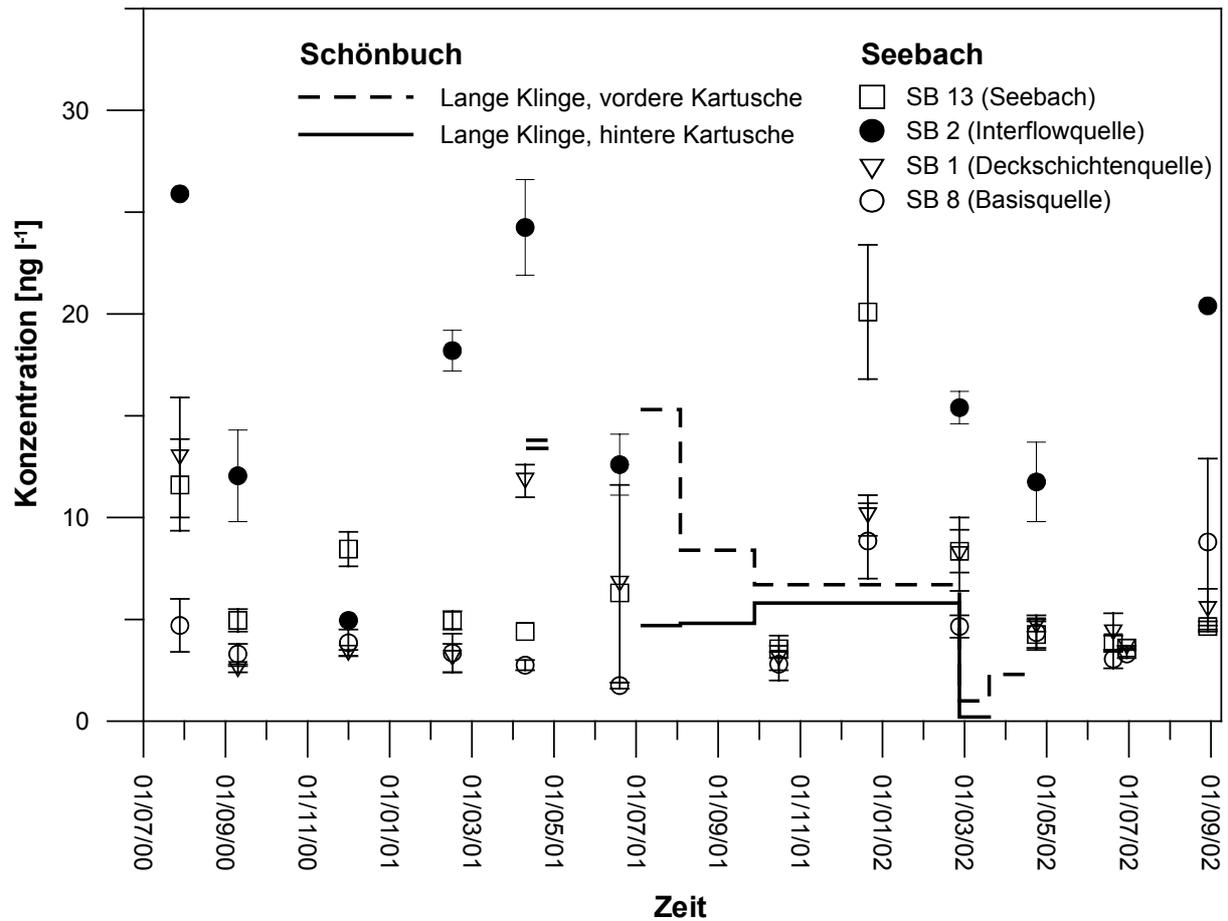


Abbildung 4-3 Zeitreihen von PAK-Konzentrationen (Σ EPA-PAK ohne Naphthalin) in den Wasserproben aus den Untersuchungsgebieten „Seebach“ (Datenpunkte) und „Schönbuch“ (Datenlinien). Die Fehlerbalken der Stichtagsbeprobungen im Untersuchungsgebiet „Seebach“ entsprechen der Schwankungsbreite der Doppelproben.

Die Ergebnisse der Zeitreihenuntersuchungen sind sehr gut mit denen des PAK-Screenings vergleichbar (siehe Tabelle 4-6). Aus den PAK-Konzentrationsverteilungen über die Zeit im Untersuchungsgebiet „Seebach“ ergibt sich, dass es vor allem im Oberflächenabfluss und, im geringeren Maß, auch im Interflow zu Mobilisierungen von PAK kommt. Schon geringe Filterstrecken reichen offensichtlich aus, um einen PAK-Transport zu unterbinden (dies kommt durch die überwiegend niedrigen PAK-Konzentrationen in der Deckschichtenquelle (SB 1) zum Ausdruck). Die ausschließlich grundwassergespeiste Basisquelle (SB 8) weist ein sehr stabiles Hintergrundsignal auf. Die Stellung des Vorfluters als eine Mischung der unterschiedlichen Abflussregime wird durch die leicht erhöhten PAK-Konzentrationen reflektiert. Dabei ist das Mischungsverhältnis des Abflussgeschehens stark von der Witterung abhän-

gig: Während Trockenperioden wird der Abfluss fast ausschließlich vom Grundwasser gebildet, während der Schneeschmelze und Starkniederschlägen hingegen bis zu 95% vom oberen Deckschichtenabfluss (Hinderer, 1995b). Somit sind die Konzentrationsschwankungen im Vorfluter im Wesentlichen auf die unterschiedlichen Mischungsverhältnisse der verschiedenen Abflusskomponenten zurückzuführen. Für Phthalate wurde bei Quellwasserbeprobungen im Seebach-Einzugsgebiet ein ähnlicher Stockwerksaufbau mit erhöhten Konzentrationen in flach lagernden Quellen im Oberhangbereich und sehr niedrigen Konzentrationen (im Bereich des Blanks) in der Basisquelle festgestellt (Hinderer et al., 1998).

Die weiteren Betrachtungen beziehen sich auf die Wasserproben der Interflowquelle (SB 2), da nur in diesen Proben mit einer gewissen

Konstanz PAK-Konzentrationen deutlich oberhalb der Blank-Proben messbar waren. Die Konzentrationen der semivolatilen PAK (bis Pyren) in diesen Proben sind gut mit den Werten vergleichbar, die in Wasserextrakten von Humusaufgaben und Oberböden ermittelt wurden (vgl. Tabelle 3-13 und Tabelle A-31 im Anhang). Dies deutet auf einen Transport unter Gleichgewichtsbedingungen hin. Zur Klärung der Frage der Transportart (echte Lösung oder partikelgebundener Transport) wurden die PAK-Verteilungsmuster berechnet. Diese wurden zum einen mit den Verteilungsmustern der PAK-Feststoffkonzentrationen von Oberboden- und Humushorizonten, zum anderen mit den aus diesen Feststoffkonzentrationen berechneten Sickerwasserkonzentrationen (siehe Kap. 3.4.3) verglichen (Abbildung 4-4).

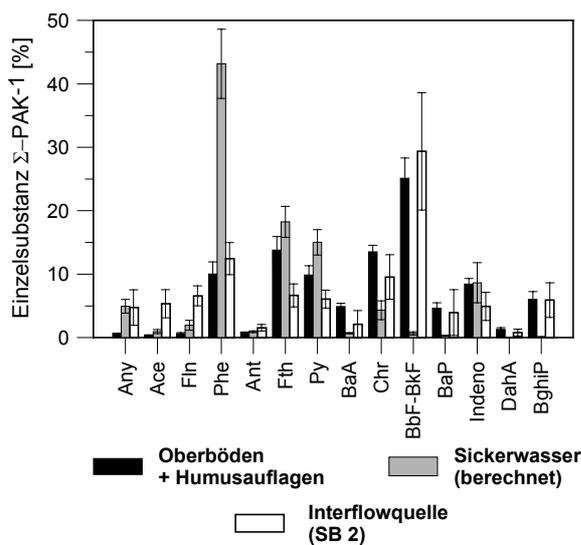


Abbildung 4-4 PAK-Verteilungsmuster von Feststoffkonzentrationen der Humus- und Oberbodenhorizonte ($n = 13$), berechneter Sickerwasserkonzentrationen ($n = 15$) und gemessener Quellwasserkonzentrationen ($n = 17$) im Untersuchungsgebiet „Seebach“. Die Fehlerbalken entsprechen einer Standardabweichung.

Zwar weisen die relativ großen Fehlerbalken für die Verteilungsmuster der Interflowquelle (SB 2) einerseits auf die Probenheterogenität hin, die auch durch verschiedene Witterungsbedingungen zum Zeitpunkt der Probenahme (Starkregenereignisse, Schneeschmelze etc.) verursacht wird. Andererseits bewegt sich die verwendete Analytik bei diesen Proben im Grenzbereich,

was eine entsprechende Unsicherheit bedingt. Gleichwohl kann aus dem Vergleich der Verteilungsmuster abgelesen werden, dass eine höhere Affinität der Quellwasserproben zu den Feststoffkonzentrationen der Bodenproben besteht als zu den unter Gleichgewichtsannahme berechneten Sickerwasserkonzentrationen. Dies legt den Schluss nahe, dass mobilisierte Bodenpartikel ursächlich für die (gegenüber den anderen Wasserproben) erhöhten PAK-Konzentrationen in der Interflowquelle sind, denn die PAK mit hohen Molekulargewichten werden fast ausschließlich partikelgebunden transportiert (Hoffman et al., 1984; Gustaffson & Harkin, 2000). Zwar wurden in diesen Wasserproben auch die höchsten DOC-Werte ermittelt (siehe Tabelle A-26 im Anhang), eine Korrelationsanalyse zwischen PAK- und DOC-Konzentrationen dieser Wasserproben ergab jedoch, dass zwischen diesen beiden Parametern kein statistischer Zusammenhang besteht (Abbildung 4-5).

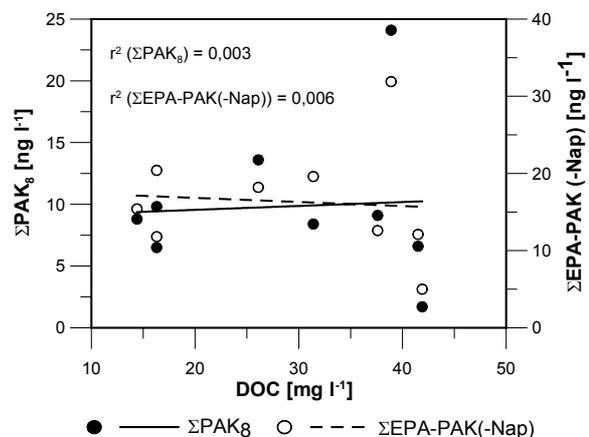


Abbildung 4-5 Korrelationsanalyse zwischen PAK- und DOC-Konzentrationen der Interflowquelle (SB 2).

Um zu vermeiden, dass bei der DOC-Messung größere Partikel durch die Filtration ausgeschlossen werden, wurde der DOC auch an ungefilterten Teilproben gemessen, die zur Vermeidung der Sedimentation von Partikeln während der Analyse mit einem Magnetrührer gerührt wurden. Dies beeinflusste das Ergebnis der DOC-Messungen jedoch nicht (Daten nicht dargestellt). Die Antikorrelation zwischen DOC- und PAK-Konzentrationen ist daher nicht auf

einen Artefakt durch die Probenvorbehandlung zurückzuführen.

Trotzdem legt der Vergleich der Verteilungsmuster einen partikelgetragenen Transport durch erosive, mechanische Mobilisierung von Bodenpartikeln nahe. Für die Beschreibung der Mobilisierung dieser Partikel ist jedoch der *DOC* offensichtlich nicht der geeignete Parameter. Countway et al. (2003) konnten PAK-Konzentrationschwankungen in der Wassersäule eines Ästuars ebenfalls nicht mit entsprechenden *DOC*-Konzentrationen korrelieren. Erst die Aufspaltung des C-Pools in unterschiedliche Herkunftskategorien (autochthone Verbindungen aus der Plankton-Produktion vs. allochthone Verbindungen aus atmosphärischer Deposition und Sediment-Resuspension) erlaubte die Zuordnung der hochmolekularen PAK zu den allochthonen Verbindungen (Countway et al., 2003). Simpson et al. (2001) weisen darauf hin, dass in hydrophoben Regionen eingeschlossene aromatische Strukturen der organischen Bodensubstanz nicht an Lösungsprozessen im Boden beteiligt sind. Unterstützt wird dies durch die Beobachtung, dass die K_{OC} -Werte für hydrophobe organische Schadstoffe gegenüber der gelösten organischen Bodensubstanz um ca. 1 Größenordnung niedriger liegen als gegenüber der ungelösten organischen Substanz (Herbert et al., 1993). Dies würde auch bedeuten, dass in aromatischen Strukturen sorbierte Schadstoffe nicht mobilisiert werden könnten. Damit kann zwar die Antikorrelation zwischen *DOC*- und PAK-Konzentrationen in der Interflowquelle erklärt werden. Allerdings steht dies im Widerspruch zu den erhöhten PAK-Konzentrationen in Bh-Horizonten von Podsolen, die auf *DOC*-assoziierten Co-Transport zurückgeführt werden (siehe Kap. 3.3.1).

Es ist offensichtlich, dass die Art und Beschaffenheit der mobilisierten Partikel eine entscheidende Rolle für den PAK-Transport spielen (in diesem Zusammenhang wäre die Untersuchung der Quellwässer auf kohlige Partikel möglicherweise aufschlussreich). Dieser Umstand wurde

in dieser Arbeit nicht näher untersucht. Aus dem vertikalen Konzentrationsprofil (keine PAK-Konzentrationen in den Schichtquellen an der Basis des Buntsandsteines, aber im Oberflächenabfluss und Interflow) kann jedoch gefolgert werden, dass der PAK-Transport auf Einzugsgebietsebene in erster Linie von der Mobilität von Bodenpartikeln (und Kolloiden) determiniert wird.

4.3.2.2 Kationen und Anionen

Zur Charakterisierung des Quellwasserchemismus wurde im Seebach-Einzugsgebiet eine langjährige Datenreihe der Hauptinhaltsstoffe (Kationen und Anionen) fortgesetzt. Die Mediane der Stoffkonzentrationen werden in Tabelle 4-9 zusammengestellt, die Daten der Stichtagsbeprobungen befinden sich in Tabelle A-26 im Anhang.

Tabelle 4-9 Mediane der Hauptinhaltsstoff-Konzentrationen (mg l^{-1}) und pH-Werte in Quellen und im Vorfluter im Seebach-Einzugsgebiet (Stichtagsbeprobungen zwischen Juli 2000 und September 2002).

Hauptinhaltsstoffe	SB 2 n = 7	SB 1 n = 11	SB 8 n = 11	SB 13 n = 11
pH	4,43	4,71	6,01	7,23
K	0,7	0,8	1,1	1,0
Na	0,4	0,6	0,8	0,7
Ca	2,2	2,0	3,9	4,3
Mg	0,3	0,3	1,4	1,3
NO ₃	2,4	3,0	3,8	2,8
SO ₄	1,9	5,1	4,9	4,4
Cl	0,7	1,0	1,3	1,2
<i>DOC</i>	31,4	2,6	1,0	2,4

Die untersuchten Quellen weisen eine deutliche Zunahme der Alkalität mit der Tiefe auf, die sich einerseits in einer Steigerung um 1,5 pH-Stufen, andererseits in einer doppelten bzw. vierfachen Ca- bzw. Mg-Konzentration in den Proben der Basisquelle gegenüber der Deckschichten- und Interflowquelle ausdrückt. Steigende Konzentrationen mit der Tiefe werden für

NO₃ und SO₄ festgestellt, sinkende für den DOC. Na, K und Cl hingegen weisen sehr stabile Konzentrationen über die Tiefe auf.

Die Ergebnisse sind sehr gut vergleichbar mit entsprechenden Untersuchungen an den identischen Probenahmeorten (Einsele & Hinderer, 1995; Hinderer, 1995b). Lediglich die Daten für die Interflowquelle (SB 2) weichen teilweise stark von den Werten ab, die zwischen 1990 und 1992 erhoben wurden. So ermittelte Hinderer (1995b) an dieser Quelle wesentlich niedrigere Werte für Ca (0,5 mg l⁻¹), jedoch deutlich höhere Werte für NO₃ (4,9 mg l⁻¹), SO₄ (6,1 mg l⁻¹) und Cl (1,8 mg l⁻¹). Die niedrigeren aktuellen Konzentrationen für SO₄ und NO₃ könnten einen Reflex auf die inzwischen stark zurückgegangenen Depositionsraten dieser Spurenstoffe andeuten (diese rückläufigen Trends sind u.a. in LfU (2003) dokumentiert). Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang jedoch, dass das Gebiet um diesen Quellstandort zwischen den beiden Probenahmekampagnen (1990-1992 und 2000-2002) durch einen Sturm im Dezember 1999 vollständig entwaldet wurde und es ist davon auszugehen, dass sich die Fließverhältnisse im oberflächennahen Untergrund im Einzugsbereich dieser Quelle durch die Entwurzelung zahlreicher Bäume stark verändert haben. Es ist unsicher, ob die beprobte Quelle mit der „alten“ Probenahmestelle übereinstimmt. Entsprechend vorsichtig sind die Differenzen zwischen den beiden Zeitreihen zu interpretieren.

Die niedrigen pH-Werte von SB 2 und SB 1 zeigen, dass die Pufferkapazitäten der Deckschichten bis über den Austauscher-Bereich hinaus erschöpft sind. Im tieferen Aquifer-Bereich hingegen, welcher durch die Basisquelle (SB 8) repräsentiert wird, werden die Säure-Einträge durch die Mineralverwitterung noch abgepuffert. Die vergleichsweise hohen Ca- und Mg-Konzentrationen sind auf Lösung aus Karbonaten und Silikaten (Plagioklas, Biotit) des Unteren Buntsandstein zurückzuführen, welche die starken Säureanionen neutralisieren (Hinderer, 1995b). Ursächlich für den schwach sauren Charakter dieser Quelle ist das Hydro-

gencarbonat. Der um ca. 1 pH-Stufe erhöhte Wert des Vorfluters gegenüber dem Grundwasser ist auf die Erniedrigung des CO₂-Gleichgewichtspartialdruckes im Vorfluter mit damit einhergehender Entgasung zurückzuführen (Hinderer, 1995b).

Gegenüber den anorganischen Schadstoffen NO₃ und SO₄ zeigt sich also ein anderes Systemverhalten als gegenüber den organischen PAK. Während diese bereits flächenhaft durch die ungesättigte Bodenzone durchbrechen, werden jene fast vollständig zurückgehalten. Zur weiteren Überprüfung dieses Sachverhaltes werden nun die Massenbilanzen für PAK auf Einzugsgebietsebene berechnet, um mit diesem räumlich integrierenden Ansatz der Frage aktueller PAK-Dynamiken im ländlichen Raum nachzugehen.

4.3.3 Massenbilanzierung von PAK auf Einzugsgebietsebene

Bei bekannten Abflussverhältnissen können mit Gleichung 4.1 aus den PAK-Konzentrationen die entsprechenden Massenflüsse berechnet werden. Besonders günstige Bedingungen herrschen im Seebach-Einzugsgebiet, in dem das Austreichen der sehr flach einfallenden Buntsandstein-Schichten über dem hydraulisch abdichtenden, unterlagernden Forbach-Granit wenige Dezimeter oberhalb des Talbodens im Mündungsbereich zur Schwarzenbachtalsperre die Bedingungen eines Naturlysimeters schaffen. In diesem Gebiet kann mit großer Sicherheit von einer Übereinstimmung des unterirdischen mit dem oberirdischen Einzugsgebiet ausgegangen werden. Auch aufgrund der Detailuntersuchungen der verschiedenen Quellniveaus beziehen sich die Überlegungen zunächst auf das Seebach-Einzugsgebiet und werden dann durch die Untersuchungen im Schönbuch ergänzt.

Der Gesamtabfluss wird im Seebach-Einzugsgebiet an einem Pegel an der Mündung in die Schwarzenbachtalsperre ermittelt. Auf der Grundlage mehrjähriger Abflussmessungen (u.a. in Teileinzugsgebieten) wurden die Anteile der verschiedenen Abflusskomponenten (oberer

Deckschichtenabfluss, unterer Deckschichtenabfluss, Grundwasserabfluss) am Gesamtabfluss berechnet (Tabelle 4-11). Auf der vorhandenen Datengrundlage wurden als flächenhaft verbreitete, kartiertechnisch erfasste Parameter für diese Berechnungen die Hydromorphie Merkmale der Böden sowie die Klüftigkeit des oberflächennahen Untergrundes identifiziert (Bayer, 2002). Deren Gebietsanteile sind in Tabelle 4-10 vermerkt.

Tabelle 4-10 Gebietsanteile der abflusswirksamen Parameter im Seebach-Einzugsgebiet (Bayer, 2002).

Parameter	Gebietsanteil [%]
Hydromorphe Böden	37
Terrestrische Böden	63
Geklüfteter Untergrund	46
Dichter Untergrund	64

In Abhängigkeit dieser beiden Parameter (Hydromorphie, Klüftigkeit) wurden nun auf der Grundlage von Teileinzugsgebietsbetrachtungen die Abflussanteile für das Gesamtgebiet berechnet (Tabelle 4-11).

Tabelle 4-11 Für das Seebach-Einzugsgebiet berechnete Abflussanteile in % (Bayer, 2002).

Parameter	AA _{Do} ^{a)}	AA _{Du} ^{b)}	AA _G ^{c)}	
Terrestr.	Kluft	20	17	63
	Dicht		24	56
Hydrom.	Kluft	57	9	34
	Dicht		13	30

^{a)} Anteil des oberen Deckschichtenabflusses

^{b)} Anteil des unteren Deckschichtenabflusses

^{c)} Anteil des Grundwasserabflusses

Aus den Daten in Tabelle 4-10 und Tabelle 4-11 können dann bei bekanntem Gesamtabfluss (Pegeldaten) die verschiedenen Abflusskomponenten berechnet werden (Tabelle 4-12). Daraus geht hervor, dass die Abflussverhältnisse in den beiden Vergleichsjahren eine sehr hohe Übereinstimmung aufweisen, im mehrjährigen Ver-

gleich des Gesamtabflusses aber im oberen Wertebereich liegen (Hinderer, 1995b).

Tabelle 4-12 Aus dem Gesamtabfluss berechnete Abflusskomponenten für die beiden Vergleichsjahre 2001 und 2002 im Seebach-Einzugsgebiet.

Abflüsse [m ³ a ⁻¹]		2001	2002
Q_{ges}	Pegel	7 559 000	7 975 000
Q_{Do}	Tab. 4.10 u. 4.11	2 546 627	2 686 778
Q_{Du}	Tab. 4.10 u. 4.11	1 301 705	1 373 343
Q_G	Tab. 4.10 u. 4.11	3 710 668	3 914 879

Durch die Zuordnung der beprobten Quellen zu den Abflusskomponenten können nun aus den in Tabelle 4-7 angegebenen Konzentrationen mit Gleichung 4.1 die entsprechenden PAK-Frachten berechnet werden. Dabei wurden folgende Zuordnungen getroffen:

- i) Die PAK-Konzentrationen der Interflowquelle (SB 2) werden auf den oberen Deckschichtenabfluss bezogen;
- ii) die PAK-Konzentrationen der Deckschichtenquelle (SB 1) werden auf den unteren Deckschichtenabfluss bezogen;
- iii) die PAK-Konzentrationen der Basisquelle (SB 8) werden auf den Grundwasserabfluss bezogen und
- iv) die PAK-Konzentrationen des Seebaches (SB 13) werden auf den Gesamtabfluss bezogen.

Mit diesen Zuordnungen wurden für die Abflusskomponenten die PAK-Austragsraten und für das Gesamtgebiet durch Normierung auf die Einzugsgebietsgröße (4,32 km²) die ausgetragene Fracht berechnet (Tabelle 4-13). Für diese Berechnungen wurden einerseits zur Beschreibung eines „mittleren“ Zustandes die Mediane der PAK-Konzentrationen und andererseits im Sinne eines „worst-case“-Szenarios die Maxima der PAK-Konzentrationen über den gesamten betrachteten Zeitraum extrapoliert.

Tabelle 4-13 PAK-Austragsraten ($g a^{-1}$) über die Abflusskomponenten im Seebach-Einzugsgebiet.

Gewässertyp	2001				2002			
	Median		Max.		Median		Max.	
	ΣPAK_8	ΣPAK_{15}						
Interflowquelle (SB 2)	21,1	36,9	46,1	67,7	22,3	39,0	48,6	71,5
Deckschichtenq. (SB 1)	0,5	5,7	11,8	20,7	0,5	6,0	12,5	21,8
Basisquelle (SB 8)	1,1	13,0	17,1	47,9	1,2	13,7	18,0	50,5
Seebach (SB 13)	5,3	37,0	62,7	176,9	5,6	39,0	66,2	186,6
Seebach-Fracht [$g ha^{-1} a^{-1}$]	0,01	0,09	0,15	0,41	0,01	0,09	0,15	0,43

Die Austragsrate am Seebach-Pegel (SB 13) integriert über das gesamte Einzugsgebiet und bildet daher, wenn sich alle Abflusskomponenten mit ihren Frachten unmittelbar auf den Vorfluter übertragen, die Summe aller übrigen Austragsraten. Bei Betrachtung der Maximalkonzentrationen trifft dies auch sehr gut zu (Tabelle 4-13). Werden hingegen die aus den Medianen berechneten Austragsraten miteinander verglichen so fällt auf, dass für die Summe der EPA-PAK ohne Naphthalin der Gesamtaustrag (an SB 13) recht gut mit dem der Interflowquelle übereinstimmt, hingegen für die Summe PAK_8 die Austragsraten an der Interflowquelle den Gesamtaustrag deutlich übertreffen. Als Erklärung dafür sind in erster Linie die überwiegend sehr niedrigen PAK-Konzentrationen für die PAK mit hohen Molekulargewichten zu nennen, die bei den etwas höheren Werten für die Interflowquelle zwar noch quantifizierbar waren, aber durch Verdünnung im Vorfluter auf ein Niveau unterhalb der Nachweisgrenze absinken (siehe Tabelle A-31 im Anhang). Daher müssen die daraus berechneten Austragsraten entsprechend vorsichtig interpretiert werden. Wenn die beschriebenen Verhältnisse die Realität wiedergeben und die Austragsraten im oberen Deckschichtenabfluss bzw. Oberflächenabfluss tatsächlich über denen des Gesamtaustrages liegen, so deutet dies auf eine systeminterne Abpufferung der mobilisierten PAK vor Erreichen des

Vorfluters hin. Da die PAK mit hohen Molekulargewichten fast ausschließlich partikelgetragen transportiert werden (Gustaffson & Harkin, 2000), ist dann von einer mechanischen Filtration der Partikel auf dem Fließweg zum Vorfluter auszugehen.

Für das Einzugsgebiet „Lange Klinge“ im Schönbuch wurde lediglich der Gebietsaustrag über den Vorfluter bestimmt. Für die Frachtenberechnungen wurde auf Wasserhaushaltsdaten aus zurückliegenden Untersuchungen zurückgegriffen. Demnach betrug der mittlere Gesamtabfluss für die Jahre 1977-1982 $187 mm a^{-1}$ (Agster, 1986). Die berechneten PAK-Frachten werden in Tabelle 4-14 wiedergegeben.

Tabelle 4-14 PAK-Frachten im Einzugsgebiet „Lange Klinge“ (Schönbuch) für das Jahr 2001.

Abfluss [$m^3 a^{-1}$]	PAK-Fracht [$g ha^{-1} a^{-1}$]			
	Median		Max.	
	ΣPAK_8	ΣPAK_{15}	ΣPAK_8	ΣPAK_{15}
247 775	0,003	0,014	0,006	0,029

Im Gebietsvergleich liegen die PAK-Frachten im Einzugsgebiet „Lange Klinge“ um ca. Faktor 10 niedriger als im Seebach-Einzugsgebiet. Diese Differenz ist im Wesentlichen auf die geringere Abflussmenge zurückzuführen, da die Konzentrationen in den Vorflutern der beiden Gebiete recht gut übereinstimmen (siehe Tabelle

4-7 und Tabelle 4-8). Aufgrund der sehr niedrigen gemessenen PAK-Konzentrationen und der unterschiedlichen hydrologischen Datenlage (Pegelmessungen im Seebach-Gebiet, Literaturdaten im Einzugsgebiet „Lange Klinge“) wird auf eine weitergehende Interpretation dieser Gebietsdifferenz verzichtet.

Mit den Austragsraten können zusammen mit den Depositionsraten als Inputgröße die Stoffbilanzierungen für PAK auf Einzugsgebietsgröße berechnet werden. Aufgrund möglicher postdepositionärer Ausgasung der semivolatilen PAK werden diese Betrachtungen nur für die PAK mit Molekulargewichten $\geq 228 \text{ g mol}^{-1}$ durchgeführt ($= \sum \text{PAK}_8$). Dabei werden die Jahresfrachten der Freilanddeposition (siehe Tabelle 2-8) auf die gesamte Fläche der Einzugsgebiete extrapoliert (4,32 km² für das Seebach-Gebiet, 1,325 km² für die Lange Klinge / Schönbuch). Für die Berechnung des Austrags wurden die niedrigsten und die höchsten gemessenen PAK-Konzentration der Vorfluterproben (aus Tabelle 4-7 und Tabelle 4-8) im Sinne einer best- bzw. worst-case-Betrachtung über den gesamten Beobachtungszeitraum extrapoliert. Gleichmaßen wurde mit der Frachtenberechnung an den verschiedenen Quellen verfahren. Als interner Speicher werden in diese Betrachtung auch die PAK-Bodenvorräte aufgenommen (siehe Tabelle 3-8). Die Ergebnisse dieser Massenbilanzierungen werden in Abbildung 4-6 und Abbildung 4-7 wiedergegeben.

Die Massenbilanzen zeigen, dass >90% der über die atmosphärische Deposition eingetragenen PAK in den Einzugsgebieten verbleiben. Für die worst-case-Szenarien ergibt sich für das Seebach-Einzugsgebiet ein räumlich integrierter Austrag von ca. 15% des Eintrages, für die „Lange Klinge“ im Schönbuch hingegen ist auch in diesem Fall der Gebietsaustrag < 1% des Eintrages. Zwar kann nicht ausgeschlossen werden, dass vereinzelt auch höhere als die angegebenen PAK-Konzentrationen auftreten (z.B. bei einsetzender Schneeschmelze oder zu Beginn eines Starkregens) (Simmleit &

Herrmann, 1987; Wania et al., 1998b). Solche Peaks sind aber als zeitlich sehr begrenzt einzustufen (Hoffman et al., 1984; Simmleit & Herrmann, 1987; Oberts, 2000) und haben einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Frachtenbetrachtung über lange Zeiträume (1 Jahr). Somit kann geschlossen werden, dass die PAK in den Böden nahezu vollständig abgepuffert werden. Demnach besteht in ländlichen Gebieten, die ihren PAK-Eintrag nur durch atmosphärische Deposition erhalten, im Gegensatz zu den anorganischen anthropogenen Spurenstoffen NO₃ und SO₄ keine aktuelle Gefährdung eines flächenhaften Durchbruches durch die ungesättigte Bodenzone. Da für die betrachteten PAK Persistenz vorausgesetzt werden kann, ist, abhängig von den zukünftigen Depositionsraten, von einer weiteren Akkumulation dieser Substanzen über die Zeit in den Böden auszugehen. Bei einer progressiven Fortschreibung der aktuellen atmosphärischen Deposition ist in ca. 200 Jahren mit dem Erreichen der Vorsorgewerte in den Humusaufgaben bzw. Oberböden zu rechnen, mit dem Erreichen der Prüfwerte im Sickerwasser unter Gleichgewichtsbedingungen ist erst in > 500 Jahren zu rechnen (siehe Kap. 3.4).

Zu ähnlichen Ergebnissen kam Schrimpff (1984), der Massenbilanzen für PAK in Einzugsgebieten im Grundgebirge (Fichtelgebirge) und Deckgebirge (Fränkische Schweiz, Karstgebiet) aufstellte. Die Output-Frachten zwischen 0,035 - 0,07 g ha⁻¹ a⁻¹ betragen hier lediglich 1 - 6% des Eintrages, wobei eine Mobilisierung in erster Linie mit dem Oberflächenabfluss festgestellt wurde. In Grundwasserproben hingegen lagen die PAK-Konzentrationen in 71% der untersuchten Proben unterhalb der Nachweisgrenze. Lediglich nach langen Regenperioden, wenn das Grundwasser bis in die Nähe der A-Horizonte stieg, waren in diesem Kompartiment geringfügige PAK-Konzentrationsanstiege nachweisbar (Schrimpff, 1984).

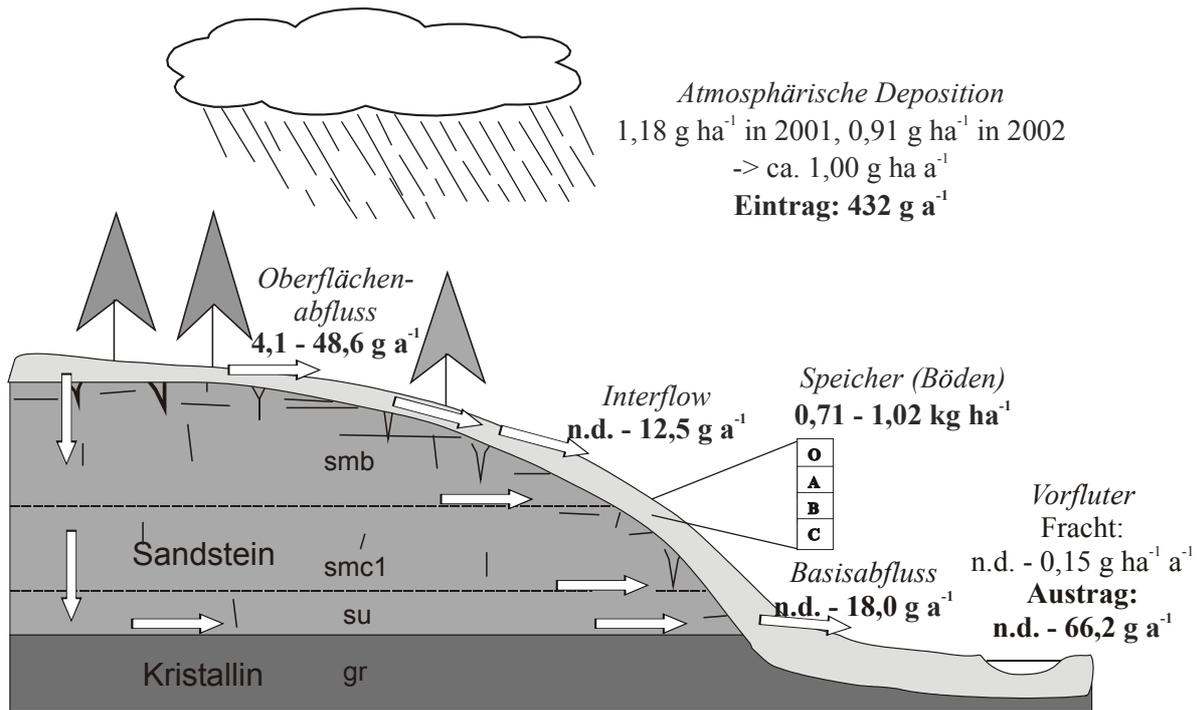


Abbildung 4-6 Massenbilanzierung für PAK (ΣPAK_8) für das Seebach-Einzugsgebiet.

