

Die Rolle der Ozeane bei der globalen Verteilung von organischen Schadstoffen: PCB als Modellsubstanzen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von
Gundula Cziudaj

Kiel
2005

Referent: Prof. Dr. Detlef Schulz-Bull

Korreferent: Prof. Dr. Douglas Wallace

Tag der mündlichen Prüfung: 29.04.2005

Zum Druck genehmigt: Kiel, 14.04.2006

Der Dekan

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Doktorarbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfen erstellt habe. Ferner habe ich weder diese noch eine ähnliche Arbeit an einer anderen Abteilung oder Hochschule im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt, veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht.

Gundula Cziudaj

Inhaltsverzeichnis

Abstract

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Abkürzungen

1	Einleitung	1
1.1	Einführung	1
1.2	Zielsetzung.	2
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Chlorierte Biphenyle	3
2.2	Transport, Verteilung und Senken von chlorierten Biphenylen.	9
2.2.1	Global	9
2.2.2	im Ozean	11
3	Material und Methoden	15
3.1	Probenahmegebiet	15
3.2	Probenmaterial	18
3.3	Vorarbeiten zu Probenahme und Aufarbeitung	19
3.4	Probenahme	21
3.4.1	Wasser- und Partikelprobenahme	21
3.4.2	Sediment- und Sinkstoffprobenahme	22
3.5	Probenaufarbeitung	23
3.5.1	Extraktion und Behandlung der Proben	23
3.5.2	HPLC, Stoffklassentrennung	24
3.6	Gesamtprozedurblindwert	27
3.7	Gaschromatographie	27
3.8	Auswertemethoden	30
3.9	Begleitparameter	33
3.10	Statistik	33
3.10.1	Grundzüge und Begriffe der Faktorenanalyse	34
3.10.2	Graphische Darstellung eines Beispiels	36
4	Ergebnisse	42
4.1	Vergleich der Sorptionsmaterialien XAD-2 und PAD-1	43
4.1.1	CB-Konzentrationen	45
4.1.2	Untersuchung der XAD- und PAD-Probenextrakte mit RP-HPLC	46
4.2	Extraktionsmethoden	49

4.3	Vergleich von GC-ECD und GC-MS	51
4.3.1	Tagesabhängige Streuungen beider Verfahren	52
4.3.2	Vergleich der gemessenen Konzentrationen/Gehalte und Zusammensetzung	52
4.4	Messergebnisse	56
4.4.1	Wasserproben und Partikelproben aus der oberflächennahen Schicht .	57
4.4.2	Wassersäule	64
5	Diskussion	71
5.1	Bewertung der erhobenen Daten	73
5.2	Verteilung und Transportwege an der oberflächennahen Schicht	75
5.2.1	Regionaler Vergleich	75
5.2.2	Einflussfaktor Partikel	78
5.2.3	Einflussfaktor Grenzflächenaustausch und Meeresströmungen . . .	84
5.3	Verteilung und Transportprozesse in der Wassersäule	88
5.3.1	Tiefenabhängige Verteilung gelöster und an suspendierte Partikel sorbierter CB	88
5.3.2	Vertikaltransport über Partikel	91
5.4	Einfluss der Molekülstruktur einzelner CB-Kongenere auf das Verteilungsverhalten	94
5.4.1	Probenbeispiel 1	95
5.4.2	Probenbeispiel 2	101
5.4.3	Probenbeispiel 3	103
5.4.4	Zusammenhang zwischen Verteilungskoeffizient $\log K_{oc}$ und $\log K_{ow}$.	105
5.4.5	Vergleich der CB-Zusammensetzungen in Nordatlantikproben und technischen Gemischen	108
5.4.6	Statistische Auswertung	117
5.5	Schadstoffbelastung des Nordatlantiks	133
5.5.1	Schadstoffeintrag in den Tiefenozean, Aufenthaltszeiten und Bestandsaufnahme	133
5.5.2	Globale Einordnung	142
6	Schlussbetrachtung	148
7	Zusammenfassung	149
8	Aussicht	151
	Literaturverzeichnis	152
	Danksagung	165
	Anhang	

Abstract

In recent times research efforts have been made to measure persistent organic pollutants in remote areas. The aim was to document the distribution, accumulation and decomposition of these substances on a global scale. Most of these studies refer to the compartments soil, vegetation, shelf sediment and atmosphere, while studies to the open ocean have been limited (Iwata et al., 1993; Schulz-Bull et al., 1998). The present work tries to show the importance of the open ocean in controlling the world wide distribution of persistent organic pollutants with chlorinated biphenyls (CBs) as model compounds. The objective of this work was the documentation of horizontal and vertical distribution of CBs as well as the calculation of their North Atlantic inventory. With these data and additional with those from other oceanic regions and literature data from other environmental compartments, the hypothesis was tested, that the North Atlantic is a main global sink for organic pollutants.

A major part of the work were comprehensive analysis of CBs in the compartments water, suspended material, sinking particles and sediments in the North Atlantic. Additionally, different methodical examinations took place: two sorption materials were tested with regard to their suitability for accumulation of CBs, two methods for extraction of CBs were investigated and two analytical techniques (GC-ECD and GC-MS) were compared.

The CB concentration and composition of the CB mixtures in the different compartments was compared. The CB composition in samples from the North Atlantic was compared with those from other regions, too. These comparisons, together with the composition of the technical CB mixtures used in the industry, lead to following conclusions regarding the CB distribution- and CB transportation processes of the pollutants from the point of emission to the deep-sea sediment:

- The lighter congeners tend to spread out in the environment further than the heavier ones, reaching the remote ocean and degrading only slowly during their long-range transport. The average congener-specific composition of the CB mixtures in the top 10 m of the North Atlantic is dominated by di-, tri- and tetra chlorinated substances and is comparable to a combination of the industry products Aro 1242 (85%) and Aro 1254 (15%).
- The concentrations in near-surface waters varied between 3,4 pg/l and 35,5 pg/l (mean value: 13,8 pg/l, with 40% attached on particles). Spatial variations of concentrations of the CB-congeners are caused mostly by repeated exchange at the air/surface water interface, where as they underlying fractionation processes. The CBs are generally at equilibrium between water and particles. An increase in POC concentration leads to a proportional increase in the particle-bound CB concentration (87 pg CB/mg POC).
- CBs are transported downward in the water column with sinking particles. During their sedimentation, remineralisation of the organic matter releases the CBs into solution, thus increasing the CB concentration in the water column with time. The CB concentration varies from 0,5 to 18 pg/l in depths between 10 and 100 m and from 0,5 to 5,0 pg/l in depths between 100 and 1000 m. Because the CB concentrations at

depths exceeding 1000 m were below detection limits, the CBs are presumable transported by fast sinking particles directly into the sediment. Rapidly sinking particles and their transformation processes in the deep sea results in the decrease of CB concentrations in the organic material (mean value at 2000 m depth: 18 pg CB/mg POC) and leads to a low CB flux to the ocean floor. A total CB flux into the deep North Atlantic of 6 t/a and a residence time for CBs of 100 to 300 years in the upper 2000 m of the water column is estimated.

- The distribution coefficient K_{oc} of the CBs is influenced by sorption processes onto particles differently depending on the congener. Systematic differences in the distribution coefficient K_{oc} in a line of congeners reveals its dependence from the molecule structure. The coefficients are influenced by the following features: Number of chlorine atoms on the biphenyl rings, number of ortho-chlorine substituents, 2,3-(2',3')- pairs of chlorine substituents and number of adjacent chlorine atoms. Typical structure features were found for positive as well as for negative correlated CBs. Additionally, it was shown that a low particle content and/or a high CB content results in a limited number of sorption places, thus leading to a linear correlation between $\log K_{ow}$ and $\log K_{oc}$. On the other hand an increasing particle content and therefore enough sorption places lead to an increase of the lower chlorinated congeners relative to those with higher degree of chlorination as well as altogether relative similar K_{oc} -values of the substances. Of all analysed CBs, the CB 8, 16, 17 and 18 showed a very similar distributional behaviour, like the congeners with six and seven chlorine atoms. The thesis of kinetic limitation of higher chlorinated CBs due to sterical hindrance was shown to be wrong.
- In comparison to other ocean areas and environmental compartments the North Atlantic is not a significant global sink for CBs. The estimated total inventory in the North Atlantic is 600 t (sum of all CBs) and corresponds to only 0,4% of the total historical atmospheric emission and only 0,05% of the global production. Soils and mainly shelf sediments have higher burdens of CBs than the oceans and are important global sinks for CBs. A slowly and continuously emission of CBs into the environment in the future can be assumed. Therefore the deep ocean may play more and more an important role as a final sink.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Bezeichnung der C-Atome am Biphenylmolekül und Struktur des 2,2',3,4,4',5-Hexachlorbiphenyls (CB 138)	4
Abb. 2.2: Kumulativer historischer Gebrauch in Tonnen/Breitengrad ($t/^\circ$) von CB zwischen 1930 und 2000 (Breivik et al. 2002a). Einteilung der Breitengrade in Segmente mit Angabe des jeweiligen CB-Gebrauchanteiles (%).	8
Abb. 3.1: Untersuchungsgebiet Nordatlantik mit den eingetragenen Beprobungsintervallen und Stationen der Forschungsfahrten a) Meteor 36/1 (1 bis 10) / Meteor 36/2 (11 bis 23) und b) Poseidon 255/1.	17
Abb. 3.2: Kiel in-situ Pumpe (KISP)	21
Abb. 3.3: Schematischer Aufbau der HPLC	25
Abb. 3.4: Schematische Darstellung der einzelnen Probenaufarbeitungs- und Analyseschritte	26
Abb. 3.5: ECD-Gaschromatogramm eines Laborprozedurblindwertes	27
Abb. 3.6: ECD-Gaschromatogramm des CB-Standards Kiel II	30
Abb. 3.7: ECD-Gaschromatogramm a) des technischen Gemisches 1242 und b) einer Wasserprobe (Kieler Förde). Die Signale sind den CB-Nummern zugeordnet.	32
Abb. 3.8: „Variablenbüschel“ mit vier Variablen (x_1 bis x_4) und Faktorenextraktion (1. und 2. Resultante)	35
Abb. 3.9: Ladungsdiagramme mit Faktorladungen aus der a) CB-Matrix und b) PCB-Produkte (technische Gemische) -Matrix. Die Punkte sind den CB-Nummern bzw. den Bezeichnungen der PCB-Produkte zugeordnet. Die Punkte mit CB-Nummern sind außerdem in Gruppen (Gr.) unterteilt. Die Geraden verbinden negativ korrelierende Variablen (CB 49 und CB 187/177 sowie 1254 und 1016/1242).	38
Abb. 3.10: Ausgangsdaten der Faktorenanalyse (Mol%) einzelner CB aus sechs verschiedenen technischen Gemischen, die hoch (positiv und negativ) auf Faktor 1 (F1) und Faktor 2 (F2) laden. Der Wert von CB 8 aus 1221 beträgt 72 Mol%.	39
Abb. 3.11: Ausgangsdaten der Faktorenanalyse (Mol%) von technischen Gemischen. Der Wert von CB 8 aus 1221 beträgt 72 Mol%.	41
Abb. 4.1: Σ CB-Konzentrationen [pg/l] der Wasserproben	46
Abb. 4.2: Vergleich der Σ Pigmentkonzentrationen [ng/l] von XAD- und PAD-Proben	48
Abb. 4.3: Vergleich der CB-Zusammensetzung von Proben a) mit, b) ohne CB 8/5, 18 und 16/32	51
Abb. 4.4: Relative Standardabweichung (S_r) der Peakhöhen des CB-Standards II, GC-ECD ($n = 30$) im Vergleich mit GC-MS ($n = 20$)	52
Abb. 4.5: Σ CB-Konzentrationen [pg/ μ l] der technischen Gemische.	53
Abb. 4.6: Vergleich Mol% aus ECD- (Ordinate) und MS- Messungen (Abzisse) für sieben (Cl_2 -er bis Cl_8 -er) verschiedene Homologe. Abweichungen von der Diagonalen bedeuten verschiedene Nachweisempfindlichkeiten der beiden Methoden. Die Nummern geben die Anzahl der Chloratome am Biphenyl wieder.	54
Abb. 4.7: Σ CB-Gehalte der Sinkstofffallenproben [pg/gFG] und der Sedimentprobe [pg/gTG]	54
Abb. 4.8: Vergleich Mol% aus ECD- (Ordinate) und MS- Messungen (Abzisse) für fünf (Cl_3 -CB bis Cl_7 -CB) verschiedene Homologe. Abweichungen von der Diagonalen bedeuten verschiedene Nachweisempfindlichkeiten der beiden Methoden. Die Nummern geben die Anzahl der Chloratome am Biphenyl wieder.	55
Abb. 4.9: Σ CB-Konzentrationen [pg/l] der Wasserproben der Me36/1+2- und Pos255/1-Ausfahrt, getrennt nach Expeditionen	58
Abb. 4.10: Σ CB-Konzentrationen [pg/l] der Partikelproben a) Me36/1+2 und b) Pos255/159	59
Abb. 4.11: POC-Konzentrationen [μ g/l] der Partikelproben a) Me36/1+2 und b) Pos255/1 (ohne p17 bis p20, POC-Werte nicht vorhanden)	59
Abb. 4.12: Σ CB-Gehalte [pg/mg POC] der Partikelproben a) Me36/1+2 und b) Pos255/1 (ohne p17 bis p20, POC-Werte nicht vorhanden).	60

Abbildungsverzeichnis

Abb. 4.13:Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$] der Meteor-Oberflächenpartikelproben von a) lithogenem Material, b) partikulärem Silizium (Psi) und c) Calciumcarbonat (CaCO_3) der Meteor-Oberflächenpartikelproben.	61
Abb. 4.14: Höchste in Wasser- und Partikelproben gefundenen Konzentrationen [pg/l] der CB 8, 28, 52, 101, 138 und 174. Gelöste (g) und partikuläre (p) Konzentrationen sind nebeneinander dargestellt.	64
Abb. 4.15: ΣCB -Konzentrationen [pg/l] der Wasserproben der Stationen L1, L2 und L3	65
Abb. 4.16: ΣCB -Konzentrationen [pg/l] der Partikelproben der Stationen L1, L2 und L3	66
Abb. 4.17:POC-Konzentrationen [pg/l] der Partikelproben der Stationen L1, L2 und L3	66
Abb. 4.18:Flüsse [$\text{mg/m}^2\text{d}$] der Sinkstoffproben der Stationen L1, L2 und L3, a) CB-Fluss und b) POC-Fluss (ΣCB aus 16 CB)	68
Abb. 4.19: ΣCB -Gehalte [pg/mg POC] der Sinkpartikelproben der Stationen L1, L2 und L3 (ΣCB aus 16 CB).	69
Abb. 5.1: ΣCB -Konzentrationen [pg/l] der Me36/1+2- und Pos255/1-Proben entlang Längengrade (Meteorproben des zweiten Abschnittes entlang etwa 20° W)	76
Abb. 5.2: ΣCB -Konzentrationen [pg/l] der Me36/2-Filterproben entlang Breitengrade	77
Abb. 5.3: Partikuläre ΣCB -Konzentrationen [pg/l] gegen Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$] der Meteor-Oberflächenpartikelproben von a) partikulärem Silizium (Psi), b) Calciumcarbonat (CaCO_3) und c) lithogenem Material der Meteor-Oberflächenpartikelproben	79
Abb. 5.4: Partikuläre ΣCB -Konzentrationen [pg/l] gegen POC-Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$] der Oberflächenpartikelproben (Meteor- und Poseidonproben) mit Regressionsgerade	80
Abb. 5.5: ΣCB -Konzentrationen [pg/l] der Wasserproben und Partikelproben im Vergleich a) Meteorproben und b) Poseidonproben	82
Abb. 5.6: K_d gegen POC-Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$] der Meteorproben und Poseidonproben	83
Abb. 5.7: Gelöste ΣCB -Konzentrationen [pg/l] gegen POC-Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$] der Meteorproben und Poseidonproben	84
Abb. 5.8: CB-Zusammensetzung (Mol%) der Poseidon-Wasserproben im Vergleich. Eingetragen sind die durchschnittlichen Temperaturen während der Probenahme. Koeluiierende CB mit vernachlässigbaren Anteilen wurden nicht berücksichtigt. In den Klammern steht die Anzahl der Chloratome des jeweiligen CB.	85
Abb. 5.9: CB-Zusammensetzung (Mol%) der Poseidon-Wasserproben P10-12 und P17-18 im Vergleich. Koeluiierende CB mit vernachlässigbaren Anteilen wurden nicht berücksichtigt. In den Klammern steht die Anzahl der Chloratome des jeweiligen CB.	86
Abb. 5.10: ΣCB -Konzentrationen [pg/l] der Wasserproben und Filterproben an der Station L1	88
Abb. 5.11: ΣCB -Konzentrationen [pg/l] der Wasserproben und Filterproben an der Station L2	89
Abb. 5.12: ΣCB -Konzentrationen [pg/l] der Wasserproben und Filterproben an der Station L3	90
Abb. 5.13: Korrelation partikulärer ΣCB -Flüsse [$\text{pg/m}^2\text{d}$] gegen POC-Flüsse [$\text{mg/m}^2\text{d}$] von Sinkstoffen (etwa 2000 m) der Stationen L1, L2 und L3. Wertepunkte der L1- und L3-Station mit Regressionsgeraden.	91
Abb. 5.14: Korrelation partikulärer ΣCB -Flüsse [$\text{pg/m}^2\text{d}$] gegen POC-Flüsse [$\text{mg/m}^2\text{d}$] von Sinkstoffen (etwa 2000 m) der Stationen L1, L2 und L3 mit Regressionsgerade	92
Abb. 5.15: Partikuläre CB-Konzentrationen [c_p , pg/l] gegen gelöste CB-Konzentrationen [c_g , pg/l] einzelner CB-Kongenere der Wasserprobe M1-2 und Partikelprobe m1-2 (Me1-2). Trennung der CB nach Homologen. CB mit 5, 6 und 7 Chloratomen sind nicht weiter unterteilt. Eingetragen sind die Nummern derjenigen CB, die innerhalb einer Homologengruppe ein abweichendes Sorptionsverhalten zeigen.	96
Abb. 5.16: Partikuläre CB-Konzentrationen [c_p , pg/l] gegen gelöste CB-Konzentrationen [c_g , pg/l] einzelner CB-Kongenere der Wasserprobe M1-2 und Partikelprobe m1-2. Trennung der CB in vier Gruppen (Gr.) nach Homologen und Anordnung der Chloratome am Biphenylmolekül mit jeweiligem Verlauf der Sorptionsisothermen. Erneut gruppierte CB mit CB-Nummern.	97

Abbildungsverzeichnis

Abb. 5.17: Doppelt logarithmische Auftragung der partikulären CB-Konzentrationen [c_p , pg/l] gegen gelöste CB-Konzentrationen [c_g , pg/l] einzelner CB-Kongenere der Wasserprobe M1-2 und Partikelprobe m1-2. CB der vier Gruppen (Gr.) lassen sich jeweils über eine Regressionsgerade verbinden.	98
Abb. 5.18: Partikuläre CB-Konzentrationen [c_p , pg/l] gegen gelöste CB-Konzentrationen [c_g , pg/l] einzelner CB-Kongenere aus Gruppe zwei der Wasserprobe M1-2 und Partikelprobe m1-2. Dargestellt ist die nichtlineare Sorptionsisotherme, die im Falle eines erreichten Sättigungszustandes nach Zunahme des Partikelgehaltes in Richtung Gerade 1 tendieren würde, oder im Falle eines vorhandenen Ungleichgewichtes nach langsamer CB-Desorption bis zum Erreichen eines Gleichgewichtes in Gerade 2 übergehen würde.. . . .	99
Abb. 5.19: Log K_{oc} gegen log K_{ow} einzelner CB-Kongenere der Probe Me1-2 mit Regressionsgeraden. Trennung der CB in größer und kleiner log K_{ow} gleich 6,5.	100
Abb. 5.20: Log K_{oc} gegen log K_{ow} einzelner CB-Kongenere der Probe Me1-2 mit Regressionsgeraden. Die CB-Kongenere sind nach Gruppen getrennt.	101
Abb. 5.21: Partikuläre CB-Konzentrationen [c_p , pg/l] gegen gelöste CB-Konzentrationen [c_g , pg/l] einzelner CB-Kongenere der Wasserprobe M16 und Partikelprobe m16 mit Regressionsgeraden. Trennung nach Homologen und Anordnung der Chloratome am Biphenyl.. . . .	101
Abb. 5.22: CB-Zusammensetzung der Partikelproben m1-2 und m16 im Vergleich. In den Klammern steht die Anzahl der Chloratome des jeweiligen CB.	102
Abb. 5.23: Log K_{oc} gegen log K_{ow} einzelner CB-Kongenere der Probe Me16 mit Geraden geringer Steigung	103
Abb. 5.24: Partikuläre CB-Konzentrationen [c_p , pg/l] gegen gelöste CB-Konzentrationen [c_g , pg/l] einzelner CB-Kongenere der Wasserprobe P13-16 und Partikelprobe p13-16 mit Sorptionsisothermen. CB-Trennung nach Homologen und Anordnung der Chloratome am Biphenyl. CB 8 und 16 sind gekennzeichnet.	103
Abb. 5.25: Log K_{oc} gegen log K_{ow} einzelner CB-Kongenere der Probe Po13-16 mit Regressionsgeraden	104
Abb. 5.26: Log K_{oc} gegen log K_{ow} einzelner CB-Kongenere. Mittelwerte aus acht analysierten Proben	107
Abb. 5.27: Schematische Darstellung globaler Umweltsenken (gekennzeichnet durch hellgrüne Pfeile) und CB-Fraktionierungsprozesse. Höherchlorierte CB werden im Erdreich, in Pflanzen und in Schelfsedimenten zum Teil irreversibel angereichert. Niedrigchlorierte CB werden nach Depositionsprozessen zu einem großen Teil wieder in die Atmosphäre reemittiert und insgesamt über lange Distanzen in entfernte Regionen der Erde transportiert und/oder über Hydroxyl-Radikale abgebaut. Während des Ferntransportes unterliegen die Kongenere immer wieder Depositions-/Emissionsvorgängen. In dieser Arbeit werden die Umweltsenken Tiefenwasser und Tiefseesedimente der Ozeane untersucht sowie eingetretene CB-Fraktionierungsprozesse bis in entlegene Ozeanregionen und weiter bis ins Tiefseesediment.	109
Abb. 5.28: Vergleich der CB-Zusammensetzungen verschiedener technischer Gemische (Aroclor-Serie) mit der durchschnittlichen CB-Zusammensetzung aus den Oberflächenproben des Nordatlantiks (unterste Graphik)	110
Abb. 5.29: Vergleich der prozentualen Anteile (Mol%) einzelner CB-Kongenere der Nordatlantikproben (Durchschnittswerte aus den Proben der Poseidonexpedition) mit denen eines Gemisches aus Aro 1242 (85%) und Aro 1254 (15%).	111
Abb. 5.30: CB-Zusammensetzung fast aller (außer CB 180) in der Probe Me1-2 nachweisbaren CB	114
Abb. 5.31: CB-Zusammensetzungen von Wasserproben a) Station L1: 5 m/50 m, b) Station L2: 5 m/30 m. In den Klammern steht die Anzahl der Chloratome des jeweiligen CB.	115
Abb. 5.32: Vergleich CB-Zusammensetzungen (Mol%) aus der Oberfläche und dem Sediment an der Station L1. In den Klammern steht die Anzahl der Chloratome des jeweiligen CB.	116
Abb. 5.33: Ladungsdiagramm mit Faktorladungen aus der CB-Matrix von verschiedenen Wasserproben (Poseidonexpedition). Die Variablenpunkte sind den CB-Nummern zugeordnet und in Gruppen (Gr.) unterteilt.. . . .	119

Abbildungsverzeichnis

Abb. 5.34: Ausgangsdaten der Faktorenanalyse (Mol%) einzelner CB aus sechs Poseidonwasserproben. Variablen der CB 31/28 (negativ) und CB 118/105 (positiv) laden besonders hoch auf Faktor 1. In den Klammern steht die Anzahl der Chloratome des jeweiligen CB.	120
Abb. 5.35: Ausgangsdaten der Faktorenanalyse (Mol%) einzelner CB aus sechs Poseidonwasserproben, die hoch (nur positiv) auf Faktor 1 (F1), Faktor 2 (F2) und Faktor 3 (F3) laden. In den Klammern steht die Anzahl der Chloratome des jeweiligen CB.	120
Abb. 5.36: Ladungsdiagramm mit Faktorladungen aus der CB-Matrix von verschiedenen Partikeloberflächenproben (Meteorexpedition). Die Variablenpunkte sind den CB-Nummern zugeordnet und in Gruppen (Gr.) unterteilt. Einige CB sind über Geraden miteinander verbunden.	122
Abb. 5.37: Ladungsdiagramm mit Faktorladungen aus der CB-Matrix von verschiedenen Partikel- und Wasserproben (Meteor- und Poseidonexpedition). Die Variablenpunkte sind den CB-Nummern zugeordnet und in Gruppen (Gr.) unterteilt.	124
Abb. 5.38: Ladungsdiagramm mit Faktorladungen aus der Proben-Matrix von verschiedenen Wasser- und Partikelproben (Meteorexpedition). Die Variablenpunkte sind den Probenbezeichnungen zugeordnet und in fünf Gruppen unterteilt (m: Partikelproben (Gruppe 1, 2, 3 und 4), M: Oberflächenwasserproben (Gruppe 5), L1, L2: Wasserproben aus der durchmischten Schicht (Gruppe 1 und 5)). Proben mit nur sehr geringen Konzentrationen wurden in der Faktorenanalyse nicht berücksichtigt.	127
Abb. 5.39: CB-Zusammensetzung von Wasserproben (M9-10, M16 und M1-2) und Partikelproben (Mittelwert aus m4 bis m10 (Gruppe 1) und Mittelwert aus m14 bis m18 (Gruppe 4)) der Expedition Me36. In den Klammern steht die Anzahl der Chloratome des jeweiligen CB.	128
Abb. 5.40: Ladungsdiagramm mit Faktorladungen aus der Proben-Matrix von verschiedenen Wasser- und Partikelproben (Poseidonexpedition). Die Variablenpunkte sind den Probenbezeichnungen zugeordnet und wurden in drei Gruppen unterteilt (p: Partikelproben (Gruppe 1 und 2), P: Wasserproben (Gruppe 3)). Proben mit nur sehr geringen Konzentrationen wurden in der Faktorenanalyse nicht berücksichtigt.	129
Abb. 5.41: Biplot mit Faktorladungen der CB-Variablen und Faktorwerte der ersten beiden Hauptkomponenten von Wasser- und Partikelproben der Meteorexpedition sowie von technischen Gemischen. Die Faktorwerte der Proben wurden in vier Gruppen (Gr.) unterteilt. Die Bezeichnung „M, MW“ und „m, MW“ bedeutet mittlere Faktorwerte der Wasserproben und Partikelproben.	131
Abb. 5.42: Modellvorstellung zur tiefenabhängigen Verteilung der CB (★) auf Wasserphase, SPM (kleine Partikel) und Sinkstoffe (große Partikel). Die grünen Pfeile verdeutlichen Abbauprozesse der Partikel in der Wassersäule. CB akkumulieren als gelöste Spezies bis etwa 1000 m und werden nur zum Teil über schnell sinkende Partikel in das Sediment verfrachtet.	134
Abb. 5.43: Verteilung der CB (★) auf Wasserphase, SPM (kleine Partikel) und Sinkstoffe (große Partikel) an der L1-Station. Die Σ CB-Menge (grauer Kasten) wurde aus den mittleren gemessenen Σ CB-Konzentrationen (partikulär und gelöst zusammen) für jeweils drei Bereiche der Wassersäule und für das Sediment berechnet. Der Σ CB-Fluss (2000 m) wurde aus mehreren analysierten Sinkstoffproben berechnet, die über das ganze Jahr verteilt gesammelt wurden. Mengen und Flüsse beziehen sich auf einen Quadratmeter Wassersäule.	136
Abb. 5.44: Verteilung der CB (★) auf Wasserphase, SPM (kleine Partikel) und Sinkstoffe (große Partikel) an der L2-Station. Die Σ CB-Menge (grauer Kasten) wurde aus den mittleren gemessenen Σ CB-Konzentrationen (partikulär und gelöst zusammen) für jeweils drei Bereiche der Wassersäule berechnet. Der Σ CB-Fluss (2000 m) wurde aus mehreren analysierten Sinkstoffproben berechnet, die über das ganze Jahr verteilt gesammelt wurden. Mengen und Flüsse beziehen sich auf einen Quadratmeter Wassersäule.	138

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1: IUPAC-Nummern und Strukturen der CB-Kongenere, geordnet nach ansteigender Retentionszeit auf einer SE-54-Kapillarsäule	5
Tab. 2.2: Physikalisch-chemische Kenngrößen von CB	6
Tab. 3.1: Liste der Forschungsfahrten aus dem Nordatlantik (oberer Teil) und Pazifik (unterer Teil)	18
Tab. 3.2: Probenart und dazugehörige Probenanzahl der Forschungsfahrten aus dem Nordatlantik (oberer Teil) und Pazifik (unterer Teil).	19
Tab. 3.3: HPLC-Fraktionen	24
Tab. 3.4: Zusammensetzung des CB-Standards Kiel II	31
Tab. 4.1: Physikalische Kenngrößen von XAD und PAD	44
Tab. 4.2: Σ CB-Konzentrationen [pg/l] der Wasserproben aus der Kieler Förde, dem Skagerrak und dem Kattegat (Werte aus Diplomarbeit, Cziudaj, 1998). Die Probenahme mit PAD und XAD fand parallel statt.	45
Tab. 4.3: Σ CB-Konzentrationen [pg/l] der Wasserproben aus dem Nordatlantik. Die Probenahme mit PAD und XAD (bzw. XAD und XAD) fand parallel statt.	45
Tab. 4.4: Konzentrationsverhältnisse der Σ CB von XAD- und PAD-Proben	46
Tab. 4.5: Programmierter Lösungsmittel-Gradient	48
Tab. 4.6: Σ CB-Konzentrationen [pg/l] und Σ Pigmentkonzentrationen [ng/l] der PAD- und XAD-Proben im Vergleich	48
Tab. 4.7: Σ CB-Konzentrationen [pg/ μ l] der technischen Gemische.	53
Tab. 4.8: Σ CB-Gehalte (16 CB) der Sinkstofffallenproben [pg/gFG] an den L-Stationen in etwa 2000 m Tiefe und der Sedimentprobe [pg/gTG]	54
Tab. 4.9: Mittelwerte (MW) der Meteor- und Poseidonproben	62
Tab. 4.10: Mittelwerte (MW) einzelner Abschnitte der Meteor- und Poseidonproben	63
Tab. 4.11: Mittelwerte der Σ CB-Flüsse, POC-Flüsse und Σ CB-Gehalte in 2000 m Tiefe der Stationen L1, L2 und L3 (Σ CB aus 16 CB)	69
Tab. 4.12: Angaben zu Sedimentproben (L1-Station)	70
Tab. 4.13: Σ CB-Gehalte [pg/mg POC] des suspendierten partikulären Materials (SPM), der Sinkstofffallenproben (SF) und der Sedimentprobe (Sed) der Stationen L1, L2 und L3. Werte der Sinkstofffallen (SF) wurden hochgerechnet (Σ 16 CB sind ca. 50% der Σ 85 CB).	70
Tab. 5.1: Die CB-Kongenere sind in der Reihenfolge ihrer log K_{oc} -Werte gezeit und nach Anzahl und Stellung der Chloratome in sechs Gruppen aufgeteilt. Innerhalb einer Gruppe sind jeweils TSA, log K_{ow} und log K_{oc} ähnlich.	125
Tab. 5.2: Mengen [ng], Flüsse [ng/a] und Aufenthaltszeiten [a] einzelner CB-Kongenere an der L1-Station. Mengen und Flüsse beziehen sich auf einen Quadratmeter Wassersäule.	140
Tab. 5.3: CB-Konzentrationen (Σ 85 CB in pg/l) in Wasser- und Partikelproben (Oberfläche) sowie CB-Gehalte (Σ 85 CB in pg/gTrockengewicht) in Sedimentproben	142
Tab. 5.4: Literaturdaten zu CB-Konzentrationen [pg/l] in Wasser- und Partikelproben sowie CB-Gehalten [ng/g TG] in Sedimentproben. Mittelwerte sind in Klammern gesetzt.	144
Tab. 5.5: Literaturdaten zu CB-Konzentrationen in Wasser- und Partikelproben [pg/l] aus der Wassersäule. Mittelwerte sind in Klammern gesetzt.	145
Tab. 5.6: Literaturdaten zu CB-Vertikalflüssen [μ g/m ² a]. Mittelwerte sind in Klammern gesetzt.	146
Tab. 5.7: Bestandsaufnahme [t] chlorierter Biphenyle und deren prozentualer Beitrag an der weltweit produzierten Menge sowie deren Abnahmeraten [t/a] in den verschiedenen Umweltbereichen	147

Abkürzungen

CB	chlorierte Biphenyle (Einzelverbindungen)
DCM	Dichlormethan
DDD	Dichlordiphenyldichlorethen
DDE	Dichlordiphenyldichlorethan
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff (dissolved organic carbon)
DOM	gelöstes organisches Material (dissolved organic matter)
DVB	Divinylbenzol
ECD	Elektroneneinfangdetektor (electron capture detector)
EI	Elektronenstoßionisation
FG	Feuchtgewicht
f_{oc}	organischer Kohlenstoffgehalt
GC	Gaschromatograph(ie)
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
GF	Glasfaserfilter
HCB	Hexachlorbenzol
HCH	Hexachlorcyclohexan
HPLC	Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (high pressure/performance liquid chromatography)
K_d	Partikel/Wasser-Verteilungskoeffizient
KISP	Kiel in-situ-Pumpe
K_{oc}	organischer Kohlenstoff/Wasser-Verteilungskoeffizient
K_{ow}	Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient
MDGC	Multidimensionale(r) Gaschromatograph(ie)
MS	Massenspektrometer/Massenspektrometrie
n	Anzahl der Proben
n.n.	nicht nachweisbar
PAD	Polymer Adsorbens
PAH	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (polycyclic aromatic hydrocarbons)
PCA	Hauptkomponentenanalyse (Principal Component Analysis)
PCB	polychlorinierte Biphenyle
PCDD	polychlorierte Dibenzodioxine
PCDF	polychlorierte Dibenzofurane
POC	partikulärer organischer Kohlenstoff (particulate organic carbon)
POP	persistente organische Schadstoffe (persistent organic pollutants)
PTV	programmierbarer Temperatur-Verdampfer
R_f	Responsefaktor
RP-HPLC	Umkehrphasen-HPLC (Reversed-Phase-HPLC)
RT	Retentionszeit (retention time)
S	Summe
SEV	Sekundärelektronen-Vervielfacher
SIM	Single Ion Monitoring
S/SI	Split/Splitlos Injektor
SPM	suspendiertes partikuläres Material
SPMD	semipermeable Membran (Semi Permeable Membrane Device)
TG	Trockengewicht
TCDD	Tetrachlordibenzo-p-dioxin
XAD	X-Adsorbens

1 Einleitung

1.1 Einführung

Die Tatsache, dass persistente organische Schadstoffe (POPs, persistent organic pollutants) die menschliche Gesundheit und die Umwelt gefährden, führte in den 70er und 80er Jahren in den meisten Industrieländern zu einem Herstellungsverbot von POPs.

Trotz des Verbotes wird angenommen, dass der Gehalt an organischen Schadstoffen in der Umwelt nur geringfügig oder gar nicht geringer wird (u.a. Hillery et al., 1997; Hung et al., 2001). Zum einen werden in einigen Entwicklungsländern bis heute POPs hergestellt, zum anderen beziehen sich die Emissionsschutzgesetze nur auf POPs, die direkt aus Fabrikschornsteinen und Abwasserrohren in die Umwelt gelangen, und nicht auf solche, die langsam aus den Gebäuden und Produkten ausgasen. Es wird angenommen, dass hierdurch über viele Jahre ein kontinuierlicher Eintrag in die Umwelt stattfindet (Tanabe et al., 1987; Berdowski et al., 1997). POPs werden wegen ihrer Persistenz und Mittelflüchtigkeit (semi-volatility) über lange Distanzen transportiert und damit weltweit verteilt (long-range-transport). So konnten in weit von der jeweiligen Quelle entfernten Gebieten wie der Arktis hohe Konzentrationen von POPs gefunden werden (Muir et al., 1992; Bard, 1999).

Auf Grund der Erkenntnis, dass POPs nur sehr langsam aus der Umwelt entfernt werden und sich weltweit verteilt haben, soll durch internationale Initiativen ein weltweites Verbot besonders gefährlicher POPs durchgesetzt werden. 1998 wurde im Bereich der westlichen Industrieländer (West- und Nordeuropa sowie Nordamerika) das Protokoll der United Nations Economic Commission for Europe (UNECE, 1998) von 36 Ländern unterschrieben, wonach 16 Substanzen in ihrem Gebrauch und/oder Ausstoß eliminiert werden sollen. Ein ähnliches Protokoll wurde in Form des United Nations Environmental Programme (UNEP) von der Umweltbehörde der Vereinten Nationen mit dem Ziel entwickelt, einige POPs global zu entfernen (UNEP, 1998). Im Dezember 2000 haben sich 122 Staaten im „Stockholmer Übereinkommen“ darauf geeinigt, den Eintrag von zwölf besonders gefährlichen POPs in die Umwelt zu verbieten oder bis zur vollständigen Eliminierung zu verringern.

Grundlage für internationale POP-Protokolle ist das Verständnis der globalen Transport- und Verteilungsprozesse von POPs sowie deren Senken. Gerade in den letzten Jahren wurde versucht, diese Prozesse in einem globalen Kontext zu betrachten, sowie Verbleib und Senken der Schadstoffe in der Umwelt weltweit zu quantifizieren (Axelman & Broman, 2001; Meijer et al., 2003).

Die Ozeane sind in Bezug auf organische Schadstoffe im globalen Vergleich bisher nur wenig untersucht worden, obwohl sie 71% der Erdoberfläche einnehmen und damit eine große Bedeutung für den Transport und die Verteilung von Schadstoffen haben (Schulz-Bull et al., 1998; Dachs et al., 2002). Für globale Massenbilanzmodelle ist neben dem Abbau von POPs in der Atmosphäre der Transport ins Tiefenwasser und ins Tiefseesediment der Ozeane von entscheidender Bedeutung (Axelman & Gustafsson, 2002; Dachs et al., 2002).

POPs wurden hauptsächlich in Nordamerika hergestellt (Breivik et al., 2002a). Hinsichtlich der Annahme, dass sie durch die vorherrschenden Westwinde über den Nordatlantik gelangen und dort mit großer Wahrscheinlichkeit deponieren, wird der Nordatlantik als Haupteintragsgebiet der Ozeane für POPs angesehen (Schulz et al., 1988; Axelman & Broman, 2001).

Inwieweit der Nordatlantik mit organischen Schadstoffen belastet ist und eine Senke darstellt, soll in der vorliegenden Arbeit erstmalig anhand eines umfassenden Datensatzes beschrieben und diskutiert sowie in einem globalen Zusammenhang betrachtet werden.

1.2 Zielsetzung

Schwerpunkt ist die Bilanzierung von polychlorierten Biphenylen (PCB) sowie die Bestimmung ihrer Verteilung und Zusammensetzung im Oberflächenwasser, in der Wassersäule und im Sediment in Regionen des Nordatlantiks.

Im Nordatlantik wurden hierzu sowohl die PCB-Konzentrationen in der gelösten Phase gemessen, als auch in der festen Phase aus suspendiertem Material in Oberflächenwasser und Wassersäule sowie Sinkstoffen und Sedimenten.

Bei der Auswertung der Messergebnisse standen folgende Ziele im Vordergrund:

- Dokumentation horizontaler und vertikaler Verteilungen in verschiedenen Regionen des Nordatlantiks,
- Ermittlung der regionalen Variabilität der Schadstoffbelastung,
- Untersuchung von Verteilungs- und Transportprozessen von PCB in der oberflächennahen Schicht des Nordatlantiks sowie beim Übergang von PCB aus der euphotischen Schicht des Oberflächenwassers ins Tiefenwasser und Sediment des Nordostatlantiks,
- Untersuchung von Verteilungs- und Transportprozessen von PCB während des Ferntransportes in der Atmosphäre von der Emissionsquelle bis in die oberflächennahen Schicht des Nordatlantiks,
- Beschreibung und Diskussion der Grenzflächenaustausch-, Fraktionierungs-, Sorptions- und Abbauprozesse in der Umwelt in Abhängigkeit von der Molekülstruktur einzelner Kongenere,
- Herleiten eines mathematischen Zusammenhanges zwischen $\log K_{oc}$ und $\log K_{ow}$,
- Identifizierung von Quellen und Senken von PCB,
- Berechnung des PCB-Flusses im tiefen Nordostatlantik,
- Bestimmung der Aufenthaltszeit von PCB im Meerwasser,
- Kalkulation der PCB-Menge für den Nordatlantik,
- Beurteilung der Rolle der Ozeane als globale Hauptsenke und langfristige Senke für persistente organische Schadstoffe bei der globalen Verteilung von PCB.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Chlorierte Biphenyle

Zu den persistenten organischen Schadstoffen (POPs, persistent organic pollutants) gehören chlorierte Pestizide wie Dichlordiphenyltrichlorethane (DDT) und Hexachlorbenzol (HCB), welche hauptsächlich in der Landwirtschaft eingesetzt wurden, sowie polychlorierte Biphenyle (PCB), die vorwiegend industriell verwendet wurden und die bei Verbrennungsprozessen anfallenden Nebenprodukte wie polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDD/F).

PCB lassen sich gut als Modellverbindungen zur Beschreibung der Verteilung von POPs in der Umwelt verwenden (u.a. Schulz-Bull et al., 1998; Ockenden et al., 2003). Hierfür gibt es mehrere Gründe:

- Die physikalisch-chemischen Eigenschaften von PCB sind im Vergleich zu anderen POPs gut bekannt.
- In diesen Eigenschaften unterscheiden sich die PCB auf Grund ihres unterschiedlichen Chlorierungsgrades sehr stark voneinander (Tab. 2.2, S. 6). Andere POPs ähneln in ihren Eigenschaften bestimmten PCB, wie z.B. DDT-Verbindungen, die sich zwischen PCB mit 6 und 7 Chloratomen einordnen lassen.
- Ein Vergleich typischer PCB-Muster von Umweltproben mit industriell hergestellten technischen Gemischen lässt Rückschlüsse auf Herkunft und Transportwege der PCB zu (Schulz-Bull et al., 1995; Schulz-Bull et al., 1998).

Im Folgenden werden technische Gemische als polychlorierte Biphenyle (PCB) und einzelne Kongenere als chlorierte Biphenyle (CB) bezeichnet.

Struktur

Polychlorierte Biphenyle (PCB) entstehen durch Substitution der Wasserstoffatome eines Biphenylmoleküls durch Chloratome. Theoretisch ergibt sich hierdurch eine Anzahl von 209 unterschiedlichen chlorierten Biphenylen. Diese Kongenere besitzen zwischen einem und zehn Chloratome, die an verschiedenen Positionen (ortho-, meta- und para-Stellung) des Biphenylmoleküls gebunden sind. Auf Grund von energetischer und sterischer Hinderung der Chloratome lassen sich von den 209 möglichen Kongeneren nur ca. 130 Kongenere herstellen (Schulz et al., 1989).

Anhand der von Ballschmiter & Zell (1980) eingeführten und durch Schulz et al. (1989) korrigierten IUPAC-Nomenklatur (Tab. 2.1, S. 5) werden die CB auf Grund der Stellung und Anzahl der Chloratome am Biphenylmolekül durchnummeriert. In Abbildung 2.1 wird als Beispiel 2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl dargestellt (IUPAC-Nr. 138).

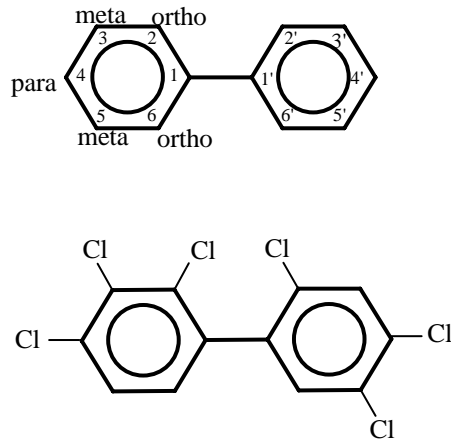


Abb. 2.1: Bezeichnung der C-Atome am Biphenylmolekül und Struktur des 2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyls (CB 138)

Eigenschaften

CB sind auf Grund der Chlor-Kohlenstoffbindungen am Biphenylmolekül und der „aromatischen Struktur“ persistent und werden in der Umwelt gar nicht oder nur sehr langsam abgebaut.

Die Neigung zur Bioakkumulation einer Verbindung wird durch die Lipophilie gegeben. CB sind lipophil und reichern sich in Körperfetten, Organen und Nervenzellen von Menschen und Tieren an. Im Ozean kommt dem Phytoplankton eine besondere Bedeutung zu, da Phytoplankton für viele marine Organismen die erste trophische Stufe in der Nahrungskette bildet. Phytoplankton nimmt durch die lipidreiche Membran CB ins Zellinnere auf (Wallberg & Andersson, 1999). Im Verlauf der Nahrungskette von Phytoplankton bis zum höheren Organismus kommt es zu einer Anreicherung von CB. So erhöht sich die CB-Konzentration vom Meerwasser bis zum Eisbären um das 10.000.000-fache.

CB sind bekannt für ihre chronische Toxizität und können bei Menschen und Tieren u.a. zu Chlorakne, Leberschäden und Beeinträchtigung des Immunsystems führen. In komplexen Organismen werden hydrophobe Schadstoffe durch Enzym-Familien der Cytochrom P450-Komplexe in Metaboliten transformiert, die aufgrund ihrer erhöhten Wasserlöslichkeit ausgeschieden werden können. Spezielle Abbauprodukte von CB sind hauptsächlich Methylsulfonylmetaboliten (MeSO₂-CB) (Jensen & Jansson, 1976). Untersuchungen ergaben, dass die Toxizität von der Struktur der CB abhängig ist. Chloratome in ortho-Stellung behindern die freie Drehbarkeit der Einfachbindung zwischen den Phenylringen. Ist in ortho-Stellung kein oder nur ein Chloratom substituiert, können die Moleküle planar vorliegen, wodurch sie eine ähnliche Struktur und Toxizität wie das „Seveso“-Dioxin (2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin, TCDD) besitzen, welches als die giftigste Verbindung überhaupt angesehen wird. Besonders giftig sind die CB-Kongenere 77, 81, 126 und 169.

Theoretische Grundlagen

Tab. 2.1: IUPAC-Nummern und Strukturen der CB-Kongeneren, geordnet nach ansteigender Retentionszeit auf einer SE-54-Kapillarsäule.

Nr.	Struktur	Nr.	Struktur	Nr.	Struktur
10	2,6	100	2,2',4,4',6	137	2,2',3,4,4',5
4	2,2'	67	2,3',4,5	160	2,3,3',4,5,6
7	2,4	63	2,3,4',5	138	2,2',3,4,4',5'
9	2,5	74	2,4,4',5	158	2,3,3',4,4',6
6	2,3'	70	2,3',4',5	129	2,2',3,3',4,5
8	2,4'	66	2,3',4,4'	126	3,3',4,4',5
5	2,3	95	2,2',3,5',6	178	2,2',3,3',5,5',6
19	2,2',6	88	2,2',3,4,6	175	2,2',3,3',4,5',6
18	2,2',5	91	2,2',3,4',6	187	2,2',3,4',5,5',6
17	2,2',4	60	2,3,4,4'	183	2,2',3,4,4',5',6
15	4,4'	56	2,3,3',4'	128	2,2',3,3',4,4'
24	2,3,6	92	2,2',3,5,5'	167	2,3',4,4',5,5'
27	2,3',6	84	2,2',3,3',6	185	2,2',3,4,5,5',6
16	2,2',3	90	2,2',3,4',5	174	2,2',3,3',4,5,6'
32	2,4',6	101	2,2',4,5,5'	177	2,2',3,3',4',5,6
34	2',3,5	99	2,2',4,4',5	202	2,2',3,3',5,5',6,6'
29	2,4,5	119	2,3',4,4',6	171	2,2',3,3',4,4',6
26	2,3',5	83	2,2',3,3',5	156	2,3,3',4,4',5
25	2,3',4	97	2,2',3',4,5	173	2,2',3,3',4,5,6
31	2,4',5	87	2,2',3,4,5'	157	2,3,3',4,4',5'
28	2,4,4'	115	2,3,4,4',6	201	2,2',3,3',4,5',6,6
20	2,3,3'	85	2,2',3,4,4'	172	2,2',3,3',4,5,5'
33	2',3,4	136	2,2',3,3',6,6'	197	2,2',3,3',4,4',6,6'
53	2,2',5,6'	110	2,3,3',4',6	180	2,2',3,4,4',5,5'
51	2,2',4,6'	77	3,3',4,4'	193	2,3,3',4',5,5',6
22	2,3,4'	82	2,2',3,3',4	191	2,3,3',4,4',5',6
45	2,2',3,6	151	2,2',3,5,5',6	200	2,2',3,3',4,5,6,6'
46	2,2',3,6'	135	2,2',3,3',5,6'	169	3,3',4,4',5,5'
69	2,3',4,6	107	2,3,3',4',5	170	2,2',3,3',4,4',5
45	2,2',3,6	123	2',3,4,4',5	190	2,3,3',4,4',5,6
52	2,2',5,5'	149	2,2',3,4',5',6	198	2,2',3,3',4,5,5',6
49	2,2',4,5'	118	2,3',4,4',5	199	2,2',3,3',4,5,5',6'
47	2,2',4,4'	134	2,2',3,3',5,6	203	2,2',3,4,4',5,5',6
48	2,2',4,5	114	2,3,4,4',5	196	2,2',3,3',4,4',5',6
75	2,4,4',6	131	2,2',3,3',4,6	189	2,3,3',4,4',5,5'
35	3,3',4	122	2',3,3',4,5	208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'
44	2,2',3,5'	146	2,2',3,4',5,5'	195	2,2',3,3',4,4',5,6
37	3,4,4'	132	2,2',3,3',4,6'	207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'
59	2,3,3',6	153	2,2',4,4',5,5'	194	2,2',3,3',4,4',5,5'
42	2,2',3,4'	105	2,3,3',4,4'	205	2,3,3',4,4',5,5',6
41	2,2',3,4	141	2,2',3,4,5,5'	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6
64	2,3,4',6	179	2,2',3,3',5,6,6'	209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'
96	2,2',3,6,6'	130	2,2,3,3,4,5		
40	2,2',3,3'	176	2,2',3,3',5,6,6'		

CB sind in Wasser schwerlöslich, gehören zu den mittelflüchtigen Verbindungen (semi-volatile compounds) und haben einen hohen Siedepunkt. Mit steigender Anzahl der Chloratome am Biphenylmolekül sinken die Bioabbaubarkeit und der Dampfdruck während die Sorptionskapazität an Partikel und die Hydrophobie zunehmen (Tab. 2.2).

Tab. 2.2: Physikalisch-chemische Kenngrößen von CB

CB-Nr.	Anzahl Cl-Atome	S [mg/l] ^a	Sdp [°C] ^a	log K _{ow} ^b	p [Pa] ^c
8	2	1	312	5,07	0,147
52	4	0,03	360	5,84	0,0193
153	6	0,001	400	6,92	0,000663
194	8	0,0002	432	7,80	0,000386

^a Wasserlöslichkeit (S) bei 25 °C und Siedepunkt (Sdp) aus Shiu & Mackay, 1986

^b Oktanol/Wasser Verteilungskoeffizient (K_{ow}) aus Hawker & Connell, 1988

^c Dampfdruck (p) bei 25 °C aus Burkhard et al., 1985

Technische PCB-Gemische konnten wegen ihrer thermischen und chemischen Stabilität, ihrer geringen Entflammbarkeit, guten Alterungs- und Temperaturbeständigkeit sowie ihrer guten elektrischen Isoliereigenschaften in der Industrie für vielfältige Zwecke eingesetzt werden.

Verteilungskoeffizienten

Die Verteilung einer hydrophoben Substanz zwischen Wasser und Partikel wird durch den Verteilungskoeffizienten (K_d) beschrieben. Nimmt man ein Gleichgewicht beider Phasen an, so führt eine Zunahme der gelösten CB auch zu einer Zunahme der partikulären CB.

$$K_d = c_p/c_g$$

c_p: Konzentration der sorbierten CB in Partikel [mg/l]

c_g: Konzentration der gelösten CB in Wasser [mg/l]

Der organische Kohlenstoff/Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{oc}) beschreibt die Verteilung von CB auf Wasser und POC. K_{oc} ist abhängig vom POC-Gehalt und der Wasserlöslichkeit der einzelnen CB.

$$K_{oc} = K_d/f_{oc}$$

f_{oc}: organischer Kohlenstoffgehalt [g organischer Kohlenstoff/g Partikel]

$$K_{oc} = c_p/c_g \text{ [l/kg]}$$

c_p: Gehalt der sorbierten CB im organischen Kohlenstoff der Partikel [mg/kg]

c_g: Konzentration der gelösten CB in Wasser [mg/l]

Der K_{ow} beschreibt die Tendenz einer Substanz, sich zwischen organischem Lösungsmittel (n-Oktanol) und Wasser zu verteilen und ist ein Maß ihrer Hydrophobie. CB haben einen hohen K_{ow} , der mit zunehmendem Chlorierungsgrad steigt (Tab. 2.2).

K_{oc} und K_{ow} kann man gleichsetzen, wenn die Oktanolphase dasselbe Sorptionspotential in Bezug auf hydrophobe Verbindungen wie die OC-Phase der Partikel besitzt und sich die Verteilung von CB zwischen OC-Phase sowie Wasser im Gleichgewicht befindet. Da aber je nach vorliegenden Umweltbedingungen und je nach Partikelmaterial die Kenngröße K_{oc} einzelner hydrophober organischer Substanzen sehr unterschiedlich ausfallen kann, wird die Korrelation zwischen beiden Verteilungskoeffizienten durch die jeweiligen Konstanten a und b beschrieben:

$$\log K_{oc} = a + b \log K_{ow}$$

Nach Chiou et al. (1998) sind vor allem unterschiedliche Zeiten der Gleichgewichtseinstellungen der Chemikalien zwischen organischem Kohlenstoff und Wasser für die abweichenden K_{oc} -Werte von Bedeutung. Zudem konnte erkannt werden, dass eine mögliche lineare Korrelation nur für Substanzen mit $\log K_{ow}$ kleiner sechs gültig ist (Swackhammer & Hites, 1988; Thomann, 1989; Del Vento & Dachs, 2002). Sobek et al. (2004) bestimmten $\log K_{oc}$ aus der CB-Verteilung auf Wasser-/Phytoplanktonphase (Ostsee) bei unterschiedlichen Partikelgehalten und fanden auch für CB mit $\log K_{ow}$ größer sechs einen linearen Zusammenhang zwischen $\log K_{oc}$ und $\log K_{ow}$. Sie postulierten daher eine schnelle Gleichgewichtseinstellung der CB auf beide Phasen. Karickhoff (1981) bestimmte einen Wert für a von -0,35 und für b von 1. Anhand dieser Beziehung sowie verfügbaren K_{ow} -Werten wurde oftmals der K_{oc} -Wert von hydrophoben Substanzen berechnet.

Produktion, Verwendung und Emission

PCB werden durch Chlorierung von Biphenylen in Gegenwart von Katalysatoren hergestellt. Der Chlorgehalt ist abhängig von den Reaktionsbedingungen und liegt zwischen 21% und 68%. Industriell hergestellte technische Gemische besitzen unterschiedliche Chlorgehalte und sind unter folgenden Handelsnamen bekannt: Aroclor (USA), Clophen (Deutschland), Phenochlor (Frankreich), Sovol (ehemalige UDSSR). Die Zusammensetzung der technischen Gemische wurde hauptsächlich von Schulz et al. (1989), Ivanov & Sandell (1992) und Frame et al. (1996) untersucht. Von den CB-Homologen kommen Tri- und Tetra-CB am häufigsten vor, innerhalb der CB-Kongenere dominieren CB 8, CB 18, CB 28 und CB 31, wobei CB 8 mit einer Produktion von 61000 Tonnen am stärksten vertreten ist (Breivik et al., 2002a).

Weltweit wurden von 1929 bis 1993 insgesamt ca. 1,32 Millionen Tonnen PCB hergestellt (Breivik et al., 2002a), hiervon ca. die Hälfte in den USA. Deutschland, Frankreich und Russland stellten jeweils zu ungefähr gleichen Anteilen insgesamt 33% der Gesamtproduktion her (de Voogt & Brinkman, 1989).

PCB wurden hauptsächlich als Kühlflüssigkeit in Transformatoren, als Dielektrikum in Kondensatoren sowie als Flammschutzmittel und Weichmacher in Kunststoffen verwendet. PCB-haltige Produkte fanden weit verbreiteten Gebrauch in Europa, Nordamerika und anderen industrialisierten Regionen. In Abbildung 2.2 ist der geschätzte Gesamtverbrauch von

PCB (Angabe in Tonnen) zwischen 1930 und 2000 gegen Breitengrade aufgetragen (Breivik et al., 2002a). Deutlich zu erkennen ist der erhöhte Verbrauch von über 86% zwischen 30° N und 60° N.

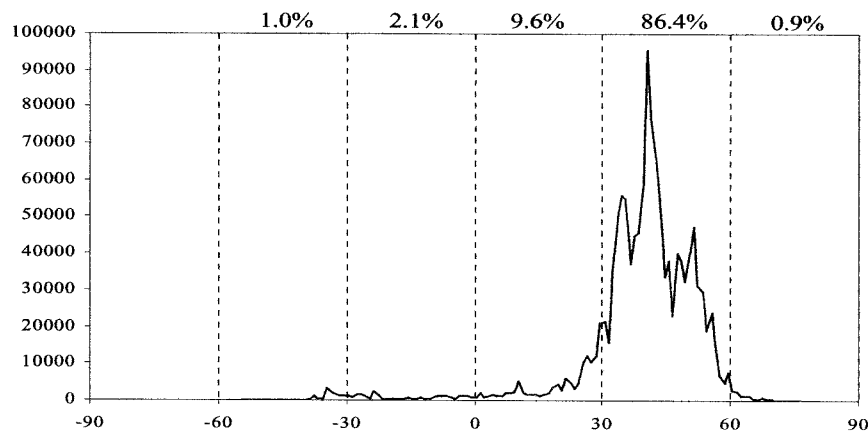


Abb. 2.2: Kumulativer historischer Gebrauch in Tonnen/Breitengrad [t/°] von CB zwischen 1930 und 2000 (Breivik et al., 2002a). Einteilung der Breitengrade in Segmente mit Angabe des jeweiligen CB-Gebrauchanteiles (%).

Schadstoffquellen wie Fabrikschornsteine und Abwasserrohre verursachen heute weltweit den geringeren Anteil der CB-Emission. Nach Tanabe (1988) ist bisher ein Drittel der Weltproduktion in die Umwelt gelangt. Der größte Teil befindet sich in Deponien und industriellen Anlagen und wird diffus über lange Zeiträume in die Umwelt freigesetzt. Seit den 90er Jahren wird die Hauptemission (in Europa mehr als 90%) durch Auslaufen aus CB-haltigen elektrischen Geräten (Berdowski et al., 1997), illegale und unsachgemäße Entsorgung solcher Geräte und durch offenes Verbrennen verursacht (primäre Emission).

Das Herstellungsverbot von CB in den 70er und 80er Jahren führte zu einer Reduzierung des Schadstoffeintrages in die Atmosphäre. Ablagerungsprozesse führten zu einer Verringerung des CB-Gehaltes in der Atmosphäre und seinem Anstieg im Erdreich und in Wasserkörpern (Jones & de Voogt, 1999). Der Gehalt in der Atmosphäre wird heute neben der primären Emission durch sekundäre Emission bestimmt, also durch Reemission aus dem Erdreich und Wasserkörpern. Eine Umkehrung des CB-Flusses konnte für die großen Seen (Great Lakes) in Nordamerika und den Baikalsee in Russland gezeigt werden (Baker & Eisenreich, 1990; Jeremiason et al., 1994; Hornbuckle et al., 1995; Iwata et al., 1995). Der CB-Gehalt in der Atmosphäre geht einher mit der täglichen und saisonalen Änderung der Temperatur. Dadurch konnte nachgewiesen werden, dass eine Sekundäremission gegenüber einer Primäremission überwiegt (Halsall et al., 1995; Hillery et al., 1997; Lee et al., 1998).

2.2 Transport, Verteilung und Senken von chlorierten Biphenylen

2.2.1 Global

Chlorierte Biphenyle wurden von Jensen (1966) erstmalig in Umweltproben nachgewiesen. Seitdem konnte anhand von zahlreichen weiteren Untersuchungen von Umweltproben festgestellt werden, dass sich CB global verteilt haben. Besonders die Arktis hat auf Grund ihrer Belastung mit organischen Schadstoffen zu der Frage geführt, wie die Substanzen in Regionen der Erde gelangen können, in denen sie weder hergestellt noch genutzt wurden. Im Folgenden soll auf die Prozesse, die zur Verteilung von CB im globalen Rahmen führen, sowie auf Transportwege und Senken näher eingegangen werden.

Globale Verteilung

Die Konzentrationsunterschiede von CB der nördlichen und südlichen Hemisphäre sind signifikant. Produziert, verwendet und emittiert wurden CB überwiegend in der nördlichen Halbkugel zwischen 30° N und 60° N (Axelman & Broman, 2001; Breivik et al., 2002b). Meijer et al. (2003) haben anhand von ca. 200 weltweit verteilten Bodenproben aus dem Jahre 1998 den Bestand und die Verteilung von CB im Erdreich global untersucht. Sie fanden eine deutlich höhere CB-Konzentration (> 80%) in Bodenproben zwischen 30° N und 70° N. Messungen von fast 3000 Sedimentproben aus Kontinentalschelfgebieten wurden von Jönsson et al. (2003) in einen globalen Zusammenhang gebracht. Sie konnten berechnen, dass über 95% in Schelfsedimenten der nördlichen Hemisphäre und fast die Hälfte in Schelfsedimenten des Nordatlantiks akkumuliert sind. Lohmann et al. (2001) untersuchten drei besonders toxische CB in Luftproben aus den Jahren 1998/99 entlang des atlantischen Ozeans von ca. 55° N (England) bis ca. 75° S (Antarktis). Die höchsten Konzentrationen (gasförmig und partikulär) der CB 126 und 169 konnten in der Nähe des Äquators gefunden werden, die Konzentrationen in der Atmosphäre von 30° S bis 60° S entsprachen denen des Nordatlantiks. Von CB 77 konnten in der nördlichen Hemisphäre die höchsten Konzentrationen gefunden werden.

CB durchlaufen auf Grund ihrer Mittelflüchtigkeit und Persistenz wiederholt Austauschprozesse zwischen gasförmiger, flüssiger und fester Phase in der Umwelt. Dieser Austausch ist stark Temperaturabhängig (Gouin et al., 2002). So können CB nach Deposition ins Erdreich wieder in die Atmosphäre emittiert werden (Ockenden et al., 2003). Der Übergang in tiefere Erdschichten durch Regenwasser oder Erosionsvorgänge verhindert eine Reemission in die Atmosphäre. Der Transport von CB im Boden hat in Bezug auf den globalen Massenfluss aber nur eine geringe Bedeutung. Vielmehr fungiert der Boden als Quelle oder Senke hydrophober Verbindungen. CB werden im Erdreich nur sehr langsam abgebaut, dagegen ist die irreversible Bindung an Partikel eine bedeutende Senke. Je höher der Gehalt des organischen Kohlenstoffs in Bodenpartikeln desto höher ist die Sorptionskapazität und die Retention der Schadstoffe (Ribes et al., 2002; Meijer et al., 2003). Böden mit einem hohen organischen Kohlenstoffgehalt können somit höherchlorierte CB akkumulieren und für eine

relativ lange Zeit dem globalen Kreislauf entziehen. (Harner et al., 1995). Nach Sweetman & Jones (2000) stellt das Erdreich das größte Reservoir für CB dar.

Modelle

Die Berechnung der regionalen und globalen Verteilung von POPs anhand von Modellen findet vielfach Anwendung. Multimedia Modelle (MMM) beschreiben die Verteilung einer Substanz in einem Mehrphasensystem (Wasser, Luft und Boden) unter Berücksichtigung der jeweiligen Phasenvolumina, Eintrags- und Austragsraten sowie Austauschprozesse zwischen den Kompartimenten. In Massenbilanzmodellen wird die Verteilung zwischen zwei Phasen oftmals durch so genannte Fugazitäten (f) berechnet (Mackay & Paterson, 1991; Mackay et al., 1996). Die Fugazität ist der Partialdruck einer Chemikalie in einer Phase und proportional zur Konzentration (Mackay, 2001). Die Modelle lassen sich sowohl auf bestimmte Regionen anwenden (Mackay et al., 1991; Mckone, 1993; Wania et al., 2000a) als auch auf eine fiktive Umwelt, bei der sich je nach Änderung der Vorgaben (z.B. Eintragsraten) die Verteilung neu berechnen lässt (Mackay et al. 1985; Webster et al., 1998). Durch Verknüpfung von regionalen MMM lässt sich die Darstellung der Verteilung von POPs räumlich ausweiten, z.B. auf Nordamerika (MacLeod et al., 2001) und auf Europa (EC, 1996).

Das „GloboPOP“ Modell (Wania et al., 1999) ist ein globales Verteilungs- und Transportmodell, bei dem die Erde in neun meridionale Segmente unterteilt wird. Nach dem Modell wandern organische Schadstoffe aus niedrigen und mittleren Breiten in Richtung höherer Breiten. Dieser als „globale Destillation“ bezeichnete Vorgang entsteht durch Verflüchtigen einer Substanz in die Atmosphäre und anschließendes Kondensieren je nach Dampfdruck der Chemikalie und der vorherrschenden Temperatur. Insgesamt wandern POPs durch mehrmaliges Verflüchtigen und Kondensieren mit den Luftströmungen in Richtung Nord- und Südpol. Dabei werden POPs wegen ihrer unterschiedlichen Flüchtigkeit global fraktioniert, somit auch CB-Kongenere (Wania & Mackay, 1993). Nach Wania & Mackay (1996) sind CB mit 8 und 9 Chloratomen nahezu unbeweglich und bleiben in der Nähe ihrer Quelle. CB mit 4 bis 8 Chloratomen sind relativ unbeweglich und wandern bis in die mittleren Breiten. Die niedrigchlorierten CB (1 bis 4 Chloratome) dagegen verdunsten relativ leicht und wandern bis in polare Regionen, wo sie bei niedrigen Temperaturen depositionieren. Persistente organische Schadstoffe mit einer geringen Flüchtigkeit werden zunächst in der Nähe der Quelle depositioniert, im Laufe von Jahrzehnten allerdings „hüpfen“ sie in Richtung kälteren Regionen. Die Annahme einer „globalen Destillation“ ist umstritten und wurde anhand von Messungen zugleich bestätigt als auch widerlegt. Hierzu seien folgende Beispiele genannt: Nach Bard (1999) wurden in den mittleren Breiten höhere Einträge in den 20er bis 40er Jahren gefunden, die dann wieder geringer wurden. Erst in den 50er bis 60er Jahren kam es zu einem Eintrag von POPs in höheren Breitengraden, welcher bis heute zunahm. Wegen des fehlenden Austrages stellen kältere Regionen der Erde wie die Arktis, Antarktis (Muir et al., 1992) und die Hochgebirgsregionen (Blais et al., 1998) also eine globale Senke dar. Bignert et al. (1998) konnten dagegen anhand von gemessenen Konzentrationen in marinen Organismen in einem Zeitraum von fast 30 Jahren in Nordeuropa eine deutliche Abnahme der CB-Konzentrationen mit der Zeit feststellen und fanden keine Übereinstimmung mit der „globalen Destillation“.

Verteilung in der Atmosphäre

Die weltweite Verteilung von CB erfolgt hauptsächlich über den globalen atmosphärischen Transport (long-range-transport). In der Atmosphäre werden die POPs an Partikel adsorbiert oder gasförmig über das globale Windsystem transportiert, wobei der gasförmige Transport dominiert (Bidleman, 1988). Messungen und Berechnungen ergaben, dass CB in mariner Luft bei 20 °C noch bis zu 90% molekular in der Gasphase vorliegen (Wittlinger & Ballschmiter, 1987; Duce et al., 1991). CB werden durch UV-Strahlung der Sonne in der Atmosphäre nicht oder nur sehr langsam zersetzt. Die Hauptsenke sind Hydroxyl-Radikale, welche nach Anderson & Hites (1996) vorwiegend die niedrigchlorierten CB abbauen. Untersuchungen in der Troposphäre des östlichen Mittelmeeres ergaben eine Abhängigkeit der CB-Konzentration von der OH-Konzentration. Danach sanken die CB-Konzentrationen während des Tages wegen der Zunahme der Temperatur – und damit der Radikalkonzentration – ab und stiegen über Nacht wieder an (Mandalakis et al., 2003).

2.2.2 im Ozean

Verteilung im Ozean

Grundsätzlich können persistente organische Schadstoffe über die Flüsse und aus der Atmosphäre in den Ozean eingetragen werden, wobei der Eintrag aus der Atmosphäre übergeordnete Bedeutung besitzt (Duinker & Bochertall, 1989; Iwata et al., 1993; Tanabe et al., 1994). Naßdeposition (Einfangen von Gasen und Partikeln durch Regentropfen oder Schnee), Trockendeposition von großen Partikeln und Gasaustausch an der Wasseroberfläche sind die dominanten Eintragsmechanismen aus der Atmosphäre in den Ozean. Untersuchungen ergaben, dass es sich bei der Deposition von organischen Verbindungen in den Ozean um einen signifikanten Prozess handelt (Atlas & Giam, 1986; Knap et al., 1986; Atlas, 1990). Der Eintrag aus der Atmosphäre in das Oberflächenwasser geschieht über die Mikroschicht, welche eine Tiefe von nur wenigen 100 µm besitzt. Es wird angenommen, dass in der Mikroschicht eine Anreicherung von CB stattfindet (Hardy, 1982). Der Austrag aus dem Ozean in die Atmosphäre geschieht neben der Rückdiffusion hauptsächlich über Gischt (sea spray) und Luftblasen (bubbles). Letztere entstehen durch turbulente Wellenbewegungen und transportieren absorbiertes Material über die Grenzfläche hinaus und Zerplatzen in der Atmosphäre.

CB besitzen eine hohe Sorptionskapazität an organischen Kohlenstoff und assoziieren im Meerwasser an Partikel. Im Oberflächenwasser werden CB – gelöst und an Partikel sorbiert – über die globalen Ozeanströmungen verteilt. Durch absinkende Wassermassen gelangen diese in tiefere Wasserschichten und werden dort über Tiefenwasserströmungen transportiert. Die Tiefenwasserzirkulation ist relativ langsam, mit durchschnittlichen Flüssen weniger Kilometer pro Monat. Dagegen ergibt sich bei einer mittleren Oberflächenstromgeschwindigkeit von 0,4-1,5 m/s (Ballschmiter, 1992) eine Weglänge von wenigen Kilometern pro Stunde. Oberflächen- und Tiefenwasser werden durch einen deutlichen Temperatur- und Dichtegradienten, bekannt als die Thermokline oder Sprungschicht (zwischen 100 m und 1000 m) getrennt. Das Tiefenwasser ist kälter, weniger gut durchmischt und unterteilt in eine

Anzahl von horizontal geschichteten Wassermassen, die mit zunehmender Tiefe eine zunehmende Dichte besitzen.