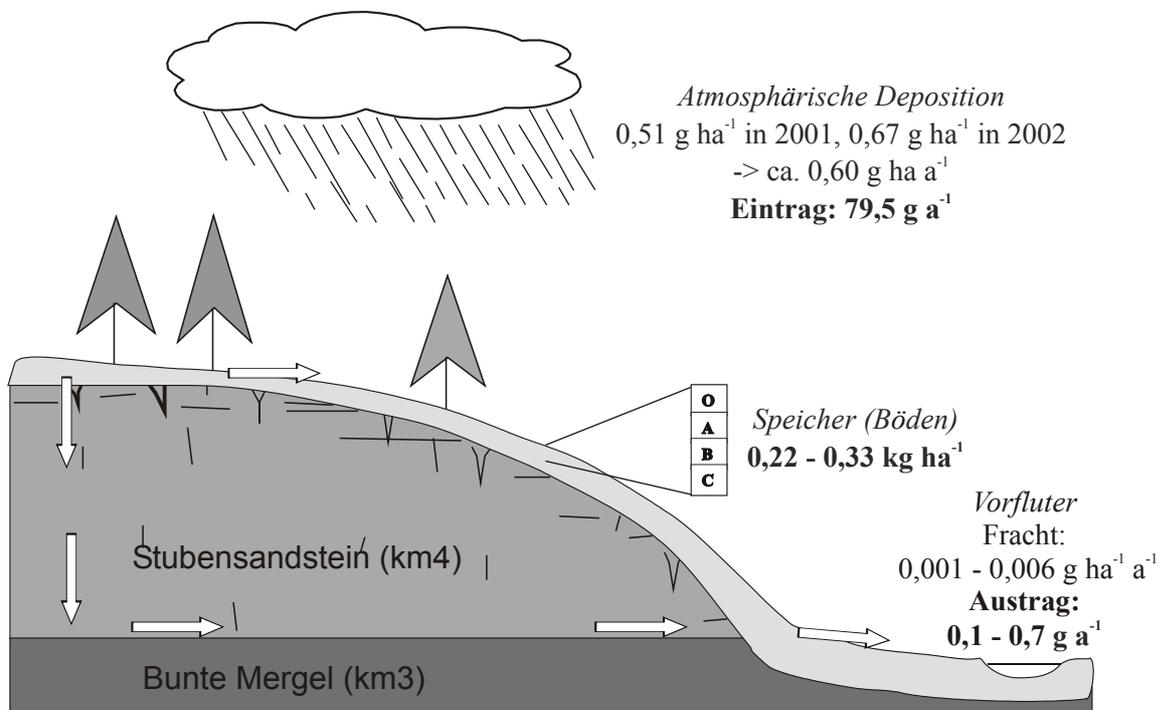


Abbildung 4-7 Massenbilanzierung für PAK (ΣPAK_8) für das Einzugsgebiet „Obere Lange Klinge“ im Schönbuch bei Tübingen.

Simmleit & Herrmann (1987) stellten Massenbilanzierungen u.a. für PAK auf, um die Grundwassergefährdung in einem hochdurchlässigen Einzugsgebiet (Karstsystem) unter Berücksichtigung unterschiedlicher Landnutzungen (Ackerbau, Wald) abzuschätzen. Dabei wurde ein singuläres Niederschlagsereignis untersucht (Schneefall im Januar (24 cm hohe Neuschneedecke) mit Abtauen durch einen Sturm mit 30 mm Regen Anfang Februar). Auch in dieser Untersuchung wurden Quellwässer beprobt. Zusammen mit der Starkschüttung aufgrund der Schneeschmelze wurde ein Benzo(a)pyren-Puls gemessen, der mit einem Peak suspendierter Partikel einherging. Trotz anhaltendem hohen Abfluss im Anschluss an die Schneeschmelze gingen die PAK-Konzentrationen sehr schnell wieder zurück („first-flush-effect“, ähnlich wie bei der Abspülung von Straßen oder bei einsetzendem Niederschlag in der Deposition). Trotz dieses gemessenen Pulses ergab die Massenbilanz, dass unter Wald > 95% und unter Acker > 90% aller eingetragenen PAK im Einzugsgebiet zurückgehalten wurden (Simmleit & Herrmann, 1987).

Jüngere Studien von Schadstofftransporten auf Einzugsgebietsebene haben Quecksilber und seine Verbindungen verstärkt in den Fokus genommen, die aufgrund der ähnlichen physikochemischen Eigenschaften auch für die Betrachtung der PAK relevant sind (der Dampfdruck für elementares Hg liegt mit 0,17 Pa bei 20°C im Bereich der semivolatilen PAK, die Löslichkeit mit 0,0036 mg l⁻¹ entspricht der von Benzo(a)pyren (siehe Tabelle 1-1), die Werte für Hg sind Merck (2002) entnommen). So verblieben innerhalb eines Jahres ca. 90% des eingetragenen Quecksilbers in einem Kleineinzugsgebiet in Ontario, nur ca. 1% wurde über den Oberflächenabfluss mobilisiert und ca. 8% verließen das Gebiet über Verflüchtigung (Hintelmann et al., 2002). Mobilisierungen von Quecksilber konnten ebenfalls in Zusammenhang mit der Schneeschmelze gebracht werden (Shanley et al., 2002). Somit ist für die Quecksilber-Verbindungen ein ähnliches Systemverhalten wie für die PAK feststellbar. Allerdings führt die

Methylierung der anorganisch eingetragenen Quecksilber-Verbindungen zu einer Mobilisierung und Bioverfügbarkeit, die zu nachweislichen Anreicherungen dieser Substanzen in Fischen geführt hat (Johansson et al., 1991; Shanley et al., 2002). Somit führt hier, im Gegensatz zu den PAK, im Anschluss an die Deposition eine Transformation der Schadstoffe zu einer konkreten Rezeptorgefährdung.

4.4 Zusammenfassung

Die angestellten Betrachtungen zeigen, dass sich das Konzept der Frachtenbestimmung und Massenbilanzierung auf Einzugsgebiete, wie es für anorganische Stoffe entwickelt und angewendet wurde, sehr gut auf Fragestellungen, die sich aus der Anreicherung persistenter organischer Schadstoffe in den Böden ergeben, übertragen werden kann.

Die Untersuchungen auf PAK in Gewässerproben im ländlichen Raum ergaben generell sehr niedrige Konzentrationen. In keiner untersuchten Probe wurde der Geringfügigkeitschwellenwert für das Grundwasser bzw. der Prüfwert für das Sickerwasser von 0,2 µg l⁻¹ erreicht oder überschritten. Die untersuchten Grundwasserproben weisen die niedrigsten gemessenen PAK-Konzentrationen auf, die sich kaum von den jeweils mitgemessenen Blankproben unterscheiden. Erhöhte PAK-Konzentrationen konnten hingegen in Proben des Oberflächenabflusses und Interflow festgestellt werden. Daraus ergibt sich, dass die PAK-Verlagerungen auf Einzugsgebietsebene auf diese Abflussregime beschränkt sind. Dabei findet der Transport überwiegend partikelgebunden statt. Eine Tieferverlagerung von PAK bis in das Grundwasser ist aktuell nicht festzustellen.

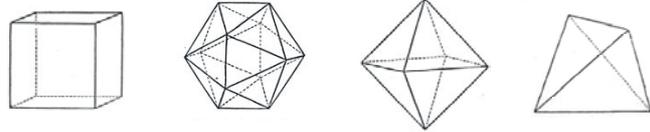
Anders stellt sich die Situation für die anorganischen anthropogenen Spurenstoffe NO₃ und SO₄ dar. Für diese Stoffe ist die Pufferkapazität der Böden und des Untergrundes überschritten und es werden mit der Tiefe steigende Konzentrationen ermittelt. Niedrigere

Konzentrationen im Interflow als im Grundwasser könnten eine Reaktion auf kontinuierlich sinkende Einträge dieser Substanzen während der letzten 15 Jahre sein.

Die Massenbilanzierungen für PAK auf Einzugsgebietsebene unterstützen die Befunde der systeminternen Abpufferung der organischen Spurenstoffe. In beiden Untersuchungsgebieten konnten diesbezüglich übereinstimmende Ergeb-

nisse erzielt werden. Demnach verbleiben >90% der durch atmosphärische Deposition eingetragenen PAK in den Einzugsgebieten und reichern sich über die Zeit in den Böden an. Die Pufferkapazität der Böden ist jedoch (noch) nicht erschöpft, so dass eine aktuelle Gefährdung für den flächenhaften Durchbruch von PAK durch die ungesättigte Bodenzone im ländlichen Raum ausgeschlossen werden kann.

5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen



„Mit der Erde in uns erblicken wir die Erde, mit dem Wasser das Wasser, mit der Luft die göttliche Luft, aber mit dem Feuer das vernichtende Feuer, mit unserer Liebe die Liebe der Welt und ihren Hass mit unserem traurigen Hass.“ (Empedokles von Agrigent)

Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen war die Frage, ob aus der langsamen Anreicherung durch atmosphärische Deposition von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in den Böden des ländlichen Raumes die Gefahr eines flächenhaften Durchbruches dieser z.T. toxischen Substanzen in die Grundwässer besteht. Zu diesem Zweck wurden im Rahmen eines 2-jährigen Monitoringprogrammes auf der Grundlage von Messungen der atmosphärischen Deposition (Eintrag), der aktuellen Bodenbelastung sowie des Abflusses aus Kleineinzugsgebieten (räumlich integrierter Austrag) Massenbilanzen von PAK in kleinen Wassereinzugsgebieten erstellt. Zusätzliche Untersuchungen zum Elutionsverhalten der Schadstoffe in den Böden sowie von Grund- bzw. Sickerwasserproben lieferten darüber hinaus Informationen zum internen Transportverhalten der Schadstoffe innerhalb des betrachteten Systems.

Insgesamt konnte dieser Ansatz räumlich integrierender Frachtenbetrachtungen von (Schad-) Stoffen, der bereits für anorganische Stoffe im Zusammenhang mit der Versauerung der Böden zur Anwendung kam, erfolgreich auf die Stoffgruppe der PAK übertragen werden. Für die atmosphärische Deposition wurde ein zeitlich integrierendes Monitoringsystem eingesetzt, mit dem ein ausgeprägter Jahresgang mit höheren Depositionsraten im Winter und niedrigeren im Sommer ermittelt wurde. Die Jahresfrachten betragen zwischen $50 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ und $120 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$. Die Differenz geht auf großräumige Unterschiede der PAK-Emissionen zurück, denn innerhalb der jeweiligen Untersuchungsgebiete

wurden sehr stabile Ergebnisse für die beiden Vergleichsjahre ermittelt.

Die aktuelle PAK-Bodenbelastung konnte durch den Vergleich der PAK-Verteilungsmuster auf diffuse Einträge aus atmosphärischer Deposition zurückgeführt werden. Höhere Depositionsraten im Nordschwarzwald gegenüber dem Schönbuch bei Tübingen werden von einer höheren gespeicherten PAK-Masse in den Böden des Nordschwarzwaldes reflektiert.

Erstmals konnte die aktuelle Bodenbelastung durch die Berücksichtigung der historischen atmosphärischen Deposition auch quantitativ auf diesen Eintragspfad bezogen werden. Dabei zeigte sich, dass neben den aktuell höheren Depositionsraten auch die Nutzungsgeschichte mit einer emissionsreichen vorindustriellen handwerklichen Produktionsweise im Nordschwarzwald für die dortigen höheren gespeicherten PAK-Massen in den Böden verantwortlich sind. Des weiteren belegen die Ergebnisse die Persistenz der Schadstoffe in den Böden, die aufgrund der quantitativen und qualitativen Beziehung auf die atmosphärische Deposition keinen PAK-Abbau in den Böden erkennen lassen. Sowohl für die atmosphärische Deposition als auch für die gespeicherte Schadstoffmasse in den Böden konnte innerhalb der Untersuchungsgebiete kein Einfluss der Exposition oder anderer Geofaktoren festgestellt werden. Demnach ist die kleinräumige Heterogenität bezüglich des langfristig wirksamen Eintrages und der Speicherung von PAK in den Böden des ländlichen Raumes, die

nur durch atmosphärische Deposition beeinflusst werden, ausgesprochen gering.

Sehr geringe PAK-Konzentrationen wurden in den Gewässersystemen festgestellt. Die Ergebnisse der Wasseruntersuchungen zeigen, dass der PAK-Transport auf den Oberflächenabfluss und den Interflow beschränkt ist. Hier zeigt der Vergleich der PAK-Verteilungsmuster, dass nicht echter Lösungs-transport, sondern die Mobilisierung von Bodenpartikeln für Erhöhungen der PAK-Konzentrationen im Interflow ursächlich sind. In tieferen Grundwasservorkommen konnten keine PAK gemessen werden. Die Massenbilanzierung auf Einzugsgebietsebene ergab, dass >90% der eingetragenen PAK in den Untersuchungsgebieten verblieben. Dies bedeutet, dass partikelgebundene PAK effizient abgefiltert werden und PAK in echter Lösung entweder quantitativ keine Rolle spielen, oder während dem Transport durch die ungesättigte Bodenzone abgebaut werden. Dieses Ergebnis ist auch für die sogenannte Sickerwasserprognose relevant, da hier zum ersten Mal gezeigt werden konnte, dass im räumlich und zeitlich integrierten Mittel kein signifikanter Sickerwassertransport der PAK auftritt.

Somit liefern zwei voneinander unabhängige Untersuchungsansätze übereinstimmende Ergebnisse:

- Einerseits kann aus der quantitativ und qualitativ verknüpften Betrachtungsweise von atmosphärischer PAK-Deposition und der Bodenbelastung mit diesen Schadstoffen unter Verwendung historischer PAK-Anreicherungsfaktoren die aktuelle Bodenbelastung sehr gut durch die historische Deposition rekonstruiert werden (zeitlich integrierende Betrachtung).
- Andererseits liefert der Massenbilanzierungsansatz auf Einzugsgebietsebene das gleiche Ergebnis. Denn während der 2-jährigen Messkampagne lag der Gebietsaustrag mit PAK deutlich unter 10% des Eintrages (räumlich integrierende Betrachtung).

Daher kann geschlossen werden, dass die Filtereigenschaften der Böden gegenüber dem Eintrag von PAK im ländlichen Raum nicht erschöpft sind und die PAK fast vollständig abgepuffert werden. Ob dieser Zustand dauerhaft anhält, ist u.a. von der Frage der Art des PAK-Eintrages abhängig. Denn sollte sich bestätigen, dass der PAK-Eintrag vorwiegend gemeinsam mit kohligen Partikeln (Ruß) erfolgt, so ist mit der Schadstoff-Akkumulation auch eine korrele Steigerung der Sorptionskapazität in den Böden verbunden. Somit bilden für die Beantwortung der Frage nach einem flächenhaften Durchbruch von PAK im ländlichen Raum die Sorptionseigenschaften der Böden bzw. die Einträge kohligter Partikel die entscheidende Steuergröße

Anhand der Sorptionsexperimente an einem ausgewählten Bodenprofil konnte die Adsorption als dominierender Sorptionsprozess für die PAK erkannt werden. Dass die PAK bei den derzeit herrschenden Konzentrationen in den Böden kaum mobil sind, konnte auch durch die Desorptionsversuche belegt werden. Denn die PAK-Konzentrationen in den Bodeneluatn blieben weit unterhalb der Prüfwerte für das Sickerwasser von $0,2 \mu\text{g l}^{-1}$ und bewegten sich überwiegend im Bereich der Nachweisgrenze.

Die Ergebnisse sind konsistent mit der Hypothese, dass für die PAK-Dynamik im ländlichen Raum kohlige Partikel die Schlüsselrolle spielen. In der atmosphärischen Deposition wurden solche Partikel mit optischen mikroskopischen Methoden dokumentiert. Durch den Vergleich mit PKW-Abgasproben konnte der Verkehr als bedeutende Quelle für die aktuelle Emission solcher kohligter Partikel identifiziert werden, die nach atmosphärischem Transport auch die Böden des ländlichen Raumes erreichen. Dies steht im Gegensatz zu Emissionsinventaren, die Hausfeuerungsanlagen als quantitativ bedeutendste Quelle für die diffuse PAK-Belastung im ländlichen Raum identifizieren. Da die gleiche Partikelklasse auch in Bodenproben verbreitet vorkommt, wird die These vertreten, dass bereits an den Quellen die Träger für den PAK-Transport generiert und die PAK gemeinsam mit die-

sen Partikeln in die Böden eingetragen werden. Aufgrund der sehr starken Sorption an diese Partikel ist auch die Persistenz der PAK in den Böden des ländlichen Raumes sowie ihre adsorptive Festlegung in der Bodenmatrix zu erklären.

Eine Sonderrolle unter den PAK spielt das Perylen, für das schon in anderen Untersuchungen eine biogene bzw. diagenetische Generierung postuliert wurde. Mit atypisch hohen Perylen-Konzentrationen im Bereich eines Stauwasserhorizontes von einem Pseudogley wurde diese in-situ-Generierung erstmals auch für einen terrestrischen Unterbodenhorizont festgestellt. Die gute Zugänglichkeit des Bodenprofils sowie der außerordentlich geringe C_{org} -Gehalt des betroffenen Profilschnittes bieten eine ausgezeichnete Möglichkeit für weitergehende Untersuchungen, um den bislang ungeklärten Prozess der natürlichen Perylen-Bildung zu klären.

Da aktuell keine Anzeichen für einen flächenhaften Durchbruch von PAK durch die Böden im ländlichen Raum erkannt werden können, wurden einfache Modellrechnungen zur Abschätzung der Zeiträume durchgeführt, in denen bodenschutzrelevante PAK-Konzentrationen erreicht werden. Unter progressiver Fortschreibung der aktuellen Depositionsraten ist in ca.

150 Jahren damit zu rechnen, dass die Vorsorgewerte in den gegenüber den Einträgen empfindlichsten Bodenhorizonten (Humusauflagen bzw. Oberböden) erreicht werden. Für einen PAK-Durchbruch unter Gleichgewichtsbedingungen wurden Zeiträume > 500 Jahre errechnet, wobei relevante Schwankungen in den K_d -Werten als Schlüsselparameter solcher Abschätzungen die Aussagekraft einschränken. Des Weiteren wurde dem oben diskutierten Umstand, dass die PAK ihre Geosorbenten im Zusammenhang mit der Deposition mitbringen und somit die Sorptionskapazität über die Zeit nicht als konstant angesehen werden kann, nicht Rechnung getragen. Außerdem zeigen schon die aktuellen Untersuchungsergebnisse, dass die Mobilität der PAK im ländlichen Raum in erster Linie auf partikelgetragenen Transport unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen zurückzuführen ist. Dieser wurde in dem verwendeten Modellansatz ebenfalls nicht berücksichtigt. Da aber dieser Transport auf präferenziellen Fließwegen überwiegend nur geringe Zirkulationstiefen erreicht, kann aufgrund der Untersuchungsergebnisse eine akute Grundwassergefährdung durch kontinuierlichen, flächenhaften Eintrag von PAK und Durchbruch durch die ungesättigte Bodenzone im ländlichen Raum ausgeschlossen werden.

Literaturverzeichnis

- Abrahams, P. W. (2002): Soils: their implications to human health.- *Sci. Total Environ.*, 291: S. 1-32.
- Accardi-Dey, A. & Gschwend, P. M. (2003): Reinterpreting literature sorption data considering both absorption into organic carbon and adsorption onto black carbon.- *Environ. Sci. Technol.*, 37: S. 99-106.
- Ad-hoc-Arbeitsgruppe Boden (1994): *Bodenkundliche Kartieranleitung*.- 4. Aufl.: 392 S.; Stuttgart (Schweizerbart).
- Agster, G. (1986): Wasser- und Grundwasserhaushalt der Einzugsgebiete des Schönbuschs in Abhängigkeit von Waldbestand und Untergrund.- In: Einsele, G. [Hrsg.]: *Das landschaftsökologische Forschungsprojekt Naturpark Schönbusch*: S. 85-112; Weinheim (VCH).
- Aizenshtat, Z. (1973): Perylene and its geochemical significance.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37: S. 559-567.
- Allen-King, R. M., Grathwohl, P. & Ball, W. P. (2002): New modeling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks.- *Advances Wat. Resources*, 25: S. 985-1016.
- Allouis, C., Beretta, F. & D'Álessio, A. (2003): Structure of inorganic and carbonaceous particles emitted from heavy oil combustion.- *Chemosphere*, 51: S. 1091-1096.
- Anacker, U., Gutteck, U. & Welker, M. (2003): Schadstoffbelastung in Hochwassersedimenten von Elbe und Mulde.- *Bodenschutz*, 8: S. 85-88.
- Anonym (2001): Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001.- <http://www.dvgw.de/wasser/rechtsvorschriften/trinkwasserverordnung/>
- Anonym (2002): Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) vom 24. Juli 2002.- <http://www.bmu.de/download/dateien/taluft.pdf>
- Arnold, W. (1986): Der Wald im Naturpark Schönbusch.- In: Einsele, G. [Hrsg.]: *Das landschaftsökologische Forschungsprojekt Naturpark Schönbusch*: S. 67-74; Weinheim (VCH).
- Arzayus, K. M., Dickhut, R. M. & Canuel, E. A. (2001): Fate of atmospherically deposited polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chesapeake Bay.- *Environ. Sci. Technol.*, 35: S. 2178-2183.
- Bachmann, G., Bannick, C.-G., Giese, E., Glante, F., Keine, A., Konietzka, R., Rück, F., Schmidt, S., Terytze, K. & Borries, D. (1997): Fachliche Eckpunkte zur Ableitung von Bodenwerten im Rahmen des Bundes-Bodenschutzgesetzes.- In: Rosenkranz, D.; Bachmann, G.; Einsele, G. & Harress, H.-M. [Hrsg.]: *Bodenschutz. Ergänzbare Handbuch der Maßnahmen und Empfehlungen für Schutz, Pflege und Sanierung von Böden, Landschaft und Grundwasser*, 2 (3500): S. 1-121; Berlin (Schmidt).
- Bachmann, G., Konietzka, R. & Schneider, K. (1998): Ableitungsmaßstäbe für Maßnahme- und Prüfwerte gemäß §8 des Gesetzes zum Schutz des Bodens (BBodSchG) vom 17.3.1998 sowie § 4 Abs. 1 der Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BodSchV-E).- Bekanntmachung des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit zur Veröffentlichung im Bundesanzeiger (Entwurf vom 04.11.1998); Berlin.
- Bae, S. Y., Yi, S. M. & Kim, Y. P. (2002): Temporal and spatial variations of the particle size distribution of PAHs and their dry deposition fluxes in Korea.- *Atmos. Environ.*, 36: S. 5491-5500.
- Ball, W. P., Xia, G., Durfee, D. P., Wilson, R. D., Brown, M. J. & Mackay, D. M. (1997): Hot methanol extraction for the analysis of volatile organic chemicals in subsurface core samples from Dover Air Force Base, Delaware.- *Ground Water Monitoring and Remediation (GWMR)*, 17: S. 101-121.
- Bamford, H. A., Offenberg, J. H., Larsen, R. K., Ko, F.-C. & Baker, J. E. (1999b): Diffusive exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons across the air-water interface of the Patapsco River, an urbanized subestuary of the Chesapeake Bay.- *Environ. Sci. Technol.*, 33: S. 2138-2144.
- Bamford, H. A., Poster, D. L. & Baker, J. E. (1999a): Temperature dependence of Henry's law constants of thirteen polycyclic aromatic hydrocarbons between 4°C and 31°C.- *Environ. Toxicol. Chem.*, 18: S. 1905-1912.
- Bandh, C., Björklund, E., Mathiasson, L., Näf, C. & Zebühr, Y. (2000): Comparison of accelerated solvent extraction for the determination of PCBs in Baltic Sea sediments.- *Environ. Sci. Technol.*, 34: S. 4995-5000.
- Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., Dizer, H. & Hansen, P. D. (1999): Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments and mussels (*Mytilus edulis*) from the Western Baltic Sea: occurrence, bioavailability and seasonal variations.- *Mar. Environ. Res.*, 47: S. 17-47.
- Bayer, R. (2002): Flächendifferenzierte Abflussberechnungen für ein kleines Einzugsgebiet im Nordschwarzwald (Seebach).- Diplomarbeit Fachhochschule Weihenstephan, Fachbereich Umweltsicherung: 133 S.; Triesdorf.

- BBodSchG: Anonym (1998): Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten vom 17. März 1998.- Bundesgesetzbl., Teil 1, 16: S. 502-510.
- BBodSchV: Anonym (1999): Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999.- Bundesgesetzbl., Teil 1, 36: S. 1554-1582.
- Berset, J. D., Kuehna, P. & Shotyk, W. (2001): Concentrations and distribution of some polychlorinated biphenyls (PCBs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an ombrotrophic peat bog profile of Switzerland.- *Sci. Total Environ.*, 267: S. 67-85.
- Bjorseth, A. & Ramdahl, T. (1985): Sources and emissions of PAH.- In: Bjorseth, A. & Ramdahl, T. [Hrsg.]: *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*: S. 1-20; New York (M. Dekker).
- Böhme, F., Welsch-Pausch, K. & McLachlan, M. (1999): Uptake of semivolatile organic compounds in agricultural plants: Field measurements and interspecies variability.- *Environ. Sci. Technol.*, 33: S. 1805-1813.
- Bombai, M. T. & Hernandez, A. (1991): Hydrocarbons in urban runoff: Their contribution to the wastewater.- *Wat. Res.*, 25: S. 557-565.
- Bosset, J. O., Bütikofer, U., Dafflon, O., Koch, H., Scheurer-Simonet, L. & Sieber, R. (1998): Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in cheese with and without a smoked flavour.- *Sciences des Aliments*, 18: S. 347-359.
- Breivik, K. & Alcock, R. (2002): Emission impossible? The challenge of quantifying sources and releases of POPs into the environment.- *Environ. Intern.*, 28: S. 137-138.
- Brenner, R. C., Magar, V. S., Ickes, J. A., Abbott, J. E., Stout, S. A., Crecelius, E. A. & Bingler, L. S. (2002): Characterization and fate of PAH-contaminated sediments at the Wyckoff/Eagle harbor superfund site.- *Environ. Sci. Technol.*, 36: S. 2605-2613.
- Brorström-Lunden, E., Lindskog, A. & Mowrer, J. (1994): Concentrations and fluxes of organic compounds in the atmosphere of the Swedish west coast.- *Atmos. Environ.*, 22: S. 3605-3615.
- Brorström-Lunden, E. & Löfgren, C. (1998): Atmospheric fluxes of persistent semivolatile organic pollutants to a forest ecological system at the Swedish west coast and accumulation in spruce needles.- *Environ. Poll.*, 102: S. 139-149.
- Buchheim, T. (1999): *Aristoteles*.- 1. Aufl.: 203 S.; Freiburg (Herder).
- Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Pierard, C. & Garrigues, P. (1997): Evaluation of sediment concentration by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary.- *Marine Chem.*, 58: S. 85-97.
- Buehler, S. S., Basu, I. & Hites, R. A. (2001): A comparison of PAH, PCB, and pesticide concentrations in air at two rural sites on Lake superior.- *Environ. Sci. Technol.*, 35: S. 2417-2422.
- Burkhard, L. P. (2000): Estimating dissolved organic carbon partition coefficients for nonionic organic chemicals.- *Environ. Sci. Technol.*, 34: S. 4663-4668.
- Carrera, G., Fernandez, P., Vilanova, R. M. & Grimalt, J. O. (2001): Persistent organic pollutants in snow from European high mountain areas.- *Atmos. Environ.*, 35: S. 245-254.
- Cereceda-Balic, F., Kleist, E., Prast, H., Schlimper, H., Engel, H. & Günther, K. (2002): Description and evaluation of a sampling system for long-time monitoring of PAHs wet deposition.- *Chemosphere*, 49: S. 331-340.
- Cerniglia, C. E. (1992): Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons.- *Biodegradatio*, 3: S. 351-368.
- Chang, B. V., Shiung, L. C. & Yuan, S. Y. (2002): Anaerobic biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon in soil.- *Chemosphere*, 48: S. 717-724.
- Chu, S.-G., Liu, H., Ma, L.-L. & Xu, X.-B. (2003): Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil adjacent to highways in Beijing, People's Republic of China.- *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 70: S. 972-977.
- Conrad, A. U., Comber, S. D. & Simkiss, K. (2002): Pyrene bioavailability; effect of sediment-chemical contact time on routes of uptake in an oligochaete worm.- *Chemosphere*, 49: S. 447-454.
- Cortes, D. R., Basu, I., Sweet, C. & Hites, R. A. (2000): Temporal trends in and influence of wind on PAH concentrations measured near the Great Lakes.- *Environ. Sci. Technol.*, 34: S. 356-360.
- Countway, R. E., Dickhut, R. M. & Canuel, E. A. (2003): Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) distributions and associations with organic matter in surface waters of the York River, VA Estuary.- *Org. Geochem.*, 34: S. 209-224.
- Cousins, I. T. & Jones, K. C. (1998): Air-soil exchange of semi-volatile organic compounds (SOCs) in the UK.- *Environ. Poll.*, 102: S. 105-118.
- Cousins, I. T. & Mackay, D. (2001): Gas-particle partitioning of organic compounds and its interpretation using relative solubilities.- *Environ. Sci. Technol.*, 35: S. 643-647.

- Dachs, J. & Eisenreich, S. J. (2000): Adsorption onto aerosol soot carbon dominates gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons.- *Environ. Sci. Technol.*, 34: S. 3690-3697.
- Dachs, J., Glenn, T. R., Gigliotti, C. L., Brunciak, P., Totten, L. A., Nelson, E. D., Franz, T. P. & Eisenreich, S. J. (2002): Processes driving the short-term variability of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Baltimore and northern Chesapeake Bay atmosphere, USA.- *Atmos. Environ.*, 36: S. 2281-2295.
- Daisey, J. M., Cheney, J. L. & Lioy, P. J. (1986): Profiles of organic particulate emissions from air pollution sources: Status and needs for receptor source apportionment modeling.- *Air Poll. Control Assoc.*, 36: S. 17-33.
- Danzer, J. & Grathwohl, P. (1998): Coupled transport of PAH and surfactants in natural aquifer material.- *Phys. Chem. Earth*, 23: S. 237-243.
- Deb, S., Araki, T. & Fukushima, T. (2000): Polycyclic aromatic hydrocarbons in fish organs.- *Mar. Poll. Bull.*, 40: S. 882-885.
- deMaagd, P. G.-J., tenHulscher, D. T. E. M., Heuvel, H. v. d., Opperhuizen, A. & Sijm, D. T. H. M. (1997): Physicochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons: Aqueous solubilities, n-octanol/water partition coefficients, and Henry's law constants.- *Environ. Toxicol. Chem.*, 17: S. 251-257.
- DeMartinis, B. S., Okamoto, R. A., Kado, N. Y., Gundel, L. A. & Carvalho, L. R. F. (2002): Polycyclic aromatic hydrocarbons in a bioassay-fractionated extract of PM10 collected in Sao Paulo, Brazil.- *Atmos. Environ.*, 36: S. 307-314.
- Detzel, A., Patyk, A., Fehrenbach, H., Franke, B., Giegrich, J., Lell, M. & Voigt, R. (1998): Ermittlung von Emissionen und Minderungsmaßnahmen für POPs in der Bundesrepublik Deutschland.- = Umweltbundesamt: S.; Berlin.
- Dickhut, R. M. & Gustafson, K. E. (1995): Atmospheric inputs of selected polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to southern Chesapeake Bay.- *Mar. Poll. Bull.*, 30: S. 385-396.
- Dickhut, R. M., Canuel, E. A., Gustafson, K. E., Liu, K., Arzayus, K. M., Walker, S. E., Edgecombe, G., Gaylor, M. O. & MacDonald, E. H. (2000): Automotive sources of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matter in the Chesapeake Bay region.- *Environ. Sci. Technol.*, 34: S. 4635-4640.
- DiGuardo, A., Zaccara, S., Cerabolini, B., Acciarri, M., Terzaghi, G. & Calamari, D. (2003): Conifer needles as passive biomonitors of the spatial and temporal distribution of DDT from a point source.- *Chemosphere*, 52: S. 789-797.
- DIN19684-1 (1977): Bodenuntersuchungsverfahren im Landwirtschaftlichen Wasserbau. Chemische Laboruntersuchungen, Bestimmung des pH-Wertes des Bodens und Ermittlung des Kalkbedarfs.
- DIN19739-1 (2002): Luftbeschaffenheit und Bodenbeschaffenheit. Messen der atmosphärischen Deposition organischer Spurenstoffe - Trichter-Adsorber-Verfahren. Teil 1: Sammelgeräte - Anforderungen, Aufbau, Anwendung.
- DIN19739-2 (2002): Messen der atmosphärischen Deposition organischer Spurenstoffe - Trichter-Adsorber-Verfahren. Teil 2: Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe.
- Dor, F., Jongeneelen, F., Zmirou, D., Empereur-Bissonnet, P., Nedellec, V., Haguenoer, J.-M., Person, A., Ferguson, C. & Dab, W. (2000): Feasibility of assessing dermal exposure to PAHs of workers on gaswork sites - the SOLEX study.- *Sci. Total Environ.*, 263: S. 47-55.
- Dorrance, D. W., Wilson, L. G., Everett, L. G. & Cullen, S. J. (1991): Compendium of in situ pore-liquid samplers for vadose zone.- In: Nash, R. G. & Leslie, A. R. [Hrsg.]: *Groundwater Residue Sampling Design*. = ACS Symposium Series 465: S. 300-331; Washington D. C. (American Chemical Society).
- Dyke, P. H., Foan, C. & Fiedler, H. (2003): PCB and PAH releases from power stations and waste incineration processes in the UK.- *Chemosphere*, 50: S. 469-480.
- Einsele, G. (1986): Das landschaftsökologische Forschungsprojekt Naturpark Schönbuch.- 1. Aufl.: 636 S.; Weinheim (VCH).
- Einsele, G. & Agster, G. (1986): Überblick zu Geologie und Morphologie des Schönbuchs.- In: Einsele, G. [Hrsg.]: *Das landschaftsökologische Forschungsprojekt Naturpark Schönbuch*: S. 1-13; Weinheim (VCH).
- Einsele, G. & Hinderer, M. (1995): Säure-Einträge und Stoffumsätze im Buntsandstein-Schwarzwald (Seebachgebiet, 8 Messjahre).- *Z. dt. geol. Ges.*, 146: S. 51-62.
- Elbir, T., Müezzinoğlu, A. & Bayram, A. (2000): Evaluation of some air pollution indicators in Turkey.- *Environ. Intern.*, 26: S. 5-10.
- Fernandez, P., Carrera, G., Grimalt, J., Ventura, M., Camarero, L., Catalan, J., Nickus, U., Thies, H. & Psenner, R. (2003): Factors governing the atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to remote areas.- *Environ. Sci. Technol.*, 37: S. 3261-3267.
- Fernandez, P., Grimalt, J. O. & Vilanova, R. M. (2002): Atmospheric gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in high mountain regions of Europe.- *Environ. Sci. Technol.*, 36: S. 1162-1168.