Außer dem Absinken von Wassermassen sind sinkende Partikel als Trägerphase entscheidend für den Transport von hydrophoben Substanzen von der Meeresoberfläche in tiefere Wasserschichten bis ins Sediment. Für den vertikalen Transport von CB sind daher Produktions- und Abbauprozesse des partikulären Materials in der Wassersäule von Bedeutung: Bei der Primärproduktion werden durch Phytoplankton organische und anorganische Substanzen gebildet, von denen ein Teil als partikuläre Substanzen – z.B. als abgestorbenes Zooplankton – aus der Oberflächenschicht in tiefere Wasserschichten absinken (Exportproduktion). In der Wassersäule werden die Partikel ganz oder teilweise mikrobiell abgebaut, so dass weniger als 5-10% der Primärproduktion von der Wasseroberfläche in den tieferen Ozean exportiert werden. Buesseler (1998) bestimmte das Verhältnis zwischen der mit Thorium-Messungen ermittelten Exportproduktion und der dazugehörigen Primärproduktion, mit dem Ergebnis, dass 90-98% des primär-produzierten partikulären organischen Kohlenstoffs (POC, particulate organic carbon) innerhalb der euphotischen Zone remineralisiert wird. Suess (1980) und Berger et al. (1988) konnten feststellen, dass das Verhältnis POC-Fluss zur Primärproduktion eine Funktion der Wassertiefe ist und dass der Kohlenstoffgehalt in den Sinkpartikeln mit der Tiefe exponentiell abnimmt. Nur etwa 1% der Primärproduktion gelangt an den Meeresboden (Suess, 1980). Hiervon werden mehr als 90% des organischen Kohlenstoffes durch Benthosorganismen metabolisiert (Reimers, 1989; Middelburg et al., 1993), so dass nur 0,1% der Primärproduktion im Tiefseesediment verbleiben. Remineralisierung des partikulären Materials in der Wassersäule führt zur Freisetzung der CB in die Wasserphase und Ausbildung eines vertikalen Gradienten gelöster CB. Dies würde bedeuten, dass auch über einen längeren Zeitraum der CB-Transport bis ins Sediment sehr gering wäre. Honjo (1978) und Honjo & Doherty (1988) stellten allerdings fest, dass der Fluss der Sinkstoffe saisonal und regional sehr unterschiedlich ist und mit der Primärproduktion in der Oberfläche gekoppelt ist. Diese Kopplung entsteht durch Transport von größeren Partikeln ohne größeren Zeitverlust in die Tiefe. Durch Aggregation von Partikeln (z.B. von Diatomeen während einer Blüte) lassen sich Sinkgeschwindigkeiten je nach Größe zwischen 50 und 200 m/Tag (Smetacek, 1985; Alldredge & Gottschalk, 1989) erreichen. Neben aggregierten Partikeln können Kotballen von Zooplankton und Reste von Hartschalen relativ hohe Geschwindigkeiten erreichen und sind für den Transport von CB in die Tiefe wichtig (Harding, 1986). Bei einer mittleren Meerestiefe von 4000 m können die Sinkpartikel den Meeresboden in wenigen Tagen bis Wochen erreichen, was im Vergleich zum Wassermassentransport (s.o.) sehr viel schneller ist.

Dachs et al. (1997) fanden heraus, dass im westlichen Mittelmeer die vertikale Verteilung von CB der vertikalen Verteilung der Phytoplanktonmasse folgt. Durch anschließende Aufnahme des Phytoplanktons durch Zooplankton entsteht ein weiterer Sinkfluss in die Tiefe. Untersuchungen der vertikalen Verteilung von CB im nördlichen Nordatlantik ergaben einen signifikanten Transport durch sinkende Partikel (Schulz-Bull et al., 1998). So konnte festgestellt werden, dass der Export von hydrophoben Schadstoffen in die Tiefsee eine

wichtige Senke ist (Knap et al., 1986; Schulz et al., 1988; Gustafsson et al., 1997a) und von großer Bedeutung für die globale Verteilung von CB (Dachs et al., 2002).

CB-Moleküle werden in Sedimenten von Seen, Flüssen und Küstengebieten durch Bakterien überwiegend unter anaeroben Bedingungen dechloriniert (Brown et al., 1987a; Ye et al., 1992; Abramowicz et al., 1993). Die Abbauprozesse finden nur langsam statt und sind abhängig vom CB-Gehalt. In Ozeansedimenten konnte bisher kein wesentlicher Abbau der Schadstoffmoleküle festgestellt werden.

Verteilung von CB auf Wasser und Partikel im Ozean

Goldberg (1952) benutzte zur Abtrennung von partikulärem Material im Ozean einen 0,5- μm Cellulose Acetat Membranfilter. Bis heute wird die Trennung von gelöster und partikulärer Phase über Filter dieser Porengröße definiert, und auch CB werden entsprechend dieser Einteilung nach als gelöst und partikulär bezeichnet. Allerdings liegen CB vermutlich nicht wirklich gelöst im Meerwasser vor, sondern treten mit kolloidalen Substanzen in zwischenmolekulare Wechselwirkungen, so dass Kolloide wie Huminstoffe CB in das Innere der Moleküle aus der wässrigen Phase aufnehmen können (Gustafsson & Gschwend, 1997).

An Partikel sorbierte CB werden im Ozean durch Meeresströmungen, sinkende Partikel, und – sobald diese durch Organismen gefressen werden – auch über die Nahrungskette transportiert und verteilt. Im Meerwasser gelöste CB werden nur in geringem Maße lateral über Meeresströmungen transportiert, und können zudem aus der Oberfläche wieder in die Atmosphäre gelangen. Die Verteilung von CB zwischen Wasser (gelöste Phase) und Partikel (feste Phase) ist daher von entscheidender Bedeutung für Transportprozesse im Meerwasser.

Eine Reihe von Faktoren kann das CB-Verhältnis partikulär/gelöst wesentlich beeinflussen. Vor allem Veränderungen im Partikelgehalt wirken sich verhältnismäßig stark aus – eine Zunahme des Partikelgehaltes führt zu einer Zunahme der sorbierten und einer Abnahme der gelösten Form. Dies ergaben Untersuchungen in der Ostsee (Schulz-Bull et al., 1995; Utschakowski, 1995). Nach Duinker (1986) sind CB bei suspendierten partikulären Materialgehalten von mehr als 1 mg/l überwiegend an Partikel sorbiert. Ausgehend von nur geringen Veränderungen im Partikelgehalt ist die CB-Verteilung auf beide Phasen konstant, eine Zunahme des partikulären Materials jedoch, kann zu einer Störung des CB-Gleichgewichts führen. Dies konnten Swackhammer & Skoglund (1993) anhand von im Winter und im Sommer gemessenen CB feststellen. Während geringem Partikelwachstums (Winter), befanden die CB sich im Gleichgewicht, und während schnellen Wachstums von Partikeln (Sommer, Planktonblütenbildung) stellte sich kein Gleichgewicht von CB zwischen gelöster und partikulärer Form ein. Weitere Untersuchungen ergaben, dass CB speziell an den POC der Partikel sorbieren (Bierman, 1990; Schulz-Bull et al., 1998). Skoglund & Swackhammer (1999) bestimmten und verglichen die Akkumulation von CB im Phytoplankton bezogen auf Trockengewicht, Kohlenstoff- und Lipidgehalt, mit dem Ergebnis, dass CB bevorzugt an den organischen Kohlenstoff sorbieren. Während Sedimentationsprozessen in der Wassersäule der Ostsee nimmt das Verhältnis von CB-Gehalt zu organischem Kohlenstoffgehalt zu. Axelman et al. (1997) nehmen an, dass der organische Kohlenstoffgehalt schneller abnimmt als eine Desorption von CB stattfindet. Auch Gobas & Maclean (2003) erkannten eine Anreicherung

von CB im suspendierten partikulären Material während des Partikelabbaues in der Wassersäule der großen Seen (Great Lakes) von Nordamerika. Nach Gustafsson & Gschwend (1998) werden hydrophobe Schadstoffe unterschiedlich stark von Ruß-Partikeln, Phytoplankton oder kolloidalen Partikeln aufgenommen, und nach Stange & Swackhammer (1994) werden weiterhin sogar von verschiedenen Phytoplanktonarten unterschiedliche CB-Anreicherungen gefunden. Diese Feststellung ist angesichts einer sich verändernden Artenzusammensetzung während einer Planktonblüte von Bedeutung.

Weitere Arbeiten konnten aufzeigen, dass Sorptionsprozesse oftmals in zwei Stufen verlaufen, und dass beide Prozesse unterschiedlich viel Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung benötigen. Entscheidend hierbei ist, dass die langsame Sorption möglicherweise von kinetisch schnelleren Vorgängen wie Partikelabbau überlagert wird, weswegen die Partikel bereits vor einer vollständigen Sorption abgebaut werden. Hydrophobe Verbindungen werden zunächst an der Partikeloberfläche adsorbiert und anschließend in das Zellinnere von der Biomasse absorbiert (Skoglund et al., 1996; Wallberg & Andersson, 1999). Während eine Adsorption an der zellulären Oberfläche von Phytoplankton bis zum Erreichen des Gleichgewichtes relativ schnell erfolgt ist die Diffusion durch die Zellmembran in das Innere der Partikel ein langsamer Prozess (Skoglund et al., 1996). Axelman et al. (1997) konnten feststellen, dass die Sorption von CB an Bakterien bis zum Erreichen eines Gleichgewichtes von relativ kurzer Dauer ist, und schlussfolgerten, dass es sich hierbei um einen Adsorptionsprozess handeln muss. Durch die relativ geringe Partikelgröße und große spezifische Oberfläche der Bakterien werden die CB bevorzugt an der Partikeloberfläche adsorbiert. Auch Del Vento & Dachs (2002) untersuchten anhand von Modellberechnungen die Verteilung von CB zwischen Wasser und Phytoplankton/Mikroorganismen und unterschieden Adsorptionsprozesse in der Grenzschicht zwischen Mikroorganismen/Wasser sowie Aufnahmeprozesse in die Biomasse der Organismenzellen.

3 Material und Methode

Das in dieser Arbeit verwendete Probenmaterial stammt sowohl aus dem Nordatlantik als auch aus dem Pazifik. Hauptsächlich sollen jedoch Ergebnisse aus dem Nordatlantik diskutiert werden, die auf Probenahmen der zwei Forschungsfahrten Meteor 36/1+2 und Poseidon 255/1 basieren. Nach derzeitigem Wissensstand wird angenommen, dass der Nordatlantik die global wichtigste Senke für organische Schadstoffe darstellt (Axelman & Broman, 2001). Ergebnisse aus dem Pazifik werden lediglich für einen Vergleich mit den Nordatlantikdaten herangezogen – näher beschrieben wird daher das Probengebiet Nordatlantik.

3.1 Probenahmegebiet

Die Meteor 36/1-Expedition im Jahr 1996 führte von den Bermudas in Richtung Nordost bis nach $46^{\circ}40' \text{ N}/41^{\circ}54' \text{ W}$ und von da aus in Richtung Südost nach Las Palmas. Der zweite Transekt der Meteorfahrt (Me36/2) verlief im Nordostatlantik von Las Palmas bis nach Bergen und schloss drei Verankerungsstationen (L1, L2 und L3) entlang etwa 20° W mit ein. Im Jahr 1999 konnte die Forschungsfahrt Poseidon 255/1 von Bremerhaven auf fast direkter Strecke nach Halifax durchgeführt werden. Die Beprobungsintervalle beider Expeditionen sind in Abbildung 3.1, S. 17 dargestellt.

Der Nordatlantik besitzt eine Gesamtfläche von ca. 42 Mio. km^2 . Als seine Grenze zum Südatlantik betrachtet man im Allgemeinen den Äquator. Das Relief des Ozeanbodens wird geprägt durch den mittelatlantischen Rücken, der den Atlantik in Nord-Süd-Richtung durchzieht. Darüber hinaus bestehen die Teile aus mehreren Einzelbecken. Der Nordatlantik ist verglichen mit dem Pazifik, Südatlantik und Indischem Ozean von den meisten Nebenmeeren umgeben, nämlich von Labradorsee, Hudson- und Baffinbai auf der amerikanischen Seite sowie Barentssee, Europäisches Nordmeer, Nord- und Ostsee, Irische See, Mittelmeer und Schwarzes Meer auf der europäischen Seite.

Die Luftströme über dem Nordatlantik ergeben wegen des Azorenhochs eine Luftbewegung im Uhrzeigersinn, so dass z.B. Luftmassen von der nordamerikanischen Ostküste in Richtung Irland gelangen. Die Meeresströme des Nordatlantiks (Abb. 3.1, S. 16) verlaufen ebenfalls im Uhrzeigersinn, sind aber im Vergleich mit der Luftbewegung nicht deutlich von denen des Südatlantiks getrennt. Ein Teil des Südäquatorstroms fließt, durch den Südostpassat angetrieben, über den Äquator hinaus und bildet weiter nördlich auf der westlichen Seite des Nordatlantiks den Karibischen Strom, der sich mit dem Nordäquatorialstrom vermischt und zum Teil in den Golf von Mexiko fließt. Dort, wo sich Äquatorströme, rezirkulierende Golfströme und Antillenstrom vereinigen, beginnt der Golfstrom. Dieser fließt bis zur Neufundlandbank zunächst entlang des Nordamerikanischen Kontinentes, später, ab der Höhe von Kap Hattares (ca. 35° N), weiter von der Küste entfernt. Je mehr sich der Golfstrom vom Festland entfernt, desto stärker verlaufen die Stromlinien mäanderförmig (Strommäander), dieser Vorgang tritt besonders bei etwa $38^{\circ} \text{ N}/67^{\circ} \text{ W}$ in Erscheinung. Von den Mäandern werden bei großer Auslenkung Wassermassen abgeschnürt, die einen Durchmesser von bis zu

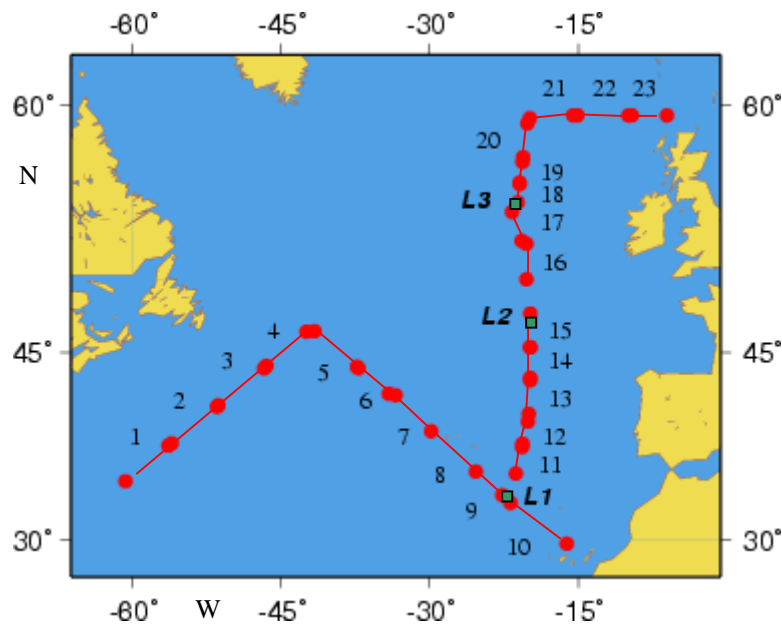
350 km besitzen können und über mehrere Monate existieren. Dabei handelt es sich um warme Ringe, wenn diese vom Golfstromwasser selbst gebildet werden oder um kalte Ringe, wenn diese vom Golfstrom eingeschlossen werden. Nach Kullenberg (1982) erreicht der Strom einen Massentransport von 75 bis $115 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{s}$ – im Vergleich ist dieser ungefähr doppelt so hoch wie der Kuroshiostrom (Westseite des Nordpazifiks) – und eine mittlere Geschwindigkeit von 10 km/h. Er wird durch absinkende Wassermassen im Nordpolarmeer nach Norden gezogen, wo er vor der Neufundlandbank mit dem Labradorstrom vermischt wird. Zum einen strömt ein Teil des Golfstroms durch Winde getrieben nordostwärts gerichtet als Nordatlantischer Strom (nördlichster Golfstromausläufer) und zum anderen als Azorenstrom in Richtung Westen. Vom Nordatlantikstrom und Azorenstrom zweigen Wassermassen Richtung Süden ab, die dann an der östlichen Seite den Kanarischen Strom bilden. Die Sargassosee liegt als ausgedehnte Fläche zwischen Florida und den Azoren und bildet den Mittelpunkt des großen Strömungswirbels, mit charakteristisch oligothropen Verhältnissen.

Im Rahmen des deutschen Programmes zu JGOFS (Joint Global Ocean Flux Study) wurden an drei Stationen (L1, L2 und L3, Abb. 3.2, S. 17) über mehrere Jahre hinweg Sinkstofffallen ausgebracht und nach etwa einem Jahr wieder geborgen. Eines der Hauptziele von JGOFS war die Bestimmung der saisonalen und zwischenjährlichen Variabilität des vertikalen Partikelflusses im Nordostatlantik. Es zeigte sich, dass die Primärproduktion im Nordostatlantik stark von der Jahreszeit und den saisonalen Gegebenheiten abhängig ist, aber auch, dass eine Veränderung der Zusammensetzung von Phytoplanktongemeinschaften während einer Blüte stattfindet und dass die Blüten sich nicht durchgehend flächendeckend ausbilden, sondern vielmehr als „Mosaik“ in der Oberfläche des Nordostatlantiks vorliegen (Lochte et al., 1993).

Die Stationen wurden derart positioniert, dass sich ihre Standorte nach Charakteristika wie Klimazonen, Wassermassen, Primärproduktion und Partikelexport möglichst stark unterscheiden. Die Station L1 ($33^\circ \text{ N}/20^\circ \text{ W}$) befindet sich in einer subtropischen Klimazone im nördlichen Kanarenbecken, westlich von Madeira. Das Gebiet ist durch eine oligotrophe durchmischte Schicht mit einer im Vergleich zu den beiden anderen Stationen niedrigen jährlichen Primärproduktion geprägt (Sathyendranath et al., 1995). Untersuchungen ergaben für die L1-Station einen Wachstumsbeginn des Planktons bereits im Januar gekoppelt mit einem erhöhten Partikelfluss im Zeitraum März bis Mai und einen über das restliche Jahr verteilten relativ geringen Partikelfluss in die Tiefe. Weiter nördlich liegt im zentralen Westeuropäischen Becken die Station L2 ($47^\circ \text{ N}/21^\circ \text{ W}$) mit einer vorwiegend gemäßigten Klimazone. Durch Abkühlung des Oberflächenwassers im Winter wird dieses schwerer und verdrängt dadurch leichteres, tiefer liegendes Wasser. In mittleren Breiten kommt es darüber hinaus auch durch einsetzende Stürme zu einer tief durchmischten Oberflächenschicht. Eine ausgeprägte Durchmischung der oberen Schicht im Winter mit nährstoffreichem Wasser aus größeren Tiefen führt durch Ausbildung einer dünnen Schicht und eine Zunahme der Sonneneinstrahlung im Frühjahr zu einer Blüte (Longhurst, 1998) mit anschließender Sedimentation. Diese Vorgänge konnten auch in anderen Regionen des gemäßigten Nordatlantiks beobachtet werden (Lampitt & Antia, 1997; Antia et al., 1999). Neben dieser

Frühjahrsblüte von März bis Mai findet eine deutliche Herbstblüte zwischen August und September statt. Die Station L3 (57° N/20° W) ist im nördlichen Teil des westeuropäischen Beckens und damit in der subpolaren Klimazone verankert. Nach Ergebnissen der JGOFS liegt dort ein Hauptsedimentationsereignis im Sommer vor. Die Variabilität der jährlichen Primärproduktion ist im Vergleich mit den anderen Stationen am größten; zudem konnte ein Anstieg der Primärproduktion gefunden werden (Sathyendranath et al., 1995).

a)



b)

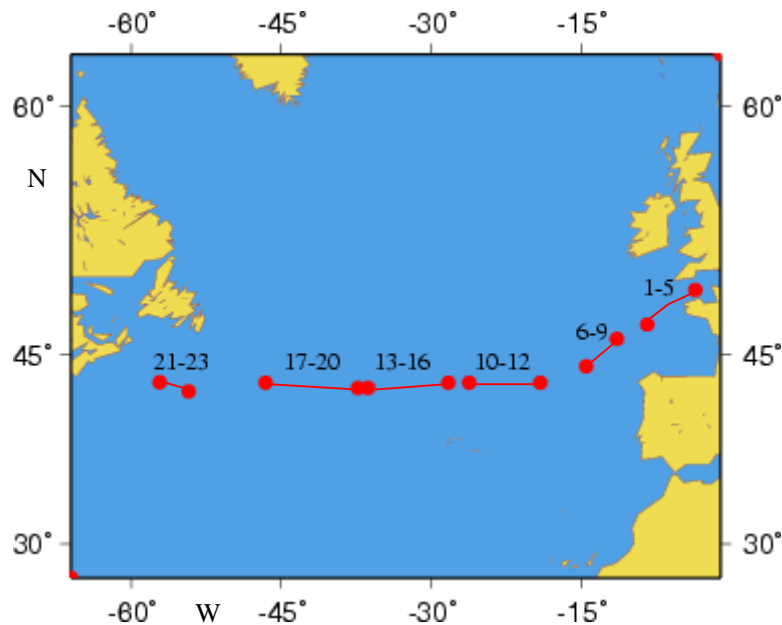


Abb. 3.1: Untersuchungsgebiet Nordatlantik mit den eingetragenen Beprobungsintervallen und Stationen der Forschungsfahrten a) Meteor 36/1 (1 bis 10) / Meteor 36/2 (11 bis 23) und b) Poseidon 255/1.

Die Oberflächenwassermassen der Stationen L1 und L2 werden überwiegend durch Nordatlantisches Zentralwasser geprägt. Vogler et al. (1998) fanden für beide Stationen in einer Tiefe von ca. 1000 m einen Eintrag von Wassermassen aus dem Mittelmeer, wogegen ab ungefähr 4000 m das Tiefenwasser durch Antarktisches Bodenwasser gebildet wird. Für die Stationen L2 und L3 konnte weiterhin in einer Tiefe von ca. 2000 m Labrador Meerwasser nachgewiesen werden. Das Oberflächenwasser der nördlichsten Station wiederum wird durch subarktische Wassermassen charakterisiert.

3.2 Probenmaterial

Während der Forschungsfahrten Meteor 36/1+2 und Poseidon 255/1, die im Nordatlantik stattfanden, konnten insgesamt 58 Wasserproben und Filterproben (suspendiertes partikuläres Material, SPM) aus dem Oberflächenwasser genommen werden. Die Probenahmen erstreckten sich dabei fast über den gesamten Bereich der Fahrtstrecken und wurden möglichst gleichmäßig auf diese verteilt. Während der Meteor 36/2-Expedition waren weitere 40 Wasserproben, Proben suspendierter Partikel und Sinkstoffproben aus der Wassersäule des Nordostatlantiks (L1-, L2- und L3-Station) sowie Sedimentproben (L1-Station) Ergebnis der Expedition.

Die Oberflächenproben erhalten zur Kennzeichnung die Anfangsbuchstaben der jeweiligen Expedition – M und P für Wasserproben, m und p für Partikelproben sowie Me und Po, wenn beide Probenarten zusammen betrachtet werden – und werden zusätzlich entsprechend der Reihenfolge ihrer Beprobung durchnummeriert (z.B. p7 oder P6-9). Tiefenproben werden nach der Station und ihrer Probenahmetiefe (z.B. L1, 30 m), Sinkstoffproben nach der Station und entsprechend der Reihenfolge ihrer Beprobung alphabetisch mit einem Buchstaben benannt (z.B. L2, B).

Für die Berechnung der CB-Bestandsaufnahme des Nordatlantiks (Kap. 5.5.1) stehen neben den oben genannten 98 Proben aus dem Nordatlantik zusätzlich 26 weitere von den Forschungsfahrten Poseidon 231/2 (Profilproben nahe der L2-Station) und Poseidon 255/2 zur Verfügung. Der Fahrtverlauf des letztgenannten Expeditionsabschnittes verlief von Halifax bis nach Bermuda (BATS-Station). Um die Nordatlantikergebnisse mit weiteren Ergebnissen aus Regionen des offenen Ozeans vergleichen zu können (Kap. 5.5.2) – und um damit die Belastung des Nordatlantiks besser zu beurteilen – wird außerdem Probenmaterial verschiedener Ausfahrten aus dem offenen Pazifik herangezogen.

Die Probenahme, Aufarbeitung und Auswertung der Wasser-, Partikel-, Sinkstoff- und Sedimentproben aus dem Nordatlantik und Pazifik unternahm die Arbeitsgruppe „Organische Spurenstoffe“ am IfM-Kiel (Schulz-Bull und Duinker). Davon konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit von der Autorin alle Proben quantitativ und qualitativ ausgewertet werden (Auswertung der Chromatogramme), von denen wiederum die 98 Nordatlantikproben genauso wie einige Pazifikproben gaschromatographisch untersucht und aufgearbeitet wurden sowie außerdem 30 Proben während der Forschungsfahrt Poseidon 255/1 genommen werden konnten.

Tabelle 3.1 zeigt eine Auflistung der Expeditionen und Tabelle 3.2 gibt die Probenart mit der dazugehörigen Probenanzahl der jeweiligen Expedition wieder.

Tab. 3.1: Liste der Forschungsfahrten aus dem Nordatlantik (oberer Teil) und Pazifik (unterer Teil)

Expedition	Zeitraum	Start-Ende
Meteor 36/1	06.06.1996-19.06.1996	Bermuda (England)-Las Palmas (Spanien)
Meteor 36/2	21.06.1996-18.07.1996	Las Palmas (Spanien)-Bergen (Norwegen)
Poseidon 231/2	21.07.1997-01.08.1997	Galway (Irland)-Lissabon (Spanien)
Poseidon 255/1	16.08.1999-04.09.1999	Bremerhaven (Deutschland)-Halifax (Kanada)
Poseidon 255/2	06.09.1999-17.09.1999	Halifax (Kanada)-Bermuda (England)
Sonne 135/1	09.09.1998-03.10.1998	Suva (Fidschi Inseln)-Auckland (Australien)
Sonne 136	16.10.1998-12.11.1998	Wellington (Neuseeland)-Hobart (Tasmanien)
Hakuho Maru KH99/3	29.07.1999-25.08.1999	Seattle (USA)-Tokio (Japan)

Tab. 3.2: Probenart und dazugehörige Probenanzahl der Forschungsfahrten aus dem Nordatlantik (oberer Teil) und Pazifik (unterer Teil)

Expedition	Oberfläche		Tiefenwasser			Sediment
	Wasser	SPM ^a	Wasser	SPM ^a	SF ^b	
Meteor 36/1	2	10				5 ^c
Meteor 36/2	3	13	10	12	13	
Poseidon 231/2			3			
Poseidon 255/1	12	18				
Poseidon 255/2	4	9	5	5		
Sonne 135/1	5	3				1
Sonne 136	2					3
Hakuho Maru KH99/3	4	7				

^a suspendiertes partikuläres Material

^b Sinkstofffallenproben

^c L1-Station, fünf unterschiedliche Tiefen

3.3 Vorarbeiten zu Probenahme und Aufarbeitung

Zur Sicherung des Qualitätsstandards wurden alle Probenahmegeräte, Glasgeräte und HPLC (high pressure liquid chromatograph) sowie Chemikalien und Lösungsmittel in regelmäßigen Abständen auf ihre Reinheit hin untersucht. Dies ist wegen der geringen CB-Konzentrationen (pg/l) im Meerwasser notwendig. Die Vorarbeiten werden zum Entfernen störender Substanzen durchgeführt, welche die CB-Analytik anderenfalls beeinflussen.

Reinigungsprozeduren und Probenaufarbeitung werden in einem Labor mit gefilterter Raumluft (Partikelgehalt < 10 Partikel/l Luft) oder an Reinluftarbeitsplätzen, so genannten clean benches, durchgeführt. Der Rotationsverdampfer und die Destillationsapparaturen werden grundsätzlich mit Stickstoff 5.0 gespült, um Kontaminationen aus der Luft zu vermeiden.

Arbeiten vor der Probenahme

Glasfaserfilter werden für 24 Stunden bei 400 °C im Muffelofen erhitzt und anschließend in ausgeheizter Aluminiumfolie einzeln umhüllt, Pinzetten vor Gebrauch in einer Butangasflamme ausgeglüht und Polyethylenschläuche der Kiel in-situ Pumpe (KISP, Kap. 3.4.1) für 24 Stunden mit Leitungswasser gespült.

Zur Reinigung der Sorptionsmaterialien (XAD-2 und PAD-1, Serva Feinbiochemica GmbH, Heidelberg, Kap. 3.4.1) werden diese in Extraktionshülsen (250 ml) überführt, die sich in eine modifizierte Soxhlet-Apparatur (Ehrhardt, 1987) einfügen lassen. In der Apparatur durchströmt das Lösungsmittel im Gegensatz zur „normalen“ Soxhlet-Extraktion das Material von unten nach oben. Hierdurch wird die Luft aus der Extraktionshülse gedrückt und damit eine bessere Benetzung der Partikel erreicht. Die Materialien werden jeweils 12 Stunden mit 200 ml eines Aceton-Acetonitril-Wasser-Gemisches (2:2:1) und eines Hexan-Dichlormethan-Gemisches (1:1) gereinigt.

Die Sinkstofffallen (Kap. 3.4.2) werden in ihre Einzelteile zerlegt und ebenso wie die Probenflaschen der Fallen gründlich mit dem Reinigungsbad Mucosol[®] gereinigt und anschließend mit destilliertem Wasser gespült. Nach der Probenahme erfolgt eine grobe Reinigung der Sinkstofffallen an Deck mit einem Hochdruckreiniger zur Beseitigung von Algenbewuchs.

Arbeiten vor der Probenaufarbeitung

Die Glasgeräte werden für 7 Stunden in Mucosol[®] gelegt, nacheinander mit Leitungswasser und destilliertem Wasser gespült und anschließend für 8 h in einem Trockenschrank bei 250 °C erhitzt. Zur Aufbewahrung werden diese mit Glasstopfen oder Aluminiumfolie verschlossen und vor dem Gebrauch jeweils dreimal mit Hexan und Aceton gereinigt.

Für die CB-Analyse werden Reinstlösungsmittel benötigt. Diese enthalten aber immer noch störende Verunreinigungen. Eine Aufkonzentrierung der Lösungsmittel während der Probenaufarbeitung um den Faktor 10^4 führt zu einer Anreicherung von Kontaminationen. Damit die Lösungsmittel die erforderliche Reinheit erhalten, werden diese über eine 1,5 m lange, verspiegelte Füllkörperkolonne destilliert. Zur Kontrolle der Reinheit werden 100 ml Lösungsmittel aus der Vorlage der Destillationsapparatur entnommen, mit dem Rotationsverdampfer auf 50 µl einrotiert und hiervon 2,0 µl gaschromatographisch untersucht. Das Destillat wird in gereinigten Braunglasflaschen mit Teflondichtung abgefüllt und bei -20 °C aufbewahrt. Sowohl Abfüllung als auch Lagerung können eventuell zu einer Verunreinigung der Lösungsmittel führen, so dass der Inhalt der Braunglasflaschen vor der Aufbewahrung und vor der Verwendung nochmals auf Kontaminationen hin untersucht wird. Besitzen die Lösungsmittel nicht die erforderliche Reinheit, erfolgt eine erneute Destillation bzw. gegebenenfalls eine Behandlung der Destillationsapparaturen über mehrere Stunden mit Salzsäure und Salpetersäure. Für sämtliche Arbeitsschritte der Probenaufarbeitung werden nur überprüfte Lösungsmittel verwendet.

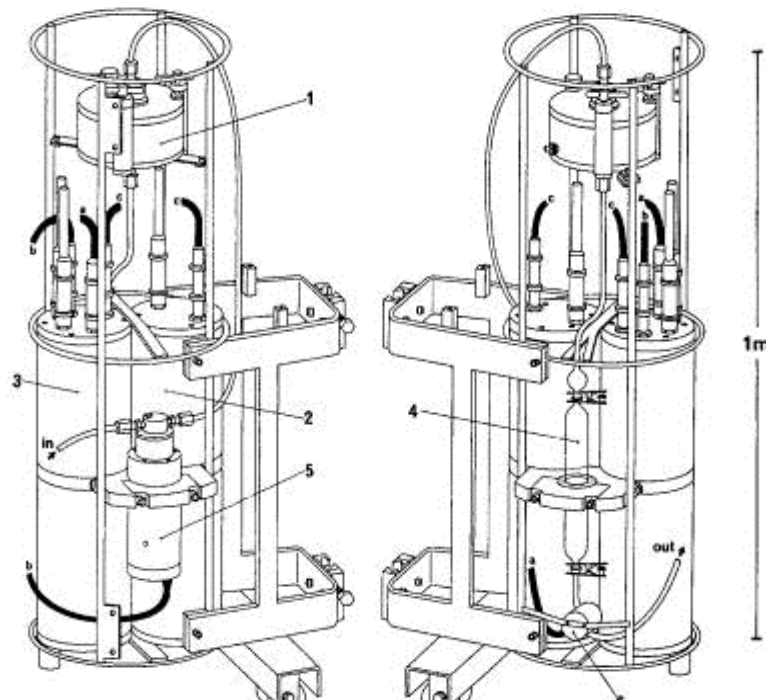
Natriumsulfat wird durch Ausheizen im Muffelofen für 48 Stunden bei 400 °C gereinigt. Eine Kontrolle der Reinheit wird durch Versetzen und Ausschütteln von 2 g Natriumsulfat mit 30 ml Hexan und anschließende Aufkonzentrierung und gaschromatographische Untersuchung des Extraktes erreicht. Ein Spritzenblindwert nimmt man nach mehrmaligem Aufziehen von Hexan, welches wiederum aufkonzentriert und untersucht wird.

Die HPLC (Kap. 3.5.2) wird vor und nach einer Probeninjektion in mehreren Schritten zuerst mit Dichlormethan und dann mit derselben Menge Hexan gespült. Im ersten und dritten Schritt werden die Reinigungsmittel nur einmal durch die Säule gepumpt, im zweiten über lange Zeit mit hoher Durchflussrate im Kreislauf geführt. Die in den einzelnen Schritten verwendeten Mengen und Durchflussraten waren: 1) 50 ml mit $0,5 \text{ ml min}^{-1}$, 2) 300 ml mit $0,7 \text{ ml min}^{-1}$ für ca. 12 Stunden und 3) 30 ml mit $0,3 \text{ ml min}^{-1}$. Die Kontrolle der Reinheit findet anhand einer Blindprobe statt, bei der 6 ml Hexan und 6 ml Dichlormethan aufkonzentriert und gaschromatographisch untersucht werden.

3.4 Probenahme

3.4.1 Wasser- und Partikelprobenahme

Während der Probenahme und Probenaufarbeitung ist eine Aufkonzentrierung der CB um den Faktor 10^6 bis 10^7 notwendig. Nur so kann die gaschromatographische Analyse mit geringer Nachweisgrenze ($0,003 \text{ pg/l}$) durchgeführt werden. Der Einsatz der Kiel in-situ Pumpe (Abb. 3.2) ermöglicht eine kontaminationsfreie Probenahme, bei der das Meerwasser über einen Glasfaserfilter (Whatman GF/F, $0,7 \mu\text{m}$ Porendurchmesser) und anschließend durch eine Glassäule mit Sorptionsmaterial gepumpt wird (Petrick et al., 1996). Auf diese Weise akkumulieren an suspendierte Partikel gebundene CB auf dem Filter und sorbieren gelöste CB am Material aus einigen hundert Litern Meerwasser in-situ.



1. Filterhalter, 2. Batterieeinheit, 3. Elektronik, 4. Polymer-Säule, 5. Pumpe, 6. Flussmesser. Kabelverbindungen: a, b und c.

Abb. 3.2: Kiel in-situ Pumpe (KISP)

Während der Fahrt gelangt Oberflächenwasser aus etwa 4 m Tiefe mit Hilfe einer Schiffspumpe über einen Seewasserhahn an Deck und kann dort durch Filterhalter und Polymersäule der KISP gepumpt werden. Außer zur in-situ Anreicherung von organischen Spurenstoffen ist die KISP auch zur stationären Probenahme geeignet. Die Pumpe wird hierzu über eine Winde von Bord gelassen und in entsprechender Tiefe positioniert. So können in der Wassersäule vertikale CB-Profile bis in 6000 m Tiefe aufgenommen werden. Mit entsprechender Software lassen sich Pumpdauer und Durchflussrate programmieren. Die Daten werden gespeichert und nach der Probenahme mit Hilfe eines PC ausgelesen.

Zur Anreicherung von gelösten CB wird hauptsächlich das Polymerharz Amberlite® XAD-2 (**X-Adsorbens**) eingesetzt. Das verwendete Sorptionsmaterial XAD-2 ermöglicht eine Anreicherung von gelösten CB aus mehreren hundert Litern Meerwasser (IOC, 1993). Die Säulen werden nach der Beprobung verschlossen und bei -4 °C gelagert, die Partikelfilter gefaltet und bis zur Aufarbeitung bei -20 °C in Aluminiumfolie verpackt aufbewahrt. In dieser Arbeit wurde neben XAD-2 auch ein neues Sorptionsmaterial mit der Bezeichnung Serdolite® PAD-1 (**Polymer Adsorbens**, Firma Serva, Heidelberg) verwendet. PAD-1 wird seit einigen Jahren anstelle von XAD-2 hergestellt und ist ebenso ein Polystyrol-divinylbenzol-Harz, besitzt aber im Vergleich mit XAD-2 einen größeren Porendurchmesser. Eine genauere Beschreibung beider Polymere und deren Vergleich in Bezug auf eine Anreicherung von CB aus Meerwasser findet in Kapitel 4.1 statt.

3.4.2 Sediment- und Sinkstoffprobenahme

Die Probenahme von Sedimenten erfolgte je nach Ausfahrt mit Großkastengreifer oder einem so genannten Multicorer. Letzteres besteht aus 8 Plexiglassröhren von 9 cm Durchmesser und 50 cm Länge, die sich langsam in das Sediment drücken lassen. An Deck wurden die genommenen Sedimentkerne mit einem speziellen Löffel schichtweise von Millimeter- und Zentimeterdicke abgetragen, mit ausgeheizter Aluminiumfolie umwickelt und bis zur weiteren Aufarbeitung bei -20 °C gelagert.

Sinkstofffallen werden zur Untersuchung von Sedimentationsprozessen im Tiefenwasser über längere Zeiträume eingesetzt. Hauptanliegen ist die Erfassung von Partikelströmen und deren saisonaler und zwischenjährlicher Variabilitäten aus der euphotischen Schicht bis ins Sediment. Die Kieler Sinkstofffalle ist ein speziell zur Probenahme von Sinkstoffen entwickeltes System, das aufgrund kontaminationsfreier Beprobung eine Untersuchung auf Spurenelemente und organische Spurenstoffe zulässt (Kremling et al., 1996). Sie besitzen einen Glasfasertrichter mit einer Fangfläche von 0,5 m² und einer Neigung der Trichterwände von 34°. Auf dem Trichter befindet sich ein Gitter (grid) mit einer wabenartigen Struktur, um größeres, unerwünschtes Material abzuhalten, sowie um Turbulenzen zu vermeiden, die Partikel aus dem Trichter wieder hinauswirbeln könnten. Unterhalb des Trichters ist ein Probenteller mit maximal 21 Probenflaschen, von denen sich einer unterhalb des Trichterausganges befindet, die anderen sind verschlossen. Programmgesteuert wird der Probenteller nach einem bestimmten Zeitintervall weitergedreht, so dass der nächste Probenbehälter unter den Trichter gelangt. Vor dem Aussetzen der Sinkstofffallen von Bord des Forschungsschiffes werden die Probenflaschen mit einer 1% igen Natriumazidlösung

versetzt. Das Ansetzen der Lösung geschieht mit Meerwasser, welches mit Wasserschöpfern aus der entsprechenden Position und Tiefe der vorgesehenen Verankerung beprobt wird. Natriumazid wird den Proben als Vergiftungsmittel für Zooplankton („Swimmer“) zugesetzt, um aerobe Respiration und damit mikrobiellen Abbau zu verhindern. Nach der Bergung einer Sinkstofffalle werden die Probenflaschen abgeschraubt, verschlossen und kühl gelagert.

3.5 Probenaufarbeitung

3.5.1 Extraktion und Behandlung der Proben

Die Polymersäulen werden nach dem Entfernen des Wassers dreimal hintereinander mit jeweils 80-120 ml Aceton versetzt und für 7 Stunden liegen gelassen. Aus den Poren des Polymerharzes lässt sich das Wasser nur schwer entfernen und wird erst im Laufe der Extraktionen durch Lösungsmittel ersetzt. Die Extrakte der Wasserproben enthalten somit neben dem Lösungsmittel auch Wasser. Die Glasfaserfilter mit den Partikeln werden aufgetaut und mit einer Pinzette in eine Glashülse überführt, zweimal mit jeweils ca. 80 ml Aceton versetzt und für 7 Stunden extrahiert. Sedimentproben werden nach dem Auftauen gefriergetrocknet und zur Vergrößerung der Oberfläche in einem Achatmörser mit Natriumsulfat (ungefähr 2 g) verrieben, in eine Glashülse überführt und zweimal mit jeweils ca. 80 ml Aceton für 7 Stunden extrahiert. Sinkpartikelproben werden nach Entfernung der „Swimmer“ von der wässrigen Phase durch Zentrifugation abgetrennt, gefriergetrocknet und durch Mörsern homogenisiert.

Für eine Gefriertrocknung der feuchten Sedimente und Sinkstoffe werden diese zunächst in Bechergläser überführt, abgedeckt und in einer Gefriertrocknungsanlage langsam auf -50 °C gekühlt. Durch ein Vakuum verdampft das Wasser je nach Gehalt innerhalb von Stunden bis Tagen.

Die Extrakte der Wasserproben werden an einem Rotationsverdampfer bis auf die wässrige Phase von ca. 30-60 ml eingengt, die der Partikel- und Sedimentproben auf ca. 30 ml. Anschließend werden die Partikel- und Sedimentextrakte nach Zugabe von etwa 30 ml Wasser erneut eingengt bis die wässrige Phase übrig bleibt. Die wässrigen Phasen werden anschließend dreimal mit je 10 ml Hexan ausgeschüttelt. Die gesammelten Hexanphasen werden mit Natriumsulfat getrocknet, auf ca. 70 µl eingengt und bis zur Trennung bei -20 °C in Glasampullen aufbewahrt.

In Sedimentproben sind oftmals schwefelhaltige Verbindungen (elementarer Schwefel, Sulfide und Schwefelwasserstoff) enthalten, die zu einer Überlastung des Detektors sowie zu einer Beeinträchtigung der Analyse von CB führen. Die schwefelhaltigen Verbindungen in den Glasampullen der Sedimentextrakte werden durch Versetzen mit elementarem Quecksilber unter Ausfällung von Quecksilbersulfid (HgS) entfernt. In Kapitel 4 werden neben Polymermaterialien zur Anreicherung von gelösten CB auch Extraktionsverfahren der Wasserproben sowie Effektivität unterschiedlicher Lösungsmittel näher beschrieben.

3.5.2 HPLC, Stoffklassentrennung

Die Probenextrakte enthalten neben chlorierten Verbindungen wie z.B. CB, DDT oder Hexachlorbenzol (HCB) eine große Anzahl von Substanzen wie z.B. Pigmente (Kap. 4.1.2), Aldehyde, Ketone oder Fettsäureester. Eine direkte Injektion des Extraktes in den Gaschromatographen (GC) würde zur Folge haben, dass polare Gruppen die stationäre Phase der Trennsäule (SiO₂) irreversibel belegen und damit deren Trennleistung herabsetzen. Vor der gaschromatographischen Analyse ist somit eine Trennung der CB-Fraktion von störenden Substanzen erforderlich.

Eine geeignete Methode hierfür ist die HPLC (Petrick et al., 1988). Zur Trennung der CB-Fraktion von anderen Substanzklassen werden zunächst die Fraktionsvolumen eines Gemisches von Standards aus n-Alkanen, CB, Pestiziden und Polyaromatische Kohlenwasserstoffen (PAH) bestimmt. Für eine Kalibrierung werden 60 µl eines Kalibrierungsgemisches mit einer Spritze aus der Glasampulle aufgezogen und in die Probenschleife der HPLC injiziert. Um eine quantitative Überführung zu gewährleisten, wird die Spritze vorher mit ca. 30 µl Hexan aufgezogen, wodurch die Reste der Standards mit ausgespült werden. Eine Elution der Substanzen von der stationären Phase erfolgt nacheinander mit Hexan, Dichlormethan/Hexan (1:4), Dichlormethan und Aceton. Die einzelnen Fraktionen werden durch 10 ml Zentrifugengläser aufgefangen und auf 60 µl einrotiert. Durch Ausspülen mit 20 µl werden somit etwa 80 µl in Glasampullen überführt, eingeschmolzen und bei -20 °C bis zur gaschromatographischen Untersuchung aufbewahrt. Die Flussrate der HPLC beträgt 0,5 ml min⁻¹. Die einzelnen Fraktionen mit den entsprechenden Lösungsmittelvolumen zur Trennung der Probe in fünf Fraktionen sind in Tabelle 3.3 dargestellt. Die CB befinden sich in der 2. Fraktion, die Pestizide HCH, DDD, DDT und DDE genauso wie PAH in der 3. Fraktion sowie HCB zum Teil in beiden Fraktionen. Die Probentrennung erfolgte entsprechend der Trennung eines Kalibrierungsgemisches.

Tab. 3.3: HPLC-Fraktionen

Fraktion	Lösungsmittel	Lösungsmittelvolumen [ml]	Substanzklassen
1.	Hexan	0,0-2,1	Alkane, Alkene
2.	Hexan	2,1-4,0	CB, HCB
3.	Dichlormethan/Hexan (1:4)	4,0-4,5	HCB, PAH, HCH, DDD, DDT, DDE
4.	Dichlormethan	4,5-5,0	Aldehyde, Ketone, Fettsäureester, etc.
5.	Aceton	5,0-5,5	Pigmente, etc.

Störende polare Substanzen wie Pigmente belegen die stationäre Phase und vermindern wie bei der GC (s.o.) die Trennleistung der HPLC-Säule erheblich. Durch Verwendung einer Vorsäule und einem Drei-Wege-Ventil (Abb. 3.3) lassen sich polare Substanzen entfernen, bevor diese auf die Hauptsäule gelangen (Utschakowski, 1998). Nach einer Probeninjektion gelangen die Substanzen der 1. bis 4. Fraktion (Tab. 3.3) von der Vorsäule durch Eluieren mit Hexan und Dichlormethan auf die Hauptsäule. Polare Verbindungen verbleiben zunächst auf

der Vorsäule und desorbieren erst mit einem polaren Lösungsmittel wie Aceton. Aceton führt zu einer Deaktivierung der Hauptsäule und wird deshalb mit den störenden Verbindungen über den Nebenzweig des Drei-Wege-Ventils vor der Hauptsäule abgeleitet. Die Lösungsmittel werden grundsätzlich nur getrocknet über die Säule gepumpt und gegebenenfalls mit Hilfe eines Ultraschallbades entgast, da Luftblasen im System die Flussrate beeinträchtigen.

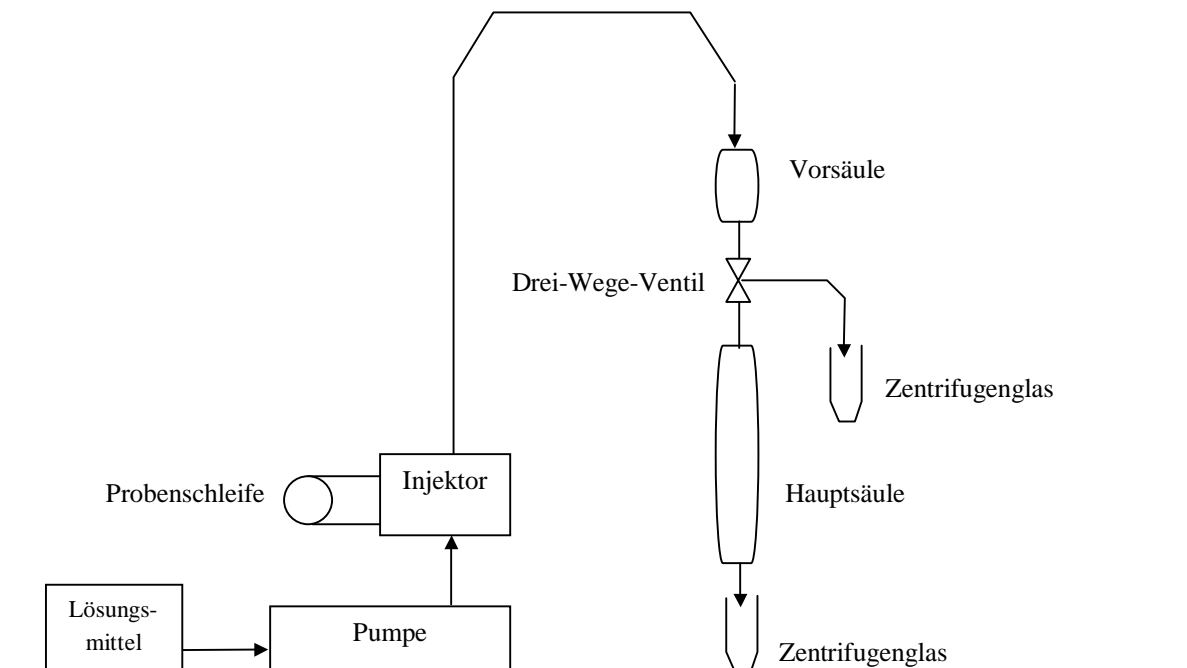


Abb. 3.3: Schematischer Aufbau der HPLC

Die Trennleistung der stationären Phase wird auch nach der nie ganz vollständigen Abtrennung polarer Substanzen durch mehrere Probendurchläufe vermindert und muss in regelmäßigen Abständen überprüft werden. Nach jeweils drei Probeninjektionen wird die HPLC solange kalibriert, bis drei aufeinander folgende Injektionen eines Standardgemisches eine Abweichung von weniger als 0,1 ml Lösungsmittelvolumen je Fraktion ergeben. Die Vollständigkeit der Probentrennung lässt sich zusätzlich durch Injizieren der 1. und 3. Fraktion in den GC kontrollieren, in denen sich keine CB befinden dürfen. Trifft dies zu, kann anschließend auch die 2. Fraktion in das Analysegerät eingespritzt werden, um dann die CB-Kongenere zu qualifizieren und quantifizieren. Die HPLC ermöglicht so eine vollständige Separation der CB von ECD-aktiven Substanzen. HCB kommt zwar sowohl in der 2. Fraktion als auch in der 3. Fraktion vor, da aber das Messsignal im Chromatogramm kein CB-Signal beeinträchtigt, war es nicht nötig, HCB aus der 2. Fraktion zu entfernen.

Bei der HPLC handelte es sich im Einzelnen um:

- Pumpe: Spectroflow 400
Kratos Analytical Instruments, Rotterdam, NL
- Injektor: Rheodyne, Cotati, 250 µl Probenschleife, USA
- Vorsäule: Nucleosil® 50-5, 30 mm, 4 mm i.D., Macherey-Nagel, Düren, BRD
- Hauptsäule: Nucleosil® 100-5, 200 mm, 4 mm i.D., Macherey-Nagel, Düren, BRD

Die für eine Probenaufarbeitung und CB-Analyse erforderlichen Arbeitsschritte sind in Abbildung 3.4 zusammengefasst.

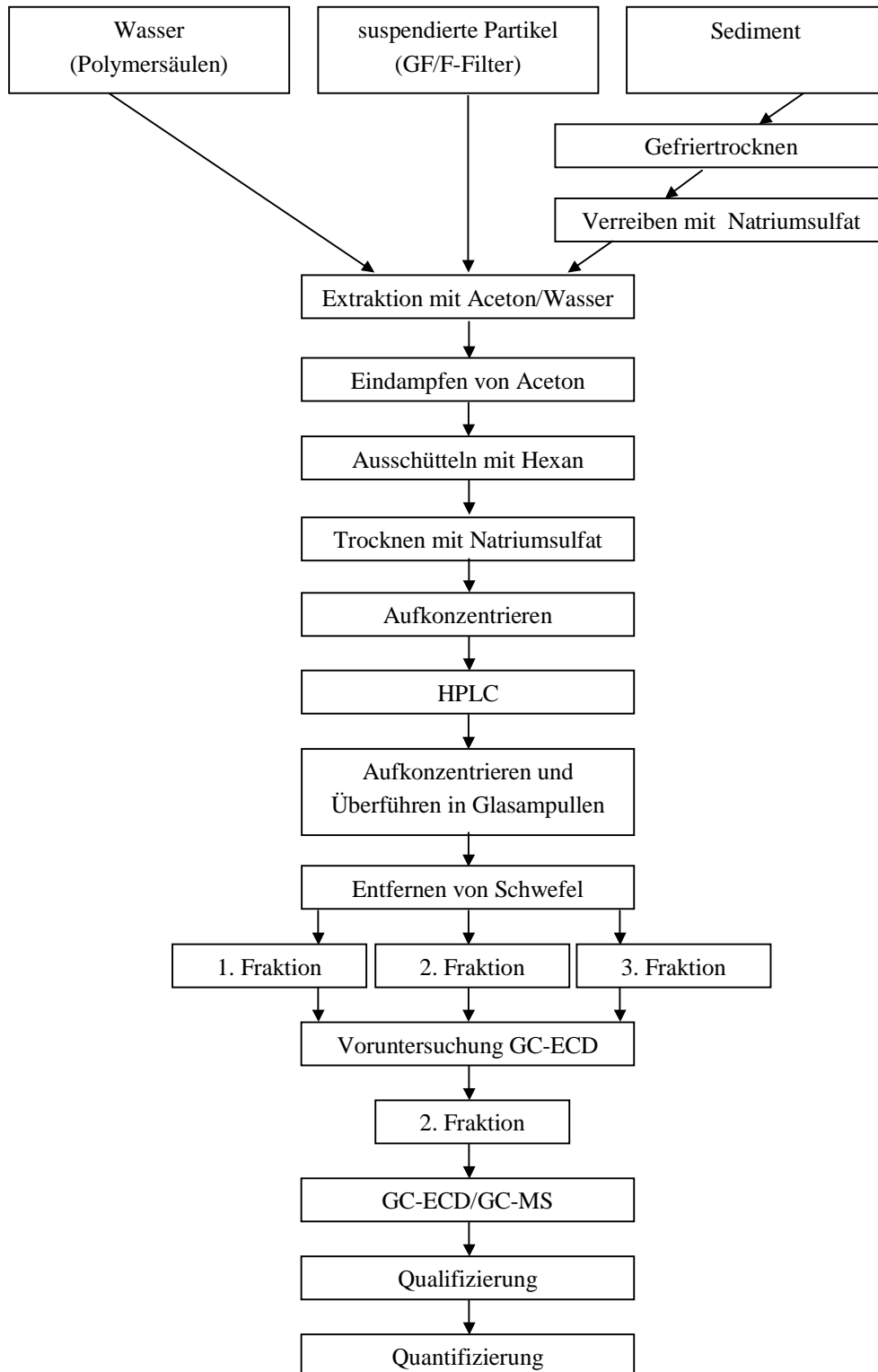
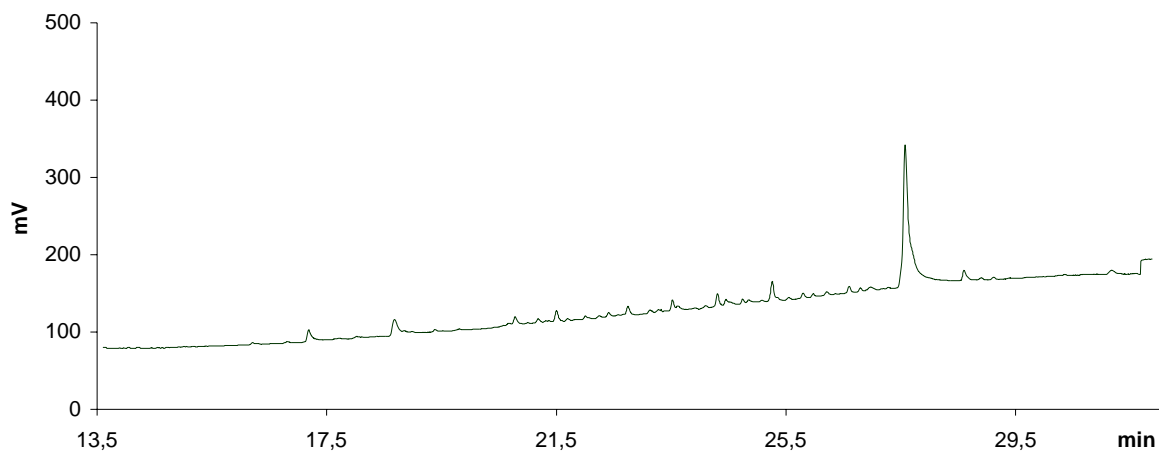


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der einzelnen Probenaufarbeitungs- und Analyseschritte

3.6 Gesamtprozedurblindwert

Vor der ersten Probenaufarbeitung und später in regelmäßigen Abständen zwischen den Probenaufarbeitungen wird die Blindwertkonzentration der Gesamtprozedur bestimmt. Man unterscheidet den Probenprozedurblindwert und den Laborprozedurblindwert. Der Laborprozedurblindwert umfasst die gesamte Aufarbeitungsprozedur (Kap. 3.5) ohne die Probe und dient der Überprüfung der Reinheit sämtlicher Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel. Anstatt der Sedimente werden ca. 3 g Natriumsulfat verwendet, Glasfaserfilter werden ohne Partikel und Glassäulen ohne Polymer aufgearbeitet. Die Ergebnisse der Probenmessungen wurden mit den Prozedurblindwerten korrigiert.

Um eventuelle Kontaminationen während der Probenahme auf dem Schiff sowie während des Transportes bis ins Labor zu berücksichtigen, werden Sedimentproben aus relativ großer Tiefe (> 29 cm) sowie Wasser- und Partikelproben aus nur wenigen Litern Meerwasser aufgearbeitet und als Probenprozedurblindwerte verwendet. Der Prozedurblindwertextrakt wird mit HPLC getrennt und gaschromatographisch untersucht. Die CB-Konzentrationen der Proben entsprachen bei einigen gelösten und partikulären Tiefenwasserproben denen der analysierten Laborprozedurblindwerte (Abb. 3.5), daher waren keine zusätzlichen Korrekturen der Ergebnisse erforderlich.



* Störsignal aus dem GC-System

Abb. 3.5: ECD-Gaschromatogramm eines Laborprozedurblindwertes

3.7 Gaschromatographie

Die GC ist eine besonders geeignete Technik zur Trennung von Substanzen: Die Identifizierung und Quantifizierung einzelner Substanzen von komplexen Stoffgemischen (z.B. einer Meerwasserprobe) sind durch Verwendung von hochreinen Trennsäulen sowie empfindlicher und selektiver Detektoren möglich.

Die Trennung und Bestimmung der CB erfolgte in dieser Arbeit sowohl über eindimensionale GC und einem Elektronen-Einfang-Detektor als Detektor (GC-ECD) als auch über ein gekoppeltes System aus GC und Massenspektrometrie (GC-MS). In Kapitel 4.3 werden beide Systeme miteinander verglichen. Die verwendeten Geräte sind Sichromat 1 (Siemens) und Fisons Instruments GC 8000 series der mit einem Fisons Instruments Trio 1000 gekoppelt ist.

Im Folgenden wird auf die Komponenten eines GC-Systems (Injektor, Trennsäule und Detektor) sowie die Durchführung der GC-Analyse eingegangen.

Injektoren

Die Proben werden mit Hilfe einer 10 µl Spritze in das System injiziert. Eine annähernd vollständige Entfernung der Probe aus der Spritze geschieht durch vorheriges Aufziehen von 0,2 µl Hexan. Vor und nach einer Probeninjektion wird die Spritze gründlich mit Aceton und anschließend mit Hexan gereinigt.

Beim Sichromat 1 wird die Probe über einen programmierbaren Temperaturverdampfer (PTV) mit einer langen Spritzennadel direkt auf die Säule gegeben („on-column“ Injektion). Durch schnelles Aufheizen der Säule verdampft das Lösungsmittel nach der Injektion sofort, so dass die Substanzen am Säulen Anfang zurückbleiben. Der Fisons 8000 dagegen besitzt einen Split/Splitlos-Injektor. Diese Art von Injektoren kommt vor allem dann zum Einsatz, wenn nur sehr kleine Probenvolumen und sehr niedrige Substanzkonzentrationen auf die Trennsäule gelangen dürfen. Zur Reduzierung der Probe wird diese nach dem Verdampfen und vor dem Auftreffen auf die Säule in zwei Gasströme – oftmals im Verhältnis von 1:10 bzw. 1:100 – aufgeteilt. Einer der Gasströme wird abgelassen, der andere gelangt auf die Säule. Auf Grund der HPLC-Vortrennung und geringen CB-Konzentrationen in den Probenextrakten wird die Injektion splitlos durchgeführt.

Trennsäulen

Durch anschließende Temperaturerhöhung der Säule wird die Probe verdampft und kann getrennt werden. Mit Hilfe eines Temperaturprogramms lassen sich Starttemperatur, Heizrate und Endtemperatur der Säule vorgeben. Zur Trennung der CB wird eine SE-54 Kapillarsäule verwendet, deren Material aus hochreinem Siliziumdioxid (fused-silica) mit einer schwach polaren stationären Phase aus Alkyl- und Arylpolysiloxanen (95% Methyl- und 5% Phenylsilikone) besteht.

Eine vollständige Trennung aller CB-Kongenere ist mit Hilfe der eindimensionalen Gaschromatographie nicht möglich. Mullin et al. (1984) bestimmten die Retentionsfolge von allen 209 CB auf einer SE-54-Kapillarsäule und konnten so erkennen, dass nicht alle CB getrennt werden. Schulz (1990) identifizierte in technischen Gemischen nur 59 getrennte CB-Kongenere von insgesamt 132 nachgewiesenen Verbindungen. Durch Einsatz von zwei hintereinander geschalteten Trennsäulen unterschiedlicher Polarität (Multidimensionale Gaschromatographie, MDGC) lassen sich koeluuierende CB trennen (Duinker et al., 1988; Schulz et al., 1989; Kannan et al., 1992).

Detektoren

Eine empfindliche Nachweismethode von Substanzen mit hoher Elektronenaffinität (E_A) ist über den Elektronen-Einfang-Detektor (ECD, Electron Capture Detector) möglich. Der ECD ist geeignet, speziell halogenhaltige Substanzen nachzuweisen, bei denen – wie bei CB – hohe Signal/Stoffmengen-Verhältnisse (Responsefaktoren, R_F) vorliegen.

Als Ionisationsquelle wird eine radioaktive Strahlungsquelle (^{63}Ni -haltige Folie) verwendet, die zwischen zwei geladenen Elektroden angebracht ist. ^{63}Ni emittiert energiereiche Elektronen (β -Teilchen) und ionisiert damit unter Bildung von energieärmeren Sekundärelektronen das Trägergas (H_2). Zwischen den Elektroden ist dann ein konstanter Strom messbar. Moleküle mit einer hohen Elektronenaffinität fangen die langsamen Elektronen ein und verringern dadurch den Strom. Diese Elektronenmenge ist der Substanzkonzentration proportional.

Massenspektrometer lassen sich mit Gaschromatographen koppeln und werden neben ECD häufig als Detektoren zur Untersuchung organischer Chlorverbindungen verwendet. Das Säulenende des Gaschromatographen befindet sich hierbei in der Ionenquelle des Massenspektrometers. Die nacheinander von der Säule ausströmenden Komponenten werden durch einen Elektronenstrahl mit einer Energie zwischen 0 und 300 eV (meistens 70 eV) im Gasraum ionisiert, was auch als Elektronenstoß-Massenspektrometrie (EI, electron impact) bezeichnet wird. Die Molekül-Ionen werden beschleunigt, fokussiert und anschließend in einem Magnetfeld nach Massen (genauer nach Massen/Ladungs-Verhältnissen) voneinander getrennt. Die Massen werden nacheinander durch einen Ionenauffänger detektiert; bei schwachen Ionenströmen werden zusätzlich Sekundärelektronen-Verfielfacher (SEV) verwendet. Aus der Verteilung der Messwerte entsteht ein Massenspektrum, welches mit gespeicherten Spektren einer Bibliothek verglichen werden kann und somit zur Identifizierung der Substanz führt. Im SIM (Single Ion Monitoring) Modus wird nach ganz bestimmten Massen gesucht, so dass im Massenchromatogramm nur Signale dieser Komponenten mit höherer Intensität enthalten sind.

Bei den Gaschromatographen handelt es sich um folgende Geräte und -konfigurationen:

GC-ECD

Gaschromatograph:	Sichromat 1, Siemens AG
Injektor:	PTV (on-column) Starttemp.: 60 °C, 1 min Temp.: 210 °C
Trägergas:	Wasserstoff (5.0), zusätzlich gereinigt mit Gascleanfilter Oxygen, Chrompack, Middelburg, NL; Fluss: 2ml/min
Trennsäule:	SE-54, Macherey-Nagel, Düren, BRD 60 m, 0,25 mm i. D., 0,15 μm Filmdicke
Detektor:	^{63}Ni -ECD, 300 °C Spülgas: Stickstoff (5.0); Fluss: 2 ml/min
Temp.-Programm:	Starttemp.: 60 °C, 1 min Heizrate 1: 20 °C/min Temp. 2: 200 °C, 1 min Heizrate 2 : 6 °C/min Endtemp. : 310 °C, 2 min

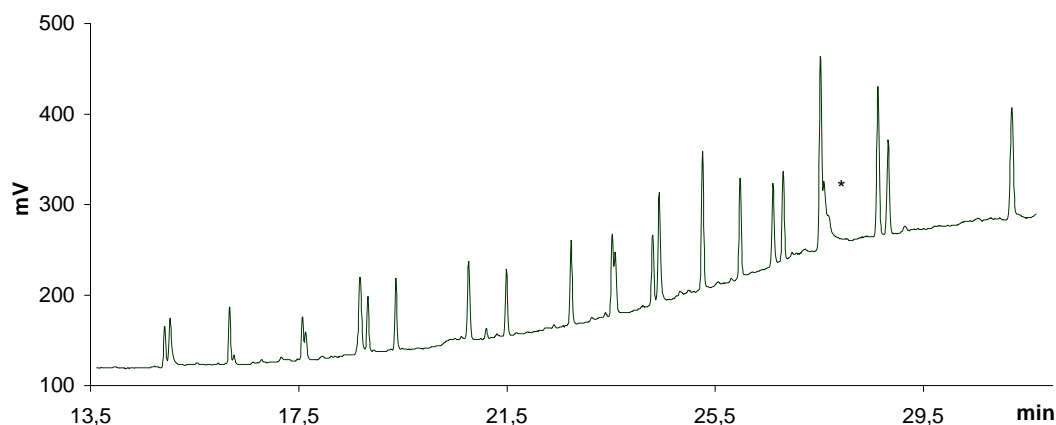
GC-MS

Gaschromatograph:	Fisons Instruments GC 8000 series
Injektor:	Split/Splitlos, 1 min splitlos Temp.: 300 °C
Trägergas:	Helium (5.0), zusätzlich gereinigt mit Gascleanfilter Oxygen, Chrompack, Middelburg, NL; Fluss: 2ml/min
Trennsäule:	SE-54, Macherey-Nagel, Düren, BRD 50 m, 0,20 mm i. D., 0,20 µm Filmdicke
Massenspekttr.:	Fisons Instruments TRIO 1000
Detektor:	Quadropol, EI 70 keV, 300 °C Spülgas: Stickstoff (5.0); Fluss: 2 ml/min
Temp.-Programm:	Starttemp.: 50 °C, 1 min Heizrate 1: 10 °C/min Temp. 2: 200 °C, 1 min Heizrate 2 : 5 °C/min Endtemp. : 300 °C, 5 min

3.8 Auswertemethoden

Identifizierung

Für den Nachweis der einzelnen CB werden Proben und Standards (Kiel II) in den GC-ECD injiziert und anschließend die Retentionszeiten eines Standardchromatogramms (Abb. 3.6) und eines Probenchromatogramms miteinander verglichen. Der Nachweis von CB aus Probenchromatogrammen des GC-MS ist genauso durch Vergleich mit Retentionszeiten des Standards möglich sowie zusätzlich durch Vergleich von charakteristischen CB-Massenspektren aus Probe und Standard.



* Störsignal aus dem GC-System, überdeckt zum Teil das Signal von CB 180

Abb. 3.6: ECD-Gaschromatogramm des CB-Standards Kiel II

Der Standard – hergestellt von der Firma Promochem, Wesel – enthält 22 CB (Tab. 3.4), die nach folgenden Kriterien ausgewählt wurden:

- Vorhandensein der Homologe von $n_{CL} = 2$ bis 8,
- Reinheit der CB,
- hohe Toxizität und Persistenz,
- deutliche Identifizierung und Quantifizierung durch GC-ECD und GC-MS,
- am häufigsten in Umweltproben bestimmten CB.

Tab. 3.4: Zusammensetzung des CB-Standards Kiel II

CB-Nr.	Konzentration [pg/µl]	CB-Nr.	Konzentration [pg/µl]
8	1,75	149	1,21
18	1,20	118	0,85
31	1,06	153	0,84
28	0,46	138	1,38
52	0,86	183	1,03
49	1,21	174	0,94
44	1,07	177	0,95
66	0,55	180	1,63
95	0,57	170	1,34
101	0,93	199	0,93
110	1,11	194	1,26

Die Identifizierung sämtlicher CB fand zusätzlich über technische Aroclor-Gemische statt, deren Zusammensetzungen bekannt sind (Schulz et al., 1989). In Abbildung 3.7 ist das Chromatogramm von Aroclor 1242 im Vergleich mit einem Chromatogramm einer Wasserprobe aus der Kieler Förde und den zugeordneten CB als Beispiel gezeigt.

Quantifizierung

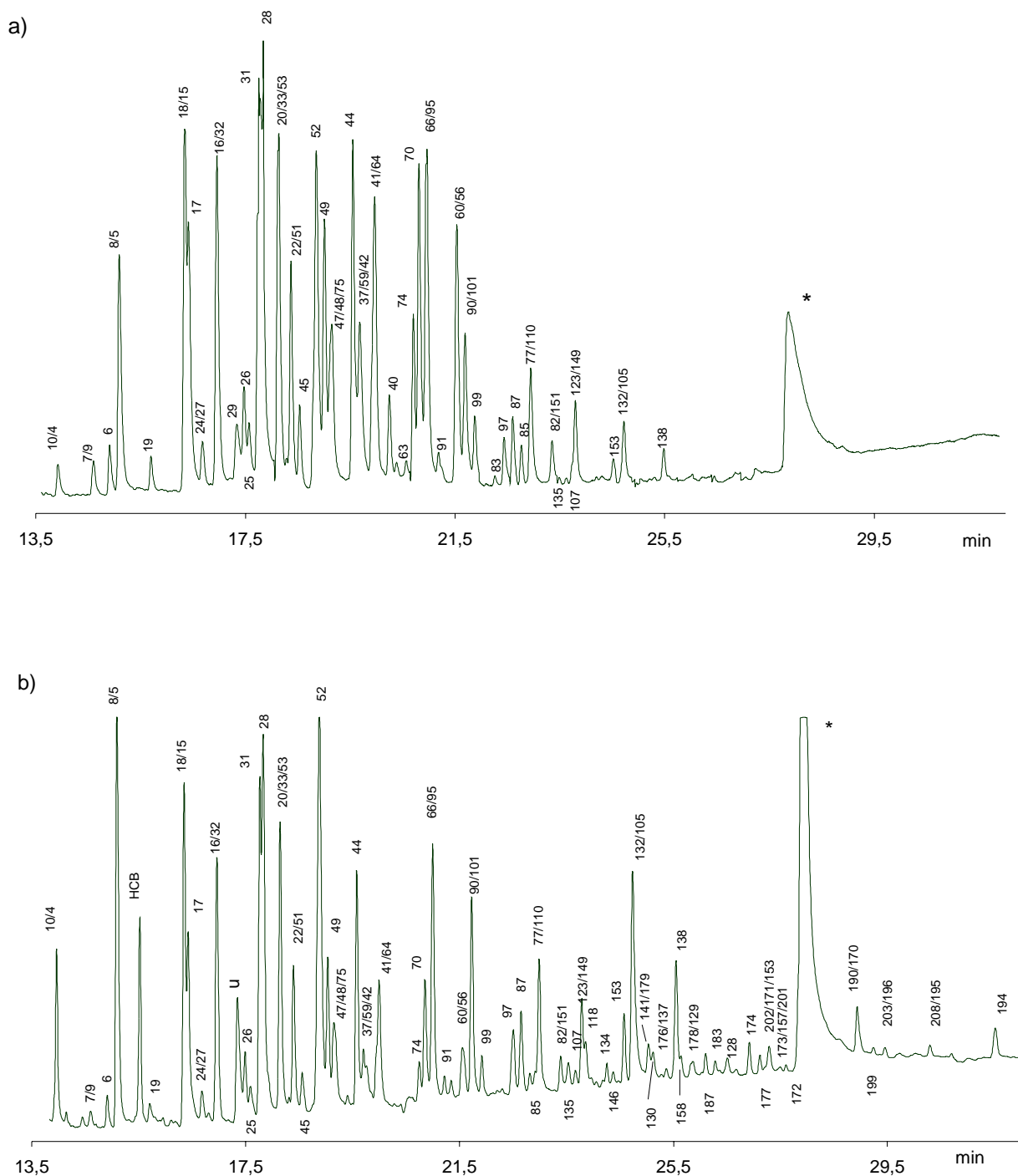
Für die Quantifizierung der CB in den Proben wird ebenfalls der Standard Kiel II (Tab. 3.4), deren CB-Konzentrationen bekannt sind, herangezogen. Der Responsefaktor (R_f) einer Komponente eines CB-Standards wird aus der Peakhöhe und der Konzentration der Komponente ermittelt:

$$\text{Responsefaktor} = \text{Konzentration (Standard)}/\text{Peakhöhe (Standard)}$$

Hiermit berechnet man zunächst Responsefaktoren für CB, die im Standard enthalten sind (und damit für jeden Chlorierungsgrad), für CB aber, die nicht im Standard enthalten sind, wird der Responsefaktor der im Standardchromatogramm vorangehenden Komponente zugeordnet. Schulz (1990) stellte fest, dass hierdurch ein entstehender Fehler vernachlässigbar ist. Wird der Responsefaktor mit der jeweiligen Peakhöhe aus dem Probenchromatogramm multipliziert, lässt sich die Konzentration der zu untersuchenden Substanz bestimmen.

Mit störenden Substanzen belastete Proben können die Empfindlichkeit des Detektors herabsetzen. Bei Injektion des CB-Standards an verschiedenen Tagen unterliegen die Peakhöhen deshalb Schwankungen. Spritzt man den CB-Standard direkt nach der zu untersuchenden Probe in das GC-System, lassen sich aber Messungen unter annähernd gleichen Bedingungen erreichen. Für eine Reihe von Proben wird der CB-Standard vor und nach dem Probensatz injiziert; folgen dagegen mehr als vier Proben hintereinander, wird dieser zusätzlich zwischen den Proben eingespritzt. Die CB-Konzentrationen berechnet man dann aus den gemittelten Peakhöhen. Die Quantifizierung findet unter Berücksichtigung des Gesamtprozedurblank statt, deren Blindwerte gegebenenfalls berechnet und von den entsprechenden Probenwerten abgezogen werden.

Die zur Aufzeichnung und Auswertung der ECD-Chromatogramme eingesetzte Software ist Chromstar (Version 4.05, SES Analysysteme, Bremen), für Massenspektren wurde Lab-Base Data System, Fisons Instrumental verwendet.



* Störsignal aus dem GC-System – überdeckt das Signal von CB 180
 u: Signal einer unbekannt Substanz – überdeckt das Signal von CB 29

Abb. 3.7: ECD-Gaschromatogramm a) des technischen Gemisches 1242 und b) einer Wasserprobe (Kieler Förde). Die Signale sind den CB-Nummern zugeordnet.

3.9 Begleitparameter

Je nach Aufgabenstellung erwies es sich als zweckmäßig, entweder die Konzentration der CB in pg/l anzugeben oder aber den CB-Gehalt auf den partikulären organischen Kohlenstoff (POC) suspendierter Partikel, Sinkpartikel und Sedimente (pg/g POC) zu beziehen. Die Ergebnisse von Wasser- und Partikulärsuspensatproben lassen sich dadurch auf das Meerwasservolumen, Ergebnisse der suspendierten Partikel, Sinkpartikel und Sedimente auf den POC-Gehalt bezogen vergleichen.

Zur Bestimmung des Trockengewichtes (bzw. des Wassergehaltes) der Sinkpartikel- und Sedimentproben werden diese vor und nach der Gefrietrocknung eingewogen. Proben zur Ermittlung des POC-Gehaltes (Ehrhardt & Koeve, 1999) werden durch Ausstanzen von „kleinen Filtern“ (Durchmesser = 1,5 cm) aus den mit Partikeln belegten Glasfaserfilter erhalten. Das Material wird an drei verschiedenen Stellen entnommen, um eine möglicherweise ungleichmäßige Belegung zu berücksichtigen. Nach dem Trocknen der Proben bei 60 °C für 30 min, dem Entfernen des anorganischen Kohlenstoffs durch Abräuchern mit konzentrierter Salzsäure in einer so genannten Karbonatbox und anschließender Trocknung für 24 h lassen sich die POC-Gehalte durch den Element-Autoanalysator (EuroEA, Firma EuroVektor) messen. Hierzu wird in einem Quarzrohr das Material mittels Katalysatoren und Sauerstoff als Oxidationsmittel unter sehr hohen Temperaturen (1020 °C) vollständig verbrannt; anschließend werden die entstandenen Produkte, nämlich hauptsächlich Stickoxide und Kohlendioxid, gaschromatographisch getrennt und deren Menge an organischem Kohlenstoff bzw. Stickstoff über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor ermittelt.

Weiterhin wurde das SPM aus dem Oberflächenwasser (Meteor 36/1+2) im Rahmen eines Teilprojektes von JGOFS auf den Gehalt an Opal und Calciumcarbonat hin untersucht (Kuss & Kremling, 1999). Diese Ergebnisse ermöglichen ebenso wie die Angabe des POC-Gehaltes eine erweiterte Interpretation zu Transport- und Verteilungsprozessen von CB im Ozean (Kap. 5.2.2).

3.10 Statistik

CB-Zusammensetzungen in Proben und technischen Gemischen lassen sich wegen der Vielzahl der CB im Allgemeinen schwer miteinander vergleichen. Ein bewährtes Verfahren zur Auswertung von Datensätzen mit vielen, untereinander abhängigen Variablen ist die Faktorenanalyse (u. a. Backhaus et al., 2000). Die Faktorenanalyse soll zunächst in ihren Grundzügen beschrieben (Kap. 3.10.1), anschließend anhand eines Beispiels verdeutlicht (Kap. 3.10.2) und später, im Diskussionskapitel (Kap. 5.4.6), auf CB-Probendatensätze angewandt werden.

Zur Durchführung der Faktorenanalyse in dieser Arbeit wurde das Statistikprogramm SPSS 10.0 verwendet und als Faktorenextraktionsmethode die Hauptkomponentenanalyse* (PCA, Principal Component Analysis) ausgewählt.

3.10.1 Grundzüge und Begriffe der Faktorenanalyse

Die Faktorenanalyse ist ein Verfahren, mit dem lineare Korrelationen zwischen den Variablen (gemessene Mol% der CB) erkannt und der Datensatz aus vielen abhängigen Messgrößen auf wenige unabhängige, den so genannten Faktoren oder Komponenten, reduziert wird. Die unabhängigen bezeichnet man als „erklärende“ Größen, die von ihnen abhängigen als „erklärte“. Das Ergebnis der Analyse ist eine bestimmte Anzahl von Faktoren – oftmals nur zwei oder drei –, deren gemeinsame Varianz maximiert wird, so dass möglichst wenig der in den Messgrößen enthaltenen Information verloren geht, aber auch möglichst viel Variablen mit annähernd gleicher Information zusammengefasst wird. Das eigentliche Ziel der Komponentenanalyse, nämlich die inhaltliche Interpretation der Faktoren, kann aber nicht immer unmittelbar erreicht werden. Die Interpretation ist rein subjektiv (!).

Die Vorgehensweise einer Faktorenanalyse ist nach Backhaus et al. (S. 252-327, 2000) in verschiedene Arbeitsschritte aufgeteilt und beginnt mit der Errechnung der Korrelationskoeffizienten zwischen den gemessenen Variablen sowie außerdem deren Anordnung in einer Matrix. Anhand der Korrelationsmatrix lassen sich Zusammenhänge zwischen den Variablen erkennen und eine Extraktion der Komponenten unter Einhaltung der Orthogonalität als nächsten Schritt durchführen. Zuerst wird derjenige Faktor extrahiert, der die Varianz der Variablen am stärksten erklärt; weitere werden sukzessiv aus der Restkorrelation ermittelt. Nach der Faktorenextraktion, bei der zuvor eine bestimmte Faktorenanzahl festgelegt wird, lässt sich eine reduzierte Korrelationsmatrix aufstellen und hieraus die Korrelationskoeffizienten der gefundenen Faktoren zu den einzelnen gemessenen Variablen berechnen. Diese so genannten Faktorladungen werden dann, gegebenenfalls nach einer Rotation, also nach einer Multiplikation mit einer orthogonalen Matrix, zur Interpretation der Faktoren herangezogen. In einem letzten Arbeitsschritt kann man zusätzlich den einzelnen Faktoren Werte zuordnen, die das Ausmaß der in den Faktoren „gesammelten“ ähnlichen Merkmale bei den entsprechenden Variablen angeben. Was dies im Einzelnen bedeutet, soll im Laufe dieses Kapitels beschrieben werden:

Durch die Darstellung der beiden Größen Variable und Faktor in einem Vektordiagramm (Abb. 3.8) soll zuerst die Errechnung der Matrizen verdeutlicht werden. In der Abbildung stellen die Vektoren die Variablen und die Resultanten die Faktoren dar. Aus dem Kosinus des Winkels zwischen je zwei Vektoren berechnen sich die Korrelationskoeffizienten der gemessenen Ausgangsvariablen (z.B. $\cos 30^\circ = 0,87$), aus denen dann eine Korrelationsmatrix erstellt wird. Die graphische Lösung der Faktorenextraktion ist der aus den vier Vektoren

* Die methodische Einordnung der PCA ist unklar. Sie wird oftmals mit der Faktorenanalyse gleichgesetzt, als Spezialfall der Faktorenanalyse angesehen, aber auch als ein eigenständiges Verfahren mit wesentlichen konzeptionellen Unterschieden zur Faktorenanalyse betrachtet.

gebildete Schwerpunkt, der als Resultante bezeichnet wird und gleichzeitig als das Ergebnis des ersten Faktors zu verstehen ist. Aus dem Kosinus des Winkels zwischen je einem Vektor und einer Resultanten wiederum, berechnen sich die Koeffizientenwerte jedes möglichen Variablen-Faktoren-Paares (z.B. $\cos 60^\circ = 0,5$), die wie oben schon erwähnt als Faktorladungen bezeichnet werden und somit das Korrelationsmaß zwischen der j-ten Variablen sowie der i-ten Hauptkomponente wiedergeben.

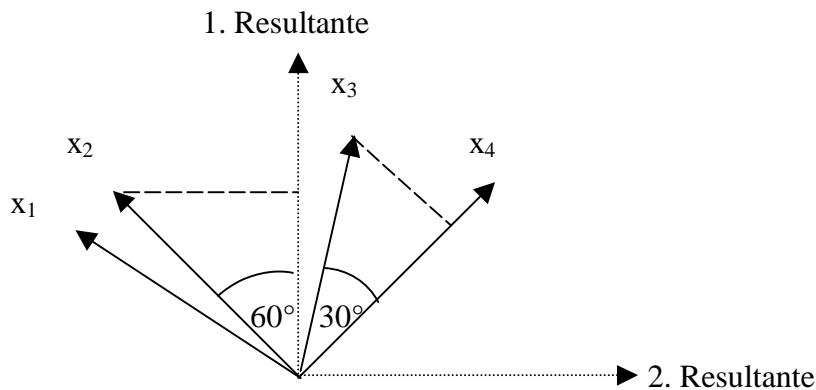


Abb. 3.8: „Variablenbüschel“ mit vier Variablen (x_1 bis x_4) und Faktorenextraktion (1. und 2. Resultante)

Voraussetzung für eine erfolgreiche Faktorenanalyse sind hohe lineare Korrelationen zwischen den Variablen. Lässt sich jeder Messwert einer Ausgangsvariablen als eine Linearkombination mehrerer Faktoren beschreiben, so erhält man bei nur zwei Faktoren die Gleichung:

$$x_j = a_{j1}F1 + a_{j2}F2$$

x_j : Messwert der Variable j

a_{j1} und a_{j2} : Ladungen der Variable j auf Faktor eins (F1) und Faktor zwei (F2)

Für jede Variable gehen die Koeffizienten beider Faktoren mit ein. Ist die Ladung a_j der Variablen x_j auf F1 gleich Eins ($a_{j1} = 1$) und auf F2 gleich Null ($a_{j2} = 0$), so entspricht die Variable x_j nach der obigen Formel dem Faktor eins ($x_j = F1$). In diesem Fall wird die Variable nur durch den ersten Faktor erklärt. Der zweite Faktor (2. Resultante) ist von dem ersten Faktor völlig unabhängig und muss daher orthogonal zu diesem verlaufen ($\cos 90^\circ = 0$). Durch die Projektion des einen auf den anderen Faktor verlaufen die Vektoren parallel ($\cos 0^\circ = 1$), sind diese dagegen gleichgerichtet, ist die Korrelation +1 und dem entsprechend -1, wenn die Vektoren in entgegengesetzter Richtung verlaufen. Je näher sich die Faktorladungen bei +1 oder -1 befinden, umso stärker ist der positive oder negative lineare Zusammenhang zwischen den Variablen gegeben.

Werden die Gleichungen sämtlicher Messwerte betrachtet, und werden zur Auflösung der linearen Gleichungssysteme deren Variablen und Faktoren nebeneinander aufgeschrieben, kann man das Faktorenmodell in Matrix-Notation darstellen:

$$X = A * F$$

X: Matrix der Ausgangsdaten

A: Matrix der Faktorladungen

F: Matrix der unkorrelierten Faktoren (Faktorwerte)

Aus der Datenmatrix und der Faktorladungsmatrix lassen sich dann die Faktorwerte der Variablen hinsichtlich der Faktoren errechnen. Oftmals werden diese berechnet, wenn man die ermittelten Werte selbst als Variable anschließend zur Erklärung noch weiterer Variablen verwenden möchte. Eine Faktorenanalyse kann aber auch ohne einen konkreten Faktorwert erfolgreich durchgeführt werden.

Für die Herleitung des ersten Faktors wird a_1 so gewählt, dass F1 die größtmögliche Varianz hat. Durch Quadrierung der Faktorladungen (a^2) und durch Summenbildung der Quadrate der Ladungen erhält man den Anteil der durch den Faktor erklärten Varianz. Die Kommunalität (h^2) – dies entspricht in der Regressionsanalyse dem Bestimmtheitsmaß R^2 – ist der Teil der Gesamtvarianz einer Variablen, der durch die gemeinsamen Faktoren erklärt wird und kleiner Eins ist. In der Hauptkomponentenanalyse allerdings, erhält die Kommunalität zu Beginn der statistischen Auswertung den Wert Eins, da von einer Aufklärung der gesamten Varianz (100%) ausgegangen wird. Auf diese Weise werden alle Variablen normiert und gehen damit gleichberechtigt in die Auswertung mit ein. Bei zwei Faktoren gilt für die Variable j:

$$h_j^2 = a_{j1}^2 + a_{j2}^2$$

$$a_{j1}^2 + a_{j2}^2 \leq 1$$

h_j^2 : Kommunalität der Variable j

a_{j1} und a_{j2} : Ladungen der Variable j auf Faktor eins (F1) und Faktor zwei (F2)

3.10.2 Graphische Darstellung eines Beispiels

Die Faktoren sind rein rechnerisch ermittelte Größen und lassen sich oftmals nur anhand ihrer Relation zu den Variablen verstehen. Die analysierten Datensätze werden deshalb als so genannte Ladungsdiagramme graphisch dargestellt und interpretiert. Von den CB-Datensätzen (Mol%) verschiedener technischer Aroclor-Gemische wurde eine Faktorenanalyse durchgeführt, deren graphisches Ergebnis zur Veranschaulichung dargestellt und erläutert werden soll.

Die berechneten Faktoren bilden ein neues, niedrigdimensionales Koordinatensystem, in das die Messwerte in Form ihrer Faktorladungen so abgebildet werden, dass ihre Varianz möglichst vollständig erhalten bleibt. Sollen CB-Zusammensetzungen von technischen Gemischen oder Proben statistisch untersucht werden, können die Faktorladungen einmal aus den Messgrößen mehrerer Proben eines CB (CB-Matrix) und einmal aus den Messgrößen mehrerer CB einer Probe (Proben-Matrix) berechnet werden. Die CB-Matrix enthält also die Faktorladungen der CB-Variablen, die Proben-Matrix die der Probenvariablen. Sollen zwei Faktoren ermittelt werden, können deren Faktorladungen aus einer Matrix in einem zweidimensionalen Koordinatensystem aufgetragen werden. Die Ladungswerte reichen wie schon beschrieben von -1 bis +1. Um dies jedoch graphisch zu verdeutlichen, werden in den Ladungsdiagrammen Einheitskreise im Abstand von eins vom Ursprung entfernt eingezeichnet. Eine weitere bevorzugte graphische Darstellungsart der Analyseergebnisse ist das gegenseitige Auftragen nur der Faktorwerte oder der Faktorwerte zusätzlich jeweils gegen die Werte der Faktorladung, um die Wichtigkeit der Faktoren mit den Variablen in

Verbindung zu bringen und gleichzeitig Faktorwerte miteinander vergleichen zu können. Ladungen und Werte der Faktoren werden in das niedrigdimensionale Koordinatensystem so projiziert, dass diese in der Abbildung (Biplot*) als Punkte mit minimaler Distanz auftreten. In einem „klassischen“ Biplot werden üblicherweise Faktorwerte der Proben und Ladungen der CB-Variablen miteinander verknüpft. Nicht üblich, aber dennoch sinnvoll, können auch umgekehrt Faktorwerte der CB und Ladungen der Proben zusammen dargestellt werden.

Die Darstellungen lassen unterschiedliche Interpretationsmöglichkeiten zu und sollen deshalb in dieser Arbeit angewandt werden. In diesem Kapitel sind als Beispiel die Faktorladungen der beiden ersten Faktoren jeweils aus der CB-Matrix (Abb. 3.9a) und aus der Proben-Matrix (Abb. 3.9b) gegeneinander aufgetragen worden. Die Berechnung der Faktorladungen erfolgte auf der Grundlage von Mol%-Daten aus sechs verschiedenen technischen Gemischen.

Relative Verteilung der Variablenpunkte im Ladungsdiagramm

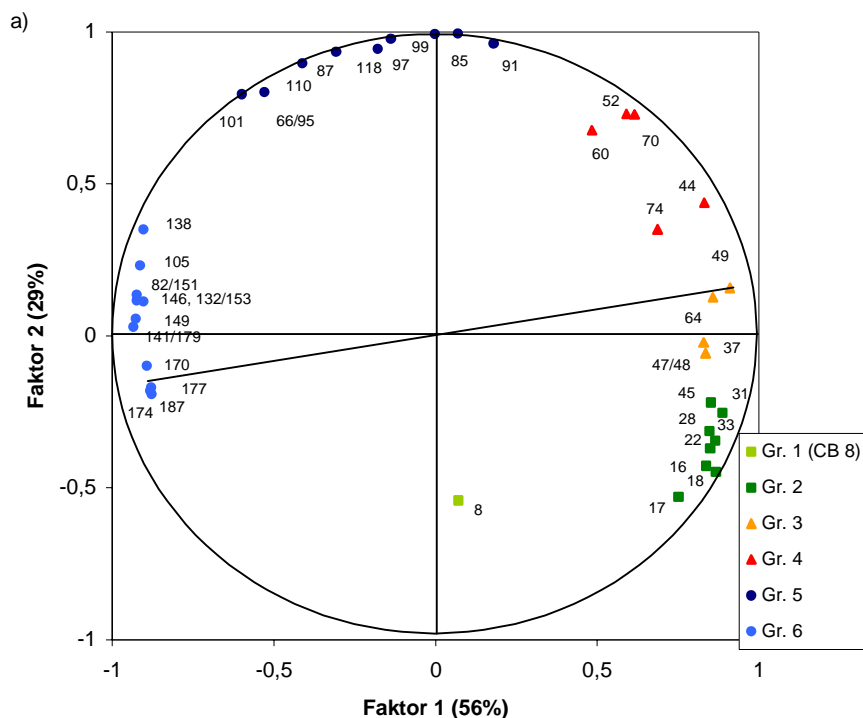
Die Variablen kann man sich graphisch als vieldimensionales „Vektorenbüschel“ vorstellen (Abb. 3.8), deren Endpunkte im Koordinatensystem als Wertepunkte sichtbar sind und durch zwei Faktoren aufgespannt werden. Besitzen die Variablen untereinander eine ähnliche Bedeutung, so laden diese hoch auf den einen Faktor; gleichzeitig sind die Ladungen der anderen Variablen auf diesen Faktor gering. In dem Koordinatensystem befinden sich in diesem Fall die Wertepunkte aus der Faktorladungsmatrix eng um die Achsen gelegen und weit vom Ursprung entfernt, wodurch man die Faktoren relativ leicht erklären kann. Je näher die Punkte sich am Kreis befinden, umso länger sind die Vektoren, umso höher ist die Faktorladung und damit der Anteil an der Gesamtvarianz (Maß für die Güte der Daten). Nicht so bei Faktoren, die sowohl viele als auch heterogene Variablen erklären. In dem gezeigten Beispiel (Abb. 3.9) liegen die Wertepunkte nur in etwa und nicht genau auf dem Einheitskreis, da die Summe der Quadrate der Faktorladungen nur dann eins ergibt, wenn alle Hauptkomponenten berücksichtigt werden.

Wird im Diagramm eine Gerade von dem Punkt einer Variablen aus durch den Ursprung gelegt, trifft sie gegebenenfalls im gegenüberliegenden Quadranten auf negativ korrelierte Variablen. Variablen eines solchen Paares stehen zu den Faktoren in einer komplementären Beziehung und können genauso wie positiv korrelierte Variablen zu einer sinnvollen statistischen Analyse beitragen.

Durch Drehung der Achsen lassen sich die Punkte vermehrt um die Achsen legen, wodurch eine verbesserte Interpretation ermöglicht wird, da die Unterschiede zwischen sehr hohen und sehr geringen Faktorladungen deutlicher werden. Bei einer orthogonalen Rotation (hier Varimax Rotation) wird die relative Position der Achsen (also im rechten Winkel) beibehalten.

* Das Präfix Bi bezieht sich auf Zeilen (Proben) und Spalten (CB-Variablen) einer Matrix und nicht auf zweidimensionale Darstellungsweise.

Faktorladungen der CB (-Matrix)



Faktorladungen der PCB-Produkte (-Matrix)

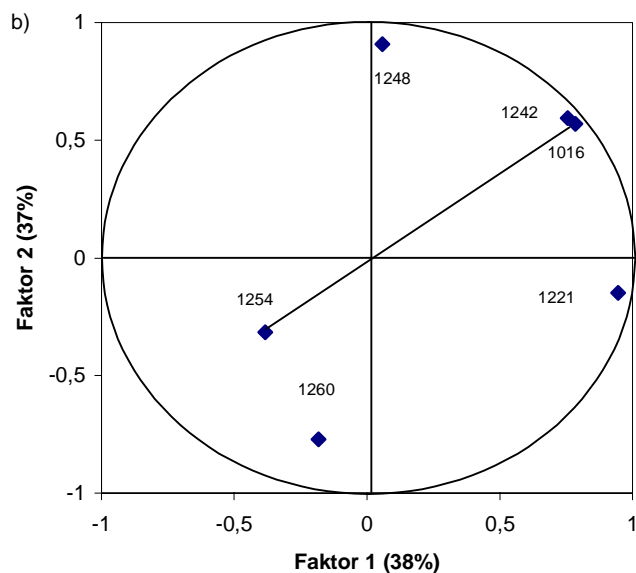


Abb. 3.9: Ladungsdiagramme mit Faktorladungen aus der a) CB-Matrix und b) PCB-Produkte (technische Gemische) -Matrix. Die Punkte sind den CB-Nummern bzw. den Bezeichnungen der PCB-Produkte zugeordnet. Die Punkte mit CB-Nummern sind außerdem in Gruppen (Gr.) unterteilt. Die Geraden verbinden negativ korrelierende Variablen (CB 49 und CB 187/177 sowie 1254 und 1016/1242).

Beschreibung der Faktoren

Anhand der Ladungsdiagramme (Abb. 3.9) soll gezeigt werden, wie eine Beschreibung der Faktoren hergeleitet werden kann. Im Prinzip werden hierzu die relativen Anordnungen der Punkte/Gruppen im Einheitskreis betrachtet. Im Koordinatensystem gruppierte CB-Variablen korrelieren positiv und gegenüberliegende CB-Variablen negativ. Es sollen vor allem die Variablen betrachtet werden, die einen großen Einfluss auf die Faktoren ausüben, also möglichst dicht an der Achse und am Kreis liegen.

So ist im „CB-Ladungsdiagramm“ (Abb. 3.9a) zu sehen, dass die Koordinatenpunkte der CB 97, 99, 85 und 91 (Kongenere aus Gruppe fünf) im ersten und zweiten Quadranten besonders nahe an der ersten Hauptkomponente liegen und dass die Variable CB 8 unterhalb der Abszisse im vierten Quadranten entlang der Y-Achse, also im negativen Bereich des zweiten Faktors liegt. Die Variablen CB 49, 47/48, 37 und 64 (Gruppe drei) wiederum laden positiv sowie hoch auf Faktor eins, dagegen liegen die Variablen CB 149, 146, 141/179 und 170 aus Gruppe sechs im zweiten und dritten Quadranten mit hohen negativen Faktor 1-Ladungen.

Gesucht werden nun zwei Merkmale, die zum einen unabhängig voneinander sind und zum anderen jeweils die Unterschiede zwischen negativ korrelierten CB-Variablen maximal erklären, also bereits einen Großteil der Gesamtvarianz bedeuten. Da die Ladungen aus den relativen CB-Anteilen (Mol%) berechnet wurden, werden diese Ausgangsdaten der gerade erwähnten CB gegeneinander aufgetragen (Abb. 3.10). Auf diese Weise lassen sich Gemeinsamkeiten und Differenzen der Kongenere sehr gut hervorheben sowie Antworten auf die Frage finden, was durch die Faktoren tatsächlich erklärt wird:

Wie aus Abbildung 3.10 ersichtlich, weisen die technischen Gemische dann ein konstantes Verhältnis der Mol%-Beiträge einzelner Kongenere auf, wenn diese positiv korreliert sind. So zeigen CB innerhalb der Gruppe drei (CB 49, 47/48, 37 und 64) sowie der Gruppe sechs (CB 149, 146, 141/179 und 170) jeweils sehr ähnliche Mol%-Muster, die jedoch zwischen den Gruppen grundsätzlich unähnlich, nahezu invers sind. Auch die Mol%-Beiträge der Kongenere 91, 99, 97 und 85 aus Gruppe fünf in den PCB-Produkten liegen in einem konstanten Verhältnis vor und sind außerdem zu dem Muster des CB 8 in etwa gegensinnig.

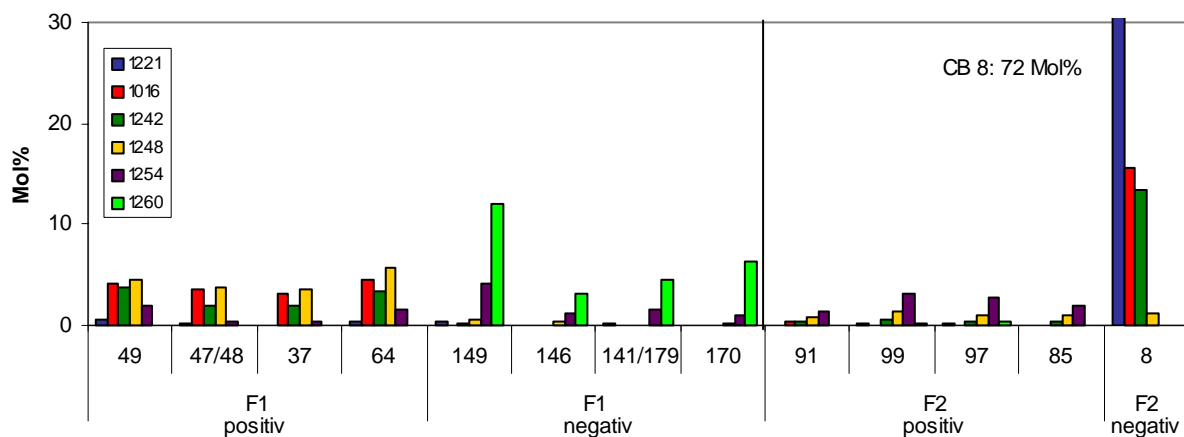


Abb. 3.10: Ausgangsdaten der Faktorenanalyse (Mol%) einzelner CB aus sechs verschiedenen technischen Gemischen, die hoch (positiv und negativ) auf Faktor 1 (F1) und Faktor 2 (F2) laden. Der Wert von CB 8 aus 1221 beträgt 72 Mol%.

Werden weiterhin die Muster nur der Kongenere im Vergleich betrachtet, erkennt man ganz klar deren stark voneinander abweichende Mol%-Beiträge in den verschiedenen Produkten. So steht dem hohen Anteil der höherchlorierten CB aus Gruppe sechs in Aro 1254 und 1260 ein zu vernachlässigender Anteil dieser CB in Aro 1016, 1242 und 1248 gegenüber. Diese Unterschiede erklären bereits den weitaus größten Teil der Gesamtvarianz (Faktor eins). CB 8 wiederum weist von allen Kongeneren die größten Mol%-Schwankungen in den Industrieprodukten auf und scheint damit das Merkmal mit der größten Restvarianz (Faktor zwei) wiederzugeben. Da von keinem anderen CB derartig weit auseinander liegende prozentuale Anteile in den technischen Gemischen vorliegen, befindet sich in dem Komponentendiagramm der Koordinatenpunkt CB 8 auch in keiner Gruppierung.

Faktor eins wird kaum von CB beschrieben, die in Aro 1221 vorkommen. Die Orthogonalität der Faktoren ist dadurch gegeben, dass Faktor zwei kaum von CB beschrieben wird, die in Aro 1260 enthalten sind. Umgekehrt zeigen einige CB aus Aro 1260 einen großen Einfluss auf Faktor eins und CB 8 aus Aro 1221 entsprechend auf Faktor zwei.

Mit Hilfe der Faktorenanalyse können Zusammenhänge und Unterschiede in den Datensätzen sichtbar gemacht werden, indem die Messgrößen zueinander statistisch ausgewertet werden, die sich dann als Prozent der Gesamtvarianz anhand eines Zahlenwertes ausdrücken lassen. Die Varianzen der Faktoren werden wie beschrieben jeweils aus der Summe der quadrierten Faktorladungen berechnet. Für das obige Beispiel liegt das Maximum der Gesamtvarianz mit 56% in Richtung der ersten Achse (F1) und das Maximum der Restvarianz mit 29% in Richtung der zweiten Achse (F2). Das bedeutet, dass die Variablen in hohem Maße korreliert sind, denn bereits durch nur zwei Faktoren lassen sich 85% der Gesamtvarianz erklären.

Nach demselben Verfahren lassen sich genauso Aussagen über mögliche Zusammenhänge und Unterschiede verschiedener PCB-Produkte herleiten. Diesmal werden aber die Faktorladungen der Schadstoffgemische und nicht die der Kongenere verwendet (Abb. 3.9b) und auch die Mol%-Ausgangsdaten werden nach Produkten und nicht nach Einzelverbindungen geordnet (Abb. 3.11). Nimmt man beide Grafiken zusammen, korreliert Faktor eins sehr hoch mit der Variablen Aro 1221 und erklärt scheinbar die stark abweichenden Schadstoffmuster im Vergleich mit allen anderen ausgewählten Gemischen. Bereits in der Darstellung der CB-Variablen konnte gezeigt werden, dass CB 8 durch seinen ungewöhnlich hohen Beitrag in Aro 1221 einen nicht unerheblichen Teil an der Gesamtvarianz ausmacht. Im Gegensatz dazu zeigen die Variablen Aro 1248 und Aro 1260 hinsichtlich CB 8 kaum eine Bedeutung und laden hoch auf Faktor zwei (positiv und negativ). Hier fallen besonders die hohen Beiträge der höherchlorierten CB in Aro 1260 auf.

Weiterhin zeigen die Faktorladungen der Variablen Aro 1016 und Aro 1242 eine positive Korrelation zu beiden Faktoren und plotten im ersten Quadranten des Koordinatensystems nahe des Einheitskreises (Abb. 3.9b). Die Ähnlichkeit der Wertepunkte beider Gemische bedeutet eine positive Korrelation untereinander und damit sehr ähnliche CB-Zusammensetzungen. Aro 1254 und Aro 1260 liegen dagegen im vierten Quadranten, werden also von beiden Faktoren negativ beeinflusst.

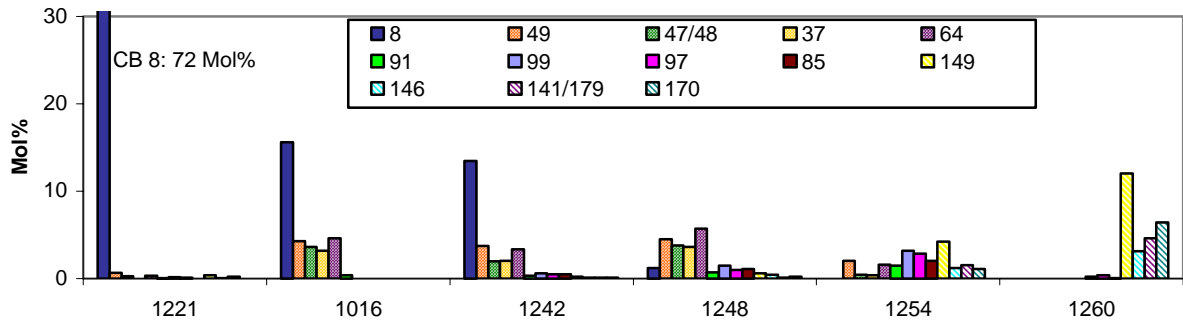


Abb. 3.11: Ausgangsdaten der Faktorenanalyse (Mol%) von technischen Gemischen. Der Wert von CB 8 aus Aro 1221 beträgt 72 Mol%.

Die Faktorenanalyse gewinnt aber erst dann an Bedeutung, wenn die gefundenen Verteilungen durch ein Merkmal (oder mehrere) der CB bzw. Proben inhaltlich erklärbar werden. Im Diskussionskapitel (Kap. 5.4.6) sollen CB- und Proben-Variablen nach dem oben beschriebenen Verfahren statistisch ausgewertet werden. Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Variablen werden den Eigenschaften der CB bzw. der Proben zugeordnet.

4 Ergebnisse

Aufbau und Bemerkungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden von Meerwasserproben CB-Konzentrationen bestimmt und verschiedene methodische Untersuchungen durchgeführt. Die Darstellung der Ergebnisse ist wie folgt unterteilt: In Kapitel 4.1 werden zwei Sorptionsmaterialien bezüglich ihrer Eignung zur Anreicherung von CB aus Meerwasser bewertet, anschließend werden zwei Verfahren zur Extraktion der CB beurteilt (Kap. 4.2) und zwei Messmethoden zur CB-Analyse miteinander verglichen (Kap. 4.3). In Kapitel 4.4 werden die Messergebnisse aus dem Nordatlantik (Meteor 36/1+2- und Poseidon 255/1-Expedition) beschrieben. Die Ergebnisse der methodischen Untersuchungen sollen in diesem Kapitel dargestellt und bereits diskutiert werden, die Messergebnisse aus dem Ozean werden hier ebenfalls dargestellt aber nur einleitend diskutiert. Die ausführliche Diskussion hierzu findet in Kapitel 5 statt.

Die verwendeten Bezeichnungen der Proben, die hier in Abbildungen und Tabellen aufgeführt sind, wurden in Kapitel 3.2 beschrieben, die Lage der beprobten Transekte und Stationen ist der Abbildung 3.1 auf S. 17 zu entnehmen.

Bei der Beschreibung der Ergebnisse ist es hier vorteilhaft, wegen der umfangreichen Datenmenge aller ermittelten CB die Summe der CB-Konzentrationen einer Probe anzugeben, um dann sowohl die methodischen Untersuchungen, die beprobten Regionen des Nordatlantiks als auch die Kompartimente (Wasserproben, Partikelproben und Sedimente) untereinander auf die Gesamtkonzentration bezogen vergleichen zu können. Von den Ergebnissen einzelner CB werden nur wenige dargestellt; die vollständigen, nach Einzel-CB aufgeschlüsselten Ergebnisdaten befinden sich in Tabelle eins bis sechs im Anhang. Im Diskussionskapitel sollen dann je nach Aufgabenstellung Einzelkomponenten oder Summen bestimmter CB betrachtet werden.

Auswahl der CB

Die Trennung aller CB-Kongeneren in technischen Gemischen ist mittels multidimensionaler Gaschromatographie möglich (Duinker & Schulz-Bull, 1999; Schulz-Bull & Duinker, 1999). Theoretisch wäre damit die Bestimmung aller in den Proben vorkommenden CB möglich. Für diese Arbeit fanden die Messungen aus zeitlichen Gründen mit eindimensionaler Gaschromatographie statt, was bedeutet, dass neben einzelner auch koeluvierende CB zusammen quantifiziert werden (Kap. 3.8). Von den insgesamt 133 in technischen Gemischen gefundenen Kongeneren sind etwa 37 CB, die nur in sehr geringen Konzentrationen vorliegen (Schulz et al., 1989). Diese CB konnten in den Proben wegen zu geringer Konzentration nicht nachgewiesen werden. CB mit nur einem Chloratom (CB 1, 2 und 3) kommen zwar in dem technischen Gemisch Aro 1221 in deutlich messbaren Anteilen vor, sie konnten jedoch mit GC-ECD oder GC-MS in keiner der untersuchten Proben bestimmt werden. CB 4/10, 7/9 und 6 mit nur zwei Chloratomen ließen sich wegen Überlagerung von Signalen unbekannter Substanzen im Probenchromatogramm nicht in allen Proben eindeutig zuordnen. In einigen Proben allerdings konnten diese CB qualifiziert und quantifiziert werden – neben

ECD-Messungen auch anhand von Messungen mit einem Massenspektrometer (Finnigan, Automass 3), welche am Institut für Ostseeforschung (IOW) durchgeführt wurden. Ebenso wie die oben genannten niedrigchlorierten CB wurden CB 29, 180 und 194 auf Grund überlagernder Signale nicht in allen Proben ausgewertet. Von den Proben der Meteor 36/1+2- und Poseidon 255/1-Expedition (jedoch ohne Sinkstofffallenproben) konnten somit die restlichen, nämlich 85 koeluierende und einzelne CB bestimmt werden, die einen Anteil an sämtlichen in einer Probe vorkommenden CB von ca. 93% ergeben. Die 85 CB wiederum enthalten je nach Probe etwa 25 CB, die gerade oberhalb der Nachweisgrenze liegen.

Von den Sinkstofffallenproben, und allen weiteren in dieser Arbeit verwendeten Proben der Expeditionen Pos231/2 und Pos255/2 aus dem Nordatlantik wurden 16 CB ausgewählt, deren Summe ca. 47% aller CB ausmachen. Diese Nordatlantikergebnisse sollen für die Berechnung der CB-Menge und des CB-Flusses im Nordatlantik herangezogen werden, die Berechnung der Gesamtkonzentrationen aus vielen CB war hierfür nicht notwendig. Die Auswahl geschah nach folgenden Kriterien:

- CB sind im CB-Standard Kiel II enthalten,
- eindeutige Identifizierung und Quantifizierung in sämtlichen Proben,
- gleichmäßige Verteilung der Homologe von $n_{Cl} = 3$ bis 7,
- am häufigsten in Umweltproben bestimmte CB.
- Im Rahmen einer Interkalibrierung lagen von diesen CB geringe Abweichungen der Konzentrationen (einer Sedimentprobe) im Vergleich mit den von anderen Teilnehmern gefundenen Konzentrationen vor.

Neben der Summe einer bestimmten Anzahl CB sollen auch einzelne Kongenere betrachtet werden, um unterschiedliche Eigenschaften dieser Verbindungen in Relation zu deren unterschiedlichen Verteilung zu setzen. Bei der Auswahl einzelner CB müssen natürlich CB verwendet werden, die besonders häufig in Umweltproben analysiert werden. In der Literatur existiert keine einheitliche Auswahl von CB, allerdings werden häufig die so genannten Hauptkongenere 28, 52, 101, 118, 138, 153 und 180 angegeben. Einfach deshalb, weil diese CB in deutlichen Mengen in Umweltproben vorliegen, relativ sicher zu quantifizieren sind und weil deren Eigenschaften in einem möglichst weiten Bereich auseinander liegen – also eine möglichst unterschiedliche Anzahl an Chloratomen besitzen. Für diese Arbeit werden CB herangezogen, deren Anzahl der Chloratome von 3 bis 6 reicht und möglichst zu den Hauptkongeneren zählen. Dies trifft auf die Kongenere 28, 52, 101, 138 und 153 zu. Anstelle des Hauptkongeners CB 180 wird CB 174 (ebenfalls ein CB mit sieben Chloratomen) genommen, und zusätzlich CB 8 (bzw. CB 18), das die leichter flüchtigen CB vertritt.

4.1 Vergleich der Sorptionsmaterialien XAD-2 und PAD-1

Zur Anreicherung von gelösten, organischen Spurenstoffen aus Wasser lassen sich vor allem poröse, hydrophobe Polymere wie Polyurethanschaum (Navratil et al., 1977), Chromosorb T[®] (Josefson et al., 1984), LiChrolutEN[®] (Aguilar et al., 1997) und Amberlite[®] XAD-2 (Junk et al., 1974; de Lappe et al., 1983; Schulz, 1990; Schulz-Bull et al., 1998) einsetzen. Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung von C-18-Kieselgel, das aus einem Siliziumdioxid-

Grundgerüst besteht, woran Octadecyl-Gruppen gebunden sind (Kraut-Vass & Thoma, 1990). Aber auch semipermeable Membranen (SPMD, Semi Permeable Membrane Devices) bewirken – ähnlich wie bei Muschelgewebe – die Anreicherung von Spurenstoffen aus Meerwasser (Strandberg et al., 1998; Ockenden et al., 2001): Die Membranen sind dünnwandige Polyethylenschläuche, die ein Lipid (Triolin) enthalten und über einen bestimmten Zeitraum von einigen Tagen bis Monaten dem Wasser ausgesetzt werden, wodurch eine Vielzahl von gelösten organischen Substanzen in die Wandungen der Schläuche hineindiffundieren und in dem Lipid angereichert werden.

XAD-2 erwies sich im Vergleich mit anderen Polymeren (Gómez-Belinchón et al., 1988), mit C-18-Kieselgel (Dachs & Bayona, 1997) und mit SPMD (Gustafson & Dickhut, 1997) als ein geeignetes Adsorbens zur Anreicherung von organischen Spurenstoffen aus mehreren hundert Litern Wasser. Seit einigen Jahren wird von der Firma Serva, Heidelberg, anstelle von Amberlite® XAD-2 (X-Adsorbens) ein ähnliches Harz, nämlich Serdolite® PAD-1 (Polymer Adsorbens) hergestellt. Im Folgenden werden die Harze als XAD und PAD bezeichnet.

Beschreibung von XAD und PAD

XAD ist ein vernetztes Polystyrol-divinylbenzol (DVB)-Harz und liegt in Wasser und organischen Lösungsmitteln in Form unlöslicher kleiner Kugeln vor, die eine schwammstrukturartige (makroretikuläre) Porösität mit einer eng umgrenzten Porengrößenverteilung besitzen. Die Struktur einer einzelnen Kugel kann man sich vereinfacht als Agglomerat einer großen Anzahl kleinster Kügelchen vorstellen, zwischen denen Wasser ungehindert hindurchströmt, wobei hydrophobe gelöste Substanzen an der hydrophoben Polystyrol-Oberfläche adsorbiert werden. Untersuchungen des Herstellers ergaben, dass die Stoffe nach der Adsorption nur geringfügig in das Innere der Kügelchen dringen (Merkblatt, Fa. Serva), wodurch eine anschließende Elution ermöglicht wird. Für den Einsatz von XAD sprechen dessen physikalisch-chemischen Eigenschaften. Die Polymerkugeln sind druck- und temperaturbeständig, so dass die Säule bis zu 4000 m Tiefe (Petrick et al., 1996) und bei Temperaturen bis zu 150 °C eingesetzt werden kann (Merkblatt, Fa. Serva). Der Abrieb der Kügelchen ist so gering, dass XAD mehrmals verwendet werden kann. Bei entsprechend geringer Konzentration von gelösten Substanzen ist eine Anreicherung aus einer ausreichend großen Wassermenge notwendig. Petrick et al. (1996) untersuchten mit Hilfe des Polymers sogar über 1000 l Meerwasser. PAD ist genau wie XAD ein Polystyrol-DVB-Harz, besitzt aber auf Grund anderer Herstellungsbedingungen einen größeren Porendurchmesser (Tab. 4.1), der geringfügig andere Sorptionseigenschaften erwarten lässt.

Tab. 4.1: Physikalische Kenngrößen von XAD und PAD

Kenngrößen	XAD	PAD
Porendurchmesser [nm]	9	25
Partikelgröße [mm]	0,3-1,0	0,3-1,0
Spezifische Oberfläche [m²/g]	300	250

4.1.1 CB-Konzentrationen

PAD wurde erstmalig von Cziudaj (1998) hinsichtlich der Anreicherung von organischen Spurenstoffen aus Meerwasser untersucht und mit XAD verglichen. Im Rahmen der obigen Arbeit standen drei parallele Probenahmen mittels der beiden Polymere zur Bestimmung der CB-Konzentrationen aus Meerwasser im Vordergrund. Die Konzentrationen der CB (S, S = Summe) – berechnet aus 60 CB – von XAD- und PAD-Proben der Probenahmegebiete Kieler Förde, Skagerrak und Kattegat sind der Arbeit von Cziudaj (1998) entnommen und in Tabelle 4.2 dargestellt.

Die Ergebnisse gaben einen Hinweis darauf, dass im Vergleich mit XAD das PAD höhere Werte bei der CB-Anreicherung zeigt und die Ursache dafür vermutlich in einer geringeren Adsorption von störenden Substanzen wie Huminstoffen und Pigmenten an PAD zu finden ist. In diesem Kapitel sollen diese Aussagen tiefer gehend untersucht werden durch 1) Vergleich mit weiteren Ergebnissen paralleler Probenahmen mit XAD- und PAD-Säulen sowie 2) Untersuchung der störenden Substanzen auf möglicherweise geringere Adsorption an PAD als an XAD (Pigmentanalyse).

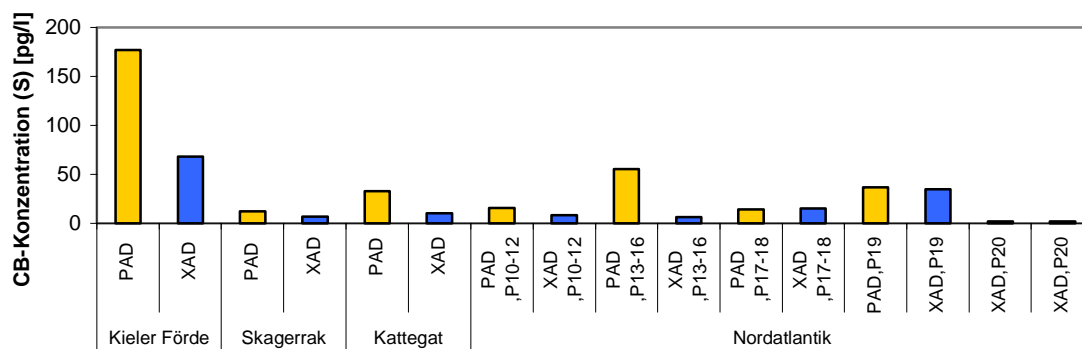
Tab. 4.2: CB-Konzentrationen (S) [pg/l] der Wasserproben aus der Kieler Förde, dem Skagerrak und dem Kattegat (Werte aus Diplomarbeit, Cziudaj, 1998). Die Probenahme mit PAD und XAD fand parallel statt.

	Kieler Förde		Skagerrak		Kattegat	
	PAD	XAD	PAD	XAD	PAD	XAD
CB-Konz. (S) [pg/l]	177	68	12	7	33	10

Während der Forschungsfahrt Poseidon 255/1 konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit parallel vier Wasserproben mit XAD und vier mit PAD aus dem Nordatlantik genommen werden (Kap. 3.4.1). Zusätzlich wurden zur Qualitätskontrolle zweimal jeweils zwei Wasserproben nur mit XAD-Säulen parallel genommen, wovon eine parallele Probennahme wegen eines Sturmes abgebrochen werden musste. In Tabelle 4.3 sind die Summen der CB-Konzentrationen (Summe aus 85 CB) aufgelistet und zusammen mit den oben aufgeführten in Abbildung 4.1 graphisch dargestellt. Die Konzentrationsverhältnisse der CB (S) von XAD- zu PAD-Proben zeigt Tabelle 4.4.

Tab. 4.3: CB-Konzentrationen (S) [pg/l] der Wasserproben aus dem Nordatlantik. Die Probenahme mit PAD und XAD (bzw. XAD und XAD) fand parallel statt.

	P10-12		P13-16		P17-18		P19		P20	
	PAD	XAD	PAD	XAD	PAD	XAD	PAD	XAD	XAD	XAD
CB-Konz. (S) [pg/l]	15,1	7,8	53,9	6,3	13,9	15,3	36,0	33,4	1,7	1,9



* Werte aus Diplomarbeit (Cziudaj, 1998)

Abb. 4.1: CB-Konzentrationen (S) [pg/l] der Wasserproben

Tab. 4.4: Konzentrationsverhältnisse der CB (S) von XAD- und PAD-Proben

	Kieler F.	Skagerrak	Kattegat	Nordatlantik				
				P10-12	P13-16	P17-18	P19	P20*
XAD	1	1	1	1	1	1	1	1
PAD	2,6	1,7	3,3	2,0	7,9	0,9	1,1	1,1

*Konzentrationsverhältnis von XAD zu PAD

Sowohl in der Arbeit von Cziudaj (1998) als auch anhand von Ergebnissen dieser Arbeit konnte folgendes gezeigt werden:

- Die Probenahme mit PAD verglichen mit XAD führt prinzipiell zu einer höheren CB-Anreicherung.
- Die Anreicherungsverhältnisse sind sehr unterschiedlich. Während die XAD- und PAD-Probe P17-18 aus dem Nordatlantik ähnliche Ergebnisse ergaben, liegen die der XAD- und PAD-Probe P13-16 um einen Faktor von etwa acht auseinander.
- Schon das Aussehen der Extrakte beider Polymere nach der Desorption mit Lösungsmittel war verschieden. Während das XAD-Eluat trüb und zum Teil stark gefärbt aussah, war das PAD-Eluat klar und farblos bis hellgelb. Dies ließ vermuten, dass Pigmente oder Huminstoffe eine größere Affinität zu XAD als zu PAD haben.

4.1.2 Untersuchung der XAD- und PAD-Probenextrakte mit RP-HPLC

Während der Probenahme wird das Meerwasser durch einen Filter und anschließend durch die Polymersäule gepumpt. Die Polymere XAD und PAD adsorbieren dabei nicht nur gelöste organische Schadstoffe, sondern auch eine Vielzahl anderer, organischer Substanzen, die dann ebenso wie CB mit Lösungsmittel desorbiert werden, und somit in den Polymerextrakten enthalten sind. Wie in Kapitel 3.5.2 beschrieben, werden diese mit Hilfe der HPLC abgetrennt (nicht zu verwechseln mit der im Folgenden beschriebenen RP-HPLC).

Auf Grund der Färbung der XAD-Extrakte – zum Teil gelblich, orangefarben oder grünlich – liegt die Vermutung nahe, dass diese durch Pigmente verursacht wird. Die PAD-Extrakte waren dagegen farblos bis leicht gelblich, was darauf hindeutet, dass nur sehr geringe Mengen von Substanzen adsorbiert werden, die eine Färbung hervorrufen. Dies sind neben Pigmenten auch Huminstoffe, die wegen ihrer Farbe auch als Gelbstoffe bezeichnet werden. Ob das

XAD-Material wirklich mehr Pigmente adsorbiert, sollte nachgewiesen werden. Von den Probenextrakten wurden neben den Pigmentkonzentrationen die CB-Konzentrationen bestimmt, um eine eventuelle Beeinträchtigung des Adsorptionsverhaltens von CB durch die Pigmente nachzuweisen.

Im Phytoplankton kommen hauptsächlich die Pflanzenpigmente der Chlorophyllgruppe und Carotinoidgruppe vor. Viele Phytoplanktonarten lassen sich durch bestimmte Pigmentmuster identifizieren, so dass durch die Analyse der Pigmentzusammensetzung von partikulärem Material Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Algenpopulation gezogen werden können. Hier steht nicht die Bestimmung von Pigmenten aus Meerwasser im Vordergrund, sondern die Beurteilung der Eigenschaften der Polymere bei der quantitativen Bestimmung von gelösten CB aus Meerwasser. Dort haben sich Pigmente als störend erwiesen.

Probenahme und Aufarbeitung der Pigmentproben

Pigmentproben müssen, um die Bildung von Abbauprodukten zu vermeiden, dunkel und tief gefroren gelagert werden. Da die Polymersäulen nach der Beprobung bis zur Aufarbeitung im Labor mit Wasser befüllt sind, lassen diese sich nicht tief gefroren aufbewahren. Damit der Pigmentabbau also möglichst gering gehalten wird, erfolgte die Probenahme an der Pier des Instituts für Meereskunde (Kieler Förde) und direkt danach die Probenaufarbeitung im Labor. Für diesen Versuch wurden drei XAD-Säulen an aufeinander folgenden Tagen mit unterschiedlichem Meerwasservolumen (100, 200 und 300 Liter) und einer Durchflussrate von 0,5 bis 0,7 ml min⁻¹ beprobt; in gleicher Weise wurden parallel dazu PAD-Säulen eingesetzt. Die Polymere wurden anschließend wie in Kapitel 3.5.1 beschrieben extrahiert. Der Extrakt (Lösungsmittel: Hexan) wurde dann vor der Stoffklassentrennung mit HPLC (Kap. 3.5.2) in zwei Hälften geteilt, damit die CB-Kongenerie und zudem die Pigmente analysiert werden konnten.

Die Hexanextrakte für die Pigmentbestimmung werden einrotiert, um anschließend die Substanzen mit 2 ml Aceton aufzunehmen und weiterhin den Acetonextrakt mit der gleichen Menge 1M Ammoniumacetatlösung zu versetzen. Der weitere Verlauf bestand darin, die Pigmente mit RP-HPLC (Reversed-Phase-HPLC) nach der modifizierten Methode von Barlow (1997) zu trennen. Die stationäre Phase der RP-HPLC besteht aus sehr kleinen (3 µm), unpolaren und hochporösen Kieselgel-Kügelchen, an denen Alkylgruppen (C-8 Gruppen) gebunden sind. Als mobile Phase wird ein Gemisch aus zwei Lösungsmitteln eingesetzt. Das Mischungsverhältnis wird im Verlauf der Analyse nach Tabelle 4.5 von stark polar bis schwächer polar variiert. Die Pigmente lassen sich so entsprechend ihrer jeweiligen Polarität trennen, anhand ihrer charakteristischen Retentionszeit identifizieren und photometrisch quantifizieren. Für die Kalibrierung werden externe Pigmentstandards bei einer Wellenlänge von 440 nm am Spektrophotometer gemessen.

Angaben zum Lösungsmittel-Gradienten:

Lösungsmittel A: 70:30 (v/v) Methanol : 1 M Ammoniumacetat
Lösungsmittel B: 100% Methanol

Tab. 4.5: Programmierter Lösungsmittel-Gradient

Min	Lösungsm. A%	Lösungsm. B%
0	65	35
1	50	50
12	15	85
15	0	100
20	0	100
22	65	35

Angaben zur RP-HPLC:

Autosampler: Waters 717 plus
 Pumpe: Waters 600 Controller
 Injektor: Rheodyne, Cotati, 250 µl Probenschleife
 Säule: Hypersil® MOS-2, C8, Länge, Durchmesser, 3 µm
 Detektor: Photodiodenarraydetektor (PDA), Waters 996

Ergebnisse

Es wurden in jeder der Proben sieben Pigmente identifiziert und quantifiziert. Bei den Pigmenten handelt es sich um Peredinin, Fucoxanthin, Diadinoxanthin, Lutein, Canthaxanthin, Chlorophyll a und β-Caroten. Die Summen der Pigment- und CB-Konzentrationen (85 CB) sind in Tabelle 4.6 angegeben, die der Pigmentkonzentrationen sind außerdem in Abbildung 4.2 dargestellt.

Tab. 4.6: CB-Konzentrationen (S) [pg/l] und Pigmentkonzentrationen (S) [ng/l] der PAD- und XAD-Proben im Vergleich

	Probenvolumen [l]	CB-Konz. (S) [pg/l]	Pigmentkonz. (S) [ng/l]
Probe 1 XAD	100	150	13,2
PAD	100	150	2,3
Probe 2 XAD	200	101	25,0
PAD	200	111	1,5
Probe 3 XAD	300	90	56,8
PAD	300	79	3,8

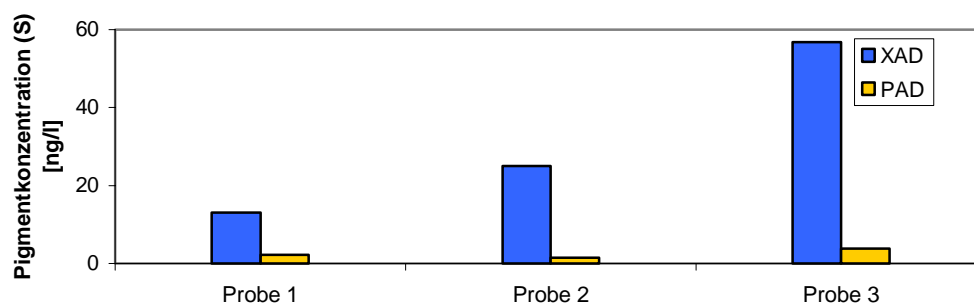


Abb. 4.2: Vergleich der Pigmentkonzentrationen (S) [ng/l] von XAD- und PAD-Proben

Die Ergebnisse dürfen nur im Zusammenhang mit den bei der Probenahme vorherrschenden Bedingungen betrachtet werden. Die CB-Konzentrationen in der Kieler Förde sind im

Vergleich mit dem offenen Ozean sehr viel höher; zum Zeitpunkt der Probenahme (Mitte Dezember) lag aber eine relativ geringe Pigmentkonzentration vor. Die Untersuchung der Extrakte hatte für Küstenmeere folgende Ergebnisse:

- An den XAD-Kugeln werden eindeutig größere Mengen an Pigmenten adsorbiert. Gründe hierfür lassen sich nur schwer nachweisen. Vermutlich besteht ein Zusammenhang mit dem Porendurchmesser, welcher der einzige offensichtliche Unterschied beider Polymere ist – er ist beim PAD ca. dreimal so groß.
- Das PAD-Polymer bietet wegen der geringeren Pigmentanreicherung einen enormen Vorteil, da die Stoffklassentrennung der Probenextrakte (Kap. 3.5.2) vereinfacht wird und HPLC- sowie GC- Säulen weniger stark mit polaren Substanzen belegt werden.
- Ein Zusammenhang von CB-Anreicherung und Pigmentanreicherung konnte nicht festgestellt werden. Die Pigmentanreicherungen waren beim XAD zwar eindeutig höher als beim PAD, die CB-Konzentrationen aber waren ähnlich, was vermutlich auf den zum Zeitpunkt der Probenahme geringen Pigmentgehalt im Fördewasser zurückzuführen ist.
- Geringere Probenvolumen ergaben höhere CB-Konzentrationen, und niedrigere Pigmentkonzentrationen. Somit kann man sagen, dass eine Sättigung der Säule mit CB zwischen 100 und 200 Litern Meerwasser erreicht ist.
- Durch diesen Versuch konnte indirekt festgestellt werden, dass bei einer Durchflussrate von 0,5 bis 0,7 ml min⁻¹ geringe Menge des partikulären Materials auf dem Filter eventuell durch Zerplatzen von Phytoplanktonzellen auf die Säule übergehen.

Zusammenfassend konnten für Kapitel 4.1 folgende Erkenntnisse gewonnen werden: PAD ist im Vergleich mit XAD wegen höherer CB-Anreicherung das geeignetere Polymer. Der Einsatz von PAD führt zu einer geringeren Pigmentanreicherung, wodurch die Probenaufarbeitung erleichtert wird, da weniger störende Substanzen von der CB-Fraktion getrennt werden müssen. Bei relativ hohen CB-Konzentrationen (Kieler Förde) und der Durchflussrate von 0,5 bis 0,7 ml min⁻¹ stellt sich bei beiden Polymeren zwischen 100 und 200 l Meerwasser ein Sättigungseffekt ein, die Sorptionsrate hängt also unterproportional mit der Durchflussmenge zusammen.

4.2. Extraktionsmethoden

Wie oben beschrieben, wurden bisher zur Anreicherung von gelösten, organischen Spurenstoffen aus Wasser vor allem Polymersäulen eingesetzt. Die übliche Extraktionsmethode der Polymere war die Rückflussextraktion mit der Soxhlettapparatur (u. a. IOC, 1993; Axelman et al., 2000). In dieser Arbeit wurde die „Kaltextraktion“ eingeführt, die dann mit der Rückflussextraktion – allerdings mit der modifizierten Soxhlettapparatur aus Kapitel 3.3 – verglichen wurde. „Kaltextraktion“ bedeutet, dass die Polymersäulen mit Lösungsmittel befüllt und dann zur Extraktion dreimal für jeweils 7 Stunden bei Raumtemperatur zur Gleichgewichtseinstellung der Substanzen zwischen XAD und Lösungsmittel liegen gelassen werden.

Effektivität

Bei der „Kaltextraktion“ wird das Lösungsmittel nicht so wie bei der Rückflussextraktion durch die Polymerkugeln gespült und ist gegebenenfalls durch eine längere Kontaktzeit und damit bessere Benetzung der Kugeln mit dem Lösungsmittel effektiver in Bezug auf deren vollständige Desorption. Zur Kontrolle wurden die Proben (d.h. Polymersäulen) nacheinander viermal extrahiert und die Eluate einzeln aufgearbeitet. Die Extraktion von Proben der Pos255/1-Expedition (9 Säulen) erfolgte „kalt“, die der Pos231-Expedition (7 Säulen) mit der modifizierten Soxhletapparatur.

Mit beiden Extraktionsverfahren ist eine vollständige Desorption nach dreimaligem Extrahieren erreicht. Bei der jeweils vierten Extraktion konnten in keiner der Proben CB-Konzentrationen gefunden werden, die über den Blindwerten lagen.

Die Ergebnisse der ersten Extraktion der „Kaltextraktion“ entsprachen oftmals der Blindwertkonzentration. Diese Extraktion ist im Vergleich zur Rückflussextraktion weniger effektiv. Vermutlich deshalb, weil durch einfaches liegen lassen das Wasser nur langsam aus den Poren entfernt und durch das Lösungsmittel ersetzt wird. Während bei einer Rückflussextraktion das Lösungsmittel durch die Poren des Polymers hindurchströmt und somit das Wasser vermehrt ersetzt.

Bei der „Kaltextraktion“ lagen die CB-Konzentrationen (S) der zweiten und dritten Extraktion fünfzehnmal höher als die der ersten, bei der Rückflussextraktion etwa viermal.

CB-Muster

Weiterhin soll festgestellt werden, ob die Methoden unterschiedliche CB-Zusammensetzungen der Proben bewirken. Das CB-Muster einer Probe lässt sich durch Umrechnung der Konzentrationen einzelner CB in Stoffmengen erhalten, die dann auf die Σ Stoffmenge bezogen den Stoffmengenanteil (Mol%) ergeben.

In Abbildung 4.3a ist der Vergleich von CB-Mustern dargestellt, bei denen es sich einmal um Proben handelt, die mit der Soxhletapparatur (5 Säulen) extrahiert worden sind, und einmal um „Kalt“- extrahierte Proben (16 Säulen). Es zeigen sich folgende Ergebnisse:

Eine „Kaltextraktion“ ergibt deutlich einen höheren Anteil der niedrigchlorierten CB 8/5, 18 und in geringerem Maße auch 16/32. Also ist anzunehmen, dass sich diese CB während der Rückflussextraktion entweder verflüchtigen, oder aber in dem Lösungsmittel-Kolben der Apparatur zersetzen. Mit Aceton als Lösungsmittel wird im Kolben zwar nur der Siedepunkt von 56,1 °C erreicht, ein Zersetzen der CB ist aber nicht auszuschließen.

Die Proben für beide Methoden wurden weder zum selben Zeitpunkt noch am selben Ort genommen. Daher wäre es möglich, dass sich die CB-Muster der Proben auch bei Extraktion mit derselben Methode unterschieden hätten; allerdings würde sich dann über das gesamte CB-Muster eine Veränderung zeigen. Werden aber die erwähnten niedrigchlorierten CB aus dem CB-Muster herausgenommen, lassen sich, wie in Abbildung 4.3b dargestellt, ähnliche CB-Zusammensetzungen erkennen.

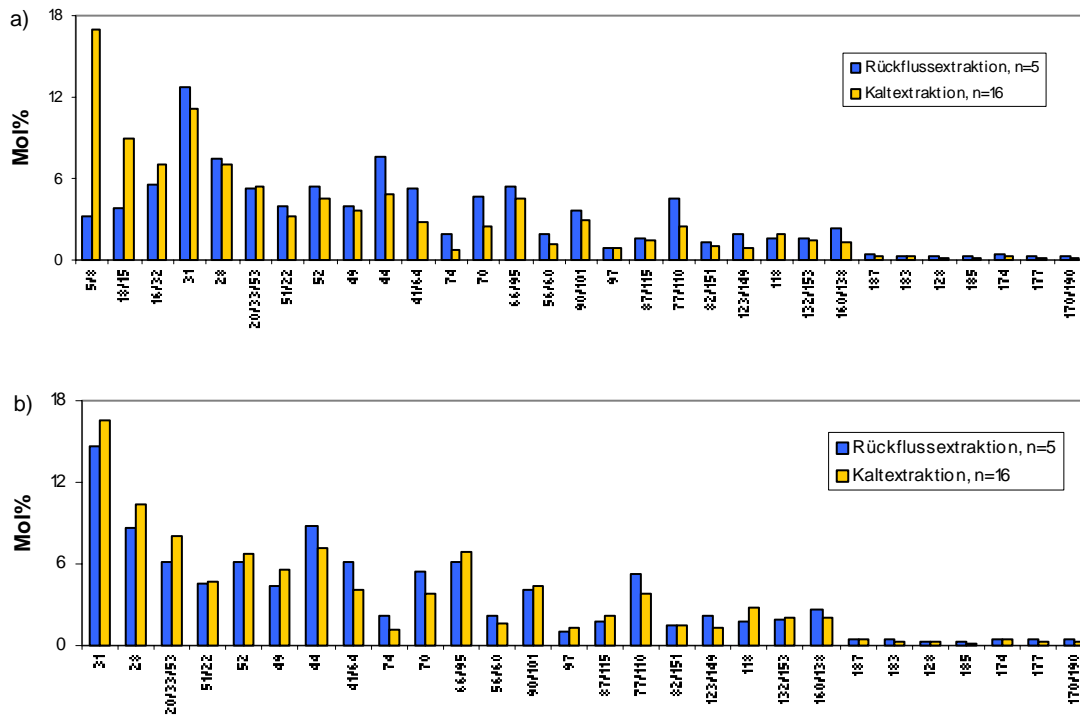


Abb. 4.3: Vergleich der CB-Zusammensetzung von Proben a) mit, b) ohne CB 8/5, 18 und 16/32

Vergleich von Lösungsmitteln

Die Polymerkugeln müssen stets mit Wasser benetzt sein, da diese sonst schrumpfen und eine vollständige Desorption der Substanzen nicht mehr möglich ist. So sind die Säulen während der Lagerung mit Wasser befüllt. Aber auch während der Probenextraktion ist darauf zu achten, dass wenigstens noch 10% Wasser im Verhältnis zur Lösungsmittelmenge vorhanden ist. Daher werden Lösungsmittel verwendet, die, wie z.B. Acetonitril, mit Wasser mischbar sind.

- Es konnte festgestellt werden, dass sich bei einem Acetonitril/Wasser-Gemisch die Lösungsmittel-Phase einiger Probenextrakte durch den Rotationsverdampfer nicht vollständig entfernen lässt.
- Aceton dagegen lässt sich weitgehend von der wässrigen Phase trennen, und hat sich im Vergleich mit Acetonitril als das geeignetere Lösungsmittel erwiesen.

4.3 Vergleich von GC-ECD und GC-MS

Verfahren zur quantitativen Bestimmung der CB-Kongener sind Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektor (GC-ECD) und gekoppelte Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC-MS). In diesem Kapitel sollen sowohl GC-ECD als auch GC-MS deswegen miteinander verglichen werden, weil in der CB-Spurenanalytik zwar mit beiden Systemen gemessen wird, aber ein direkter Vergleich bisher kaum stattfand. Die Untersuchungen wurden an den Geräten Siemens Sichromat 1 (eindimensionale GC-ECD) und Fisons 8000/Fisons Trio 1000 (GC-MS) durchgeführt. Die Geräte und Geräteeinstellungen sind bereits in Kapitel 3.7 beschrieben worden.

4.3.1 Tagesabhängige Streuungen beider Verfahren

Die Messungen am Sichromat 1 wurden von der Autorin im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt, während die Ergebnisse der Messungen am Fisons Trio 1000 freundlicherweise von Bert Manzke (Diplomarbeit, FH Fresenius, 2001) zur Verfügung gestellt wurden.