- Fernandez, P., Vilanova, R. M. & Grimalt, J. O. (1999): Sediment fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in European high altitude lakes.- *Environ. Sci. Technol.*, 33: S. 3716-3722.
- Fernandez, P., Vilanova, R. M., Martinez, C., Appleby, P. & Grimalt, J. O. (2000): The historical record of atmospheric pyrolytic pollution over Europe registered in the sedimentary PAH from remote mountain lakes.- *Environ. Sci. Technol.*, 34: S. 1906-1913.
- Fiedler, H., Cheung, C. K. & Wong, M. H. (2002): PCDD/PCDF, chlorinated pesticides and PAH in Chinese teas.- *Chemosphere*, 46: S. 1429-1433.
- Fine, P. M., Cass, G. R. & Simoneit, B. R. T. (2002): Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of woods grown in the southern United States.- *Environ. Sci. Technol.*, 36: S. 1442-1451.
- Flaig, H., Lehn, H., Pfennig, U., Akkan, Z., Elsner, D. & Waclawski, N. (2004): Umsetzungsdefizite bei der Reduzierung der Nitratbelastung des Grundwassers.- = Materialienband der Akademie für Technikfolgeabschätzung in Baden-Württemberg: 317 S.; Stuttgart.
- Focant, J.-F., Pirard, C., Thielen, C. & DePauw, E. (2002): Levels and profiles of PCDDs, PCDFs and cPCBs in Belgian breast milk. Estimation of infant intake.- *Chemosphere*, 48: S. 763-770.
- Förstner, U. & Grathwohl, P. (2003): *Ingenieurgeochemie*.- 1. Aufl.: 392 S.; Berlin (Springer).
- Franz, T. P. & Eisenreich, S. J. (1998): Snow scavenging of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in Minnesota.- *Environ. Sci. Technol.*, 32: S. 1771-1778.
- Franz, T. P., Eisenreich, S. J. & Holsen, T. M. (1998): Dry deposition of particulate polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons to Lake Michigan.- *Environ. Sci. Technol.*, 32: S. 3681-3688.
- Freundlich, H. (1909): *Kapillarchemie*.- 1. Aufl.: 146 S.; Leipzig (Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H.).
- Fu, J., Mai, B., Sheng, G., Zhang, G., Wang, X., Peng, P., Xiao, X., Ran, R., Cheng, F., Peng, X., Wang, Z. & Tang, Z. W. (2003): Persistent organic pollutants in environment of the Pearl River Delta, China: an overview.- *Chemosphere*, 52: S. 1411-1422.
- Gan, J., Papiernik, S. K., Koskinen, W. C. & Yates, S. R. (1999): Evaluation of Accelerated Solvent Extraction (ASE) for analysis of pesticide residues in soil.- *Environ. Sci. Technol.*, 33: S. 3249-3253.
- Garban, B., Blanchoud, H., Motelay-Massei, A., Chevreuil, M. & Ollivon, D. (2002): Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: Trends from urban to remote sites.- *Atmos. Environ.*, 36: S. 5395-5403.
- Gardner, B., Hewitt, C. N. & Jones, K. C. (1995): PAHs in air adjacent to two inland water bodies.- *Environ. Sci. Technol.*, 29: S. 2405-2413.
- Gatterer, C. W. J. (1801): Authentische Nachricht von dem im vorigen Jahrhundert ausgebrochenen Brande im württembergischen Schwarzwald.- *Neues Forstarchiv*, 8: S. 211-231.
- Geisinger, C. (1994): Kartierung der Geologie, Deckschichten und Böden im Einzugsgebiet des Seebach (Nordschwarzwald) im Bereich des basenarmen, mittleren Buntsandstein und Charakterisierung des Bodenmusters unter besonderer Berücksichtigung von Interpedon-Translokationen.- Universität Tübingen, Geologisch-Paläontologisches Institut: 145 S.; Tübingen.
- Gelinas, Y., Prentice, K. M., Baldock, J. A. & Hedges, J. I. (2001): An improved thermal oxidation method for the quantification of soot/graphitic black carbon in sediments and soils.- *Environ. Sci. Technol.*, 35: S. 3519-3525.
- Gerdol, R., Bragazza, L., Marchesini, R., Medici, A., Pedrini, P., Benedetti, S., Bovolenta, A. & Coppi, S. (2002): Use of moss (*Tortula muralis* Hedw.) for monitoring organic and inorganic air pollution in urban and rural sites in Northern Italy.- *Atmos. Environ.*, 36: S. 4069-4075.
- Gethmann, C. F. (1999): Umweltstandards als Grundlegungs- und Umsetzungsprobleme.- In: Janich, P.; Thieme, P. C. & Psarros, N. [Hrsg.]: *Chemische Grenzwerte*: S. 25-35; Weinheim (VCH).
- Ghosh, U., Gillette, J. S., Luthy, R. G. & Zare, R. N. (2000): Microscale location, characterization, and association of polycyclic aromatic Hydrocarbons on harbor sediment particles.- *Environ. Sci. Technol.*, 34: S. 1729-1736.
- Ghosh, U., Talley, J. W. & Luthy, R. G. (2001): Particle-scale investigation of PAH desorption kinetics and thermodynamics from sediment.- *Environ. Sci. Technol.*, 35: S. 3468-3475.
- Gigliotti, C. L., Dachs, J., Nelson, E. D., Brunciak, P. A. & Eisenreich, S. J. (2000): Polycyclic aromatic hydrocarbons in the New Jersey coastal atmosphere.- *Environ. Sci. Technol.*, 34: S. 3547-3554.
- Gingrich, S. E., Diamond, M. L., Stern, G. A. & McCarry, B. E. (2001): Atmospherically derived organic surface films along an urban-rural gradient.- *Environ. Sci. Technol.*, 35: S. 4031-4037.
- Gladtko, D. (2000): Messungen von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen als Bestandteil des Staubbiederschlags.- = Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen: Jahresbericht '99: 127-136 S.; Essen.

- Gocht, T., Moldenhauer, K.-M. & Püttmann, W. (2001): Historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in floodplain sediments from the Rhine River (Hessisches Ried, Germany).- *Appl. Geochem.*, 16: S. 1707-1721.
- Golomb, D., Barry, E., Fisher, G., Varanusupakul, P., Koleda, M. & Rooney, T. (2001): Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons near New England coastal waters.- *Atmos. Environ.*, 35: S. 6245-6258.
- Goss, K.-U. & Schwarzenbach, R. P. (1998): Gas/solid and gas/liquid partitioning of organic compounds: Critical evaluation of the interpretation of equilibrium constants.- *Environ. Sci. Technol.*, 32: S. 2025-2032.
- Goss, K.-U. & Schwarzenbach, R. P. (2001): Linear free energy relationships used to evaluate equilibrium partitioning of organic compounds.- *Environ. Sci. Technol.*, 35: S. 1-9.
- Götz, R., Bauer, O. H., Friesel, P. & Roch, K. (1998): Organic trace compounds in the water of the River Elbe near Hamburg. Part II.- *Chemosphere*, 36: S. 2103-2118.
- Gouin, T., Mackay, D., Webster, E. & Wania, F. (2000): Screening chemicals for persistence in the environment.- *Environ. Sci. Technol.*, 34: S. 881-884.
- Gras, B., Jaeger, C. & Sievers, S. (2000): Gehalte an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Oberböden Hamburgs.- *Umweltwiss. Schadstofforsch. - Z. Umweltchem. Ökotox.*, 12: S. 75-82.
- Grathwohl, P. (1990): Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: Implications on Koc-correlations.- *Environ. Sci. Technol.*, 24: S. 1687-1693.
- Grathwohl, P. (1998): *Diffusion in Natural Porous Media*.- 1. Aufl.: 184 S.; Dordrecht (Kluwer).
- Grathwohl, P. & Schiedek, T. (1997): Passivsammler zum Langzeitmonitoring der Deposition hydrophober organischer Schadstoffe.- In: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg [Hrsg.]: Ermittlung atmosphärischer Stoffeinträge in den Boden, Fachgespräche, 5: S. 79-85.
- Green, N. J. L., Jones, J. L. & Jones, K. C. (2001): PCDD/F deposition time trend to Eastwaite water, U.K., and its relevance to sources.- *Environ. Sci. Technol.*, 35: S. 2882-2888.
- Gremm, T., Huber, S. & Frimmel, F. H. (1993): Untersuchung über den Einfluss gelöster Huminstoffe auf die Analytik organischer Schadstoffe.- *Vom Wasser*, 80: S. 109-121.
- Grimalt, J. & Albaiges, J. (1988): Aerosol transport of polynuclear aromatic hydrocarbons over the Mediterranean Sea.- *Naturwiss.*, 75: S. 39-42.
- Grimmer, G. (1993): Umwelttoxikologische Bewertung von PAK in Böden.- *Altlasten-Spektrum*, 2: S. 85-92.
- Grimmer, G. & Böhnke, H. (1977): Untersuchungen von Sedimentkernen des Bodensees. I. Profile der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe.- *Z. Naturforsch.*, 32c: S. 703-711.
- Grynkiewicz, M., Polkowska, Z. & Namiesnik, J. (2002): Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk precipitation and runoff waters in an urban region (Poland).- *Atmos. Environ.*, 36: S. 367-369.
- Gschwend, P. M., Chen, P. H. & Hites, R. A. (1983): On the formation of perylene in recent sediments: Kinetic models.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47: S. 2115-2119.
- Gschwend, P. M. & Hites, R. A. (1981): Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45: S. 2359-2367.
- Guggenberger, G., Pichler, M., Hartmann, R. & Zech, W. (1996): Polycyclic aromatic hydrocarbons in different forest soils: Mineral horizons.- *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 159: S. 565-573.
- Guggenberger, G. & Zech, W. (1993): Dissolved organic carbon control in acid forest soils of the Fichtelgebirge (Germany) as revealed by distribution patterns and structural composition analyses.- *Geoderma*, 59: S. 109-129.
- Guidotti, M., Giovinazzo, R., Cedrone, O. & Vitali, M. (2000): Determination of organic micropollutants in rain water for laboratory screening of air quality in urban environment.- *Environ. Intern.*, 26: S. 23-28.
- Gülden, M., Turan, A. & Seibert, H. (1997): Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern.- = UBA-Texte 46/1997: 362 S.; Berlin.
- Gullett, B. K., Touati, A. & Hays, M. D. (2003): PCDD/F, PCB, HxCBz, PAH. and PM emission factors for fireplace and woodstove combustion in the San Francisco bay region.- *Environ. Sci. Technol.*, 37: S. 1758-1765.
- Gustafsson, K. E. & Harkin, J. M. (2000): Comparison of sampling techniques and evaluation of semipermeable membrane devices (SPMDs) for monitoring polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in groundwater.- *Environ. Sci. Technol.*, 34: S. 4445-4451.
- Gustafsson, Ø., Bucheli, T. D., Kukulska, Z., Andersson, M., Largeau, C., Rouzaud, J.-N., Reddy, C. M. & Eglinton, T. I. (2001): Evaluation of a protocol for the quantification of black carbon in sediments.- *Global Biogeochem. Cycles*, 15: S. 881-890.

- Gustafsson, Ø., Haghseta, F., Chan, C., Macfarlane, J. & Gschwend, P. M. (1997): Quantification of the dilute sedimentary soot phase: Implications for PAH speciation and bioavailability.- *Environ. Sci. Technol.*, 31: S. 203-209.
- Hageman, K. J., Mazeas, L., Grabanski, C. B., Miller, D. J. & Hawthorne, S. B. (1996): Coupled subcritical water extraction with solid-phase microextraction for determining semivolatile organics in environmental solids.- *Anal. Chem.*, 68: S. 3892-3898.
- Hagenmaier, H.-P. & Kaut, H. (1981): Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in Sedimenten von Neckar, Neckar Nebenflüssen, Rhein und Donau.- *Chemiker-Ztg.*, 105: S. 181-186.
- Haider, K. (1996): *Biochemie des Bodens*.- 1. Aufl.: 174 S.; Stuttgart (Enke).
- Halm, D. (1994): Geologische, Deckschichten- und Bodenkartierung sowie Bilanzierung, Entwicklungs- und petrographischer Zustand dreier stark versauerter Waldböden aus karbonatfreiem, basenarmem Ausgangsgestein (Buntsandstein-Nordschwarzwald).- Diplomarbeit Universität Tübingen, Geologisch-Paläontologisches Institut: 157 S.; Tübingen.
- Halsall, C. J., Coleman, P. J. & Jones, K. C. (1997): Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in two UK cities.- *Chemosphere*, 35: S. 1919-1931.
- Halsall, C. J., Sweetman, A. J., Barrie, L. A. & Jones, K. C. (2001): Modelling the behaviour of PAHs during atmospheric transport vfrom the UK to the Arctic.- *Atmos. Environ.*, 35: S. 255-267.
- Hamilton, L. H. (1980): A preliminary account of char structures produced from Liddell vitrinite pyrolysed at various heating rates.- *Fuel*, 59: S. 112-116.
- Hance, R. J. & Führ, F. (1992): Rolle der organischen Bodensubstanz bei der Festlegung und Entgiftung von Xenobiotica.- *Bodennutzung Bodenfruchtbarkeit*, 4: S. 82-96.
- Harner, T. & Bidleman, T. F. (1998a): Measurement of octanol-air partition coefficients for polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated naphthalenes.- *J. Chem. Eng. Data*, 43: S. 40-46.
- Harner, T. & Bidleman, T. F. (1998b): Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air.- *Environ. Sci. Technol.*, 32: S. 1494-1502.
- Harner, T., Farrar, N. J., Shoeib, M., Jones, K. C. & Gobas, F. A. P. C. (2003): Characterization of polymer-coated glass as a passive air sampler for persistent organic pollutants.- *Environ. Sci. Technol.*, 37: S. 2486-2493.
- Harrison, R. M., Perry, R. & Wellings, R. A. (1974): Polynuclear aromatic hydrocarbons in raw, potable and waste waters.- *Wat. Res.*, 9: S. 331-346.
- Hartmann, R. (1996): Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in forest soils: Critical evaluation of a new analytical procedure.- *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 62: S. 161-173.
- Hasel, K. (1944): Herrenwies und Hundsbach. Ein Beitrag zur forstlichen Erschließung des nördlichen Schwarzwaldes.- = *Forschungen zur deutschen Landeskunde*, 45: 144 S.; Leipzig.
- Hausrath, H. (1938): Aus der Waldgeschichte des Schwarzwalds.- *Freiburger Universitätsreden*, 26: S. 3-27.
- Hawthorne, S. B. & Grabanski, C. B. (2000): Vaporization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from sediments at ambient conditions.- *Environ. Sci. Technol.*, 34: S. 4348-4353.
- Hawthorne, S. B., Poppendieck, D. G., Grabanski, C. B. & Loehr, R. C. (2001): PAH release during water desorption, supercritical carbon dioxide extraction, and field bioremediation.- *Environ. Sci. Technol.*, 35: S. 4577-4583.
- Hayakawa, K., Tang, N., Akutsu, K., Murahashi, T., Kakimoto, H., Kizu, R. & Toriba, A. (2002): Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates collected in downtown and suburban Kanazawa, Japan.- *Atmos. Environ.*, 36: S. 5535-5541.
- Heit, M., Tan, Y., Klusek, C. & Burke, J. C. (1981): Anthropogenic trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbon levels in sediment cores from two lakes in the Adirondack acid lake region.- *Water, Air Soil Poll.*, 15: S. 441-464.
- Held, A. (2003): Persönliche Mitteilung.
- Henzler, R. (2004): Quantifizierung und Modellierung des PAK-Austrages aus verfestigten und unverfestigten Abfallmaterialien.- = *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C*, 76: 86 S.; Tübingen.
- Herbert, B. E., Bertsch, P. M. & Novak, J. M. (1993): Pyrene sorption by water-soluble organic carbon.- *Environ. Sci. Technol.*, 27: S. 398-403.
- Hien, W. (1994): *Chemische Industrie und Krebs*.- = *Gesundheit - Arbeit - Medizin*, 14: 614 S.; Bremerhaven.
- Hinderer, M. (1995a): Simulation langfristiger Trends der Boden- und Grundwasserversauerung im Buntsandstein-Schwarzwald.- *Z. dt. geol. Ges.*, 146: S. 83-97.

- Hinderer, M. (1995b): Simulation langfristiger Trends der Boden- und Grundwasserversauerung im Buntsandstein-Schwarzwald auf der Grundlage langjähriger Stoffbilanzen.- = Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C, 26: 175 S.; Tübingen.
- Hinderer, M., Schiedek, T. & Grathwohl, P. (1998): Diffuse groundwater pollution by atmospheric deposition of organic compounds and heavy metals - Experiences from SW Germany.- In: Herbert, M. & Kovar, K. [Hrsg.]: *Groundwater Quality 1998: Remediation and Protection*.- = Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C, 36: 22-24 S.; Tübingen.
- Hintelmann, H., Harris, R., Heyes, A., Hurley, J. P., Kelly, C. A., Krabbenhoft, D. P., Lindberg, S., Rudd, J. W. M., Scott, K. J. & St.Louis, V. L. (2002): Reactivity and mobility of new and old mercury in a boreal forest ecosystem during the first year of the METAALICUS study.- *Environ. Sci. Technol.*, 36: S. 5034-5040.
- Hites, R. A., Laflamme, R. E. & Farrington, J. W. (1977): Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments: The historical record.- *Science*, 198: S. 829-831.
- Hites, R. A., Laflamme, R. E. & Windsor, J. G. (1980): Polycyclic aromatic hydrocarbons in an anoxic sediment core from the Pettaquamscutt River (Rhode Island, USA).- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44: S. 873-878.
- HLfU: Hessische Landesanstalt für Umwelt [Hrsg.] (1990): Bericht über orientierende Messungen auf gefährliche organische Stoffe in Abwassereinleitungen, Abwasserbehandlungsanlagen und Gewässern in Hessen.- = *Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz*, 96: 321 S.; Wiesbaden.
- Hoff, R. M., Brice, K. A. & Halsall, C. J. (1998): Nonlinearity in the slopes of Clausius-Clapeyron plots for SVOCs.- *Environ. Sci. Technol.*, 32: S. 1793-1798.
- Hoffman, E. J., Mills, G. L., Latimer, J. S. & Quinn, J. G. (1984): Urban runoff as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons to coastal waters.- *Environ. Sci. Technol.*, 18: S. 580-587.
- Hong, H., Xu, L., Zhang, L., Chen, J. C., Wong, Y. S. & Wan, T. S. M. (1995): Environmental fate and chemistry of organic pollutants in the sediment of Xiamen and Victoria harbours.- *Mar. Poll. Bull.*, 31: S. 229-236.
- Hornbuckle, K. C. & Eisenreich, S. J. (1996): Dynamics of gaseous semivolatile organic compounds in a terrestrial ecosystem-effect of diurnal and seasonal climate variations.- *Atmos. Environ.*, 30: S. 3935-3945.
- Horstmann, M. & McLachlan, M. S. (1996): Evidence of a novel mechanism of semivolatile organic compound deposition in coniferous forests.- *Environ. Sci. Technol.*, 30: S. 1794-1796.
- Horstmann, M. & McLachlan, M. S. (1998): Atmospheric deposition of semivolatile organic compounds to two forest canopies.- *Atmos. Environ.*, 32: S. 1799-1809.
- Hosseinpour, J. & Rottler, H. (1999): Persistente organische Umweltschadstoffe (POPs).- *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.*, 11: S. 335-342.
- Hower, J. C. & Mastalerz, M. (2001): An approach toward a combined scheme for the petrographic classification of fly ash.- *Energy & Fuels*, 15: S. 1319-1321.
- Howsam, M., Jones, K. C. & Ineson, P. (2000): PAHs associated with the leaves of three deciduous tree species. I - Concentrations and profiles.- *Environ. Poll.*, 108: S. 413-424.
- Howsam, M., Jones, K. C. & Ineson, P. (2001): PAHs associated with the leaves of three deciduous tree species. II: Uptake during a growing season.- *Chemosphere*, 44: S. 155-164.
- Huang, W. & Weber, W. J. J. (1997): A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains.- *Environ. Sci. Technol.*, 31: S. 2562-2569.
- Hubert, A., Wenzel, K.-D., Engelwald, W. & Schüürmann, G. (2001): Accelerated Solvent Extraction - more efficient extraction of POPs and PAHs from real contaminated plant and soil samples.- *Rev. Anal. Chem.*, 20: S. 101-144.
- Hwang, H.-M., Wade, T. L. & Sericano, J. L. (2003): Concentrations and source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles from Korea, Mexico, and United States.- *Atmos. Environ.*, 37: S. 2259-2267.
- Hwang, S. & Cutright, T. J. (2002): Biodegradability of aged pyrene and phenanthrene in a natural soil.- *Chemosphere*, 47: S. 891-899.
- Ishaq, R., Näf, C., Zebühr, Y., Broman, D. & Järnberg, U. (2003): PCBs, PCNs, PCDD/Fs, PAHs and Cl-PAHs in air and water particulate samples - patterns and variations.- *Chemosphere*, 50: S. 1131-1150.
- Ishiwatari, R., Ogura, K. & Horie, S. (1980): Organic geochemistry of a lacustrine sediment (Lake Haruna, Japan).- *Chem. Geol.*, 29: S. 261-280.
- Jacob, J., Grimmer, G. & Hildebrandt, A. (1993): The use of passive samplers for monitoring polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air.- *Sci. Total Environ.*, 139/140: S. 307-321.

- Jahn, G., Mühlhäußer, G., Hübner, W. & Bücking, W. (1990): Zur Frage der Veränderung der natürlichen Waldgesellschaften am Beispiel der montanen und hochmontanen Höhenstufe des westlichen Nordschwarzwaldes.- Mitt. Ver. Forstl. Standortkunde und Forstpflanzenzüchtung, 35: S. 15-24.
- Jang, J.-K. & Li, A. (2001): Separation of PCBs and PAHs in sediment samples using silica gel fractionation chromatography.- Chemosphere, 44: S. 1439-1445.
- Janich, P., Thieme, P. C. & Psarros, N. (1999): Chemische Grenzwerte.- 1. Aufl.: 162 S.; Weinheim (VCH).
- Jardine, P. M., Wilson, G. V., Luxmoore, R. J. & McCarthy, J. F. (1989): Transport of inorganic and natural organic tracers through an isolated pedon in a forest watershed.- Soil Sci. Soc. Am. J., 53: S. 317-323.
- Jaward, F. M., Farrar, N. J., Harner, T., Sweetman, A. J. & Jones, K. C. (2004): Passive air sampling of PAHs and PCNs across Europe.- Environ. Toxicol. Chem., 23: S. 1355-1364.
- Johansson, K., Aastrup, M., Anderson, A., Bringmark, L. & Iverfeldt, A. (1991): Mercury in Swedish forest soils and waters - assessment of critical load.- Water Air Soil Pollut., 56: S. 267-281.
- Johnson, M. D., Keinath, T. M. & Weber, W. J. (2001): A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 14. Characterization and modeling of phenanthrene desorption rates.- Environ. Sci. Technol., 35: S. 1688-1695.
- Johnson, M. D. & Weber, W. J. (2001): Rapid prediction of long-term rates of contaminant desorption from soils and sediments.- Environ. Sci. Technol., 35: S. 427-433.
- Jones, K. C. & deVoogt, P. (1999): Persistent organic pollutants (POPs): State of the science.- Environ. Poll., 100: S. 209-221.
- Jones, K. C., Stratford, J. A., Waterhouse, K. S., Furlong, E. T., Giger, W., Hites, R. A., Schaffner, C. & Johnston, A. E. (1989a): Increases in the polynuclear aromatic hydrocarbon content of an agricultural soil over the last century.- Environ. Sci. Technol., 23: S. 95-101.
- Jones, K. C., Stratford, J. A., Waterhouse, K. S. & Vogt, N. B. (1989b): Organic contaminants in Welsh soils: polynuclear aromatic hydrocarbons.- Environ. Sci. Technol., 23: S. 540-550.
- Jones, K. C. & Tiller, C. L. (1999): Effect of solution chemistry on the extent of binding of phenanthrene by a soil humic acid: A comparison of dissolved and clay bound humic.- Environ. Sci. Technol., 33: S. 580-587.
- Jonker, M. T. O. & Koelmans, A. A. (2002a): Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to soot and soot-like materials in the aqueous environment: Mechanistic considerations.- Environ. Sci. Technol., 36: S. 3725-3734.
- Jonker, M. T. O. & Koelmans, A. A. (2002b): Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soot and sediment: Solvent evaluation and implications for sorption mechanism.- Environ. Sci. Technol., 36: S. 4107-4113.
- Jüttner, I. (1995): Rekonstruktion und Ursachenermittlung der Versauerung ausgewählter Seen im Nordschwarzwald.- Dissertation Technische Universität München, Fakultät für Landwirtschaft und Gartenbau: 168 S.; München.
- Kalbitz, K., Solinger, S., Park, J.-H., Michalzik, B. & Matzner, E. (2000): Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: a review.- Soil Sci., 165: S. 277-304.
- Kallenborn, R. & Herzke, D. (2001): Schadstoff-Ferntransport in die Arktis.- UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox., 13: S. 216-226.
- Karapanagioti, H. K., Childs, J. & Sabatini, D. A. (2001): Impacts of heterogeneous organic matter on phenanthrene sorption: Different soil and sediment samples.- Environ. Sci. Technol., 35: S. 4684-4690.
- Karapanagioti, H. K., Sabatini, D. A., Kleinedam, S., Grathwohl, P. & Ligouis, B. (1999): Phenanthrene sorption with heterogeneous organic matter in a landfill aquifer material.- Phys. Chem. Earth, 24: S. 535-541.
- Karickhoff, S. W. (1981): Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils.- Chemosphere, 10: S. 833-846.
- Kästner, M., Mahro, B. & Wienberg, R. (1993): Biologischer Schadstoffabbau in kontaminierten Böden unter besonderer Berücksichtigung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe.- = Hamburger Berichte, 5: 180 S.; Bonn.
- Khalili, N. R., Scheff, P. A. & Holsen, T. M. (1995): PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions.- Atmos. Environ., 29: S. 533-542.
- Khim, J. S., Kannan, K., Villeneuve, D. L., Koh, C. H. & Giesy, J. P. (1999): Characterization and distribution of trace organic contaminants in sediment from Masan Bay, Korea. 1. Instrumental analysis.- Environ. Sci. Technol., 33: S. 4199-4205.
- Kiem, R., Knicker, H., Ligouis, B. & Kögel-Knabner, I. (2003): Airborne contaminants in the refractory organic carbon fraction of arable soils in highly industrialized areas.- Geoderma, 114: S. 109-137.

- Kim, G. B., Maruya, A. A., Lee, R. F., Lee, J.-H., Koh, C.-H. & Tanabe, S. (1999): Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Kyeonggi Bay, Korea.- *Mar. Poll. Bull.*, 38: S. 7-15.
- Kleineidam, S. (1998): Der Einfluss von Sedimentologie und Sedimentpetrographie auf den Transport gelöster organischer Schadstoffe im Grundwasser.- = *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C*, 41: 82 S.; Tübingen.
- Kleineidam, S., Rügner, H., Ligouis, B. & Grathwohl, P. (1999): Organic matter facies and equilibrium sorption of phenanthrene.- *Environ. Sci. Technol.*, 33: S. 1637-1644.
- Kleineidam, S., Schüth, C. & Grathwohl, P. (2002): Solubility-normalized combined adsorption-partitioning sorption isotherms for organic pollutants.- *Environ. Sci. Technol.*, 36: S. 4689-4697.
- Klemm, O. & Lange, H. (1999): Trends of air pollution in the Fichtelgebirge Mountains, Bavaria.- *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 6: S. 193-199.
- Knopp, L. & Heinze, A. (2000): Vorsorgender Bodenschutz und Bundes-Bodenschutzgesetz - Eine kritische Bestandsaufnahme -.- *Altlasten-Spektrum*, 4/2000: S. 227-234.
- Ko, F.-C. & Baker, J. E. (1995): Partitioning of hydrophobic organic contaminants to resuspended sediments and plankton in the mesohaline Chesapeake Bay.- *Mar. Chem.*, 49: S. 171-188.
- Kopinke, F.-D., Georgi, A. & Mackenzie, K. (2001): Sorption of pyrene to dissolved humic substances and related model polymers. I. structure-property correlation.- *Environ. Sci. Technol.*, 35: S. 2536-2542.
- Kralovec, A. C., Christensen, E. R. & vanCamp, R. P. (2002): Fossil fuel and wood combustion as recorded by carbon particles in Lake Erie sediments 1850-1998.- *Environ. Sci. Technol.*, 36: S. 1405-1413.
- Krauss, M. & Wilcke, W. (2001): Predicting soil-water partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls by desorption with methanol-water mixtures at different temperatures.- *Environ. Sci. Technol.*, 35: S. 2319-2325.
- Krauss, M., Wilcke, W. & Zech, W. (2000a): Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in forest soils: depth distribution as indicator of different fate.- *Environ. Poll.*, 110: S. 79-88.
- Krauss, M., Wilcke, W. & Zech, W. (2000b): Availability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) to earthworms in urban soils.- *Environ. Sci. Technol.*, 34: S. 4335-4340.
- Krein, A. & Schorer, M. (2000): Road runoff pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons and its contribution to river sediments.- *Wat. Res.*, 34: S. 4110-4115.
- Kühnhardt, M. & Niessner, R. (1994): Dispersion von PAH's in der ungesättigten Zone eines fluvioglazialen Schotter.- *Vom Wasser*, 83: S. 95-115.
- Kveseth, K., Sortland, B. & Bokn, T. (1982): Polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage, mussels and tap water.- *Chemosphere*, 11: S. 623-639.
- LABO: Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (1998): Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden.- In: Rosenkranz D, Bachmann G, Einsele G, Harress H-M [Hrsg.]: *Bodenschutz. Ergänzbare Handbuch der Maßnahmen und Empfehlungen für Schutz, Pflege und Sanierung von Böden, Landschaft und Grundwasser*, 3 (9006): 115 S.; Berlin (E. Schmidt).
- LABO (Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz), LAGA (Länderarbeitsgemeinschaft Abfall), LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) & LAI (Länderausschuss für Immissionsschutz) (2000): Harmonisierung bodenbezogener Werteregulungen. Bericht der geminsamen Arbeitsgruppe von LABO, LAGA, LAWA, LAI.- http://www.hlug.de/medien/altlasten/dokumente/A_4_Harmonisierungspapier_ACK-Fassung.pdf
- LABO: Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (2003): Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden.- In: Rosenkranz D, Bachmann G, Einsele G, Harress H-M [Hrsg.]: *Bodenschutz. Ergänzbare Handbuch der Maßnahmen und Empfehlungen für Schutz, Pflege und Sanierung von Böden, Landschaft und Grundwasser*, 3 (9006), 3.Aufl.: 111 S.; Berlin (E. Schmidt).
- Lach, G. & Steffen, D. (1997): Sedimentbelastung niedersächsischer Fließgewässer mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen.- *Wasser & Boden*, 49: S. 22-26.
- Laor, Y. & Rebhun, M. (2002): Evidence for nonlinear binding of PAHs to dissolved humic acids.- *Environ. Sci. Technol.*, 36: S. 955-961.
- Lapenis, A. G., Torn, M. S., Harden, J. W., Hollocker, K., Babikov, B. V., Timofeev, A. I., Hornberger, M. I. & Nattis, R. (2000): Scientists unearth clues to soil contamination by comparing old and new soil samples.- *Eos, Transactions, Amer. Geophys. Union*, 81: S. 53-60.
- Larsen, R. K. & Baker, J. E. (2003): Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: A comparison of three methods.- *Environ. Sci. Technol.*, 37: S. 1873-1881.
- Laurent, C., Feidt, C., Grova, N., Mpassi, D., Lichtfouse, E., Laurent, F. & Rychen, G. (2002): Portal absorption of ¹⁴C after ingestion of spiked milk with ¹⁴C-phenanthrene, ¹⁴C-benzo(a)pyrene or ¹⁴C-TCDD in growing pigs.- *Chemosphere*, 48: S. 843-848.