Zur Überprüfung der Stetigkeit und Reproduzierbarkeit der Signalstärken in den Chromatogrammen und zur quantitativen Abschätzung tagesabhängiger Streuungen wurde der Standard Kiel II (Tab. 3.4, S. 31) mit beiden Verfahren analysiert. Dazu wurden über mehrere Tage vor und nach den Probensätzen 2 µl dieses Standards in beide Anlagen injiziert und von den Signalhöhen der CB-Komponenten Mittelwerte, Standardabweichung und relative Standardabweichung berechnet. Insgesamt wurden 20 Tagesresultate für die MS-Methode und 30 für die ECD-Methode in die Auswertung mit einbezogen. Die Werte sind im Anhang (Tab. 12) eingetragen und in Abbildung 4.4 graphisch dargestellt.

Hierbei zeigt sich ein deutlicher Unterschied der relativen Standardabweichungen von Sichromat 1 und Fisons Trio 1000. So reichen diese beim MS von 24,6% (CB 170) bis 43,5% (CB 101) und beim ECD von 3,8% (CB 138) bis 11,2% (CB 31) bzw. bis 25,6% bei CB 8. Die Standardabweichung von CB 8 (ECD) stellt im Vergleich mit allen anderen CB eine Ausnahme dar. Der Grund hierfür liegt jedoch nicht in einer höheren absoluten Standardabweichung, sondern an der geringen Signalstärke. Der Mittelwert der relativen Standardabweichung vom ECD beträgt 8,1%, der vom MS dagegen 32%. Der erwartete zufällige Fehler bei Messungen mit dem Sichromat 1 liegt damit je nach CB im oberen – bis niedrigen zweistelligen Prozentbereich.

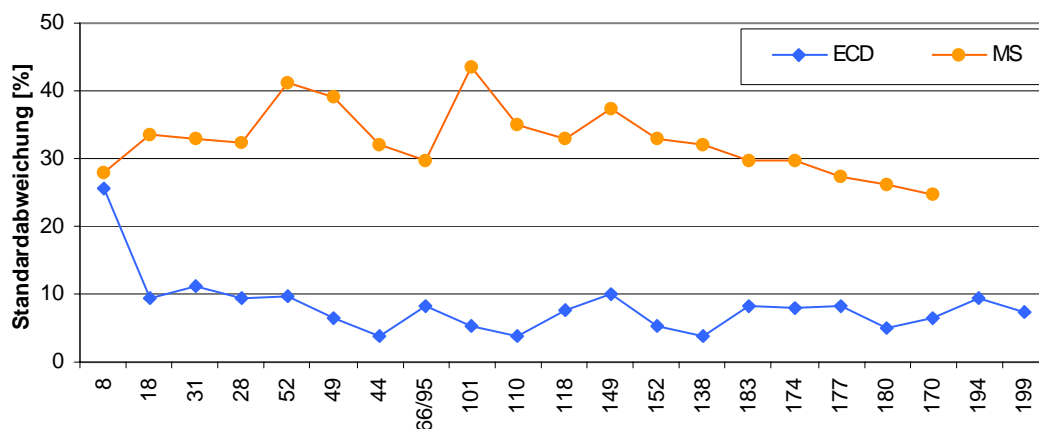


Abb. 4.4: Relative Standardabweichung (S_r) der Peakhöhen des CB-Standards II, GC-ECD ($n = 30$) im Vergleich mit GC-MS ($n = 20$)

4.3.2 Vergleich der gemessenen Konzentrationen/Gehalte und Zusammensetzung

Während der MS Ionenströme misst, wird beim ECD die von Chloratomen eingefangene Elektronenanzahl bestimmt. Trotz unterschiedlicher Messprinzipien ist zu erwarten, dass beide Systeme im Vergleich ähnliche Ergebnisse liefern, da beide Anlagen gleichermaßen anhand von Standards kalibriert werden. Zur Kontrolle sollen CB-Konzentrationen/-Gehalte

technischer Gemische (daraus analysiert: 101 CB), Sinkstofffallenproben (16 CB) und einer Sedimentprobe (16 CB) gemessen, sowie deren Homologen-Zusammensetzungen ermittelt werden. Von den technischen Gemischen und den Probenextrakten wurde jeweils dieselbe Menge in beide Systeme injiziert, die Identifizierung und Quantifizierung der CB erfolgte wie in Kapitel 3.8 beschrieben.

Technische Gemische

Die technischen Gemische Aro 1221, Aro 1242, Aro 1248, Aro 1254 und Aro 1260 wurden in beide Systeme injiziert und deren Gesamtkonzentrationen (Mittelwerte aus drei Probensätzen) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.7 aufgeführt und in der Abbildung 4.5 dargestellt.

Tab. 4.7: CB-Konzentrationen (S) [pg/μl] der technischen Gemische

	Aro 1221	Aro 1242	Aro 1248	Aro 1254	Aro 1260	MW
ECD	104	96	157	92	138	117
MS	62	106	124	125	109	105

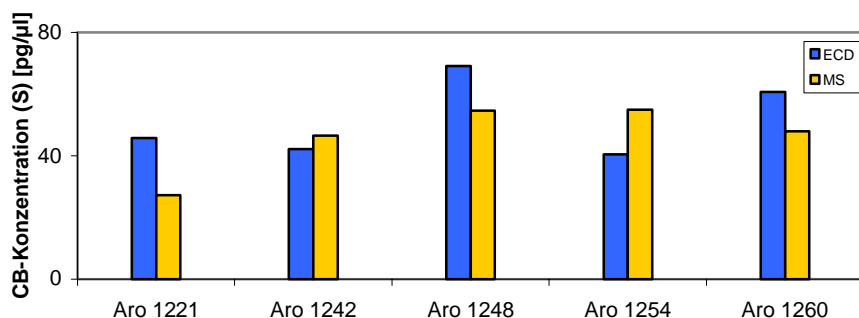


Abb. 4.5: CB-Konzentrationen (S) [pg/μl] der technischen Gemische

Die Summen der CB-Konzentration mit ECD und MS gemessenen CB zeigen ähnliche Ergebnisse, wobei bei Aro 1221 die größte Differenz festzustellen ist. Der Mittelwert der ECD-Messungen beträgt 117 pg/μl, der Mittelwert der MS-Messungen dagegen 105 pg/μl; der Unterschied liegt also im Bereich der Methodengenauigkeit.

Neben den Gesamtkonzentrationen wurden die Homologen-Zusammensetzungen bestimmt. Hierzu wurden die Mol%-Datensätze der technischen Gemische nach Homologen getrennt und von z.B. nur den so genannten Cl₄-CB, also den vierfach chlorierten CB, der oben genannten technischen Gemische die Mittelwerte gebildet. Koeluiierende CB mit unterschiedlichem Chlorierungsgrad wurden nicht mit einbezogen. Auch nicht die drei CB mit neun Chloratomen, die nur in sehr geringen Anteilen vorhanden sind. In Abbildung 4.6 sind die mit ECD bzw. MS bestimmten Mol% der in technischen Gemischen vorkommenden Homologe gegeneinander aufgetragen.

Es konnte gezeigt werden, dass die Nachweisempfindlichkeiten beider Methoden für verschiedene Homologe nur wenig voneinander abweichen. Lediglich die Cl₄-CB wurden durch den MS verstärkt detektiert und in geringem Maße auch die Cl₅-CB durch den ECD.

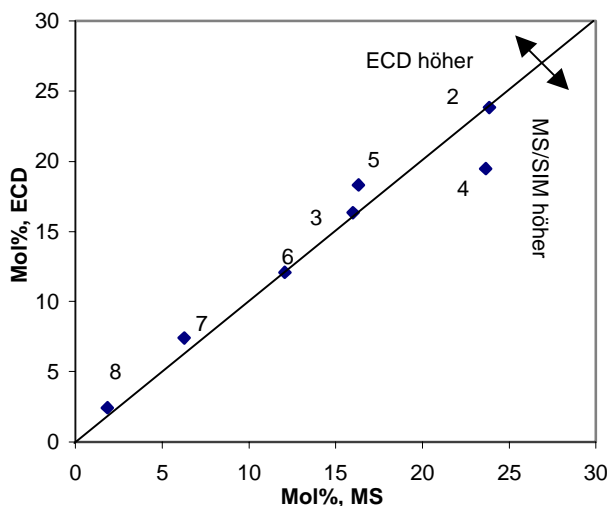


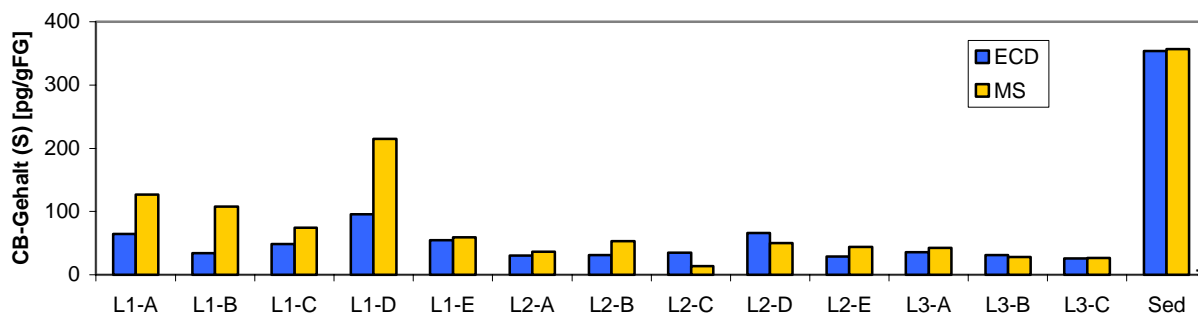
Abb. 4.6: Vergleich Mol% aus ECD- (Ordinate) und MS- Messungen (Abzisse) für sieben (Cl₂-er bis Cl₈-er) verschiedene Homologe. Abweichungen von der Diagonalen bedeuten verschiedene Nachweisempfindlichkeiten der beiden Methoden. Die Nummern geben die Anzahl der Chloratome am Biphenyl wieder.

Proben

In gleicher Weise wurde mit den Proben verfahren: Sinkstofffallenproben und die Sedimentprobe wurden in beide Systeme injiziert und deren CB-Gehalte (Summe aus 16 CB) berechnet (Tab. 4.8, Abb. 4.7).

Tab. 4.8: CB-Gehalte (S aus 16 CB) der Sinkstofffallenproben [pg/gFG] an den L-Stationen in etwa 2000 m Tiefe und der Sedimentprobe [pg/gTG]

	Probenbezeichnung													
	L1-A	L1-B	L1-C	L1-D	L1-E	L2-A	L2-B	L2-C	L2-D	L2-E	L3-A	L3-B	L3-C	Sed
ECD	64,3	33,9	47,9	95,6	54,4	30,2	31,0	34,2	65,7	28,4	35,5	30,7	25,2	354
MS	126	107	74,4	214	59,0	36,5	52,8	13,5	49,9	43,9	42,0	28,0	26,1	357



* CB-Gehalt (S) der Sedimentprobe ist auf das Trockengewicht bezogen [pg/gTG]

Abb. 4.7: CB-Gehalte (S) der Sinkstofffallenproben [pg/gFG] und der Sedimentprobe [pg/gTG]

Vergleicht man ECD und MS, ergeben die Proben L1-E, L2-A, L2-D, L3-A, L3-B, L3-C (Probenbezeichnung siehe Kap. 3. 2, S. 18) und der Sedimentprobe mit beiden Verfahren ähnliche Analyseresultate, während die Werte der Proben L1-A, L1-B, L1-D und L2-B relativ

weit auseinander liegen. So sind die MS-Werte der letztgenannten Proben im Durchschnitt um den Faktor 2,1 höher, was vermutlich von mitanalysierten Fremdstoffen herrührt.

Auch für die Proben sollen die Nachweisempfindlichkeiten von ECD und MS für die Homologe im Vergleich betrachtet und hier exemplarisch anhand der Sedimentprobe gezeigt werden (Abb. 4.8).

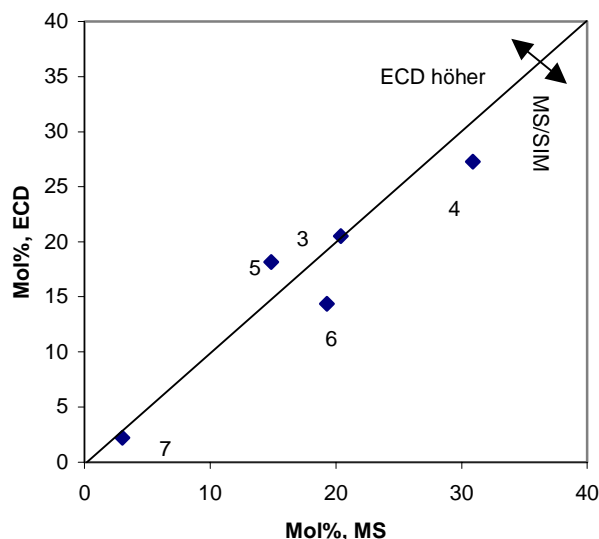


Abb. 4.8: Vergleich Mol% aus ECD- (Ordinate) und MS- Messungen (Abzisse) für fünf ($\text{Cl}_3\text{-CB}$ bis $\text{Cl}_7\text{-CB}$) verschiedene Homologe. Abweichungen von der Diagonalen bedeuten verschiedene Nachweisempfindlichkeiten der beiden Methoden. Die Nummern geben die Anzahl der Chloratome am Biphenyl wieder.

Von den in den Proben ausgewerteten CB sind nur drei CB mit zwei Chloratomen (CB 8/5 und CB 15; CB 15 koeluiert mit CB 18 und kommt nur in geringen Mengen vor) und keine CB mit acht und neun Chloratomen – deren Konzentrationen in den Umweltproben unterhalb der Nachweisgrenze lagen. Diese Homologe sind also in Abb. 4.8 nicht enthalten. Wie bei den technischen Gemischen werden die $\text{Cl}_3\text{-CB}$ und $\text{Cl}_7\text{-CB}$ in etwa von beiden Methoden gleichermaßen detektiert und die $\text{Cl}_5\text{-CB}$ etwas mehr durch den ECD. Hervorzuheben ist allerdings, dass das MS außer für die $\text{Cl}_4\text{-CB}$ auch für die $\text{Cl}_6\text{-CB}$ empfindlicher ist. Dies konnte auch für die Sinkstofffallenproben festgestellt werden.

Zusammenfassend lassen sich also folgende Aussagen über die Analyseeigenschaften des ECD und MS machen:

- Die Messwerte des ECD streuen erheblich weniger als die des MS. Der Mittelwert der relativen Standardabweichungen der CB-Signalhöhen liegt beim ECD mit 8,1% eindeutig unterhalb des Wertes vom MS mit 31%. Die relative Standardabweichung von CB 8 – gemessen mit ECD – ist mit 25% wesentlich höher als die der anderen CB. Der hohe Wert, mag wie schon erwähnt, auf die geringe Signalhöhe im Standardchromatogramm zurückzuführen sein, wodurch sich die Schwankungen besonders stark bemerkbar machen. CB 8 wird im Folgenden mit ausgewertet, ist aber unter diesem Vorbehalt zu betrachten.
- Für den Vergleich der GC/ECD- und GC/MS-Verfahren wurden technische Gemische eingesetzt. Beide Methoden ergaben ähnliche Resultate hinsichtlich der gemessenen

CB-Konzentrationen und Homologen-Zusammensetzungen. Auffällig war nur, dass die Cl₄-CB durch die MS-Technik verstärkt detektiert wurden. Die unterschiedlichen Meßmethoden der Verfahren (Kap. 3.7) geben Anlass zur Vermutung, dass ein Chloratom bei einer Anzahl von vier Chloratomen am Molekül weniger Elektronen einfängt, als bei einer Anzahl von fünf oder drei Chloratomen. Oder aber – wenn nicht vom ECD zu wenig angezeigt wird, sondern vom MS zuviel – es werden von den Cl₄-CB bevorzugt Ionen bilden (im Vergleich zu den anderen Homologen). Eine offensichtliche Begründung hierfür gibt es nicht.

- Die Resultate der Proben ergaben ein komplizierteres Bild: Zum einen waren die detektierten CB-Gehalte einiger Proben im Systemvergleich recht unterschiedlich. Es konnte festgestellt werden, dass durch den MS höhere Gehalte gemessen wurden. Zum anderen konnte anhand der Homologenverteilung gezeigt werden, dass neben den Cl₄-CB auch die Cl₆-CB bevorzugt durch MS detektiert werden. Es ist deshalb anzunehmen, dass vom MS unerwünschte Moleküle bzw. Molekülfragmente mitbestimmt werden, die dasselbe m/z-Verhältnis (Masse/Ladungs-Verhältnis) besitzen wie CB-Moleküle (vor allem CB mit 6 Chloratomen). MS-Messungen müssen deswegen nicht nur auf das zu bestimmende CB hin durchgeführt werden, sondern auch auf mehrere seiner Fragmente. Diese Möglichkeit gibt es beim GC/ECD-System nicht, bei dem Störsignale nicht von den CB-Signalen differenziert ausgewertet werden können.
- Die Nachweisgrenzen des GC/ECD-Systems sind gegenüber GC/MS viel geringer. Dies stellt einen enormen Vorteil dar, denn nur so lassen sich auch äußerst geringe Konzentrationen im Meerwasser analysieren. Bezogen auf Einzelkomponenten beträgt die ECD-Nachweisgrenze ca. 0,05-0,20 pg je Injektion, dies entspricht einer unteren Probenkonzentration von ca. 0,003-0,012 pg/l je CB-Kongener. Wird im Single Ion Modus gemessen, liegt die untere Grenze des GC/MS bei 0,4-20,0 pg je Injektion, entsprechend 0,02-1,00 pg/l pro Probe und CB.

4.4 Messergebnisse

Wesentlicher Bestandteil der analytischen Arbeiten war die Identifizierung und Quantifizierung der im Meerwasser gelösten und an Partikel sorbierten CB, sowohl an der Oberfläche als auch in der Wassersäule, sowie der im Sediment enthaltenen CB aus dem Nordatlantik, so dass die CB-Menge schließlich für den Nordatlantik kalkuliert und Transport- und Verteilungsprozesse durch einen umfassenden CB-Datensatz aus allen Kompartimenten untersucht werden soll. Im Folgenden werden die Gesamtkonzentrationen bzw. Gesamtgehalte (CB (S)) der Wasserproben und Filterproben (suspendiertes partikuläres Material, SPM) aus der oberflächennahen Schicht (Kap. 4.4.1), der Wasserproben und Filterproben aus der Wassersäule sowie der Sinkstofffallenproben und Sedimentproben aus der Tiefsee (Kap. 4.4.2) vorgestellt. Auf den Filtern wurde hauptsächlich suspendiertes partikuläres Material (SPM) angereichert – suspendierte Partikel werden auch als Schwebstoffe bezeichnet.

Wie bereits am Anfang dieses Kapitels begründet, wird die Gesamtkonzentration aus 85 CB berechnet. Weiterhin werden die Mittelwerte der Gesamtkonzentrationen von Wasserproben und Partikelproben im Oberflächenwasser der Meteor- und Poseidonproben für einen Vergleich berechnet. Außerdem soll anhand dieser Werte in Kapitel 5.5.1 die CB-Menge in der oberen Wasserschicht des Nordatlantiks abgeschätzt werden. Um eine Vorstellung von der Größenordnung einzelner CB-Konzentrationen zu bekommen, werden zusätzlich die Ergebnisse weniger Kongenere dargestellt. Auf die Auswahl der Einzelkomponenten wurde bereits zu Beginn dieses Kapitels eingegangen.

Neben den Konzentrationen sollen die Ergebnisse der Proben suspendierter Partikel in Gehalten angegeben werden, um diese für die Berechnung der Verteilungskoeffizienten (Kap. 2.1) zu verwenden. Da der Gehalt an SPM (Poseidonproben) nicht gemessen wurde, und da CB ohnehin überwiegend an den partikulären organischen Kohlenstoff (POC) sorbieren, wird die Masse der in einer Probe enthaltenen CB statt auf das Volumen der Wasserprobe auf die Masse des darin enthaltenen POC bezogen. Auch hier sollen von den POC-Konzentrationen und CB-Gehalten (S) die Mittelwerte für einen Vergleich von Meteor- und Poseidonproben berechnet werden. Um einen Vergleich suspendierter Partikelproben mit den Sinkstoffen und der Sedimentprobe zu ermöglichen, werden CB-Gehalte (S) grundsätzlich auf den POC bezogen angegeben. An den partikulären Meteorproben wurden außerdem weitere Bestandteile gemessen, die bereits von Kuss & Kremling im Jahr 1999 im Zusammenhang einer Korrelationsanalyse mit Spurenelementen veröffentlicht wurden und hier für eine CB-Korrelation verwendet werden sollen.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse von Einzel-CB ist in Tabelle eins bis sechs und von POC-Konzentrationen, CB-Gehalte (S) und CB-Flüsse (S) sämtlicher Proben in Tabelle sieben bis elf im Anhang aufgeführt.

4.4.1 Wasserproben und Partikelproben aus der oberflächennahen Schicht

Um die regionale Verteilung von CB in der oberen Schicht des Nordatlantiks zu untersuchen, wurden die Konzentrationen der im Meerwasser gelösten und an Partikel sorbierten CB in einer Tiefe von 5 m bestimmt. In den Abbildungen werden die Ergebnisse der Proben Me36/1 (m1 bis m10) und Pos255/1 in der Reihenfolge von West nach Ost und die Ergebnisse der Proben Me36/2 (m11 bis m23) von Süd nach Nord dargestellt.

Wasserproben, CB-Konzentration (S)

Die CB-Gesamtkonzentrationen in den Wasserproben sind in Abbildung 4.9 aufgetragen. Soweit die Probenahme mit XAD und PAD gefüllten Säulen parallel erfolgte, sollen nur die XAD-Proben betrachtet werden, die Resultate der PAD-Proben wurden bereits in Kapitel 4.2 besprochen. Auf den ersten Blick ist erkennbar, dass die Werte sehr variabel sind und dass die hohen Werte überwiegend in den Poseidonproben auftraten (hauptsächlich P1-5, P17-18 und P19). Die höchste CB-Gesamtkonzentration enthielt die Probe P19 mit 33,4 pg/l, die niedrigste konnte in der Probe M6-8 mit 0,32 pg/l gefunden werden. Da die Nachweisgrenze bei 0,003 pg/l pro CB-Komponente liegt, ergibt dies bei 85 Komponenten eine maximale Gesamtnachweisgrenze von 0,26 pg/l. Die Probe M6-8 enthält damit gerade noch oberhalb

der Detektorempfindlichkeit messbare CB-Mengen. Die Proben M17-20, P20 und P21-23 weisen relativ geringe Konzentrationen auf (1,6-2,3 pg/l), die Werte der Proben M1-2, M9-10, M16, P10-12 und P13-16 liegen im mittleren Bereich (3,8-7,9 pg/l). Der Mittelwert der Poseidonproben beträgt 13,0 pg/l, und damit mehr als die dreifache Konzentration von gelösten CB wie der Mittelwert der Meteorproben mit 3,9 pg/l.

Es kann angenommen werden, dass die unterschiedlichen Konzentrationen der gelösten CB im Oberflächenwasser durch verschiedene Prozesse wie Eintrag aus der Atmosphäre in den Nordatlantik durch z. B. Regentropfen und Austrag aus dem Ozean in die Atmosphäre durch turbulente Wellenbewegung hervorgerufen werden. Auch Sorption der gelösten CB an Partikel und deren Freisetzung in die Wasserphase (Partikelabbau im Oberflächenwasser) führt zu Konzentrationsschwankungen.

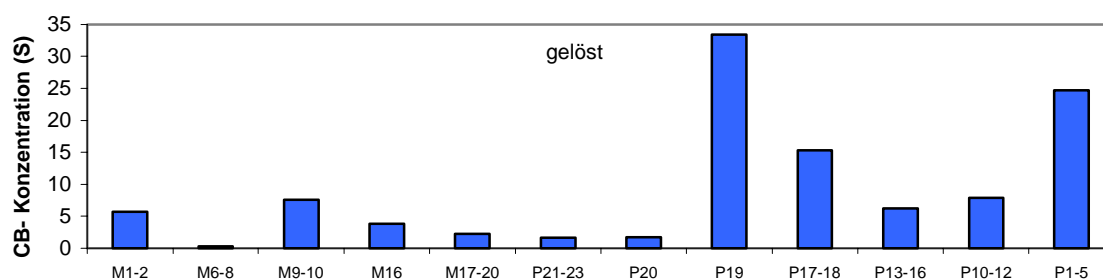


Abb. 4.9: CB-Konzentrationen (S) [pg/l] der Wasserproben der Me36/1+2- und Pos255/1-Ausfahrt, getrennt nach Expeditionen.

Proben suspendierter Partikel, Σ CB-Konzentration

Während der Meteor- und Poseidon-Expeditionen wurden kontinuierlich die an partikuläre Substanzen assoziierten CB beprobt; die ermittelten CB-Gesamtkonzentrationen der Partikelproben sind in Abbildung 4.10 graphisch dargestellt.

An den meisten Partikelproben – außer p16 und p23 – konnten CB in Konzentrationen nachgewiesen werden, die deutlich oberhalb der Nachweisgrenze lagen. An den Proben p11, p12, p17 und p18 konnten viele, aber nicht alle CB gefunden werden. Genau so wie bei den im Oberflächenwasser gelösten CB weichen die Werte stark voneinander ab und reichen von 0,82 pg/l bis 27,3 pg/l (Meteorproben) sowie von 0,26 pg/l (Nachweisgrenze) bis 13,9 pg/l (Poseidonproben). Die mittlere Konzentration der Meteorproben ist mit 7,3 pg/l ungefähr doppelt so hoch wie die der Poseidonproben mit einem Wert von 3,8 pg/l. Bei den Meteorproben liegen die Werte des ersten Abschnittes (m1 bis m10) in einem Bereich von 0,82 bis 4,8 pg/l und damit deutlich unter denen des zweiten Abschnittes aus dem Nordostatlantik (m11 bis m23), die von 5,3 bis 27,3 pg/l reichen. Die Ergebnisse der partikulären Meteorproben m1 bis m10 (MW von 2,1 pg/l) sind aber mit denen der Poseidonproben p11 bis p23 (MW von 2,2 pg/l) vergleichbar. Die Schwankungen der partikulären CB-Konzentrationen lassen sich vermutlich durch unterschiedliche Partikelkonzentrationen im Meerwasser erklären. Besonders während einer Blüte wird angenommen, dass die Schadstoffe hauptsächlich an Partikeln assoziiert vorliegen, die Probe m16 (partikulär: 27,3 pg/l, gelöst: 3,8 pg/l) ist ein Beispiel hierfür. Werden die Partikel

allerdings durch Meeresorganismen gefressen oder sinken sie in tiefere Wasserschichten, nimmt auch die partikuläre CB-Konzentration im Oberflächenwasser ab.

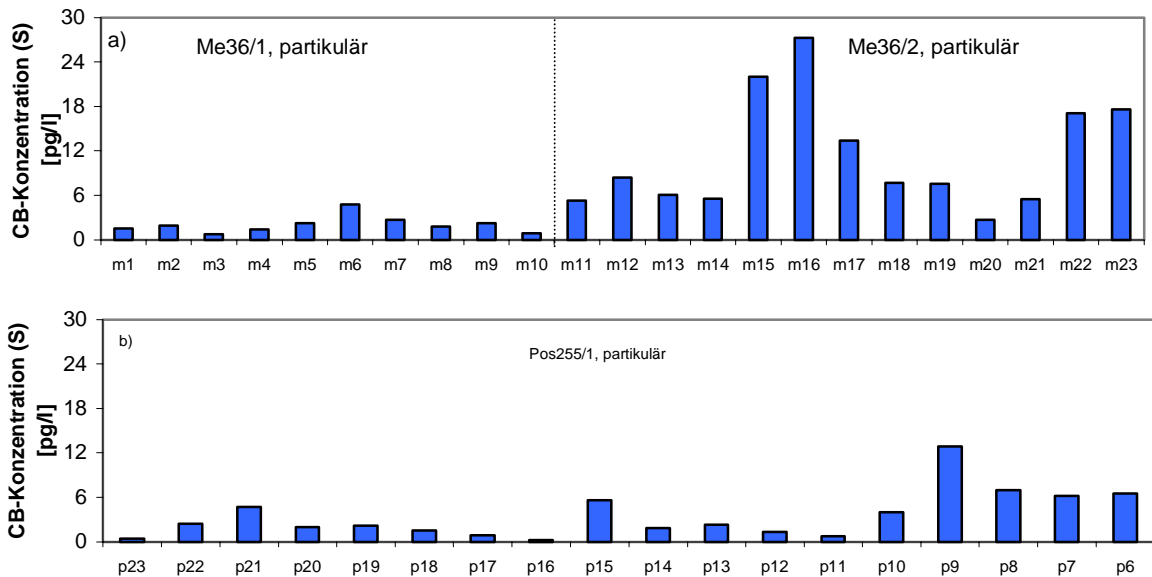


Abb. 4.10: CB-Konzentrationen (S) [pg/l] der Partikelproben a) Me36/1+2 und b) Pos255/1

Proben suspendierter Partikel, POC-Konzentration

Darüber hinaus ist bekannt, dass CB bevorzugt an den POC der Partikel sorbieren. Um also Transport- und Verteilungsprozesse der CB im Ozean besser interpretieren zu können, wurden von den Partikelproben (außer p17 bis p20) die POC-Konzentrationen ermittelt (Abb. 4.11).

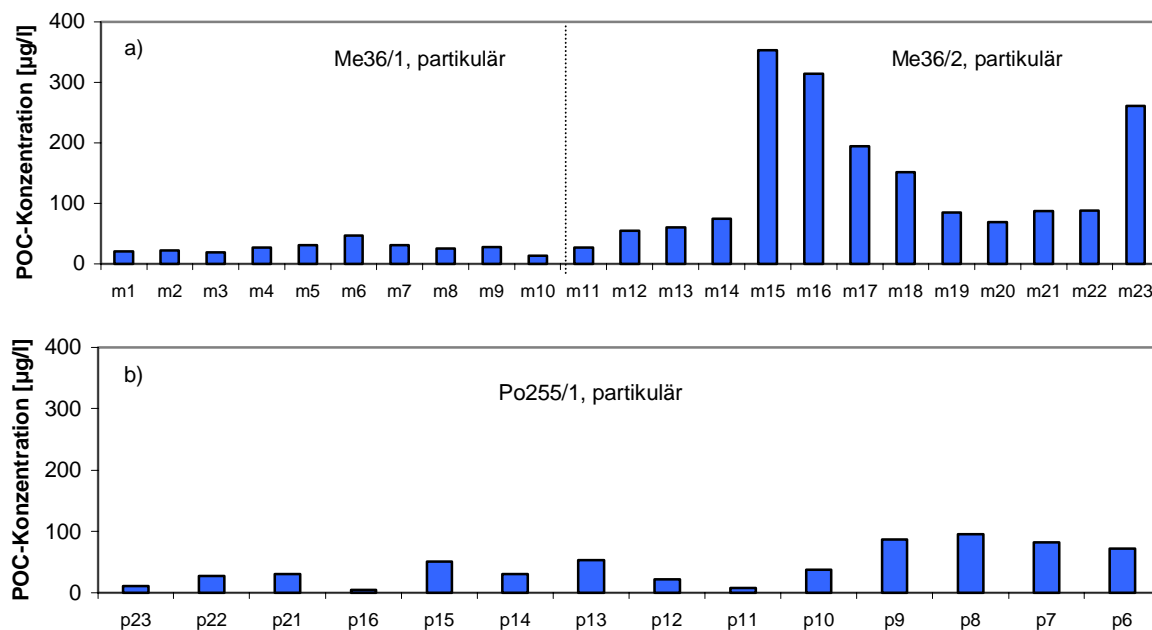


Abb. 4.11: POC-Konzentrationen [µg/l] der Partikelproben a) Me36/1+2 und b) Pos255/1 (ohne p17 bis p20, POC-Werte nicht vorhanden)

Besonders auffällig sind die hohen POC-Werte der Proben m15 bis m18 und m23 mit Werten zwischen 151,3 $\mu\text{g/l}$ und 353,1 $\mu\text{g/l}$, die geringste POC-Konzentration dagegen enthielt die Probe p11 mit 7,2 $\mu\text{g/l}$. Die POC-Werte der ersten Meteortransekte m1 bis m11 erstrecken sich über einen Bereich von 13,3 pg/l bis 46,5 pg/l und sind damit geringer als die POC-Werte der Abschnitte m12 bis m23 (54,4 bis 353,1 $\mu\text{g/l}$). Die POC-Konzentrationen der partikulären Meteorproben m1 bis m11 (MW von 26,3 $\mu\text{g/l}$) sind – genauso wie bei den CB-Konzentrationen – mit denen der Poseidonproben p11 bis p23 (MW von 26,2 $\mu\text{g/l}$) vergleichbar. Der Mittelwert der Meteorproben liegt bei 90,6 $\mu\text{g/l}$, der Mittelwert der Poseidonproben bei 43,5 $\mu\text{g/l}$. Ebenso wie die partikulären CB-Konzentrationen liegen die POC-Konzentrationen der Meteorproben um etwa den Faktor zwei über den Werten der Poseidonproben. Die hohen POC-Werte der Proben m12-m23 aus dem Nordostatlantik wurden während Blütenereignisse gemessen.

Proben suspendierter Partikel, CB-Gehalt (S)

Anhand der bislang dargestellten Konzentrationsdaten der Partikelproben kann eine Korrelation von CB und POC angenommen werden. Durch Umrechnung der CB-Konzentrationen (pg/l) in CB-Gehalte (pg/mg POC) werden die Werte auf die POC-Konzentrationen normiert, und streuen relativ zueinander jetzt in geringerem Maße. Dies ist durch Vergleich der Abbildungen 4.10 (CB-Konzentrationen) und 4.12 (CB-Gehalte) ersichtlich. Der Ergebnisbereich der Meteorproben liegt zwischen 39,3-195,6 pg/mg POC und der Bereich der Poseidonproben zwischen 40,9-156,4 pg/mg POC . Die Unterschiede der CB-Gehalte liegen um den Faktor vier bis fünf auseinander, die CB-Konzentrationen um den Faktor 35 bis 50. Die Mittelwerte der CB-Gehalte von Meteorproben (86,4 pg/mg POC) und Poseidonproben (87,4 pg/mg POC) sind ähnlich. Somit ist anzunehmen, dass vom POC im Nordatlantik bevorzugt eine bestimmte Menge CB sorbiert wird.

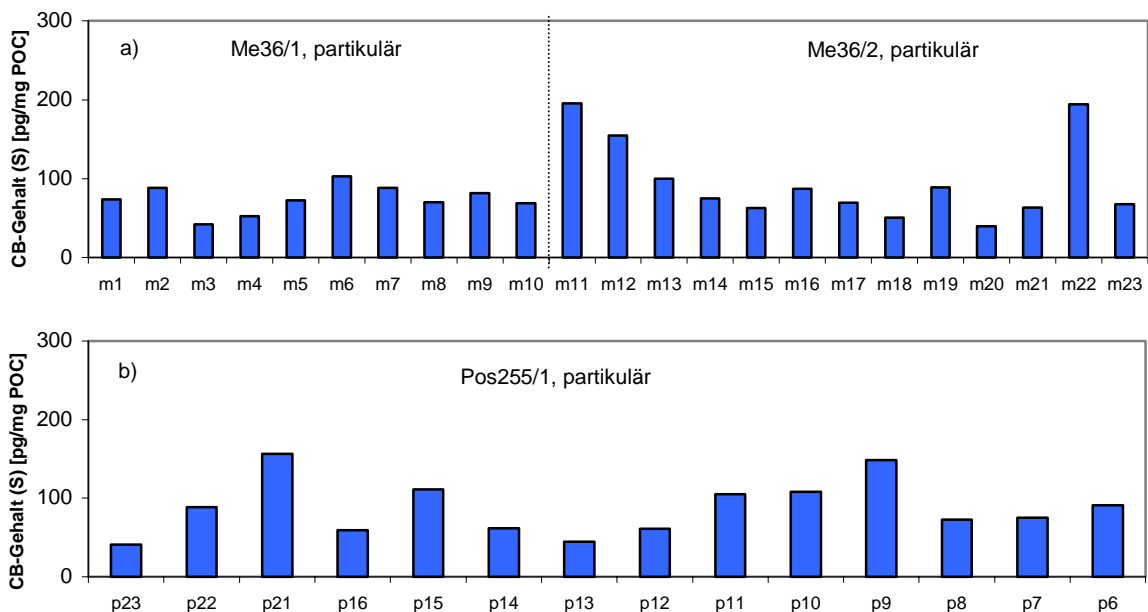


Abb. 4.12: CB-Gehalte (S) [pg/mg POC] der Partikelproben a) Me36/1+2 und b) Pos255/1 (ohne p17 bis p20, POC-Werte nicht vorhanden)

Proben suspendierter Partikel, Hauptkomponenten

Während der Meteorexpedition wurden Partikelproben (m1-m23) zur CB-Analyse genommen und parallel dazu auch Partikelproben (m1-m24) zur Analyse von Spurenstoffen. Letztgenannte Proben wurden mit einer Durchflusszentrifuge genommen, die für eine kontaminationsarme Probenahme von partikulären Spurenelementen aus der Oberfläche geeignet ist. An diesen Proben wurden Konzentrationen ($\mu\text{g/l}$) lithogenen Materials, partikulären Siliziums (Psi) und Calciumcarbonats (CaCO_3) bestimmt (Kuss & Kremling, 1999, Kap. 3.9), deren Ergebnisse hier verwendet werden sollen (Abb. 4.13). Hierdurch ist es möglich, das Sorptionsverhalten von CB neben POC auf weitere Bestandteile hin zu untersuchen, um damit den Einfluss der Partikelzusammensetzung auf die partikuläre CB-Konzentration besser beurteilen zu können.

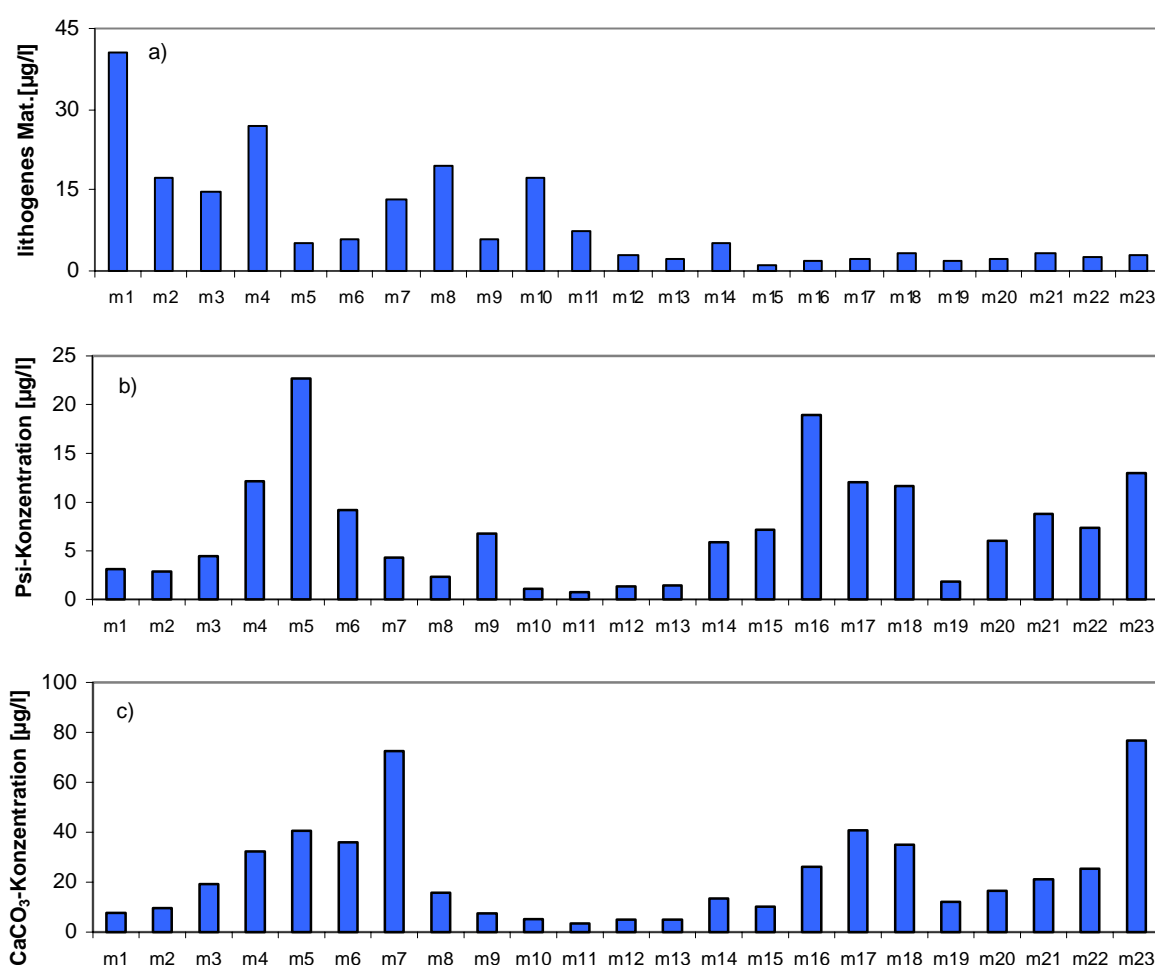


Abb. 4.13: Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$] der Meteor-Oberflächenpartikelproben von a) lithogenem Material, b) partikulärem Silizium (Psi) und c) Calciumcarbonat (CaCO_3) der Meteor-Oberflächenpartikelproben.

Die Oberflächenpartikelproben unterscheiden sich stark in ihren mineralischen und organischen Anteilen: Die Konzentration des lithogenen Materials (Abb. 4.13a) der Proben m1 bis m4, m7, m8 und m10 sind signifikant höher als die der restlichen Proben, vor allem aber als m15 und m16. Der Anteil lithogenen Materials nimmt Richtung Osten ab, und erreicht mit $1,3 \mu\text{g/l}$ in der Probe m15 den geringsten Wert. Das Vorkommen erhöhter Anteile lithogenen Materials kann man durch Einträge terrigener suspendierter Partikel in das

Oberflächenwasser erklären. Umgekehrt weisen die POC-Konzentrationen (Abb. 4.11) der Proben m15 (353,1 µg/l) und m16 (314,0 µg/l) im Vergleich mit den Proben m1 bis m10 deutlich höhere Werte auf. Die Konzentrationen von partikulärem Silizium und Calciumcarbonat zeigen von m1 bis m23 ein vergleichbares Muster und schwanken zwischen 0,70-22,7 µg/l und 3,4-76,7 µg/l. Höhere Werte im zentralen Nordatlantik und in den gemäßigten sowie subpolaren Zonen des Nordostatlantiks bedeuten vermehrte Bildung von Silikatschalern (Diatomeen) und Foraminiferen in diesen Regionen.

Die räumlichen Muster einzelner Partikelbestandteile weisen auf verschiedene Phytoplanktongemeinschaften hin, die sich je nach vorliegenden Bedingungen (z.B. Nährstoffangebot) unterschiedlich ausbilden. Die gemittelten Anteile lagen bei 36,9% für POC (macht 44% des organischen Materials), gefolgt von 9,5% für Calciumcarbonat, 3,7% für lithogenes Material und 2,9% für partikuläres Silizium.

Mittelwerte

Neben dem Vergleich der CB-Konzentrationen (S) einzelner Proben soll ein Vergleich der Mittelwerte zu weiteren Aussagen beitragen. Der Übersicht halber sind die oben genannten Mittelwerte der gelösten CB- und partikulären CB-Konzentrationen (S), der POC-Konzentrationen sowie der CB-Gehalte (S) getrennt nach Meteorproben und Poseidonproben zusammenfassend in Tabelle 4.9 dargestellt.

Tab. 4.9: Mittelwerte (MW) der Meteor- und Poseidonproben

Mittelwerte	Meteorproben	Poseidonproben
CB-Konz. (S), gelöst [pg/l]	3,9	13,0
CB-Konz. (S), partikulär [pg/l]	7,3	3,8
POC-Konz. [pg/l]	90,6	43,5
CB-Gehalt (S) [pg/mg POC]	86,4	87,4

Sowohl die Mittelwerte der partikulären CB-Konzentration als auch die der POC-Konzentration der Meteorproben liegen doppelt so hoch als die der Poseidonproben, die Mittelwerte der gelösten CB-Konzentration dagegen betragen nur ein Drittel und die Werte der CB-Gehalte sind ähnlich. Aus diesen Ergebnissen lassen sich zwei wichtige Erkenntnisse ableiten, die hier zunächst nur angedeutet werden sollen:

- 1) Obwohl der Nordatlantik während der Probenahmen unterschiedliche Bedingungen aufwies – vor, während und nach Blütenereignissen – sind die Mittelwerte der CB-Gehalte beider Expeditionen ähnlich. Es scheint so zu sein, dass an das POC der Partikel nach Einstellung eines Gleichgewichtes nur eine ganz bestimmte Menge CB sorbiert vorliegt (87 pg/mg POC). Nach einem Anstieg der Partikelkonzentration werden nur so viele CB an das POC sorbiert, bis der Wert 87 pg/mg POC erreicht worden ist. Wenn aber die CB-Konzentration ansteigt und die Partikelkonzentration konstant bleibt, werden kaum CB sorbiert, sie bleiben dann gelöst im Meerwasser zurück.
- 2) Wie bereits angedeutet, erstrecken sich die CB-Konzentrationen (S) sowohl der gelösten als auch der partikulären Proben über einen weiten Bereich. Durch Bildung der Mittelwerte

wird ersichtlich, dass sich die Ergebnisse der Meteorproben nur um den Faktor 2 (Partikelproben) bzw. 3 (Wasserproben) von denen der Poseidonproben unterscheiden, und dass die Summen aus gelösten und partikulären Mittelwerten mit 11,2 pg/l (Meteorproben) und 16,8 pg/l (Poseidonproben) relativ ähnlich sind. Dies würde bedeuten, dass sich zwischen den Probenahmen, also in einem Zeitraum von drei Jahren, die CB-Konzentrationen im Oberflächenwasser des Nordatlantiks nicht wesentlich geändert haben. Werden CB aus der Atmosphäre in den Ozean eingetragen, werden diese vermutlich früher oder später in ungefähr gleichem Maße aus dem Oberflächenwasser wieder ausgetragen.

Werden die Ergebnisse nicht nur nach Expeditionen, sondern auch nach Messwerten getrennt betrachtet, ergibt sich eine weitere Einteilung: Die Konzentrationen von partikulärer CB und POC der Meteorproben m1-m11 unterscheiden sich deutlich von denen der Proben m12-m23 (Abb. 4.10a und 4.11a). Aber auch die Poseidonproben p6-p10 unterscheiden sich in ihren Werten von den Proben p11-p23 (Abb. 4.10b und 4.11b), allerdings in geringerem Maße. Von diesen jeweiligen Abschnitten der Fahrten wurden zusätzlich Mittelwerte gebildet, die in Tabelle 4.10 eingetragen sind.

Tab. 4.10: Mittelwerte (MW) einzelner Abschnitte der Meteor- und Poseidonproben

Mittelwerte	Meteorproben		Poseidonproben	
	m1-m11	m12-m23	p6-p10	p11-p23
CB-Konz. (S), partikulär [pg/l]	2,1	11,3	7,3	2,2
POC-Konz. [pg/l]	26,3	140,0	74,6	26,2

Die Mittelwerte der Proben m1 bis m11 und der Proben p11 bis p23 zeigen eine gute Übereinstimmung. Denn sowohl die Mittelwerte der POC-Konzentrationen (26,3 und 26,2 µg/l) als auch die der partikulären CB-Konzentrationen (2,1 und 2,2 pg/l) sind nahezu identisch. Trotz zeitlichen Abstandes zwischen den Probenahmen beider Expeditionen, und wahrscheinlich unterschiedlicher Temperatur-, Wind- und Niederschlagsbedingungen ist an das POC im Mittel dieselbe Menge CB sorbiert. Dies scheint darauf hinzudeuten, dass allein die POC-Konzentration für die partikulären CB-Konzentrationen verantwortlich ist. Diese Annahme soll auch unter Berücksichtigung einer möglichen Gleichgewichtseinstellung der CB auf Partikelphase und gelöster Phase sowie dem Erreichen eines CB-Sättigungswertes später diskutiert werden (Kap. 5.2.2 und 5.4).

Einzel-CB

Viele CB-Kongenere lassen sich in den Meerwasserproben nur in sehr geringen Konzentrationen nachweisen, andere wenige machen einen Großteil der CB-Menge aus. Insgesamt 15 CB (CB mit einem Anteil > 2 Mol%) ergeben etwa 75 Molprozent sämtlicher in einer Probe vorkommenden CB, weitere 16 CB (> 0,5 aber < 2,0 Mol%) machen zusätzlich 17 Molprozent aus, und die restlichen 102 CB (< 0,5 Mol%) ergeben nur noch etwa 8 Molprozent. In den Proben konnten überwiegend niedrigchlorierte CB mit zwei (CB 8), drei (CB 18, 17, 16, 31, 28, 33 und 22) und vier (CB 52, 49, 44, 64 und 66) Chloratomen gefunden werden. Dominante höherchlorierte CB mit fünf Chloratomen sind CB 101 und 110, die

jeweils einen Anteil größer zwei Molprozent ausmachen. Von den CB mit sechs Chloratomen sind CB 149, 153 und 138 mit jeweils einem Anteil von ungefähr 1% am stärksten vertreten. CB 180 (sieben Chloratome) konnte wegen eines überlagernden Signals im Chromatogramm nicht ausgewertet werden, es sei aber an dieser Stelle erwähnt, dass CB 180 in Umweltproben zu den dominanten höherchlorierten CB gehört.

Die Konzentrationsbereiche einzelner CB liegen weit auseinander, zur Verdeutlichung dessen werden in Abbildung 4.14 von den Wasser- und Partikelproben maximale Konzentrationen einzelner CB dargestellt.

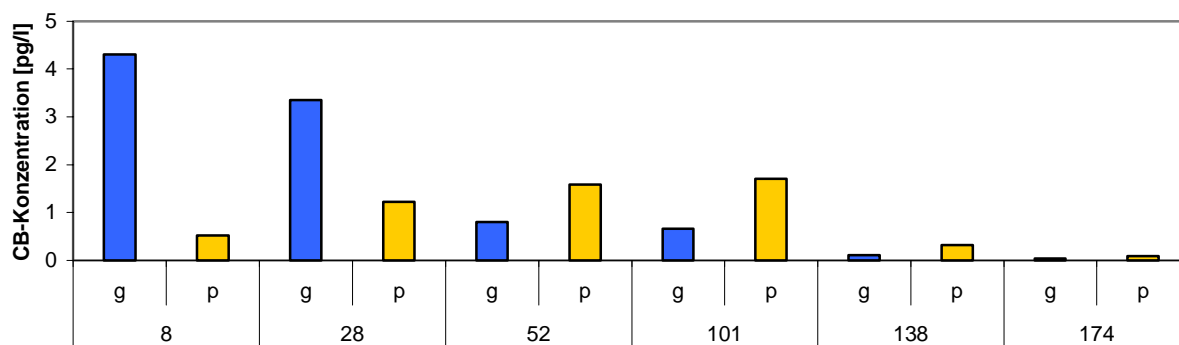


Abb. 4.14: Höchste in Wasser- und Partikelproben gefundenen Konzentrationen [pg/l] der CB 8, 28, 52, 101, 138 und 174. Gelöste (g) und partikuläre (p) Konzentrationen sind nebeneinander dargestellt.

4.4.2 Wassersäule

Um die vertikale Verteilung von CB in der Wassersäule des Nordostatlantiks zu untersuchen, wurden die Konzentrationen der im Meerwasser gelösten, an suspendierte Partikel und Sinkstoffe adsorbierten CB in unterschiedlicher Tiefe an drei Stationen analysiert. Diese Ergebnisse sollen auch im Zusammenhang mit den Ergebnissen aus der Oberfläche der Stationen betrachtet werden.

Wasserproben, CB-Konzentration (S)

Während des zweiten Abschnittes der Meteorfahrt wurden die Stationen L1, L2 und L3 in unterschiedlicher Tiefe beprobt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.15 zusammen mit den Ergebnissen aus der Oberfläche gezeigt.

Eine Beprobung gelöster CB im Oberflächenwasser fand nur in der Nähe der Stationen statt, so dass deren Vergleich mit den gelösten Konzentrationen der Stationsproben aus größerer Tiefe nicht sehr genau ist. Nimmt man trotzdem die Ergebnisse der zu den Stationen nächstgelegenen Wasserproben, so liegen beide Werte aus 50 m (L1) bzw. 30 m (L2) Tiefe (18,0 pg/l bzw. 8,2 pg/l) in etwa um den Faktor 2 höher als die der Oberfläche. In 500 m Tiefe liegen die Werte mit 5,0 pg/l (L1) und 3,4 pg/l (L2) ebenso wie der Wert von 3,5 pg/l aus 1000 m Tiefe (L1) in derselben Größenordnung wie der Mittelwert (3,9 pg/l) der gelösten Meteor-Oberflächenproben. An der L3-Station wurden in einer Tiefe von 25 m und 500 m Wasserproben genommen, in denen keine CB nachgewiesen werden konnten, an der L1- und L2-Station konnten dagegen erst in 2000 m Tiefe keine CB mehr nachgewiesen werden. Die Resultate zeigen also, dass an den Stationen L1 und L2 die Konzentrationen der

Wasserproben bis zu einer Tiefe von etwa 50 m zunehmen, dann aber signifikant mit der Tiefe abnehmen. Durch Abbau suspendierter Partikel in der durchmischten Schicht (die sommerliche Deckschicht beträgt etwa 100 m) werden CB in die Wasserphase entlassen, wodurch die relativ hohen gelösten Konzentrationen zu erklären sind. Dass CB größere Tiefen erreichen können, zeigen die Werte der L1- und L2-Station in 500 m und 1000 m. Ein Vergleich der drei vertikalen CB-Profile der gelösten Proben weist einen Gradienten von Süd nach Nord auf.

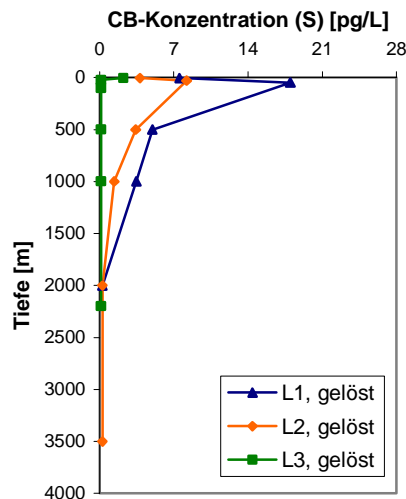


Abb. 4.15: CB-Konzentrationen (S) [pg/l] der Wasserproben der Stationen L1, L2 und L3

Proben suspendierter Partikel, CB-Konzentration (S)

Während des zweiten Abschnittes der Meteorexpedition wurden an den Stationen L1, L2 und L3 neben Wasserproben auch Partikelproben aus unterschiedlicher Tiefe zur Analyse von CB genommen (Tiefenprofil- und Oberflächenergebnisse siehe Abb. 4.16).

Die meisten der Proben aus der Wassersäule enthielten CB in Konzentrationen, die denen des Blindwertes entsprachen. Nur in drei Proben, nämlich L1, 500 m; L3, 25 m und L3, 100 m konnten CB nachgewiesen werden, die entsprechend mit 1,1 pg/l, 1,2 pg/l und 1,0 pg/l relativ geringe Konzentrationen aufweisen. Im Gegensatz zu den Wasserproben wurden im Oberflächenwasser partikuläre CB in unmittelbarer Nähe zu den L-Stationen beprobt. Der Wert von 1,6 pg/l (Mittelwert aus m9 und m10, entspricht L1) aus 5 m Tiefe liegt in derselben Größenordnung. Dies gilt nicht für die L2- und L3-Station, bei denen die Werte 22,0 pg/l (m15, entspricht L2) und 13,1 pg/l (m17, entspricht L3) deutliche Unterschiede der partikulären CB-Konzentrationen zwischen dem Oberflächenwasser und tieferer Wasserschichten zeigen. Die sehr geringen partikulären CB-Konzentrationen unterhalb der oberen Schicht aller drei Stationen stehen zunächst im Widerspruch zu den relativ hohen gelösten Konzentrationen aus entsprechender Tiefe und den sehr hohen partikulären Konzentrationen im oberflächennahen Wasser der L2- und L3-Station. Mögliche Ursachen hierfür können nur im Zusammenhang mit POC- und Sinkstoffdaten gefunden werden. So

könnten sinkende Stoffe auf ihrem Weg in die Tiefe kleinere, suspendierte Partikel aufnehmen.

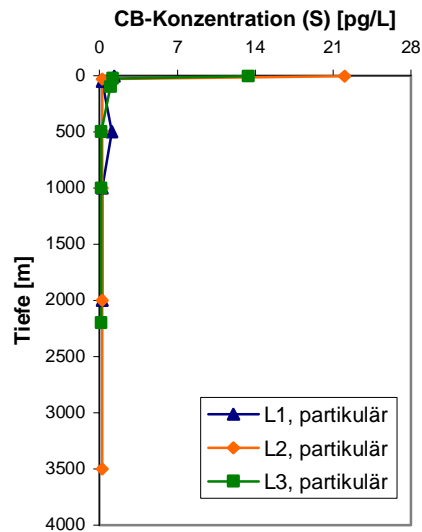


Abb. 4.16: CB-Konzentrationen (S) [pg/l] der Partikelproben der Stationen L1, L2 und L3

Proben suspendierter Partikel, POC-Konzentration

Von den Proben wurden zusätzlich die POC-Konzentrationen bestimmt (Kremling & Kuss, 1999), wodurch genauso wie bei den Oberflächenpartikelproben Aussagen über Transportvorgänge von CB zu erwarten sind. Abbildung 4.17 zeigt die Stations- und Oberflächenresultate der POC-Konzentrationen der Partikelproben, die zwischen 4,3 µg/l und 180,7 µg/l variieren.

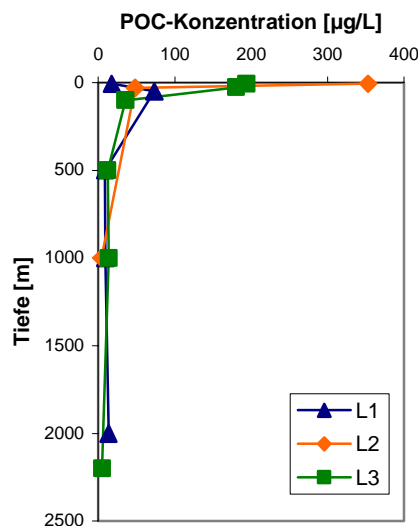


Abb. 4.17: POC-Konzentrationen [µg/l] der Partikelproben der Stationen L1, L2 und L3

Die Proben L1, 50 m; L2, 30 m; L3, 25 m und L3, 100 m liegen mit Werten von 73,2/48,3/ 180,7 und 35,8 µg/l deutlich über denen aus größerer Tiefe. Während des Transportes durch

die Wassersäule werden Partikel ganz oder teilweise abgebaut, so dass die Messungen der Proben aus 500 m bis 3500 m nur noch geringe Werte von 4,3 µg/l bis 13,8 µg/l ergaben. Im Oberflächenwasser fanden sich POC-Konzentrationen, die deutlich über denen aus tieferen Schichten lagen. Der POC-Wert der L1-Station jedoch beträgt 20,4 µg/l und liegt damit um den Faktor 3 bis 4 geringer als der POC-Wert in 50 m Tiefe. Zum Zeitpunkt der Probenahme (Mitte Juni) war der Partikelgehalt in der Oberfläche (L1) eher gering. An den Stationen L2 und L3 fand die Probenahme Anfang bis Mitte Juli statt; hier konnten nach Beendigung einer Blüte (L2) und zu Beginn einer Blütenbildung (L3) Proben genommen werden. An der Station L2 wurde so im Oberflächenwasser ein sehr hoher Wert von 353,1 µg/l gefunden, in einer Tiefe von 30 m lag der Wert bei 48,3 µg/l. Der Oberflächenwert der L3-Station ist ebenfalls relativ hoch, und liegt mit 194,4 µg/l nur geringfügig über dem aus 25 m Tiefe (180,7 µg/l).

Proben suspendierter Partikel, CB-Gehalt (S)

Auch die CB-Konzentrationen der Partikelproben aus tieferen Schichten werden auf die POC-Konzentrationen bezogen in CB-Gehalte umgerechnet. Die Proben L3, 25 m und L3, 100 m weisen damit CB-Gehalte von 6,7 und 28,4 pg/mg POC auf und liegen deutlich unter dem Wert aus dem Oberflächenwasser (m17: 69,1 pg/mg POC). Der CB-Gehalt der Probe L1, 500 m jedoch stellt mit Abstand den höchsten Wert von 125,9 pg/mg POC dar, und ist auch noch im Vergleich mit den CB-Gehalten aus der Oberfläche relativ hoch (MW: 87 pg/mg POC). Weil die CB gerade noch im messbaren Bereich liegen, aber gleichzeitig die POC-Konzentrationen sehr gering sind, kann hieraus ein zu hoher Wert resultieren. Dieser Wert soll nicht weiter berücksichtigt werden.

Sinkstoffproben, CB-Flüsse (S)

Ergebnisse von an Sinkstoffen assoziierten CB sollen dazu beitragen, den vertikalen CB-Transport in verschiedenen Regionen der Ozeane zu quantifizieren. Die Daten der CB-Flüsse wurden aus 16 CB ermittelt. An der L1-Station sollen CB-Flüsse zusätzlich mit Werten einer Sedimentprobe (L1) verglichen werden, um Aussagen über den CB-Fluss bis ins Sediment zu erhalten.

An allen drei Stationen wurden fast über ein Jahr mit Sinkstofffallen in einer Tiefe von 2000 m (L3: 2200 m) sinkende Partikel zur Analyse von an Sinkstoffen assoziierter CB beprobt. Hieraus ergaben sich für die Stationen L1 und L2 jeweils fünf und für die Station L3 drei Proben. Von diesen Proben wurden CB- (Summe aus 16 CB) und POC- Flüsse berechnet (Abb. 4.18).

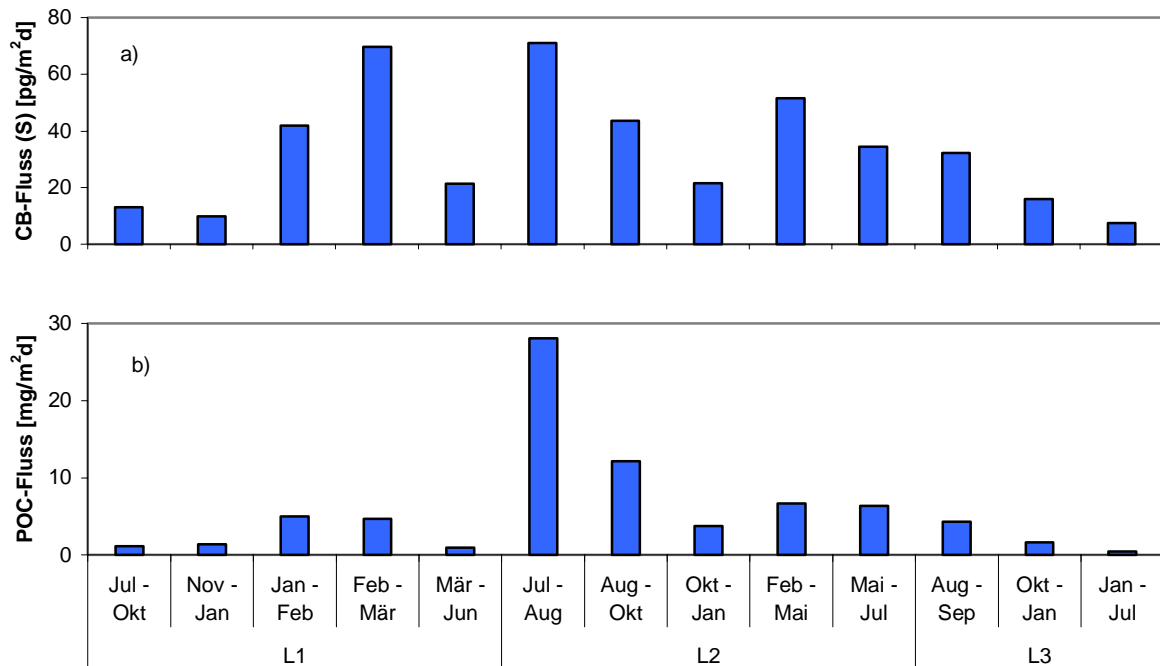


Abb. 4.18: Flüsse [$\text{mg/m}^2\text{d}$] der Sinkstoffproben der Stationen L1, L2 und L3, a) CB-Fluss und b) POC-Fluss (Summe CB aus 16 CB)

Es lassen sich keine regionalen und zeitlichen Regelmäßigkeiten in den CB-Flüssen (S) erkennen. So liegen die höchsten CB-Flüsse (S) im Februar bis März (L1: $69,6 \text{ pg/m}^2\text{d}$) und Juli bis August (L2: $71,0 \text{ pg/m}^2\text{d}$) und die niedrigsten im November bis Januar (L1: $9,9 \text{ pg/m}^2\text{d}$) und Januar bis Juli (L3: $7,4 \text{ pg/m}^2\text{d}$). Durch Vergleich der ermittelten CB- und POC-Flüsse lassen sich für alle drei Stationen ähnliche Muster erkennen. Allerdings ist auch ersichtlich, dass die Werte der POC-Flüsse weiter auseinander liegen, was vor allem durch den hohen POC-Fluss zwischen Juli und August zustande kommt. Auf jeden Fall aber kann gezeigt werden, dass CB über Sinkstoffe (bzw. den POC) bis in 2000 m Tiefe transportiert werden können. Während Wasserproben und Filterproben ab einer bestimmten Tiefe keine CB mehr enthalten, zeigen Messergebnisse von Sinkstoffen auch in großer Tiefe noch deutliche CB-Mengen. Hier bleibt allerdings offen, ab welcher Tiefe CB über Sinkstoffe transportiert werden. Die Station L1 liegt in einem Gebiet (nördliches Kanarenbecken) mit oligotrophen Bedingungen. Die jährlichen Partikelflüsse sind im Vergleich mit den anderen Stationen eher gering, deutlich zu erkennen an den geringen POC-Flüssen. Ein erhöhter POC-Fluss an der nördlichsten L3-Station ist wider Erwarten nicht eingetreten. Im Unterschied dazu liegen die POC-Flüsse an der L2-Station im Zeitraum von Juli-August ($28,0 \text{ mg/m}^2\text{d}$) wesentlich höher, was in guter Übereinstimmung mit den sehr hohen POC-Gehalten aus der Oberfläche im Zeitraum Anfang bis Mitte Juli liegt. Diese Kopplung zwischen Oberfläche und Tiefsee ist durch episodisch auftretende POC-Flüsse während und nach einer Planktonblüte möglich.

Sinkstoffproben, CB-Gehalt (S)

Von den Sinkstoffen wurden genauso wie schon bei den suspendierten Partikelproben CB-Gehalte bezogen auf den POC (pg/mg POC) ermittelt (Abb. 4.19). Die geringsten

CB-Gehalte (3,2 pg/mg POC) wurden im Zeitraum von Juli bis August an der L2-Station und die höchsten (22,6 pg/mg POC) von März bis Juni an der L1-Station beobachtet. Die hohen Flussraten, aber geringen CB-Gehalte an der L2-Station deuten darauf hin, dass an das POC der sinkenden Partikel weniger CB sorbiert wurden als an sinkende Partikel an der L1- und L3-Station.

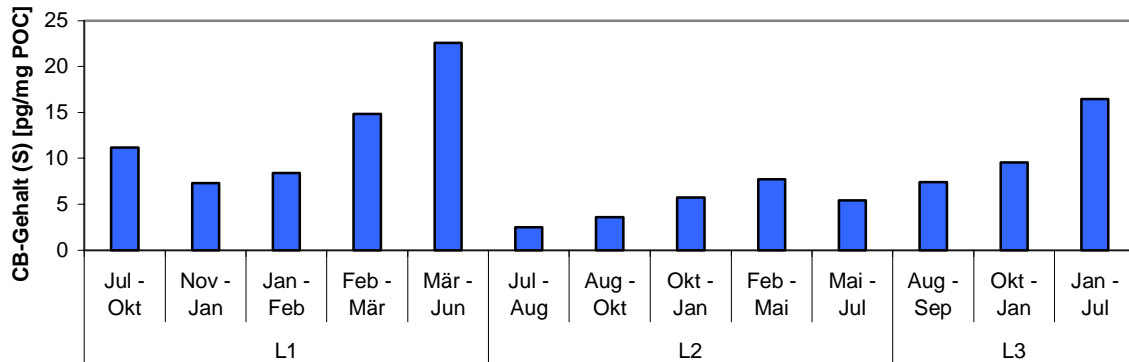


Abb. 4.19: CB-Gehalte (S) [pg/mg POC] der Sinkpartikelproben der Stationen L1, L2 und L3 (Summe CB aus 16 CB)

Sinkstoffproben, Flüsse, Mittelwerte

Von den CB-Flüssen, POC-Flüssen und CB-Gehalten wurden, um die Ergebnisse der Stationen miteinander vergleichen zu können, die Mittelwerte gebildet (Tab. 4.11).

Tab. 4.11: Mittelwerte der CB-Flüsse (S), POC-Flüsse und CB-Gehalte (S) in 2000 m Tiefe der Stationen L1, L2 und L3 (Summe CB aus 16 CB)

	CB-Fluss (S) [pg/m ² d]	POC-Fluss [mg/m ² d]	CB-Gehalt (S) [pg/mg POC]
MW, L1	31,2	2,6	12,8
MW, L2	44,4	11,4	3,9
MW, L3	18,5	2,2	11,2

Aus diesen Werten können dann der mittlere CB-Fluss, POC-Fluss und CB-Gehalt für den Nordostatlantik in einer Tiefe von 2000 m berechnet werden. POC-Fluss: 5,4 mg/m²d (ergibt 2,0 g/m²a), CB-Fluss: 31,4 pg/m²d (ergibt 11,5 ng/m²a) und CB-Gehalt: 9,3 pg/mg POC.

Sedimentproben

An der Station L1 wurden Sedimentproben Zentimeterweise genommen. Die oberen fünf Proben wurden zur Analyse von CB verwendet. Es stellte sich heraus, dass fast nur in der obersten Sedimentprobe CB enthalten waren (CB-Gehalt: 321,7 pg/g TG bzw. 7,3 pg/mg POC), in der Probe 1 bis 2 cm waren die CB-Gehalte sehr gering und lagen nur bei einigen CB oberhalb der Nachweisgrenze. In Sedimentproben aus weiteren tieferen Schichten konnten keine CB gefunden werden. CB-Gehalte, Dichten und Wassergehalte der Sedimente 0-1 cm und 1-2 cm sind in Tabelle 4.12 wiedergegeben.

Tab. 4.12: Angaben zu Sedimentproben (L1-Station)

Probe	CB-Gehalt (S) [pg/gTG]	POC-Gehalt [mg/gTG]	CB-Gehalt (S) [pg/mgPOC]	Dichte [g/ml]	Wasseranteil %
0-1cm	321,71	44,1	7,29	2,8	75
1-2cm	13,16	19,3	0,68	3,2	69

Vergleich der CB-Gehalte

Durch Vergleich der CB-Gehalte aus der Oberfläche bis ins Sediment lässt sich das CB-/POC-Verhältnis in Abhängigkeit von der Tiefe betrachten. In Tabelle 4.13 sind die CB-Gehalte des SPM, der Sinkstofffallenproben und der Sedimente – getrennt nach Stationen – eingetragen. Die CB-Gehalte der Sinkstoffe wurden aus 16 CB ermittelt, alle anderen aus 85 CB – für einen Vergleich wurden die CB-Gehalte der Sinkstoffe (ca. 50%) entsprechend erhöht.

Die höchsten CB-Gehalte konnten in einer Tiefe von 5 m (62,3 bis 75,0 pg/mg POC) beobachtet werden, die etwa um den Faktor 5 höher liegen als die CB-Gehalte der Sinkstofffallenproben in 2000 m Tiefe. An der L1-Station beträgt der CB-Gehalt aus der Oberfläche ungefähr das 10-fache im Vergleich zu der Sedimentprobe (0-1 cm). Abnehmende CB-/POC-Verhältnisse bedeuten, dass ein Teil der CB in der Wassersäule aus den Partikeln gelöst wird (z.B. durch Partikelabbau) und anschließend nur in geringem Maße wieder an sinkende Partikel sorbieren. Dies steht im Einklang mit den bereits beschriebenen erhöhten Konzentrationen gelöster CB in der Wassersäule.

Tab. 4.13: CB-Gehalte (S) [pg/mg POC] des suspendierten partikulären Materials (SPM), der Sinkstofffallenproben (SF) und der Sedimentprobe (Sed) der Stationen L1, L2 und L3. Werte der Sinkstofffallen (SF) wurden hochgerechnet (Summe 16 CB sind ca. 50% der Summe 85 CB).

L1-Station	CB-Gehalt (S) [pg/mg POC]	L2-Station	CB-Gehalt (S) [pg/mg POC]	L3-Station	CB-Gehalt (S) [pg/mg POC]
SPM		SPM		SPM	
5 m	75,0	5 m	62,3	5 m	69,1
50 m	n.n.	30 m	n.n.	25 m	6,7
500 m	125,9*	500 m	n.n.	100 m	28,4
1000 m	n.n.	1000 m	n.n.	500 m	n.n.
2000 m	n.n.	2000 m	n.n.	1000 m	n.n.
		3500 m		2200 m	n.n.
SF, 2000 m	25,6	SF, 2000 m	7,8	SF, 2200 m	22,4
Sed, 0-1 cm	7,3				
Sed, 1-2 cm	0,7				

*Wert soll nicht berücksichtigt werden (siehe Text)

n.n.: nicht nachweisbar (kleiner Nachweisgrenze)

5 Diskussion

Aufbau

Begonnen wird mit der Bewertung der erhobenen Daten. Hier werden Maßnahmen aufgezählt, anhand derer auftretende Fehler minimiert werden konnten. Und es werden Fehler, deren Auswirkungen auf die Ergebnisse nicht zu vernachlässigen sind, zunächst beschrieben und ihr Einfluss auf die Datengenauigkeit abgeschätzt (Kap. 5.1).

Anschließend werden horizontale und vertikale Verteilungen in verschiedenen Regionen des Nordatlantiks dokumentiert sowie Einflüsse biogeochemischer und ozeanographischer Gegebenheiten auf Verteilung und Transportwege der Substanzen diskutiert (Kap. 5.2 und 5.3). Wurden bislang Verteilung und Transportwege einer Summe bestimmter CB betrachtet, werden sie in Kapitel 5.4 für einzelne CB untersucht und miteinander verglichen. Unterschiede und Ähnlichkeiten werden herausgestellt, zusammengefasst und hinsichtlich ihrer CB-Struktur interpretiert. Dadurch werden CB-Transportwege differenzierter betrachtet und weitere Aussagen über Transport- und Verteilungsprozesse gemacht. CB-Zusammensetzungen aus verschiedenen Regionen der Ozeane (Nordatlantik und Pazifik) werden untereinander und mit denen von technischen Gemischen verglichen, um Rückschlüsse auf globale Transportwege, Fraktionierungsprozesse der CB, mögliche Quellen und Abbauverhalten einzelner CB zu ziehen.

Zum Schluss werden Flüsse, Aufenthaltszeiten und Mengen der CB kalkuliert, und danach die Schadstoffbelastung des Nordatlantiks sowie die Rolle der Ozeane bei der globalen Verteilung von CB diskutiert (Kap. 5.5).

Bemerkungen

An dieser Stelle sollen in Kürze einige Bemerkungen hinsichtlich des verwendeten Datensatzes gemacht werden, um Besonderheiten und Möglichkeiten hervorzuheben und eine allgemeine Vorstellung auf das kommende Kapitel zu geben:

Während viele Bereiche der Umwelt anhand einer großen Anzahl von Messungen auf organische Schadstoffe wie CB untersucht und Verteilungsmodelle mit den Ergebnissen verglichen werden konnten, liegen für den offenen Ozean nur wenig Feldmessungen vor. Trotzdem schließen globale Verteilungsmodelle auch den offenen Ozean mit ein. Der in dieser Arbeit verwendete Datensatz ist von großer Bedeutung, da bisher nur wenig Daten existieren und weil anhand der neu gewonnenen Daten bisherige „modellierte“ Aussagen diskutiert werden können (Kap. 5.4.4 und 6).

Darüber hinaus handelt es sich um einen in sich geschlossenen Datensatz, der Ergebnisse von Wasserproben, Proben suspendierter Partikel, Sinkstofffallenproben und Sedimentproben beinhaltet. Der hierdurch entstehende Vorteil beruht darauf, dass gerade durch Vergleich der Daten verschiedener Kompartimente Rückschlüsse z.B. auf Verteilung oder auch Transportwege der CB gemacht werden können (Kap. 5.3). Typische CB-Verteilungsmuster werden unter Einbeziehung der Daten aller Kompartimente besser verstanden und die

Bedeutung einzelner Kompartimente besser abgeschätzt, so dass letztendlich der Ozean in seiner Komplexität erfasst wird. Trotzdem stellt das Erreichen einiger Ziele wie Kalkulation der CB-Menge im Nordatlantik (Kap. 5.5.1) nur einen ersten Versuch dar, deren Ergebnis auf jeden Fall durch weitere Messungen verbessert werden muss.

Noch ein anderer Vorteil des Datensatzes liegt darin begründet, dass auf Zielsetzungen völlig unterschiedlicher Art und Größenordnung eingegangen werden kann. So sollen Verteilungen, Transportwege, Flüsse, Aufenthaltszeiten, Mengen, Quellen und Senken von CB in Regionen der Ozeane bestimmt werden. Je nach Aufgabe ist eine unterschiedliche Betrachtungsweise erforderlich, was am folgenden Beispiel gezeigt werden kann: Um die Verteilung der CB im Nordatlantik zu beschreiben, muss auch die Verteilung der Substanzen auf Partikelphase und Wasserphase beschrieben werden, wozu wiederum kinetische Sorptionsprozesse einzelner CB auf molekularer Ebene untersucht werden. Soll aber untersucht werden, inwieweit der Nordatlantik mit CB belastet ist, wird der gesamte Nordatlantik betrachtet. Diese weit auseinander liegenden Betrachtungsweisen sind aber nicht unabhängig voneinander und, wie später gezeigt werden kann, greifen Aussagen ineinander über.

Anhand des Datensatzes können durch Vergleich mit Daten anderer ozeanischer Regionen (aus dem Pazifik) und anderer Umweltkompartimente auch Aussagen über mögliche globale Transportwege, Abbauprozesse und Quellen gemacht werden. So lassen sich durch Vergleich der CB-Zusammensetzungen aus verschiedenen Regionen der Ozeane und technischer Gemische Prozesse in der Atmosphäre studieren (Kap. 5.4.5).

Der Datensatz umfasst weiterhin eine möglichst große Anzahl CB, was bei bestimmten Fragestellungen hilfreich sein kann: So kann die Umrechnung auf die Gesamtkonzentrationen sämtlicher in einer Probe vorkommender CB genauer abgeschätzt und die Menge aller CB für den Nordatlantik exakter kalkuliert werden. Außerdem lassen sich so die eigenen Daten mit vielen Daten aus der Literatur besser vergleichen. Oftmals wird die Konzentration als Summe einer unterschiedlichen Anzahl bestimmter CB angegeben, so dass durch „Zusammenstellung“ derselben CB ein direkter Vergleich möglich ist (Kap. 5.5.2). Die Bestimmung vieler CB ist aber vor allem dann von Bedeutung, wenn Verteilungs- und Transportprozesse der CB-Kongenerie nicht nur wie bisher hinsichtlich Chlorierungsgrad sondern auch hinsichtlich der Anordnung der Chloratome am Biphenylmolekül diskutiert werden sollen. Hier sei als Beispiel die statistische Auswertung (Kap. 5.4.6) genannt, bei der die CB in Gruppen eingeteilt werden, die dann in einer bestimmten Anordnung zueinander stehen – Ursachen hierfür lassen sich umso einfacher finden, je mehr CB berücksichtigt werden. Wurden bislang in Umweltproben von den niedrigchlorierten CB mit zwei und drei Chloratomen hauptsächlich CB 28, 31 und zum Teil CB 18 mit jeweils drei Chloratomen untersucht, sollen in dieser Arbeit erstmalig neben weiteren dreifach chlorierten CB (CB 16, 17, 22 und 33) solche mit nur zwei Chloratomen (CB 10/4, 6, 9/7 und 8) in den Meerwasserproben analysiert werden (Kap. 5.4.5).

Von wenigen Proben konnten alle CB ermittelt werden – jedoch bis auf CB 180, der in den Messungen von einem Signal aus dem GC-System überdeckt wurde (Abb. 3.7, S. 32). Je nach Aufgabenstellung sollen nun die Daten fast aller CB, der 85 CB, einer geringeren Anzahl oder

einzelne CB ausgewählt werden. Die Auswahl der 85 CB und der einzelnen CB wurde bereits im Kapitel 4 begründet.

5.1 Bewertung der erhobenen Daten

Um die Richtigkeit der in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse beurteilen zu können, müssen mehrere Faktoren berücksichtigt werden. Bei der Bestimmung von CB-Konzentrationen aus Meerwasser stehen einmal die Minimierung von Kontaminationen und einmal die quantitative Erfassung dieser Schadstoffe während der Probenahme, Probenaufarbeitung, Stoffklassentrennung und gaschromatographischer Untersuchung im Vordergrund. Gerade weil die CB-Konzentration im offenen Ozean äußerst gering ist, müssen zum Erreichen eines deutlich messbaren CB-Signals im Chromatogramm viele einzelne Arbeitsgänge unternommen werden, die wiederum jeweils eine Überprüfung auf Reinheit und quantitatives Erfassen in regelmäßigen Abständen erfordern.

Kontaminationsminimierung

In dieser Arbeit wurden zur Probenahme (Kremling et al., 1996; Petrick et al., 1996) und Probenaufarbeitung (IOC, 1993; Schulz-Bull & Duinker, 1999) Methoden angewandt, die besonders für eine Bestimmung von CB-Konzentrationen im Spurenbereich in ozeanischen Systemen geeignet sind: Zur Probenahme von organischen Schadstoffen im Spurenbereich aus Meerwasser wurden speziell hierfür geeignete Probenahmesystemen (Kieler in-situ Pumpe und Sinkstofffallen, Kap. 3.4) eingesetzt. Bei der Kieler in-situ Pumpe ist eine kontaminationsfreie Probenahme hauptsächlich durch minimalen Kontakt der Probe mit der Atmosphäre während der Beprobung möglich. Während der Aufarbeitung wurden Gerätschaften (Glaskolben, Spritzen, Pinzetten), Chemikalien und Polymersäulen verwendet, die vor Gebrauch stets gesäubert und gegebenenfalls auf ihre Reinheit hin überprüft wurden. Lösungsmittel wurden über eine 1,5 m lange Füllkörperkolonne destilliert, welche dann bei genügend langsamer Destillation ausreichend sauber waren. Durch Lösungsmittelblindwerte und Gesamtprozedurblindwerte (Kap. 3.6) wurden sämtliche Arbeitsschritte in regelmäßigen Abständen auf ausreichende Kontaminationsfreiheit kontrolliert.

Durch Vergleich der Konzentrationen der Blindwerte aus der Gesamtprozedur und der Konzentrationswerte der Spurenstoffe aus den Proben konnte ein eventuell vorhandener Einfluss durch Kontaminationen abgeschätzt werden. Die Konzentrationen der Kontaminationen zur Bestimmung der CB waren im Vergleich zu den Probenkonzentrationen vernachlässigbar. Jeder einzelne Arbeitsschritt von der Probenahme bis zum Messergebnis führt insgesamt zu Blindwertkonzentrationen, die so gering sind, dass damit auch CB aus Tiefenwasserproben (Wasserproben und suspendierte Partikelproben) verlässlich ermittelt werden konnten. Nur von wenigen Tiefenwasserproben mit extrem niedrigen Konzentrationen führten Blindwertkonzentrationen zu einer Beeinträchtigung der Ergebnisse. Grundsätzlich wurden die Ergebnisdaten mit den jeweiligen Gesamtprozedurdaten korrigiert.

Quantitative Erfassung der CB

Während der Probenaufarbeitung wurde darauf geachtet, mit Methoden ohne erhöhte Temperaturen zu arbeiten, um auch die niedrigchlorierten CB quantitativ zu erfassen. So wurden Polymersäulen „kalt“ extrahiert (Kap. 3.5.1), Sedimentproben und Sinkstofffallenproben wurden mit Gefriertrocknung getrocknet. Um eine vollständige Desorption zu erreichen, wurden Polymersäulen dreifach und Sedimentproben sowie Filterproben zweifach extrahiert (Kap. 3.5.1 und 4.2). Zur Kontrolle wurden bereits mehrfach aufgearbeitete Proben nochmals unter gleichen Bedingungen behandelt. Es konnten nur CB im Blindwertbereich gefunden werden. Während der Aufarbeitung wurden Glasgeräte und Spritzen stets nachgespült.

Eine optimale Kalibrierung der HPLC (Kap. 3.5.2) konnte eine fast vollständige Abtrennung der CB-Fraktion von störenden Substanzen (ECD-aktive) gewährleisten. Signale im Probenchromatogramm weisen bestimmte Verhältnisse auf und zeigen typische Signalmuster. Eine Zuordnung der Signale ist durch Vergleich mit CB-Signalen technischer Gemische gesichert.

Die Quantifizierung der mittels Gaschromatographie bestimmten Einzelkomponenten erfolgte über die Peakhöhe. Die Empfindlichkeit des Detektors kann aufgrund der Konzentrationen der Proben herabgesetzt werden, und wurde daher durch regelmäßige Injektion des CB-Standards überprüft. Um die Auswirkungen der Schwankungen möglichst gering zu halten, wurden zur Berechnung der CB-Konzentrationen aus den Proben nur CB-Standards herangezogen, die direkt vor, nach und teilweise während einer Probenreihe injiziert worden sind.

Fehlerabschätzung

Obwohl die oben genannten Maßnahmen zur Vermeidung von Fehlerquellen stets eingehalten wurden, sind Fehler nicht auszuschließen und sollen abgeschätzt werden.

Durch eine zunehmende Belegung des Filters mit Partikeln größer als 0,7 μm werden im Laufe der Probenahme auch kleinere, kolloidale Partikel abgefangen. Dadurch werden an Kolloide adsorbierte CB der partikulären Fraktion zugeordnet, die sonst bei geringer Belegung durch den Filter strömen und der gelösten Fraktion zugerechnet werden. Unterschiedliche Partikelgehalte führen zu einer unterschiedlich schnellen Belegung der Filter. Auch wenn versucht wurde, durch Filterwechsel in bestimmten Abständen eine annähernd gleichmäßige Durchflussrate und Partikelbelegung während der Probenahmen zu erreichen, ist die Trennung in gelöste und partikuläre Phase nicht immer dieselbe. Eine Probenahme von sehr geringen Partikelmengen würde zu einer exakteren Trennung gelöster und partikulärer Fraktion führen. Um aber CB-Konzentrationen in nachweisbaren Konzentrationen messen zu können, und auch um eine annähernde räumliche Homogenität der Partikel zu erhalten, ist eine gewisse Partikelmenge notwendig.

Während der Aufarbeitung ist ein Verlust der gelösten Spurenstoffe durch Adsorption an Glaswände von z.B. Schütteltrichter oder Spritzen möglich. Ein Nachspülen mit Lösungsmittel ist daher unerlässlich, kann aber eine hundertprozentige Erfassung der CB

nicht gewährleisten. Die Probenextrakte werden mittels Glasspritzen in die HPLC und in den GC injiziert. Ein Ablesefehler wird unter anderem durch Verwendung von Spritzen mit möglichst geringem Volumen nur minimiert, aber nicht völlig vermieden. Eine Trennung der Probe mit Hilfe der HPLC kann zu weiteren quantitativen Verlusten führen. Vor der Probentrennung wird zur Überprüfung der HPLC eine Wiederfindungsrate bestimmt, die mehr als 85% betragen sollte.

Während einigen Probenahmen wurden zur Bestimmung gelöster CB zwei verschiedene Adsorptionsmaterialien – die Polymere XAD und PAD – parallel für einen Vergleich eingesetzt. Es zeigte sich, dass zum einen ähnliche Ergebnisse erzielt werden konnten, und dass zum anderen die Probenahme mit PAD zu insgesamt höheren Werten führen. Deswegen ist eine Umrechnung der „XAD-Daten in PAD-Daten“ durch einen Faktor zu ungenau. Für die Berechnung der CB-Menge im Nordatlantik wurden ausschließlich XAD-Werte verwendet, so dass die CB-Bestandsaufnahme möglicherweise unterschätzt wird. Die unterschiedlichen Ergebnisse beider Polymere gaben Anlass dazu, die Effektivität der Polymere zu untersuchen, indem Probenahmen mit zwei hintereinander geschalteten Polymersäulen stattfanden. Die Ergebnisse lassen vermuten, dass unter bestimmten Bedingungen (z.B. relativ hohe CB-Mengen im Meerwasser) auch auf der zweiten Säule (XAD und PAD) CB analysiert werden können.

Eine Berechnung und Abschätzung aller vorhandenen Fehler wird dadurch erschwert, dass sich nicht alle Fehlerquellen quantitativ erfassen lassen. Außerdem lassen sich die für eine CB-Analyse erforderlichen vielen einzelnen Arbeitsschritte nicht immer unter gleichen Bedingungen ausführen und führen daher zu unterschiedlichen Fehlern. Es kann daher kein Gesamtfehlerbereich angegeben werden.

5.2 Verteilung und Transportprozesse an der oberflächennahen Schicht.

5.2.1 Regionaler Vergleich

CB sind in der Atmosphäre ubiquitär verteilt und werden durch Depositionsprozesse ins Oberflächenwasser des Nordatlantiks eingetragen. Im Meerwasser liegen diese sowohl an Partikel sorbiert* als auch gelöst in der Wasserphase vor. Somit ist zu erwarten, dass sich die Schadstoffe im Laufe von Jahren oder Jahrzehnten großräumig in der oberen Schicht des Nordatlantiks an Partikel sorbiert und im Meerwasser gelöst verteilt haben. Die CB-Verteilung in der oberflächennahen Schicht im Nordatlantik ist weniger gleichmäßig als in der Atmosphäre und führt zu lokalen und regionalen Konzentrationsunterschieden. Tatsächlich zeigen die Ergebnisse, dass CB über die Atmosphäre in deutlichen Mengen weitläufig in den Nordatlantik eingetragen worden sind: Im Nordatlantik liegt der Ergebnisbereich von an Partikeln assoziierter CB (Summe 85 CB) zwischen 0,26 und 27,3 pg/l (Mittelwert: 6,0 pg/l) sowie im Meerwasser gelöster CB zwischen 0,32 und 33,4 pg/l

* Als Sorption bezeichnet man die An- oder Einlagerung (Ad- oder Absorption) gelöster Stoffe an einen Feststoff.

(Mittelwert: 7,8 pg/l). Durch Bildung der Summe gelöster und dazugehöriger partikulärer Konzentrationen jeder der Proben ergibt sich ein Bereich von 3,4 pg/l bis 35,5 pg/l. Insgesamt konnte somit in den beprobten Regionen des Nordatlantiks und über den Zeitraum der Probenahmen die mittlere CB-Konzentration (S) von 13,8 pg/l bestimmt werden.

In Abbildung 5.1 sind die gelösten und partikulären Meteorproben und Poseidonproben aus der oberflächennahen Schicht (0-10 m) gegen Längengrade graphisch gegeneinander aufgetragen.

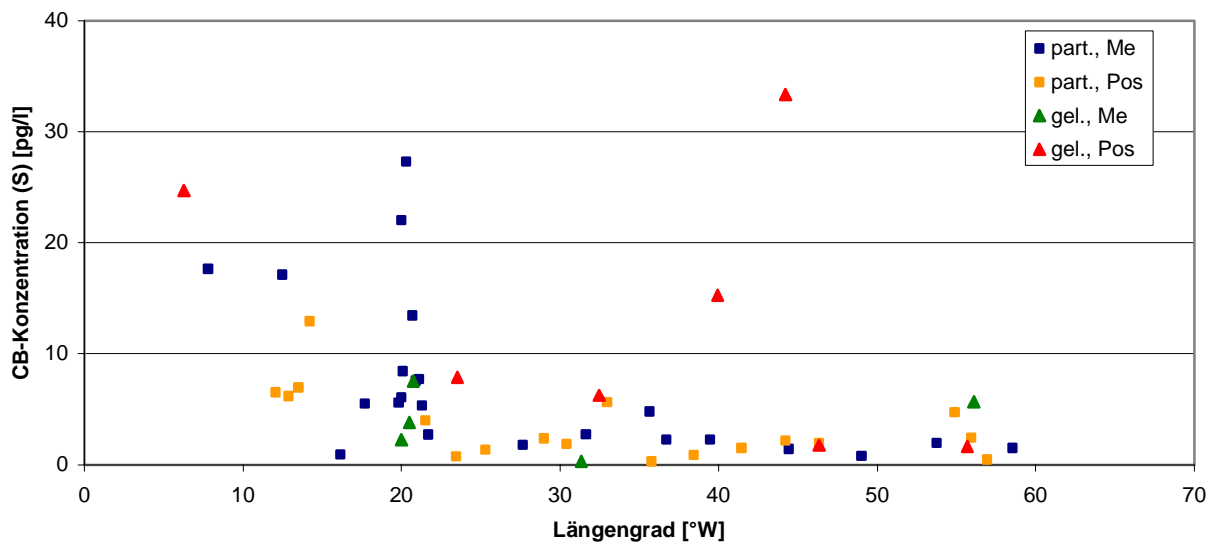


Abb. 5.1: CB-Konzentrationen (S) [pg/l] der Me36/1+2- und Pos255/1-Proben entlang Längengrade (Meteorproben des zweiten Abschnittes entlang etwa 20° W)

Partikelproben

Betrachtet man die Ergebnisse der Partikelproben entlang Längengrade, so fallen besonders die erhöhten CB-Konzentrationen einiger Partikelproben im Nordostatlantik (8° W bis 22° W) auf. Im oligotrophen Nordatlantik (Sargassosee) dagegen, und auch in den anderen Ozeanregionen zwischen 22° W und 60° W liegen die Werte niedriger und variieren nicht so stark. Die erhöhten partikulären CB-Konzentrationen werden offensichtlich durch hohe Partikelgehalte während der Blütenereignisse hervorgerufen, was zu einer vermehrten Sorption an Partikel führt. Dies lässt sich besonders anhand der CB-Daten des zweiten Abschnittes der Meteorfahrt (Abb. 5.2) entlang etwa 20° W und 33° N bis 60° N erkennen. Während dieses Transektes im Nordostatlantik konnten unterschiedlich weit entwickelte und zeitlich auseinander liegende Frühjahrsblüten beprobt werden. Die Fahrtstrecke verlief von Süd nach Nord, wodurch sich die zeitliche Abfolge der saisonalen Ereignisse umkehrte: In der subtropischen Region (33°-40° N) ist die Frühjahrsblüte bereits beendet, die Partikel sind schon aus der Oberfläche in tiefere Schichten sedimentiert, und entsprechend gering sind Partikelgehalt und partikuläre CB-Konzentration (MW: 4,2 pg/l). In der gemäßigten Region (40°-50° N) steigt der Partikelgehalt in Richtung Norden und erreicht in 52° N ein Blütenmaximum. Hier liegt auch die partikuläre CB-Konzentration mit 27,3 pg/l am höchsten. Weiter nördlich wird der Partikelgehalt wieder geringer – die Blütenbildung ist hier gerade

erst im Anfangsstadium – steigt dann aber wieder an, und erreicht nördlich von Schottland (59° N) erhöhte Werte zwischen 17 und 18 pg/l. Anhand der Daten aus dem Nordostatlantik kann also gezeigt werden, dass ein Anstieg des Partikelgehaltes mit einem Anstieg partikulärer CB einhergeht.

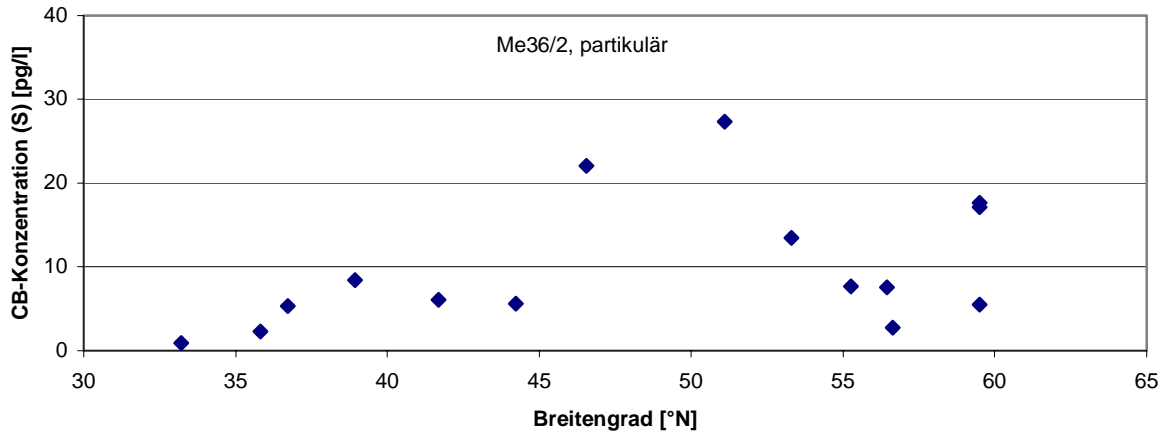


Abb. 5.2: CB-Konzentrationen (S) [pg/l] der Me36/2-Filterproben entlang Breitengrade

Wasserproben

Während die Verteilung partikulärer CB nachvollzogen werden konnte, geben die Daten gelöster CB auf den ersten Blick keinerlei Hinweise, anhand derer diese Verteilung begründet werden könnte. Besonders die Ergebnisse der gelösten Poseidonproben weisen große Schwankungen auf. So konnten sehr hohe Konzentrationen gelöster CB in weit voneinander entfernten Regionen des Nordatlantiks gefunden werden. Im östlichen Teil des westeuropäischen Beckens (6°28' W und 48°46' N) lag die Konzentration bei 24,7 pg/l und im Neufundlandbecken (44°21' W und 43°00' N) bei 33,4 pg/l. Auch liegen die Konzentrationen einiger direkt nacheinander genommenen Wasserproben sehr weit auseinander, was besonders anhand der Proben zwischen 43° W und 46° W deutlich wird (33,4 pg/l und 1,8 pg/l). Es ist deshalb gut möglich, dass die Variabilität durch spontane Ereignisse hervorgerufen wird, wie Verflüchtigung in die Atmosphäre (durch turbulente Wellenbewegung, Temperaturänderung) oder verstärkten Eintrag in den Ozean (durch Niederschläge). In diesem Fall wäre die momentane Konzentration im Ozean von der Konzentration aus der Atmosphäre, der Niederschlagsmenge und von den Bedingungen der Ozeanoberfläche abhängig. Neben diesen Faktoren tragen sicherlich auch schwankende Partikelgehalte dazu bei, die variierenden Resultate zu erklären. Gerade während einer Blüte ist vermutlich der CB-Fluss über Partikel in die Tiefe größer als der Eintrag über die Atmosphäre, was zu einer Abnahme der gelösten Oberflächenkonzentration führt.

Austauschprozesse an der Grenzfläche Atmosphäre/Ozean und Sorptionsprozesse an Partikel scheinen damit die Verteilung der Schadstoffe im Oberflächenwasser des Nordatlantiks entscheidend zu beeinflussen. Neben diesen Faktoren ist auch ein Transport über Strömungen im Oberflächenwasser zu erwarten. In den folgenden Abschnitten sollen diese Faktoren im Einzelnen und ihre relative Bedeutung zueinander diskutiert werden.

5.2.2 Einflussfaktor Partikel

Es soll die Abhängigkeit partikulärer CB-Konzentrationen vom Partikelgehalt und der Partikelzusammensetzung untersucht werden, sowie die Verteilung der CB auf Partikelphase und Wasserphase auch unter Berücksichtigung des Partikelgehaltes.

Partikelzusammensetzung

Von den Meteorfilterproben sind neben CB-Konzentrationen auch die Konzentrationen der Hauptkomponenten des suspendierten partikulären Materials (SPM) bestimmt worden (Kuss & Kremling, 1999; Kap. 4.4.1). So wurden biologisch gebildete Bestandteile, nämlich partikuläres Silizium (Psi), Calciumcarbonat (CaCO_3) und partikulärer organischer Kohlenstoff (POC) an den Partikeln ermittelt, aber auch lithogenes Material, welches von außen in den Ozean in Form von Staubpartikeln terrigenem Ursprung eingetragen wird. Diese Partikel besitzen einen relativ hohen Anteil an mineralischen Bestandteilen wie z.B. Aluminium und Eisen. Psi und CaCO_3 wiederum lassen Anteile an Diatomeen und Foraminiferen erkennen, die vor Ort gebildet werden.

Um den Einfluss dieser Bestandteile auf die partikuläre CB-Konzentration zu untersuchen, werden Komponenten- und CB-Konzentrationen (S) gegeneinander dargestellt. Aus Abbildung 5.3a und b ist deutlich erkennbar, dass zwischen partikulären CB-Konzentrationen und Silikat-/Carbonat-Konzentrationen kein Zusammenhang besteht. Eine Änderung der Partikelkonzentration im Meerwasser, die überwiegend durch Bildung von Diatomeen und Foraminiferen hervorgerufen wird, ist also möglicherweise nicht mit einer Änderung der CB-Werte verbunden. Silikate und Carbonate machen insgesamt 12,4% der Partikel aus. Trägt man CB-Konzentrationen gegen die Konzentrationen lithogenen Materials auf (Abb. 5.3c), kann man erkennen, dass ein sehr hoher Anteil lithogenen Materials eine sehr geringe CB-Konzentration bedeutet und umgekehrt. CB werden nicht an mineralische Komponenten wie Tonpartikel (enthalten viel Aluminium) sorbiert.

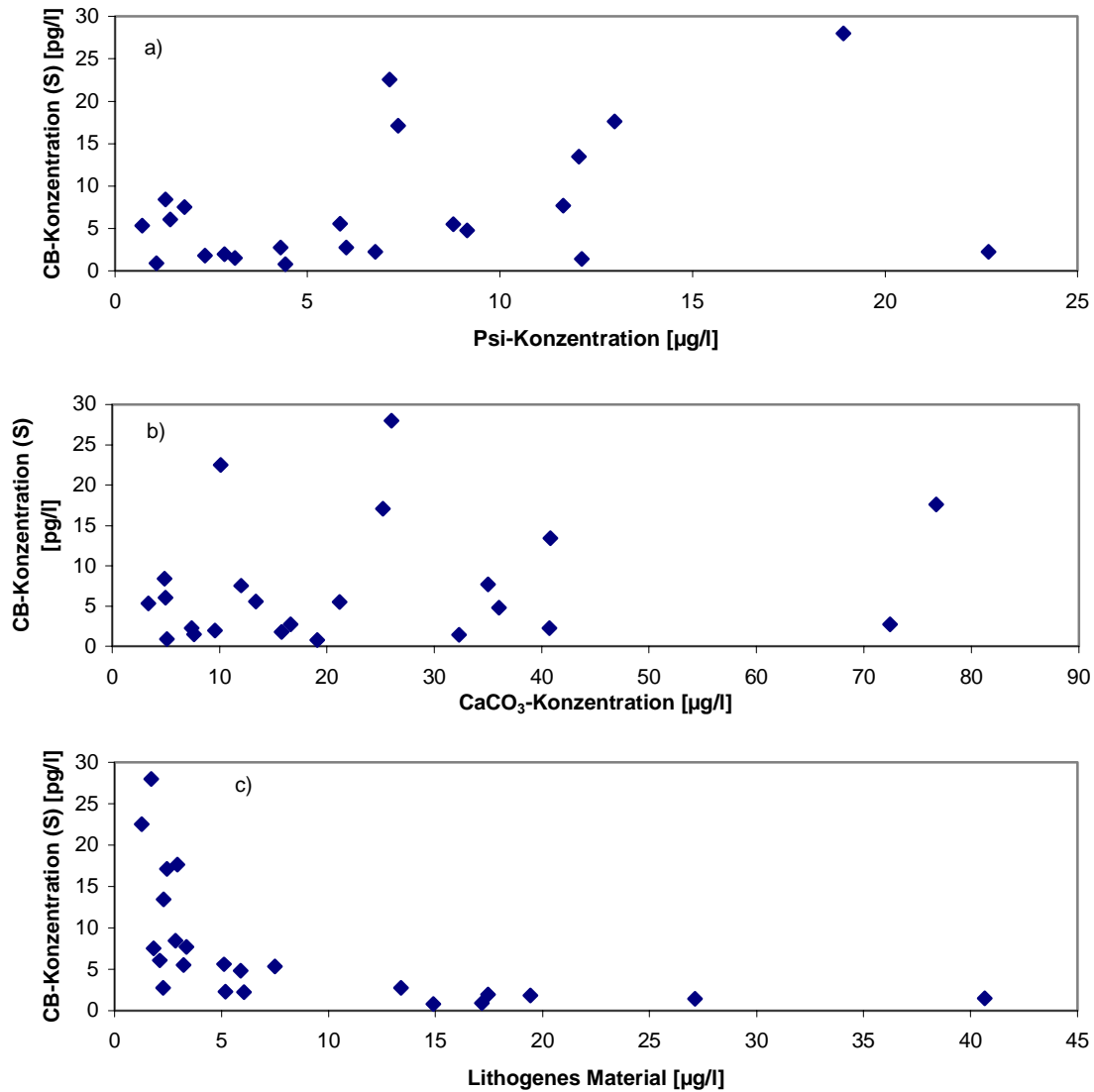


Abb. 5.3: Partikuläre CB-Konzentrationen (S) [pg/l] gegen Konzentrationen [µg/l] der Meteor-Oberflächenpartikelproben von a) partikulärem Silizium (Psi), b) Calciumcarbonat (CaCO₃) und c) lithogenem Material der Meteor-Oberflächenpartikelproben

POC-Korrelation

Als nächstes soll die Beziehung von POC- und CB-Konzentration erfasst werden. Da auch von den Poseidonpartikelproben POC-Konzentrationen bestimmt worden sind, sollen diese zusammen mit den POC-Werten der Meteorproben gegen die CB-Daten aufgetragen werden (Abb. 5.4).

Aus den Abbildungen 5.3 und 5.4 geht deutlich hervor, dass CB im Meerwasser bevorzugt an den organischen Kohlenstoff der Partikel sorbieren, vermutlich wegen der großen Affinität der Chloratome zum organischen Kohlenstoff der Partikel. Ein Anstieg der POC-Konzentration bewirkt einen proportionalen Anstieg der CB-Konzentration. Aus der Regressionsgeradengleichung ergibt sich eine Steigung von 74 pg Summe CB/mg POC. Ein Anstieg der POC-Konzentration um ein Milligramm POC pro Liter Meerwasser ist verbunden mit einem Anstieg von an Partikeln sorbierten CB im Durchschnitt um 74 pg pro Liter

Meerwasser. Durch Bildung des arithmetischen Mittelwertes aus allen CB-Gehalten ergibt sich ein durchschnittlicher Gehalt von 87 pg an Partikeln sorbierten CB pro Milligramm POC (Kap. 4.4.1). Da die CB-Werte der einzelnen Proben als gleichwertig anzusehen sind, wird der letztgenannte Wert bevorzugt.

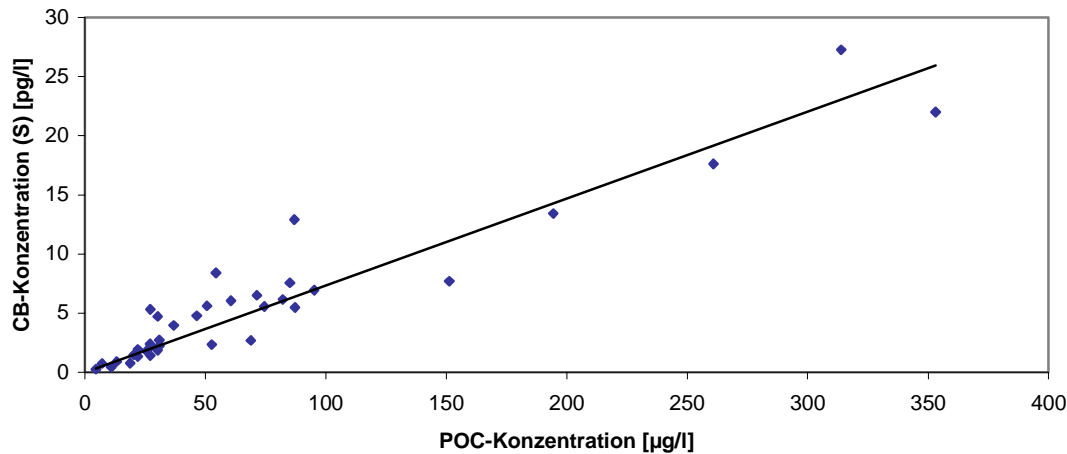


Abb. 5.4: Partikuläre CB-Konzentrationen (S) [pg/l] gegen POC-Konzentrationen [µg/l] der Oberflächenpartikelproben (Meteor- und Poseidonproben) mit Regressionsgerade

Die Zusammensetzung der Partikel hat also einen Einfluss auf die CB-Konzentration. Ein zunehmender Partikelgehalt muss nicht zwangsläufig zu einer Zunahme partikulärer CB-Konzentrationen führen, wenn dabei nicht auch die POC-Konzentration der Partikel ansteigt. Für eine Beschreibung der CB-Phasenverteilung Partikel/Wasser ist die Angabe des POC-Gehaltes der SPM-Gehaltsangabe vorzuziehen.

Bisherige Untersuchungen aus ozeanographischen Regionen konnten bereits feststellen, dass die Korrelation von CB zu POC signifikant ist (Dachs et al., 1996; Buessler, 1998; Schulz-Bull et al., 1998). Dies wird durch die oben genannten Ergebnisse bestätigt. Darüber hinaus ließ sich aber auch zeigen, dass keine oder nur eine sehr geringe Korrelation von CB zu weiteren Bestandteilen des SPM vorhanden ist. Es kann daher angenommen werden, dass die CB-Verteilung im Ozean mit dem organischen Kohlenstoffkreislauf eng verknüpft ist. Da außerdem sowohl an Meteor- als auch an Poseidonpartikelproben im Oberflächenwasser ungefähr dieselbe Menge CB pro mg POC sorbiert vorliegt, besteht die Vermutung, dass vom POC eine maximale Menge CB angelagert bzw. aufgenommen wird. Bei Kenntnis der POC-Konzentrationen könnten dann partikuläre CB-Konzentrationen ermittelt werden. Dies hätte weit reichende Konsequenzen hinsichtlich Aussagen über Verteilung und Transport der CB im offenen Ozean. Die Voraussetzung hierfür wäre allerdings, dass diese CB-Menge im Durchschnitt auch dann anfällt, wenn die biologischen, chemischen und physikalischen Gegebenheiten des Nordatlantiks bzw. der Ozeane große Unterschiede aufweisen. Dies soll anhand von Probandensätzen untersucht werden, die unter verschiedenen Bedingungen im Nordatlantik gewonnen wurden. Dabei soll die CB-Verteilung auf Wasser- und Partikelphase (bzw. POC-Phase) auch in Abhängigkeit vom POC-Gehalt betrachtet werden.

Verteilung auf Wasser- und Partikelphase

Partikel tragen entscheidend zur Verteilung der CB im Ozeanwasser bei. Werden Partikel gefressen, oder sedimentieren diese ins Tiefenwasser, werden auch die hieran assoziierten CB entsprechend in der Nahrungskette akkumuliert bzw. in die Tiefe transportiert. Durch den CB-Transport in die Tiefe werden die Substanzen dem globalen Kreislauf entzogen, mit der Konsequenz, dass der Ozean eine bedeutende globale CB-Senke darstellt (Schulz-Bull et al., 1998). Dieser Transportpfad ist damit ein wichtiger Bestandteil globaler Verteilungs- und Transportprozesse der CB. Vor diesem Hintergrund fanden in den letzten Jahren vielfältige Untersuchungen statt, um die Verteilung von CB auf Wasser- und Partikelphase (vor allem Phytoplanktonpartikel) besser verstehen zu können. Dabei handelt es sich um Labor-experimente (Swackhammer & Skoglund, 1993; Stange & Swackhammer, 1994), Modelle (Dachs et al., 1999; Dachs et al., 2002; Del Vento & Dachs, 2002), aber auch um Feldexperimente im Michigan See (Skoglund et al., 1996), im nördlichen Nordatlantik und in der Ostsee (Schulz-Bull et al., 1995; Axelman et al., 1997; Bruhn & McLachlan, 2002; Sobek et al., 2004). In den Untersuchungen wurden oftmals Verteilungskoeffizienten berechnet, um die Verteilungs- und Transportmechanismen der CB in der marinen Umwelt zu beschreiben und vorauszusagen.

Die Verteilung von hydrophoben organischen Verbindungen auf flüssige und feste Phase lässt sich durch Verteilungskoeffizienten wie K_d (Kap. 2.1, S. 6) beschreiben. K_d wird aus dem Quotienten von partikulärer (c_p) und gelöster CB-Konzentration (c_g) berechnet (pg/l). Befinden sich beide Phasen im Gleichgewicht, so führt eine Zunahme der gelösten CB auch zu einer Zunahme der partikulären CB – damit der Koeffizient nicht verändert wird.

Für einen Vergleich der gelösten und partikulären CB-Konzentrationen (S) sind die Werte in Abbildung 5.5 graphisch aufgetragen. Von der gelösten Probe P1-5 liegen keine Ergebnisse von an Partikeln assoziierten CB vor. Wurden während der Probenahme mehrere Partikelproben parallel zu nur einer Wasserprobe genommen, so wurden aus den Ergebnissen dieser analysierten Partikelproben Mittelwerte gebildet.

Die Konzentrationsverhältnisse der analysierten CB von Partikelproben zu Wasserproben unterscheiden sich deutlich. Von den Proben Me6-8, Me16 und Me17-20 überwiegt die partikuläre Konzentration, so dass K_d positive Werte annimmt ($K_d = 9,7/7,1$ und $3,5$). Die Proben Me1-2, Me9-10, Po10-12, Po13-16, Po17-18 und Po19 zeigen höhere Anteile der gelösten CB und K_d -Werte von $0,3/0,2/0,3/0,4/0,08$ und $0,06$. Ähnliche Verhältnisse partikulär/gelöst besitzen dagegen die Proben Po20 und Po21-23 mit K_d -Werten von $1,1$ und $1,5$. Berechnet man einmal von den partikulären und einmal von den gelösten Konzentrationen dieser Proben die Mittelwerte, und hieraus dann den Verteilungskoeffizienten K_d , beträgt dieser $0,6$. Somit lagen die CB während der Probenahmen überwiegend gelöst im Meerwasser vor.

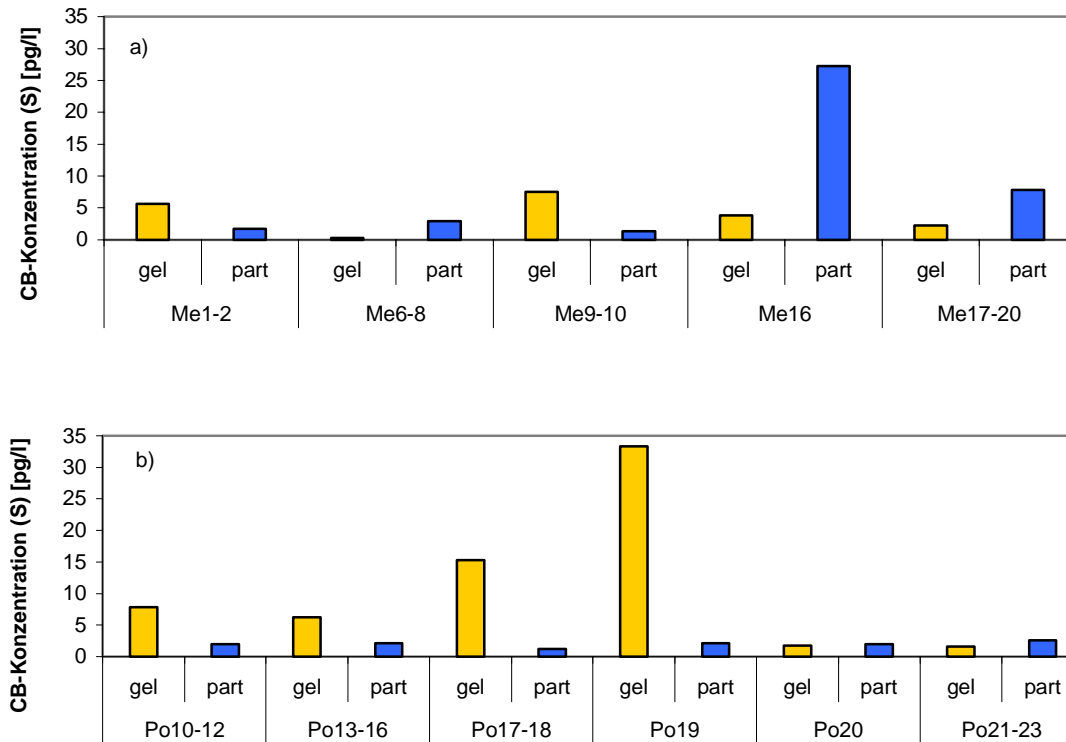


Abb. 5.5: CB-Konzentrationen (S) [pg/l] der Wasserproben und Partikelproben im Vergleich a) Meteorproben und b) Poseidonproben

Die dargestellten Ergebnisse aus Abbildung 5.5 lassen erkennen, dass die meisten der partikulären Konzentrationen von gleicher Größenordnung sind. So befinden sich die Ergebnisse der Poseidon-Partikelproben und der Meteor-Partikelproben m1-2 sowie m9-10 im Wertebereich von 1,2 pg/l bis 2,5 pg/l. Das Vorkommen erhöhter Werte der Proben m16 und m17-20 ist durch erhöhte POC-Werte während einer Blüte erklärbar. Anhand der CB-/POC-Korrelationsanalyse (s.o.) konnte gezeigt werden, dass die Sorption einer bestimmten CB-Menge (etwa 87 pg/mg POC) bevorzugt wird. Hiervon ausgehend sollen die gelösten CB-Konzentrationen betrachtet werden: Wenn die POC-Konzentration ansteigt, die CB-Konzentration im Meerwasser aber konstant bleibt, werden im Durchschnitt so viele CB an das POC sorbiert, bis wieder annähernd der Wert von 87 pg/mg POC erreicht worden ist, wodurch die gelösten CB kontinuierlich abnehmen. Dies kann an den Proben Me16 und Me17-20 gezeigt werden, bei denen während der Probenahme die CB-Konzentration in der Wasserphase vermutlich bereits abgenommen hat. Wenn aber die CB-Konzentration ansteigt und die Partikelkonzentration konstant bleibt, werden die CB nicht oder nur sehr wenig zusätzlich an die Partikel sorbiert: Die Proben Po20 und Po21-23 zeigen ähnliche partikuläre und gelöste Konzentrationen. Auch wenn nun CB aus der Atmosphäre zusätzlich ins Meerwasser eingetragen werden, bleiben die partikulären CB-Konzentrationen unter einem bestimmten Wert und je nach Eintragsmenge steigt die CB-Konzentration in der Wasserphase. Besonders deutlich zu erkennen an den Proben Po17-18 und Po19, deren gelöste CB-Daten um den Faktor 13 und 15 über den partikulären CB-Daten liegen. Während

der Probenahme der Probe Me6-8 waren nur sehr geringe CB-Mengen im Meerwasser vorhanden, die aber hauptsächlich an Partikel assoziiert vorliegen.

Verteilung auf Wasserphase und Partikelphase in Abhängigkeit vom POC-Gehalt

Könnte zunächst gezeigt werden, dass eine Zunahme der POC-Konzentration zu einer Zunahme der partikulären CB-Konzentration führt, soll nun untersucht werden, ob auch die gelöste CB-Konzentration beeinflusst wird. So führt ein Abbau der Partikel zu einer Entlassung der CB in die Wasserphase und damit zu einer Erhöhung gelöster CB-Konzentration und zu einer Erniedrigung, wenn Partikel gebildet werden. Proben, die während einer Blüte genommen wurden (Me16 und Me17-20), zeigen geringere gelöste Werte im Vergleich mit partikulären Werten, alle anderen Proben weisen einen höheren Anteil gelöster CB auf.

Würde bei Zunahme der POC-Konzentration die Konzentration der gelösten CB (c_g) in gleichem Maße abnehmen wie die Konzentration der partikulären CB (c_p) ansteigt, und wäre ein Aus- bzw. Eintrag an der Grenzfläche Atmosphäre/Ozean ausgeschlossen ($c_g + c_p = \text{konstant}$), so würde sich durch Auftragen von K_d gegen die POC-Konzentration eine Beziehung in Form einer Hyperbel ergeben.

Um die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der POC-Konzentration zu untersuchen, wurden in Abbildung 5.6 K_d -Werte gegen POC-Konzentrationen aufgetragen. Hierbei ergeben sich nur acht Einträge, da von den Proben Po17-18, Po19 und Po20 keine POC-Daten vorlagen.

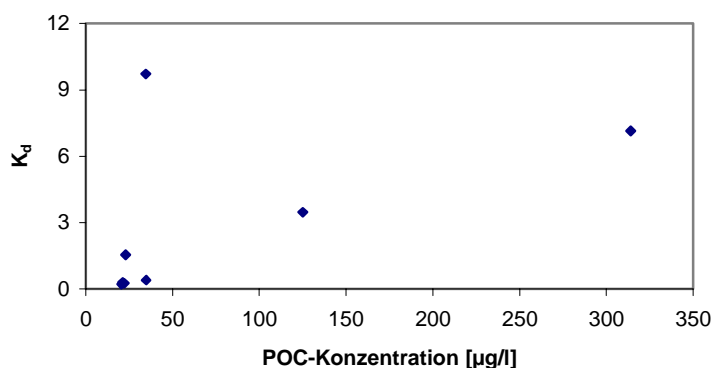


Abb. 5.6: K_d gegen POC-Konzentrationen [µg/l] der Meteorproben und Poseidonproben

Aus Abbildung 5.6 ist ersichtlich, dass K_d - und POC-Werte keinen Zusammenhang in Form einer Hyperbel aufweisen. Sind im Meerwasser die CB bereits bis zum Maximalwert an Partikel sorbiert, so wird der Verteilungskoeffizient entsprechend den jeweils eingetragenen CB-Mengen beeinflusst. Werden die gelösten CB-Konzentrationen derselben Proben gegen die POC-Konzentrationen aufgetragen (Abb. 5.7), so ist keine Beziehung der beiden Größen festzustellen. K_d wird demnach sowohl durch Sorptionsprozesse an Partikel als auch durch Austauschprozesse an der Grenzfläche beeinflusst. Eine Überprüfung dieser Aussagen durch weitere Proben ist auf jeden Fall notwendig.

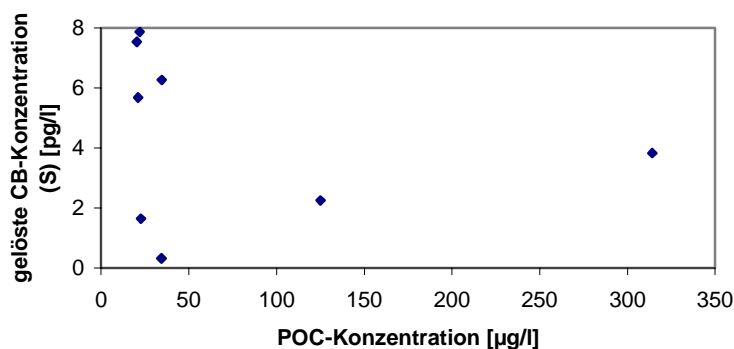


Abb. 5.7: Gelöste CB-Konzentrationen (S) [pg/l] gegen POC-Konzentrationen [µg/l] der Meteorproben und Poseidonproben

5.2.3 Einflussfaktoren Grenzflächenaustausch und Meeresströmungen

Grenzflächenaustausch

Eine wichtige Frage im Zusammenhang mit globalen Verteilungsprozessen persistenter organischer Schadstoffe (POPs) ist folgende: Werden POPs wie CB, nachdem sie in den Ozean eingetragen worden sind, wieder in die Atmosphäre emittiert oder gelangen sie über Partikel in die Tiefsee? Hierüber gibt es nur sehr wenige Informationen. Dachs et al. (1999) konnten durch Modellberechnungen zeigen, dass zum einen die Menge der sorbierten CB am Phytoplankton vom Austausch der Substanzen zwischen Atmosphäre/Ozean abhängig ist, und dass zum anderen Unterschiede im Partikelgehalt des Meerwassers den CB-Austausch an der Grenzfläche beeinflusst. Zudem führten Berechnungen von Wania & Mackay (1996) zu dem Ergebnis, dass POPs auf Grund ihrer unterschiedlichen Flüchtigkeit global fraktioniert werden (globale Destillation, Kap. 2.2.1). Dies konnte auch für CB festgestellt werden: Niedrigchlorierte CB – also CB mit zwei, drei und vier Chloratomen – „hüpfen“ durch wiederholtes Verflüchtigen und Kondensieren in weit entfernte, kältere Regionen; höherchlorierte CB mit 4 bis 8 Chloratomen sind weniger beweglich und wandern bis in die mittleren Breiten (Wania & Mackay, 1996).

Niedrigchlorierte CB werden im Vergleich mit höherchlorierten CB wegen ihrer erhöhten Flüchtigkeit und vermehrten Wasserlöslichkeit wahrscheinlich bevorzugt an der Grenzfläche Atmosphäre/Wasser ausgetauscht. Soll der CB-Austausch an der Grenzfläche untersucht werden, ist die Betrachtung einzelner, niedrigchlorierter CB-Kongenere eventuell aussagekräftiger als die Summenangabe (CB (S)). Werden CB-Zusammensetzungen (Mol%) der gelösten Proben dargestellt, lassen sich außerdem die niedrigchlorierten CB relativ zu den anderen betrachten. Abbildung 5.8 stellt die CB-Muster einiger Wasserproben dar, in der Reihenfolge abnehmender niedrigchlorierter CB-Anteile.

Diskussion

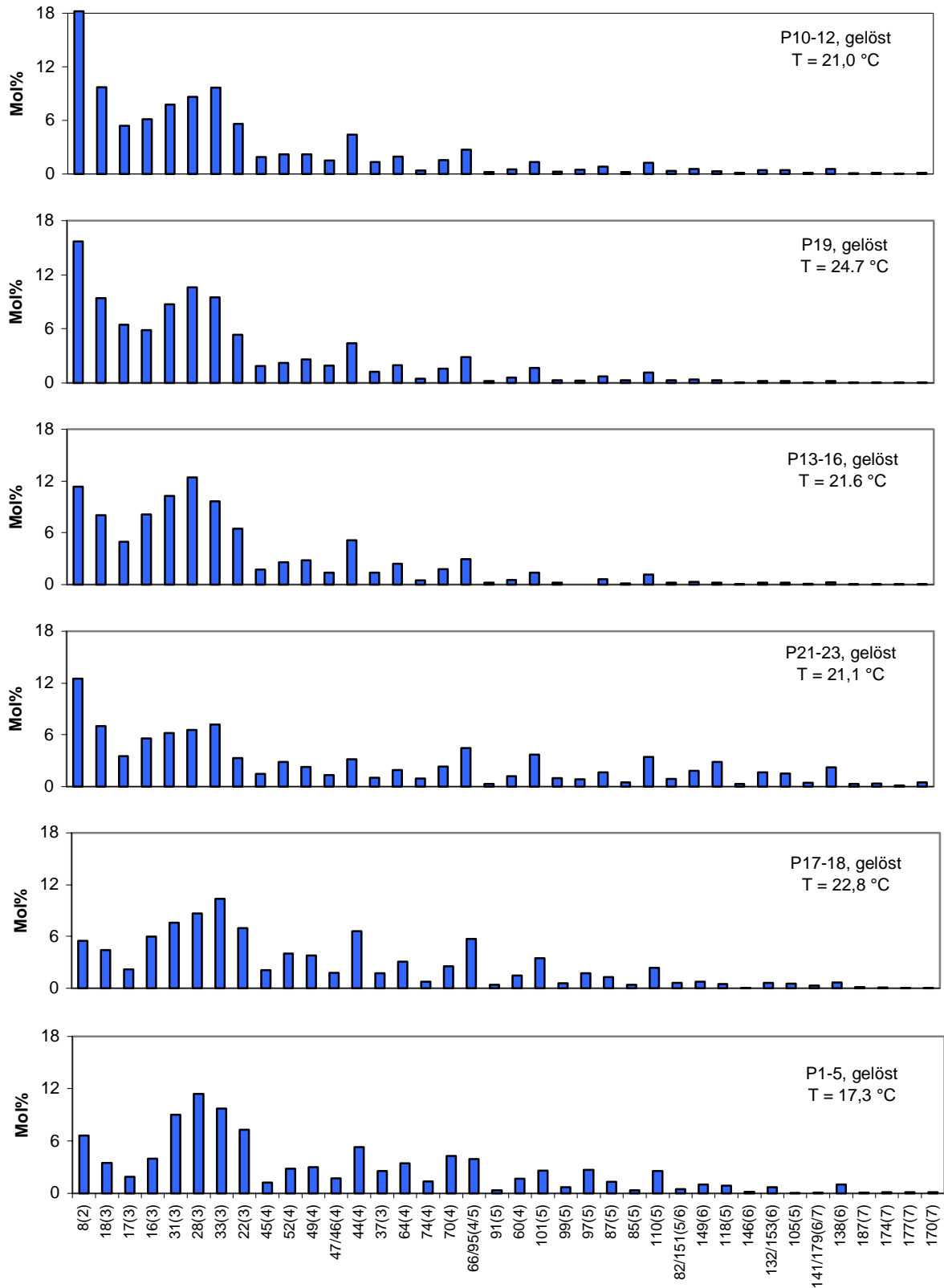


Abb. 5.8: CB-Zusammensetzung (Mol%) der Poseidon-Wasserproben im Vergleich. Eingetragen sind die durchschnittlichen Temperaturen während der Probenahme. Koeluiierende CB mit vernachlässigbaren Anteilen wurden nicht berücksichtigt. In den Klammern steht die Anzahl der Chloratome des jeweiligen CB.

Tatsächlich zeigen hauptsächlich CB 8 (zwei Chloratome) und CB 18, 17 sowie 16 mit jeweils drei Chloratomen die größten Mol%-Schwankungen. Diese CB lassen sich wegen ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften von allen anderen CB separieren, was man z.B. an dem deutlich höheren Dampfdruck (Burkhard et al., 1985) erkennen kann. Eine weitere Möglichkeit, die unterschiedlichen Mol%-Anteile zu erklären, wäre Sorption an Partikel. Da aber die CB 8, 18, 17 und 16 von allen CB die geringsten $\log K_{ow}$ -Werte (Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient; Hawker & Connell, 1988) aufweisen, werden diese CB zumindest nicht mehr als andere CB an Partikel sorbiert. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die räumlich variierenden Mol%-te der genannten CB überwiegend auf Austauschprozesse an der Grenzfläche zurückzuführen sind.

Anhand der Abbildung 5.8 ist nicht ersichtlich, ob weitere CB mit drei Chloratomen auch einem Austausch unterliegen. Deswegen werden zwei Proben mit unterschiedlicher CB-Zusammensetzung miteinander verglichen, allerdings diesmal ohne die CB 8, 18, 17 und 16 (Abb. 5.9).

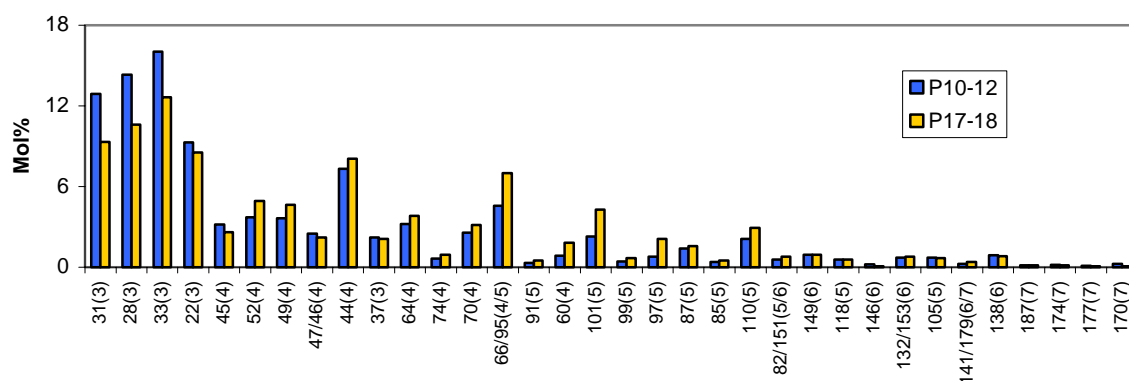


Abb. 5.9: CB-Zusammensetzung (Mol%) der Poseidon-Wasserproben P10-12 und P17-18 im Vergleich. Koeluirende CB mit vernachlässigbaren Anteilen wurden nicht berücksichtigt. In den Klammern steht die Anzahl der Chloratome des jeweiligen CB.

Auch die CB 31, 28, 33 und geringfügig auch 22 scheinen an einem Grenzflächenaustausch mitzuwirken, und obwohl diese CB genauso wie CB 18, 17 und 16 drei Chloratome besitzen, variieren ihre Messwerte in geringerem Maße. Innerhalb einer Gruppe besteht eine Ähnlichkeit der Molekülstruktur und damit sind auch Verteilungs- und Transportprozesse ähnlich – hierauf wird in Kapitel 5.4 näher eingegangen.

Vergleicht man die CB-Muster aus Abbildung 5.8 lassen sich die Proben in solche mit höherem und geringerem Anteil niedrigchlorierter CB unterscheiden. Die Summe der Anteile der Kongenere mit zwei und drei Chloratomen in den Wasserproben P10-12, P13-16 und P19 liegt zwischen 71% und 72%, ein CB-Eintrag in den Ozean vor oder während der Probenahme ist nicht auszuschließen. Die Summe der Anteile dieser CB in den Proben P1-5, P17-18 und P21-23 liegt im Bereich von nur 51% bis 53%. Diese Ergebnisse stehen insofern im Einklang mit der bereits beschriebenen globalen Destillation, als dass niedrigchlorierte (genauer: Cl_2 - und Cl_3 -) CB bevorzugt an der Grenzfläche ausgetauscht werden. Das allerdings hieße, dass diese CB global transportiert werden. Hierauf soll ebenfalls später eingegangen werden (Kap. 5.4.5). Es kann aber nicht ausgesagt werden, ob diese CB in

Richtung der polaren Regionen wandern, und dort infolge geringerer Temperaturen kondensieren und im Laufe der Zeit akkumulieren.

Während der Expeditionen wurden kontinuierlich die Temperaturen in einer Wassertiefe von etwa 5 m gemessen, so dass diese im Zusammenhang mit CB-Daten der oberflächennahen Schicht gebracht werden können. Während der Probenahmen lagen die Temperaturen zwischen 12 und 22 °C (Meteorproben) und zwischen 15 und 25 °C (Poseidonproben). Eine Erhöhung der Wassertemperatur könnte zur Folge haben, dass die CB aus der oberflächennahen Schicht vermehrt in die Atmosphäre übergehen. Betrachtet man die gelösten Σ CB-Konzentrationen im Hinblick auf die Wassertemperatur, so ist eine Abnahme der Konzentration mit Zunahme der Temperatur nicht zu erkennen. Auch anhand der CB-Muster (Abb. 5.8) lässt sich kein Zusammenhang erkennen: Die Probe P19 enthält einen hohen Anteil niedrigchlorierter Kongenere, obwohl während der Probenahme relativ hohe Temperaturen (24,7 °C) vorlagen. Dies bedeutet, dass die Temperatur in einem Bereich von etwa 12 bis 25 °C keinen offensichtlichen Einfluss auf den CB-Austausch an der Grenzfläche Ozean/Atmosphäre hat. Einträge einzelner Kongenere in den Ozean werden vermutlich durch Ausregnen gasförmiger und partikulärer CB aus der Atmosphäre erreicht, turbulente Wellenbewegungen und hohe Windgeschwindigkeiten könnten CB-Austräge hervorrufen.

Strömungen

Bereits in Kapitel 3.1 wurden beprobte Oberflächentransekte (Abb. 3.1, S. 17) für das Untersuchungsgebiet graphisch dargestellt. Der Einfluss von Strömungen auf die Verteilung und den Transport der CB ist nicht einfach festzustellen, da mehrere Faktoren die Verteilung gleichzeitig beeinflussen könnten. Somit wird für die folgenden Überlegungen angenommen, dass keine weiteren Faktoren eine Rolle spielen. Hiernach würden CB an verschiedenen Stellen mit jeweils einer bestimmten Zusammensetzung und Konzentration aus der Atmosphäre in den Ozean eingetragen werden, die dann durch eine Strömung über lange Strecken transportiert werden. Lassen sich ähnliche Konzentrationen und Muster an verschiedenen Stellen der Strömung finden, so würde dies beweisen, dass die CB von derselben Quelle stammen, und dann über Ozeanströmungen transportiert worden sind. Dieser Idealfall ist aber sehr unwahrscheinlich, vor allem würden Austauschprozesse an der Grenzfläche eine ständige Veränderung der Konzentrationen und Zusammensetzung bewirken.

Weder Konzentrationen noch Zusammensetzungen lassen sich mit Ozeanströmungen in Verbindung bringen. Auffällig ist aber der Zusammenhang, dass die höchste Konzentration im Golfstrom gefunden wurde. (gelöste Probe P19: 33,4 pg/l). Der Golfstrom transportiert warmes, tropisches Wasser aus dem Golf von Mexiko nach Nord- und Westeuropa. Es kann angenommen werden, dass der Mississippi stark mit organischen Schadstoffen belastet ist, da hauptsächlich in Nordamerika PCB hergestellt und verbraucht wurden, und dass dieser eine erhöhte CB-Fracht in den Golf von Mexiko bringt, die dann durch den Golfstrom weiter nordwärts transportiert wird. Darüber lässt sich aber nur spekulieren.

5.3 Verteilung und Transportprozesse in der Wassersäule

Um die vertikale CB-Verteilung und den Vertikaltransport im Oberflächenwasser und in der Tiefe des Nordostatlantiks beschreiben zu können, wurden an drei Stationen (Abb. 3.1, S. 17) gelöste und an Partikel (suspendierte Partikel und Sinkstoffe) sorbierte CB aus unterschiedlicher Tiefe analysiert. Zusätzlich konnte eine Sedimentprobe auf CB hin untersucht werden.

5.3.1 Tiefenabhängige Verteilung gelöster und an suspendierte Partikel sorbierter CB

Wasserproben und suspendierte Partikel

Zunächst sollen anhand gelöster und suspendiert partikulärer CB-Konzentrationen (S) aus unterschiedlicher Tiefe der L-Stationen die CB-Verteilungen beschrieben werden. Hierbei sollen auch Ergebnisse aus der Oberfläche berücksichtigt werden. Hinsichtlich der Beziehungen zwischen Produktion und Abbau von organischem Material an der Meeresoberfläche und in der Wassersäule, der unterschiedlichen regionalen ozeanischen Gegebenheiten und der unterschiedlichen Zustände der Planktonblüten sollen die CB-Verteilungen der Stationen zunächst einzeln betrachtet werden:

In der Abbildung 5.10 sind die L1-Ergebnisse graphisch dargestellt.

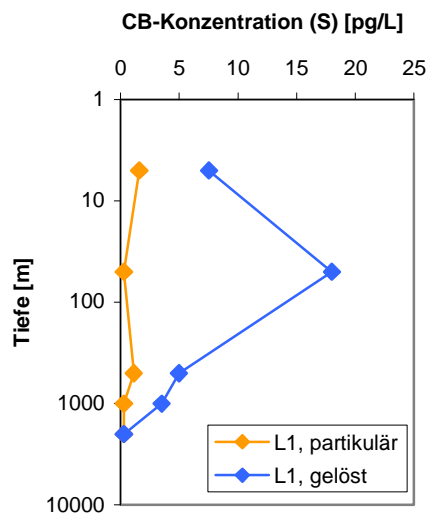


Abb. 5.10: CB-Konzentration (S) [pg/l] der Wasserproben und Filterproben an der Station L1

Die Stationsgebiete weisen unterschiedliche regionale Charakteristika auf. Die Station L1, im subtropischen Nordostatlantik gelegen, befand sich während der Probenahmen (Mitte Juni) im Sommersystem. Dies bedeutet, dass die Frühjahrsblüte bereits beendet war, so dass die Partikel schon in tiefere Wasserschichten gelangen konnten. Die partikuläre CB-Konzentration an der Oberfläche ist dementsprechend gering (1,58 pg/l). An Partikel

sorbierte CB werden durch Remineralisierung des POC in die Wasserphase freigesetzt, was zu einem Anstieg der gelösten CB in entsprechender Tiefe führt. Dieser Anstieg ist von 5 m bis 50 m Tiefe festzustellen, und beträgt 7,5 pg/l bis 18,0 pg/l. Somit befinden sich in der durchmischten Schicht (im Sommer etwa 100 m) hohe Konzentrationen gelöster CB, die über suspendiertes Material und Umwälzen von Wassermassen in diese Tiefe gebracht worden sind. Unterhalb der durchmischten Schicht konnten ebenfalls hohe gelöste Konzentrationen gefunden werden. Die Werte aus 500 m (5,0 pg/l) und 1000 m (3,5 pg/l) liegen im Bereich des Mittelwertes (3,9 pg/l) der analysierten gelösten Meteorproben aus der Oberfläche. Zwischen 900 m und 1000 m wird Mittelmeerwasser mit vermutlich erhöhter CB-Fracht eingemischt, die zu einer Erhöhung der CB-Konzentrationen in dieser Tiefe führen könnte.

Weiter nördlich der Station L1 befinden sich die Stationen L2 (gemäßigte Region) und L3 (subpolare Region), die Anfang bis Mitte Juli beprobt werden konnten. Abbildung 5.11 zeigt das CB-Vertikalprofil an der Station L2, und Abbildung 5.12 das CB-Vertikalprofil der Station L3.

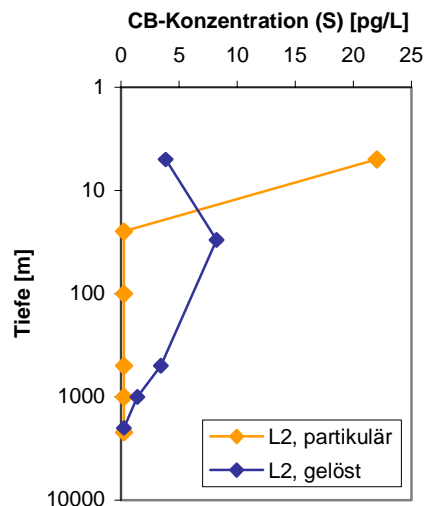


Abb. 5.11: CB-Konzentration (S) [pg/l] der Wasserproben und Filterproben an der Station L2

An der Station L2 konnte zum Zeitpunkt der Probenahme das Ende der Frühjahrsblüte festgestellt werden, mit dem Resultat hoher partikulärer CB-Konzentrationen in der Oberfläche. Auch hier sind bereits Partikel in tiefere Schichten exportiert worden, die durch Abbauprozesse einen Anstieg der gelösten Fraktion (30 m: 8,2 pg/l) und eine Abnahme der partikulären Fraktion verursachen (30 m: 0,26 pg/l). So konnten ab einer Tiefe von 30 m keine partikulären CB mehr nachgewiesen werden, wohl aber gelöste CB in 500 m Tiefe (3,4 pg/l) und in 1000 m Tiefe (1,4 pg/l). In den Wassermassen des nordatlantischen Tiefenwassers (2000 m) konnten keine CB, gelöst bzw. im suspendierten Material, gefunden werden.