- LAWA: Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1998): Atmosphärische Deposition. Richtlinie für Beobachtung und Auswertung der Niederschlagsbeschaffenheit.- 65 S.; Berlin (Kulturbuch-Verlag).
- LAWA: Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (2003): Sickerwasser. Richtlinie für Beobachtung und Auswertung.- 70 S.; Stand vom 03.04.2003 (Gelbdruck).
- Leboeuf, E. J. & Weber, W. J. (1997): A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 8. Sorbent organic domains: Discovery of a humic acid glass transition and an Argument for a polymer-based model.- *Environ. Sci. Technol.*, 31: S. 1697-1702.
- Lee, R. G. M., Green, N. J. L., Lohmann, R. & Jones, K. C. (1999a): Seasonal, anthropogenic, air mass, and meteorological influences on the atmospheric concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs): Evidence for the importance of diffuse combustion sources.- *Environ. Sci. Technol.*, 33: S. 2864-2871.
- Lee, R. G. M. & Jones, K. C. (1999b): The influence of meteorology and air masses on daily atmospheric PCB and PAH concentrations at a UK location.- *Environ. Sci. Technol.*, 33: S. 705-712.
- Lee, W. J., Wang, Y. F., Lin, T. C., Chen, Y. Y., Lin, W. C., Ku, C. C. & Cheng, J. T. (1995): PAH characteristics in ambient air traffic source.- *Sci. Total Environ.*, 159: S. 185-200.
- Lester, E., Cloke, M. & Allen, M. (1996): Char characterization using image analysis techniques.- *Energy & Fuels*, 10: S. 696-703.
- Leuchs, W. & Bistry, T. (1999): Das Konzept der Gefahrenbeurteilung von Böden und Altlasten zum Schutz des Grundwassers aus der Sicht von LAWA, LABO und LAGA.- In: Franzius, V. & Bachmann, G. [Hrsg.]: Sanierung kontaminierter Standorte und Bodenschutz 1998. Pro und Contra zu neuen rechtlichen Regelungen und Techniken.- = *Bodenschutz und Altlasten*, 6: S. 31-42; Berlin (Erich Schmidt).
- LfU: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg [Hrsg.] (2003): Umweltdaten 2003 Baden-Württemberg.- 272 S.; Karlsruhe (Selbstverlag).
- Li, C. K. & Kamens, R. M. (1993): The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as sources signatures in receptor modelling.- *Atmos. Environ.*, 27A: S. 523-532.
- Li, K., Christensen, E. R., VanCamp, R. P. & Imamoglu, I. (2001): PAHs in dated sediments of Ashtabula River, Ohio, USA.- *Environ. Sci. Technol.*, 35: S. 2896-2902.
- Ligouis, B., Kleinedam, S., Karapanagioti, H. K., Kiem, R., Grathwohl, P. & Niemz, C. (2005): Organic Petrology: A New Tool to Study Contaminants in Soils and Sediments.- In: Lichtfouse, E.; Schwarzbauer, J. & Robert, D. [Hrsg.]: *Environmental Chemistry*: Berlin (Springer).
- Lim, H. L., Harrison, R. M. & Harrad, S. (1999): The contribution of traffic to atmospheric concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons.- *Environ. Sci. Technol.*, 33: S. 3538-3542.
- Lima, A. L. C., Eglington, T. I. & Reddy, C. M. (2003): High-resolution record of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbon deposition during the 20th century.- *Environ. Sci. Technol.*, 37: S. 53-61.
- Liu, M., Hou, L. J., Zou, H. X., Lu, J. H. & Wang, X. R. (2001): Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in intertidal flat surface sediments from the Yangtze estuary, China.- *Environ. Geol.*, 41: S. 90-95.
- Lockhart, W. L., Wilkinson, P., Billeck, B. N., Brunskill, G. J., Hunt, R. V. & Wagemann, R. (1993): Polycyclic aromatic hydrocarbons and mercury in sediments from two isolated lakes in central and northern Canada.- *Wat. Sci. Technol.*, 28: S. 43-52.
- Lohmann, R., Corrigan, B. P., Howsam, M., Jones, K. C. & Ockenden, W. A. (2001): Further development in the use of semipermeable membrane devices (SPMDs) as passive air samplers for persistent organic pollutants: Field application in a spatial survey of PCDD/Fs and PAHs.- *Environ. Sci. Technol.*, 35: S. 2576-2582.
- Lohmann, R., Harner, T., Thomas, G. O. & Jones, K. C. (2000a): A comparative study of the gas-particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs.- *Environ. Sci. Technol.*, 34: S. 4943-4951.
- Lohmann, R., Northcott, G. L. & Jones, K. C. (2000b): Assessing the contribution of diffuse domestic burning as a source of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs to the U. K. atmosphere.- *Environ. Sci. Technol.*, 34: S. 2892-2899.
- Loyek, D. (1998): Die Löslichkeit und Lösungskinetik von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) aus der Teerphase.- = *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C*, 44: 74 S.; Tübingen.
- Luellen, D. R. & Shea, D. (2002): Calibration and field verification of semipermeable membrane devices for measuring polycyclic aromatic hydrocarbons in water.- *Environ. Sci. Technol.*, 36: S. 1791-1797.
- Macias-Zamora, J. V., Mendoza-Vega, E. & Villaescusa-Celaya, J. A. (2002): PAHs composition of surface marine sediments: a comparison to potential local sources in Todos Santos Bay, B.C., Mexico.- *Chemosphere*, 46: S. 459-468.
- Mackay, D. & Shiu, W.-Y. (1977): Aqueous solubility of polynuclear aromatic compounds.- *J. Chem. Eng. Data*, 22: S. 399-402.

- Mader, B. T. & Pankow, J. F. (2001): Gas/solid partitioning of semivolatile organic compounds (SOCs) to air filters. 3. An analysis of gas adsorption artifacts in measurements of atmospheric SOC and organic carbon (OC) when using teflon membrane filters and quartz fiber filters.- *Environ. Sci. Technol.*, 35: S. 3422-3432.
- Mader, B. T. & Pankow, J. F. (2002): Study of the effects of particle-phase carbon on the gas/particle partitioning of semivolatile organic compounds in the atmosphere using controlled field experiments.- *Environ. Sci. Technol.*, 36: S. 5218-5228.
- Madhavan, N. & Naidu, K. (1995): Polycyclic aromatic hydrocarbons in placenta, maternal blood, umbilical cord blood and milk of Indian women.- *Human. Exp. Toxicol.*, 14: S. 503-506.
- Madlener, I. (2004): Quantifizierung und Modellierung des PAK-Desorptionsverhaltens aus feinkörnigem Material mittels Säulenversuchen (DIN V 19736) und Hochdruck-Temperatur-Elution (ASE).- = Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C, 75: 85 S.; Tübingen.
- Mandalakis, M., Tsapakis, M., Tsoga, A. & Stephanou, E. G. (2002): Gas-particle concentrations and distributions of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece).- *Atmos. Environ.*, 36: S. 4023-4035.
- Manoli, E. & Samara, C. (1999): Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: Sources, occurrence and analysis.- *Trends Analytical Chem.*, 18: S. 417-428.
- Marsalek, J. & Ng, H. Y. F. (1989): Evaluation of pollution loadings from urban nonpoint sources: Methodology and applications.- *J. Great Lakes Res.*, 15: S. 444-451.
- Martin, H. (2000): Entwicklung von Passivsammlern zum zeitlich integrierenden Depositions- und Grundwassermonitoring: Adsorberkartuschen und Keramikdosimeter.- = Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C, 56: 84 S.; Tübingen.
- Martin, H. & Grathwohl, P. (2002): Adsorberkartuschen zum zeitlich integrierenden Depositionsmonitoring für Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK): Feldversuche, Reproduzierbarkeit und Stabilität.- *Bodenschutz*, 7: S. 18-22.
- Martin, H., Patterson, B. M., Davis, G. B. & Grathwohl, P. (2003): Field trial of contaminant groundwater monitoring: Comparing time-integrating ceramic dosimeters and conventional water sampling.- *Environ. Sci. Technol.*, 37: S. 1360-1364.
- Martin, H., Prüß, A. & Grathwohl, P. (2002): Depositionsraten Polyzyklischer Aromatischer Kohlenwasserstoffe an verschiedenen Standorten bestimmt während der Entwicklung der DIN 19739-2 (Entwurf).- *Bodenschutz*, 7: S. 50-54.
- Mastral, A. M. & Callen, M. S. (2000): A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation.- *Environ. Sci. Technol.*, 34: S. 3051-3057.
- Matschullat, J., Maenhaut, W., Zimmermann, F. & Fiebig, J. (2000): Aerosol and bulk deposition trends in the 1990's, Eastern Erzgebirge, Central Europe.- *Atmos. Environ.*, 34: S. 3213-3221.
- Matsuzawa, S., Nasser-Ali, L. & Garrigues, P. (2001): Photolytic behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particulate matter deposited on the ground.- *Environ. Sci. Technol.*, 35: S. 3139-3143.
- Matzner, E. (1984): Annual rates of deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in different forest ecosystems.- *Water, Air Soil Poll.*, 21: S. 425-434.
- Matzner, E., Hübner, D. & Thomas, W. (1981): Content and storage of polycyclic aromatic hydrocarbons in two forested ecosystems in northern Germany.- *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 144: S. 283-288.
- Maxin, C. R. & Kögel-Knabner, I. (1995): Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) to water-soluble soil organic matter.- *European J. Soil Sci.*, 46: S. 193-204.
- Mazienga, T. B. (2002): Polycyclic aromatic hydrocarbons in a forest soil: Extraction method development using an Accelerated Solvent Extractor (ASE).- *Mastersarbeit Universität Tübingen*: 28 S.; Tübingen.
- McLachlan, M. (1999): Framework for the interpretation of measurements of SOC in plants.- *Environ. Sci. Technol.*, 33: S. 1799-1804.
- McLachlan, M. & Horstmann, M. (1998): Forests as filters of airborne organic pollutants: A model.- *Environ. Sci. Technol.*, 32: S. 413-420.
- Means, J. C., Wood, S. G., Hassett, J. J. & Banwart, W. L. (1980): Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils.- *Environ. Sci. Technol.*, 14: S. 1524-1528.
- Meijer, S. N., Harner, T., Helm, P. A., Halsall, C. J., Johnston, A. E. & Jones, K. C. (2001): Polychlorinated naphthalenes in U.K. soils: time trends, markers of source, and equilibrium status.- *Environ. Sci. Technol.*, 35: S. 4205-4213.
- Meijer, S. N., Ockenden, W. A., Steinnes, E., Corrigan, B. P. & Jones, K. C. (2003a): Spatial and temporal trends of POPs in Norwegian and UK background air: Implications for global cycling.- *Environ. Sci. Technol.*, 37: S. 454-461.

- Meijer, S. N., Ockenden, W. A., Sweetman, A., Breivik, K., Grimalt, J. O. & Jones, K. C. (2003b): Global distribution and budget of PCBs and HCB in background surface soils: Implications for sources and environmental processes.- *Environ. Sci. Technol.*, 37: S. 667-672.
- Melia, P. F. & Bowman, C. T. (1993): A three zone model for coal particle swelling.- *Comb. Sci. Technol.*, 31: S. 195-201.
- Menzie, C. A., Potocki, B. P. & Santodonato, J. (1992): Exposure to carcinogenic PAHs in the environment.- *Environ. Sci. Technol.*, 26: S. 1278-1284.
- Merck KGaA [Hrsg.] (2002): *Chemikalien Reagenzien*.- 1. Aufl.: 1312 S.; Darmstadt (Selbstverlag).
- Metz, R. (1977): *Mineralogisch-landeskundliche Wanderungen im Nordschwarzwald*.- 1. Aufl.: 85 S.; Lahr (Moritz Schauenburg).
- Miehlich, G. (2002): Die Bedeutung des Raumgewichts für die Belastung von Böden bei Schadstoffeinträgen.
- Mielke, H. W., Wang, G., Gonzales, C. R., Le, B., Quach, V. N. & Mielke, P. W. (2001): PAH and metal mixtures in New Orleans soils and sediments.- *Sci. Total Environ.*, 281: S. 217-227.
- Miller, D. J. & Hawthorne, S. B. (1998): Solubility of polycyclic aromatic hydrocarbons in subcritical water from 298 K to 498 K.- *J. Chem. Eng. Data*, 43: S. 1043-1047.
- Miller, M. M., Wasik, S. P., Huang, G. L., Shiu, W.-Y. & Mackay, D. (1985): Relationship between octanol water partition coefficient and aqueous solubility.- *Environ. Sci. Technol.*, 19: S. 522-529.
- Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg [Hrsg.] (2001): *Umweltplan Baden-Württemberg*.- Stuttgart. <http://www.uvm.baden-wuerttemberg.de/umweltplan/>
- Moldenhauer, K.-M. (1996): Schwermetalle und organische Schadstoffe in Hochwassersedimenten und Böden hessischer Auen.- *Geol. Jb. Hessen*, 124: S. 191-213.
- Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Garban, B. & Chevreuil, M. (2003): Polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk deposition at a suburban site: Assessment by principal component analysis of the influence of meteorological parameters.- *Atmos. Environ.*, 37: S. 3135-3146.
- Müller, G. & Böhnke, H. (1977): Sedimentary record of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in Lake Constance.- *Naturwiss.*, 64: S. 427-431.
- Müller, J. F., Hawker, D. W., McLachlan, M. S. & Connell, D. W. (2001): PAHs, PCDD/Fs, PCBs and HCB in leaves from Brisbane, Australia.- *Chemosphere*, 43: S. 507-515.
- Müller, S. & Langbein, W.-D. (1986): Die Bodenlandschaften und Böden des Schönbuchs.- In: Einsele, G. [Hrsg.]: *Das landschaftsökologische Forschungsprojekt Naturpark Schönbuch*: S. 15-26; Weinheim (VCH).
- Murayama, H., Takase, Y., Mitobe, H., Mukai, H., Ohzeki, T., Shimizu, K. & Kitayama, Y. (2003): Seasonal change of persistent organic pollutant concentrations in air at Niigata area, Japan.- *Chemosphere*, 52: S. 683-694.
- Nam, J. J., Song, B. H., Eom, K. C., Lee, S. H. & Smith, A. (2003b): Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in South Korea.- *Chemosphere*, 50: S. 1281-1289.
- Nam, K., Kim, J. Y. & Oh, D. I. (2003a): Effect of soil aggregation on the biodegradation of phenanthrene aged in soil.- *Environ. Poll.*, 121: S. 147-151.
- Naumova, Y. Y., Offenberg, J. H., Eisenreich, S. J., Meng, Q., Polidori, A., Turpin, B. J., Weisel, C. P., Morandi, M. T., Colome, S. D., Stock, T. H., Winter, A. M., Alimokhtari, S., Kwon, J., Maberti, S., Shendell, D., Jones, J. & Farrar, C. (2003): Gas/particle distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in coupled outdoor/indoor atmospheres.- *Atmos. Environ.*, 37: S. 703-719.
- Nelson, E. D., McConnell, L. L. & Baker, J. E. (1998): Diffusive exchange of gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across the air-water interface of the Chesapeake Bay.- *Environ. Sci. Technol.*, 32: S. 912-919.
- Ngabe, B. & Poissant, L. (2003): Polycyclic aromatic hydrocarbons in the air in the St. Lawrence Basin (Quebec).- *Environ. Sci. Technol.*, 37: S. 2094-2099.
- Nielsen, T. (1988): The decay of benzo(a)pyrene and cyclopenteno(cd)pyrene in the atmosphere.- *Atmos. Environ.*, 22: S. 2249-2254.
- Noordman, W. H., Bruining, J. W., Wietzes, P. & Janssen, D. B. (2000): Facilitated transport of a PAH mixture by a rhamnolipid biosurfactant in porous silica matrices.- *J. Contaminant Hydrol.*, 44: S. 119-140.
- Northcott, G. L. & Jones, K. C. (2001a): Partitioning, extractability, and formation of nonextractable PAH residues in soil. 1. Compound differences in aging and sequestration.- *Environ. Sci. Technol.*, 35: S. 1103-1110.
- Northcott, G. L. & Jones, K. C. (2001b): Partitioning, extractability, and formation of nonextractable PAH residues in soil. 2. Effects on compound dissolution behavior.- *Environ. Sci. Technol.*, 35: S. 1111-1117.

- Novakov, T., Andreae, M. O., Gabriel, R., Kirchstetter, T. W., Mayol-Bracero, O. L. & Ramanathan, V. (2000): Origin of carbonaceous aerosols over the tropical Indian Ocean: Biomass burning or fossil fuels? - *Geophys. Res. Lett.*, 27: S. 4061-4064.
- Oanh, N. T. K., Nghiem, L. H. & Phyu, Y. L. (2002): Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons, toxicity, and mutagenicity from domestic cooking using sawdust briquettes, wood, and kerosene.- *Environ. Sci. Technol.*, 36: S. 833-839.
- Oberts, G. L. (2000): Influence of snowmelt dynamics on stormwater runoff quality.- In: Schueler, T. R. & Holland, H. K. [Hrsg.]: *The Practice of Watershed Protection*: S. 55-61; Ellicott City (Center for Watershed Protection).
- Ockenden, W. A., Steinnes, E., Parker, C. & Jones, K. C. (1998): Observations on persistent organic pollutants in plants: Implications for their use as passive air samplers and for POP cycling.- *Environ. Sci. Technol.*, 32: S. 2721-2726.
- Offenberg, J. H. & Baker, J. E. (2002a): The influence of aerosol size and organic carbon content on gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs).- *Atmos. Environ.*, 36: S. 1205-1220.
- Offenberg, J. H. & Baker, J. E. (2002b): Precipitation scavenging of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons along an urban to over-water transect.- *Environ. Sci. Technol.*, 36: S. 3763-3771.
- Offenberg, J. H., Eisenreich, S. J., Chen, L. C., Cohen, M. D., Chee, G., Prophete, C., Weisel, C. & Liou, P. J. (2003): Persistent organic pollutants in the dusts that settled across Lower Manhattan after september 11, 2001.- *Environ. Sci. Technol.*, 37: S. 502-508.
- Ohkouchi, N., Kawamura, K. & Kawahata, H. (1999): Distribution of three- to seven-ring polynuclear aromatic hydrocarbons on the deep sea floor in the central pacific.- *Environ. Sci. Technol.*, 33: S. 3086-3090.
- Orlinski, R. (2002): Multipoint moss passive samplers assessment of urban airborne polycyclic aromatic hydrocarbons: Concentration profiles and distribution along Warsaw main streets.- *Chemosphere*, 48: S. 181-186.
- Pankow, J. F. (1987): Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere.- *Atmos. Environ.*, 21: S. 2275-2283.
- Pankow, J. F. (1989): Overview of the gas phase retention volume behaviour of organic compounds on polyurethane foam.- *Atmos. Environ.*, 23: 1107-1111.
- Park, J.-S., Wade, T. L. & Sweet, S. (2001): Atmospheric distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas, USA.- *Atmos. Environ.*, 35: S. 3241-3249.
- Penner, J. E., Eddleman, H. & Novakov, T. (1993): Towards the development of a global inventory for black carbon emissions.- *Atmos. Environ.*, 27: S. 1277-1295.
- Perminova, I. V., Grechishcheva, N. Y., Kovalevskii, D. V., Kudryavtsev, A. V., Petrosyan, V. S. & Matorin, D. N. (2001): Quantification and prediction of the detoxifying properties of humic substances related to their chemical binding to polycyclic aromatic hydrocarbons.- *Environ. Sci. Technol.*, 35: S. 3841-3848.
- Persson, N. J., Gustafsson, Ö., Bucheli, T. D., Ishaq, R., Naes, K. & Broman, D. (2002): Soot-carbon influenced distribution of PCDD/Fs in the marine environment of the Greenlandfjords, Norway.- *Environ. Sci. Technol.*, 36: S. 4968-4974.
- Peters, A. J., Gregor, D. J., Teixeira, C. F., Jones, N. P. & Spencer, C. (1995): The recent depositional trend of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon to the Agassiz Ice Cap, Ellesmere Island, Canada.- *Sci. Total Environ.*, 160/161: S. 167-179.
- Peters, A. J., Lane, D. A., Gundel, L. A., Northcott, G. L. & Jones, K. C. (2000): A comparison of high volume and diffusion denuder samplers for measuring semivolatile organic compounds in the atmosphere.- *Environ. Sci. Technol.*, 34: S. 5001-5006.
- Pichler, M. (1995): Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in Waldböden unterschiedlicher biologischer Aktivität.- = *Bayreuther bodenkundl. Ber.*, 46: 124 S.; Bayreuth.
- Pichler, M., Guggenberger, G., Hartmann, R. & Zech, W. (1996): Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in different forest humus types.- *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 3: S. 24-31.
- Polissar, A. V., Hopke, P. K. & Harris, J. M. (2001): Source regions for atmospheric aerosol measured at Barrow, Alaska.- *Environ. Sci. Technol.*, 35: S. 4214-4226.
- Ponomarenko, E. V. & Anderson, D. W. (2001): Importance of charred organic matter in Black Chernozem soils of Saskatchewan.- *Can. J. Soil Sci.*, 81: S. 285-297.
- Popp, P., Bauer, C. & Wennrich, L. (2001): Application of stir bar sorptive extraction in combination with column liquid chromatography for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples.- *Anal. Chim. Acta*, 436: S. 1-9.

- Poster, D. L. & Baker, J. E. (1996a): Influence of submicron particles on hydrophobic organic contaminants in precipitation. 1. Concentrations and distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in rainwater.- *Environ. Sci. Technol.*, 30: S. 341-348.
- Poster, D. L. & Baker, J. E. (1996b): Influence of submicron particles on hydrophobic organic contaminants in precipitation. 2. Scavenging of polycyclic aromatic hydrocarbons by rain.- *Environ. Sci. Technol.*, 30: S. 349-354.
- Potter, C. L., Glaser, J. A., Chang, L. W., Meier, J. R., Dosani, M. A. & Herrmann, R. F. (1999): Degradation of polynuclear aromatic hydrocarbons under bench-scale compost conditions.- *Environ. Sci. Technol.*, 33: S. 1717-1725.
- Purvis, C. R., McCrillis, R. C. & Kariher, P. H. (2000): Fine particulate matter (PM) and organic speciation of fireplace emissions.- *Environ. Sci. Technol.*, 34: S. 1653-1658.
- Pyka, W. (1994): Freisetzung von Teerinhaltstoffen aus residualer Teerphase in das Grundwasser: Laboruntersuchungen zur Lösungsrate und Lösungsvermittlung.- = *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C*, 21: 71 S.; Tübingen.
- Rachdawong, P., Christensen, E. R. & Karls, J. F. (1998): Historical PAH fluxes to Lake Michigan sediments determined by factor analysis.- *Wat. Res.*, 32: S. 2422-2430.
- Ran, Y., Xiao, B., Fu, J. & Sheng, G. (2003): Sorption and desorption hysteresis of organic contaminants by kerogen in a sandy aquifer material.- *Chemosphere*, 50: S. 1365-1376.
- Rao, A. S. (2003): Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Kolleru wetland in India.- *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 70: S. 964-971.
- Rehding, C. (1993): Erfassung des bevorzugten Wasser- und Stofftransportes im Boden unter Freilandbedingungen.- Dissertation Universität Bayreuth, Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften: 127 S.; Bayreuth.
- Reid, B. J., Stokes, J. D., Jones, K. C. & Semple, K. T. (2000): Nonexhaustive cyclodextrine-based extraction technique for the evaluation of PAH bioavailability.- *Environ. Sci. Technol.*, 34: S. 3174-3179.
- Reza, J., Trejo, A. & Vera-Avila, L. E. (2002): Determination of the temperature dependence of water solubilities of polycyclic aromatic hydrocarbons by a generator column-on-line solid-phase extraction-liquid chromatographic method.- *Chemosphere*, 47: S. 933-945.
- Rhodes, A. L., Newton, R. M. & Pufall, A. (2001): Influences of land use on water quality of a diverse New England watershed.- *Environ. Sci. Technol.*, 35: S. 3640-3645.
- Ribes, S., vanDrooge, B., Dachs, J., Gustaffson, Ø. & Grimalt, J. O. (2003): Influence of soot carbon on the soil-air partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons.- *Environ. Sci. Technol.*, 37: S. 2675-2680.
- Richter, B. E., Jones, B. A., Ezzell, J. L. & Porter, N. L. (1996): Accelerated Solvent Extraction: A technique for sample preparation.- *Anal. Chem.*, 68: S. 1033-1039.
- Richter, S., Kallweit, D. & Wiandt, S. (2001b): POPs - Stand der Entwicklung zur Emissionsinventarisierung.- UWSF - *Z. Umweltchem. Ökotox.*, 13: S. 165-170.
- Richter, S., Steinhäuser, K.-G. & Fiedler, H. (2001a): Globaler Vertrag zur Regelung von POPs: Die Stockholm Konvention.- UWSF - *Z. Umweltchem. Ökotox.*, 13: S. 39-44.
- RIVM: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (1999): Assessment of air quality for polycyclic aromatic hydrocarbons in the Netherlands.- RIVM report 729999 001, 34 S., Bilthoven.
- Rockne, K. J., Shor, L. M., Young, L. Y., Taghon, G. L. & Kosson, D. S. (2002): Distributed sequestration and release of PAHs in weathered sediment: The role of sediment structure and organic carbon properties.- *Environ. Sci. Technol.*, 36: S. 2636-2644.
- Rodan, B. D., Pennington, D. W., Eckley, N. & Boethling, R. S. (1999): Screening for persistent organic pollutants: Techniques to provide a scientific basis for POPs criteria in international negotiations.- *Environ. Sci. Technol.*, 33: S. 3482-3488.
- Röder, R., v.d.Trenck, K. T., Markard, C., Kühl, C. & Slama, H. (1999): Ableitungskriterien für Geringfügigkeitsschwellen zur Beurteilung von Grundwasserverunreinigungen.- *Umweltwiss. Schadstofforsch. - Z. Umweltchem. Ökotox.*, 11: S. 212-218.
- Rose, N. L., Flower, R. J. & Appleby, P. G. (2003): Spheroidal carbonaceous particles (SCPs) as indicators of atmospherically deposited pollutants in North African wetlands of conservation importance.- *Atmos. Environ.*, 37: S. 1655-1663.
- Rose, N. L. & Rippey, B. (2002): The historical record of PAH, PCB, trace metal and fly-ash particle deposition at a remote lake in north-west Scotland.- *Environ. Poll.*, 117: S. 121-132.
- Rother, A. & Friese, K. (2001): PAK-Muster in Böden ehemaliger Bauschuttdeponien.- *Z. dt. geol. Ges.*, 152: S. 99-107.

- Rügner, H. (1998): Einfluss der Aquiferlithologie des Neckartals auf die Sorption und Sorptionskinetik organischer Schadstoffe.- = Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C, 39: 74 S.; Tübingen.
- Rügner, H., Holder, T., Ronecker, U., Schiffler, G., Grathwohl, P. & Teutsch, G. (2004): Natural Attenuation-Untersuchungen "Teerölproduktfabrik / ehemaliges Gaswerk Kehl".- Grundwasser, 9: S. 43-53.
- Rügner, H., Kleineidam, S. & Grathwohl, P. (1999): Long term sorption kinetics of phenanthrene in aquifer materials.- Environ. Sci. Technol., 33: S. 1645-1651.
- Ruopp, K. (2004): Persönliche Mitteilung.
- Sand, M. v. d. (1997): Untersuchungen zur Versauerung von Waldböden.- = 115 S.; Hamburg.
- Sanders, G., Jones, K. C. & Hamilton-Taylor, J. (1992): Historical inputs of polychlorinated biphenyls and other organochlorines to a dated lacustrine sediment core in rural England.- Environ. Sci. Technol., 26: S. 1815-1821.
- Sanders, G., Jones, K. C., Hamilton-Taylor, J. & Dorr, H. (1993): Concentrations and deposition fluxes of polynuclear aromatic hydrocarbons and heavy metals in the dated sediments of a rural English lake.- Environ. Toxicol. Chem., 12: S. 1567-1581.
- Sanders, G., Jones, K. C., Hamilton-Taylor, J. & Dorr, H. (1995): PCB and PAH fluxes to a dated UK peat core.- Environ. Poll., 89: S. 17-25.
- Schauer, C., Niessner, R. & Pöschl, U. (2003): Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter: Decadal and seasonal trends, chemical degradation, and sampling artifacts.- Environ. Sci. Technol., 37: S. 2861-2868.
- Schauer, J. J. & Cass, G. R. (2000): Source apportionment of wintertime gas-phase and particle-phase air pollutants using organic compounds as tracers.- Environ. Sci. Technol., 34: S. 1821-1832.
- Schiedek, T. & Hinderer, M. (2001): Atmosphärischer Eintrag und Verbleib von Schadstoffe in Boden und Grundwasser - Erfahrungen aus SW-Deutschland.- Jber. Mitt. oberrhein. geol. Ver., 83: S. 365-377.
- Schmidt, M. W. I. & Noack, A. G. (2000): Black carbon in soils and sediments: Analysis, distribution, implications, and current challenges.- Global Biogeochem. Cycles, 14: S. 777-793.
- Schneider, A. R., Stapleton, H. M., Cornwell, J. & Baker, J. E. (2001): Recent declines in PAH, PCB, and toxaphene levels in the northern Great Lakes as determined from high resolution sediment cores.- Environ. Sci. Technol., 35: S. 3809-3815.
- Schönbuchner, H., Guggenberger, G., Peters, K., Bergmann, H. & Zech, W. (2001): Particle-size distribution of PAH in the air of a remote norway spruce forest in northern Bavaria.- Water, Air Soil Poll., 128: S. 355-367.
- Schrimppf, E. (1984): Organic micropollutants' balances in watersheds of Northeastern Bavaria.- Fresenius Z. Anal. Chem., 319: S. 147-151.
- Schüth, C. (1994): Sorptionskinetik und Transportverhalten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Grundwasser - Laborversuche.- = Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C, 19: 80 S.; Tübingen.
- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M. & Imboden, D. M. (1993): Environmental Organic Chemistry.- 1. Aufl.: 681 S.; New York (John Wiley & Sons).
- Schwarzenbach, R. P. & Westall, J. (1981): Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies.- Environ. Sci. Technol., 15: S. 1360-1367.
- Seeger, T. (1986): Geologische und Deckschichtenkartierung sowie Wasserbilanz und Wasserchemie in einem Teileinzugsgebiet im Buntsandstein-Schwarzwald.- Diplomarbeit Universität Tübingen, Geologisch-Paläontologisches Institut: 157 S.; Tübingen.
- Seeger, T. (1989): Periglaziale Deckschichten und ihre hydrogeologische Bedeutung in Kammlagen des Buntsandstein-Schwarzwaldes.- Jb. geol. Landesamt Bad.-Wttbg., 31: S. 197-213.
- Sgro, L. A., Basile, G., Barone, A. C., D'Anna, A., Minutolo, P., Borghese, A. & D'Allesio, A. (2003): Detection of combustion formed nanoparticles.- Chemosphere, 51: S. 1079-1090.
- Shanley, J. B., Schuster, P. E., Reddy, M. M., Roth, D. A., Taylor, H. E. & Aiken, G. R. (2002): Mercury on the move during snowmelt in Vermont.- Eos, Transactions, Amer. Geophys. Union, 83: S. 45-48.
- Shoeib, M. & Harner, T. (2002): Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants.- Environ. Sci. Technol., 36: S. 4142-4151.
- Shor, L. M., Rockne, K. J., Taghon, G. L., Young, L. Y. & Kosson, D. S. (2003): Desorption kinetics for field-aged polycyclic aromatic hydrocarbons from sediments.- Environ. Sci. Technol., 37: S. 1535-1544.
- Short, J. W., Kvenvolden, K. A., Carlson, P. R., Hostettler, F. D., Rosenbauer, R. J. & Wright, B. A. (1999): Natural hydrocarbon background in benthic sediments of Prince William Sound, Alaska: oil vs. coal.- Environ. Sci. Technol., 33: S. 34-42.

- Silliman, J. E., Meyers, P. A. & Eadie, B. J. (1998): Perylene: an indicator of alteration processes or precursor materials?- *Org. Geochem.*, 29: S. 1737-1744.
- Silliman, J. E., Meyers, P. A., Eadie, B. J. & ValKlump, J. (2001): A hypothesis for the origin of perylene based on its low abundance in sediments of Grenn Bay, Wisconsin.- *Chem. Geol.*, 177: S. 309-322.
- Simcik, M. F., Eisenreich, S. J., Golden, K. A., Liu, S.-O., Lipiatou, E., Swackhamer, D. L. & Long, D. T. (1996): Atmospheric loading of polycyclic aromatic hydrocarbons to Lake Michigan as recorded in the sediments.- *Environ. Sci. Technol.*, 30: S. 3039-3046.
- Simcik, M. F., Hoff, R. M., Strachan, W. M. J., Sweet, C. W., Basu, I. & Hites, R. A. (2000): Temporal trends of semivolatile organic contaminants in Great Lakes precipitation.- *Environ. Sci. Technol.*, 34: S. 361-367.
- Simcik, M. F., Zhang, H., Eisenreich, S. J. & Franz, T. P. (1997): Urban contamination of the Chicago / Coastal Lake Michigan atmosphere by PCBs and PAHs during AEOLOS.- *Environ. Sci. Technol.*, 31: S. 2141-2147.
- Simmler, N. & Herrmann, R. (1987): The behavior of hydrophobic, organic micropollutants in different karst water systems.- *Water Air Soil Pollut.*, 34: S. 79-95.
- Simo, R., Grimalt, J. O. & Albaiges, J. (1997): Loss of unburned-fuel hydrocarbons from combustion aerosols during atmospheric transport.- *Environ. Sci. Technol.*, 31: S. 2697-2700.
- Simpson, A. J., Kingery, W. L., Shaw, D. R., Spraul, M., Humpfer, E. & Dvortsak, P. (2001): The application of ¹H HR-MAS NMR spectroscopy for the study of structures and associations of organic components at the solid-aqueous interface of a whole soil.- *Environ. Sci. Technol.*, 35: S. 3321-3325.
- Sims, R. C. & Overcash, M. R. (1983): Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems.- *Residue Rev.*, 88: 68 S.; New York (Springer).
- Smith, K. R. & Jantunen, M. (2002): Why particles?- *Chemosphere*, 49: S. 867-871.
- Söderström, H. & Bergqvist, P.-A. (2003): Polycyclic aromatic hydrocarbons in a semiaquatic plant and semipermeable membrane devices exposed to air in Thailand.- *Environ. Sci. Technol.*, 37: S. 47-52.
- Sofuoglu, A., Odabasi, M., Tasdemir, Y., Khalili, N. R. & Holsen, T. M. (2001): Temperature dependence of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbon and organochlorine pesticide concentrations in Chicago air.- *Atmos. Environ.*, 35: S. 6503-6510.
- Sommer, M., Halm, D., Geisinger, C., Andruschkewitsch, I., Zarei, M. & Stahr, K. (2001): Lateral podzolization in a sandstone catchment.- *Geoderma*, 103: S. 231-247.
- Sommer, M., Halm, D., Weller, U., Zarei, M. & Stahr, K. (2000): Lateral podzolization in a granite landscape.- *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64: S. 1434-1442.
- Song, J., Peng, P. & Huang, W. (2002): Black carbon and kerogen in soils and sediments. 1. Quantification and characterization.- *Environ. Sci. Technol.*, 36: S. 3960-3967.
- Spitzer, T. & Kuwatsuka, S. (1993): Residue levels of polynuclear aromatic compounds in urban surface soil from Japan.- *J. Chromatography*, 643: S. 305-309.
- Starke, U., Herbert, M. & Einsele, G. (1991): Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in Boden und Grundwasser.- In: Rosenkranz, D.; Bachmann, G.; Einsele, G. & Harres, H.-M. [Hrsg.]: *Bodenschutz. Ergänzbare Handbuch der Maßnahmen und Empfehlungen für Schutz, Pflege und Sanierung von Böden, Landschaft und Grundwasser*, 1 (1980): S. 1-38; Berlin (Schmidt).
- Steidle, D. (2003): Unveröffentlichte Daten, Universität Tübingen, Zentrum für Angewandte Geowissenschaften; Tübingen.
- Steinberg, C., Kalbfus, W., Maier, M. & Traer, K. (1989): Evidence of deposition of atmospheric pollutants in a remote high alpine lake in Austria.- *Z. Wasser-Abwasser-Forsch.*, 22: S. 245-248.
- Sullivan, K. M. (1993): *Coal and the environment*.
- Summerfield, M. A. (1991): *Global Geomorphology: An Introduction to the Study of Landforms*.- 1. Aufl.: 537 S.; Harlow (Prentice Hall).
- Sverdrup, L. E., Nielsen, T. & Krogh, P. H. (2002): Soil ecotoxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in relation to soil sorption, lipophilicity, and water solubility.- *Environ. Sci. Technol.*, 36: S. 2429-2435.
- Talley, J. W., Ghosh, U., Tucker, S. G., Furey, J. S. & Luthy, R. G. (2002): Particle-scale understanding of the bioavailability of PAHs in sediment.- *Environ. Sci. Technol.*, 36: S. 477-483.
- Tam, N. F. Y., Ke, L., Wang, X. H. & Wong, Y. S. (2001): Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps.- *Environ. Poll.*, 114: S. 255-263.
- Taylor, G. H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C. F. K., Littke, R. & Robert, P. (1998): *Organic petrology*.- 1: 704 S.; Berlin (Bornträger).
- Tsai, P., Hoenicke, R., Yee, D., Bamford, H. A. & Baker, J. E. (2002): Atmospheric concentrations and fluxes of organic compounds in the northern San Francisco estuary.- *Environ. Sci. Technol.*, 36: S. 4741-4747.

- TWVO: Anonym (2001): Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001.- Bundesgesetzbl., Teil 1, 24: S. 959-980.
- UBA: Umweltbundesamt [Hrsg.] (2001): Jahresbericht 2000.- 1. Aufl.: 204 S.; Berlin (Selbstverlag).
- UmeG: Zentrum für Umweltmessungen, Umwelterhebungen und Gerätesicherheit Baden-Württemberg (2003): Umweltinformation Boden-Wasser-Pflanze. Trichter-Adsorber-Sammler [U222-DBW01].- Internetreihe ISSN 1610-1723: 4 S.; Karlsruhe.
<http://www.umeg.de/berichte/ausgewaehlte/boden/U222-DBW03-de.pdf>
- VanMetre, P. C., Mahler, B. J. & Furlong, E. T. (2000): Urban sprawl leaves its PAH signature.- *Environ. Sci. Technol.*, 34: S. 4064-4070.
- Verschueren, K. (1996): Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals.- 3. Aufl.: 2064 S.; New York (Van Nostrand Reinhold).
- Vermessungsbüro der Forstdirektion Karlsruhe [Hrsg.] (1990): Forstkarte 4 im Maßstab 1:10 000, Wald der Murgschifferschaft, Gemeinde Forbach; Karlsruhe.
- Viguri, J., Verde, J. & Irabien, A. (2002): Environmental assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Santander Bay, Northern Spain.- *Chemosphere*, 48: S. 157-165.
- Volckens, J. & Leith, D. (2003): Comparison of methods for measuring gas-particle partitioning of semivolatile compounds.- *Atmos. Environ.*, 37: S. 3177-3188.
- Vyskocil, A., Fiala, Z., Chenier, V., Krajak, L., Ettlerova, E., Bukac, J., Viau, C. & Emminger, S. (2000): Assessment of multipathway exposure of small children to PAH.- *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, 8: S. 111-118.
- Wakeham, S. G., Schaffner, C. & Giger, W. (1980): Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments - II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44: S. 415-429.
- Walker, W. J., McNutt, R. P. & Maslanka, C. A. K. (1999): The potential contribution of urban runoff to surface sediments of the Passaic River: Sources and chemical characteristics.- *Chemosphere*, 38: S. 363-377.
- Walters, R. W. & Luthy, R. G. (1984): Equilibrium adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water onto activated carbon.- *Environ. Sci. Technol.*, 18: S. 395-403.
- Walther, W. (1999): Diffuser Stoffeintrag in Böden und Gewässer.- 310 S.; Stuttgart (Teubner).
- Walther, W., Teichgräber, B., Schäfer, W. & Dähne, M. (1986): Polyzyklische aromatische und chlorierte Kohlenwasserstoffe in der Bodenzone und im Grabensediment eines Ackerbaugebietes.- *GWF-Wasser/Abwasser*, 127: S. 184-190.
- Wang, H., Wang, C., Wu, W., Mo, Z. & Wang, Z. (2003): Persistent organic pollutants in water and surface sediments of Taihu Lake, China and risk assessment.- *Chemosphere*, 50: S. 557-562.
- Wania, F., Haugen, J.-E., Lei, Y. D. & Mackay, D. (1998a): Temperature dependence of atmospheric concentrations of semivolatile organic compounds.- *Environ. Sci. Technol.*, 32: S. 1013-1021.
- Wania, F., Hoff, J. T., Jia, C. Q. & Mackay, D. (1998b): The effects of snow and ice on the environmental behaviour of hydrophobic organic chemicals.- *Environ. Poll.*, 102: S. 25-41.
- Wania, F. & McLachlan, M. S. (2001): Estimating the influence of forests on the overall fate of semivolatile organic compounds using a multimedia fate model.- *Environ. Sci. Technol.*, 35: S. 582-590.
- Wania, F., Shen, L., Lei, Y. D., Teixeira, C. & Muir, D. C. G. (2003): Development and calibration of a resin-based passives sampling system for monitoring persistent organic pollutants in the atmosphere.- *Environ. Sci. Technol.*, 37: S. 1352-1359.
- WBB: Wissenschaftlicher Beirat Bodenschutz (2000): Wege zum vorsorgenden Bodenschutz.- = Bodenschutz und Altlasten, 8: 211 S.; Berlin (Schmidt).
- Wehner, B., Birmili, W., Gnauk, T. & Wiedensohler, A. (2002): Particle number size distribution in a street canyon and their transformation into the urban-air background: Measurements and a simple model study.- *Atmos. Environ.*, 36: S. 2215-2223.
- Wennrich, L., Popp, P. & Möder, M. (2000): Determination of chlorophenols in soils using Accelerated Solvent Extraction with solid-phase microextraction.- *Anal. Chem.*, 72: S. 546-551.
- Wenzel, K.-D., Hubert, A., Schüürmann, G. & Engewald, W. (1999): ASE von POPs aus realen pflanzlichen Proben.- *GIT Separation*, 20: S. 72-74.
- Wickström, K. & Tolonen, K. (1987): The history of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and perylene as recorded in dated lake sediments.- *Water, Air Soil Poll.*, 32: S. 155-175.
- Wiedemann, P. M. (1999): Grenzwerte im Spannungsfeld zwischen intuitiver Toxikologie und "Risk Stories" - Wie lassen sich Konflikte um Grenzwerte heilen?- In: Janich, P.; Thieme, P. C. & Psarros, N. [Hrsg.]: *Chemische Grenzwerte*: S. 7-24; Weinheim (VCH).

- Wilcke, W., Krauss, M. & Amelung, W. (2002): Carbon isotope signature of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): Evidence for different sources in tropical and temperate environments?- *Environ. Sci. Technol.*, 36: S. 3530-3535.
- Wilcke, W., Krauss, M. & Barancikova, G. (2003): Persistent organic pollutant concentrations in air- and freeze-dried compared to field-fresh extracted soil samples of an eastern Slovak deposition gradient.- *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 166: S. 93-101.
- Wilcke, W., Lilienfein, J., Lima, S. d. C. & Zech, W. (1999b): Contamination of highly weathered urban soils in Uberlandia, Brazil.- *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 162: S. 539-548.
- Wilcke, W., Müller, S., Kanchanakool, N., Niamskul, C. & Zech, W. (1999a): Polycyclic aromatic hydrocarbons in hydromorphic soils of the tropical metropolis Bangkok.- *Geoderma*, 91: S. 297-309.
- Wild, S. R. & Jones, K. C. (1995): Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget.- *Environ. Poll.*, 88: S. 91-108.
- Williamson, K. S., Petty, J. D., Huckins, J. N., Lebo, J. A. & Kaiser, E. M. (2002): Sequestration of priority pollutant PAHs from sediment pore water employing semipermeable membrane devices.- *Chemosphere*, 49: S. 717-729.
- Wingfors, H., Sjödin, A., Haglund, P. & Brorström-Lunden, E. (2001): Characterisation and determination of profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons in a traffic tunnel in Gothenburg, Sweden.- *Atmos. Environ.*, 35: S. 6361-6369.
- Witt, G. (1995): Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea.- *Mar. Poll. Bull.*, 31: S. 237-248.
- Wornat, M. J., Ledesma, E. B., Sandrowitz, A. K., Roth, M. J., Dawsey, S. M., Qiao, Y.-L. & Chen, W. (2001): Polycyclic aromatic hydrocarbons identified in soot extracts from domestic coal-burning stoves of Henan province, China.- *Environ. Sci. Technol.*, 35: S. 1943-1952.
- Xia, G. & Ball, W. P. (1999): Adsorption-partitioning uptake of nine low-polarity organic chemicals on a natural sorbent.- *Environ. Sci. Technol.*, 33: S. 262-269.
- Xia, G. & Ball, W. P. (2000): Polanyi-based models for the competitive sorption of low-polarity organic contaminants on a natural sorbent.- *Environ. Sci. Technol.*, 34: S. 1246-1253.
- Xing, B. (2001): Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids.- *Environ. Poll.*, 111: S. 303-309.
- Yang, G.-P. (2000): Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea.- *Environ. Poll.*, 108: S. 163-171.
- Yang, H. H., Lai, S.-O., Hsieh, L.-T., Hsueh, H.-J. & Chi, T.-W. (2002): Profiles of PAH emission from steel and iron industries.- *Chemosphere*, 48: S. 1061-1074.
- Yang, Y., Ratte, D., Smets, B. F., Pignatello, J. J. & Grasso, D. (2001): Mobilization of soil organic matter by complexing agents and implications for polycyclic aromatic hydrocarbon desorption.- *Chemosphere*, 43: S. 1013-1021.
- Young, D., Douglas, K. M., Eiceman, G. A., Lake, D. A. & Johnston, M. V. (2002): Laser desorption-ionization of polycyclic aromatic hydrocarbons from glass surfaces with ion mobility spectrometry analysis.- *Anal. Chim. Acta*, 453: S. 231-243.
- Yu, J. Z., Xu, J. & Yang, H. (2002): Charring characteristics of atmospheric organic particulate matter in thermal analysis.- *Environ. Sci. Technol.*, 36: S. 754-761.
- Yuan, S. Y., Wei, S. H. & Chang, B. V. (2000): Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by a mixed culture.- *Chemosphere*, 41: S. 1463-1468.
- Zakaria, M. P., Takada, H., Tsutsumi, S., Ohno, K., Yamada, J., Kuono, E. & Kumuta, H. (2002): Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: a widespread input of petrogenic PAHs.- *Environ. Sci. Technol.*, 36: S. 1907-1918.
- Zander, M. (1980): Polycyclic aromatic and heteroatomic hydrocarbons.- In: Hutzinger, O. [Hrsg.]: *The Handbook of Environmental Chemistry*: S. 109-131; Berlin (Springer).
- Zimmermann, R., vanVaeck, L., Davidovic, M., Beckmann, M. & Adams, R. (2000): Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) adsorbed on soot particles by Fourier transform laser microprobe mass spectrometry (FT LMMS): Variation of the PAH patterns at different positions in the combustion chamber of an incineration plant.- *Environ. Sci. Technol.*, 34: S. 4780-4788.

A Anhang

Tabelle A-1 Atmosphärische Freilanddeposition in ng m⁻² d⁻¹ im Untersuchungsgebiet Schönbuch.

Zeitraum	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	B(b,k)F	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP
19.09.- 27.11.2000	115	9	6	21	118	7	62	44	13	23	41	13	12	n.d.	18	n.d.	28
19.09.- 27.11.2000	39	n.d.	6	13	153	9	55	40	13	21	38	13	9	n.d.	21	n.d.	14
Blank	24	n.d.	9	n.d.	23	n.d.	6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
27.11.2000- 01.02.2001	62	8	n.d.	11	86	n.d.	59	37	13	19	38	13	8	n.d.	19	n.d.	18
27.11.2000- 01.02.2001	55	7	8	11	85	n.d.	50	33	12	15	23	12	n.d.	n.d.	9	n.d.	11
Blank	28	n.d.	n.d.	n.d.	18	n.d.	8	8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
01.02.- 09.04.2001	52	7	5	13	83	5	75	53	18	43	106	36	24	4	39	13	42
01.02.- 09.04.2001	49	7	5	14	89	6	80	56	18	47	110	37	25	5	48	6	39
09.04.- 18.06.2001	51	n.d.	6	9	61	n.d.	59	41	12	24	39	16	12	n.d.	18	n.d.	20
09.04.- 18.06.2001	34	n.d.	5	8	51	n.d.	61	39	14	26	47	19	14	n.d.	19	n.d.	21
Blank	60	n.d.	n.d.	n.d.	13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
18.06.- 26.10.2001	7	n.d.	n.d.	3	19	n.d.	20	15	4	10	22	10	7	n.d.	13	n.d.	11
Blank	29	n.d.	n.d.	n.d.	6	n.d.	n.d.	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
26.10.- 22.11.2001	95	10	8	12	81	8	55	43	14	29	54	21	16	8	32	4	25
22.11.- 12.12.2001	161	19	18	25	152	13	89	70	19	35	70	23	23	8	43	5	33
12.12.2001- 24.01.2002	31	4	4	10	77	5	81	58	26	39	65	23	24	11	30	5	18
26.10.-2001 24.01.2002	145	6	7	10	79	4	66	34	31	20	42	14	14	7	26	5	18
Blank	23	1	3	4	74	n.d.	24	18	10	12	18	4	6	1	n.d.	n.d.	n.d.
24.01.- 19.02.2002	116	10	9	19	92	8	101	74	41	61	91	28	37	7	60	8	35
Blank	138	6	5	6	16	1	3	2	n.d.	n.d.	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
19.02.- 20.03.2002	266	16	11	n.d.	121	n.d.	79	61	26	28	53	18	20	n.d.	40	n.d.	22
20.03.- 24.04.2002	168	11	9	n.d.	122	n.d.	83	62	24	36	70	22	27	n.d.	31	n.d.	26
24.01.- 24.04.2002	37	4	4	n.d.	78	n.d.	66	47	41	25	55	17	25	3	49	n.d.	20
Blank	72	3	4	4	14	1	3	2	n.d.	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle A-1, Fortsetzung

Zeitraum	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	B(b,k)F	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP
24.04.- 19.06.2002	28	4	4	8	49	3	49	35	12	27	46	17	15	4	17	3	17
24.04.- 19.06.2002	156	8	6	13	51	4	39	27	8	18	27	10	10	1	18	n.d.	14
Blank	42	2	3	2	23	1	3	2	1	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
19.06.- 30.08.2002	76	6	4	8	32	2	30	20	9	13	28	10	9	2	16	3	17
19.06.- 30.08.2002	66	6	5	8	34	3	31	22	8	14	27	10	10	1	15	2	17
Blank	30	2	4	3	14	n.d.	8	6	3	4	8	3	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
30.08.- 29.10.2002	83	8	8	15	87	6	100	80	35	60	120	36	39	6	75	n.d.	52
30.08.- 29.10.2002	67	8	5	11	72	5	80	61	25	47	96	32	29	6	75	6	43
Blank	140	4	8	9	24	2	12	9	5	6	11	3	4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
29.10.2002- 15.01.2003	136	13	8	20	113	7	118	92	39	68	125	37	36	6	95	9	52
29.10.2002- 15.01.2003	121	13	7	19	106	8	103	81	39	62	122	36	35	5	92	9	52
Blank	110	2	5	6	14	n.d.	6	4	2	3	5	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
15.01.- 19.03.2003	1328	5	9	10	63	3	57	45	11	31	42	14	10	n.d.	29	n.d.	19
15.01.- 19.03.2003	154	6	11	13	83	4	69	45	13	34	46	16	13	n.d.	35	n.d.	21
Blank	126	4	9	9	15	n.d.	4	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tabelle A-2 Atmosphärische Freilanddeposition in $\text{ng m}^{-2} \text{d}^{-1}$ im Untersuchungsgebiet Schönbuch bei Verwendung von Metalltrichtern.

Zeitraum	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	B(b,k)F	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP
19.09.- 27.11.2000	53	n.d.	7	11	56	n.d.	38	26	8	13	25	9	7	n.d.	11	n.d.	10
19.09.- 27.11.2000	44	n.d.	6	10	54	n.d.	40	28	8	12	15	8	6	n.d.	11	n.d.	9
19.09.- 27.11.2000	53	n.d.	8	13	59	n.d.	43	29	10	17	30	12	10	n.d.	16	n.d.	12
Blank	24	n.d.	9	n.d.	23	n.d.	6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
27.11.2000- 01.02.2001	47	8	n.d.	9	74	n.d.	41	25	10	12	26	10	n.d.	n.d.	16	7	10
27.11.2000- 01.02.2001	56	7	6	9	68	n.d.	35	23	10	12	n.d.	10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7
27.11.2000- 01.02.2001	52	n.d.	n.d.	8	58	n.d.	28	17	7	8	12	6	n.d.	n.d.	9	n.d.	6
Blank	28	n.d.	n.d.	n.d.	18	n.d.	8	8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
01.02.- 09.04.2001	52	6	4	12	70	3	55	40	13	28	70	25	18	3	31	11	28
01.02.- 09.04.2001	63	6	5	13	75	4	52	37	12	25	65	23	16	2	28	6	25
09.04.- 18.06.2001	20	n.d.	7	6	41	n.d.	41	30	9	18	30	11	9	n.d.	15	n.d.	19
09.04.- 18.06.2001	15	n.d.	7	6	39	n.d.	47	33	9	19	34	14	10	n.d.	18	n.d.	15
09.04.- 18.06.2001	25	n.d.	7	6	42	n.d.	43	31	8	18	29	12	9	n.d.	14	n.d.	23
Blank	60	n.d.	n.d.	n.d.	13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
18.06.- 26.10.2001	8	n.d.	n.d.	3	16	n.d.	17	12	3	8	18	n.d.	6	n.d.	10	n.d.	7
18.06.- 26.10.2001	15	n.d.	n.d.	4	18	n.d.	16	11	3	8	14	6	3	n.d.	7	n.d.	5
18.06.- 26.10.2001	13	n.d.	n.d.	3	14	n.d.	11	8	n.d.	5	14	3	3	n.d.	6	n.d.	5
Blank	29	n.d.	n.d.	n.d.	6	n.d.	n.d.	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tabelle A-3 Atmosphärische Gesamtdeposition in $\text{ng m}^{-2} \text{d}^{-1}$ in einem Fichtenbestand im Untersuchungsgebiet Schönbuch.

Zeitraum	Nap	Any	Ace	Flu	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	B(b,k)F	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP
19.09.- 27.11.2000	171	n.d.	21	24	91	22	3645 ^{a)}	41	n.d.	n.d.	28	14	22	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Blank	24	n.d.	9	n.d.	23	n.d.	6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
27.11.2000- 01.02.2001	42	4	8	14	134	35	221	127	55	58	113	44	49	7	64	9	63
Blank	28	n.d.	n.d.	n.d.	18	n.d.	8	8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
01.02.- 09.04.2001	429	6	6	17	108	5	117	47	13	26	50	52	15	3	20	6	22
09.04.- 18.06.2001	159	3	23	14	67	2	98	40	28	51	141	55	19	7	31	n.d.	21
Blank	60	n.d.	n.d.	n.d.	13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
18.06.- 26.10.2001	110	6	25	58	226	27	80	48	10	22	30	9	6	n.d.	10	n.d.	10
Blank	29	n.d.	n.d.	n.d.	6	n.d.	n.d.	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
26.10.- 12.12.2001	161	10	21	56	208	22	70	41	7	15	21	6	3	3	5	1	5
Blank	23	1	3	4	74	n.d.	24	18	10	12	18	4	6	1	n.d.	n.d.	n.d.
12.12.2001- 19.02.2002	54	7	7	15	147	8	66	64	16	33	13	10	11	0	17	n.d.	12
Blank	138	6	5	6	16	1	3	2	n.d.	n.d.	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
19.02.- 24.04.2002	109	10	10	15	161	8	100	68	17	42	34	12	15	2	15	2	28
Blank	72	3	4	4	14	1	3	2	n.d.	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
24.04.- 19.06.2002	87	5	6	11	83	5	65	47	12	32	41	13	16	2	16	n.d.	21
Blank	42	2	3	2	23	1	3	2	1	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
19.06.- 30.08.2002	36	4	3	6	50	3	59	33	9	19	37	11	12	2	17	2	17
Blank	30	2	4	3	14	n.d.	8	6	3	4	8	3	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
30.08.- 29.10.2002	158	6	5	11	82	7	1380 ^{a)}	39	6	24	30	10	9	n.d.	15	n.d.	10
Blank	140	4	8	9	24	2	12	9	5	6	11	3	4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

^{a)} Peaküberlagerung durch unbekanntes coextrahiertes Störsubstantz im Chromatogramm bei Fluoranthren

Table A-4 Atmosphärische Gesamtdeposition in $\text{ng m}^{-2} \text{d}^{-1}$ in einem Buchenbestand im Untersuchungsgebiet Schönbuch.

Zeitraum	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	B(b,k)F	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP
22.11.- 12.12.2001	493	41	384	380	858	66	428	277	51	109	45	18	9	8	15	23	29
Blank	23	1	3	4	74	n.d.	24	18	10	12	18	4	6	1	n.d.	n.d.	n.d.
12.12.2001- 19.02.2002	23	5	3	10	67	3	55	34	15	23	31	9	13	3	20	n.d.	13
Blank	138	6	5	6	16	1	3	2	n.d.	n.d.	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
19.02.- 24.04.2002	126	7	8	15	105	6	76	50	10	26	37	14	12	2	16	2	17
Blank	72	3	4	4	14	1	3	2	n.d.	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
24.04.- 19.06.2002	119	7	7	18	95	3	60	39	10	22	19	9	8	n.d.	11	n.d.	10
Blank	42	2	3	2	23	1	3	2	1	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
19.06.- 30.08.2002	67	4	5	11	56	3	43	28	10	16	34	9	10	2	17	n.d.	18
Blank	30	2	4	3	14	n.d.	8	6	3	4	8	3	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
30.08.- 29.10.2002	199	47	3	18	183	29	148	92	27	76	29	9	10	2	17	n.d.	18
Blank	140	4	8	9	24	2	12	9	5	6	11	3	4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
29.10.2002- 15.01.2003	531	12	7	10	108	5	57	42	14	28	31	9	10	3	29	n.d.	12
Blank	110	2	5	6	14	n.d.	6	4	2	3	5	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
15.01.- 19.03.2003	186	13	13	16	168	6	87	55	11	30	25	9	7	n.d.	16	n.d.	12
Blank	126	4	9	9	15	n.d.	4	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tabelle A-5 Atmosphärische Freilanddeposition in $\text{ng m}^{-2} \text{d}^{-1}$ im Untersuchungsgebiet Seebach.

Zeitraum	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	B(b,k)F	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP
30.11.2000-15.02.2001	22	n.d.	n.d.	8	62	4	75	52	24	53	98	35	27	n.d.	52	8	44
30.11.2000-15.02.2001	39	5	n.d.	11	80	4	96	56	21	44	108	36	29	5	65	6	45
Blank	41	n.d.	n.d.	n.d.	16	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
15.02.-10.04.2001	50	6	5	20	131	8	147	99	43	99	260	92	61	8	125	26	91
15.02.-10.04.2001	70	9	7	25	159	10	199	129	56	130	331	120	80	11	198	28	115
Blank	47	3	2	3	14	1	6	5	n.d.	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
10.04.-19.06.2001	46	6	4	12	80	5	124	77	26	51	95	35	29	n.d.	45	7	36
10.04.-19.06.2001	34	6	n.d.	12	77	6	117	75	27	49	87	35	28	5	42	7	35
Blank	4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.									
19.06.-15.10.2001	42	3	3	9	38	4	50	36	14	29	55	21	18	3	36	n.d.	24
19.06.-15.10.2001	44	4	3	7	36	4	42	31	12	24	45	19	16	3	30	n.d.	21
Blank	78	n.d.	4	3	8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
15.10.-20.12.2001	136	7	9	19	79	6	81	56	18	44	82	28	23	6	48	4	32
15.10.-20.12.2001 ^{a)}	107	16	9	17	69	7	50	32	9	19	28	9	8	2	15	n.d.	10
Blank	32	2	4	5	21	2	26	20	9	14	21	5	7	1	n.d.	n.d.	n.d.
20.12.2001-26.02.2002	53	6	5	19	119	7	119	80	29	69	123	35	36	5	63	9	51
20.12.2001-26.02.2002	68	7	7	26	149	5	129	81	27	62	109	31	32	5	52	9	45
Blank	160	8	7	8	19	2	4	3	n.d.	n.d.	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
26.02.-23.04.2002	228	12	13	22	102	6	107	78	23	63	109	38	31	4	47	6	44
26.02.-23.04.2002	223	12	12	21	93	6	89	64	22	53	93	29	30	4	55	7	41
Blank	566	32	34	27	77	7	22	12	n.d.	n.d.	30	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
23.04.-20.06.2002	64	5	6	13	66	4	80	61	22	48	86	31	30	6	33	5	32
23.04.-20.06.2002	74	4	6	12	63	4	76	54	22	46	77	28	27	5	27	5	25
Blank	66	3	4	6	58	3	16	12	6	7	11	3	4	1	4	n.d.	2
20.06.-29.08.2002	48	5	4	11	40	3	45	32	15	23	51	17	18	2	25	5	23
20.06.-29.08.2002	32	4	4	9	36	3	39	29	14	21	41	16	16	3	24	4	22
Blank	65	2	5	3	10	n.d.	3	2	n.d.	n.d.	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

^{a)} Kartusche während der Probenahme zerbrochen, daher vermutlich Minderbefund

Tabelle A-6 Atmosphärische Gesamtdeposition in $\text{ng m}^{-2} \text{d}^{-1}$ in Fichtenbeständen im Untersuchungsgebiet Seebach.

Zeitraum	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	B(b,k)F	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP
30.11.2000-15.02.2001	3733 ^{a)}	4	34	30	136	14	228	119	49	57	81	30	20	5	30	4	24
30.11.2000-15.02.2001	1806 ^{a)}	2	7	15	95	6	82	46	15	24	38	14	4	1	16	2	10
Blank	41	n.d.	n.d.	n.d.	16	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
15.02.-10.04.2001	580	5	9	24	117	8	113	49	19	30	53	22	17	6	39	8	28
15.02.-10.04.2001	54	5	5	18	106	9	106	52	19	39	100	38	27	5	56	5	36
Blank	47	3	2	3	14	1	6	5	n.d.	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
10.04.-19.06.2001	126	1	21	10	61	1	59	34	2	18	40	13	12	n.d.	17	n.d.	14
10.04.-19.06.2001	214	3	17	16	65	1	95	47	15	29	48	19	16	n.d.	21	n.d.	17
Blank	4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.									
19.06.-15.10.2001	59	1	4	11	38	1	34	23	7	14	38	14	15	1	23	3	11
19.06.-15.10.2001	71	4	6	11	50	1	47	27	12	17	27	12	13	1	18	3	11
Blank	78	n.d.	4	3	8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
15.10.-20.12.2001	205	7	20	25	138	5	75	51	19	42	59	18	20	3	19	3	40
15.10.-20.12.2001	171	8	16	43	155	11	86	56	19	34	40	13	13	5	18	1	51
Blank	32	2	4	5	21	2	26	20	9	14	21	5	7	1	n.d.	n.d.	n.d.
20.12.2001-26.02.2002	219	7	17	29	169	7	102	68	29	59	92	27	31	2	40	8	56
20.12.2001-26.02.2002	116	6	13	51	207	12	132	85	32	56	79	23	27	4	32	5	61
Blank	160	8	7	8	19	2	4	3	n.d.	n.d.	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
26.02.-23.04.2002	236	11	21	30	172	7	106	73	27	55	79	26	28	5	40	3	56
26.02.-23.04.2002	275	12	21	51	191	10	104	69	22	37	40	13	14	2	18	n.d.	51
Blank	566	32	34	27	77	7	22	12	n.d.	n.d.	30	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
23.04.-20.06.2002	129	5	16	24	115	5	56	40	23	38	46	15	19	3	25	5	22
23.04.-20.06.2002	92	5	10	11	83	7	71	49	23	34	48	16	22	4	21	3	21
Blank	66	3	4	6	58	3	16	12	6	7	11	3	4	1	4	n.d.	2
20.06.-29.08.2002	101	6	5	10	40	3	39	23	9	13	28	9	10	2	14	2	13
20.06.-29.08.2002	91	5	6	13	84	5	105	74	12	21	40	12	16	7	21	2	12
Blank	65	2	5	3	10	n.d.	3	2	n.d.	n.d.	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

^{a)} Naphthalinverunreinigung des Toluols, mit dem die Nadeln extrahiert wurden

Tabelle A-7 Atmosphärische Freilanddeposition in $\text{ng m}^{-2} \text{d}^{-1}$ im Untersuchungsgebiet Waldstein (Fichtelgebirge).

Zeitraum	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	B(b,k)F	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP
19.09.- 29.11.2000	59	6	n.d.	9	411	20	95	69	30	40	82	26	25	6	46	n.d.	28
Blank	74	n.d.	n.d.	n.d.	21	n.d.	6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
29.11.2000- 09.02.2001	50	5	n.d.	13	92	5	88	58	23	43	87	28	23	5	52	5	36
Blank	37	n.d.	n.d.	n.d.	22	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
09.02.- 29.03.2001	68	9	6	20	125	8	139	97	39	77	233	70	55	12	105	20	80
Blank	28	2	2	2	14	1	7	5	n.d.	2	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
29.03.- 25.05.2001	34	6	6	12	89	0	114	82	26	51	95	35	27	n.d.	49	7	36
Blank	17	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.									
25.05.- 03.08.2001	45	n.d.	6	7	35	n.d.	52	33	15	22	32	13	10	n.d.	19	n.d.	13
Blank	91	n.d.	16	7	18	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
03.08.- 23.10.2001	57	4	5	9	43	4	47	35	12	27	53	20	17	4	34	n.d.	22
Blank	71	n.d.	5	4	13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
23.10.- 11.12.2001	126	17	8	22	138	15	133	112	48	80	161	54	51	12	91	13	62
Blank	43	1	2	3	20	2	25	20	11	14	24	7	9	2	n.d.	n.d.	n.d.
11.12.2001- 25.02.2002	36	4	4	17	133	7	124	82	31	63	120	33	37	5	61	9	49
Blank	62	4	4	4	10	n.d.	2	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
25.02.- 23.04.2002	188	11	12	22	103	8	114	82	30	62	103	32	35	6	59	7	44
Blank	90	3	5	8	28	3	15	10	5	8	16	4	4	1	4	n.d.	2
23.04.- 22.06.2002	61	3	5	8	50	4	61	48	17	35	65	24	23	5	26	4	24
Blank	117	4	5	5	15	1	3	2	n.d.	1	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
22.06.- 02.08.2002	130	5	7	8	33	n.d.	29	22	7	14	27	8	8	n.d.	10	2	9
Blank	84	4	6	5	20	n.d.	9	6	n.d.	3	4	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tabelle A-8 Atmosphärische Gesamtdeposition in $\text{ng m}^{-2} \text{d}^{-1}$ in einem Fichtenbestand im Untersuchungsgebiet Waldstein (Fichtelgebirge).

Zeitraum	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	B(b,k)F	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP
09.02.- 29.03.2001	1690 ^{a)}	11	17	33	222	12	270	130	73	101	214	71	65	14	88	17	66
Blank	28	2	2	2	14	1	7	5	n.d.	2	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
29.03.- 25.05.2001	164	5	17	17	116	1	150	85	23	38	64	22	18	1	31	7	23
Blank	17	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.									
25.05.- 03.08.2001	76	1	n.d.	6	92	4	106	47	17	26	53	14	15	n.d.	19	n.d.	20
Blank	91	n.d.	16	7	18	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
03.08.- 23.10.2001	126	5	7	10	73	1	77	46	14	26	45	18	16	6	29	n.d.	18
Blank	71	n.d.	5	4	13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
23.10.- 11.12.2001	196	21	102	122	320	28	196	126	38	63	110	36	37	12	63	8	41
Blank	43	1	2	3	20	2	25	20	11	14	24	7	9	2	n.d.	n.d.	n.d.
11.12.2001- 25.02.2002	80	11	5	61	607	18	460	221	46	113	167	45	46	6	73	9	56
Blank	62	4	4	4	10	n.d.	2	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
25.02.- 23.04.2002	215	18	18	41	408	20	356	197	57	121	151	50	53	10	71	9	79
Blank	90	3	5	8	28	3	15	10	5	8	16	4	4	1	4	n.d.	2
23.04.- 22.06.2002	106	7	8	9	114	10	103	67	23	48	90	25	25	6	23	4	36
Blank	117	4	5	5	15	1	3	2	n.d.	1	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
22.06.- 02.08.2002	180	11	8	13	74	5	38	32	12	18	35	11	11	2	41	2	13
Blank	84	4	6	5	20	n.d.	9	6	n.d.	3	4	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

^{a)} Naphthalinverunreinigung des Toluols, mit dem die Nadeln extrahiert wurden

Tabelle A-9 Vergleich von aktiver und passiver Probenahme, absolute Massen in ng. Für die aktive Probenahme wurde ein Luft-Volumenstrom von 100 ml min^{-1} durch die Kartusche angelegt.

Zeitraum	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	B(b,k)F	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP
aktiv 03.08.- 23.10.2001	339	17	62	82	440	21	239	171	59	113	108	44	32	157	66	n.d.	41
passiv	225	15	19	36	169	17	185	138	46	107	211	79	68	17	133	n.d.	86
aktiv 23.10.- 11.12.2001	393	48	26	64	398	39	283	237	98	162	318	104	98	23	200	22	127
passiv	302	42	19	52	332	36	319	270	115	191	387	130	123	28	218	31	149
aktiv ^{a)} 11.12.2001- 25.02.2002	253	17	16	76	510	24	463	305	109	226	418	115	128	19	192	32	160
passiv	136	16	15	65	495	26	461	305	116	234	445	122	137	20	226	34	181
aktiv ^{a)} 25.02.- 23.04.2002	726	35	35	71	292	21	275	195	68	142	206	66	72	14	117	14	88
passiv	525	30	32	60	288	21	318	230	83	173	288	89	99	17	164	20	123
aktiv 23.04.- 22.06.2002	700	41	47	55	178	12	141	105	33	73	145	47	43	8	54	8	52
passiv	180	10	13	23	148	11	179	142	51	104	190	71	69	14	76	12	70
aktiv 22.06.- 02.08..2002	328	13	17	17	79	7	67	50	20	32	59	21	22	7	28	5	24
passiv	261	11	14	16	66	n.d	59	45	14	29	54	17	16	n.d.	19	3	18

^{a)} Auslauf zeitweise zugefroren, keine Volumenstromkontrolle möglich

Tabelle A-10 Semiquantitative Bestimmung der organischen Partikel in der atmosphärischen Deposition im Schönbuch. X = sehr selten, XX = selten, XXX = häufig, XXXX = sehr häufig.