Die Probenahme der nördlichsten Station L3 erfolgte zu Beginn einer Blütenbildung. In der Oberflächenschicht lag die partikuläre CB-Konzentration relativ hoch (13,4 pg/l), die gelöste Konzentration dagegen war eher gering (2,2 pg/l). Analyisierte Proben aus tieferen Schichten

zeigen nur sehr geringe Konzentrationen, die größtenteils unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Ein Transport der CB in der Wassersäule konnte nicht gefunden werden, offensichtlich deshalb, weil ein Partikelexport mit anschließender Remineralisation noch nicht stattgefunden hat.

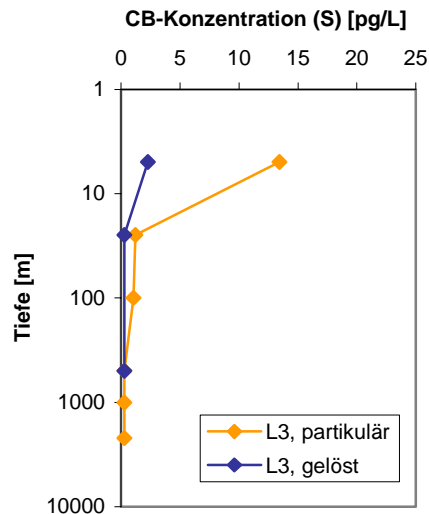


Abb. 5.12: CB-Konzentration (S) [pg/l] der Wasserproben und Filterproben an der Station L3

Vergleich der Stationen

An allen drei Stationen ist eine deutliche Abnahme der Konzentration mit der Tiefe zu sehen. Durch Vergleich der vertikalen CB-Konzentrationsverläufe zwischen den Stationen zeigen sich an den Stationen L1 und L2 ähnliche Verteilungsmuster, die sich aber von L3 unterscheiden. Die Verteilung auf gelöste und suspendierte partikuläre Phase in der Wassersäule wird überwiegend durch Remineralisierungsprozesse des partikulären Materials gesteuert. So zeigen die Vertikalprofile gelöster CB ungefähr umgekehrte Verhältnisse im Vergleich zu den partikulären CB (L1 und L2). In größerer Tiefe sind die CB-Konzentrationen gelöster CB an den Stationen sehr unterschiedlich, dabei liegen diese an der L1-Station höher als an L2, die wiederum höher als an L3 sind. Auffällig an allen drei Stationen war die geringe CB-Konzentration der Schwebstoffproben in der durchmischten Schicht. Die partikulären CB-Konzentrationen von L1 aus 50 m, L2 aus 30 m und L3 aus 25 m liegen unter den Werten, die man erwarten würde, wenn die CB genauso wie in der Oberfläche an den POC sorbiert. Eine mögliche Erklärung wäre, dass Partikel in der durchmischten Schicht nach einer Blüte zum einen relativ schnell abgebaut und zum anderen gefressen werden, was zu einer Erhöhung der gelösten CB bzw. zu einer Erniedrigung der partikulären CB führt. Eine Gleichgewichtseinstellung der gelösten CB mit dem suspendierten Material ist eventuell ein langsamer Prozess und wird während des Partikelabbaus nicht erreicht, was aber eher unwahrscheinlich ist. Man kann sich auch vorstellen, dass sinkende Partikel einen Einfluss auf die Verteilung von CB auf Wasser- und Partikelphase nehmen.

5.3.2 Vertikaltransport über Partikel

CB-/POC-Korrelation der Sinkstoffe

Es konnten an den Stationen in einer Wassertiefe von 2000 m über einen Zeitraum von fast einem Jahr (Juli/August 1996 bis Juni/Juli 1997) mehrere Sinkstoffproben gesammelt werden. Aus diesen Proben wurden CB- und POC-Flüsse ermittelt (CB-Flüsse aus Summe 16 CB).

Wie bereits für die Schwebstoffproben aus der oberflächennahen Schicht soll auch für die Partikelproben aus größerer Tiefe eine CB-/POC-Korrelationsanalyse durchgeführt werden. Nur in drei von den suspendierten Profilpartikelproben konnten CB nachgewiesen werden, eine Korrelation kann wegen der sehr geringen Werte der CB- und POC-Konzentrationen aber nicht gezeigt werden. In Abbildung 5.13 sind CB-Flüsse gegen POC-Flüsse der Sinkstoffe, getrennt nach Stationen, aufgetragen. Beide Flüsse zeigen Korrelationstendenzen, die je nach Station unterschiedliche Steigungen aufweisen. Durch die Koordinatenpunkte der L1- und L3-Werte konnten die Geraden so gelegt werden, dass diese durch den Nullpunkt verlaufen. Die Steigungen der Regressionsgeraden betragen 11 pg CB/mg POC (L1) und 8 pg CB/mg POC (L2). Werden die Punkte der L2-Daten miteinander durch eine Gerade verbunden, so berührt diese die Y-Achse bei 25 pg/m²d, was natürlich nicht der Fall sein darf. Signifikante Partikelflüsse, zu große Sinkgeschwindigkeiten der Partikel und deren Umwandlungsprozesse in der Wassersäule an der Station L2 könnten dazu führen, dass sich kein Gleichgewicht der CB zwischen Wasser- und Partikelphase einstellt.

Besonders von den Sinkstoffproben mit hohem POC-Fluss (Abb. 5.13, Station L2: 12,2 und 28,1 mg POC/m²d) weichen die bestimmten CB- und POC-Korrelationen von denen der anderen ab. Die hohen Sinkflüsse konnten in dem Zeitraum von Ende Juli bis Mitte Oktober beobachtet werden, und sind die Folge der Frühjahrsblüte, die im Juli stattfand. Diese hohen Partikelflüsse führen also dazu, dass eine Sorption der CB an die Sinkstoffe kinetisch limitiert ist.

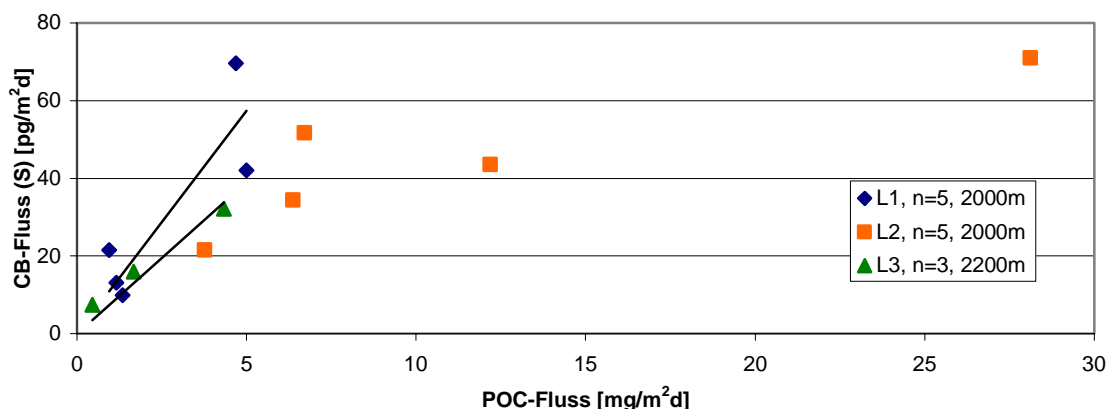


Abb. 5.13: Korrelation partikulärer CB-Flüsse (S) [pg/m²d] gegen POC-Flüsse [mg/m²d] von Sinkstoffen (etwa 2000 m) der Stationen L1, L2 und L3. Wertepunkte der L1- und L3-Station mit Regressionsgeraden.

Werden nur solche Proben betrachtet, bei denen die Sinkstoffe nicht durch episodisch auftretende Ereignisse hervorgerufen werden, und werden diesmal die Ergebnisse nicht nach Stationen getrennt, zeigt sich zwischen beiden Flüssen eine Korrelation von 7 pg CB/mg POC

(Abb. 5.14). Im Vergleich dazu beträgt der berechnete arithmetische Mittelwert 9,3 pg CB/mg POC (Summe 85CB: 18,6 pg/mg POC); der für weitere Betrachtungen verwendet werden soll. Dieser Wert ist deswegen von Bedeutung, weil über den POC-Fluss in der Wassersäule im offenen Ozean der CB-Fluss anhand eines Faktors berechnet werden könnte. Weitere Analysen lassen genauere Aussagen zu, so dass dieser Wert im Zusammenhang mit zukünftigen und vergangenen Untersuchungen betrachtet werden muss.

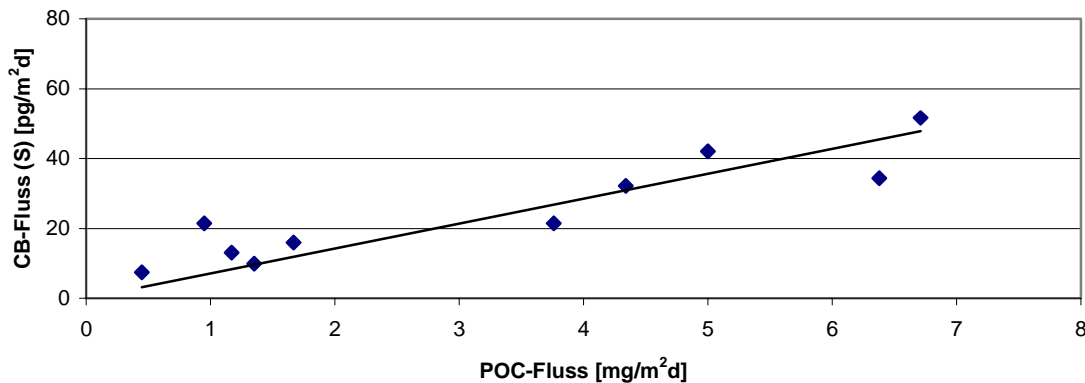


Abb. 5.14: Korrelation partikulärer CB-Flüsse (S) [pg/m²d] gegen POC-Flüsse [mg/m²d] von Sinkstoffen (etwa 2000 m) der Stationen L1, L2 und L3 mit Regressionsgerade

Suspendierte Partikel, Sinkstoffe und Sedimente

SPM unterscheidet sich von den sinkenden Partikeln durch lange Aufenthaltszeiten und der relativ großen Oberfläche. Durch Aggregationsprozesse suspendierter Partikel können sinkende Partikel entstehen, durch die dann assoziierte CB in die Tiefe transportiert werden. Auf ihrem Weg bis ins Sediment wird ein Teil abgebaut, wodurch die CB in die Wasserphase freigesetzt werden. Deswegen konnten sogar noch in einer Tiefe von 1000 m gelöste CB nachgewiesen werden, und an suspendierte Partikel assoziierte CB dagegen kaum.

Ein Vergleich der Sinkstofffallenproben und des SPM aus der darüber liegenden Wassersäule birgt Unsicherheiten, denn die Partikel werden nicht nur vertikal, sondern auch durch horizontale Strömungen verfrachtet. So ist es möglich, dass der Produktionsort der gefangenen Partikel nicht direkt oberhalb der Falle sondern viele Kilometer weit davon entfernt liegt. Dennoch stellen Sinkstofffallen die einzige Möglichkeit zur Bestimmung des Partikelflusses dar. Waniek et al. (2005) untersuchten die zwischenjährliche Variabilität von Sinkproben an der L1-Station (2000 m) mit dem Ergebnis, dass diese sehr wohl eine direkte Folge der Variabilität der Primärproduktion in der darüber liegenden durchmischten Schicht dieser Region ist.

Im Oberflächenwasser des Nordostatlantiks sind an den suspendierten Partikeln im Durchschnitt 87 pg CB/mg POC (Summe 85CB) sorbiert. Im Tiefenozean, in einer Tiefe von 2000 m, sind an den Sinkstoffen nur noch etwa 18 pg CB/mg POC (Mittelwert, Summe 85CB) sorbiert. So werden CB weniger an sinkende Partikel sorbiert als an SPM, und dadurch weniger in die Tiefe transportiert als ursprünglich erwartet werden konnte. Diese Diskrepanz kann verschiedene Ursachen haben. Da den Hauptteil der sinkenden Partikel größere Partikel ausmachen, wäre ein möglicher Grund die Partikelgröße. Durch Untersuchungen aus der

Ostsee (Axelman et al., 1997) und aus Laborexperimenten (Wallberg et al., 1999) konnte ein Einfluss der Partikelgröße auf das Sorptionsverhalten der CB beobachtet werden. Demnach werden bei größeren Partikeln längere Zeiten benötigt, um einen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Während an der Oberfläche in den meisten Regionen des Nordatlantiks eine Gleichgewichtseinstellung zwischen gelöster und suspendierter partikulärer Phase erreicht werden konnte, kann dies für sinkende Partikel nicht vermutet werden. Besonders dann nicht, wenn die Partikel schnell und in größeren Mengen in die Tiefe sedimentieren.

An der Station L1 wurden neben den Sinkstoffen eine Sedimentprobe analysiert. Der CB-Gehalt der Probe beträgt 7 pg/mg POC und ist im Vergleich mit den Sinkstoffgehalten aus der darüber liegenden Wasserschicht etwas geringer (Kap. 4.4.2).

Vergleich der Einflussfaktoren

Tiefe der durchmischten Schicht, Strömungsverhältnisse, Partikelart, Partikelgröße und Sedimentationsraten haben sicherlich einen Einfluss auf den CB-Transport in tiefere Wasserschichten. CB werden hauptsächlich über Sinkstoffe in tiefere Wasserschichten des Nordatlantiks transportiert und dort durch Remineralisationsprozesse in die Wasserphase gelöst. Besonders die relativ hohen gelösten CB-Konzentrationen der L1-, aber auch der L2-Station in 500 m und 1000 m Tiefe haben gezeigt, dass CB in größere Wassertiefen gelangen. Für den Transport über sinkendes Material spricht die Kopplung von POC und CB. Diese ist saisonal, regional und von der Tiefe abhängig. So werden im Vergleich mit Sorptionsprozessen in der oberflächennahen Schicht die gelösten CB in tieferen Wasserschichten in geringerem Maße an Partikel sorbiert, besonders wenn die Sedimentationsrate relativ hoch ist.

Ein CB-Transport in die Tiefe kann auch über absinkende Wassermassen zustande kommen. Durch Tiefenwasserbildung in der Labradorsee und nördlich von Island gelangen CB aus der Atmosphäre nicht nur in das Oberflächenwasser sondern auch in das Tiefenwasser. Ein advektiver CB-Transport durch Tiefenwassermeeresströmungen aus nördlichen Gebieten wäre einer von weiteren Mechanismen, die erhöhte Konzentration in Tiefen unterhalb der durchmischten Schicht zu verursachen. Während der Stationsprobenahmen wurden Salzgehalt- und Temperaturprofile gemessen, anhand derer die Zuordnung verschiedener Wassermassen möglich ist (Vogler et al., 1998). An der L3-Station konnten in den Wassermassen tieferer Wasserschichten keine CB gefunden werden. Die erhöhten CB-Konzentrationen unterhalb der durchmischten Schicht durch laterale Zufuhr aus Wassermassen spielt vermutlich eine untergeordnete Rolle. Lediglich Wassermassen aus dem Mittelmeer könnten zu den erhöhten Konzentrationen an der L1-Station in einer Tiefe von 800 m bis 1000 m beitragen.

Eine Vertiefung der durchmischten Schicht im Winter und Herbst bis zu mehreren 100 m in der gemäßigten Klimazone des Nordatlantiks (L2-Station) und eine damit verbundene Umwälzung von Wassermassen wäre eine weitere Möglichkeit, die in tieferen Schichten gefundenen Konzentrationen zu erklären. Aber auch dieser Vorgang ist vermutlich von geringerer Bedeutung.

Ein weiterer, vielleicht nicht zu vernachlässigender Faktor ist der Partikelfraß durch Mikrozooplankton und größeren Meeresorganismen. Auf diese Weise wird die Konzentration in der Wassersäule zwar geringer, dafür steigen die Werte im Fisch. Nach Froescheis et al. (1999) konnten in Tiefseefischen CB-Gehalte nachgewiesen werden, die damit auch zu einem Transport in die Tiefe beitragen.

5.4 Einfluss der Molekülstruktur einzelner CB-Kongenere auf das Verteilungsverhalten

Wie auch bei anderen organischen hydrophoben Stoffen, hängen die physikalisch-chemischen Eigenschaften der CB ganz erheblich von der jeweiligen Molekülstruktur ab (QSPR, Quantitative-Structure-Property Relationship). Sowohl der Chlorierungsgrad als auch die Position der Chloratome am Kohlenstoffgrundgerüst beeinflussen über Molekülgröße und lokale Polarisierungen z.B. Wasserlöslichkeit oder Dampfdruck der CB-Kongenere. Daher kann man Unterschiede beim Verteilungsverhalten dieser Verbindungen in der Umwelt erwarten.

Inwieweit das Verteilungsverhalten einzelner CB auf flüssige und feste Phase im Meerwasser von der Molekülstruktur beeinflusst wird, soll anhand verschiedener Kongenere sowohl mit weit auseinander liegenden als auch an solchen mit sehr ähnlichen Eigenschaften untersucht werden. Die Verteilung einzelner CB auf beide Phasen ist aber nicht nur abhängig von ihren jeweiligen physikalisch-chemischen Kenngrößen. Mindestens genauso entscheidend sind die im Meerwasser vorherrschenden Bedingungen, besonders unterschiedliche Partikelgehalte können das CB-Konzentrationsverhältnis partikulär zu gelöst stark beeinflussen (Kap. 5.2.2 und 5.3.1). Um das Sorptionsverhalten einzelner CB in Abhängigkeit vom z.B. Partikelgehalt studieren zu können, sollen die gelösten und partikulären CB-Konzentrationswerte solcher Proben betrachtet werden, bei denen während der Probenahme möglichst unterschiedliche Bedingungen vorlagen: Das Verhalten der CB-Kongenere unter der Wirkung hohen Partikelgehaltes kann anhand der Wasserprobe M16 und Partikelprobe m16 demonstriert werden. Die Sorption einzelner CB bei sehr hohen CB-Konzentrationen und gleichzeitig relativ geringem Partikelgehalt lässt sich am besten durch die Proben P13-16 (Probenahme mit PAD, Kap. 3.4.1) und p13-16 untersuchen. Demgegenüber wird durch die Proben M1-2 und m1-2 eine Situation mit mittleren CB- und sehr geringen Partikelwerten wiedergegeben.

Diese drei Beispiele sollen in den Kapiteln 5.4.1 bis 5.4.3 behandelt werden, indem zunächst die Verteilungskoeffizienten K_d einzelner CB-Kongenere ermittelt und miteinander verglichen werden – K_d (Kap. 2.1, S. 6 und Kap. 5.2.2, S. 81) berechnet sich aus den gemessenen partikulären (Partikelphase) und gelösten Konzentrationen (Wasserphase) einzelner Substanzen. CB mit eventuell ähnlichen oder gleichen K_d -Werten können dann auf gemeinsame Molekülstrukturmerkmale hin untersucht werden. Wird der ermittelte Verteilungskoeffizient K_d der Verbindung auf den Gehalt an organischem Material der Partikel bezogen, erhält man den organischen Kohlenstoff-Verteilungskoeffizienten K_{oc} (l/kg). K_{oc} ist deswegen von Interesse, weil dieser in Modellen eingesetzt, die Verteilung in einem bestimmten Umweltkompartiment beschreiben kann. Das organische Medium der

Partikel kann als Lösungsmittel für CB und auch anderer hydrophober organischer Verbindungen angesehen werden, weswegen K_{oc} oftmals mit dem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient K_{ow} gleichgesetzt wird. K_{ow} gibt die Tendenz einer Verbindung wieder, sich aus dem Wasser in Oktanol zu verteilen. Befinden sich die CB im Gleichgewicht zwischen wässriger und fester Phase, so zeigen die Koeffizienten K_{ow} und K_{oc} einzelner CB bei doppelt logarithmischer Auftragung einen linearen, positiven Zusammenhang (Sobek et al., 2004). Bisherige Untersuchungen fanden vor allem für CB mit $\log K_{ow} > 6$ Abweichungen vom linearen Verlauf der Beziehung zwischen $\log K_{ow}$ und $\log K_{oc}$. Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass sich diese CB nicht im Gleichgewichtszustand befinden. Vor diesem Hintergrund sollen auch die Nordatlantikdaten betrachtet werden, indem die aus den K_d -Werten berechneten $\log K_{oc}$ -Werte gegen $\log K_{ow}$ -Werte aufgetragen werden.

Die hieraus gewonnenen Ergebnisse werden anschließend (Kap. 5.4.4) dazu benutzt, den mathematischen Zusammenhang zwischen $\log K_{ow}$ und $\log K_{oc}$ einzelner Kongenere herzuleiten. In Kapitel 5.4.5 werden die CB-Zusammensetzung in den technischen Gemischen, im Oberflächenwasser des Nordatlantiks, in der Wassersäule und im Sediment miteinander verglichen, um Änderungen im CB-Muster von der Produktionsstätte bis ins Oberflächenwasser weit entfernter ozeanischer Regionen und weiterhin bis in Tiefseeregionen zu verfolgen und zu diskutieren. Die statistische Auswertung der CB-Daten fast aller Proben (Kap. 5.4.6) sollen zu weiteren Aussagen über das Verteilungsverhalten einzelner CB im Hinblick auf deren Molekülstruktur führen.

Die Molekülstrukturen einzelner Kongenere sind in Tabelle 2.1 (Kap. 2.1, S. 5) gezeigt. Die verschiedenen Positionen der Chloratome sollen mit ortho-, meta- und para-Stellung (Kap. 2.1, S. 4) benannt werden – bei gleichzeitiger Angabe der Substituentenanzahl in den jeweiligen genannten Stellungen werden die Präfixe non, mono, di, tri oder tetra verwendet.

5.4.1 Probenbeispiel 1

CB-Verteilung auf gelöste und partikuläre Phase

Um das unterschiedliche Verteilungsverhalten einzelner Kongenere der Proben m1-2 und M1-2 auf feste und flüssige Phase im Vergleich betrachten zu können, sind in Abbildung 5.15 deren partikuläre (c_p) und gelöste Konzentrationen (c_g) – getrennt nach Homologen – gegeneinander aufgetragen. Wie zu erwarten war, werden die CB je nach Chlorierungsgrad vermehrt auf die partikuläre oder wässrige Phase verteilt. So liegen CB 8 mit nur zwei Chloratomen und CB 16 (Cl_3 -CB) auf Grund ihrer hohen Wasserlöslichkeit überwiegend in gelöster Form vor.

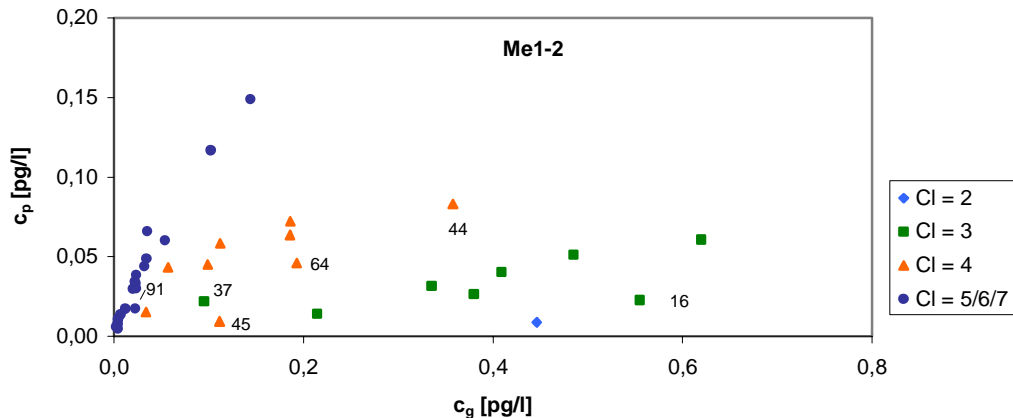


Abb. 5.15: Partikuläre CB-Konzentrationen [c_p , pg/l] gegen gelöste CB-Konzentrationen [c_g , pg/l] einzelner CB-Kongenerer der Wasserprobe M1-2 und Partikelprobe m1-2 (Me1-2). Trennung der CB nach Homologen. CB mit 5, 6 und 7 Chloratomen sind nicht weiter unterteilt. Eingezeichnet sind die Nummern derjenigen CB, die innerhalb einer Homologengruppe ein abweichendes Sorptionsverhalten zeigen.

Unter der Annahme eines Gleichgewichtes und einer konstanten Temperatur ergeben sich bei unterschiedlichen Konzentrationen bestimmter CB Sorptionsisothermen. Ein (fast) linearer Sorptionsverlauf ist bei höherchlorierten CB mit 5, 6 und 7 (außer CB 91) sowie niedrigchlorierten CB mit 3 Chloratomen (außer CB 37 und 16) zu erkennen und ein nicht linearer Verlauf bei vierfach chlorierten CB (außer CB 45, 64 und 44).

Warum bestimmte CB von ihrer Homologengruppe ein abweichendes Sorptionsverhalten zeigen, kann anhand der Stellung der Chlorsubstituenten am Biphenyl wie folgt erklärt werden:

Bamford et al. (2000) bestimmten die Enthalpieänderung einiger CB beim Phasenübergang Luft/Wasser, mit dem Ergebnis, dass innerhalb einer Homologengruppe diese Enthalpie abnimmt, wenn die Anzahl der Chloratome in ortho-Stellung zunimmt. Hawker & Connell (1988) beobachteten innerhalb einer Homologengruppe geringere K_{ow} -Werte bei größerer Anzahl der Chloratome in ortho-Positionen – mit der Begründung, dass Chloratomorbitale in dieser Position durch ihre räumliche Anordnung verstärkt überlappen können, was insgesamt eine Verringerung der Moleküloberfläche zur Folge hat. Dies wurde bisher anhand von Umweltproben kaum untersucht. Bezüglich dieser Ergebnisse sollen die von ihrer jeweiligen Homologengruppe abweichenden CB aus Abbildung 5.15 betrachtet werden: CB 91 (2,2',3,4',6) und CB 45 (2,2',3,6) weisen innerhalb ihrer Homologengruppe als einzige jeweils drei Chloratome in ortho-Stellung auf, die somit eine geringere Molekülgröße, einen geringeren K_{ow} -Wert und eine erhöhte Wasserlöslichkeit im Vergleich mit allen anderen CB gleichen Chlorierungsgrades haben. Demgegenüber befinden sich am CB 37 (3,4,4') keine Chloratome in ortho-Stellung. Die Moleküloberfläche dieses CB liegt daher im Bereich der vierfach substituierten CB und ist sogar noch größer als die von CB 45. Hawker & Connell (1988) nahmen weiterhin an, dass nebeneinander substituierte Chloratome (besonders in 2,3-Anordnung) auch durch Überlappungseffekte zu einer – allerdings in geringerem Maße – Abnahme der Moleküloberfläche führen. CB 44 (2,2',3,5') und CB 64 (2,3,4',6) unterscheiden sich auf Grund der geringeren Moleküloberfläche – zwei Chloratome in ortho-

Stellung und zwei nebeneinander liegenden Chlorsubstituenten in 2,3-Stellung – von allen weiteren vierfach substituierten Kongeneren. CB 64 zeigt zwar beide Strukturmerkmale, nach Hawker & Connell (1988) ist aber die Oberfläche dieses Kongeners nicht geringer als z.B. CB 52 (2,2',5,5'), weil eine Belegung in 2,2'-Stellung eine größere Abnahme der Oberfläche bewirkt als eine Belegung in 2,6-Stellung. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit scheint aber die Chlorierung eines Phenylringes in 2,3,6-Position zu einer noch stärkeren Abnahme der Molekülgröße zu führen als eine Substitution in 2,2'-Position. CB 16 (2,2',3) mit drei Chloratomen ist das einzige CB innerhalb der Homologengruppe mit zwei Chloratomen in ortho-Stellung und zusätzlich zwei nebeneinander liegenden Chloratomen. CB 16 zeigt daher sowohl Ähnlichkeiten mit CB 8 (zweifach chloriert) als auch mit anderen Cl₃-CB. Die Anordnung der Chlorsubstituenten in ortho-, meta- oder para-Position hat offensichtlich einen deutlichen Einfluss auf die Molekülgröße. Das unterschiedliche Sorptionsverhalten der CB kann somit besser über die Molekülgröße als über den Chlorierungsgrad beschrieben werden.

Wird die CB-Verteilung auf beide Phasen betrachtet, nachdem die abweichenden CB neu gruppiert wurden, so ergeben sich gleich vier verschiedene Sorptionsisothermen (Abb. 5.16). Dieses Ergebnis soll im Folgenden diskutiert werden:

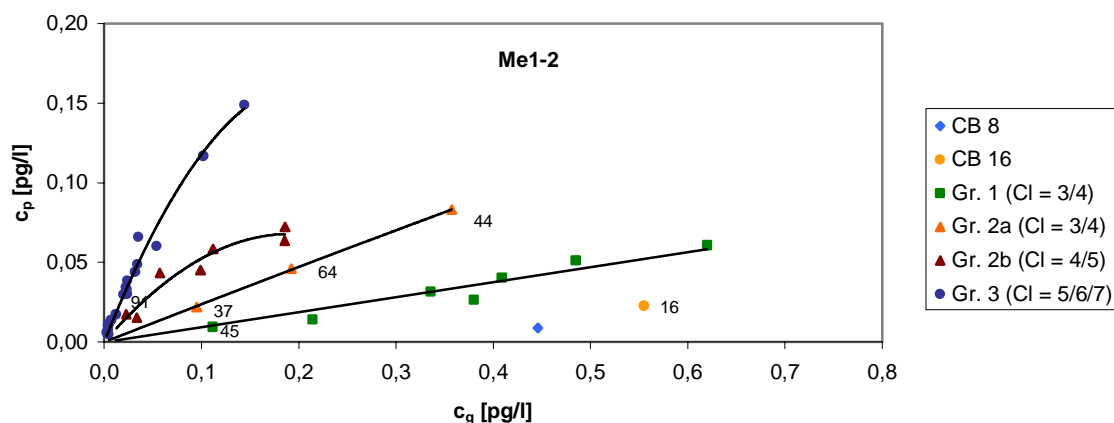


Abb. 5.16: Partikuläre CB-Konzentrationen [c_p, pg/l] gegen gelöste CB-Konzentrationen [c_g, pg/l] einzelner CB-Kongenerer der Wasserprobe M1-2 und Partikelprobe m1-2. Trennung der CB in vier Gruppen (Gr.) nach Homologen und Anordnung der Chloratome am Biphenylmolekül mit jeweiligem Verlauf der Sorptionsisothermen. Erneut gruppierte CB mit CB-Nummern.

Die Sorptionsisothermen lassen sich mathematisch durch die Gleichung nach Freundlich beschreiben:

$$c_p = K_d * c_g^n \quad \text{(Gleichung 1)}$$

Der Exponent n ist ein Maß für die Nichtlinearität der Isotherme und im einfachsten Fall gleich eins, wenn die Konzentration der an den Partikeln gebundenen CB (c_p) proportional zur Konzentration der in der Wasserphase gelösten CB (c_g) ist (lineare Sorptionsisotherme). Der Verteilungskoeffizient K_d ergibt sich aus der Steigung der linearen Isotherme. Ist n kleiner gleich eins, nähert sich die Kurve bei höheren Konzentrationen einem Maximalwert

(nichtlineare Sorptionsisotherme). In diesem Fall strebt die hydrophobe Matrix der Partikel mit sorbierten CB einen Sättigungszustand an.

Befindet sich die Verteilung der CB auf beide Phasen im Gleichgewichtszustand, so erhält man durch gegenseitiges Auftragen der logarithmierten partikulären und gelösten CB-Konzentrationen einen linearen Verlauf der Freundlich-Isotherme:

$$\log c_p = \log K_d + n \log c_g \quad (\text{Gleichung 2})$$

Diese Vorgehensweise erlaubt die Bestimmung der Parameter n (Steigung der Geraden) und K_d (Y-Achsenabschnitt). Aus Abbildung 5.17 ist deutlich zu erkennen, dass sich bei Auftragen von $\log c_p$ gegen $\log c_g$ der Probe Me1-2 insgesamt vier Geraden ergeben, anhand derer sich durch eine lineare Regression die Parameter bestimmen lassen. Das Sorptionsverhalten vieler CB kann somit durch insgesamt vier Gleichungen vorhergesagt werden:

$$\text{Gruppe 1} : c_p = 0,10 * c_g^{1,1}$$

$$\text{Gruppe 2a: } c_p = 0,24 * c_g^{1,0}$$

$$\text{Gruppe 2b: } c_p = 0,26 * c_g^{0,72}$$

$$\text{Gruppe 3} : c_p = 0,68 * c_g^{0,78}$$

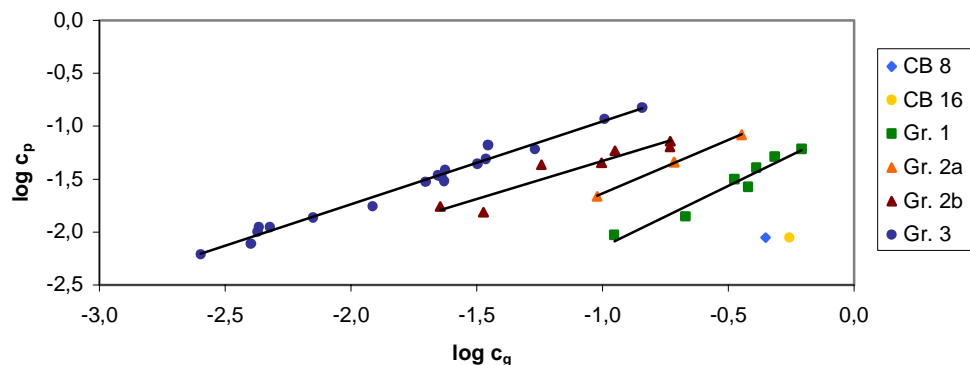


Abb. 5.17: Doppelt logarithmische Auftragung der partikulären CB-Konzentrationen [c_p , pg/l] gegen gelöste CB-Konzentrationen [c_g , pg/l] einzelner CB-Kongenere der Wasserprobe M1-2 und Partikelprobe m1-2. CB der vier Gruppen (Gr.) lassen sich jeweils über eine Regressionsgerade verbinden.

In Anbetracht der Ergebnisse kann vermutet werden, dass sich CB aus Gruppe 2b und 3 – also Verbindungen mit $\log K_{ow}$ größer 6 – einem Sättigungszustand des organischen Materials annähern. Neben der maximal möglichen Sorptionskapazität der CB ist eine weitere Ursache für das nichtlineare Sorptionsverhalten der CB zwischen Lösung und Feststoff denkbar: Laboruntersuchungen an Proben suspendierter Partikel aus dem Meerwasser (Skoglund et al., 1996; Wallberg & Andersson, 1999) und Modellberechnungen (Del Vento & Dachs, 2002) führten zu dem Ergebnis unterschiedlich schnell verlaufender Sorptionsprozesse der CB im Meerwasser. Diese lassen sich demnach unterscheiden in einen schnellen Übergang aus der Wasserphase an die Partikeloberfläche (Adsorption), gefolgt von einer langsamen Absorption in das Innere der Partikel. Ein Adsorptionsvorgang für CB dauert bis zum Erreichen einer Gleichgewichtseinstellung an der Oberfläche der Partikel Minuten bis Stunden, während ein

Gleichgewicht der CB zwischen Wasser und organischer Matrix innerhalb der Partikel erst nach Wochen bis Monaten erreicht ist. Ein linearer Sorptionsverlauf der CB aus einer Gruppe kann nun bedeuten, dass Adsorptions- und Desorptionsraten gleich sind, und dass diese Austauschprozesse relativ schnell verlaufen – zumindest so schnell, dass Faktoren wie z. B. Partikelwachstum ein Gleichgewicht der CB zwischen beiden Phasen nicht wesentlich beeinflussen können. Ein nichtlinearer Verlauf dagegen könnte bedeuten, dass es sich hierbei um die Aufnahme der CB in das Partikelinnere handelt (Absorption), bei der sie durch die Mikroporen und entlang hydrophober Porenwände hineindiffundieren und dort von der organischen Materie mehr oder weniger umhüllt und deswegen stark zurückhalten werden (Cornelissen et al., 1998). Unter der Annahme, dass CB nur sehr langsam wieder desorbieren, reichert sich die partikuläre Fraktion gegenüber der gelösten Fraktion im Laufe der Zeit an. In diesem Fall wäre die gegenüber der Sorption verlangsamte Desorption anhand der Wölbung der nichtlinearen Isotherme zu erkennen. Dies ist in Abbildung 5.18 am Beispiel der CB aus Gruppe 2b gezeigt. Nach Erreichen eines Gleichgewichtszustandes in Meerwasser würde sie allerdings in die lineare Isotherme 2 übergehen. CB aus Gruppe 2b würden dann genauso wie CB 37, 64 und 44 zwischen Wasser und Partikel linear verteilt werden.

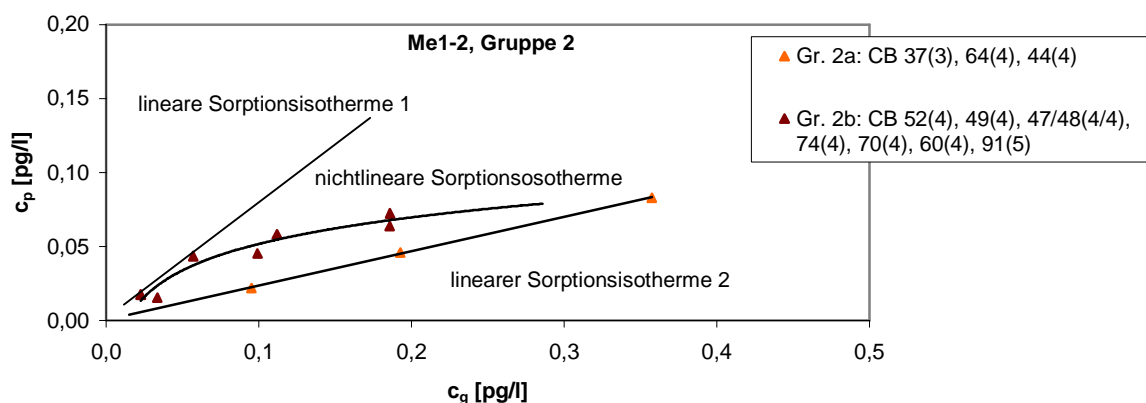


Abb. 5.18: Partikuläre CB-Konzentrationen [c_p , pg/l] gegen gelöste CB-Konzentrationen [c_g , pg/l] einzelner CB-Kongenere aus Gruppe zwei der Wasserprobe M1-2 und Partikelprobe m1-2. Dargestellt ist die nichtlineare Sorptionsisotherme, die im Falle eines erreichten Sättigungszustandes nach Zunahme des Partikelgehaltes in Richtung Gerade 1 tendieren würde, oder im Falle eines vorhandenen Ungleichgewichtes nach langsamer CB-Desorption bis zum Erreichen eines Gleichgewichtes in Gerade 2 übergehen würde.

Nimmt man aber einen erreichten Sättigungszustand in Meerwasser an, so würde sich durch Zunahme des Partikelgehaltes und damit Schaffung weiterer Sorptionsplätze der nichtlineare Verlauf einem linearen Verlauf nähern. Dieser Zustand ist in Abbildung 5.18 durch die Gerade 1 dargestellt. Für CB geringerer Molekülgröße (Gr. 1 und 2a) steht offenbar eine genügend große Anzahl von Sorptionsplätzen zur Verfügung bzw. treten keine kinetisch limitierten Sorptionsvorgänge ein. Zur weiteren Beantwortung der Frage, inwieweit ein Sättigungs- oder Gleichgewichtszustand einzelner Kongenere eingetreten ist, sollen die Beispiele zwei und drei betrachtet werden (Kap. 5.4.2 und 5.4.3).

log K_{oc} gegen log K_{ow}

Trägt man log K_{oc} einzelner CB der Probe Me1-2 gegen log K_{ow} auf, so erhält man zwei jeweils lineare Bereiche mit unterschiedlicher Steigung (Abb. 5.19). Bis zu einem log K_{ow}

von 6,5 steigt $\log K_{oc}$ linear an und nimmt darüber hinaus nicht mehr in demselben Maße zu wie $\log K_{ow}$. CB-Kongenere mit sechs und sieben Chloratomen ($\log K_{ow} > 6,5$) werden also zu einem geringeren Teil an die Partikel sorbiert, als nach $\log K_{ow}$ zu erwarten gewesen wäre.

Auch bisherige Laboruntersuchungen mit Phytoplanktonproben haben ergeben, dass die Korrelation $\log K_{oc}$ - $\log K_{ow}$ von CB-Kongeneren mit $\log K_{ow}$ größer 6 zu einer abgeflachten Steigung führt (Swackhamer & Skoglund, 1993; Stange & Swackhamer, 1994; Skoglund et al., 1996). Nach den Autoren handelt es sich hierbei um eine kinetisch eingeschränkte Aufnahme von CB in Phytoplankton, bei der große Moleküle wegen sterischer Hinderung nur sehr langsam in die Partikelmembran gelangen und deswegen kein Gleichgewicht zwischen Wasser und Feststoff erreichen. Axelman et al. konnten diese Ergebnisse in einer 1997 veröffentlichten Studie durch Untersuchungen in der Ostsee bestätigen. Darüber hinaus fanden sie eine kinetisch eingeschränkte Aufnahme von CB in Phytoplankton besonders bei relativ großen Partikeln, da weite Diffusionsstrecken innerhalb großer Partikelzellen von den höherchlorierten CB nur sehr langsam überwunden werden können.

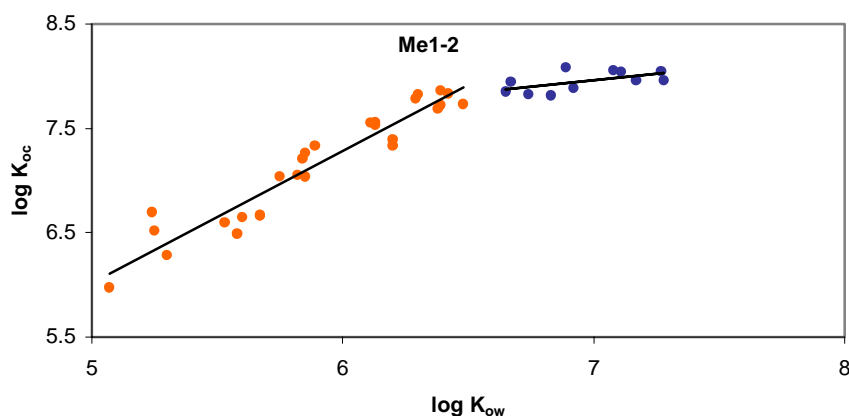


Abb. 5.19: $\log K_{oc}$ gegen $\log K_{ow}$ einzelner CB-Kongenere der Probe Me1-2 mit Regressionsgeraden. Trennung der CB in größer und kleiner $\log K_{ow}$ gleich 6,5.

Obwohl der „Knick“ zwischen den Geradenabschnitten in Abbildung 5.19 deutlich zu erkennen ist, kann die These eines nicht vorhandenen Gleichgewichtes der CB mit $\log K_{ow} > 6$ nicht bestätigt werden: Die gefundenen Sorptionsisothermen (Abb. 5.16) können belegen, dass das Verhältnis der partikulären und gelösten Konzentrationen einiger sich zwischen zwei Phasen verteilenden CB nicht nur bei höherchlorierten CB (Gruppe 3) annähernd konstant ist, sondern auch bei niedrigchlorierten CB (Gruppe 1 und 2a). Sind die $\log K_{oc}$ -Werte einiger CB also annähernd konstant, und liegen deren $\log K_{ow}$ -Werte trotzdem relativ weit auseinander, ergeben sich aus der Beziehung von $\log K_{oc}$ und $\log K_{ow}$ Geraden mit nur sehr geringer Steigung. Bisherige Untersuchungen konzentrierten sich hauptsächlich auf ganz bestimmte CB mit zwar weit auseinander liegenden Charakteristika aber mit jeweils nur einem oder zwei Vertretern einer Homologengruppe. Durch die Auswahl vieler Einzelverbindungen kann nun neben den höherchlorierten CB auch für weitere CB ein sogar waagerechter Verlauf der Relation von $\log K_{oc}$ zu $\log K_{ow}$ gefunden werden (Abb. 5.20). Es ist aber anzunehmen, dass sich diese CB im Gleichgewichtszustand befinden.

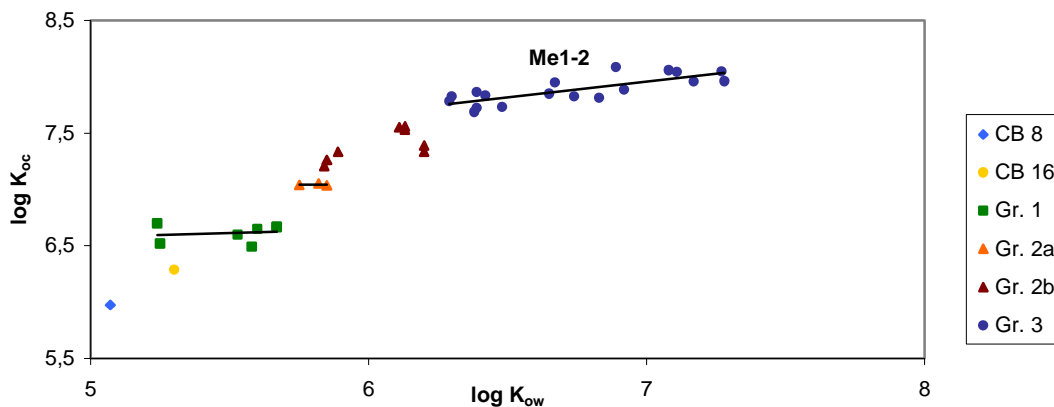


Abb. 5.20: Log K_{oc} gegen log K_{ow} einzelner CB-Kongenere der Probe Me1-2 mit Regressionsgeraden. Die CB-Kongenere sind nach Gruppen getrennt.

5.4.2 Probenbeispiel 2

CB-Verteilung auf gelöste und partikuläre Phase

Durch die sich ständig ändernden Bedingungen im Ozean – besonders durch Partikelwachstum, Partikelabbau und absinkende Partikel – werden die Sorptionsprozesse der CB immer wieder aufs Neue beeinflusst. Betrachtet man Blütenereignisse, bei denen sehr viel partikuläres Material gebildet wird, so stellt sich die Frage, ob in gleichem Maße auch sehr viel CB sorbiert werden und ob sich trotz variierenden Partikelgehaltes ein Gleichgewicht der CB zwischen fester und gelöster Phase einstellen kann. Eventuell ist der Kontakt zwischen Feststoff und Wasser nicht ausreichend; Beobachtungen in solchen Fällen ergaben kein Gleichgewicht (Swackhammer & Skoglund, 1993; Schulz-Bull et al., 1998).

Aus der Verteilung einzelner CB der Probe Me16 auf feste und flüssige Phase ergeben sich drei Sorptionsisothermen, die mehr oder weniger linear verlaufen (Abb. 5.21).

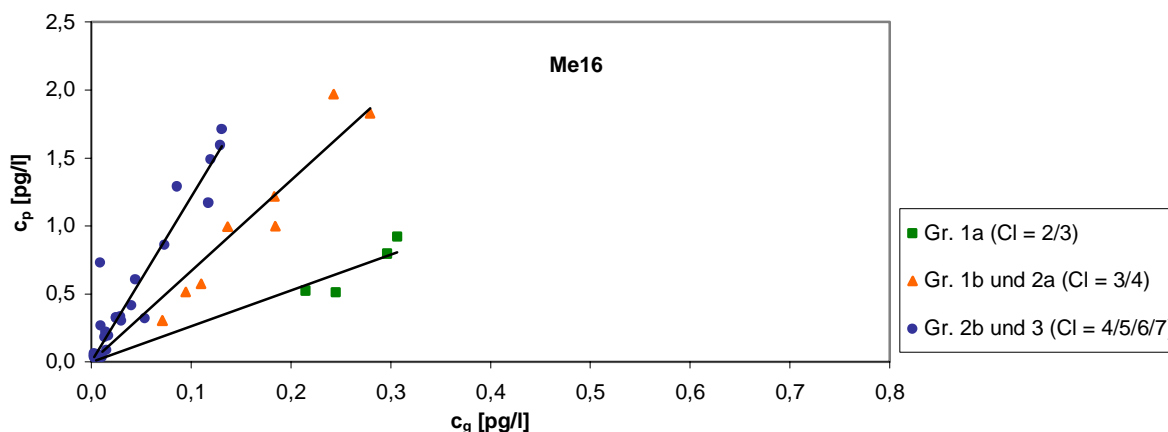


Abb. 5.21: Partikuläre CB-Konzentrationen [c_p , pg/l] gegen gelöste CB-Konzentrationen [c_g , pg/l] einzelner CB-Kongenere der Wasserprobe M16 und Partikelprobe m16 mit Regressionsgeraden. Trennung nach Homologen und Anordnung der Chloratome am Biphenyl.

Sobald genügend hohe Partikelgehalte und damit eine relativ große Anzahl an Sorptionsplätzen vorliegen, zeigt sich im Vergleich zur Probe Me1-2 die Besonderheit, dass ein „Zusammenrücken“ der CB-Werte zu erkennen ist. So zeigt sich gleich für CB mit 4, 5, 6 und 7 Chloratomen (Gruppe 2b und 3) ein ähnliches Sorptionsverhalten. Auch hier werden die CB-Kongenerere entsprechend der nach Hawker & Connell (1988) bestimmten Abfolge der CB-Oberflächengrößen getrennt. Gruppe eins a: Cl₂-CB 8 / Cl₃-CB 16, 17, 18 (di-ortho); Gruppe zwei: Cl₃-CB 28, 31, 22, 33 (mono-ortho) / Cl₃-CB 37 (non-ortho) / Cl₄-CB 45 (tri-ortho) / Cl₄-CB 44, 64 (di-ortho); Gruppe drei: Cl₄-CB 47/48, 49, 52 (di-ortho) / Cl₄-CB 70, 74, 60 (mono-ortho) / Cl₅-CB / Cl₆-CB / Cl₇-CB. Obwohl die Cl₄-CB 44, 64 (Gruppe zwei) und Cl₄-CB 47/48, 49, 52 (Gruppe drei) alle zwei Chloratome in ortho-Stellung haben, sind hiervon – wie schon für die Probe Me1-2 beschrieben – die Cl₄-CB 44, 64 durch eine Überlappung der Orbitale nebeneinander substituierter Chloratome insgesamt von geringerer Größe. Bemerkenswert ist auch die Aufteilung der Cl₃-CB in solche mit zwei Chloratomen (Gruppe 1a) in ortho-Stellung und solche mit nur einem Chloratom in dieser Stellung.

Ein hoher Partikelgehalt führt grundsätzlich zu einer vermehrten Sorption aller CB-Kongenerere. Ob bestimmte CB-Kongenerere im Laufe Partikelwachstums im Vergleich mit anderen dieser Substanzen bevorzugt sorbiert werden, erkennt man durch einen Vergleich der CB-Muster in den Proben m16 und m1-2. Anscheinend werden CB mit zwei, drei und vier Chloratomen relativ zu den anderen CB in höheren Anteilen am Gemisch sorbiert (Abb. 5.22). Episodisch auftretende Partikeltransporte während und nach einer Blüte in tiefere Schichten lassen daher vermuten, dass mehr niedrigchlorierte CB in die Tiefe gelangen als gemeinhin angenommen wird.

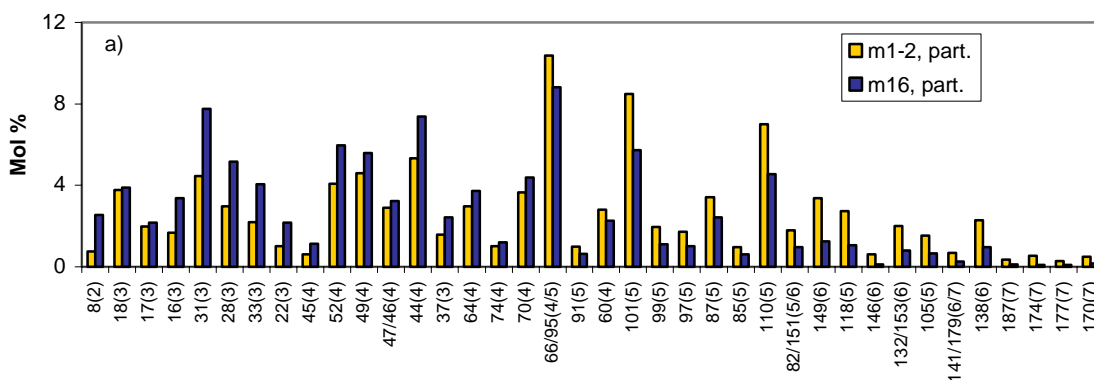


Abb. 5.22: CB-Zusammensetzung der Partikelproben m1-2 und m16 im Vergleich. In den Klammern steht die Anzahl der Chloratome des jeweiligen CB.

log K_{oc} gegen log K_{ow}

In Abbildung 5.23 sind log K_{oc} einzelner CB-Kongenerere der Probe Me16 in Abhängigkeit von log K_{ow} wiedergegeben. Die Einteilung der CB in drei Gruppen entspricht der aus Abbildung 5.21.

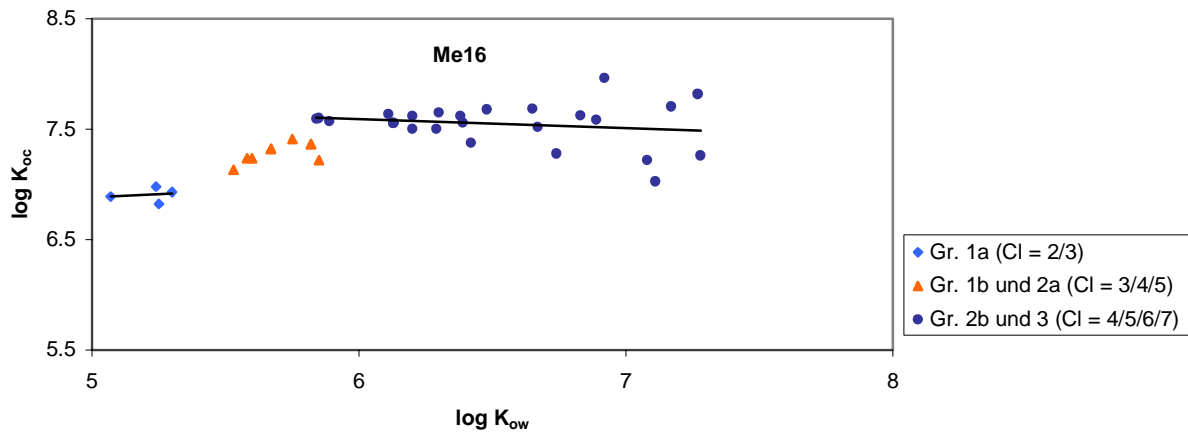


Abb. 5.23: Log Koc gegen log Kow einzelner CB-Kongenere der Probe Me16 mit Geraden geringer Steigung

CB aus Gruppe eins und drei ergeben einen annähernd waagerechten Verlauf der Geraden, die sich durch CB aus Gruppe zwei mit einem ansteigenden Verlauf verknüpfen lassen. Obwohl der K_{ow} -Wert zunimmt, bleibt der K_{oc} -Wert der CB aus Gruppe eins und drei in etwa konstant. Allerdings liegen die Punkte $\log K_{ow} > 6,5$ einiger CB mit sechs und sieben Chloratomen sehr diffus um die Gerade verteilt. Diese CB liegen wegen des stark variierenden Partikelgehaltes vermutlich nicht im Gleichgewicht zwischen gelöster und partikulärer Phase.

5.4.3 Probenbeispiel 3

CB-Verteilung auf gelöste und partikuläre Phase

Während die Probe m16 die höchsten partikulären Konzentrationen aller analysierten Proben aufwies, lagen in der Probe P13-16 die höchsten gelösten Konzentrationen vor. Auch im dritten Beispiel sollen zunächst durch Auftragen der partikulären gegen die gelösten Konzentrationen die hieraus resultierenden Isothermen betrachtet werden (Abb. 5.24).

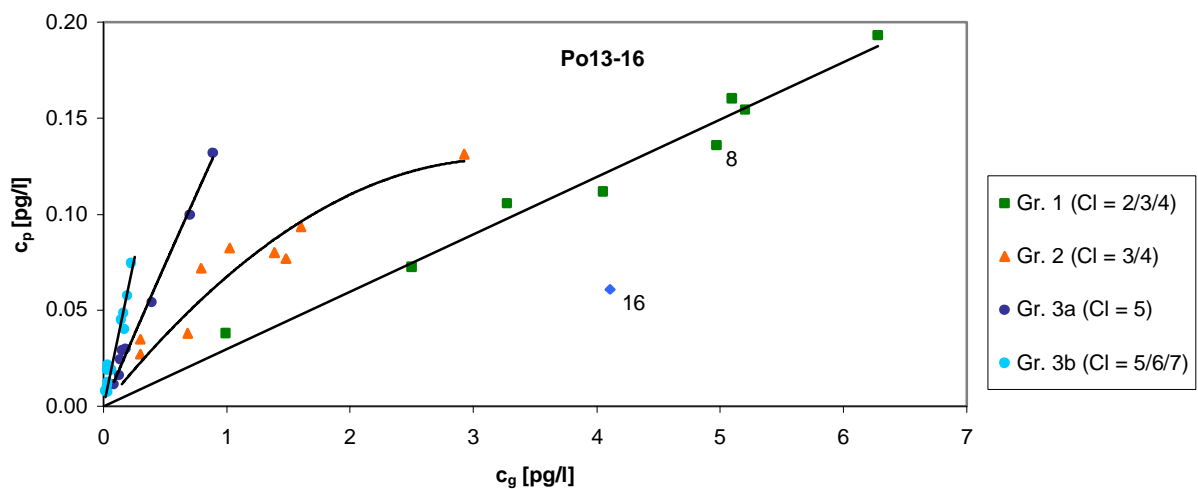


Abb. 5.24: Partikuläre CB-Konzentrationen [c_p , pg/l] gegen gelöste CB-Konzentrationen [c_g , pg/l] einzelner CB-Kongenere der Wasserprobe P13-16 und Partikelprobe p13-16 mit Sorptionsisothermen. CB-Trennung nach Homologen und Anordnung der Chloratome am Biphenyl. CB 8 und 16 sind gekennzeichnet.

Deutlich zu erkennen ist die nichtlineare Beziehung für den Verteilungskoeffizienten K_d zwischen gelöster und partikulärer Konzentration von CB aus Gruppe 2. Auf Grund hoher CB-Konzentrationen und gleichzeitig für ozeanische Verhältnisse relativ geringer Partikelgehalte ist das Verhältnis Anzahl CB/Anzahl Sorptionsplätze im Vergleich zu den anderen Beispielen wahrscheinlich am ausgeprägtesten. Somit stehen die einzelnen Verbindungen untereinander in verstärktem Konkurrenzkampf um die Sorptionsplätze. Die Folge hiervon ist die Aufteilung der CB aus Gruppe 3 in solche mit fünf Chloratomen (Gruppe 3a) und in solche mit überwiegend sechs und sieben Chloratomen (Gruppe 3b). Sechs- und siebenfach chlorierte CB werden nun wegen ihrer größeren Sorptionskapazität im Unterschied zu den CB mit fünf Chloratomen bevorzugt sorbiert. Weiterhin beträgt das Maß der Nichtlinearität n (Freundlich-Exponent) für die Sorptionsisotherme der niedrigchlorierten Kongenere 0,89. Also kann, nachdem sich CB aus Gruppe zwei ihrer maximalen Sorptionskapazität nähern, bei Zunahme der CB-Konzentrationen eventuell auch für CB mit niedrigerem Chlorierungsgrad ein bestimmter Maximalwert angenähert werden. Anhand dieses Probenbeispiels konnte gezeigt werden, dass ein Maximalwert einzelner CB-Kongenere an der Oberfläche des organischen Materials (Adsorption) annähernd erreicht werden kann, wenn die Konzentration der Verbindung in Meerwasser entsprechend hoch ist und/oder wenn der Partikelgehalt sehr gering ist. Dies steht im Einklang mit der bereits in Kapitel 5.2.2 gemachten Annahme, dass CB nur bis zu einer maximalen Menge sorbiert werden können. Bei weiterer Zunahme der CB-Konzentration wird sich dann nur die Konzentration gelöster CB erhöhen.

log K_{oc} gegen log K_{ow}

In Abbildung 5.25 finden sich bei Auftragen von log K_{oc} einzelner CB der Probe Po13-16 gegen log K_{ow} zwei jeweils lineare Bereiche mit unterschiedlicher Steigung (Abb. 5.19). Von CB 8, 17, 18, 22, 33, 28, 31 und 45 mit einem log K_{ow} -Bereich von 5,07 bis 5,67 steigt log K_{oc} nur sehr gering an.

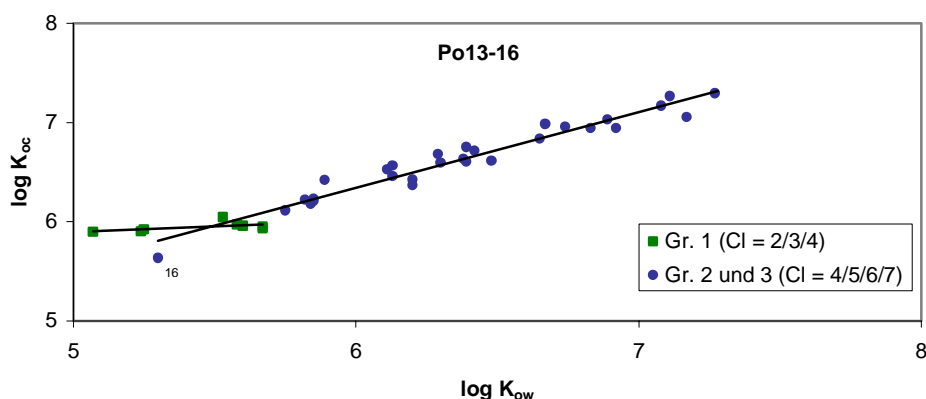


Abb. 5.25: Log K_{oc} gegen log K_{ow} einzelner CB-Kongenere der Probe Po13-16 mit Regressionsgeraden

Entgegen bisher verbreiteter Ansicht konnte anhand der Probenbeispiele festgestellt werden, dass nicht nur CB mit dem typischen Wert log K_{ow} größer 6 einen Sorptionsverlauf geringerer

Steigung der Beziehung $\log K_{oc}$ gegen $\log K_{ow}$ ergeben, sondern generell alle CB, die untereinander auf Grund ihrer Molekülgröße unter bestimmten Umweltbedingungen ähnliche Sorptionskapazitäten aufweisen. Bislang wurde angenommen, dass CB mit $\log K_{ow}$ größer 6 wegen ihrer zu geringen Löslichkeit in der organischen Matrix und/oder wegen sterischer Effekte großer Moleküle nicht oder nur in geringem Maße in die Biomembran suspendierter Partikel aus dem Meerwasser gelangen (Swackhamer & Skoglund, 1993; Stange & Swackhamer, 1994). Die Behauptung einer verhinderten Sorption aus sterischen Gründen kann in dieser Arbeit dadurch widerlegt werden, dass auch CB mit nur wenigen Chloratomen am Biphenylmolekül einen Sorptionsverlauf geringerer Steigung der Beziehung $\log K_{oc}$ gegen $\log K_{ow}$ zeigen (Abb. 5.25).

Nach Sobek et al. (2004) befinden sich nur solche CB im Gleichgewicht mit der wässrigen und partikulären Phase, deren $\log K_{oc}$ gegen $\log K_{ow}$ linear ist. Anhand eines umfassenden Probensatzes aus der Ostsee fanden sie für sämtliche analysierten CB auch unter verschiedenen biogeochemischen Gegebenheiten einen linearen $\log K_{ow}$ - $\log K_{oc}$ -Verlauf. Ein wesentlicher Faktor ist hierbei ganz einfach die unterschiedliche Auswahl und Anzahl der analysierten CB-Kongenere. Ein eventuell vorhandener waagerechter $\log K_{ow}$ - $\log K_{oc}$ -Verlauf von niedrigchlorierten CB ist – neben denen der höherchlorierten CB – in der Arbeit von Sobek et al. (2004) aber erst gar nicht zu erkennen, da nur CB 28 und 31 verwendet wurden. Werden $\log K_{ow}$ -Werte gegen $\log K_{oc}$ -Werte aufgetragen, kommt eine linear ansteigende Beziehung durch K_{ow} -Werte derjenigen CB-Kongenere zustande, die einer nichtlinearen Sorptionsisotherme folgen. Der entscheidende Punkt ist demnach, dass eine Relation der logarithmierten Verteilungskoeffizienten nur dann erlaubt ist, wenn K_{oc} – genauso wie K_{ow} ! – aus den gesättigten Zuständen ermittelt wurde.

Zur eindeutigen Klärung der Frage, inwieweit Hysterese-Effekte bei der Sorption und/oder Sättigungszustände einzelner CB im Meerwasser vorhanden sind, bedarf es weiterer Messungen in Ozeanregionen.

5.4.4 Zusammenhang zwischen Verteilungskoeffizient K_{oc} und K_{ow}

Beide Verteilungskoeffizienten (K_{oc} und K_{ow}) sind unentbehrliche Parameter, möchte man die Verteilung organischer hydrophober Substanzen in der Umwelt beschreiben. K_{oc} kann mit K_{ow} durch folgende Formel in Beziehung gebracht werden (Kap. 2.1, Seite 7):

$$\log K_{oc} = a + b \log K_{ow} \quad (\text{Gleichung 3})$$

Die Konstante a drückt die unterschiedlichen Wechselwirkungen der Substanzen hinsichtlich Partikelmaterial und Lösungsmittel Oktanol aus. Die Konstante b (Steigung der linearen Beziehung) ist ein Maß für die unterschiedliche Polarität zwischen der organischen Materie der Partikel und dem Lösungsmittel Oktanol (Sobek et al., 2004).

Bereits Karickhoff (1981) bestimmte für die Sorption einiger hydrophober organischer Verbindungen in Böden die Konstanten a (-0,35) und b (1,00). Diese Konstanten und K_{ow} -Werte der jeweiligen Verbindungen wurden oftmals dazu benutzt, um aus der obigen Formel die entsprechenden K_{oc} -Werte zu berechnen, und diese dann auch auf andere Kompartimente und Verbindungen zu übertragen. Die berechneten K_{oc} -Werte wurden

außerdem neben weiteren physikalisch-chemischen Parametern in Verteilungsmodelle eingesetzt, um so die Verteilung und den Transport hydrophober organischer Verbindungen in Seen (Mackay & Paterson, 1991; Mackay et al., 1994), im Meerwasser (Shatalov et al., 2000; Strukov et al., 2000) und global (Wania & Mackay, 1995; 1996) zu modellieren. Globale Multimodellmodelle benutzen außerdem ein und denselben K_{oc} -Wert, um die Verteilung der Substanzen zwischen Wasser und organischem Kohlenstoff im Erdreich, in Sedimenten und im suspendierten Material im Oberflächenwasser der Ozeane zu berechnen (Wania & Mackay, 1995; 1996). Manchmal werden zur Beschreibung globaler Verteilungsprozesse nur K_{ow} -Werte verwendet (Scheringer et al., 2000). Vielfache Untersuchungen haben aber gezeigt, dass es nicht möglich ist, eine allgemein gültige Beziehung zwischen K_{oc} und K_{ow} herzuleiten, die für viele hydrophobe organische Substanzen, Umweltkompartimente und Umweltbedingungen gleichzeitig zutrifft (Gawlik et al., 1997).

Es ist daher erforderlich, einen Zusammenhang beider Verteilungskoeffizienten herzuleiten, der nur für CB und nur für den Ozean Gültigkeit zeigt. Ein Ziel dieses Kapitels ist nun, aus den Ergebnissen von a und b einen Zusammenhang zwischen K_{ow} und K_{oc} herzuleiten, durch den die Verteilung einzelner CB-Verbindungen in dem Ozean vorhersagbar wird, und der in globalen Verteilungsmodellen speziell für den Ozean eingesetzt werden kann. Die Konstanten a und b können nur berechnet werden, wenn eine lineare Korrelation zwischen den logarithmierten Koeffizienten $\log K_{oc}$ und $\log K_{ow}$ beobachtet werden kann, und wenn diese für alle CB-Kongeneren und Ozeanbedingungen ungefähr gleich ist. Die in Kapitel 5.4.1 bis 5.4.3 gezeigten Beispiele lassen aber erkennen, dass keineswegs die genannte Korrelation für alle CB zutrifft. Dies bedeutet, dass für solche Verbindungen K_{oc} nicht aus K_{ow} abgeleitet werden darf, was oftmals aber nicht berücksichtigt wird. Nach Baker et al. (2000) ist daher die Herleitung von K_{oc} aus K_{ow} mit einem Fehler behaftet, vor allem, wenn diese zur Beschreibung globaler Verteilungsprozesse eingesetzt werden. Variierende Partikel- und CB-Gehalte im Ozean verändern das Sorptionsverhalten der CB-Kongeneren enorm.

Unter Vernachlässigung der waagerechten Geraden bzw. Geraden mit geringer Steigung konnte für die Proben (Anzahl gleich acht) aus dem Nordatlantik folgende Gleichung ermittelt werden:

$$\log K_{oc} = 1,74 + 0,94 \log K_{ow} \quad (\text{Bestimmtheitsmaß } R^2 = 0,92)$$

Die Steigung b liegt in einem Bereich von 0,71 bis 1,27 (Mittelwert: 0,94), also weichen die Polaritäten oder auch Löslichkeitseigenschaften der organischen Matrix und des Oktanols nicht sehr stark voneinander ab. Die ermittelten $\log K_{oc}$ -Werte der Proben liegen alle über denen der $\log K_{ow}$ -Werte, so dass die Konstante a einen positiven Wert von 1,74 ergibt, der sich durch folgende Annahmen begründen lässt: Auch wenn die organische Matrix der Partikel wie ein Lösungsmittel für hydrophobe organische Verbindungen wirkt, ist ein Übergang in die Biomembran der Partikel nicht zu vergleichen mit einem Übergang in die Oktanolphase. Man kann davon ausgehen, dass die organische Matrix des Phytoplanktons eine stärkere Affinität in Bezug auf CB zeigt als auf Oktanol (Stange & Swackhammer, 1994). Die Biomembran ist im Vergleich zum Lösungsmittel Oktanol stärker strukturiert und enthält weniger Wasser – denn nach Einstellung eines Gleichgewichtes Oktanol/Wasser liegt

in der Oktanolphase eine geringe Menge Wasser gelöst vor, die nach Axelmann et al. (1997) über der Wassermenge in der Membran liegt –, wodurch mehr CB gelöst werden und ein höherer K_{oc} erreicht wird. Der Übergang hydrophober Substanzen aus der Wasserphase in Oktanol ergibt nur eine geringe Entropieänderung. Findet ein Übergang in organisches Material statt, ist dieser mit einem erhöhten Entropiegewinn verbunden, weswegen hydrophobe Moleküle im Vergleich zur Oktanolphase verstärkt von der organischen Matrix der Partikel sorbiert werden (Sablij, 1993).

Untersuchungen aus der Ostsee ergaben unter der Annahme eines linearen Anstiegs der Beziehung $\log K_{oc}$ zu $\log K_{ow}$ für die Konstante a einen Bereich von 0,99 bis 2,07 und für b von 0,63 bis 0,88 (Bruhn & McLachlan, 2002; Sobek et al., 2004). Aus welchen Werten letztendlich der „richtige“ K_{oc} -Wert berechnet werden kann, lässt sich schwer sagen.

Besser ist es vermutlich, einen K_{oc} -Bereich anzugeben, in den verschiedene Sättigungs- und Gleichgewichtszustände der CB mit einbezogen werden können. Unter Berücksichtigung der gefundenen Parameterwerte aus der Ostsee und dem Nordatlantik ergibt sich nach Gleichung 3 für eine Verbindung mit $\log K_{ow} = 6$ ein möglicher Bereich von $\log K_{oc}$ 4,77 bis 7,71. Die weit auseinander liegenden Werte sind aber für Modelle ungeeignet.

Auf jeden Fall müssen alle CB berücksichtigt werden, also auch z.B. CB mit $\log K_{ow} > 6$. Deswegen müsste genau genommen für jede einzelne Gerade mit unterschiedlicher Steigung, die sich aus der $\log K_{oc}$ gegen $\log K_{ow}$ -Beziehung vieler CB ergibt, ein K_{oc} -Wert berechnet werden. Eine weniger aufwendige Methode ist nicht die Darstellung mehrerer Geraden, sondern die eines Kurvenverlaufes. Aus den Mittelwerten der Nordatlantikproben (Anzahl: 8) ergibt sich somit ein Verlauf, wie er in Abbildung 5.26 dargestellt ist und der durch folgende Formel wiedergegeben wird:

$$\log K_{oc} = -0,24 \log K_{ow}^2 + 3,51 \log K_{ow} - 5,28 \quad (R^2 = 0,94)$$

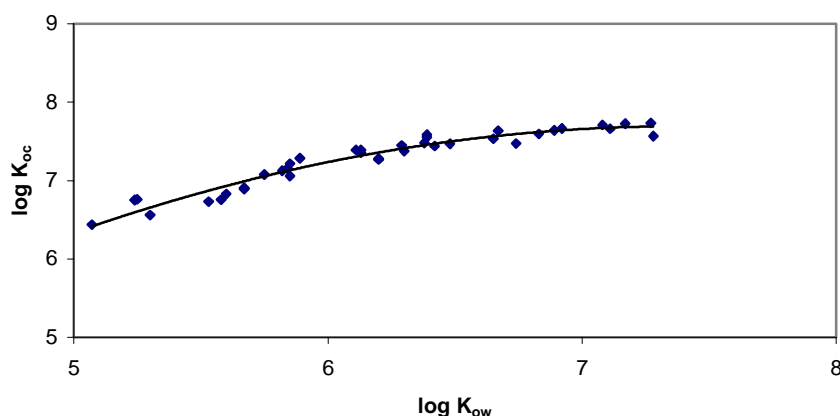


Abb. 5.26: Log K_{oc} gegen $\log K_{ow}$ einzelner CB-Kongenerere. Mittelwerte aus acht analysierten Proben.

5.4.5 Vergleich der CB-Zusammensetzungen in Nordatlantikproben und technischen Gemischen

Ein Vergleich der CB-Zusammensetzungen (Mol%) in den verschiedenen industriell hergestellten technischen Gemischen mit denen in untersuchten Oberflächenproben des Nordatlantiks erlaubt Rückschlüsse auf Quellen, Transportwege, Verteilungsverhalten und Senken der Einzelkomponenten in der Umwelt sowie Aussagen über das in die Atmosphäre emittierte CB-Muster. Weiterhin sollen die CB-Muster einiger Proben aus unterschiedlichen Tiefen der ozeanischen Wassersäule untereinander bzw. mit dem des Sediments verglichen werden, um Aussagen über das kongenerenspezifische Verteilungsverhalten in Abhängigkeit von der Wassertiefe zu erhalten. Insgesamt kann somit die veränderte CB-Zusammensetzung von der PCB-Lagerstätte bis ins Oberflächenwasser des Nordatlantiks und weiter bis ins Tiefseesediment verfolgt werden.

Vergleich mit technischen Gemischen

Um die im Nordatlantik gefundenen CB-Muster besser interpretieren zu können, sollen zunächst solche Prozesse betrachtet werden, die möglicherweise zu einer Veränderung der relativen CB-Anteile in der Umwelt beitragen: Bis heute werden die PCB aus den technischen Gemischen permanent, z.B. durch Entweichen aus Deponien oder industriellen Anlagen, in die Umwelt eingetragen (Primäremission). Dabei werden die einzelnen Kongenere entsprechend ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften unterschiedlich stark auf die verschiedenen Umweltkompartimente Erdreich, Vegetation, Atmosphäre, Schelfsediment, Ozean und Tiefseesediment verteilt und global fraktioniert. Nach Wania & Mackay in einer Studie von 1996 und nach Meijer et al. (2003) wurden von den CB die leichter flüchtigen bislang globaler verteilt (Ferntransport) als die schwerer flüchtigen. Ockenden et al. (2003) konnten außerdem feststellen, dass zwar höherchlorierte CB nach erfolgter Deposition auf Böden und Pflanzen irreversibel zurückgehalten, niedrigchlorierte CB (also CB mit höheren Dampfdrücken) jedoch überwiegend wieder in die Atmosphäre reemittiert werden (Sekundäremission). Durch wiederholt eintretende Depositions- und Emissionsprozesse steigt der Anteil niedrigchlorierter CB mit zunehmender Entfernung der Schadstoffe von der Quelle immer weiter an. Insgesamt werden somit hauptsächlich CB mit relativ hohen Dampfdrücken im Verlauf mehrerer Jahrzehnte in kältere Regionen der Erde transportiert, in denen auf Grund der dort geringeren Temperaturen die CB nach dem Eintrag ins Erdreich sehr viel weniger wieder in die Atmosphäre verflüchtigt werden (Wania & Mackay, 1993; Wania et al., 1999). Dieser als „globale Destillation“ bezeichnete Vorgang ist aber umstritten. Andere Untersuchungen fanden in der Atmosphäre vor allem für niedrigchlorierte CB hohe Abbauraten durch Reaktion mit Hydroxyl-Radikalen (Anderson & Hites, 1996; Mandalakis et al., 2003). Inwieweit die relative Anreicherung dieser CB während des Transportes dadurch wiederum verringert wird, ist bislang nicht geklärt und Gegenstand kontroverser Diskussion (Axelman & Broman, 2001; Wania & Daly, 2002). Diese Prozesse sind in Abbildung 5.27 dargestellt.

Der Hauptproduzent der technischen Gemische weltweit sind die USA mit 48% der gesamten Produktion, gefolgt von Westeuropa mit 33% (Breivik et al., 2002a). Es ist anzunehmen, dass

fast ausschließlich in der nördlichen Hemisphäre die PCB-Produkte verwendet und in die Atmosphäre emittiert wurden und zum Teil immer noch werden. Die technischen Gemische aus den USA mit dem Handelsnamen Aroclor wurden hauptsächlich mit 42% (Aro 1242), 48% (Aro 1248), 54% (Aro 1254) und 60% (Aro 1260) Chlorgehalt produziert. Ähnliche Produktionsbedingungen führten zu Ähnlichkeiten in der Zusammensetzung weltweit produzierter technischer Gemische (Schulz et al., 1989; Kannan et al., 1992). Das im Nordatlantik entstandene Kongenerenmuster dürfte sich also überwiegend aus den gerade erwähnten PCB-Produkten zusammensetzen und wird deswegen mit diesen verglichen. Im gegenseitigen Vergleich dieser Muster können so Rückschlüsse auf die während des CB-Ferntransportes von der Quelle (Industrieregionen) bis in weit entfernte Regionen des offenen Ozeans stattfindenden Verteilungs-, Fraktionierungs- und Abbauprozesse gezogen werden.

Troposphäre

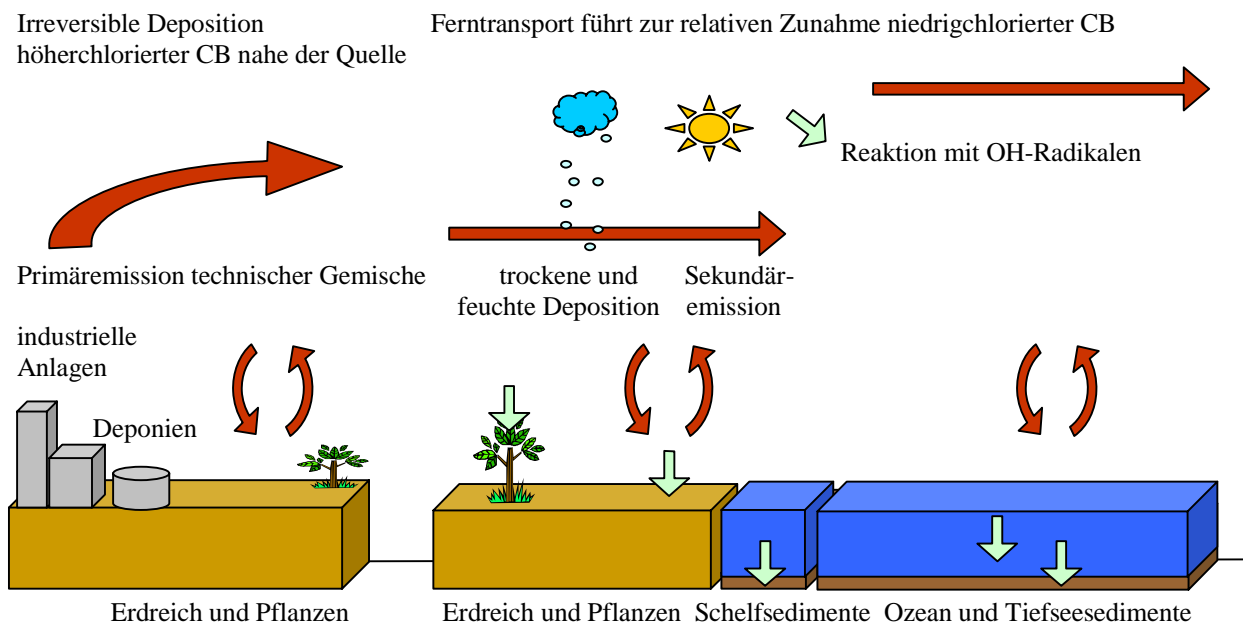


Abb. 5.27: Schematische Darstellung globaler Umweltsenken (gekennzeichnet durch hellgrüne Pfeile) und CB-Fraktionierungsprozesse. Höherchlorierte CB werden im Erdreich, in Pflanzen und in Schelfsedimenten zum Teil irreversibel angereichert. Niedrigchlorierte CB werden nach Depositionsprozessen zu einem großen Teil wieder in die Atmosphäre reemittiert und insgesamt über lange Distanzen in entfernte Regionen der Erde transportiert und/oder über Hydroxyl-Radikale abgebaut. Während des Ferntransportes unterliegen die Kongenere immer wieder Depositions-/Emissionsvorgängen. In dieser Arbeit werden die Umweltsenken Tiefenwasser und Tiefseesedimente der Ozeane untersucht sowie eingetretene CB-Fraktionierungsprozesse bis in entlegene Ozeanregionen und weiter bis ins Tiefseesediment.

In Abbildung 5.28 ist die CB-Zusammensetzung im Oberflächenwasser des Nordatlantiks (durchschnittliches Muster der Nordatlantikproben der Poseidonexpedition) und in den technischen Gemischen Aroclor 1242, 1248, 1254 sowie 1260 im Vergleich dargestellt. Die niedrigchlorierten Kongenere sind im linken Bereich und die höherchlorierten Kongenere im rechten Bereich der Abbildung gezeigt.

Die Abbildung lässt erkennen, dass in erster Linie die prozentualen CB-Anteile in den Nordatlantikproben denen im technischen Gemisch 1242 größtenteils entsprechen. Nordatlantikproben und Aro 1242 zeichnen sich durch hohe prozentuale Anteile an den niedrigchlorierten Kongeneren mit zwei (CB 5/8) und drei Chloratomen (CB 18/15, 17, 16/32, 31, 28 und 20/33) aus. Im Vergleich dazu weist Aro 1248 teilweise auch einen hohen relativen Anteil niedrigchlorierter CB auf, allerdings kommt die Einzelverbindung CB 8 (ganz links im Diagramm zu sehen) zu einem weitaus geringeren Anteil vor. Ein Anteil dieses Gemisches in den Proben ist eher fraglich. Zusätzliche Mol%-Anteile in den Proben insbesondere der CB 66/95, 101, 110 und 138 lassen jedoch vermuten, dass auch Aroclor 1254 zum Teil in den Umweltproben enthalten ist. Zwar treten diese Kongenere auch in dem Gemisch Aro 1260 in relativ hohen Anteilen auf, dafür kommen aber auch höherchlorierte CB – wie CB 177 und CB 170/190 – verstärkt vor, die in den Proben wiederum nur in sehr geringen Anteilen gefunden wurden.

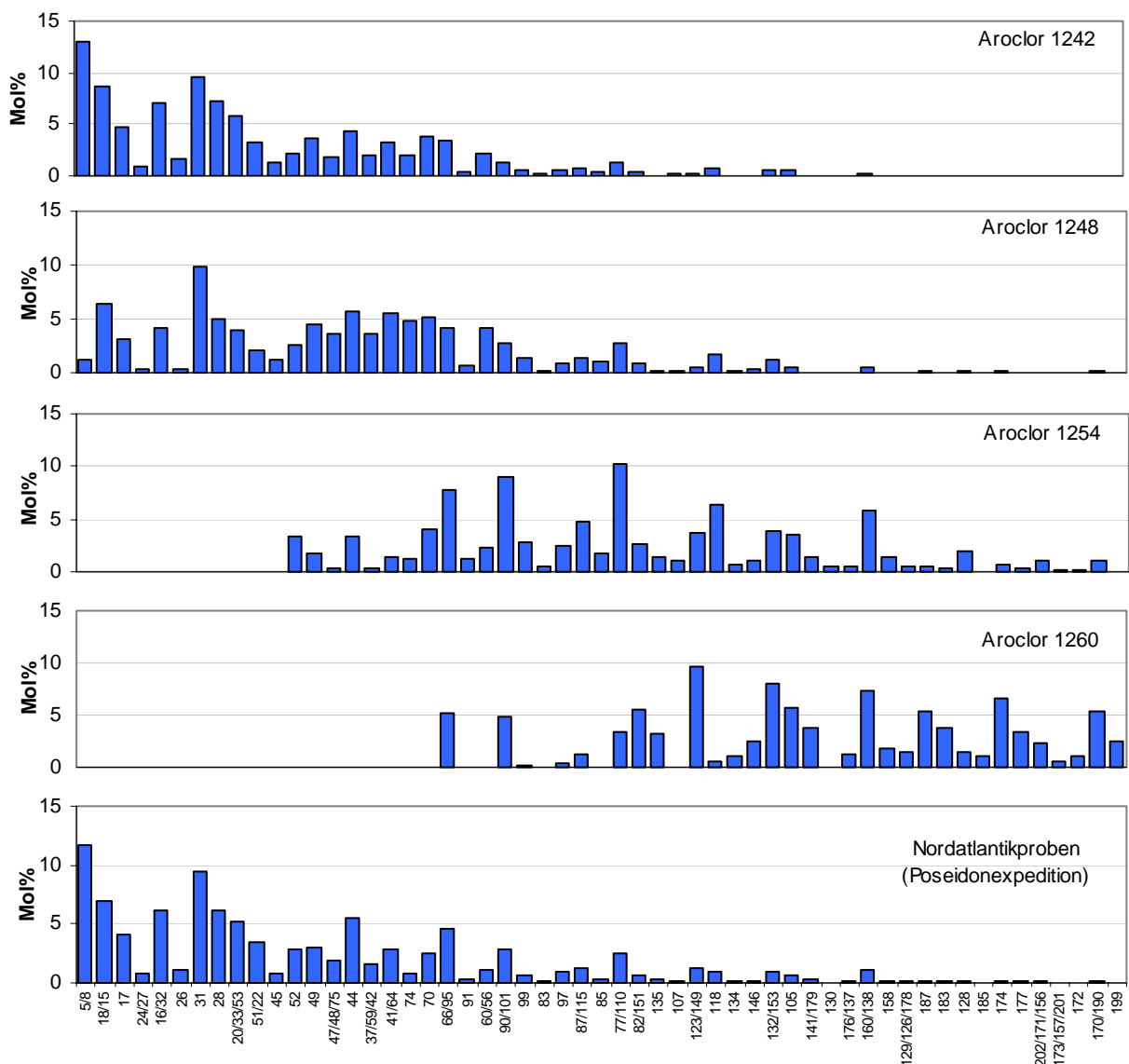


Abb. 5.28: Vergleich der CB-Zusammensetzungen verschiedener technischer Gemische (Aroclor-Serie) mit der durchschnittlichen CB-Zusammensetzung aus den Oberflächenproben des Nordatlantiks (unterste Graphik)

Von entscheidender Bedeutung ist dabei das im Rahmen dieser Arbeit zur Probenaufarbeitung wegen des relativ hohen Dampfdruckes niedrigchlorierter CB erstmalig angewandte Verfahren der „Kaltextraktion“. Im Unterschied zu der üblicherweise eingesetzten Soxhletextraktion sind während des Extraktionsvorganges des Probenmaterials keine erhöhten Temperaturen erforderlich. Eine Beschreibung und ein Vergleich beider Verfahren sind ausführlich in Kapitel 4.2 gegeben. In diesem Zusammenhang konnte durch die „Kaltextraktion“ im Vergleich zur Soxhletextraktion ein deutlich höherer Anteil in den Proben an relativ leicht flüchtigen CB (vor allem CB 8 ($n_{Cl} = 2$) und einige CB mit 3 Chloratomen) gefunden werden. Diese CB entweichen bei Temperaturerhöhung während der Soxhletextraktion vermutlich zu erheblichen Teilen aus der Apparatur. Im Allgemeinen werden Atmosphären-, Boden-, Sediment- und Meerwasserproben für eine Analyse hydrophober organischer Verbindungen wie Pestizide, DDT oder CB mit der Rückflussapparatur extrahiert. Sollen jedoch CB mit zwei und drei Chloratomen bzw. andere hydrophobe Verbindungen mit etwa gleicher Flüchtigkeit untersucht werden, ist die „Kaltextraktion“ dieser Methode vorzuziehen.

Die relative CB-Verteilung der Poseidonproben ist die der technischen Gemische über den gesamten CB-Bereich qualitativ und quantitativ dann sehr ähnlich, wenn die PCB-Produkte in einem Mischungsverhältnis aus 85% Aro 1242 und 15% Aro 1254 vorliegen (Abb. 5.29). Aus diesen Ergebnissen lassen sich nun Rückschlüsse über globale Verteilungsprozesse der Schadstoffe im globalen Rahmen herleiten.

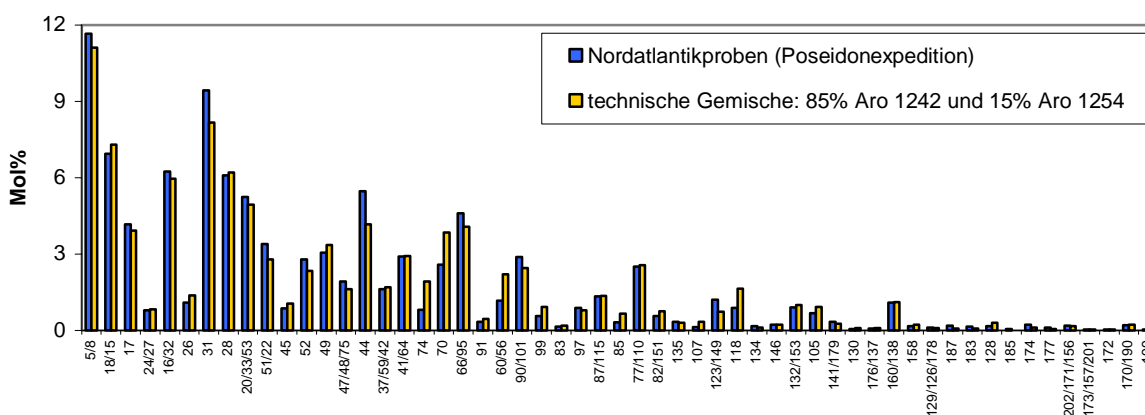


Abb. 5.29: Vergleich der prozentualen Anteile (Mol%) einzelner CB-Kongenerer der Nordatlantikproben (Durchschnittswerte aus den Proben der Poseidonexpedition) mit denen eines Gemisches aus Aro 1242 (85%) und Aro 1254 (15%).

Primäre und sekundäre Emission

Wenn überhaupt, gelangen die Produkte Aro 1248 und Aro 1260 scheinbar nur in sehr geringen Mengen über den atmosphärischen Ferntransport in weit entlegene Regionen der Erde. Das Fehlen des Gemisches Aro 1248 in den Umweltproben kann auf die insgesamt nur geringe Produktionsmenge bzw. nur wenig für den Gebrauch in Umlauf geratene Menge zurückgeführt werden. Die Herstellung von Aro 1260 wurde im Vergleich mit den anderen Gemischen auf Grund der ausgeprägten Persistenz höherchlorierter CB schon zwei Jahrzehnte nach Produktionsbeginn (ab 1950) stark gedrosselt. Dieses Gemisch gelangte durch Ausgasen

aus geschlossenen Geräten – hauptsächlich aus älteren Transformatoren – in die Umwelt, die wahrscheinlich bis heute zum Teil in Deponien gelagert werden. Entweder entweicht auch nach vielen Jahren nur noch sehr wenig der Substanzen aus Aro 1260 von den Deponien in die Atmosphäre und/oder es wurde bisher die im Laufe von Jahrzehnten in die Atmosphäre abgegebene Mengen dieses PCB-Produktes zum größten Teil mehr oder weniger nahe der Quelle deponiert und irreversibel z.B. an den organischen Kohlenstoff von Bodenpartikeln gebunden. Hauptsächlich jedoch werden die relativen CB-Beiträge in den Proben durch das Gemisch Aro 1242 repräsentiert, deren überwiegend niedrigchlorierte CB vermutlich entsprechend stark in die Umwelt primär und anschließend sekundär emittiert worden sind und über weite Strecken in entfernte Regionen wandern. Nicht ganz so offensichtlich wird das Gemisch Aro 1254 über lange Distanzen weltweit transportiert, trotzdem werden hiervon scheinbar genügend CB immer wieder sekundär emittiert, um die Atmosphäre des Nordatlantiks zu erreichen.

Globaler Ferntransport niedrigchlorierter CB

Zunächst einmal kann der bereits beschriebene globale Ferntransport niedrigchlorierter CB eindeutig bestätigt werden. Die Einzelkomponenten in den Proben mit zwei und drei Chloratomen (CB 8, 18, 17, 16, 31, 28, 20 und 22) weisen zusammen einen prozentualen Mol%-Anteil von 55% der gesamten CB auf. Ein Vergleich mit CB-Mustern analysierter Wasser- und Partikelproben aus Regionen des offenen Ozeans des Südpazifiks soll dazu beitragen, weitere Hinweise auf den globalen Ferntransport zu erhalten: Sowohl in den Nordatlantikproben als auch in den Südpazifikproben dominieren die oben erwähnten CB, von denen besonders CB 8 durch hohe Anteile auffällt. Ein derartig hoher Anteil niedrigchlorierter CB konnte hier zum ersten Mal in Umweltproben gefunden werden.

Von allen in den Proben analysierten Verbindungen sind die CB 8, 16, 17 und 18 durch eine besonders hohe Wasserlöslichkeit sowie Flüchtigkeit charakterisiert. Von diesen existieren bisher nur wenige Kenntnisse im Hinblick auf globale Verteilungsprozesse.

Fraktionierungs- und Abbauprozesse einzelner Kongenere

Für eine Diskussion von eventuell in der Umwelt eingetretenen Fraktionierungsprozessen einzelner Kongenere soll zunächst auf Ergebnisse aus vorherigen Kapiteln zurückgegriffen werden. In Kapitel 5.2.3 wurde angedeutet, dass ständige Austauschprozesse an der Grenzfläche Luft/Ozean zu unterschiedlichen Mustern in den einzelnen Proben führen. Relativ große Mol%-Schwankungen sowohl in den Wasserproben als auch in den Partikelproben zeigen vorwiegend zwei- und dreifach chlorierte Biphenyle. Die relativ hohe Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit dieser niedrigchlorierten CB bei gleichzeitig unterschiedlichen Wetterbedingungen vor bzw. während der Beprobung – verstärkter Eintrag in den Ozean über Niederschläge und Austrag in die Atmosphäre bei viel Wind und/oder Sonne – verursachen die stark variierenden Anteile dieser CB in den Proben. Werden die CB-Muster einzelner Nordatlantikproben also untereinander verglichen (Kap. 5.2.3, Abb. 5.8), weichen diese teilweise stark voneinander ab. Zusätzlich soll erwähnt werden, dass von CB mit bestimmten ähnlichen Strukturmerkmalen auch sehr ähnliche Grenzflächenaustausch-

und Sorptionsprozesse zu erwarten sind (Kap. 5.4.1, 5.4.2 und 5.4.3). CB mit zwei und drei Chloratomen in ortho-Stellung zeigen im Vergleich mit CB, die nur ein oder kein Chloratom in ortho-Stellung aufweisen, bei gleicher Atomanzahl einen geringeren logarithmierten Verteilungskoeffizienten K_{ow} (bzw. K_{oc}). Deswegen werden die CB 16, 17 und 18 (di-ortho) von den CB 28, 31, 22 und 33 (mono-ortho) in der Umwelt getrennt.

Das Resultat dieses Kapitels besagt folgendes: Wird das CB-Muster einer einzelnen Probe mit denen verschiedener PCB-Produktmischungen verglichen, zeigen sich von Fall zu Fall große oder geringe Abweichungen. Die Muster der Einzelproben variieren räumlich wegen der unterschiedlichen Mobilität der Kongenere, insgesamt aber setzen sich die im Nordatlantik vorkommenden Kongenere wie eine Mischung aus zwei technischen Gemischen zusammen. Ebenso ähneln sich die jeweils durchschnittlichen CB-Muster der Meteorproben und der Poseidonproben stark, obwohl zwischen den Probenahmen drei Jahre vergangen sind. Der großräumigen, langsam veränderlichen Schadstoffverteilung im Ozean stehen kurzfristigen, starken Konzentrations- und Mol%-Schwankungen gegenüber.

Unter der Voraussetzung, dass tatsächlich zum größten Teil Aro 1242 und geringer auch Aro 1254 primär sowie sekundär emittiert, weit transportiert und in den Nordatlantik eingetragen würden, würde bedeuten, dass zumindest während der Dauer des Transportes kein oder nur ein kaum erkennbarer Abbau einzelner Verbindungen mit zwei und drei Chloratomen stattgefunden hat. Die zwischen den Nordatlantikproben gefundenen unterschiedlichen Anteile dieser CB lassen sich vielmehr durch Fraktionierungsprozesse als über Abbauprozesse erklären. Dagegen haben die CB 74, 70 und 60 mit jeweils vier Chloratomen im direkten Vergleich mit der oben gezeigten Produktmischung geringere Mol%-Anteile. Ein Abbau dieser Substanzen in der Atmosphäre und/oder im Meerwasser kann auf Grund bestimmter Strukturmerkmale (Anzahl und Position vicinaler H-Atome) vermutet werden.

Die gemittelte relative Kongenerenverteilung in den Meteorproben weist im direkten Vergleich auch eine gute Übereinstimmung mit den relativen Anteilen des Gemisches aus 85% Aro 1242 und 15% Aro 1254 auf. Ebenso zeigen sich Mol%-Abweichungen im Vergleich mit CB-Zusammensetzungen einzelner Proben. Im Unterschied zu den Poseidonproben jedoch zeichnet sich die Zusammensetzung durch relativ geringeren Anteil des CB 8 und relativ mehr Anteil einiger Cl_4 -CB aus, was letztendlich ein Hinweis auf einen geringen zusätzlichen Anteil des Produktes Aro 1248 in diesen Proben sein könnte.

Nimmt man die gerade gemachten Aussagen zusammen, ergibt sich, dass in der vorliegenden Arbeit eine Fraktionierung der Schadstoffe im Oberflächenwasser und in der Atmosphäre des Nordatlantiks gefunden wurde, die auf hoher Beweglichkeit niedrigchlorierter CB beruht. Diese lassen sich in zwei Gruppen aufteilen, die unterschiedlich stark von Ort zu Ort „hüpfen“. Der in den Proben beobachtete relativ hohe Anteil niedrigchlorierter CB stellt die allgemein angenommene These in Frage, dass ein Abbau der CB in der Atmosphäre über Hydroxyl-Radikale vorwiegend eine Hauptsenke für niedrigchlorierte CB darstellt (Anderson & Hites, 1996).

weitere Einzel-CB

Durchaus erwähnenswert ist auch, dass weitere Einzelkomponenten in den Meerwasserproben aufgefunden wurden. An einigen wenigen Proben wurde versucht, alle in den technischen Gemischen vorkommenden CB qualitativ und quantitativ zu analysieren. Bis auf CB 180 konnten tatsächlich alle weiteren CB-Kongenerere – solange diese oberhalb der Nachweisgrenze vorlagen – in den Proben nachgewiesen werden. Die CB-Zusammensetzung einer dieser Proben (Me1-2, gelöst und partikulär zusammen) ist daher in Abb. 5.30 dargestellt. Aus diesen zusätzlichen Informationen können die bisher gemachten Aussagen differenzierter betrachtet werden. So lassen sich mögliche Anteile auch weiterer produzierter technischer Gemische in Regionen des Nordatlantiks feststellen.

CB 1, 2 und 3 mit nur einem Chloratom konnten in keiner der Nordatlantikproben nachgewiesen werden. Diese CB kommen nur in den technischen Gemischen Aro 1221 und Aro 1016 (Chlorgehalt: 41%) vor. Entweder sind diese Gemische nicht stark genug in die Umwelt eingetragen worden, und/oder die CB 1, 2 und 3 werden bis zum Erreichen entfernter Regionen abgebaut. Beide Varianten sind sehr wahrscheinlich. Neben CB 8 mit zwei Chloratomen scheinen weitere CB aus dieser Homologenruppe in das Oberflächenwasser des Nordatlantiks eingetragen worden zu sein. Dies sind CB 4/10, CB 7/9 und CB 6, mit den prozentualen Beiträgen in der einzelnen Meteorprobe von entsprechend 4,5%, 0,7% und 1,1%. Somit konnten alle zweifach chlorierten Biphenyle nachgewiesen werden. Diese Verbindungen kommen zu sehr großen Anteilen in Aro 1221 vor, und sonst nur in Aro 1016 und Aro 1242. In Aro 1221 jedoch, sind die Anteile der CB 7/9 (16%) und CB 6 (13%) jeweils um den Faktor zwei höher als der Anteil von CB 4/10, vermutlich stammen auch diese CB aus Aro 1242.

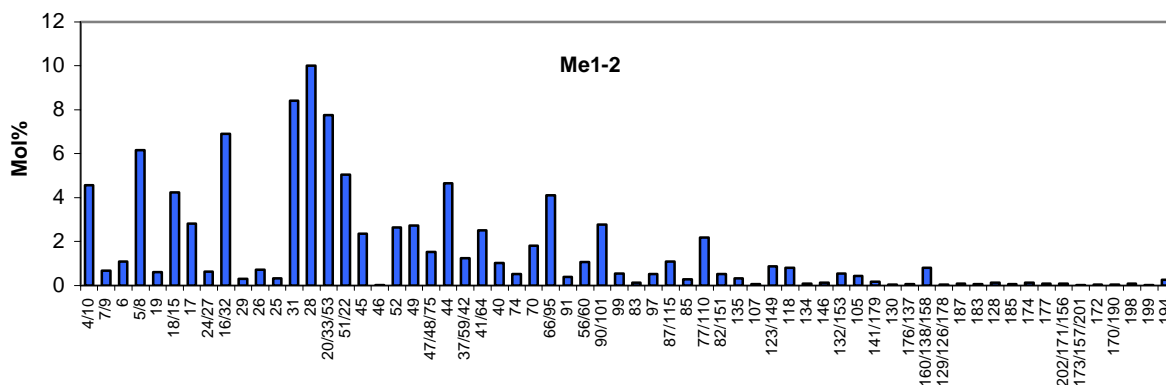


Abb. 5.30: CB-Zusammensetzung fast aller (außer CB 180) in der Probe Me1-2 nachweisbaren CB

Wassersäule

Nach dem Eintrag in die obere Schicht werden von den Substanzen also die leichter flüchtigen bevorzugt in die Atmosphäre emittiert und anschließend wieder in das Meerwasser eingetragen. Durch einen Vergleich der CB-Zusammensetzungen (Mol%) analysierter Proben der Stationen L1, L2 und L3 unterschiedlicher Tiefe lassen sich nun Aussagen über Verteilungs- und Transportverhalten einzelner CB in der Wassersäule machen. Die meisten

Proben suspendierter Partikel und Wasserproben der Stationen konnten aber wegen sehr geringer CB-Konzentrationen (Kap. 4.3.2) nicht mit in die Auswertung einbezogen werden.

Zunächst sollen CB-Muster der gelösten Phase aus der oberflächennahen Schicht (5 m) und in 50 m (L1-Station) und 30 m (L2-Station) Wassertiefe vergleichend betrachtet werden (Abb. 5.31). Sowohl an der L1-Station als auch an der L2-Station haben CB mit zwei und drei Chloratomen einen relativ höheren Anteil in 5 m als in 50 m/30 m Tiefe. Es kann also eine Abnahme niedrigchlorierter CB mit der Tiefe festgestellt werden, weswegen entweder ein verstärkter Transport dieser CB in die Tiefe bereits stattgefunden haben muss oder ein Austrag in die Atmosphäre.

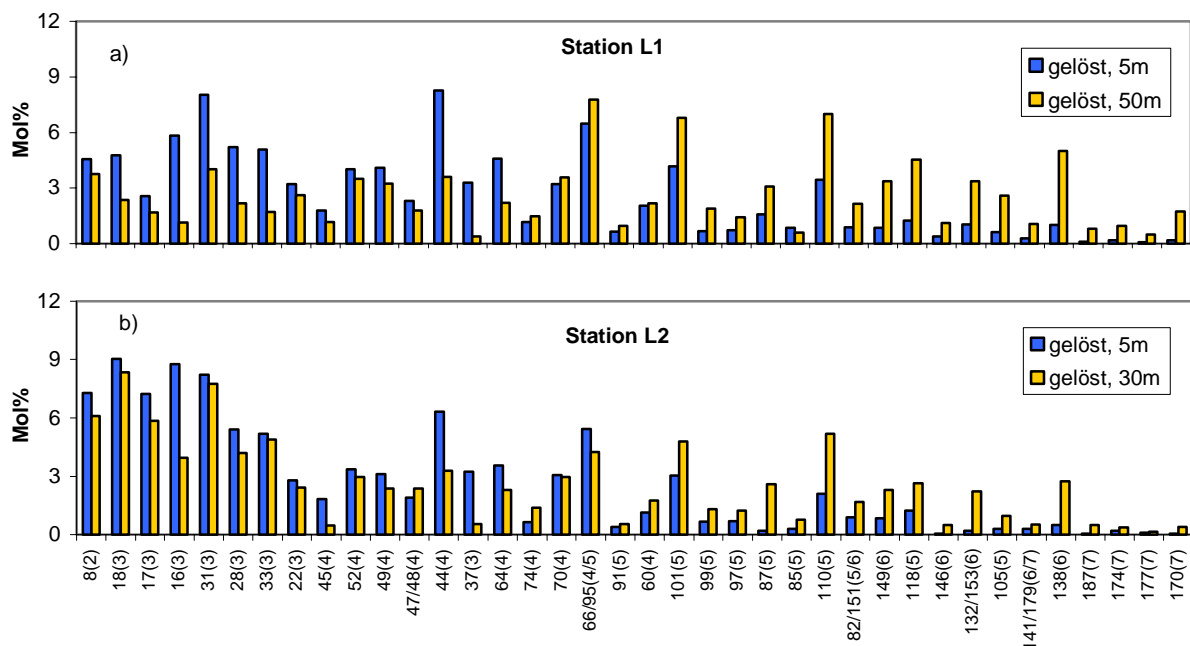


Abb. 5.31: CB-Zusammensetzungen von Wasserproben a) Station L1: 5 m/50 m, b) Station L2: 5 m/30 m. In den Klammern steht die Anzahl der Chloratome des jeweiligen CB.

Konnte bereits anhand der CB-Kongenerie aus der Oberfläche ihre Verteilung auf Atmosphäre, Meerwasser und Partikel in Abhängigkeit von der Chloranzahl und von den unterschiedlichen CB-Strukturen innerhalb der Homologe festgestellt werden, so ist die Verteilung der Einzelverbindungen in der Wassersäule anscheinend in ähnlicher Weise abhängig. Zu erkennen ist die Aufteilung der Cl_4 -CB auf solche, die in 50 m/30 m im Vergleich mit der Oberfläche eine starke Abnahme (CB 44 und 64), eine geringfügige Abnahme (CB 52, 49 und 47/48) sowie eine geringfügige Zunahme (CB 74, 70 und 60) erfahren haben. Das unterschiedliche Verteilungsverhalten dieser Kongenerie im Verlauf der Sedimentation kann trotz gleicher Chloranzahl über die Molekülstruktur erklärt werden. Zwei besetzte ortho-Positionen und zusätzlich nebeneinander liegende Chloratome der CB 44 und 64 ergeben insgesamt einen im Vergleich zu den anderen Cl_4 -CB geringeren Verteilungskoeffizienten $\log K_{oc}$ und damit eine geringere Sorption an Partikel und damit eine geringere Transportrate in die Tiefe. Die höchste Sorptionskapazität innerhalb dieser Homologengruppe weisen die CB 74, 70 und 60 auf, mit nur einem Chloratom in ortho-

Stellung. Hierauf wurde bereits ausführlich in den Kapiteln 5.4.1, 5.4.2 und 5.4.3 eingegangen.

Die Freisetzung der CB in die Wassersäule und die erneute Aufnahme durch sinkende Partikel führt zu veränderten CB-Zusammensetzungen. Durch Vergleich der CB-Zusammensetzungen (sowohl gelöst als auch partikulär) aus der Oberfläche (5 m) und dem Sediment an der L1-Station sollen Rückschlüsse über das Transportverhalten einzelner CB-Kongenere bis an den Meeresgrund gezogen werden (Abb. 5.32). Die Sedimentprobe hat im Vergleich mit der Oberflächenprobe einen deutlich höheren Anteil der CB mit sechs und sieben Chloratomen und einen geringeren Anteil mit zwei, drei und vier Chloratomen. Von den CB mit fünf Chloratomen ist der relative Beitrag am Gemisch zum Teil in der Sedimentprobe und zum Teil in der Oberflächenprobe größer.

Innerhalb der Homologengruppe Cl₅-CB konnten speziell diejenigen CB in der Sedimentprobe beobachtet werden, die auch die höchsten log K_{oc}-Werte besitzen (CB 110, 118 und 105). CB 118 und 105 sind nur an einer ortho-Stellung des Biphenylmoleküls substituiert und damit von gleicher Molekülgrößenordnung wie die meisten CB mit sechs Chloratomen. CB 110 ist zwar an zwei ortho-Positionen chloriert, allerdings in 2,6-Stellung, was nach Hawker & Connell (1988) zu einer geringeren Überlappung der Chloratome führt als eine Substitution in 2,2'-Stellung.

Von den fünffach bis zu den siebenfach chlorierten Biphenylen (von CB 110 bis CB 170) steigt der relative Anteil partikulär gebundener Kongenere im Verlauf ihrer Sedimentation mit der Größe der Moleküle immer mehr an. So zeigen gerade die CB mit der größten Moleküloberfläche – also CB 138 (n_{Cl} = 6), 174, 177 und 170 (alle n_{Cl} = 7) – auch die stärkste Zunahme von der Oberfläche bis ins Sediment. Der relative Mol%-Anteil dieser CB nimmt im Verlauf vertikalen Transportes deutlich mit der Tiefe zu, und steigt um das Zehnfache an. Der relative Anteil der Homologengruppen mit zwei, drei und vier Chloratomen an den in der oberflächennahen Schicht ist im Durchschnitt um ein Drittel gesunken.

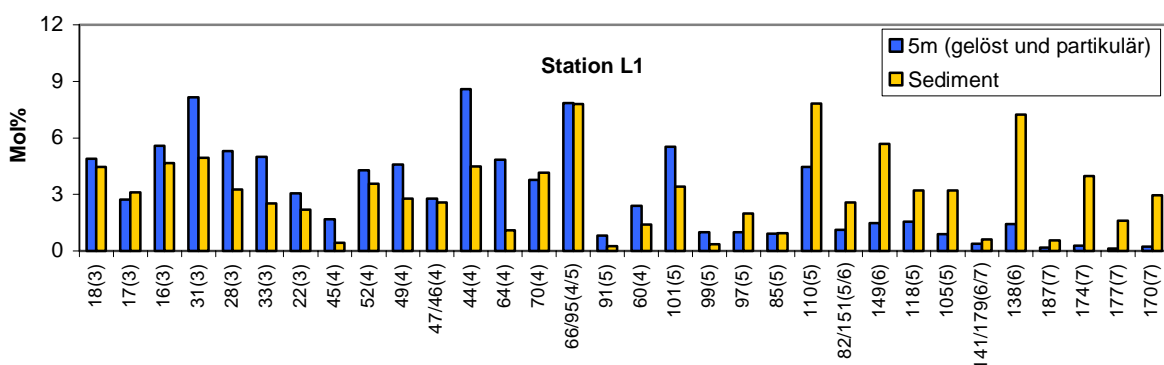


Abb. 5.32: Vergleich CB-Zusammensetzungen (Mol%) aus der Oberfläche und dem Sediment an der Station L1. In den Klammern steht die Anzahl der Chloratome des jeweiligen CB.

Aus diesen Resultaten ergeben sich vor allem drei wichtige Aussagen. Zum einen werden niedrigchlorierte CB von den herabsinkenden Stoffen ungefähr in demselben Maße wie CB mit vier und sogar wie einige CB mit fünf Chloratomen bis ins Sediment transportiert. Im Sediment ist letztendlich ein unerwartet hoher Anteil niedrigchlorierter CB beobachtet worden. Dies steht im Einklang mit Untersuchungen aus der Laptevsee (Utschakowski, 1998).

Zum anderen konnte eine strenge Abnahme dieser CB von 5 m bis in 30 m und weiter bis in 50 m Wassertiefe gefunden werden, weiter bis auf Sedimenttiefe (4500 m) weisen diese CB jedoch kaum eine Änderung in den Mol%-Anteilen auf. An diesem Beispiel wird also klar, dass CB mit zwei und drei Chloratomen aus Tiefen bis zu 50 m wieder in die Atmosphäre gelangen können, während sie unterhalb der 50 m im wesentlichen in das Sediment verfrachtet werden. Des Weiteren weisen die Ergebnisse darauf hin, dass nicht nur im Erdreich, in Pflanzen und in Schelfsedimenten eine große Anreicherung der CB mit sechs und sieben Chloratomen stattfindet, sondern auch in Ozeansedimenten. Inwieweit ein kongenerspezifischer Transport in der Wassersäule bis ins Sediment tatsächlich stattgefunden hat, kann aber nur durch zukünftige Analysen weiterer Proben, vor allem Sedimentproben, geklärt werden.

Senken

Zum Schluss sollen die Ergebnisse hinsichtlich globaler Senken betrachtet werden. Globale Massenbilanzierungen einzelner Kongenere sind nur bei Kenntnis ihrer Abnahmeraten sinnvoll. Neben dem Abbau durch OH-Radikale in der Atmosphäre und der irreversiblen Bindung von hydrophoben Substanzen werden ihr Transport ins Tiefenwasser der Ozeane und deren Ablagerungen ins Tiefseesediment als dominante Senke angesehen (Axelman & Gustaffson, 2002).

Das primäre Emissionsmuster der PCB in der nördlichen Hemisphäre wird aus den technischen Gemischen der Aroclor-Serie 1242:1248:1254:1260 mit einem Mischungsverhältnis von 54%:7%:16%:12% gebildet (Christensen & Lo, 1986; Axelman & Broman, 2001). In den Nordatlantikproben ist der relative Anteil niedrigchlorierter CB größer als nach der Produktion erwartet werden kann. Niedrigchlorierte CB sind demnach gegenüber Abbauprozessen durch Hydroxyl-Radikale weitaus stabiler als bisher angenommen, und höherchlorierte CB werden zu einem beträchtlichen Teil nach Deposition auf Böden und Vegetation sowie nach Eintrag in Schelfsedimente irreversibel gebunden. PCB-Produkte mit hohen Chlorgehalten erreichen weit von der Quelle entfernte Regionen nur noch in sehr geringen Mengen, und werden frühzeitig aus dem globalen CB-Kreislauf entfernt. CB mit sehr geringen Dampfdrücken werden nicht nur irreversibel im Erdreich, in Pflanzen und Schelfsedimenten, sondern auch in Tiefseesedimenten akkumuliert. Es werden aber auch die niedrigchlorierten Substanzen trotz ihrer relativ hohen Flüchtigkeit zum Teil über sedimentierende Partikel in den Tiefenozean und Sediment transportiert.

5.4.6 Statistische Auswertung

Von den CB-Datensätzen (Mol%) wurde für Wasser- und Partikelproben der Poseidon- und Meteorausfahrt eine Faktorenanalyse durchgeführt, um bereits gemachte Aussagen über das Transport- und Verteilungsverhalten einzelner Kongenere zu überprüfen bzw. zu vertiefen. Darüber hinaus sollen aber auch neue Erkenntnisse gewonnen werden. Es wurden nur Proben mit in die Auswertung einbezogen, von denen die Konzentrationen fast aller verwendeten Kongenere oberhalb der Nachweisgrenze lagen.

Bemerkungen

Zum besseren Verständnis dieses statistischen Verfahrens bei Verwendung von CB-Datensätzen aus Umweltproben sei auf Kapitel 3.10 verwiesen. Grundzüge, Begriffe und graphische Darstellungsweisen der Faktorenanalyse sind dort kurz beschrieben, außerdem wird anhand eines Beispiels mit Mol%-Daten verschiedener technischer Gemische die Darstellung von Ladungsdiagrammen sowie deren Interpretation exemplarisch für Meerwasserproben veranschaulicht. In diesem Zusammenhang werden besonders die Verteilung der Variablenpunkte im Diagramm und deren Beziehungen untereinander sowie die Bedeutung der Faktoren gezeigt.

Zur Erinnerung sei wiederholt auf die grundlegende und wichtige Aussage hingewiesen, dass im Diagramm gruppierte Variablenpunkte positiv korrelierte CB (bzw. Proben) bedeuten, gegenüber liegende Variablenpunkte negativ korrelierte Variablen und Ladungen auf unterschiedliche Faktoren keine Korrelation.

Die statistisch ausgewerteten Mol%-Daten der Proben sollen graphisch dargestellt und interpretiert werden, indem zum einen die berechneten Faktorladungen der CB und zum anderen die der Proben als Variablen jeweils in Ladungsdiagrammen aufgetragen werden. Anschließend sollen die Ladungen der Variablen zusammen mit den Faktorwerten der beiden ersten Hauptkomponenten in einem Biplot gezeigt werden. Zu beachten ist allerdings, dass die Verteilung der CB-Variablenpunkte im Diagramm sich je nach Auswahl und Anzahl der Proben verändert. Werden die CB-Variablen aus allen Proben gleichzeitig berechnet, lassen sich charakteristische Unterschiede in den CB-Mustern zwischen den Proben nicht mehr erkennen. Deswegen werden die Ergebnisse der ausgewerteten Datensätze nicht nur zusammen, sondern auch getrennt nach Wasser-, Partikel-, Meteor- und Poseidonproben betrachtet.

Um ein möglichst breites Aussagespektrum hinsichtlich der gemessenen CB-Datensätze zu erhalten, und um die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten der Faktorenanalyse besser ausnutzen zu können, wird für jeden Plot eine etwas andere Zielsetzung und Fragestellung formuliert. Je nach Probensatz lassen sich dabei ganz bestimmte Ziele besonders gut erreichen.

Wasserproben, CB-Variablen

In Abbildung 5.33 sind die ausgewerteten Datensätze (Mol%) von sechs Poseidonwasserproben in einem Ladungsdiagramm mit zwei Faktoren dargestellt. Die CB-Variablenpunkte liegen überwiegend in der Nähe des Einheitskreises mit hohen Faktorladungen – also mit einem hohen Anteil an der Gesamtvarianz. (Zwei Faktoren erklären bereits 86% der Gesamtvarianz.) Deutlich erkennbare positive Korrelationen zwischen vielen CB-Variablen und außerdem hohe Ladungen der Variablen bzw. hohe Varianzen der Faktoren eignen sich sehr gut für eine Interpretation eben dieser Größen. Hauptziel ist hier das Auffinden einer gemeinsamen Eigenschaft positiv korrelierter CB und die inhaltlich sinnvolle Interpretation einer extrahierten Komponente. Im Allgemeinen ist dies sehr schwierig und allein abhängig von der ausgehenden Datenmatrix, innerhalb der ein hohes

Maß linearer Zusammenhänge vorliegen muss. Die gerade genannten Zielsetzungen nehmen eine zentrale Bedeutung auf dem Gebiet der Faktorenanalyse ein und sollen entsprechend ausführlich behandelt werden: Das Herleiten einer Faktorbeschreibung findet hier über einen Umweg statt. Werden nämlich die gemessenen Ausgangsdaten (Mol%) von CB-Variablenpunkten verwendet, die im Ladungsdiagramm dicht beieinander und gleichzeitig in der Nähe einer der Achsen liegen, also hoch (negativ oder positiv) auf einen der Faktoren laden, können die Faktoren durch eventuell vorhandene Auffälligkeiten in den Mol%-Mustern beschrieben werden (Kap. 3.10). Dieses, allerdings nur auf Messwerten beruhende Kriterium, kann dann eventuell mit den Eigenschaften der Einzelkomponenten in Verbindung gebracht werden.

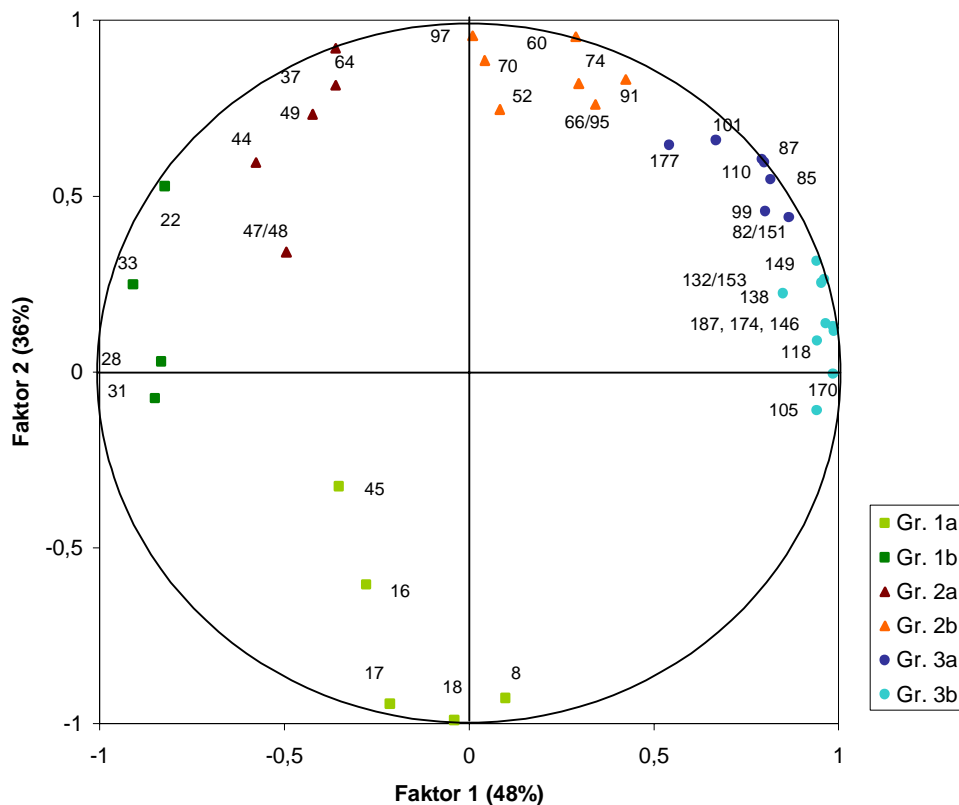


Abb. 5.33: Ladungsdiagramm mit Faktorladungen aus der CB-Matrix von verschiedenen Wasserproben (Poseidonexpedition). Die Variablenpunkte sind den CB-Nummern zugeordnet und in Gruppen (Gr.) unterteilt.

Interessant ist, dass die Aufteilung der CB auf sechs mögliche Gruppen denen der bereits gefundenen Gruppierungen aus Kapitel 5.4.1 bis 5.4.3 stark ähnelt und dadurch deren Interpretation wesentlich erleichtert wird. Die Gruppierung der CB-Variablenpunkte im Ladungsdiagramm, also die statistischen Korrelationen der in den Proben nachgewiesenen CB, stimmen sehr gut mit den in dieser Arbeit berechneten $\log K_{oc}$ überein sowie mit den von Hawker & Connell (1988) unter Laborbedingungen ermittelten Moleküloberflächen und $\log K_{ow}$. Dieser Zusammenhang soll später (dieses Kapitel, S. 123) anhand eines erweiterten Probensatzes für alle CB ausführlich gezeigt werden; an dieser Stelle kann zunächst die zuvor gefundene Einteilung der CB-Kongenerer nach ihrer Molekülgröße statistisch bestätigt werden.

Positiv korrelierte CB jeweils einer im Ladungsdiagramm gebildeten Gruppe – z.B. CB 28 und 31 aus Gruppe 1b oder CB 118 und 105 aus Gruppe 3b – weisen im Vergleich nahezu konstante Mol%-Anteile in den verschiedenen Wasserproben auf. Im Diagramm gegenüberliegende CB – z.B. korrelieren CB 28 und 31 negativ mit CB 118 und 105 – zeigen in den einzelnen Proben nahezu inverse Mol%-Muster (Abb. 5.34). Die beobachteten Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Mol%-Daten gelten auch für alle anderen CB-Kongenere, solange diese im Diagramm entweder einen sehr geringen Abstand zueinander einnehmen bzw. möglichst weit voneinander entfernt liegen.

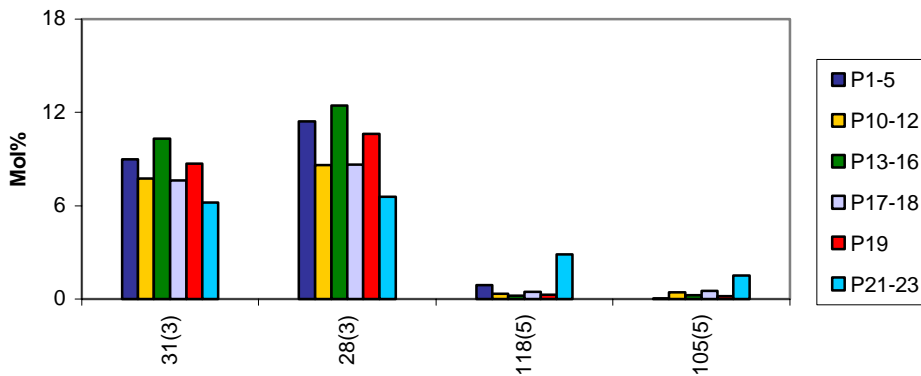


Abb. 5.34: Ausgangsdaten der Faktorenanalyse (Mol%) einzelner CB aus sechs Poseidonwasserproben. Variablen der CB 31/28 (negativ) und CB 118/105 (positiv) laden besonders hoch auf Faktor 1. In den Klammern steht die Anzahl der Chloratome des jeweiligen CB.

Zusätzlich wurde noch eine Faktorenanalyse derselben Daten zur Extraktion von drei statt zuvor zwei Faktoren durchgeführt, die eine geringfügige Neuordnung der CB in den Gruppen bewirkt und deren kumulierter Anteil 94% (!) der Gesamtvarianz ergibt. Ohne im Detail auf die Verteilung im dreidimensionalen Ladungsdiagramm einzugehen, sollen zur Interpretation der Faktoren nur die Mol%-Daten von CB mit den höchsten positiven Ladungen auf den jeweiligen Faktor im Vergleich gezeigt werden (Abb. 5.35).

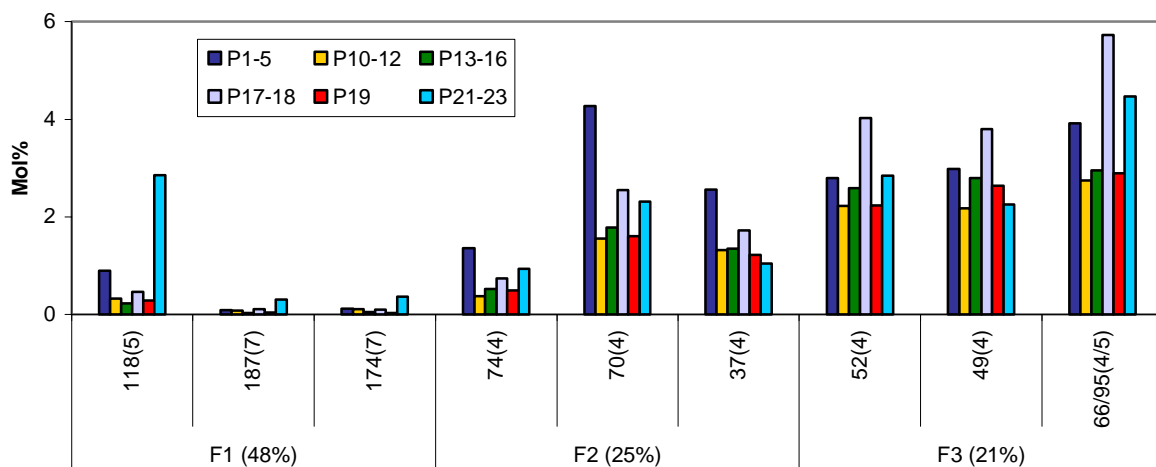


Abb. 5.35: Ausgangsdaten der Faktorenanalyse (Mol%) einzelner CB aus sechs Poseidonwasserproben, die hoch (nur positiv) auf Faktor 1 (F1), Faktor 2 (F2) und Faktor 3 (F3) laden. In den Klammern steht die Anzahl der Chloratome des jeweiligen CB.

Faktor eins, der von den höherchlorierten CB aus Gruppe 3b, und hier besonders von CB 118, 187 und 174 dominiert wird, scheint den relativ hohen Anteil dieser CB nur in der Probe P21-23 als das Merkmal größter Varianz (48%) wiederzugeben. Vergleicht man die vollständigen CB-Muster der sechs Wasserproben (Kap. 5.2.3, Abb. 5.8), so ist tatsächlich ein ungewöhnlich hoher Anteil der CB aus Gruppe 3b nur in der Probe P21-23 zu beobachten. Weiterhin zeichnet sich ebenfalls im Vergleich aller CB-Muster die Probe P1-5 durch einen relativ hohen Anteil der CB 74, 70 und 37 aus (Faktor 2) sowie die Probe P17-18 durch einen relativ hohen Anteil der CB 52, 49 und 66/95 (Faktor 3). Umgekehrt zeigen CB 8, 16, 17 und 18 mit entsprechend negativer Korrelation einen relativ geringen Anteil in diesen Proben. Die unterschiedlichen CB-Zusammensetzungen in den verschiedenen Wasserproben entstehen vor allem durch die variierenden relativen Anteile der leichter flüchtigen CB 8, 16, 17 und 18. Nimmt der relative Anteil aller dieser CB in den Proben z.B. sehr stark zu, so nimmt der relative Anteil entsprechend vieler negativ korrelierter CB ab. In diesem Fall befinden sich im Ladungsdiagramm (Abb. 5.33) die wenigen niedrigchlorierten CB aus Gruppe 1a in der unteren Hälfte und fast alle anderen CB in der oberen Hälfte.

Insgesamt gesehen ergibt sich hieraus die Erkenntnis, dass bei Gegenüberstellung der CB-Muster sämtlicher Wasserproben hauptsächlich in den Proben P1-5, P17-18 und P21-23 abweichende relative Anteile einer Reihe von CB-Kongeneren zu finden sind. Da durch die drei Faktoren bereits 94% der Gesamtvarianz erklärt werden, sind kaum weitere auffällige und charakteristische Abweichungen in den CB-Zusammensetzungen der einzelnen Wasserproben vorhanden, weshalb die CB-Muster der Proben P10-12, P13-16 und P19 nur gering voneinander abweichen (Kap. 5.2.3, Abb. 5.8). Die Faktoren geben also jeweils den im Vergleich mit anderen Wasserproben erhöhten/erniedrigten relativen Anteil einiger bestimmter CB in einer bestimmten Probe wieder. Diese CB sind je nach Probe verschieden (Orthogonalität!). Das Ergebnis lässt sich prinzipiell auch auf andere Ladungsdiagramme mit CB-Variablen übertragen, für die sich somit eine erneute Herleitung der Faktorenbeschreibung erübrigt.

Hier stellt sich zwangsläufig die Frage, wie statistisch gefundene Korrelationen – also rein auf Rechenoperationen und Zahlenwerten beruhende Ergebnisse – schließlich zu der gesuchten Eigenschaft der Verbindungen führen können? CB, die in den Wasserproben konstante relative Zusammensetzungen aufweisen, zeigen vermutlich auch ein ähnliches Sorptionsverhalten in der Umwelt. Denn nur wenn diese Substanzen gleichermaßen sorbiert und desorbiert werden, bleiben auch ihre Mol%-Muster in den Proben erhalten! CB einer Gruppe zeigen also ein ähnliches Sorptionsverhalten und deswegen auch ähnliche $\log K_{ow}$ -Werte (bzw. $\log K_{oc}$ -Werte).

Partikelproben, CB-Variablen

Das graphische Resultat der statistischen Analyse für Partikelproben der Meteorexpedition ist in Abbildung 5.36 wiedergegeben. Die Summe der Varianzen beider Faktoren beträgt 66%, weitere Faktoren steuern nur einen geringen Anteil an der Gesamtvarianz bei und sollen deswegen nicht berücksichtigt werden. Der restliche Anteil (34%) bleibt daher ungeklärt. Ähnlich wie bei den Wasserproben lassen sich die positiv korrelierten CB-Variablen

entsprechend ihrer $\log K_{ow}$ - bzw. $\log K_{oc}$ -Werte in mehrere Gruppen einteilen, nur liegen hier die im Diagramm verteilten Variablenpunkte weniger angehäuft vor. Die relativ stark ausgeprägte Streuung der Variablenwerte über die gesamte zweidimensionale Diagrammebene kann dazu genutzt werden, einige gegenüberliegende CB-Variablenpunkte zu betrachten. Es soll im Folgenden ein Merkmal ausfindig gemacht werden, das diesmal für eine negative Korrelation einzelner CB verantwortlich ist, um so Aussagen über das unterschiedliche Transport- und Verteilungsverhalten einzelner Substanzen in der Umwelt zu erhalten.

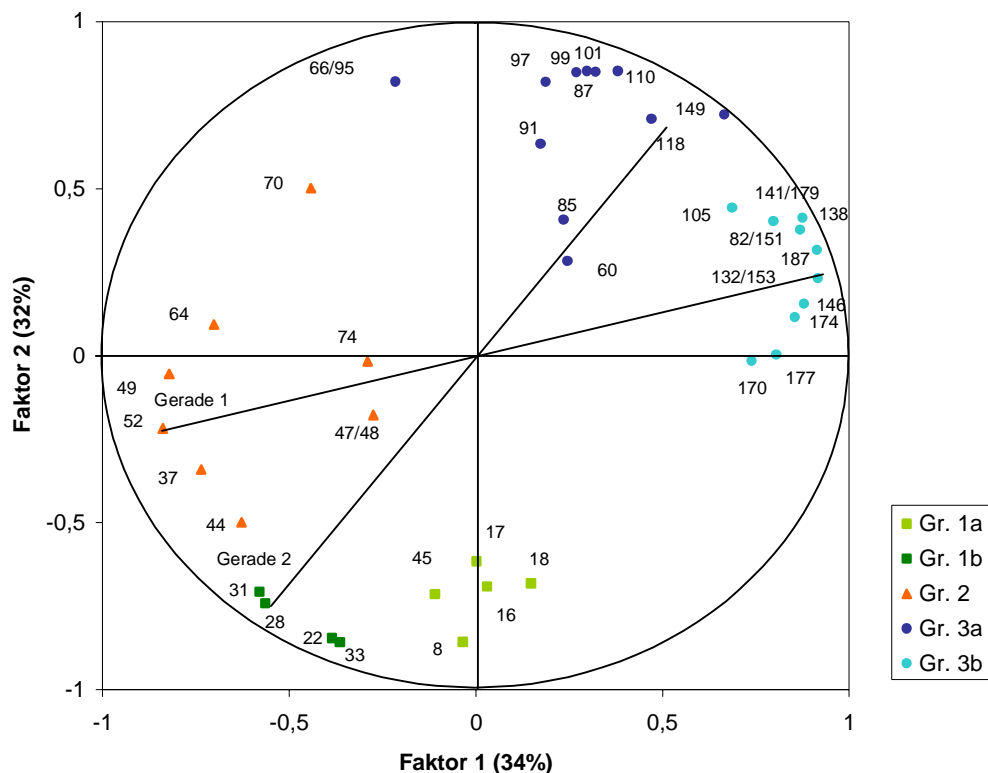


Abb. 5.36: Ladungsdiagramm mit Faktorladungen aus der CB-Matrix von verschiedenen Partikeloberflächenproben (Meteorexpedition). Die Variablenpunkte sind den CB-Nummern zugeordnet und in Gruppen (Gr.) unterteilt. Einige CB sind über Geraden miteinander verbunden.

Anhand beider Ladungsdiagramme (Abb. 5.33 und Abb. 5.36) kann gezeigt werden, dass die $\log K_{oc}$ -Werte vieler direkt gegenüberliegender CB auffälligerweise eine Differenz von etwa 0,6 aufweisen, was in der Mehrzahl der Fälle einem Unterschied von zwei Chloratomen gleichkommt. CB aus Gruppe 1a mit drei Chloratomen, von denen zwei in ortho-Position (2,2'-Position) substituiert vorliegen – also CB 16 (2,2',3), CB 17 (2,2',4) und CB 18 (2,2',5) – befinden sich im Diagramm in etwa gegenüber Cl_5 -CB mit ebenfalls jeweils zwei Chloratomen in der genannten Position. Dreifach chlorierte Biphenyle mit nur einem Chloratom in ortho-Position (2-Position: CB 22 (2,3,4'), CB 33 (2',3,4), CB 28 (2,4,4') und CB 31 (2,4',5)) liegen gegenüber fünffach chlorierten Biphenylen, mit auch nur einem Chloratom in ortho-Stellung. Darüber hinaus kann man bei Betrachtung einzelner Molekülstrukturen negativ korrelierter CB detailliertere Kenntnisse finden. So ist die

Molekülstruktur des CB 52 (2,2',5,5') von sämtlichen in den Proben analysierten Kongeneren nur in denen der CB 146 (2,2',3,4',5,5'), CB 153 (2,2',4,4',5,5') und CB 187 (2,2',3,4',5,5',6) wieder zu finden. Genau diese CB liegen auch von CB 52 aus gesehen auf der anderen Seite im Einheitskreis (Abb. 5.36, Gerade 1). Ein „Übereinanderlegen“ der Molekülstrukturen der CB 28 (2,4,4') und CB 31 (2,4',5), die im Ladungsdiagramm dicht beieinander liegen, führt zu der Strukturanordnung 2,4,4',5. Von den untersuchten CB mit fünf Chloratomen weist nur das CB 118 (2,3',4,4',5) innerhalb seiner Struktur die genannte Struktur auf, dessen CB-Variablenpunkt auch tatsächlich in den Ladungsdiagrammen in etwa auf der gegenüberliegenden Seite zu finden ist (Abb. 5.36, Gerade 2).

Nicht in jedem Fall kann dieses Resultat so deutlich gezeigt werden, denn insgesamt scheint die relative Lage der Variablenpunkte in dem zweidimensionalen Koordinatensystem durch gleichzeitige Beeinflussung vieler positiv und negativ korrelierender CB untereinander zustande zu kommen, die außerdem jeweils mehr oder weniger stark in Beziehung zueinander stehen. Gut zu erkennen ist dies z.B. anhand der CB 45 (2,2',3,6), CB 91 (2,2',3,4',6), CB 95 (2,2',3,5,6') und CB 149 (2,2',3,4',5',6), die neben weiteren Cl₇-CB in ihrer Atomanordnung als einzige Kongenere die selten vorkommende dreifache Substitution in ortho-Stellung aufweisen. CB 45 liegt nun vorwiegend dem CB gegenüber, dessen log K_{oc}-Wert in etwa 0,6 höher ist, also von CB 91. Dieses CB korreliert aber positiv mit vielen weiteren CB wie CB 97 oder CB 99 und liegt daher in deren Nähe, weswegen CB 45 in die Nähe von CB aus Gruppe 1a rücken muss. CB 149 mit sechs Chloratomen wiederum befindet sich deswegen etwas weiter in Richtung der fünffach substituierten CB, um die positive Korrelation mit dem CB 91 auch zu berücksichtigen.

Die vorliegende Verteilung der Einzelkomponenten im Ladungsplot für Partikelproben lässt sich sehr gut nachvollziehen und erklären. Festzuhalten ist jedenfalls, dass CB mit zwar unterschiedlicher Chloranzahl – meistens zwei Chloratome –, aber ansonsten gleicher Molekülstruktur negativ korrelieren und dass eine Reihe negativ korrelierter CB komplementäre CB-Muster ergeben. (Deswegen lassen sich Ladungsdiagramme in zwei Hälften teilen, die dann jeweils 50 Mol% CB-Anteile aufweisen.)

Wenn also die Ergebnisse zusammen genommen werden, kann man erwarten, dass sich die Kongenere während Transport- und Verteilungsprozesse untereinander stark beeinflussen: Bei negativer Korrelation zweier CB schließt das Auftreten des einen das des anderen aus, bei positiver Korrelation zweier CB haben diese ein sehr ähnliches Auftreten.

Alle Proben, CB-Variablen

Abbildung 5.37 zeigt das Ladungsdiagramm der Faktorenanalyse für Wasser- und Partikelproben beider Forschungsfahrten. Die Summe der Varianzen aus den zwei Faktoren beträgt 73%. Dieser Wert zeigt ganz klar den starken linearen Zusammenhang zwischen den gemessenen CB-Daten der Nordatlantikproben.

Auffällig ist die gesonderte Stellung der Variablenpunkte der niedrigchlorierten Kongenere (Gruppe eins). Diese kommt vor allem durch ihre für CB hohe Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit zustande, wodurch Konzentrationen und Zusammensetzungen im

Meerwasser immer wieder variieren. Entsprechend kann man die relativ großen Unterschiede auch zwischen den einzelnen Proben wieder finden. Diese CB zeigen außerdem untereinander große Gemeinsamkeiten.