Beprobungszeitraum		Rezentes organisches Material			Braun- und Steinkohle			Holzkohle (rezent u. fossil)		Steinkohle-Koks			Char		Ruß		
		Phytoklast. ± durchsichtig und fluoreszent	Pilzreste	Pollen und Sporen	Glanzbraunkohle	Flammkohle	Fertkohle	Vitrit	Holzkohle (rezent u. fossil)	Isotrope Grundmasse	Grundmasse mit zirkularer Anisotropie	Grundmasse mit strahliger Anisotropie	Koks (anisotrop) und Kohle (gemischt)	Pyrolytischer Kohlenstoff	Sphäre u. Netzwerk	Kompaktes Gefüge (isotrop, anisotrop)	Ruß
19.06.-30.08.2002	Größe [µm]	40-190						8-20	10-60						5-20	25	15-30
	Häufigkeit	XX	XX	XX				X	X						X	X	XX
29.10.-02.12.2002	Größe [µm]	60-120			15			10-20	10-50	15	5-30				10-15		5-30
	Häufigkeit	XX	X	XX	X			X	X	X	X				X		XXXX
29.10.-02.12.2002 ^{a)}	Größe [µm]	60-80						10	5-60						8-20	20	5-20
	Häufigkeit	XXX	XX	XX				X	XX						X	X	XXXX
02.12.2002-15.01.2003	Größe [µm]	100-700			10-20			20	10-100						20-25		8-40
	Häufigkeit	XXX	XXX	X	X			XX	XX						XX		XXXX
15.01.-10.02.2003	Größe [µm]	60-370			30			15-30	15-20		10-20	20-40		10	4-35		5-20
	Häufigkeit	XX	XXX	XXX	X			X	XX		X	X		X	XXX		XXXX
10.02.-19.03.2003 ^{b)}	Größe [µm]	40-150															
	Häufigkeit	(X)	(X)	(X)	(X)			(X)	(X)						(X)		(XX)

^{a)} Parallelprobe

^{b)} Hoher Materialverlust bei der Präparation

Tabelle A-11 Beschreibung der Ruß- und Char-Untergruppen in Referenz- und Geländeproben unter verschiedenen Miskroskopiebedingungen.

Partikel-Typ	Morphographie	Partikelgröße [µm]	Farbe		Reflexionsvermögen (Ölimmersion)	Anisotropie (Auflicht, Ölimmersion)	Vorkommen in Deposition	
			Auflicht, Hellfeld, Ölimmersion	Auflicht, Fluoreszenz (UV+Violett-Anregung) Ölimmersion				
RUß	Benzinruß (Referenzprobe)	Grundmasse und Aggregate: Körnig, hohe Porosität, rissig; enthält gelegentlich reflektierende (oft mit Metallglanz), homogene bzw. heterogene, ev. poröse (Char-ähnlich) und eckige Partikel (inertinitähnlich) unterschiedlicher Größe (2 bis 60 µm); anorganische Partikel (Metall, Flugasche) sind vorhanden		Meist mittelgrau, Im allgemeinen wenige Körner sind fluoreszenzfrei, am Rand der hellgrau und weiß; Grundmasse und in den gelegentlich rötliche Mikroporen gelegentlich Innenreflexe (=fluoreszierende Bereiche)	mittel bis hoch, je nach Bereich	keine	Referenz	
	Dieseluß (Referenzprobe)	Grundmasse und Aggregate: Sehr feinkörnig, relativ dicht und mäßig porös, wenige Risse; enthält gelegentlich reflektierende (oft mit Metallglanz), homogene bzw. heterogene, ev. poröse (Char-ähnlich) und eckige Partikel (inertinitähnlich) unterschiedlicher Größe (2 bis 60 µm); anorganische Partikel (Metall und Flugasche) sind vorhanden		Mittelgrau, hellgrau, weiß; gelegentlich rötliche Innenreflexe sowie ocker-braune Bereiche (=fluoreszierende Bereiche)	mittel bis hoch, je nach Bereich	keine	Referenz	
	Dunkler, körniger Ruß (Benzinruß?)	Unregelmäßig geformte Aggregate, fein gekörnt und mit Mikroporen	1-50	mittelgrau, einige Körner hellgrau und weiß	Fluoreszenzfrei, selten grüngelbe Fluoreszenz mittlerer Intensität in den Mikroporen der Aggregate	niedrig	Im allgemeinen keine; selten anisotrop	in allen Proben
	Heller, körniger Ruß (Dieseluß?)	Fein gekörnte, rissige Aggregate mit Mikroporen, enthält gelegentlich Holzkohleteilchen (Fusinit-Gewebe: 1-5 µm)	5-30	hellgrau bis weiß	fluoreszenzfrei	hoch	keine	gelegentlich (in 33% der Proben)
	Blasiger, netzwerkartiger Ruß	Unregelmäßig geformte, mäßig gekörnte Aggregate	20-60	mittelgrau, einige Körner hellgrau bis weiß	fluoreszenzfrei	je nach Bereich mittel bis hoch	keine	gelegentlich (in 33% der Proben)
CHAR	Sphäre und Netzwerk	Blasengefüge (sphärisch, netzwerkartig) mit Poren unterschiedlicher Durchmesser	4-50	weiß	fluoreszenzfrei	hoch	stark	in allen Proben
	Kompakt	Unregelmäßig geformt, homogene, eckig kantige Kontur mit „Korrosionsnarbe“, gelegentlich rissig	5-25	hellgrau bis weiß	fluoreszenzfrei	mittel bis hoch	keine bis stark	häufig (in 66% der Proben)

Tabelle A-12 Beschreibung zum Profil „Bebenhäuser Straße“ im Schönbuch.

Bebenhäuser Straße		Standortbeschreibung
Topographische Lage:	540 m ü. NN; Rechtswert: 349500, Hochwert: 538465	
Relief:	Sehr schwach geneigter, nordexponierter Hang	
Gegenwärtige Nutzung:	Laubwald, überwiegend Buchen	
Gründigkeit [cm]:	> 70	
Entwicklungstiefe [cm]	58	
Untergrund:	Keuper, Stubensandstein mit kleinräumigem Fazieswechsel zwischen sandigen und tonigen Schichten	
Humusform:	F-Mull	
Bodenform:	Braunerde aus Hauptlage (Löss und verwitterter Stubensandstein) über Basislage (verwitterter Stubensandstein)	
Horizont	Tiefe [cm]	Horizontbeschreibung
L	+3-2	Bestandesabfall aus überwiegend unzersetzten Laubblättern
Of	+2-0	Pflanzenreste und Pilzhyphen
Ah	0-5	sandig-lehmiger Schluff; braunschwarz;
Bv	-45	sandiger Schluff; braun;
II Bv	-58	schwach schluffiger Sand; orangebraun
II Cv	-70+	reiner Sand; hellgrau, wechsellagernd mit III Cv (laterale Heterogenität des Stubensandsteins)
III Cv	-70+	mittel toniger Lehm; dunkelbraun mit schwarzen Mangankonkretionen

Tabelle A-13 Beschreibung zum Profil „Botenweg“ im Schönbuch.

Botenweg		Standortbeschreibung
Topographische Lage:	540 m ü. NN; Rechtswert: 349550, Hochwert: 538445	
Relief:	Sehr schwach geneigter, nordexponierter Hang	
Gegenwärtige Nutzung:	Fichtenforst, Restbestand auf einer Sturmfläche	
Gründigkeit [cm]:	> 80	
Entwicklungstiefe [cm]	> 80	
Untergrund:	Keuper, Stubensandstein mit kleinräumigen Fazieswechsel zwischen sandigen und tonigen Schichten	
Humusform:	Mullartiger Moder	
Bodenform:	Pseudovergleyte Parabraunerde-Braunerde aus Hauptlage (Löss und verwitterter Stubensandstein) über Mittellage (Löss und verwitterter Stubensandstein)	

Tabelle A-13, Fortsetzung „Botenweg“

Horizont	Tiefe [cm]	Horizontbeschreibung
L	+4-3	Bestandesabfall aus überwiegend unzersetzten Fichtennadeln
Of	+3-1	Zerkleinerte Fichtennadeln und Pilzhyphen, filzig
OhOf	+1-0	Zersetztes Pflanzenmaterial, unscharfe Begrenzung zum Ah
Ah	0-1	schluffiger Lehm; braunschwarz;
Al	-6	sandiger Schluff; fahlbraun
AlSwBv	-60	schluffiger Lehm; braun
II SdBtBv	-70+	mittel toniger Lehm; dunkelbraun mit rötlichen Flecken; schwarze Mangankonkretionen

Tabelle A-14 Beschreibung zum Profil "Ludwig-Volz-Linde" im Schönbuch.

Ludwig-Volz-Linde	Standortbeschreibung
Topographische Lage:	532 m ü. NN; Rechtswert: 349580, Hochwert: 538475
Relief:	Schwach geneigter, nordexponierter Hang
Gegenwärtige Nutzung:	Junger Laubwald, überwiegend Buchen
Gründigkeit [cm]:	> 70
Entwicklungstiefe [cm]	> 70
Untergrund:	Keuper, Stubensandstein mit kleinräumigen Fazieswechsel zwischen sandigen und tonigen Schichten
Humusform:	F-Mull
Bodenform:	Parabraunerde-Pseudogley aus Hauptlage (Löss und verwitterter Stubensandstein) über Mittellage (Löss und verwitterter Stubensandstein)

Horizont	Tiefe [cm]	Horizontbeschreibung
L	+3-2	Bestandesabfall aus überwiegend unzersetzten Laubblättern
Of	+2-0	Pflanzenreste und Pilzhyphen
Ah	0-3	schluffiger Leh,; schwarzbraun;
Al	-8	sandiger Schluff; fahlbraun
AlSw	-40	sandiger Schluff; braun;
II BtSd	-70+	stark schluffiger Ton; dunkelbraun, mit rötlichen und grauen Flecken, Mangan-Konkretionen

Tabelle A-15 Beschreibung zum Profil "Eichgraben" im Seebach-Gebiet.

Eichgraben		Standortbeschreibung
Topographische Lage:	760 m ü. NN; Rechtswert: 344915; Hochwert: 539280	
Relief:	Stark geneigter, südexponierter Hang	
Gegenwärtige Nutzung:	Nadelwald aus Kiefern, Fichten und Tannen, ca. 210-jähriger Bestand mit Aufforstungen im Alter von 40 Jahren	
Gründigkeit [cm]:	130	
Entwicklungstiefe [cm]	80	
Untergrund:	Buntsandstein	
Humusform:	Feinhumusreicher Rohhumus	
Bodenform:	Podsol aus holozänem Hangsediment über Hauptlage (Solifluktionsschutt) über Basislage (verwitterter Sandstein)	
Horizont	Tiefe [cm]	Horizontbeschreibung
L	+12-11	Bestandesabfall aus überwiegend unzersetzten Nadeln
Of	+11-5	Gefleckte Pflanzenreste, sperrige Lagerung, braun
Oh	+5-0	Kompakt gelagerte organische Feinsubstanz, stark durchwurzelt, schwarz
Ahe	-7	schwach lehmiger Sand; fahlschwarz
Bh	-24	schwach lehmiger Sand; braun, mit Holzkohleresten
II Bs	-60	stark sandiger Lehm; gelblich orangebraun, mit Bh-Material verfüllte Hohlräume

Tabelle A-16 Beschreibung zum Profil "Fliegenlochquelle" im Seebach-Gebiet.

Fliegenlochquelle		Standortbeschreibung
Topographische Lage:	730 m ü. NN; Rechtswert: 344880; Hochwert: 539292	
Relief:	schwach bis mittel geneigter, südexponierter Hang	
Gegenwärtige Nutzung:	Nadelwald aus Fichten mit Tannen, ca. 90-jähriger Bestand mit Aufforstungen im Alter von 20 Jahren	
Gründigkeit [cm]:	70	
Entwicklungstiefe [cm]	70	
Untergrund:	Buntsandstein	
Humusform:		
Bodenform:	Anmoor	

Tabelle A-16, Fortsetzung „Fliegenlochquelle“

Horizont	Tiefe [cm]	Horizontbeschreibung
L	+11-9	Bestandesabfall aus überwiegend unzersetzten Fichtennadeln
Of	+9-0	Zerkleinerte Fichtennadeln und Pilzhyphen, filzig
Aa	-44	Schwarzbraune organische Feinsubstanz, plattig gelagert, hoher Skelettanteil. Probenahme lediglich aus den obersten 20 cm, da der tiefere Bereich aufgrund von Wassersättigung nicht grabbar war.

Tabelle A-17 Beschreibung zum Profil "Seekopf" im Seebach-Gebiet.

Seekopf	Standortbeschreibung
Topographische Lage:	887 m ü. NN; Rechtswert: 344755, Hochwert: 539260
Relief:	Stark geneigter, nordexponierter Hang
Gegenwärtige Nutzung:	Nadelwald aus überwiegend Fichten mit einigen Tannen, ca. 80-jähriger Bestand
Gründigkeit [cm]:	> 90
Entwicklungstiefe [cm]	> 90
Untergrund:	Buntsandstein
Humusform:	Feinhumusreicher Rohhumus
Bodenform:	Pseudogley aus holozänem Hangsediment über Hauptlage (Solifluktionsschutt) über Basislage (verwitterter Sandstein)

Horizont	Tiefe [cm]	Horizontbeschreibung
L	+8-7	Bestandesabfall aus überwiegend unzersetzten Nadeln
Of	+7-4	Pflanzenreste, sperrige Lagerung, braun
AeOh	+4-0	stark durchwurzelt, schwarz
Aeh	0-2	schluffiger Lehm; fahlschwarz
Swh	-12	schwach lehmiger Sand, fahlviolettbraun, stark steinig
II Sw	-32	schwach lehmiger Sand; violettbraun, steinig, schwarz und rötlich gefleckt
II Sd	-77	sandig-toniger Lehm; braun
III Sd	-87+	sandig-toniger Lehm; stark steinig; gelbbraun, Wasseraustritt

Tabelle A-18 Bodenkundliche Kennwerte und PAK-Konzentrationen [$\mu\text{g kg}^{-1}$] des Profiles „Bebenhäuser Straße“ im Schönbuch.

Horizont	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	B(b,k)F	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP	pH	CaCO ₃ [%]	TRG [g cm ⁻³]	C _{org} [%]
L	171,8	2,1	1,5	4,7	33,5	2,2	19,3	17,0	5,1	11,0	27,9	4,4	5,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		< 0,5	0,1 ^{a)}	46,2
Of	38,2	5,4	2,1	5,3	54,5	5,1	99,6	69,2	34,9	57,4	110,7	34,5	38,6	6,2	38,8	6,0	31,9	5,2	1,80	0,2 ^{a)}	18,3
Ah	13,8	4,6	1,4	2,5	50,0	4,5	94,1	64,9	32,2	59,8	107,0	32,0	34,0	5,6	37,8	7,5	25,4	4,2	1,68	1,0 ^{a)}	3,3
Bv	1,3	0,3	0,2	0,6	4,5	0,6	5,7	3,9	1,9	3,8	3,2	2,1	2,0	0,3	2,7	0,5	1,8	4,4	1,55	1,4 ^{a)}	0,7
IIBv	n.d.	n.d.	n.d.	9,8	2,1	0,5	1,3	1,1	n.d.	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,5	9,51	1,4 ^{a)}	0,1
IICv	7,2	n.d.	0,1	2,5	2,5	0,5	1,4	0,8	0,4	0,7	1,6	0,4	0,4	n.d.	0,5	0,1	0,3	4,8	5,28	1,4 ^{a)}	n.d.
IIICv	2,5	n.d.	n.d.	5,2	1,0	0,4	0,6	0,6	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,0	3,48	1,4 ^{a)}	0,1

^{a)} geschätzt

Tabelle A-19 Bodenkundliche Kennwerte und PAK-Konzentrationen [$\mu\text{g kg}^{-1}$] des Profiles „Botenweg“ im Schönbuch.

Hori- zont	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	B(b,k)F	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP	pH	CaCO ₃ [%]	TRG [g cm ⁻³]	C _{org} [%]
L	66,9	1,4	2,6	2,5	41,0	2,5	43,8	28,5	8,8	23,7	33,0	10,2	8,4	1,1	12,4	2,8	9,3		1,45	0,1 ^{a)}	47,4
Of	131,5	4,5	2,9	4,8	76,5	7,1	105,4	70,2	28,6	67,1	107,0	34,4	29,4	4,4	39,8	6,4	30,2	4,4	1,00	0,1 ^{a)}	39,2
OhOf	74,3	7,6	4,9	5,4	151,1	12,7	209,1	168,5	67,6	158,2	236,1	89,8	76,4	10,4	95,0	16,2	69,7	3,6	0,60	0,2 ^{a)}	26,9
Ah	48,1	21,6	7,8	16,1	342,7	25,0	506,1	412,3	179,6	371,7	541,0	190,3	177,6	33,6	209,5	44,0	184,3	3,5	0,80	0,7 ^{a)}	11,1
Al	10,6	1,4	0,5	0,9	21,6	1,9	32,0	28,6	10,7	24,7	42,9	13,7	12,3	1,8	15,6	2,8	10,8	3,7	1,10	1,2 ^{a)}	1,8

^{a)} geschätzt

Tabelle A-20 Bodenkundliche Kennwerte und PAK-Konzentrationen [$\mu\text{g kg}^{-1}$] des Profiles „Ludwig-Volz-Linde“ im Schönbuch.

Hori- zont	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	B(b,k)F	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP	pH	CaCO ₃ [%]	TRG [g cm ⁻³]	C _{org} [%]
L	78,9	n.d.	4,5	4,2	29,1	1,6	25,1	15,7	5,9	16,8	37,8	7,0	7,4	n.d.	10,3	1,6	7,3		2,08	0,1 ^{a)}	43,8
Of	76,4	3,1	2,0	4,8	53,6	3,9	74,7	49,8	26,7	48,5	97,3	27,7	25,5	n.d.	36,9	2,0	2,7	5,8	4,53	0,2 ^{a)}	25,6
Ah	48,4	12,3	3,7	6,8	144,2	12,0	254,8	166,3	84,3	181,5	295,2	96,3	88,4	17,2	112,3	22,8	93,0	3,9	1,63	0,8 ^{a)}	7,7
Al	11,1	2,0	0,8	1,3	22,3	2,3	39,5	27,1	13,9	26,0	58,7	16,9	15,2	2,5	22,7	2,9	13,5	4,0	0,63	1,4 ^{a)}	2,2
AlSw	Horizont wurde nicht beprobt																				
IIBtSd	7,0	n.d.	0,1	1,0	1,2	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	5,0	1,68	1,4 ^{a)}	2,1

^{a)} geschätzt**Tabelle A-21** Bodenkundliche Kennwerte und PAK-Konzentrationen [$\mu\text{g kg}^{-1}$] des Profiles „Eichgraben“ im Seebach-Einzugsgebiet.

Hori- zont	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	B(b,k)F	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP	pH	CaCO ₃ [%]	TRG [g cm ⁻³]	C _{org} [%]
Of	251,7	12,4	16,2	21,9	316,7	26,6	635,9	386,8	205,0	718,4	1504,6	552,6	214,4	38,6	410,9	30,3	302,9	2,9	< 0,5	0,1 ^{a)}	48,2
Oh	230,4	10,7	9,0	15,3	255,7	26,3	400,3	337,0	220,2	977,5	2196,2	794,6	168,5	31,7	489,2	8,4	373,5	2,9	< 0,5	0,2 ^{a)}	36,7
Aeh	113,3	1,8	1,4	1,5	46,6	2,2	27,0	19,4	8,3	41,0	58,7	17,5	2,7	0,3	15,2	2,9	6,9	3,2	< 0,5	1,29	4,8
Bh	21,1	0,2	2,1	0,7	3,8	0,3	1,7	1,3	0,7	2,7	7,4	2,5	0,4	0,1	2,2	0,5	1,6	3,5	< 0,5	1,31	1,1
II Bs	8,7	0,1	0,5	1,1	1,1	0,1	0,4	0,2	0,1	0,1	0,4	0,3	0,2	n.d.	0,3	0,1	0,3	4,1	< 0,5	1,43	1,0

^{a)} geschätzt

Tabelle A-22 Bodenkundliche Kennwerte und PAK-Konzentrationen [$\mu\text{g kg}^{-1}$] des Profiles „Fliegenlochquelle“ im Seebach-Einzugsgebiet.

Hori- zont	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	B(b,k)F	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP	pH	CaCO ₃ [%]	TRG [g cm ⁻³]	C _{org} [%]
Of	93,5	2,9	8,2	17,2	102,0	8,8	126,8	85,9	48,4	152,3	273,7	99,1	47,7	8,6	103,2	21,9	75,3	2,9	< 0,5		48,7
Aa	62,0	6,5	3,5	6,0	119,0	10,8	156,9	114,5	77,9	302,8	558,2	162,7	53,3	11,1	179,2	37,2	117,9	2,8	< 0,5		15,2

Tabelle A-23 Bodenkundliche Kennwerte und PAK-Konzentrationen [$\mu\text{g kg}^{-1}$] des Profiles „Seekopf“ im Seebach-Einzugsgebiet.

Hori- zont	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	B(b,k)F	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP	pH	CaCO ₃ [%]	TRG [g cm ⁻³]	C _{org} [%]
Of	81,5	5,9	4,9	7,2	92,8	10,5	137,5	106,2	53,7	169,5	317,3	118,8	53,8	8,4	142,0	25,5	156,3	3,4	< 0,5	0,1 ^{a)}	47,1
AeOh	59,8	11,3	4,6	7,8	168,0	18,5	260,5	206,5	123,6	546,3	1186,4	378,8	96,9	19,5	465,8	85,5	314,2	3,4	< 0,5	0,47	22,3
Aeh	26,3	0,5	1,0	2,1	14,2	1,0	11,8	8,2	5,9	25,9	59,7	14,1	3,2	0,6	17,5	3,7	12,8	3,4	0,63	1,02	3,6
Swh	11,5	0,2	0,2	0,4	2,0	n.d.	1,1	0,7	0,6	1,9	34,5	5,3	0,3	0,2	5,6	0,9	2,7	3,7	< 0,5	1,70	0,4
II Sw	43,4	0,2	7,4	0,5	3,6	0,9	3,8	1,2	0,4	0,6	1,4	0,6	0,1	0,6	1,4	0,2	0,7	3,7	< 0,5	b)	0,3
II Sd	50,4	0,3	0,2	2,3	1,6	n.d.	7,6	2,2	n.d.	0,1	0,5	n.d.	n.d.	24,9	n.d.	n.d.	n.d.	4,1	1,25	1,47	0,3
III Sd	36,7	0,5	0,1	2,1	2,7	n.d.	2,8	2,0	0,2	0,6	1,1	0,3	0,1	57,1	0,4	n.d.	0,3	4,2	2,30	b)	0,3

^{a)} geschätzt

^{b)} aufgrund hoher Steingehalte keine Stechzylinderprobenahme möglich

Tabelle A-24 Ergebnisse der wässrigen Elution von Bodenproben aus dem Profil "Seekopf" im Untersuchungsgebiet „Seebach“ (PAK in ng l⁻¹).

Probe	Temp. [°C]	Zeit [min]	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	BbF/BkF	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP	pH	DOC [mg l ⁻¹]
Blank	27	99	32	n.d.	n.d.	n.d.	5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4	3	6,5	21
Of-1	26	30	122	n.d.	n.d.	n.d.	13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,5	72
Of-2	25	99	118	n.d.	n.d.	n.d.	12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,5	68
Of-3	25	99	134	n.d.	n.d.	n.d.	12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,5	59
Of-4	40	99	148	n.d.	n.d.	n.d.	12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,0	99
Of-5	47	99	170	n.d.	n.d.	n.d.	17	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,0	125
Of-6	53	30	173	n.d.	8	10	16	n.d.	7	4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,0	124
Of-7	53	99	188	n.d.	12	10	18	n.d.	7	4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,5	179
Of-8	64	99	172	n.d.	11	15	26	n.d.	9	8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,5	241
Of-9	75	99	126	n.d.	17	11	42	n.d.	20	12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,5	385
Of-10	87	99	185	n.d.	21	18	66	6	38	25	6	6	14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,0	690
Of-11	100	99	223	n.d.	29	39	107	11	74	43	11	25	17	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,0	1215
Of-12	100	99	162	n.d.	25	42	105	6	74	45	11	26	24	11	n.d.	n.d.	5	n.d.	6	3,0	1121
Blank	26	99	37	n.d.	n.d.	4	6	n.d.	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,5	77
AeOh-1	27	99	125	n.d.	n.d.	n.d.	16	n.d.	6	n.d.	n.d.	n.d.	15	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,5	98
AeOh-2	27	99	140	47	n.d.	n.d.	24	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	37	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,5	99
AeOh-3	40	99	100	n.d.	n.d.	11	18	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5	5,0	164
AeOh-4	47	99	367	n.d.	n.d.	n.d.	24	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	19	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,5	241
AeOh-5	53	99	108	n.d.	n.d.	n.d.	24	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,5	242

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Tabelle A-24, Fortsetzung

Probe	Temp. [°C]	Zeit [min]	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	BbF/BkF	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP	pH	DOC [mg l ⁻¹]
AeOh-6	53	30	127	n.d.	n.d.	n.d.	24	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	21	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,5	319
AeOh-7	64	99	180	n.d.	n.d.	n.d.	62	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,5	529
AeOh-8	75	99	209	n.d.	29	15	50	n.d.	22	18	n.d.	n.d.	25	n.d.	n.d.	n.d.	10	n.d.	8	3,0	965
AeOh-9	87	99	413	n.d.	48	43	87	n.d.	33	33	n.d.	n.d.	60	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,5	1718
AeOh-10	100	99	419	34	48	48	112	18	52	41	n.d.	n.d.	33	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,5	2943
Blank	33	99	42	n.d.	n.d.	n.d.	8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,5	60
Aeh-1	27	30	170	n.d.	n.d.	n.d.	25	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,5	168
Aeh-2	26	99	161	n.d.	n.d.	n.d.	21	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,5	131
Aeh-3	26	99	191	n.d.	n.d.	n.d.	32	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,5	107
Aeh-4	40	99	361	n.d.	n.d.	n.d.	26	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,0	140
Aeh-5	47	99	210	n.d.	n.d.	n.d.	25	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,0	163
Aeh-6	53	30	221	n.d.	n.d.	22	25	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,5	164
Aeh-7	53	99	233	n.d.	n.d.	n.d.	26	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,5	199
Aeh-8	64	99	254	n.d.	n.d.	16	22	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,5	287
Aeh-9	75	99	368	n.d.	n.d.	20	29	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,0	471
Aeh-10	87	99	469	n.d.	21	35	44	n.d.	13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,5	926
Aeh-11	100	99	610	n.d.	30	42	61	n.d.	19	18	n.d.	n.d.	24	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,5	1725
Aeh-12	100	99	686	n.d.	n.d.	42	77	n.d.	30	26	n.d.	n.d.	28	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,5	2111

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Tabelle A-24, Fortsetzung

Probe	Temp. [°C]	Zeit [min]	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	BbF/BkF	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP	pH	DOC [mg l ⁻¹]
Blank	25	99	38	5	n.d.	n.d.	6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7	n.d.	6,5	3
Swh-1	26	30	247	12	n.d.	18	23	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,5	43
Swh-2	26	99	311	12	n.d.	19	28	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,5	50
Swh-3	26	99	316	14	n.d.	24	36	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,0	47
Swh-4	40	99	379	0	n.d.	25	27	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,0	66
Swh-5	47	99	337	11	n.d.	n.d.	23	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,0	79
Swh-6	53	30	405	n.d.	33	23	30	n.d.	11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,0	72
Swh-7	53	99	363	8	11	18	20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,0	83
Swh-8	64	99	469	14	n.d.	32	32	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,5	139
Swh-9	75	99	579	n.d.	26	33	41	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,5	188
Swh-10	87	99	547	20	24	34	40	n.d.	11	11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,5	295
Swh-11	100	99	553	16	28	47	64	n.d.	17	14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,0	562
Swh-12	100	99	425	14	32	47	71	4	17	17	n.d.	n.d.	8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,0	469
Blank	28	99	60	n.d.	n.d.	n.d.	11	n.d.	4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,5	28
II Sw-1	26	30	354	n.d.	n.d.	n.d.	26	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,5	58
II Sw-2	25	99	402	n.d.	n.d.	n.d.	29	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,5	56
II Sw-3	25	99	367	n.d.	n.d.	n.d.	31	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,5	50
II Sw-4	40	99	406	n.d.	n.d.	n.d.	24	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,0	66
II Sw-5	47	99	494	n.d.	n.d.	20	27	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,0	73

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Tabelle A-24, Fortsetzung

Probe	Temp. [°C]	Zeit [min]	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	BbF/BkF	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP	pH	DOC [mg l ⁻¹]	
II Sw-6	53	30	539	n.d.	n.d.	29	31	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,0	91
II Sw-7	53	99	711	n.d.	n.d.	37	45	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,0	94
II Sw-8	64	99	628	n.d.	n.d.	27	30	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,0	115
II Sw-9	75	99	755	n.d.	n.d.	43	46	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,5	160
II Sw-10	87	99	880	n.d.	n.d.	59	62	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,0	299
II Sw-11	100	99	940	n.d.	37	91	95	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,0	604
Blank	30	99	53	n.d.	n.d.	n.d.	7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5	7,0	54	
II Sd-1	27	30	391	n.d.	n.d.	24	32	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,0	67
II Sd-2	26	99	374	n.d.	n.d.	26	30	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,0	42
II Sd-3	26	99	384	n.d.	n.d.	25	29	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,0	28
II Sd-4	40	99	398	n.d.	n.d.	27	37	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,5	34
II Sd-5	47	99	453	n.d.	n.d.	34	38	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,5	30
II Sd-6	53	30	408	n.d.	n.d.	30	37	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,0	33
II Sd-7	53	99	381	n.d.	n.d.	33	37	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	19	n.d.	n.d.	5,0	35
II Sd-8	64	99	425	n.d.	n.d.	38	58	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,0	41
II Sd-9	75	99	428	n.d.	14	49	68	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,5	57
II Sd-10	87	99	365	n.d.	26	62	103	n.d.	18	11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,0	84
II Sd-11	100	99	304	n.d.	28	70	146	n.d.	22	20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	18	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,5	158
II Sd-12	100	99	231	n.d.	n.d.	72	156	n.d.	24	22	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	24	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,5	165

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Tabelle A-24, Fortsetzung

Probe	Temp. [°C]	Zeit [min]	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	BbF/BkF	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP	pH	DOC [mg l ⁻¹]
Blank	30	99	52	n.d.	n.d.	n.d.	8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6	6,5	22
III Sd-1	27	30	289	n.d.	n.d.	29	46	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,5	12
III Sd-2	26	99	258	n.d.	n.d.	34	41	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,5	13
III Sd-3	27	99	248	n.d.	n.d.	25	39	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,5	14
III Sd-4	40	99	297	n.d.	n.d.	28	44	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,5	19
III Sd-5	47	99	275	n.d.	n.d.	32	50	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,0	23
III Sd-6	53	30	303	n.d.	n.d.	35	61	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,0	23
III Sd-7	53	99	288	n.d.	n.d.	39	63	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,0	26
III Sd-8	64	99	269	n.d.	n.d.	37	68	n.d.	18	13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,0	31
III Sd-9	75	99	285	n.d.	n.d.	44	106	n.d.	26	21	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	11	n.d.	n.d.	n.d.	5,5	45
III Sd-10	87	99	250	n.d.	14	66	155	n.d.	52	39	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	25	n.d.	n.d.	n.d.	5,0	60
III Sd-11	100	99	233	n.d.	n.d.	75	225	n.d.	82	82	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	79	n.d.	n.d.	n.d.	4,5	102
III Sd-12	100	99	212	n.d.	n.d.	51	199	n.d.	81	81	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	119	n.d.	n.d.	n.d.	4,5	115
Blank-1	26	30	40	n.d.	n.d.	n.d.	5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3	5	3	6,5	15
Blank-2	26	99	45	n.d.	n.d.	n.d.	4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,5	22
Blank-3	26	99	42	n.d.	n.d.	n.d.	5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,5	16
Blank-4	40	99	43	n.d.	n.d.	n.d.	5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,5	19
Blank-5	47	99	41	n.d.	n.d.	n.d.	5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,5	23

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Tabelle A-24, Fortsetzung

Probe	Temp. [°C]	Zeit [min]	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	BbF/BkF	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP	pH	DOC [mg l ⁻¹]
Blank-6	53	30	46	n.d.	n.d.	n.d.	5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6.5	35
Blank-7	53	99	52	n.d.	n.d.	n.d.	11	n.d.	7	5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6.5	19
Blank-8	64	99	42	n.d.	n.d.	n.d.	5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6.5	24
Blank-9	75	99	41	n.d.	n.d.	n.d.	5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6.5	21
Blank-10	87	99	40	n.d.	n.d.	n.d.	5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6.5	32
Blank-11	100	99	42	n.d.	n.d.	n.d.	5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6.5	26
Blank-12	100	99	49	n.d.	n.d.	n.d.	8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6.5	29

Tabelle A-25 Ergebnisse der wässrigen Elution von Bodenproben aus dem Profil "Eichgraben" im Untersuchungsgebiet „Seebach“ (PAK in ng l⁻¹), Daten aus Mazienga (2002).

Probe	Temp. [°C]	Zeit [min]	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	BbF/BkF	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP	pH	DOC [mg l ⁻¹]
Of-1	25	30	170	2	3	7	11	2	8	5	4	4	23	7	4	2	17	12	11	3,5	214
Of-2	25	99	156	2	4	6	10	2	7	4	2	4	16	6	3	1	9	5	6	4,0	109
Of-3	48	30	185	2	8	8	15	4	12	7	3	6	25	9	2	1	17	9	11	3,5	199
Of-4	48	99	164	3	6	8	13	5	12	6	3	6	21	7	1	n.d.	14	3	9	3,5	220
Of-5	75	30	232	8	19	21	83	18	66	34	13	24	48	15	6	2	21	16	14	3,0	518
Of-6	75	99	172	15	23	20	94	17	68	35	17	26	44	15	6	2	17	4	13	3,0	607
Oh-1	25	30	119	2	4	6	13	3	9	7	3	10	32	14	10	10	23	6	17	3,0	202
Oh-2	25	99	125	2	3	6	8	2	9	7	2	10	34	15	8	3	19	3	15	4,0	137
Oh-3	48	30	175	2	4	5	10	2	8	8	3	12	42	15	5	2	20	9	13	3,0	199
Oh-4	48	99	158	2	4	5	12	3	14	11	4	11	33	12	3	2	15	6	10	3,0	271
Oh-5	75	30	261	9	11	14	57	12	41	32	12	30	61	21	4	2	26	15	18	2,5	589
Oh-6	75	99	291	8	14	17	60	12	41	33	14	32	74	21	7	1	25	6	15	2,5	678
Ahe-1	25	30	98	n.d.	n.d.	3	23	n.d.	26	31	n.d.	14	9	4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,5	149
Ahe-2	25	99	72	n.d.	4	3	8	1	4	3	4	4	7	4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,5	92
Ahe-3	48	30	74	n.d.	8	3	9	1	2	2	n.d.	2	6	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,0	119
Ahe-4	48	99	86	n.d.	7	3	11	1	7	8	1	3	7	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,5	110
Ahe-5	75	30	153	n.d.	15	5	17	1	11	10	1	3	10	5	n.d.	n.d.	1	n.d.	n.d.	3,0	300
Ahe-6	75	99	267	1	22	7	19	1	7	5	1	3	8	3	n.d.	n.d.	2	n.d.	1	3,0	316

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Tabelle A-25, Fortsetzung

Probe	Temp. [°C]	Zeit [min]	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	BbF/BkF	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP	pH	DOC [mg l ⁻¹]
Bh-1	25	30	107	4	69	6	41	4	5	4	n.d.	4	6	4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,5	154
Bh-2	25	99	108	3	46	6	32	2	3	2	1	2	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,0	100
Bh-3	48	30	149	5	92	8	64	3	3	2	2	2	5	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,0	110
Bh-4	48	99	231	4	70	7	55	3	2	1	n.d.	n.d.	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,5	101
Bh-5	75	30	449	8	133	11	115	n.d.	7	9	2	3	6	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,0	186
Bh-6	75	99	466	6	97	11	94	5	5	5	n.d.	n.d.	8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,0	304
Bs-1	25	30	234	1	19	10	22	1	3	6	n.d.	n.d.	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,0	52
Bs-2	25	99	112	n.d.	5	8	18	2	6	7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,0	40
Bs-3	48	30	118	n.d.	9	19	30	n.d.	6	n.d.	n.d.	n.d.	12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,0	45
Bs-4	48	99	74	n.d.	6	11	20	n.d.	1	n.d.	n.d.	n.d.	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,0	49
Bs-5	75	30	148	2	9	21	49	n.d.	6	10	n.d.	n.d.	5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,5	74
Bs-6	75	99	113	1	5	14	42	2	4	2	n.d.	n.d.	6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,0	84
Blank-1	25	30	26	1	4	4	12	n.d.	8	5	n.d.	5	9	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,0	18
Blank-2	48	30	23	n.d.	3	3	4	n.d.	3	2	n.d.	n.d.	4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,0	26
Blank-3	48	99	16	n.d.	2	3	4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,0	30
Blank-4	75	30	24	n.d.	1	2	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,0	14
Blank-5	75	99	29	n.d.	2	2	7	1	1	1	n.d.	n.d.	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,0	20

Tabelle A-26 Zeitreihe der Gewässercharakteristik, der anorganischen Parameter sowie des DOC in Gewässerproben des Untersuchungsgebietes „Seebach“ (Stichtagsbeprobungen).

Gewässertyp	Datum	T [°C]	pH	LF [μS cm ⁻¹]	K	Na	Ca	Mg	[mg l ⁻¹]			DOC	TIC
									NO ₃	SO ₄	Cl		
Interflowquelle	30.11.00	-	-	-	0,78	0,52	2,24	0,26	4,87	6,07	1,75	41,9	-
Deckschichtenq.	30.11.00	-	-	-	0,81	0,71	4,09	0,40	2,84	4,26	0,88	2,9	-
Basisquelle	30.11.00	-	-	-	0,12	0,43	0,21	0,15	0,37	0,45	n.d.	0,8	-
Vorfluter (Seebach)	30.11.00	-	-	-	0,99	0,64	4,02	1,25	2,75	4,14	1,09	3,5	-
Interflowquelle	15.02.01	-	-	-	0,56	0,31	12,3	0,80	2,42	1,24	0,74	26,6	5,6
Deckschichtenq.	15.02.01	-	-	-	0,75	0,48	1,63	0,31	3,21	5,99	1,02	2,9	0,1
Basisquelle	15.02.01	-	-	-	1,15	0,76	17,3	1,90	4,28	4,97	1,02	1,2	12,6
Vorfluter (Seebach)	15.02.01	-	-	-	0,98	0,70	8,38	1,46	3,35	4,68	1,29	2,5	3,1
Interflowquelle	10.04.01	5,1	3,96	53,2	0,51	0,35	0,91	0,25	1,89	1,88	0,67	31,4	0,2
Deckschichtenq.	10.04.01	5,2	4,55	32,4	0,69	0,49	2,96	0,39	2,82	4,57	0,89	4,2	0,7
Basisquelle	10.04.01	7,1	5,92	43,3	1,16	0,78	4,63	2,32	4,12	5,13	1,51	1,6	4,8
Vorfluter (Seebach)	10.04.01	6,9	8,07	31,5	0,88	0,65	5,84	2,69	2,68	4,22	1,15	4,8	1,5
Interflowquelle	19.06.01	-	-	-	0,67	0,22	1,51	0,27	3,88	3,76	0,70	37,6	n.d.
Deckschichtenq.	19.06.01	-	-	-	0,58	0,23	2,04	0,20	2,52	6,25	0,67	8,4	n.d.
Basisquelle	19.06.01	-	-	-	1,26	0,81	3,65	1,21	3,53	6,71	1,29	0,9	2,0
Vorfluter (Seebach)	19.06.01	-	-	-	0,63	0,31	2,63	0,64	2,61	5,33	0,70	17,4	n.d.
Interflowquelle	15.10.01	keine Schüttung											
Deckschichtenq.	15.10.01	10,4	5,20	31,0	0,82	0,50	1,47	0,31	1,41	6,45	1,09	2,0	0,5
Basisquelle	15.10.01	7,9	6,10	42,0	1,16	0,69	3,84	1,26	2,07	4,97	1,52	0,8	3,8
Vorfluter (Seebach)	15.10.01	8,7	8,60	39,0	1,04	0,68	7,25	1,33	1,57	4,58	1,37	1,7	2,8
Blank	15.10.01	-	-	-	0,05	n.d.	0,34	0,01	n.d.	0,03	0,01	0,7	n.d.
Interflowquelle	20.12.01	keine Schüttung (eingefroren)											
Deckschichtenq.	20.12.01	3,3	4,80	29,2	0,81	0,60	7,90	0,32	3,55	5,05	1,16	1,9	4,2
Basisquelle	20.12.01	6,3	6,80	37,4	1,08	0,75	3,88	0,94	4,42	4,94	1,56	0,8	3,0
Vorfluter (Seebach)	20.12.01	4,5	6,87	34,9	0,97	0,74	4,05	0,97	3,67	4,75	1,41	1,3	1,8
Blank	20.12.01	-	-	-	0,11	0,13	0,64	0,03	0,02	0,06	0,08	0,6	n.d.
Interflowquelle	26.02.02	1,9	4,43	-	0,52	0,16	0,93	0,14	2,54	1,96	1,14	14,4	n.d.
Deckschichtenq.	26.02.02	2,6	4,05	-	0,44	0,27	1,00	0,17	3,12	3,74	0,95	8,3	0,5
Basisquelle	26.02.02	7,1	6,45	-	0,65	0,61	5,58	0,93	4,04	4,95	1,28	1,8	4,8
Vorfluter (Seebach)	26.02.02	3,8	5,20	-	0,44	0,33	2,50	0,40	2,18	2,50	1,01	12,5	1,5
Blank	26.02.02	-	-	-	0,34	n.d.	0,78	0,11	0,02	0,01	0,04	0,5	n.d.
Interflowquelle	24.04.02	6,6	6,55	38,5	1,14	0,39	8,08	1,46	1,13	0,83	0,62	16,3	3,0
Deckschichtenq.	24.04.02	3,3	4,62	29,1	0,76	0,62	1,10	0,34	3,09	5,96	0,92	2,6	0,3
Basisquelle	24.04.02	4,2	5,82	37,8	1,09	0,75	3,86	1,37	3,67	4,16	1,25	1,7	1,4
Vorfluter (Seebach)	24.04.02	4,4	7,36	34,3	0,98	0,73	4,03	1,32	2,82	4,18	1,14	1,9	1,5
Blank	24.04.02	-	-	-	0,35	2,6	0,24	0,35	0,05	0,13	0,12	0,6	n.d.

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Gewässertyp	Datum	T [°C]	pH	LF [μS cm ⁻¹]	K	Na	Ca	Mg	NO ₃	SO ₄	Cl	DOC	TIC
					[mg l ⁻¹]								
Interflowquelle	20.06.02	keine Schüttung											
Deckschichtenq.	20.06.02	10,8	5,91	27,0	0,82	0,6	1,17	0,35	2,80	5,95	0,99	2,2	0,5
Basisquelle	20.06.02	8,5	6,16	37,0	1,11	0,79	3,87	1,40	3,78	4,28	1,26	1,1	4,6
Vorfluter (Seebach)	20.06.02	12,5	7,32	37,0	1,04	0,75	4,31	1,43	2,96	4,23	1,23	1,6	1,8
Blank	20.06.02	-	-	-	n.d.	n.d.	0,25	0,35	n.d.	0,01	0,02	0,6	n.d.
Interflowquelle	01.07.02	keine Schüttung											
Deckschichtenq.	01.07.02	9,4	4,80	27,0	0,89	0,57	2,10	0,32	2,97	4,94	1,00	1,6	-
Basisquelle	01.07.02	7,2	5,8	36,0	1,14	0,82	4,11	1,66	3,60	4,17	1,30	2,0	-
Vorfluter (Seebach)	01.07.02	9,9	7,13	37,0	1,07	0,72	4,80	1,74	3,28	4,35	1,24	1,2	-
Blank	01.07.02	-	-	-	0,07	0,13	1,16	0,07	0,10	0,06	0,16	0,9	-
Interflowquelle	29.08.02	17,4	4,42	33,5	1,31	0,49	7,02	1,49	2,10	2,57	0,84	16,3	-
Deckschichtenq.	29.08.02	10,0	4,21	27,8	0,83	0,56	1,98	0,52	3,19	4,88	1,00	2,5	-
Basisquelle	29.08.02	8,2	5,62	39,2	1,20	0,56	4,56	1,80	4,36	4,58	1,36	1,0	-
Vorfluter (Seebach)	29.08.02	9,9	6,95	35,6	1,06	0,73	5,48	1,49	3,38	5,04	1,24	2,2	-
Blank	29.08.02	-	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	0,06	0,03	0,01	0,02	0,5	-

Tabelle A-27 Screening von Wasserproben auf PAK: Konzentrationen (ng l⁻¹) in Grundwasserproben.

Untersuchungsgebiet	Datum	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	BbF/BkF	BaP	Indeno	DahA	BghiP	Σ PAK ₁₅
Neckartal bei Tübingen	14.04.2000	3,5	n.d.	0,9	0,4	2,9	0,4	0,8	1,0	1,0	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7,9
Neckartal bei Tübingen	14.04.2000	7,1	n.d.	0,9	0,3	1,8	0,3	0,7	0,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,8
Neckartal bei Tübingen	14.04.2000	2,8	n.d.	0,7	0,3	1,4	0,3	0,7	0,7	0,9	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,6
Waldstein	10.05.2000	7,9	0,2	0,3	0,8	0,9	n.d.	0,4	0,4	0,4	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	0,3	0,5	4,7
Waldstein	10.05.2000	9,3	0,3	0,5	0,8	1,5	n.d.	0,5	0,6	0,2	0,2	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	5,3

Tabelle A-28 Screening von Wasserproben auf PAK: Konzentrationen (ng l⁻¹) in Trinkwasserproben (Leitungswasser).

Untersuchungsgebiet	Datum	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	BbF/BkF	BaP	Indeno	DahA	BghiP	Σ PAK ₁₅
Tübingen / Sigwartstr. 10	11.04.2000	9,1	0,2	0,7	1,4	8,8	0,2	3,0	0,9	0,2	0,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	15,8
Tübingen / Sigwartstr. 10	11.04.2000	5,5	0,1	0,6	1,5	10,3	0,2	3,0	0,9	0,8	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	17,7
Tübingen / Nauklerstr. 15	11.04.2000	5,5	0,1	0,6	1,5	10,3	0,2	3,0	0,9	0,8	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	17,7
Tübingen / Nauklerstr. 15	11.04.2000	5,5	0,1	0,5	1,6	10,5	0,1	3,0	0,9	0,9	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	18,0

Tabelle A-29 Screening von Wasserproben auf PAK: Konzentrationen (ng l⁻¹) in Oberflächengewässern (Bächen).

Untersuchungsgebiet	Datum	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	BbF/BkF	BaP	Indeno	DahA	BghiP	Σ PAK ₁₅
Schönbuch / Obere Lange Klinge	23.03.2000	2,5	n.d.	n.d.	n.d.	2,8	n.d.	2,7	2,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7,6
Schönbuch / Fischbachtal	23.03.2000	4,5	n.d.	n.d.	n.d.	2,4	n.d.	0,8	0,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,9
Schönbuch / Lindach	23.03.2000	5,1	n.d.	n.d.	n.d.	1,1	n.d.	0,5	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,1

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Tabelle A-29, Fortsetzung

Untersuchungsgebiet	Datum	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	BbF/BkF	BaP	Indeno	DahA	BghiP	Σ PAK₁₅
Schönbuch / Denzenbergbach	23.03.2000	4,3	n.d.	n.d.	n.d.	1,6	n.d.	0,6	0,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,6
Schönbuch / Arenbach	23.03.2000	0,2	n.d.	n.d.	0,6	2,5	0,1	1,2	0,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,2
Schönbuch / Gr. Goldersbach	23.03.2000	6,9	n.d.	3,4	n.d.	1,6	n.d.	0,5	0,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,0
Schönbuch / Seebach	23.03.2000	10,4	n.d.	1,8	0,9	2,0	0,4	1,1	0,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,7
Schönbuch / Bach bei P15	23.03.2000	6,5	n.d.	1,2	n.d.	0,6	n.d.	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,1
Schönbuch / Kirnbach	23.03.2000	4,9	n.d.	n.d.	n.d.	2,1	n.d.	0,8	0,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,6
Schönbuch / Kl. Goldersbach	23.03.2000	12,7	1,3	1,5	1,3	3,3	0,3	1,5	1,1	0,5	0,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	11,5
Echaz	28.03.2000	4,4	0,4	0,4	0,3	1,5	0,3	2,6	2,1	1,5	1,5	1,7	1,5	0,7	n.d.	0,6	15,1
Lehstenbach / Waldstein	10.05.2000	12,5	0,4	3,2	1,3	1,5	0,3	0,5	0,3	0,2	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8,1
Lehstenbach / Waldstein	10.05.2000	16,8	0,8	2,4	2,1	2,1	0,2	0,6	0,5	0,3	0,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	9,4
Lehstenbach / Waldstein	10.05.2000	8,5	0,5	n.d.	0,6	0,9	n.d.	0,2	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,9
Lehstenbach / Waldstein	10.05.2000	7,6	0,3	0,4	0,8	1,1	n.d.	0,4	0,2	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,6
Lehstenbach / Waldstein	10.05.2000	8,0	0,6	0,2	0,8	1,1	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,8
Waldstein	10.05.2000	8,8	2,4	1,5	8,6	39,1	6,4	6,3	4,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,4	n.d.	0,6	69,7
Waldstein	10.05.2000	7,5	0,5	1,9	1,2	1,2	n.d.	0,5	0,5	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,6
Waldstein	10.05.2000	7,7	0,3	n.d.	0,8	1,1	0,2	0,5	0,5	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,9
Nordschwarzwald / Seebach	28.07.2000	2,8	2,0	1,7	1,0	1,7	0,9	1,4	1,6	n.d.	1,3	1,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	13,6
Nordschwarzwald / Seebach	28.07.2000	5,2	0,8	0,9	1,0	1,3	0,2	1,0	0,9	0,3	0,7	0,9	1,0	n.d.	n.d.	n.d.	9,1
Nordschwarzwald / Seebach	28.07.2000	5,4	0,8	0,5	1,4	4,7	1,1	11,2	8,7	4,8	2,3	5,7	3,9	3,0	0,5	2,1	50,7
Nordschwarzwald / Seebach	28.07.2000	5,0	0,4	0,9	0,6	1,7	0,3	2,1	1,8	0,7	1,4	1,4	0,3	n.d.	n.d.	0,4	12,0

Tabelle A-30 Screening von Wasserproben auf PAK: Konzentrationen (ng l⁻¹) in Quellwässern.

Untersuchungsgebiet	Datum	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	BbF/BkF	BaP	Indeno	DahA	BghiP	Σ PAK ₁₅
Schönbuch / Schlempp-Brunnen	23.03.2000	5,5	n.d.	n.d.	n.d.	0,4	n.d.	0,2	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,7
Schönbuch / Kirnbachtal "1870"	23.03.2000	3,1	n.d.	0,5	n.d.	0,6	n.d.	0,2	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,4
Schönbuch / Jungbrunnen	23.03.2000	4,2	n.d.	1,6	n.d.	0,5	n.d.	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,3
Schönbuch / Bebenhausen (Br.)	23.03.2000	2,3	n.d.	0,4	n.d.	0,6	n.d.	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,2
Schönbuch / Seebach/Quelle	23.03.2000	1,6	n.d.	n.d.	n.d.	1,0	n.d.	0,4	0,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,8
Schönbuch / Große Bärlochquelle	23.03.2000	6,4	n.d.	1,6	n.d.	0,5	n.d.	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,4
Schönbuch / Stellenbrunnen	23.03.2000	7,5	n.d.	2,3	n.d.	0,4	n.d.	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,9
Schönbuch / Neuhauser Wand	23.03.2000	2,1	n.d.	0,5	n.d.	0,4	n.d.	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,0
Schönbuch / Hedwigs-Quelle	23.03.2000	2,0	n.d.	0,4	n.d.	0,4	n.d.	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,9
Schönbuch / Aicher Brunnen	23.03.2000	3,6	n.d.	0,4	0,3	0,3	n.d.	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,2
Schönbuch / Heilbrunnen	23.03.2000	3,9	n.d.	0,3	0,2	0,3	n.d.	0,1	0,1	0,3	n.d.	n.d.	0,9	n.d.	n.d.	n.d.	2,1
Schönbuch / Häfnerbrunnen	23.03.2000	3,7	n.d.	0,3	0,3	0,3	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,0
Schönbuch / Hofmeistersteig-Br.	23.03.2000	3,6	n.d.	0,3	0,2	0,3	n.d.	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,0
Schönbuch / Neubrunnen	23.03.2000	1,2	n.d.	n.d.	n.d.	0,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,4
Schönbuch / Schwabentreu-Br.	23.03.2000	1,6	n.d.	0,8	n.d.	0,3	n.d.	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,3
Schönbuch / Kl. Goldersbach	23.03.2000	3,6	0,3	1,1	0,5	5,4	0,4	8,6	7,7	2,4	4,4	6,6	2,2	1,4	n.d.	1,0	42,0
Schönbuch / Kapellenbrunnen	23.03.2000	0,9	n.d.	0,7	n.d.	0,4	n.d.	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,3
Schönbuch / Eselstritt	23.03.2000	3,4	n.d.	0,6	n.d.	0,6	n.d.	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,4
Schönbuch / Sulzbachquelle	23.03.2000	3,1	n.d.	1,5	0,2	0,6	n.d.	0,1	0,1	0,4	n.d.	n.d.	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	3,4
Schönbuch / Quelle Lindachtal	23.03.2000	1,8	n.d.	n.d.	n.d.	0,9	n.d.	0,2	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,3

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Tabelle A-30, Fortsetzung

Untersuchungsgebiet	Datum	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	BbF/BkF	BaP	Indeno	DahA	BghiP	Σ PAK₁₅
Schönbuch / Sommertalbrunnen	23.03.2000	3,8	n.d.	3,1	n.d.	1,0	n.d.	0,3	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,7
Schönbuch / Kalter Brunnen	23.03.2000	3,9	0,2	0,8	0,3	0,5	0,1	0,1	0,1	0,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,6
Schönbuch / Urschelrainquelle	23.03.2000	8,3	0,3	1,0	0,6	2,5	0,1	2,1	1,4	0,9	1,1	1,3	0,7	n.d.	n.d.	n.d.	12,1
Schönbuch / Denzenbergquelle	23.03.2000	3,0	n.d.	0,5	0,2	0,6	n.d.	0,2	0,2	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,0
Schönbuch / Königsbrunnen	23.03.2000	5,5	n.d.	0,3	0,3	0,3	n.d.	0,1	0,1	0,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,4
Schönbuch / Hermann-Löns-Br.	23.03.2000	3,9	n.d.	0,5	n.d.	0,7	n.d.	0,3	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,7
Schönbuch / Elefantenbrunnen	23.03.2000	6,8	n.d.	1,1	n.d.	0,4	n.d.	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,7
Schönbuch / Happsteig-Brunnen	23.03.2000	3,1	n.d.	0,3	0,3	0,5	n.d.	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,3
Schönbuch / Saubrunnen	23.03.2000	3,6	0,1	0,7	0,2	0,7	n.d.	0,1	0,1	0,4	n.d.	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	2,6
Schönbuch / Geschlossener Br.	23.03.2000	7,0	n.d.	1,2	n.d.	0,5	0,1	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,0
Schönbuch / Schwefelbrunnen	23.03.2000	4,4	n.d.	0,4	0,2	0,4	n.d.	0,1	0,1	0,3	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,6
Schönbuch / Bettelbrunnen	23.03.2000	3,8	n.d.	0,8	n.d.	0,9	n.d.	0,1	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,0
Schönbuch / Vogelbrunnen	23.03.2000	3,1	n.d.	0,7	0,2	0,6	n.d.	0,1	0,1	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,0
Schönbuch / Königsbrunnen	23.03.2000	7,4	0,3	1,0	n.d.	0,5	n.d.	0,1	0,1	0,3	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,4
Waldstein	10.05.2000	7,8	0,3	0,3	1,0	0,9	0,1	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,9
Waldstein	10.05.2000	9,1	0,3	0,6	0,6	1,0	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,1
Nordschwarzwald / Seebach	28.07.2000	4,6	0,3	0,6	0,6	0,6	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	3,4
Nordschwarzwald / Seebach	28.07.2000	5,3	0,3	0,8	0,5	1,2	0,1	0,6	0,6	0,4	0,3	0,4	0,3	0,2	0,2	0,2	6,0
Nordschwarzwald / Seebach	28.07.2000	4,6	0,4	1,4	1,2	1,5	0,3	1,5	1,1	0,5	1,1	1,3	0,4	n.d.	n.d.	0,8	11,4
Nordschwarzwald / Seebach	28.07.2000	4,4	0,2	0,9	0,5	1,1	0,2	1,1	0,8	0,3	0,7	0,8	0,3	0,5	n.d.	0,5	7,9

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Tabelle A-30, Fortsetzung

Untersuchungsgebiet	Datum	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	BbF/BkF	BaP	Indeno	DahA	BghiP	Σ PAK ₁₅
Nordschwarzwald / Seebach	28.07.2000	5,1	0,5	1,0	1,9	2,3	0,6	4,3	4,0	2,0	3,9	5,1	2,3	2,3	0,5	2,1	32,6
Nordschwarzwald / Seebach	28.07.2000	9,8	0,7	2,5	1,7	2,5	0,5	2,3	2,2	0,9	2,4	3,0	0,8	0,9	n.d.	1,0	21,3
Nordschwarzwald / Seebach	28.07.2000	4,2	0,3	1,3	0,6	1,8	0,3	2,6	2,1	0,7	1,9	2,1	1,0	n.d.	n.d.	1,2	15,9
Nordschwarzwald / Seebach	28.07.2000	4,1	0,3	1,0	0,4	1,2	0,2	1,6	1,4	0,5	1,2	1,0	0,6	n.d.	n.d.	0,7	10,0
Nordschwarzwald / Seebach	28.07.2000	4,1	0,3	1,1	1,4	1,5	0,3	1,7	1,7	0,5	4,9	7,4	10,7	3,6	n.d.	2,9	37,9
Nordschwarzwald / Seebach	28.07.2000	4,2	0,4	1,1	0,6	1,3	0,4	2,0	1,9	0,7	4,4	6,2	1,2	3,1	n.d.	2,6	25,9
Nordschwarzwald / Seebach	28.07.2000	5,6	0,6	1,5	1,9	1,6	0,2	1,2	0,9	2,1	1,0	1,6	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	13,1
Nordschwarzwald / Seebach	28.07.2000	5,0	0,3	1,1	0,5	0,9	0,1	0,5	0,5	0,9	0,5	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,9
Nordschwarzwald / Baumannsbr.	28.07.2000	4,4	0,2	0,9	0,5	0,7	0,1	0,2	0,2	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,1
Nordschwarzwald / Baumannsbr.	28.07.2000	4,8	0,2	0,8	0,2	0,6	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,5
Nordschwarzwald / Lemmleinsbr.	28.07.2000	4,0	0,2	1,1	0,4	0,8	0,2	0,6	0,5	0,9	0,6	0,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,0
Nordschwarzwald / Lemmleinsbr.	28.07.2000	5,8	0,4	0,7	0,4	0,6	0,1	0,4	0,4	0,2	0,4	0,5	0,3	n.d.	n.d.	0,1	4,6

Tabelle A-31 Zeitreihe der PAK-Konzentrationen (ng l⁻¹) in Gewässerproben des Untersuchungsgebietes „Seebach“ (Stichtagsbeprobungen).

Gewässertyp	Datum	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	B(b)F, B(k)F	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP	Σ PAK ₁₅
Interflowquelle (SB 2)	28.07. 00	4,1	0,3	1,1	1,4	1,5	0,3	1,7	1,7	0,5	4,9	7,4	n.d.	10,7	n.d.	3,6	n.d.	2,9	37,9
Interflowquelle (SB 2)	28.07.00	4,2	0,4	1,1	0,6	1,3	0,4	2,0	1,9	0,7	4,4	6,2	n.d.	1,2	n.d.	3,1	n.d.	2,6	25,9
Deckschichtenq. (SB 1)	28.07.00	4,2	0,3	1,3	0,6	1,8	0,3	2,6	2,1	0,7	1,9	2,1	n.d.	1,0	n.d.	n.d.	n.d.	1,2	15,9
Deckschichtenq. (SB 1)	28.07.00	4,1	0,3	1,0	0,4	1,2	0,2	1,6	1,4	0,5	1,2	1,0	n.d.	0,6	n.d.	n.d.	n.d.	0,7	10,0

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Tabelle A-31, Fortsetzung

Gewässertyp	Datum	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	B(b)F, B(k)F	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP	Σ PAK ₁₅
Basisquelle (SB 8)	28.07.00	4,6	0,3	0,6	0,6	0,6	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,4
Basisquelle (SB 8)	28.07.00	5,3	0,3	0,8	0,5	1,2	0,1	0,6	0,6	0,4	0,3	0,4	n.d.	0,3	n.d.	0,2	0,2	0,2	6,0
Vorfluter (Seebach, SB 13)	28.07.00	2,8	2,0	1,7	1,0	1,7	0,9	1,4	1,6	n.d.	1,3	1,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	13,6
Vorfluter (Seebach, SB 13)	28.07.00	5,2	0,8	0,9	1,0	1,3	0,2	1,0	0,9	0,3	0,7	0,9	n.d.	1,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	9,1
Vorfluter (Seebach, SB 13)	28.07.00	5,0	0,4	0,9	0,6	1,7	0,3	2,1	1,8	0,7	1,4	1,4	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	0,4	12,0
Blank	28.07.00	4,4	0,2	0,6	0,2	0,5	0,1	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,9
Blank	28.07.00	4,7	0,3	0,6	0,2	0,6	n.d.	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,9
Interflowquelle (SB 2)	07.09.00	4,1	0,2	1,0	0,6	1,4	0,1	0,5	0,8	0,1	1,9	2,0	n.d.	1,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	9,8
Interflowquelle (SB 2)	07.09.00	4,6	0,2	1,4	0,5	2,4	0,2	0,6	1,3	2,6	1,8	2,2	n.d.	1,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	14,3
Deckschichtenq. (SB 1)	07.09.00	4,2	0,2	0,6	0,3	0,8	n.d.	0,1	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,4
Deckschichtenq. (SB 1)	07.09.00	4,2	0,2	0,6	0,3	1,0	0,1	0,1	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,7
Basisquelle (SB 8)	07.09.00	4,9	0,2	0,8	0,3	1,3	0,1	0,2	0,6	n.d.	0,1	0,1	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,8
Basisquelle (SB 8)	07.09.00	4,6	0,2	0,6	0,3	0,9	0,1	0,2	0,4	n.d.	0,1	0,1	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,8
Vorfluter (Seebach, SB 13)	07.09.00	5,9	0,2	1,1	0,6	1,2	0,1	0,5	0,4	0,2	0,3	0,7	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,5
Vorfluter (Seebach, SB 13)	07.09.00	5,4	0,2	1,0	0,6	1,1	0,1	0,4	0,3	0,1	0,4	0,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,4
Blank	07.09.00	4,7	0,2	0,8	0,2	0,5	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,8
Blank	07.09.00	4,4	0,2	0,7	0,2	0,5	n.d.	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,7
Interflowquelle (SB 2)	30.11.00	21,4	0,8	0,2	0,5	1,0	0,1	0,2	0,2	n.d.	0,1	1,3	0,1	n.d.	n.d.	0,2	0,2	n.d.	5,0
Interflowquelle (SB 2)	30.11.00	21,2	0,9	0,3	0,5	1,0	0,1	0,2	0,3	0,1	0,4	1,0	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	4,9

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Tabelle A-31, Fortsetzung

Gewässertyp	Datum	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	B(b)F, B(k)F	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP	Σ PAK ₁₅
Deckschichtenq. (SB 1)	30.11.00	20,0	0,7	n.d.	0,7	1,0	0,1	0,2	0,3	n.d.	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,2
Deckschichtenq. (SB 1)	30.11.00	21,8	0,8	n.d.	0,8	1,1	0,1	0,3	0,1	n.d.	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,5
Basisquelle (SB 8)	30.11.00	17,3	0,7	n.d.	0,7	1,0	0,1	0,3	0,2	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,2
Basisquelle (SB 8)	30.11.00	16,7	0,8	n.d.	0,7	1,4	0,2	0,7	0,4	n.d.	n.d.	0,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,5
Vorfluter (Seebach, SB 13)	30.11.00	22,5	0,9	0,4	1,1	1,7	0,3	1,4	1,1	0,8	0,7	0,9	n.d.	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	9,3
Vorfluter (Seebach, SB 13)	30.11.00	27,7	1,3	0,7	1,3	1,7	0,2	0,6	0,6	0,2	0,2	0,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7,6
Blank	30.11.00	20,6	0,5	0,4	0,7	0,8	0,1	0,3	0,2	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,9
Blank	30.11.00	23,8	0,7	n.d.	0,7	0,9	0,1	0,3	0,2	n.d.	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,1
Interflowquelle (SB 2)	15.02.01	8,4	0,5	0,5	0,8	1,3	0,2	0,5	0,4	0,1	0,8	11,5	0,5	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	17,2
Interflowquelle (SB 2)	15.02.01	9,2	0,8	0,6	1,0	1,5	0,1	0,6	0,5	0,1	0,8	12,7	0,6	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	19,2
Deckschichtenq. (SB 1)	15.02.01	6,6	0,4	0,2	0,9	1,3	0,2	0,3	0,3	n.d.	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,8
Deckschichtenq. (SB 1)	15.02.01	7,2	0,3	0,1	0,5	0,9	0,1	0,2	0,2	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,4
Basisquelle (SB 8)	15.02.01	5,6	0,3	0,1	0,6	0,9	0,1	0,2	0,2	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,4
Basisquelle (SB 8)	15.02.01	8,3	0,4	n.d.	n.d.	2,0	n.d.	0,6	0,6	n.d.	n.d.	0,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,3
Vorfluter (Seebach, SB 13)	15.02.01	9,1	0,5	0,3	0,9	1,2	0,1	0,5	0,4	0,2	0,2	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,5
Vorfluter (Seebach, SB 13)	15.02.01	8,3	0,4	0,4	1,3	1,4	0,2	0,6	0,5	n.d.	n.d.	0,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,4
Blank	15.02.01	7,7	0,4	0,2	0,8	1,0	0,2	0,2	0,3	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,1
Blank	15.02.01	9,4	0,5	0,2	0,5	0,7	0,1	0,2	0,1	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,4
Interflowquelle (SB 2)	10.04.01	7,5	1,4	2,6	1,2	4,3	n.d.	5,0	3,9	n.d.	5,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,1	26,6

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Tabelle A-31, Fortsetzung

Gewässertyp	Datum	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	B(b)F, B(k)F	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP	Σ PAK ₁₅
Interflowquelle (SB 2)	10.04.01	4,1	n.d.	3,8	2,3	4,0	n.d.	1,8	1,4	n.d.	4,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,3	21,9
Deckschichtenq. (SB 1)	10.04.01	4,9	n.d.	1,8	0,9	3,7	n.d.	1,1	0,9	0,4	0,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,3	11,0
Deckschichtenq. (SB 1)	10.04.01	7,1	n.d.	2,6	1,5	3,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,1	12,6
Basisquelle (SB 8)	10.04.01	3,2	n.d.	0,7	0,5	1,2	0,2	0,3	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,0
Basisquelle (SB 8)	10.04.01	5,3	n.d.	0,6	0,6	1,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,5
Vorfluter (Seebach, SB 13)	10.04.01	5,5	n.d.	1,8	0,9	1,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,4
Blank	10.04.01	5,7	n.d.	0,9	0,8	1,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,9
Blank	10.04.01	4,2	n.d.	0,8	0,6	1,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,5
Interflowquelle (SB 2)	19.06.01	4,3	n.d.	n.d.	0,4	1,3	0,3	1,3	0,9	0,4	2,1	5,4	2,5	n.d.	n.d.	1,1	n.d.	1,0	14,1
Interflowquelle (SB 2)	19.06.01	4,2	n.d.	0,2	0,4	1,1	0,1	0,6	0,5	0,2	1,7	4,5	2,0	0,2	n.d.	0,8	0,1	0,7	11,1
Deckschichtenq. (SB 1)	19.06.01	3,8	n.d.	0,3	0,3	0,8	0,2	0,4	0,4	0,4	1,0	4,7	2,0	0,8	0,4	1,1	n.d.	1,1	11,6
Deckschichtenq. (SB 1)	19.06.01	3,7	n.d.	0,2	0,4	1,0	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,9
Basisquelle (SB 8)	19.06.01	3,9	n.d.	0,2	0,4	0,9	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,9
Basisquelle (SB 8)	19.06.01	3,4	n.d.	n.d.	0,3	1,1	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,6
Vorfluter (Seebach, SB 13)	19.06.01	5,4	n.d.	0,9	0,8	1,7	0,2	0,6	0,5	0,2	0,4	1,1	0,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,3
Blank	19.06.01	6,0	n.d.	0,8	0,7	1,6	0,2	0,7	0,5	0,2	0,5	1,3	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,5
Blank	19.06.01	3,9	n.d.	0,3	0,3	0,7	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,7
Interflowquelle (SB 2)	15.10.01	keine Schüttung																	
Deckschichtenq. (SB 1)	15.10.01	29,4	n.d.	n.d.	1,8	2,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,2

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Tabelle A-31, Fortsetzung

Gewässertyp	Datum	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	B(b)F, B(k)F	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP	Σ PAK ₁₅
Deckschichtenq. (SB 1)	15.10.01	5,8	0,2	n.d.	0,5	0,8	n.d.	0,3	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,0
Basisquelle (SB 8)	15.10.01	4,6	0,3	0,2	0,3	0,8	0,1	0,3	0,3	n.d.	0,1	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,5
Basisquelle (SB 8)	15.10.01	5,2	0,4	0,2	0,4	1,2	0,1	0,4	0,3	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,1
Vorfluter (Seebach, SB 13)	15.10.01	5,9	0,4	0,2	0,6	1,1	0,2	0,3	0,4	n.d.	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,4
Vorfluter (Seebach, SB 13)	15.10.01	4,7	0,2	0,2	0,4	1,1	0,1	0,7	0,5	n.d.	0,1	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,7
Blank	15.10.01	4,9	0,2	0,2	0,3	0,6	0,1	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,5
Blank	15.10.01	4,9	0,3	0,2	0,4	0,8	0,2	0,2	0,2	n.d.	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,5
Interflowquelle (SB 2)	20.12.01	keine Schüttung																	
Deckschichtenq. (SB 1)	20.12.01	18,9	1,2	0,5	1,5	3,3	0,4	1,0	0,5	n.d.	0,2	2,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	11,1
Deckschichtenq. (SB 1)	20.12.01	13,5	0,9	0,3	1,4	1,8	0,4	0,8	0,5	n.d.	0,1	3,0	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	9,1
Basisquelle (SB 8)	20.12.01	15,9	1,2	0,3	1,7	1,7	0,4	0,6	0,3	n.d.	n.d.	4,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10,7
Basisquelle (SB 8)	20.12.01	13,3	1,1	0,2	1,1	1,5	0,3	0,6	0,3	n.d.	0,1	1,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7,0
Vorfluter (Seebach, SB 13)	20.12.01	42,6	2,7	0,8	4,5	3,9	1,0	1,5	0,8	n.d.	n.d.	8,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	23,4
Vorfluter (Seebach, SB 13)	20.12.01	19,5	4,9	2,5	3,0	2,1	0,5	1,0	0,5	n.d.	0,2	2,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	16,8
Blank	20.12.01	11,7	1,0	0,3	1,2	1,3	0,3	0,4	0,2	n.d.	n.d.	1,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,5
Interflowquelle (SB 2)	26.02.02	7,5	0,7	1,3	1,3	1,5	0,3	1,2	0,8	n.d.	0,7	6,4	0,9	0,4	0,2	1,0	0,1	0,6	16,2
Interflowquelle (SB 2)	26.02.02	7,3	0,7	0,7	1,2	1,4	0,3	1,1	0,8	n.d.	0,8	5,4	0,9	0,4	0,2	1,0	0,2	0,7	14,6
Deckschichtenq. (SB 1)	26.02.02	5,7	0,5	0,4	0,9	0,7	0,2	0,5	0,3	n.d.	0,1	2,7	0,1	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	0,1	6,4
Deckschichtenq. (SB 1)	26.02.02	6,6	0,7	0,6	1,3	1,1	0,2	0,6	0,3	n.d.	0,1	5,1	0,1	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	10,0

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Tabelle A-31, Fortsetzung

Gewässertyp	Datum	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	B(b)F, B(k)F	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP	Σ PAK ₁₅
Basisquelle (SB 8)	26.02.02	6,1	0,5	0,6	0,7	0,7	0,2	0,3	0,1	n.d.	n.d.	1,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,1
Basisquelle (SB 8)	26.02.02	5,8	0,5	0,5	1,0	0,8	0,2	0,3	0,2	n.d.	n.d.	1,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,2
Vorfluter (Seebach, SB 13)	26.02.02	4,5	0,5	0,9	0,8	0,8	0,2	0,5	0,3	n.d.	n.d.	3,2	0,1	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	7,3
Vorfluter (Seebach, SB 13)	26.02.02	8,9	0,7	0,3	1,1	1,3	0,3	0,7	0,4	n.d.	0,3	3,7	0,2	0,1	n.d.	0,3	n.d.	0,2	9,4
Blank	26.02.02	6,5	0,6	0,9	1,1	1,0	0,2	0,3	0,2	n.d.	n.d.	2,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,4
Blank	26.02.02	7,1	0,5	0,5	0,8	0,8	0,2	0,3	0,1	n.d.	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,5
Interflowquelle (SB 2)	24.04.02	6,3	0,3	0,3	0,8	1,4	0,3	0,7	0,7	n.d.	n.d.	3,4	1,3	0,2	0,4	0,7	0,2	0,7	9,8
Interflowquelle (SB 2)	24.04.02	6,0	0,4	0,4	1,2	1,9	0,4	1,1	0,7	n.d.	n.d.	4,3	2,0	0,3	0,7	1,2	0,3	1,6	13,7
Deckschichtenq. (SB 1)	24.04.02	6,6	0,4	0,2	1,0	1,4	0,3	0,4	0,2	n.d.	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,4
Deckschichtenq. (SB 1)	24.04.02	8,5	0,5	n.d.	1,5	1,6	0,5	0,6	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,0
Basisquelle (SB 8)	24.04.02	4,4	0,3	0,2	1,9	0,8	0,1	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,5
Basisquelle (SB 8)	24.04.02	5,9	0,3	0,3	0,7	1,5	0,3	1,1	0,7	0,2	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,2
Vorfluter (Seebach, SB 13)	24.04.02	7,5	0,5	0,2	1,2	1,5	0,4	0,5	0,3	n.d.	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,9
Vorfluter (Seebach, SB 13)	24.04.02	6,3	0,3	0,2	0,9	1,3	0,2	0,5	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,6
Blank	24.04.02	3,5	0,3	0,1	0,4	0,7	0,1	0,1	0,1	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,0
Interflowquelle (SB 2)	20.06.02	keine Schüttung																	
Deckschichtenq. (SB 1)	20.06.02	7,4	0,3	0,4	1,0	1,3	0,3	0,7	0,5	n.d.	n.d.	0,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,3
Deckschichtenq. (SB 1)	20.06.02	6,4	0,3	0,2	0,7	1,0	0,2	0,3	0,2	n.d.	n.d.	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,4
Basisquelle (SB 8)	20.06.02	6,8	0,3	0,3	0,8	1,2	0,3	0,3	0,2	n.d.	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,5

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Tabelle A-31, Fortsetzung

Gewässertyp	Datum	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	B(b)F, B(k)F	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP	Σ PAK ₁₅	
Basisquelle (SB 8)	20.06.02	6,4	0,2	0,2	0,7	0,9	0,2	0,2	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,6	
Vorfluter (Seebach, SB 13)	20.06.02	7,7	0,3	0,3	1,2	1,5	0,3	0,3	0,2	n.d.	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,2	
Vorfluter (Seebach, SB 13)	20.06.02	6,5	0,3	0,3	0,8	1,1	0,2	0,3	0,2	n.d.	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,5	
Blank	20.06.02	6,6	0,3	0,3	0,7	1,1	0,2	0,2	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,8	
Blank	20.06.02	7,3	0,2	0,3	0,8	1,3	0,2	0,2	0,2	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,3	
Interflowquelle (SB 2)	01.07.02	keine Schüttung																		
Deckschichtenq. (SB 1)	01.07.02	7,5	0,4	0,2	1,1	1,3	0,3	0,2	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,7	
Deckschichtenq. (SB 1)	01.07.02	7,3	0,5	0,2	1,0	1,1	0,2	0,2	0,1	n.d.	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,6	
Basisquelle (SB 8)	01.07.02	5,7	0,4	0,3	0,8	0,9	0,2	0,1	0,1	n.d.	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,1	
Basisquelle (SB 8)	01.07.02	8,4	0,3	0,4	0,9	1,2	0,2	0,3	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,5	
Vorfluter (Seebach, SB 13)	01.07.02	8,0	0,4	0,2	1,1	1,1	0,3	0,2	0,2	n.d.	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,7	
Vorfluter (Seebach, SB 13)	01.07.02	7,6	0,5	0,2	1,0	1,2	0,3	0,3	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,5	
Blank	01.07.02	6,8	0,3	0,2	0,9	1,0	0,2	0,2	0,2	n.d.	n.d.	0,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,6	
Blank	01.07.02	6,6	0,2	0,2	0,8	0,9	0,2	0,2	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,6	
Interflowquelle (SB 2)	29.08.02	13,4	2,4	n.d.	2,4	3,3	0,5	1,0	0,9	0,9	0,5	4,2	1,5	n.d.	0,2	2,5	n.d.	1,7	20,4	
Deckschichtenq. (SB 1)	29.08.02	3,9	0,6	n.d.	1,1	1,6	n.d.	0,4	0,4	n.d.	n.d.	0,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,5	
Deckschichtenq. (SB 1)	29.08.02	n.d.	1,8	n.d.	1,3	2,0	0,3	0,4	0,3	n.d.	n.d.	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,5	
Basisquelle (SB 8)	29.08.02	n.d.	n.d.	n.d.	1,0	4,6	0,8	3,8	2,3	n.d.	n.d.	0,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	12,9	
Basisquelle (SB 8)	29.08.02	4,0	0,6	n.d.	1,0	1,3	0,2	0,4	0,2	n.d.	n.d.	1,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,7	
Vorfluter (Seebach, SB 13)	29.08.02	n.d.	1,5	n.d.	1,0	1,4	n.d.	0,4	0,4	n.d.	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,9	
Vorfluter (Seebach, SB 13)	29.08.02	4,2	0,5	n.d.	0,9	1,5	0,3	0,4	0,5	n.d.	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,4	
Blank	29.08.02	3,6	0,4	n.d.	0,6	0,9	0,2	0,2	0,2	n.d.	n.d.	0,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,8	
Blank	29.08.02	3,6	0,7	n.d.	0,7	1,2	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,1	

Tabelle A-32 PAK-Konzentrationen (ng l-1) im Bachwasser der „Langen Klinge“ im Untersuchungsgebiet „Schönbuch“. Ergebnisse von Stichtagsbeprobungen

Beprobungsort	Datum	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	B(b)F, B(k)F	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP	Σ PAK ₁₅
Alter Pegel 17	20.03.00	2,5	n.d.	n.d.	n.d.	2,8	n.d.	2,7	2,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7,5
Blank	20.03.00	2,9	n.d.	0,5	n.d.	0,6	0,1	0,2	0,2	0,4	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,1
Alter Pegel 17	12.04.00	1,8	0,5	1,0	n.d.	4,1	0,7	1,6	1,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8,9
Alter Pegel 17	12.04.00	5,1	0,1	0,8	n.d.	2,7	0,2	1,6	0,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,3
Alter Pegel 17	24.04.00	3,5	n.d.	n.d.	n.d.	4,8	n.d.	4,8	4,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	13,7
Alter Pegel 17	24.04.00	3,0	n.d.	n.d.	0,7	2,9	n.d.	1,5	1,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,4
Blank	24.04.00	3,7	n.d.	0,3	0,4	2,0	0,2	0,8	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,2
Mündung zur Lindach	26.10.01	8,0	0,2	0,2	0,5	1,1	0,4	0,4	0,3	n.d.	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,5
Mündung zur Lindach	26.10.01	28,8	1,8	n.d.	2,2	2,5	0,8	0,9	0,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8,9
Alter Pegel 17	26.10.01	9,7	0,5	0,3	0,6	1,3	0,2	0,6	0,4	0,4	0,2	0,3	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,0
Alter Pegel 17	26.10.01	28,5	0,9	0,3	0,5	1,3	0,3	0,8	0,6	0,4	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	n.d.	0,1	6,5
Blank	26.10.01	8,4	0,5	0,2	0,4	0,8	0,1	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,2
Blank	26.10.01	8,2	0,4	0,2	0,3	1,1	0,1	0,3	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,3

Tabelle A-33 PAK-Konzentrationen (ng l⁻¹) im Bachwasser der „Langen Klinge“ im Schönbuch, zeitlich integrierende Probenahme mit Adsorberkartuschen (2 in Reihe: Vordere Kartusche = LKv, hintere Kartusche = LKh).

Zeitraum		Volumen [l]	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	B(b)F, B(k)F	BeP	BaP	Per	Indeno	DahA	BghiP	Σ PAK ₁₅	
LKv	12.04.-26.04.2001	40	9,6	0,5	3,9	1,8	2,2	0,7	1,1	0,8	0,1	0,6	1,6	0,6	n.d.	0,4	n.d.	n.d.	0,5	13,8	
LKh			7,9	0,1	5,1	2,5	2,9	0,7	0,8	0,6	n.d.	0,4	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,1	13,4	
Blank			4,1	0,1	0,4	0,4	1,6	0,4	0,4	0,3	0,1	0,2	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	n.d.	0,2	4,7
26.04.-10.05.2001		Umgestürzter Baum blockierte Leitung, nur 2 l Beprobungsvolumen																			
10.05.-31.05.2001		Leitung durch Viehverbiss zerstört, nur 1,5 l Beprobungsvolumen																			
31.05.-06.07.2001		Unterspülung des Wehres im Anschluss an Hochwasser, Kartuscheneinlass oberhalb der Wasseroberfläche																			
LKv	06.07.-03.08.2001	68	4,6	0,3	0,6	0,4	1,3	0,3	2,1	7,3	0,3	0,5	1,0	0,4	0,4	0,3	0,4	n.d.	0,4	15,3	
LKh			2,2	0,2	0,7	0,4	0,9	0,2	0,7	0,8	0,3	0,3	0,2	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,7
Blank			2,2	n.d.	0,2	0,2	0,8	0,1	0,3	0,3	0,1	0,1	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,1	2,4
LKv	03.08.-27.09.2001	26	9,2	0,7	1,6	0,8	2,3	0,2	0,9	0,7	0,2	0,2	0,4	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	8,4	
LKh			8,7	0,7	1,2	0,4	1,2	0,1	0,5	0,3	0,1	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,8
Blank			4,5	0,1	0,5	0,5	2,9	0,5	1,0	0,8	0,2	0,2	0,4	0,1	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	0,1	n.d.	7,1
LKv	27.09.01-26.02.02	32	7,4	0,4	0,5	0,6	2,2	0,2	0,8	0,6	0,2	0,3	0,7	0,1	0,2	0,1	0,1	n.d.	0,1	6,7	
LKh			6,9	0,3	0,3	0,6	1,9	0,2	1,1	0,7	0,1	0,1	0,5	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,8
LKv	26.02.-20.03.2002	44	0,7	n.d.	n.d.	0,1	0,2	n.d.	0,1	0,1	n.d.	0,1	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,0
LKh			0,3	n.d.	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.



**In der Reihe C Hydro-, Ingenieur- und Umweltgeologie
der Tübinger Geowissenschaftlichen Arbeiten (TGA) sind bisher erschienen:**

- Nr. 1: Grathwohl, Peter (1989): Verteilung unpolarer organischer Verbindungen in der wasserungesättigten Bodenzone am Beispiel der leichtflüchtigen aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffe. 102 S.
- Nr. 2: Eisele, Gerhard (1989): Labor- und Felduntersuchungen zur Ausbreitung und Verteilung leichtflüchtiger chlorierter Kohlenwasserstoffe (LCKW) im Übergangsbereich wasserungesättigte/wassergesättigte Zone. 84 S.
- Nr. 3: Ehmann, Michael (1989): Auswirkungen atmogener Stoffeinträge auf Boden- und Grundwasser sowie Stoffbilanzierungen in drei bewaldeten Einzugsgebieten im Oberen Buntsandstein (Nordschwarzwald). 134 S.
- Nr. 4: Irouschek, Thomas (1990): Hydrogeologie und Stoffumsatz im Buntsandstein des Nordschwarzwaldes. 144 S.
- Nr. 5: Sanns, Matthias (1990): Experimentelle Untersuchungen zum Ausbreitungsverhalten von leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen (LCKW) in der wassergesättigten Zone. 122 S. **(Vergriffen!)**
- Nr. 6: Seeger, Thomas (1990): Abfluß- und Stofffrachtseparation im Buntsandstein des Nordschwarzwaldes. 154 S.
- Nr. 7: Einsele, Gerhard & Pfeffer, Karl-Heinz (Hrsg.) (1990): Untersuchungen über die Auswirkungen des Reaktorunfalls von Tschernobyl auf Böden, Klärschlamm und Sickerwasser im Raum von Oberschwaben und Tübingen. 151 S.
- Nr. 8: Douveas, Nikon G. (1990): Verwitterungstiefe und Untergrundabdichtung beim Talsperrenbau in dem verkarsteten Nord-Pindos-Flysch (Projekt Pigai-Aoos, NW-Griechenland). 165 S.
- Nr. 9: Schlöser, Heike (1991): Quantifizierung der Silikatverwitterung in karbonatfreien Deckschichten des Mittleren Buntsandsteins im Nordschwarzwald. 93 S.
- Nr. 10: Köhler, Wulf-Rainer (1992): Beschaffenheit ausgewählter, nicht direkt anthropogen beeinflusster oberflächennaher und tiefer Grundwasservorkommen in Baden-Württemberg. 144 S.
- Nr. 11: Bundschuh, Jochen (1991): Der Aquifer als thermodynamisch offenes System. – Untersuchungen zum Wärmetransport in oberflächennahen Grundwasserleitern unter besonderer Berücksichtigung von Quellwassertemperaturen (Modellversuche und Geländebeispiele). 100 S. **(Vergriffen!)**
- Nr. 12: Herbert, Mike (1992): Sorptions- und Desorptionsverhalten von ausgewählten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Grundwasserbereich. 111 S.
- Nr. 13: Sauter, Martin (1993): Quantification and forecasting of regional groundwater flow and transport in a karst aquifer (Gallusquelle, Malm, SW-Germany). 150 S.



- Nr. 14: Bauer, Michael (1993): Wasserhaushalt, aktueller und holozäner Lösungsabtrag im Wutachgebiet (Südschwarzwald). 130 S.
- Nr. 15: Einsele, Gerhard & Ricken, Werner (Hrsg.) (1993): Eintiefungsgeschichte und Stoffaustrag im Wutachgebiet (SW-Deutschland). 215 S.
- Nr. 16: Jordan, Ulrich (1993): Die holozänen Massenverlagerungen des Wutachgebietes (Südschwarzwald). 132 S. **(Vergriffen!)**
- Nr. 17: Krejci, Dieter (1994): Grundwasserchemismus im Umfeld der Sonderabfalldeponie Billigheim und Strategie zur Erkennung eines Deponiesickerwassereinflusses. 121 S.
- Nr. 18: Hekel, Uwe (1994): Hydrogeologische Erkundung toniger Festgesteine am Beispiel des Opalinustons (Unteres Aalenium). 170 S. **(Vergriffen!)**
- Nr. 19: Schüth, Christoph (1994): Sorptionskinetik und Transportverhalten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Grundwasser - Laborversuche. 80 S.
- Nr. 20: Schlöser, Helmut (1994): Lösungsgleichgewichte im Mineralwasser des überdeckten Muschelkalks in Mittel-Württemberg. 76 S.
- Nr. 21: Pyka, Wilhelm (1994): Freisetzung von Teerinhaltstoffen aus residualer Teerphase in das Grundwasser: Laboruntersuchungen zur Lösungsrate und Lösungsvermittlung. 76 S.
- Nr. 22: Biehler, Daniel (1995): Kluftgrundwässer im kristallinen Grundgebirge des Schwarzwaldes – Ergebnisse von Untersuchungen in Stollen. 103 S.
- Nr. 23: Schmid, Thomas (1995): Wasserhaushalt und Stoffumsatz in Grünlandgebieten im württembergischen Allgäu. 145+ 92 S.
- Nr. 24: Kretzschmar, Thomas (1995): Hydrochemische, petrographische und thermodynamische Untersuchungen zur Genese tiefer Buntsandsteinwässer in Baden-Württemberg. 142 S. **(Vergriffen!)**
- Nr. 25: Hebestreit, Christoph (1995): Zur jungpleistozänen und holozänen Entwicklung der Wutach (SW-Deutschland). 88 S.
- Nr. 26: Hinderer, Matthias (1995): Simulation langfristiger Trends der Boden- und Grundwasserversauerung im Buntsandstein-Schwarzwald auf der Grundlage langjähriger Stoffbilanzen. 175 S.
- Nr. 27: Körner, Johannes (1996): Abflußbildung, Interflow und Stoffbilanz im Schönbuch Waldgebiet. 206 S.
- Nr. 28: Gewalt, Thomas (1996): Der Einfluß der Desorptionskinetik bei der Freisetzung von Trichlorethen (TCE) aus verschiedenen Aquifersanden. 67 S.
- Nr. 29: Schanz, Ulrich (1996): Geophysikalische Untersuchungen im Nahbereich eines Karstsystems (westliche Schwäbische Alb). 114 S.



- Nr. 30: Renner, Sven (1996): Wärmetransport in Einzelklüften und Kluftaquiferen – Untersuchungen und Modellrechnungen am Beispiel eines Karstaquifers. 89 S.
- Nr. 31: Mohrlök, Ulf (1996): Parameter-Identifikation in Doppel-Kontinuum-Modellen am Beispiel von Karstaquiferen. 125 S.
- Nr. 32: Merkel, Peter (1996): Desorption and Release of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Contaminated Aquifer Materials. 76 S.
- Nr. 33: Schiedek, Thomas (1996): Auftreten und Verhalten von ausgewählten Phthalaten in Wasser und Boden. 112 S.
- Nr. 34: Herbert, Mike & Teutsch, Georg (Hrsg.) (1997): Aquifersysteme Südwestdeutschlands - Eine Vorlesungsreihe an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen. 162 S.
- Nr. 35: Schad, Hermann (1997): Variability of Hydraulic Parameters in Non-Uniform Porous Media: Experiments and Stochastic Modelling at Different Scales. 233 S.
- Nr. 36: Herbert, Mike & Kovar, Karel (Eds.) (1998): GROUNDWATER QUALITY 1998: Remediation and Protection - Posters -.- Proceedings of the GQ'98 conference, Tübingen, Sept. 21-25, 1998, Poster Papers. 146 S.
- Nr. 37: Klein, Rainer (1998): Mechanische Bodenbearbeitungsverfahren zur Verbesserung der Sanierungseffizienz bei In-situ-Maßnahmen. 106 S.
- Nr. 38: Schollenberger, Uli (1998): Beschaffenheit und Dynamik des Kiesgrundwassers im Neckartal bei Tübingen. 74 S.
- Nr. 39: Rügner, Hermann (1998): Einfluß der Aquiferlithologie des Neckartals auf die Sorption und Sorptionskinetik organischer Schadstoffe. 78 S.
- Nr. 40: Fechner, Thomas (1998): Seismische Tomographie zur Beschreibung heterogener Grundwasserleiter. 113 S.
- Nr. 41: Kleineidam, Sybille (1998): Der Einfluß von Sedimentologie und Sedimentpetrographie auf den Transport gelöster organischer Schadstoffe im Grundwasser. 82 S.
- Nr. 42: Hückinghaus, Dirk (1998): Simulation der Aquifergenese und des Wärmetransports in Karstaquiferen. 124 S.
- Nr. 43: Klingbeil, Ralf (1998): Outcrop Analogue Studies – Implications for Groundwater Flow and Contaminant Transport in Heterogeneous Glaciofluvial Quaternary Deposits. 111 S.
- Nr. 44: Loyek, Diana (1998): Die Löslichkeit und Lösungskinetik von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) aus der Teerphase. 81 S.
- Nr. 45: Weiß, Hansjörg (1998): Säulenversuche zur Gefahrenbeurteilung für das Grundwasser an PAK-kontaminierten Standorten. 111 S.



- Nr. 46: Jianping Yan (1998): Numerical Modeling of Topographically-closed Lakes: Impact of Climate on Lake Level, Hydrochemistry and Chemical Sedimentation. 144 S.
- Nr. 47: Finkel, Michael (1999): Quantitative Beschreibung des Transports von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und Tensiden in porösen Medien. 98 S.
- Nr. 48: Jaritz, Renate (1999): Quantifizierung der Heterogenität einer Sandsteinmatrix (Mittlerer Keuper, Württemberg). 106 S.
- Nr. 49: Danzer, Jörg (1999): Surfactant Transport and Coupled Transport of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Surfactants in Natural Aquifer Material - Laboratory Experiments. 75 S.
- Nr. 50: Dietrich, Peter (1999): Konzeption und Auswertung gleichstromgeoelektrischer Tracer-versuche unter Verwendung von Sensitivitätskoeffizienten. 130 S.
- Nr. 51: Baraka-Lokmane, Salima (1999): Determination of Hydraulic Conductivities from Discrete Geometrical Characterisation of Fractured Sandstone Cores. 119 S.
- Nr. 52: M^cDermott, Christopher I. (1999): New Experimental and Modelling Techniques to Investigate the Fractured System. 170 S.
- Nr. 53: Zamfirescu, Daniela (2000): Release and Fate of Specific Organic Contaminants at a Former Gasworks Site. 96 S.
- Nr. 54: Herfort, Martin (2000): Reactive Transport of Organic Compounds Within a Heterogeneous Porous Aquifer. 76 S.
- Nr. 55: Klenk, Ingo (2000): Transport of Volatile Organic Compounds (VOC's) From Soilgas to Groundwater. 70 S.
- Nr. 56: Martin, Holger (2000): Entwicklung von Passivsammlern zum zeitlich integrierenden Depositions- und Grundwassermonitoring: Adsorberkartuschen und Keramikdosimeter. 84 S.
- Nr. 57: Diallo, Mamadou Sanou (2000): Acoustic Waves Attenuation and Velocity Dispersion in Fluid-Filled Porous Media: Theoretical and Experimental Investigations. 101 S.
- Nr. 58: Lörcher, Gerhard (2000): Verarbeitung und Auswertung hyperspektraler Fernerkundungsdaten für die Charakterisierung hydrothermalen Systeme (Goldfield/Cuprite, Yellowstone National Park). 158 S.
- Nr. 59: Heinz, Jürgen (2001): Sedimentary Geology of Glacial and Periglacial Gravel Bodies (SW-Germany): Dynamic Stratigraphy and Aquifer Sedimentology. 102 S.
- Nr. 60: Birk, Steffen (2002): Characterisation of Karst Systems by Simulating Aquifer Genesis and Spring Responses: Model Development and Application to Gypsum Karst. 122 S.
- Nr. 61: Halm, Dietrich & Grathwohl, Peter (Eds.) (2002): Proceedings of the 1st International Workshop on Groundwater Risk Assessment at Contaminated Sites (GRACOS). 280 S.



- Nr. 62: Bauer, Sebastian (2002): Simulation of the genesis of karst aquifers in carbonate rocks. 143 S.
- Nr. 63: Rahman, Mokhlesur (2002): Sorption and Transport Behaviour of Hydrophobic Organic Compounds in Soils and Sediments of Bangladesh and their Impact on Groundwater Pollution – Laboratory Investigations and Model Simulations. 73 S.
- Nr. 64: Peter, Anita (2002): Assessing natural attenuation at field scale by stochastic reactive transport modelling. 101 S.
- Nr. 65: Leven-Pfister, Carsten (2002): Effects of Heterogeneous Parameter Distributions on Hydraulic Tests - Analysis and Assessment. 94 S.
- Nr. 66: Schwarz, Rainer (2002): Grundwasser-Gefährdungsabschätzungen durch Emissions- und Immissionsmessungen an Deponien und Altlasten. 100 S.
- Nr. 67: Abel, Thekla (2003): Untersuchungen zur Genese des Malmkarsts der Mittleren Schwäbischen Alb im Quartär und jüngeren Tertiär. 187 S.
- Nr. 68: Prokop, Gundula & Bittens, Martin & Cofalka, Piotr & Roehl, Karl Ernst & Schamann, Martin & Younger, Paul (Eds.) (2003): Summary Report on the 1st IMAGE-TRAIN Advanced Study Course "Innovative Groundwater Management Technologies". 119 S.
- Nr. 69: Halm, Dietrich & Grathwohl, Peter (Eds.) (2003): Proceedings of the 2nd International Workshop on Groundwater Risk Assessment at Contaminated Sites (GRACOS) and Integrated Soil and Water Protection (SOWA). 260 S.
- Nr. 70: Bayer, Peter (2004): Modelling, economic assessment and optimisation of in-situ groundwater remediation systems. 78 S.
- Nr. 71: Kraft, Siegfried (2004): Untersuchungen zum Langzeiteinsatz der in-situ Aktivkohlefiltration zur Entfernung von organischen Schadstoffen aus Grundwasser. 64 S.
- Nr. 72: Bold, Steffen (2004): Process-based prediction of the long-term risk of groundwater pollution by organic non-volatile contaminants. 76 S.
- Nr. 73: Maier, Ulrich (2004): Modelling of Natural Attenuation in Soil and Groundwater. 81 S.
- Nr. 74: Susset, Bernd (2004): Materialuntersuchungen und Modellierungen zur Unterscheidung Gleichgewicht / Ungleichgewicht in Säulenversuchen für die Sickerwasserprognose organischer Schadstoffe. 100 S.
- Nr. 75: Madlener, Iris (2004): Quantifizierung und Modellierung des PAK-Desorptionsverhaltens aus feinkörnigem Material mittels Säulenversuchen (DIN V 19736) und Hochdruck-Temperatur-Elution (ASE). 86 S.
- Nr. 76: Henzler, Rainer (2004): Quantifizierung und Modellierung der PAK-Elution aus verfestigten und unverfestigten Abfallmaterialien. 98 S.



- Nr. 77: Valley, Stephan (2004): Natural Attenuation of Volatile Organic Compounds (VOC) in Groundwater: A Method for the Determination of Compound-Specific Stable Carbon Isotope Ratios at Low Concentration Levels. 67 S.
- Nr. 78: Röttgen, Klaus Peter (2004): Kritische Analyse des Aufwandes zur Erkundung von Kontaminationen in niedersächsischen Grundwassergeringleitern. 84 S.
- Nr. 79: Gocht, Tilman (2005): Die vier Griechischen Elemente: Massenbilanzierung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Kleineinzugsgebieten des ländlichen Raumes. 140 S.
- Nr. 80: Halm, Dietrich & Grathwohl, Peter (Eds.) (2004): Proceedings of the 2nd International Workshop on Integrated Soil and Water Protection (SOWA). 161 S.
- Nr. 81: Prokop, Gundula, Bittens, Martin, Moraczewska-Maikut, Katarzyna, Roehl, Karl Ernst, Schamann, Martin & Younger, Paul (Eds.) (2004): Summary Report on the 3rd IMAGE-TRAIN Advanced Study Course "Quantitative Risk Assessment". 66 S.
- Nr. 82: Hoffmann, Ruth (2004): Optimierungsansätze zur Datenerfassung und Interpretation von Multielektrodenmessungen. 91 S.
- Nr. 83: Kostic, Boris (2004): 3D sedimentary architecture of Quaternary gravel bodies (SW-Germany): implications for hydrogeology and raw materials geology. 103 S.
- Nr. 84: Bayer-Raich, Marti (2004): Integral pumping tests for the characterization of groundwater contamination. 112 S.
- Nr. 85: Piepenbrink, Matthias (2005): – **Im Druck.**
- Nr. 86: Becht, Andreas (2004): Geophysical methods for the characterization of gravel aquifers: case studies and evaluation experiments. 75 S.
- Nr. 87: Brauchler, Ralf (2005): Characterization of Fractured Porous Media Using Multivariate Statistics and Hydraulic Travel Time Tomography. 74 S.
- Nr. 88: Stefan Gödeke (2004): Evaluierung und Modellierung des Natural Attenuation Potentials am Industriestandort Zeitz. 139 S.

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich, dass meine Dissertation zum Thema „Die vier griechischen Elemente: Massenbilanzierung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Kleineinzugsgebieten des ländlichen Raumes“ ohne unerlaubte Hilfe und nur mit den in der Arbeit angegebenen Hilfsmitteln angefertigt wurde und ich bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Tübingen, 24.03.2005

Tilman Gocht

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Gocht
Vorname: Tilman
Geburtsdatum, -ort: 15.03.1969, Würzburg
Anschrift: Provenceweg 3
72072 Tübingen

Schulbildung:

1975 - 1988
Freie Waldorfschule Frankfurt am Main
Allgemeine Hochschulreife 06/1988

Hochschulbildung:

1991 - 1992
Technische Universität Berlin
Fachrichtung: Technischer Umweltschutz

1992 - 1998
Universität Frankfurt am Main
Fachrichtung Geographie
Diplomvorprüfung 06/1994
Nebenfächer: Meteorologie, Botanik

1998 - 1999
Diplomarbeit an der Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt/M
Thema: Tiefenverteilung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und Schwermetallen an semiterrestrischen Sedimenten der Rheinaue (Hessisches Ried)

12/1999
Abschluss: Diplom Geograph
Nebenfächer: Bodenkunde, Meteorologie
Ergänzende Nebenfächer: Umweltanalytik, Botanik

06/2000
Verleihung des Förderpreises für Diplomarbeiten auf dem
Gebiet des Umweltschutzes (Proctor & Gamble-Preis)

03/2000 - 03/2005
Promotion am Zentrum für Angewandte Geowissenschaften
Eberhard-Karls-Universität, Tübingen
Betreuer: Prof. Dr. Peter Grathwohl

Tübingen, 24.03.2005