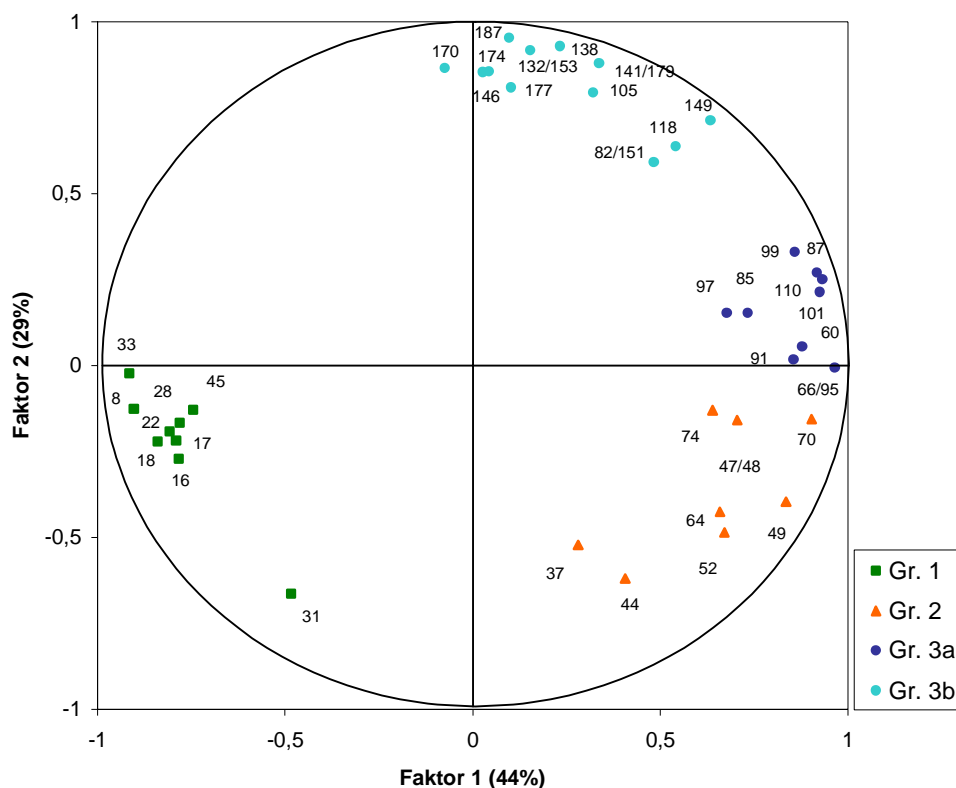


Abb. 5.37: Ladungsdiagramm mit Faktorladungen aus der CB-Matrix von verschiedenen Partikel- und Wasserproben (Meteor- und Poseidonexpedition). Die Variablenpunkte sind den CB-Nummern zugeordnet und in Gruppen (Gr.) unterteilt.

Das eigentliche Ziel ist die Betrachtung des Einflusses der Molekülstruktur einzelner Verbindungen auf ihr Verteilungsverhalten. Der Einfluss des Chlorierungsgrades einerseits und die Anordnung der Chloratome andererseits auf die Molekülgröße bzw. auf den Verteilungskoeffizienten $\log K_{oc}$ kann nun für alle ausgewerteten CB und Proben im Vergleich betrachtet werden. Hilfreich ist hierbei die Auflistung der CB-Kongeneren in der Reihenfolge ihrer $\log K_{oc}$ -Werte bei gleichzeitiger Darstellung ihrer jeweiligen Strukturmerkmale (Tab. 5.1). In der Tabelle sind außerdem für einen Vergleich die von Hawker & Connell (1988) unter Laborbedingungen ermittelten Parameterwerte von Moleküloberfläche und $\log K_{ow}$ enthalten.

Die Reihenfolge der $\log K_{oc}$ -Werte einzelner CB-Kongeneren stimmt gut mit dem Erscheinen ihrer Variablenpunkte im Kreis (mit dem Uhrzeigersinn) und der Reihenfolge ihrer Parameterwerte überein. Darüber hinaus konnten bestimmte Merkmale in den Molekülstrukturen einzelner Kongeneren gefunden werden, die einen unterschiedlich starken Einfluss auf die Molekülgröße bzw. $\log K_{oc}$ -Werte ausüben. Erwartungsgemäß ist der Chlorierungsgrad einzelner Kongeneren (Tab. 5.1, Spalte 3) das Merkmal mit dem größten Einfluss auf das Verteilungsverhalten dieser Verbindungen zwischen wässriger und fester

Phase. Log K_{oc} -Werte steigen mit zunehmender Anzahl der Chloratome an. Dieser Zusammenhang ist aber nicht in allen Fällen gegeben, denn innerhalb einer Homologenreihe sinkt die Sorbierbarkeit der Einzelsubstanzen mit zunehmender Belegung in ortho-Stellung (Tab. 5.1, Spalte 4).

Tab. 5.1: Die CB-Kongenere sind in der Reihenfolge ihrer log K_{oc} -Werte gezeigt und nach Anzahl und Stellung der Chloratome in sechs Gruppen aufgeteilt. Innerhalb einer Gruppe sind jeweils TSA, log K_{ow} und log K_{oc} ähnlich.

Gruppen-Nr.	CB-Nr.	Anzahl Cl	Struktur ^a	Struktur ^b	TSA ^c	log K_{ow} ^c	log K_{oc} ^d
1a	8	2	m-o		213.1	5.07	6.44
	16	3	di-o	2,3	215.7	5.16	6.56
	18	3	di-o		218.3	5.24	6.75
	17	3	di-o		218.5	5.25	6.76
	45	4	tri-o	2,3	226.7	5.53	6.76
1b	22	3	m-o	2,3	228.0	5.58	6.76
	33	3	m-o	3,4	228.8	5.60	6.83
	31	3	m-o		230.7	5.67	6.89
	28	3	m-o		230.8	5.67	6.91
2a	37	3	n-o	3,4	235.4	5.83	7.06
	44	4	di-o	2,3	233.2	5.78	7.07
	64	4	di-o (2,6)	2,3,4	239.0	5.95	7.12
	52	4	di-o		235.8	5.84	7.15
	49	4	di-o		236.0	5.85	7.21
2b	47/48	4/4	di-o/di-o	%/4,5	236.2/234.1	5.85/5.78	7.28
	70	4	m-o	3',4'	246.3	6.20	7.28
	74	4	m-o	4,5	246.4	6.20	7.28
3a	66/95	4/5	m-o/tri-o	3',4'/2,3	246.4/244.2	6.20/6.13	7.35
	85	5	di-o	2,3,4	249.2	6.30	7.37
	91	5	tri-o	2,3	244.4	6.13	7.39
	60	4	m-o	2,3,4	243.8	6.11	7.39
	110	5	di-o	2,3,3',4'	254.7	6.48	7.44
	97	5	di-o	2',3',4,5	248.6	6.29	7.45
	101	5	di-o	4,5	251.6	6.38	7.47
3b	82/151	5/6	di-o/tri-o	2,3,4,2',3'/2,3,5,6	246.4/259.1	6.20/6.64	7.47
	118	5	m-o	4,5,3',4'	262.0	6.74	7.47
	105	5	m-o	2,3,4,3',4'	259.4	6.65	7.53
	99	5	di-o	4,5	251.8	6.39	7.56
	141/179	6/7	di-o/tetra-o	2,3,4,5/2,3,4,2',3'	264.6/261.8	6.82/6.73	7.57
	87	5	di-o	2,3,4	249.0	6.29	7.59
	138	6	di-o	2,3,4,4',5'	264.8	6.83	7.59
	149	6	tri-o	2,3,4',5'	260.0	6.67	7.63
	146	6	di-o	2,3,4',5'	266.5	6.89	7.64
	132/153	6/6	tri-o/di-o	2,3,4,2',3'/4,5,4',5'	257.4/267.4	6.58/6.92	7.66
	174	7	tri-o	2,3,4,5,2',3'	273.0	7.11	7.66
	177	7	tri-o	2,3,5,6,2',3',4'	272.3	7.08	7.71
	187	7	tri-o	2,3,5,6,4',5'	274.9	7.17	7.73
	170	7	di-o	2,3,4,5,2',3',4'	277.7	7.27	7.73

^a Anzahl der in ortho-Position substituierten Chloratome; n-o: non-ortho, m-o: mono-ortho, di-o: di-ortho und tri-o: tri-ortho

^b Anzahl nebeneinander substituierter Chloratome

^c TSA: total surface area ($\times 10^{-20} \text{m}^2$), K_{ow} : Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (TSA und log K_{ow} aus Hawker & Connell, 1988)

^d K_{oc} : organischer Kohlenstoff/Wasser-Verteilungskoeffizient, diese Arbeit

So weist z.B. CB 45 mit drei Chloratomen in ortho-Position bei insgesamt vier vorhandenen Chloratomen durch stark ineinander übergreifende Molekülorbitale einen noch geringeren $\log K_{oc}$ -Wert auf, als CB mit nur drei Chloratomen, von denen aber nur einer (CB 31, 28 und 33) oder keiner (CB 37) der Substituenten in ortho-Stellung angeordnet ist. Im Ladungsdiagramm liegt deshalb CB 37 in der Gruppe zwei (Cl_4 -CB) und CB 45 in der Gruppe eins (Cl_3 -CB).

Als nächstes untergeordnetes Kriterium konnte gefunden werden, dass auch vicinale Chloratome einen Überlappungseffekt der entsprechenden Orbitale zur Folge haben, der besonders in den 2,3- und 2',3'-Positionen in Erscheinung tritt (Tab. 5.1, Spalte 5). Dies kann z.B. für CB mit drei Chloratomen, von denen sich eines in ortho (2 oder 2')-Position befindet, gezeigt werden: Der $\log K_{oc}$ -Wert von CB 22 (2,3-Position) ist geringer als der von CB 33 (3,4-Position), der wiederum geringer als der von CB 31 (2,4',5 – keine vicinalen Chloratome) ist. Der Einfluss der genannten Strukturmerkmale auf das Verteilungsverhalten einzelner Kongenere ist für einige höherchlorierte CB allerdings nicht mehr ganz so offensichtlich.

Die gefundene Abhängigkeit zwischen der Molekülstruktur einzelner Substanzen und den jeweiligen Verteilungskoeffizienten $\log K_{ow}$ sowie $\log K_{oc}$ konnte somit erstmalig auch in Umweltproben beobachtet werden.

Meteorproben, Probenvariablen

In Abbildung 5.38 ist das Ladungsdiagramm mit den Ladungen der Probenvariablen (Meteorexpedition) zweier Faktoren für Partikel- und Wasserproben aus der Oberfläche und zwei Wasserproben aus 30 m (L2) und 50 m (L1) Tiefe gezeigt.

Gruppierte Probenvariablenwerte lassen mögliche Zusammenhänge der entsprechenden Proben hinsichtlich der Merkmale wie z.B. POC-Gehalte, CB-Konzentrationen oder Probenahmegebiete vermuten. Primäres Ziel ist die Entdeckung dieser Zusammenhänge zwischen den Probenvariablen. Das Interesse ist dabei auf die Korrelationen einmal zwischen Probenvariablen und einmal zwischen Faktoren und Variablen gerichtet.

Grundsätzlich zeigen die Proben untereinander eine sehr hohe Korrelation. Die Variablenpunkte der Proben liegen überwiegend im ersten Quadranten des Ladungsplots als Viertelkreis verteilt vor. Die Summe aus den quadrierten Faktorladungen liegt für alle Probenvariablen nahe dem Wert eins, wodurch die gemeinsame Varianz beider Faktoren mit 96% auch sehr hoch liegt. Im Gegensatz zu den technischen Gemischen (Kap. 3.10) korrelieren die Proben-Variablen der Umweltproben nur positiv – die relativ großen Unterschiede in den CB-Zusammensetzungen unter den technischen Gemischen sind in den Umweltproben nicht zu finden.

Die Ladungen zweier Faktoren ergeben in der zweidimensionalen Darstellung eine Einteilung der Variablen in fünf Gruppierungen. Auf den ersten Blick scheint die Lage der Variablenpunkte der Partikelproben (Gruppe 1 bis 4) im Diagramm mit dem Probenahmeort zusammenzuhängen. So bilden die Partikelproben m4 bis m10 Gruppe 1. Auffälligerweise liegen in Gruppe 4 aber genau die Proben, die auch die höchsten POC-Konzentrationen aufweisen. Werden alle Proben hinsichtlich dieses Parameters betrachtet, kann ein

Zusammenhang der Gruppierungen mit diesem Parameter deutlich erkannt werden. Die mittlere POC-Konzentration in den Partikelproben jeweils einer Gruppe nimmt von Gruppe 1 bis Gruppe 4 zu: 29 $\mu\text{g/l}$ (Gr. 1), 44 $\mu\text{g/l}$ (Gr. 2), 107 $\mu\text{g/l}$ (Gr. 3) und 218 $\mu\text{g/l}$ (Gr. 4). Je dichter die Punkte beieinander liegen, umso größere Ähnlichkeiten zeigen die Muster in den dazugehörigen Proben.

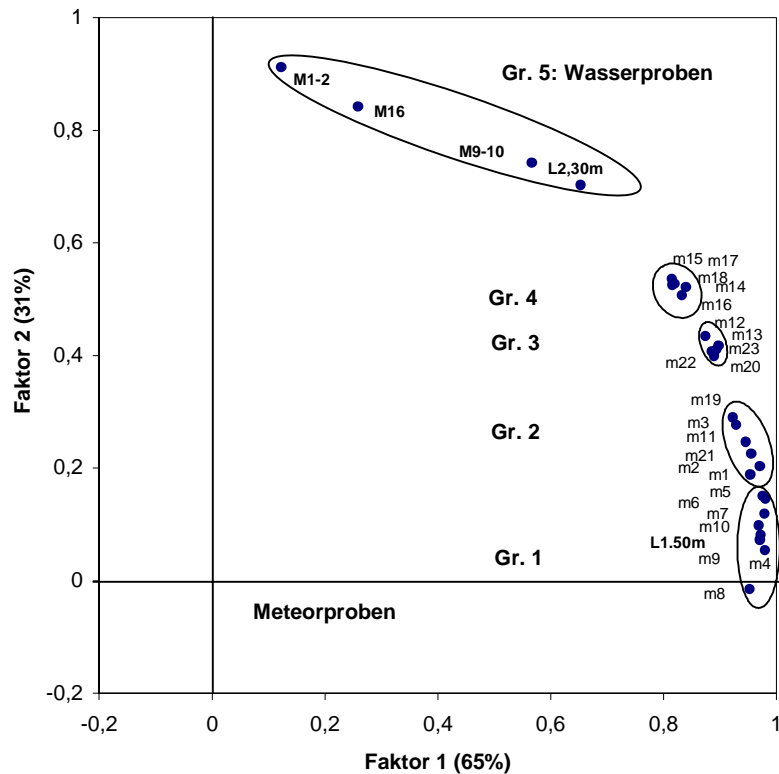
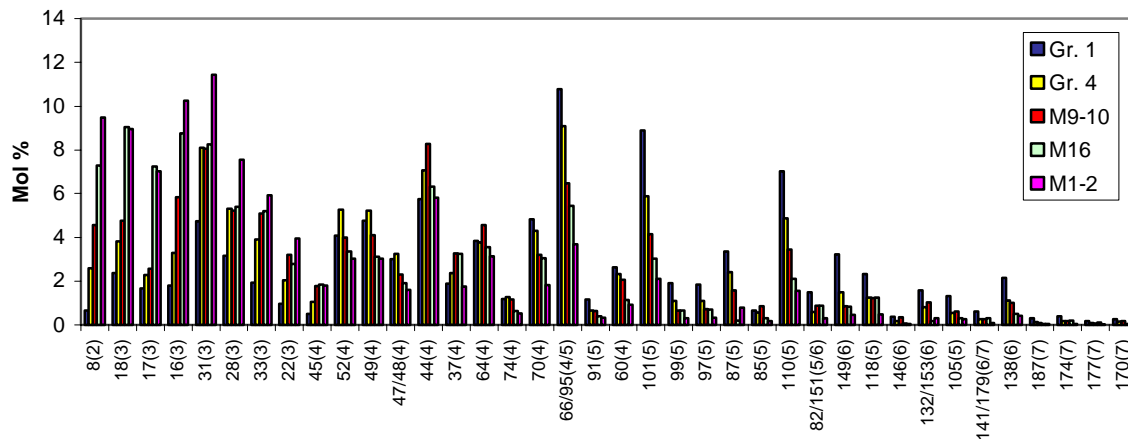


Abb. 5.38: Ladungsdiagramm mit Faktorladungen aus der Proben-Matrix von verschiedenen Wasser- und Partikelproben (Meteorexpedition). Die Variablenpunkte sind den Probenbezeichnungen zugeordnet und in fünf Gruppen unterteilt (m: Partikelproben (Gruppe 1, 2, 3 und 4), M: Oberflächenwasserproben (Gruppe 5), L1, L2: Wasserproben aus der durchmischten Schicht (Gruppe 1 und 5)). Proben mit nur sehr geringen Konzentrationen wurden in der Faktorenanalyse nicht berücksichtigt.

Unter Berücksichtigung der Punkteanordnung im Ladungsplot und durch Vergleich der CB-Zusammensetzungen in den Proben kann man deutlich eine Zunahme der relativen Anteile niedrigchlorierter CB in den Proben mit einer Zunahme der Ladung auf Faktor zwei erkennen. Faktor zwei hat demnach eine große Bedeutung für die Variablen der gelösten Oberflächenproben (Gruppe 5), von denen die Wasserprobe M1-2 den höchsten relativen Beitrag niedrigchlorierter CB aufweist. Dagegen laden die Variablenpunkte der Partikelproben m4 bis m10 (Gruppe 1) hoch auf Faktor eins und nur gering auf Faktor zwei. Diese Proben werden von höherchlorierten CB dominiert. In allen anderen Proben mit Ladungen auf beiden Faktoren treten geringfügig höhere Anteile der Kongenere mit vier Chloratomen auf. In Abbildung 5.39 sind Zusammensetzungen von Proben aus Gruppe 1 und 4 (Mittelwert je Gruppe) sowie den Wasserproben im Vergleich dargestellt. Hier kann sehr gut ein immer größer werdender Anteil niedrigchlorierter CB bzw. kleiner werdender Anteil höherchlorierter CB von Proben aus Gruppe 1 bis zur Probe M1-2 verfolgt werden.

Insgesamt betrachtet kann die interessante Schlussfolgerung gezogen werden, dass eine Zunahme des POC-Gehaltes in den Partikelproben mit einem Anstieg der relativen Anteile niedrigchlorierter CB einhergeht – wie schon in Kapitel 5.4.2 angedeutet werden konnte.



Abb

5.39: CB-Zusammensetzung von Wasserproben (M9-10, M16 und M1-2) und Partikelproben (Mittelwert aus m4 bis m10 (Gruppe 1) und Mittelwert aus m14 bis m18 (Gruppe 4)) der Expedition Me36. In den Klammern steht die Anzahl der Chloratome des jeweiligen CB.

Das an der Station L1 in 50 m Wassertiefe (L1, 50 m, Gruppe 1) bestimmte Muster der gelösten CB zeigt für Wasserproben einen ungewöhnlich geringen relativen Anteil der niedrigchlorierten CB. So liegt sein Variablenpunkt nicht etwa in Gruppe 5 (Wasserproben), sondern inmitten von Partikelproben-Variablen. Die CB-Zusammensetzung in der Wasserphase an der L2-Station in 30 m Tiefe (L2, 30 m, Gruppe 5) weist zwar im Vergleich zur erstgenannten Probe einen höheren Anteil der niedrigchlorierten CB auf, dafür aber schon einen geringeren im Vergleich mit den Wasserproben aus der Oberfläche. Dies konnte bereits in Kapitel 5.4.5 anhand der CB-Muster aus der Wassersäule festgestellt werden. Das Ergebnis der Faktorenanalyse hat aber weiterhin gezeigt, dass die CB-Muster der Partikeloberflächenproben m9 und m10 sehr gut mit dem der Wasserprobe aus 50 m Tiefe übereinstimmen. Bei den Oberflächenproben handelt es sich um solche Proben, wie sie auch bei Station L1 genommen wurden. Somit werden die in der obersten Schicht an Partikeln sorbierten CB in mit zunehmender Wassertiefe konstant bleibenden prozentualen CB-Beiträgen bis in 50 m Tiefe transportiert, und dort unter Partikelabbau in die Wassersäule freigesetzt.

Poseidonproben, Probenvariablen

Die graphische Darstellung der aus den Mol%-Daten der Poseidonproben berechneten Faktorladungen (Proben-Matrix) für zwei Faktoren zeigt Abbildung 5.40. Auch hier erklären nur zwei Faktoren mit 91% fast die gesamte Varianz.

Die Variablenpunkte befinden sich überwiegend im positiven Quadranten des Koordinatensystems mit jeweils sehr hohen Ladungen, die insgesamt höher auf Faktor zwei als auf Faktor eins laden. Gruppe eins und zwei bestehen aus den Variablenpunkten der

Partikelproben und sind von denen der Wasserproben aus Gruppe drei getrennt. Die Probenvariablen p7 und P17-18 liegen zwischen Gruppe zwei und drei.

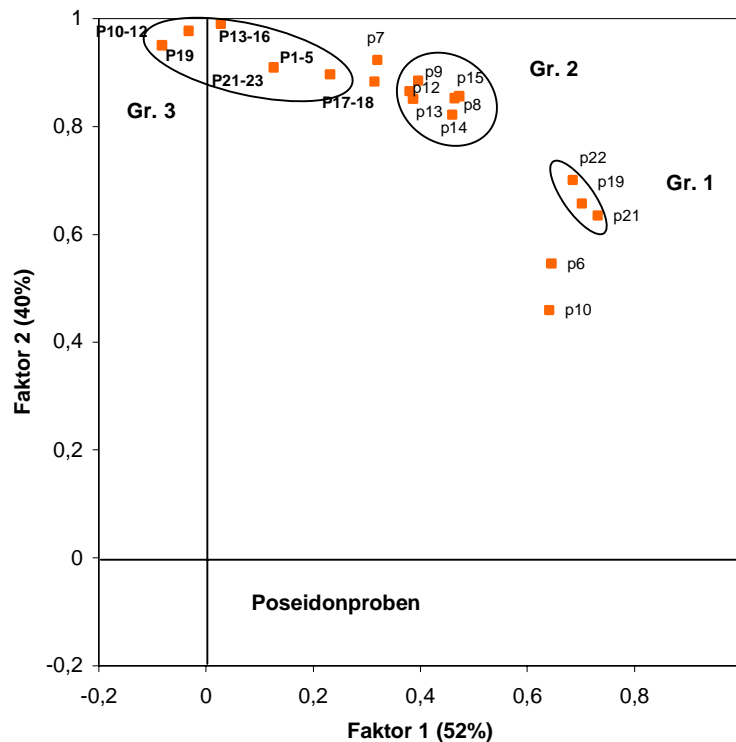


Abb. 5.40: Ladungsdiagramm mit Faktorladungen aus der Proben-Matrix von verschiedenen Wasser- und Partikelproben (Poseidonexpedition). Die Variablenpunkte sind den Probenbezeichnungen zugeordnet und wurden in drei Gruppen unterteilt (p: Partikelproben (Gruppe 1 und 2), P: Wasserproben (Gruppe 3)). Proben mit nur sehr geringen Konzentrationen wurden in der Faktorenanalyse nicht berücksichtigt.

Durch etwas geringere Faktorladungen der Probenvariablen p6 und p10 wandern diese ein wenig mehr in Richtung Mitte des Koordinatensystems. Ursache hierfür sind ungewöhnliche Abweichungen in den Mustern der beiden Proben – z.B. kann man in der Partikelprobe p6 im Vergleich zu den anderen Proben deutlich erhöhte Anteile der beiden Kongenere 28 und 31 erkennen. Diese Proben sind keiner Gruppe zuzuordnen; eine Erklärung hierfür konnte nicht gefunden werden. Durch die statistische Auswertung der Mol%-Datensätze können somit sehr schnell Abweichungen in den CB-Mustern erkannt werden, was bei Durchsicht vieler einzelner Musterabbildungen viel schwerer bzw. gar nicht zu sehen ist.

Die relativen CB-Anteile in den Proben einer Gruppe sind nahezu identisch. Die Partikelproben lassen sich auch hier über verschiedene POC-Konzentrationen in zwei deutlich voneinander unterscheidbaren Gruppen trennen. Gruppe eins besteht aus den Proben p19 bis p22 mit im Durchschnitt nur sehr geringen POC-Werten (23 $\mu\text{g/l}$). Partikelproben aus Gruppe zwei reichen von p8 bis p15, deren mittlere POC-Konzentration 56 $\mu\text{g/l}$ beträgt.

Faktor zwei wird besonders durch Wasserproben aus Gruppe drei gesteuert, deren CB-Zusammensetzung eindeutig von niedrigchlorierten CB dominiert wird. Faktor zwei erklärt die Mol%-Schwankungen der zwei- und dreifach chlorierten Biphenyle mit 40% (Poseidonproben) an der Gesamtvarianz.

Proben- und CB-Variablen im Vergleich

Die Proben-Variablen werden in den Ladungsdiagrammen (Abb. 5.38 und 5.40) jeweils durch zwei Merkmale auseinander gezogen. Ein hoher Anteil niedrigchlorierter CB und ein niedriger Anteil höherchlorierter CB in den Proben bedeutet auch eine hohe Ladung auf Faktor zwei. Dieser steht vermutlich für Proben mit insgesamt geringem Chlorierungsgrad.

Es soll nun versucht werden, diesen Faktor detaillierter zu beschreiben, indem die Proben-Variablen mit den CB-Variablen (Abb. 5.37) in Zusammenhang gebracht werden. So zeigt sich, dass Proben-Variablen mit einem hohen Anteil niedrigchlorierter CB und CB-Variablen der Proben mit nur zwei oder drei Chloratomen hoch auf einen der beiden Faktoren laden. Proben-Variablen und CB-Variablen, die jeweils hoch auf einen Faktor mit gleicher Bedeutung laden, lassen sich miteinander verknüpfen! Es ist daher sinnvoll, einen resultierenden Faktor durch Linearkombination beider Variablentypen zu definieren.

Im Gegensatz zu den Proben-Variablen laden CB-Variablen nicht nur positiv, sondern auch negativ (hauptsächlich $\text{Cl}_5\text{-CB}$, Abb. 5.37) auf denselben Faktor. Durch Betrachtung der Proben-Variablenverteilungen in den Ladungsdiagrammen (Abb. 5.38 und 5.40), durch Vergleich der verschiedenen Probenzusammensetzungen (Abb. 5.39) und außerdem durch Einbeziehen negativ korrelierter CB kann man nun die Faktoren wiedergeben: Proben mit hohen Ladungen auf Faktor zwei weisen einen sehr hohen Anteil niedrigchlorierter CB und einen sehr geringen Anteil fünffach chlorierter CB auf. Liegen in den Proben umgekehrte Verhältnisse vor, laden die Variablen hoch auf Faktor eins. So kann eine Abnahme der $\text{Cl}_5\text{-CB}$ – und etwas geringer auch der $\text{Cl}_6\text{-CB}$ – bei gleichzeitiger Zunahme der $\text{Cl}_2\text{-CB}$ und $\text{Cl}_3\text{-CB}$ gefunden werden. CB mit vier und sieben Chloratomen bleiben dagegen mehr oder weniger in konstanten Anteilen in den Proben erhalten.

Meteorproben, CB-Variablen und Faktorwerte

Eine weitere graphische Darstellungsart der Analyseergebnisse wird durch Biplots (Kap. 3.10.2) ermöglicht, in denen Komponentenladungen und Faktorwerte der ersten beiden Hauptkomponenten zusammen in einem einzigen Diagramm gezeigt werden. Die Darstellung der CB-Variablen durch ihre Ladungen mit den beiden Faktoren und die Darstellung der ersten beiden Faktoren (Faktorwerte der Proben) werden miteinander verbunden. Das entstandene Biplot hat dem entsprechend zwei Skalierungen. Die rechte und obere Skalierung ist den CB-Variablen zugeordnet, während die linke und untere Skalierung den Proben gehört. Nach wie vor weisen die Ladungen der CB-Variablen eine Skala von -1 bis +1 auf. Dagegen ist die Skala der Proben-Faktorwerte nicht eindeutig definiert und dem jeweiligen Datensatz angepasst. Den Faktoren zugeordnete Merkmale zeigen hinsichtlich der Proben voneinander abweichende Bedeutung. Ein Maß hierfür wird durch die Faktorwerte gegeben, die sich in einer entsprechenden Skala einordnen lassen und einen Mittelwert von Null ergeben müssen. CB und Proben können auf diese Weise direkt in Beziehung zueinander gesetzt werden. Liegt der Probenpunkt – vom Koordinatenursprung aus betrachtet – in derselben Richtung wie der CB-Punkt, ist die Ausprägung überdurchschnittlich. Sie ist unterdurchschnittlich, wenn die Punkte in entgegengesetzter Richtung liegen.

Grundlage für den in Abbildung 5.41 gezeigten Biplot bilden die Mol%-Datensätze der technischen Gemische und der Wasser- sowie Partikeloberflächenproben der Meteor-expedition. Zusätzlich gehen auch die aus den Wasserproben und Partikelproben jeweils gebildeten mittleren CB-Zusammensetzungen in die Berechnung ein. Diese tragen die Bezeichnungen „M, MW“ und „m, MW“.

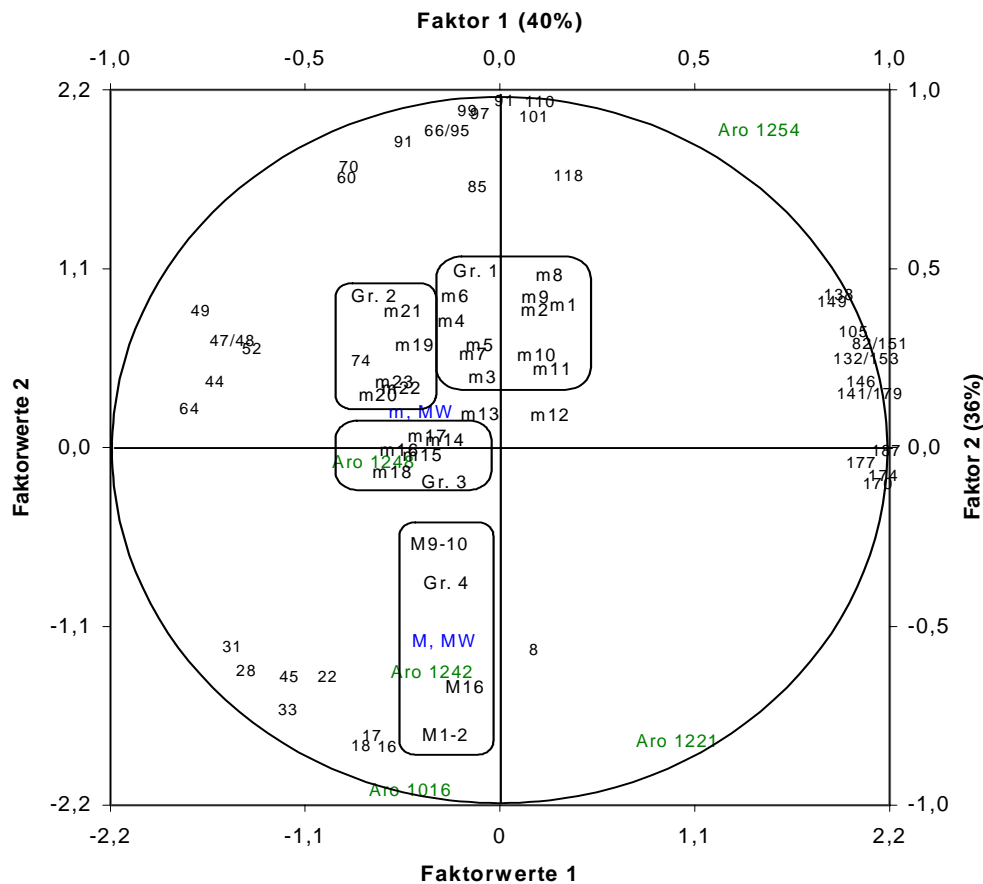


Abb. 5.41: Biplot mit Faktorladungen der CB-Variablen und Faktorwerte der ersten beiden Hauptkomponenten von Wasser- und Partikelproben der Meteor-expedition sowie von technischen Gemischen. Die Faktorwerte der Proben wurden in vier Gruppen (Gr.) unterteilt. Die Bezeichnung „M, MW“ und „m, MW“ bedeutet mittlere Faktorwerte der Wasserproben und Partikelproben.

In dem Biplot erkennt man sehr gut die bereits beschriebenen Gruppierungen sowohl für CB nach physikalisch-chemischen Kenngrößen als auch für Partikelproben nach POC-Gehalt. Die Wasserproben M16 und M1-2 (Gruppe vier) fallen deutlich in den Bereich der niedrigchlorierten CB-Variablen; die beiden Proben weisen demnach hohe Anteile dieser CB auf. Die Partikelproben aus den Gruppen eins und zwei zeigen ausnahmslos relativ hohe Anteile der Cl₄- und Cl₅-CB sowie relativ geringe Anteile der Cl₂- und Cl₃-CB. Die Partikelproben aus Gruppe zwei und drei liegen genauso wie die Wasserproben räumlich weit von den CB mit sechs und sieben Chloratomen entfernt vor. Faktor zwei erklärt den hohen Anteil niedrigchlorierter CB (vor allem CB 8, 16, 17 und 18) in den Wasserproben (vor allem M1-2 und M16) und den geringen Anteil dieser CB in den Partikelproben (vor allem m8)

genauso wie den geringen Anteil fünffach chlorierter Kongenere in den Wasserproben bzw. den hohen Anteil dieser CB in den Partikelproben.

Die Probenpunkte m12 bis m18 befinden sich im mittleren Bereich des Biplots. Je mehr sich die Variablen in der Nähe des Ursprungs befinden, umso durchschnittlicher ist der CB-Wert in allen Proben bzw. der Wert für jede Probe. Diese Partikelproben mit den höchsten POC-Gehalten werden von allen CB in etwa gleich stark beeinflusst. Die Probenpunkte m1 bis m11 mit den niedrigsten POC-Gehalten zeigen in Richtung CB mit fünf und sechs Chloratomen. Liegt nur ein geringer Partikelgehalt vor, werden vermehrt CB mit höheren $\log K_{oc}$ -Werten sorbiert. Steigt dann der Partikelgehalt, werden auch CB mit geringeren Verteilungskoeffizienten eventuell bis zum Gleichgewichtszustand sorbiert. Ein hoher Partikelgehalt (bzw. POC-Gehalt) im Meerwasser bedeutet demnach, dass auf Grund der großen Anzahl möglicher Sorptionsplätze in diesen Proben nur noch geringe Abweichungen vom durchschnittlichen CB-Spektrum aller Proben vorkommen.

Die höherchlorierten CB zeigen im Vergleich mit allen anderen CB den geringsten Einfluss auf die Probenzusammensetzungen und untereinander den stärksten linearen Zusammenhang. Die Cl₄-CB dagegen liegen im Biplot auf der gegenüber liegenden Seite relativ weit verstreut vor und korrelieren entsprechend geringer.

Die Faktorwerte geben das Ausmaß der ihnen zugeordneten Merkmale hinsichtlich der Proben wieder. Proben, deren Faktorwerte im Bereich von +1 bis -1 in Richtung beider Faktoren liegen, tragen nur wenig dazu bei, die Faktoren zu beschreiben. Dies sind alle Proben außer den beiden Wasserproben M1-2 und M16. Aro 1260 (Faktorwert größer fünf, Variablenpunkt liegt außerhalb des Diagramms) hat einen extrem hohen Wert in Faktor eins, während die Punktwolke der Proben in Faktor eins keine Ausreißer zeigt. Die Probenzusammensetzungen in Meerwasserproben der Meteorexpedition zeigen insgesamt die größten Abweichungen mit diesem Gemisch. M1-2, Aro 1221 und Aro 1016 beeinflussen Faktor zwei am stärksten.

Möchte man außerdem von den verwendeten CB hinsichtlich der Faktoren besonders relevante Kongenere ausfindig machen, kann man auch deren Faktorwerte bestimmen. Im gegenseitigen Vergleich der Faktorwerte der Einzelverbindungen zeigt sich, das höherchlorierte Kongenere, aber auch einzelne CB mit 3, 4 und 5 Chloratomen nur eine geringe Bedeutung für das Gesamtergebnis haben. Dagegen werden beide Faktoren besonders durch die CB 66/95, 101, 110, 31, 28, 18, 16 und 8 beeinflusst. Je nach Probe zeigen diese CB auch die höchsten Mol%-Anteile (Abb. 5.39). CB 66/95 und 101 sind in Proben mit geringem POC-Gehalt (Gr. 1) sehr dominant, CB 44 in Proben aus Gruppe zwei und drei, sowie CB 31, 18, 16 und 8 in den Wasserproben.

5. 5 Schadstoffbelastung des Nordatlantiks

Um die Verteilungs- und Transportprozesse der Schadstoffe im Meerwasser besser beschreiben und verstehen zu können, wird hier noch in einem weiteren Schritt der vertikale CB-Eintrag in das Tiefenwasser verschiedener Klimazonen des Nordatlantiks quantifiziert. Durch die Abschätzung der CB-Menge (Tonnen) im Nordatlantik (Kap. 5.5.1) und den Vergleich der im Rahmen der Arbeit ermittelten CB-Konzentrationen mit CB-Datensätzen aus weiteren Meeresgebieten aber auch aus weiteren Kompartimenten der Erde (Kap. 5.5.2 und 5.5.3) soll erstmalig auf die Belastungssituation des Nordatlantiks mit CB im globalen Rahmen eingegangen werden. Dabei soll insbesondere geklärt werden, welche Bedeutung dem Tiefenozean als globale CB-Senke beigemessen werden muss und welche Rolle der Nordatlantik sowie die Ozeane insgesamt bei der globalen Verteilung von organischen hydrophoben Schadstoffen wie CB einnehmen.

5.5.1 Schadstoffeintrag in den Tiefenozean, Aufenthaltszeiten und Bestandsaufnahme

Im Folgenden werden die aus 16 Kongeneren gebildeten Konzentrationssummen der einzelnen analysierten Sinkstoffproben mit dem Faktor zwei multipliziert, um damit die fehlende Hälfte der ansonsten aus insgesamt 85 CB berechneten Summe der anderen Proben auszugleichen und einen Vergleich mit diesen Proben zu ermöglichen. Neben dem Summenwert aus 85 CB sollen auch die Daten der Einzelkomponenten CB 18, 28, 52, 101, 138, 153 und 174 betrachtet werden, da die relative Zusammensetzung der CB in Abhängigkeit von der Tiefe stark kongenerspezifisch ist. Durch diese Auswahl werden die vielfältigen CB gut repräsentiert (Kap. 4.1, S. 43).

An den drei Verankerungsstationen im Nordostatlantik (Kap. 3.2) wurden zwischen Juli 1996 und Juli 1997 mit Sinkstofffallen in 2000 m Tiefe Sinkstoffe beprobt. Die Ergebnisdaten der analysierten Fallenproben (CB-Flüsse (S) und CB-Gehalte (S) – Summe aus 16 CB) wurden bereits in Kapitel 4.4.2 und 5.3.1 zusammen mit denen der Wasser- und Partikelproben dargestellt und interpretiert.

Hierbei konnten auch Informationen hinsichtlich des CB-Vertikaltransportes in der Wassersäule gewonnen werden, die nun für eine quantitative Erfassung des Übergangs der Schadstoffe aus dem Oberflächenwassers ins Tiefenwasser und Sediment des Nordostatlantiks verwendet werden sollen:

Die beobachtete Anreicherung der gelösten CB nicht nur in der durchmischten Schicht (0-100 m), sondern darüber hinaus bis zu 1000 m Tiefe bedeutet einen Transport über sedimentierende Partikel in tiefere Wasserschichten und eine anschließende Entlassung der CB durch Partikelabbau in der jeweiligen Tiefe. Durch wiederholte Sorptions- und Desorptionsprozesse werden die Verbindungen zwar in immer größere Tiefen verfrachtet, ihre Mengen nehmen aber mit wachsender Tiefe ab, da die in der Wassersäule freigesetzten CB nur zu einem geringeren Anteil von den sinkenden Partikeln (re-) sorbiert werden. Unterhalb 1000 m Tiefe werden die CB überwiegend von schnell sinkenden Partikeln direkt ins Sediment befördert und von diesen während des Vertikaltransportes nur wenig wieder

freigelassen. Sinkende Aggregate bauen unterwegs kleinere Partikel und die daran sorbierten CB mit ein. Somit wird im Laufe von Jahrzehnten nicht nur das Tiefseesediment, sondern gleichzeitig auch die Wassersäule bis zu einer Wassertiefe von ungefähr 1000 m mit Schadstoffen angereichert. Eine beobachtete Abnahme der CB-/POC-Verhältnisse um den Faktor 3 bis 5 von der Oberfläche bis in 2000 m Tiefe bedeutet weiterhin, dass nicht nur der Partikelgehalt mit zunehmender Tiefe abnimmt, sondern auch die an den Sinkstoffen vorhandenen CB-Gehalte. Diese Zusammenhänge sind in Abbildung 5.42 graphisch dargestellt.

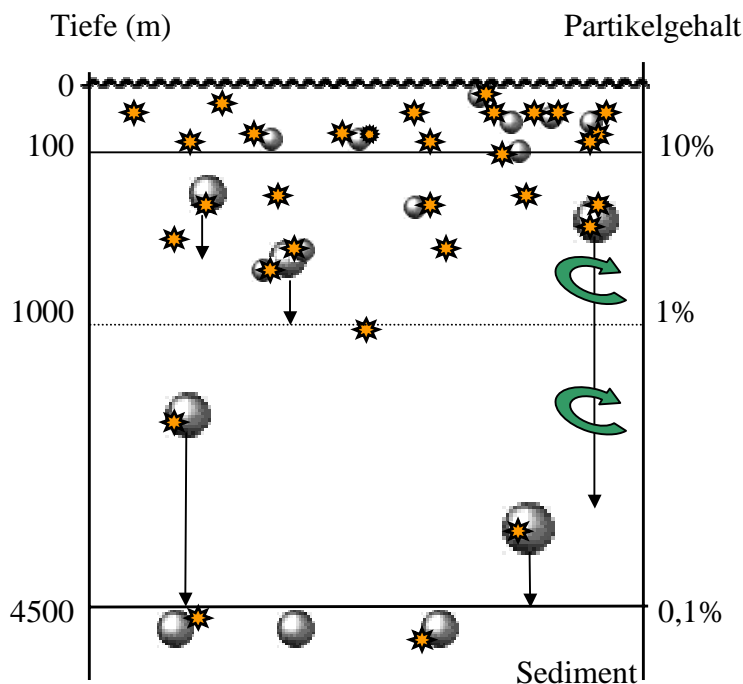


Abb. 5.42: Modellvorstellung zur tiefenabhängigen Verteilung der CB (★) auf Wasserphase, SPM (kleine Partikel) und Sinkstoffe (große Partikel). Die grünen Pfeile verdeutlichen Abbauprozesse der Partikel in der Wassersäule. CB akkumulieren als gelöste Spezies bis etwa 1000 m und werden nur zum Teil über schnell sinkende Partikel in das Sediment verfrachtet.

Mit Hilfe der CB-Flüsse (S) in 2000 m Tiefe und der an den Stationen L1, L2 und L3 ermittelten CB-Konzentrationen (S) soll der Schadstoffeintrag in das Tiefenwasser quantitativ betrachtet werden. Sedimentdaten der Station L1 lassen außerdem einen Vergleich mit CB-Flüssen (S) an dieser Station zu.

Für einen quantitativen vertikalen Vergleich der an den Stationen ermittelten CB-Datensätzen sollen zunächst jeweils die CB-Mengen (S) für das Sediment und für die Wassersäule entsprechend der in Abbildung 5.42 gezeigten Einteilung für 0-100 m (Deckschicht), 100-1000 m und 1000-4500 m pro Quadratmeter berechnet werden.

Die CB-Mengen (S) in der Wassersäule des Nordatlantiks wurden aus den Mittelwerten der gelösten und partikulären CB-Konzentrationen (S) für jede Station und jedes Wassertiefenintervall einzeln kalkuliert. Diese Mengen sind zusammen mit den

entsprechenden Flusswerten der CB in den folgenden Abbildungen für einen übersichtlichen quantitativen vertikalen Vergleich der ermittelten CB-Ergebnisdaten dargestellt.

CB-Eintrag in das Tiefenwasser an der L1-Station

An der L1-Station wurden bis zu einer Sedimenttiefe von fünf Zentimetern mehrere Proben auf CB hin analysiert. Ein deutlich messbarer CB-Gehalt (S) (321,7 pg/g Trockengewicht) konnte jedoch nur in der obersten Probe (0-1 cm) ermittelt werden. Die CB-Menge berechnet sich nach folgender Formel:

$$I = c_s * \delta * A * T * (1 - W)$$

I : CB-Menge (µg)

c_s : CB-Gehalt im Sediment (pg/g Trockengewicht)

δ : Dichte der Partikel des Trockensediments (g/cm³)

A : Sedimentoberfläche (cm²)

T : Sedimenttiefe (cm)

W: Wassergehalt

Die CB-Menge (S) im Tiefseesediment an der L1-Station beträgt bei einer Partikeldichte von 2,8 g/cm³ und einem Wassergehalt von 75% (W = 0,75), bezogen auf einen Quadratmeter Sedimentfläche und einen Zentimeter Sedimenttiefe, 2,3 µg. Seit Beginn der PCB-Produktion (1930) müsste demnach der CB-Fluss (S) im Mittel 33 ng/m²a betragen. Zwischenjährlich schwankende Partikelflüsse an der Station lassen allerdings auch zwischen den Jahren variierende CB-Flüsse erwarten. Der tatsächlich gemessene CB-Fluss (S) in 2000 m Tiefe beträgt 23 ng/m²a und ist von vergleichbarer Größe.

In Abbildung 5.43 sind zunächst die Mengen- und Flusswerte der Summe CB an der L1-Station gezeigt. Von den bisher insgesamt an der Station L1 in die Wassersäule eingetragenen CB-Kongeneren befinden sich 17% in der durchmischten Schicht. Dies entspricht einer CB-Menge (S) von 1,7 µg, von der der weitaus überwiegende Teil in der Wasserphase gelöst vorliegt. In der Wassertiefe zwischen 100 m und 1000 m beträgt die CB-Menge (S) 4,4 µg – das sind immerhin 44% der insgesamt an der L1-Station eingetragenen CB-Menge (S). Diese werden zu 83% auf die gelöste Phase und zu 17% auf die suspendierte Partikelphase verteilt. In größeren Wassertiefen (1000-4500 m) lagen die Konzentrationen gelöster und partikulärer CB zu einem großen Teil bereits unterhalb des noch messbaren Bereiches. Aus der Nachweisgrenze von 0,003 pg/l pro CB berechnet sich die CB-Menge bei 85 gelösten sowie 85 partikulären CB zu 1,7 µg. 22% der in die Wassersäule eingetragenen CB-Menge befindet sich bereits im Sediment (CB-Menge (S): 2,3 µg). Unterhalb der Deckschicht werden die Substanzen zusätzlich auf Sinkstoffe verteilt, die somit durch vertikal wandernde Partikel bis an den Meeresboden gelangen können und deren Fluss in einer Tiefe von 2000 m mit 23 ng/a bestimmt wurde.

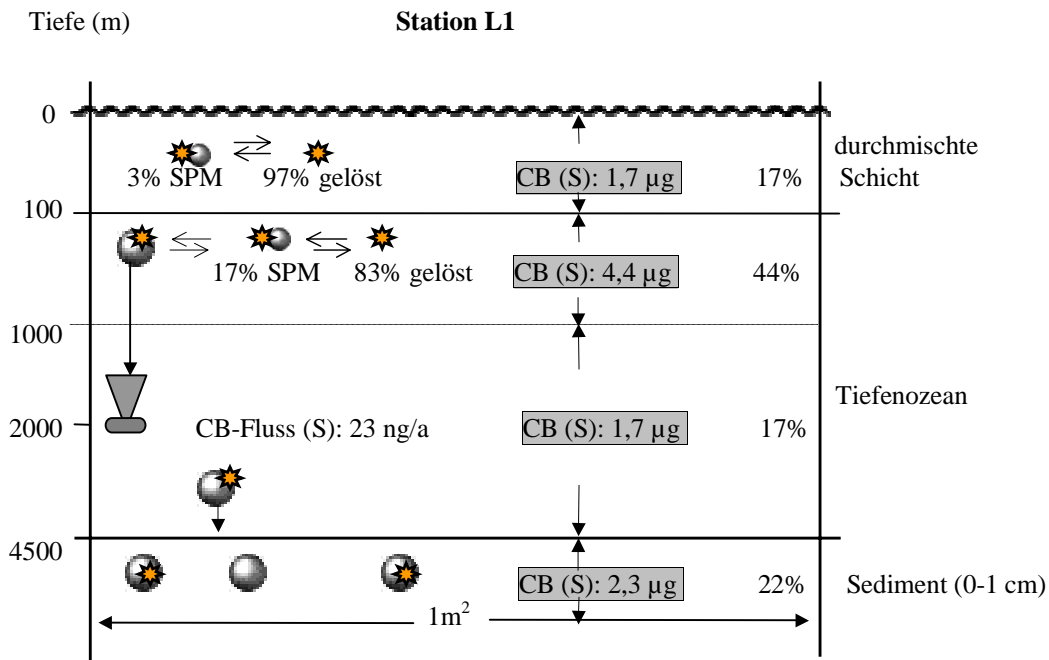


Abb. 5.43: Verteilung der CB (★) auf Wasserphase, SPM (kleine Partikel) und Sinkstoffe (große Partikel) an der L1-Station. Die CB-Menge (S) (grauer Kasten) wurde aus den mittleren gemessenen Σ CB-Konzentrationen (partikulär und gelöst zusammen) für jeweils drei Bereiche der Wassersäule und für das Sediment berechnet. Der CB-Fluss (S) (2000 m) wurde aus mehreren analysierten Sinkstoffproben berechnet, die über das ganze Jahr verteilt gesammelt wurden. Mengen und Flüsse beziehen sich auf einen Quadratmeter Wassersäule.

Nach 70 Jahren kontinuierlichen Schadstoffeintrages ins Tiefenwasser würde die über Sinkstoffe eingetragene CB-Menge (S) im Ganzen $1,6 \mu\text{g}$ ausmachen. Der überwiegende Teil wird aber bereits vorher, noch während des Transportes bis etwa 1000 m in die wässrige Phase entlassen und dort nur zu einem geringeren Teil wieder von den Partikeln gebunden und weiter transportiert. Denn wie bereits beschrieben, sind die CB-Gehalte (pg/mg POC) suspendierter Partikel in der oberflächennahen Schicht (5 m) etwa drei bis vier Mal höher als die der Sinkstoffe in 2000 m Tiefe. Demnach müssten weitere zwei Drittel bis drei Viertel (also $3,2 \mu\text{g}$ bis $4,8 \mu\text{g}$) während der letzten Jahrzehnte bis zu 1000 m in die Wasserphase abgegeben worden sein. Diese Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem im Jahr 1996 tatsächlich beobachteten CB-Bestand (S) gelöster CB von $5,4 \mu\text{g}$ (0-1000 m).

An der L2-Station konnten bereits in den Jahren 1992 und 1993 in 1000 m und in 3500 m Tiefe die CB-Jahresflüsse $82,4$ und $73,2 \text{ ng}/\text{m}^2\text{a}$ ermittelt werden (bezogen auf Summe 85), deren Differenz gleichzeitig die in der Wassersäule zwischen oberer und unterer Falle freigesetzten Menge angibt (JGOFS-Jahresbericht, 1996). Würde in diesem Tiefenbereich pro Jahr die CB-Menge von $9,2 \text{ ng}/\text{m}^2\text{a}$ über einen Zeitraum von 70 Jahren in die wässrige Phase übergehen, sind Konzentrationen nahe der Nachweisgrenze zu erwarten. In den Untersuchungen wurden durch Messungen partikulärer und gelöster CB in größerer Tiefe als 1000 m die sehr geringen Werte bestätigt. Nach 70 Jahren kontinuierlichem Schadstoffeintrag ins Sediment von $73,2 \text{ ng}/\text{m}^2\text{a}$ (Fluss in 3500 m Tiefe) entspräche dies einer CB-Menge im Sediment von $5,1 \mu\text{g}$. Im Sediment konnte eine Menge von $4,0 \mu\text{g}$ CB pro Quadratmeter gefunden werden. Mit den Beobachtungen dieser Arbeit stimmt überein, dass die Menge der in die Wassersäule entlassenen CB unterhalb 1000 m sehr gering ist, oberhalb hiervon

konnten deutlich messbare Konzentrationen der CB gefunden werden. Außerdem geben die Ergebnisse der analysierten Sinkstofffallenproben und Sedimentproben aus dem Nordostatlantik einen Hinweis darauf, dass über einen Zeitraum von 70 Jahren ein permanenter CB-Eintrag vermutet werden kann.

Neben tiefenabhängigen CB-Gehalten der Partikelproben trägt sicherlich auch der sehr niedrige Partikelgehalt im Tiefenozean dazu bei, dass im Sediment oder in der Wassersäule unterhalb 2000 m auch in den nächsten hundert Jahren keine stärkere CB-Anreicherung zu erwarten ist. Sobald die CB in die Wasserphase entlassen werden, ist die Wahrscheinlichkeit, von den Partikeln wieder aufgenommen und bis ins Sediment exportiert zu werden, eher gering. Dem Austrag der CB über Partikel als Trägerphase unterhalb 1000 m Tiefe steht ein etwas erhöhter Eintrag der Substanzen aus der Deckschicht in tiefere Wasserschichten gegenüber, der im Laufe von Jahrzehnten an der L1-Station zu einer Akkumulation der gelösten CB-Konzentrationen in diesem Tiefenintervall geführt hat.

Unter der Annahme eines seit 70 Jahren stattfindenden Eintrages nimmt mit der Zeit sowohl die gelöste Konzentration in der Wassersäule unterhalb 100 m bis etwa 1000 m als auch der CB-Gehalt im Sediment wegen sinkender, mit CB beladener Partikel stetig zu. Aus dem Σ CB-Bestand der gelösten CB von $4,4 \mu\text{g}$ berechnet sich die mittlere Zunahme pro Jahr in der Wassersäule zwischen 100 m und 1000 m zu 63 ng/m^2 . Aus dem CB-Fluss (S) in 2000 m Tiefe ergibt sich ein Anstieg von 23 ng/m^2 . Vorausgesetzt, dass CB unterhalb 100 m nur zu einem vernachlässigbaren Teil wieder in die Atmosphäre gelangen, werden etwa 90 ng pro Quadratmeter und Jahr in der Region dieser Station durch Eintrag in den Ozean dem globalen Kreislauf entzogen.

CB-Eintrag in das Tiefenwasser an der L2-Station

In Abbildung 5.44 sind die an der Station L2 gemessenen Mengen- und Flusswerte jeweils für die entsprechenden Tiefenintervalle eingetragen (hier ohne Sediment!). Die CB-Mengen (S) pro Quadratmeter in der durchmischten Schicht ($1,0 \mu\text{g}$) und auch darunter bis zu 1000 m ($2,4 \mu\text{g}$) sind etwas geringer als in entsprechender Tiefe an der L1-Station gemessen wurde. In größeren Tiefen nimmt die Schadstoffkonzentration immer mehr ab. Bis zum Meeresgrund lagen die CB-Daten zum größten Teil unterhalb der Nachweisgrenze (CB-Menge (S): $1,7 \mu\text{g}$). Im Vergleich mit der L1-Station konnte hier ein erhöhter Partikelgehalt während der Frühjahrsblüte beobachtet werden, der gleichzeitig zu einem Anstieg partikulär gebundener CB führte (Kap. 5.2.2). In der Deckschicht waren somit im Mittel 37% der CB an suspendierten Partikeln sorbiert. In den darunter liegenden Wassermassen ist fast ausschließlich die gelöste Form vorhanden.

Pro Jahr und Quadratmeter wurde seit Herstellungsbeginn der PCB-Produkte umgerechnet etwa die CB-Menge von 34 ng aus der Deckschicht bis in 1000 m eingetragen und zusätzlich 32 ng über Sinkstoffe in den Tiefenozean (Gesamtfluss: $66 \text{ ng/m}^2\text{a}$).

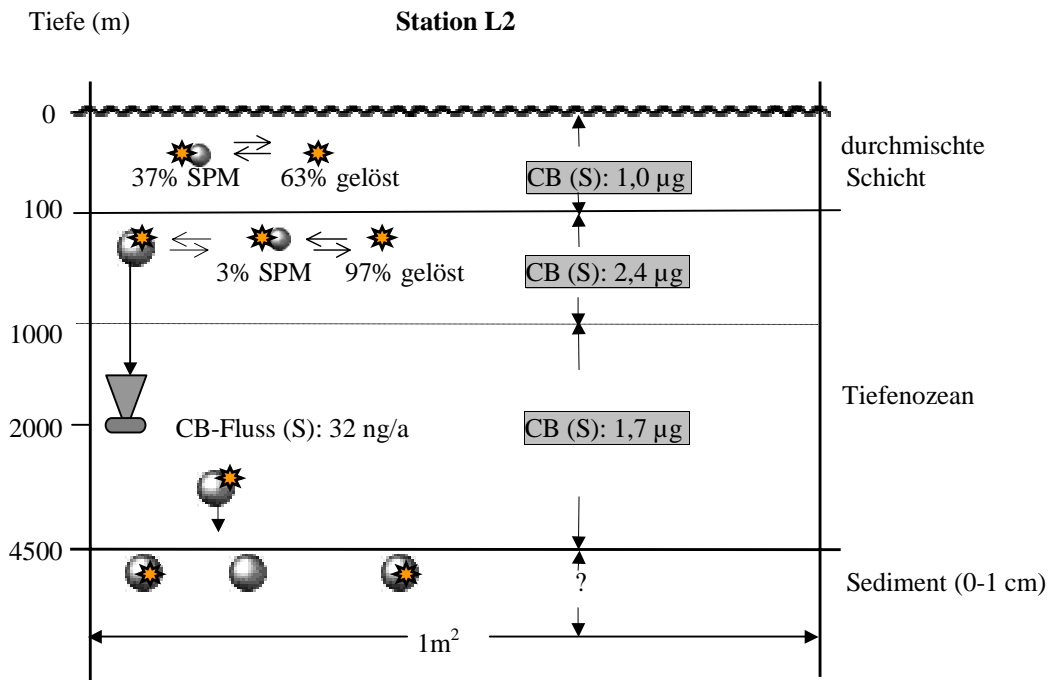


Abb. 5.44: Verteilung der CB (★) auf Wasserphase, SPM (kleine Partikel) und Sinkstoffe (große Partikel) an der L2-Station. Die CB-Menge (S) (grauer Kasten) wurde aus den mittleren gemessenen CB-Konzentrationen (S) (partikulär und gelöst zusammen) für jeweils drei Bereiche der Wassersäule berechnet. Der CB-Fluss (S) (2000 m) wurde aus mehreren analysierten Sinkstoffproben berechnet, die über das ganze Jahr verteilt gesammelt wurden. Mengen und Flüsse beziehen sich auf einen Quadratmeter Wassersäule.

CB-Eintrag in das Tiefenwasser an der L3-Station

An der L3-Station wurde ein im Vergleich zu den beiden anderen L-Stationen viel geringerer CB-Eintrag gemessen. Für die durchmischte Schicht konnte die CB-Menge (S) pro Quadratmeter zu $0,3 \mu\text{g}$, zwischen 100 m und 1000 m Tiefe mit $0,5 \mu\text{g}$ und bis zum Sediment mit $1,7 \mu\text{g}$ berechnet werden. Die meisten CB-Konzentrationen lagen in der Nähe der Nachweisgrenze und auch der CB-Fluss war mit $14 \text{ ng/m}^2\text{a}$ eher gering. Ob an der nördlichsten Station L3 in den letzten Jahrzehnten überhaupt ein nennenswerter Eintrag in den Tiefenozean stattgefunden hat oder nicht, kann letztendlich nur beantwortet werden, wenn CB-Gehalte aus Sedimentproben vorliegen.

CB-Eintrag in den Tiefenozean des Nordatlantiks

Die einzelnen Stationen repräsentieren jeweils eine Klimazone des Nordatlantiks. Die Flussdaten wurden also aus ozeanischen Regionen ermittelt, die untereinander sehr verschiedene biogeochemische Eigenschaften aufweisen und damit aber auch mögliche Unterschiede in den Schadstoffflussraten wiedergeben. Der mittlere CB-Fluss (S) im Tiefenwasser (2000 m) des Nordostatlantiks ergab während des Beprobungszeitraumes $23 \text{ ng/m}^2\text{a}$. Bei einer Nordatlantikfläche von $42 \times 10^{12} \text{ m}^2$ und einem kontinuierlichen Eintrag seit 70 Jahren würde sich die insgesamt eingetragene Menge ins Sediment für den gesamten Nordatlantik auf 70 Tonnen abschätzen. Alle in den Proben vorkommende CB einbezogen erhöht sich der Wert auf 75 Tonnen.

Im Ganzen gesehen ist diese Menge nicht sehr hoch, dennoch konnte eine Anreicherung in der Wassersäule und im Sediment dokumentiert werden. Eine Verfrachtung speziell niedrigchlorierter CB über Partikel aus der Deckschicht ins Tiefenwasser scheint aber weniger wahrscheinlich zu sein als deren Austrag in die Atmosphäre. Allen CB-Mustern aus Wasserproben unterhalb 10 m war im Vergleich mit denen oberhalb dieser Tiefe ein verringerter prozentualer Anteil niedrigchlorierter CB gemeinsam. Diese CB unterliegen an der Grenzfläche zwischen Atmosphäre und Meerwasser ständigen Austauschprozessen (Kap. 5.2.3) und werden gegenüber den anderen CB auf Grund ihrer erhöhten Wasserlöslichkeit bevorzugt in der Wasserphase gelöst.

Großen Konzentrations- und Mol%-Schwankungen zwischen Einzelproben im Oberflächenwasser des Nordatlantiks stehen relativ geringen Veränderungen dieser Größen über längere Zeiträume gegenüber. So zeigen die mittleren CB-Konzentrationswerte (S) mit 11,2 pg/l (Meteorproben, 1996) und 16,5 pg/l (Poseidonproben, 1999) vergleichbare Ergebnisse, dagegen weisen die Konzentrationen und CB-Muster zwischen den einzelnen Proben jeweils einer Expedition deutlich höhere Unterschiede auf. Ist der Jahresmittel also jedes Jahr etwa gleich, entspricht der Eintragsfluss in das Oberflächenwasser des Nordatlantiks etwa dem Austragsfluss ins Tiefenwasser und in die Atmosphäre. Die CB-Verteilung und CB-Menge in der Deckschicht würde über mehrere Jahre gesehen in etwa konstant bleiben. Dies kann durch Messungen an der L2-Station in den Jahren 1992 (Me21), 1996 (Me36) und 1997 (Pos231/2, nahe L2) bestätigt werden, die relativ geringe zwischenjährliche Veränderungen in den Konzentrationen und CB-Verteilungsmustern aufweisen.

Alle an den Stationen L1 und L2 gemessenen CB-Vertikalprofile weisen in einer Wassertiefe unterhalb von 10 m bis etwa 1000 m höhere CB-Werte auf als in bisherigen Messungen in der Wassersäule aus weiter nördlich gelegenen Regionen des Nordatlantiks beobachtet wurde. Die sehr geringen Konzentrationen in der Wassersäule an der L3-Station (57° N/20° W) sind auch in einer weiteren Untersuchung aus dem nördlichen Nordatlantik (Schulz-Bull et al., 1998) gefunden worden. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Konzentrationen in Richtung Norden des Nordatlantiks abnehmen.

Aufenthaltszeiten

Aus den CB-Mengen und den CB-Flüssen soll die Aufenthaltszeit der Schadstoffe zunächst für die oberen 2000 m und danach für die durchmischte Schicht jeweils für die Station L1 und L2 berechnet werden.

In den oberen 2000 m der Wassersäule (L1) liegt insgesamt eine CB-Menge von 6,7 µg vor. Werden hiervon jedes Jahr durchschnittlich 23 ng in 2000 m Tiefe pro Quadratmeter ausgetragen, und würden keine weiteren CB eingetragen werden, so sind erst nach extrem langer Zeit von ca. 300 Jahren keine CB mehr in den oberen 2000 m vorhanden. Die Aufenthaltszeit in der Deckschicht ist dagegen erheblich kürzer, da der CB-Fluss in dieser Tiefe höher ist (63 ng/m²a) und die hierin befindliche CB-Menge geringer (1,7 µg). Hieraus ergibt sich eine Aufenthaltszeit von etwa 30 Jahren. An der L2-Station konnte oberhalb 2000 m, bezogen auf einen Quadratmeter, eine CB-Menge von insgesamt 3,9 µg und in

2000 m ein CB-Fluss von 33 ng/a, und daraus eine CB-Aufenthaltszeit von etwa 100 Jahren ermittelt werden. Die höhere Aufenthaltszeit der Substanzen an der L1-Station resultiert eventuell aus den generell in dieser oligotrophen Region vorkommenden geringeren Transportraten über Partikel in den Tiefenozean. Nach demselben Prinzip berechnet sich an dieser Position für die Deckschicht aus einer CB-Menge von 1,0 µg/m² und einem CB-Fluss von 34 ng/m²a eine Verweilzeit der Substanzen auch von 30 Jahren.

Höherchlorierte Kongenere konnten im Sediment (L1) zu einem weitaus größeren relativen Anteil beobachtet werden als im Oberflächenwasser (Kap. 5.4.5, Abb. 5.32). Während sich die prozentualen Anteile der Kongenere 18, 28 (beide Cl₃-CB), 52 (Cl₄-CB) und 101 (Cl₅-CB) im Verlauf ihres Transportes von der Oberfläche bis ins Sediment etwas verringern, nehmen die der Kongenere 138, 153 (beide Cl₆-CB) und 174 (Cl₇-CB) immer mehr zu. Um die hieraus resultierenden unterschiedlichen Verweilzeiten in der Wassersäule einzelner CB-Kongenere herauszustellen, sind auch von den genannten Einzelkomponenten (CB 18, 28, 52, 101, 138, 153 und 174) deren Mengen, Flüsse und Aufenthaltsdauer an der L1-Station bestimmt worden (Tab. 5.2).

Tab. 5.2: Mengen [ng], Flüsse [ng/a] und Aufenthaltszeiten [a] einzelner CB-Kongenere an der L1-Station. Mengen und Flüsse beziehen sich auf einen Quadratmeter Wassersäule.

CB-Nr.	18	28	52	101	138	153	174
Menge [ng] :							
0-100 m	32	30	53	113	90	60	18
100-1000 m	143	136	60	310	215	187	32
1000-4000 m	18	18	18	18	18	18	18
Sediment	64	47	58	62	145	83	88
ΣMenge [ng] bis							
2000 m	181	173	120	429	310	253	56
insgesamt	257	232	189	503	467	348	156
Fluss [ng/a] in							
2000 m^a	0,95	0,77	0,73	1,0	0,94	0,75	0,36
4000 m^b	0,91	0,67	0,83	0,89	2,07	1,19	1,26
Verweildauer [a] bis							
2000 m	172	201	153	342	264	280	145

^a Berechnet aus Sinkstofffallendaten

^b Berechnet aus Sedimentdaten

Dem entsprechend wird man erwarten, dass die hochchlorierten Kongenere im Tiefenwasser eine geringere Verweilzeit aufweisen als die niedrigchlorierten. Werden nun die Werte aus Tabelle 5.2 herangezogen, kann im gegenseitigen Vergleich der insgesamt sieben Kongenere für CB 174 die geringste Aufenthaltsdauer bis 2000 m Tiefe beobachtet werden, für die CB 138 und 153 mit sechs Chloratomen kann man jedoch keine erhöhten Sinkraten bis 2000 m erkennen. Diese CB und CB 174 zeigen dafür die höchsten Flüsse in 4000 m und außerdem einen deutlichen Anstieg der Flussrate im Vergleich mit 2000 m Tiefe. Eine Erklärung hierfür sind größere, schnell sinkende Partikel, die als Trägerphase im Tiefenwasser verstärkt die sechs- und siebenfach chlorierten Kongenere bis ins Sediment transportieren. CB 101 mit fünf Substituenten hat von den erwähnten CB eine in etwa doppelte Verweilzeit in der Wassersäule und möglicherweise eine geringere Sorptionsneigung hinsichtlich sinkender Partikel.

Bestandsaufnahme

Für die Abschätzung der im Nordatlantik enthaltenen Schadstoffmenge sollen außer dem Datensatz der insgesamt 98 analysierten Meteor- (Me36/1+2) und Poseidonproben (Pos255/1) noch weitere Daten genutzt werden. Von der Arbeitsgruppe „Organische Spurenstoffe“ am IfM-Kiel (Schulz-Bull und Duinker) konnten während des zweiten Abschnittes der Poseidonexpedition 255/2 von Halifax nach Bermuda im Jahr 1999 vier Wasserproben und neun Partikelproben aus dem Oberflächenwasser gewonnen werden, jeweils fünf gelöste und partikuläre Proben aus unterschiedlicher Tiefe an der Bermudastation (BATS) sowie weitere drei Wasserproben an der L2-Station (Pos231/2, 1997). Eine Auflistung nach Probenart, der dazugehörigen Probenanzahl der jeweiligen Expedition ist in Kapitel 3.2 wiedergegeben. Zusammen mit weiteren fünf Wasserproben, fünf Partikelproben und einer Sedimentprobe aus der Wassersäule (L2-Station - Me21, 1992) sowie Profildaten aus 20 Proben aus dem nördlichen Nordatlantik (Schulz-Bull et al., 1998) ergeben sich insgesamt CB-Datensätze aus 156 analysierten Proben. Diese gewonnenen Datensätze bilden die Basis für die Abschätzung der CB-Menge im Nordatlantik.

Hierin sind zehn Vertikalprofile enthalten, von denen drei an der L2-Station und vier allein im Teilgebiet nördlicher Nordatlantik genommen wurden. Um die Auswertung nicht zu verzerren, fließen diese drei bzw. vier Profile nicht einzeln in die Berechnung des CB-Bestandes ein sondern nur die jeweiligen Mittelwerte für L2 und nördlichen Nordatlantik.

Die CB-Menge soll für die oberflächennahe Schicht (0-10 m), die darunter liegende Schicht bis zur Sprungschicht (10-100 m) und für das Tiefenwasser (100-1000 m und 1000-4000 m) zunächst einzeln quantifiziert werden. Die vertikale Einteilung der ozeanischen Wassersäule wurde so gewählt, das möglichst charakteristische CB-Konzentrationen Berücksichtigung finden: In den oberen 10 m zeigten sich stark variierende Werte mit zum Teil hohen gelösten und partikulären CB-Werten. Zwischen 10 m und 100 m lagen oftmals bezogen auf die gesamte Wassersäule stark erhöhte Konzentrationswerte gelöster CB vor, die dann bis zu 1000 m abnahmen. Unterhalb dieser Grenze wurden an allen Stationen die geringsten Konzentrationen gefunden.

Aus den vorhandenen Datensätzen wurden für jedes Tiefenintervall die mittleren Konzentrationen sowohl für die gelösten als auch für die partikulären CB berechnet, die dann pro Wasserschicht addiert wurden. Die mittlere CB-Konzentration in den oberen 10 m des Nordatlantiks beträgt 13,8 pg/l, zwischen 10 m und 100 m 16,3 pg/l, zwischen 100 m und 1000 m 3,6 pg/l sowie unterhalb dieser Tiefe 1,6 pg/l. Multipliziert man anschließend diese durchschnittlichen CB-Werte jeweils mit dem Volumen der Schichten des Nordatlantiks und summiert die Werte, so ergibt sich die Menge von 475 Tonnen CB.

Aus dem CB-Fluss in 2000 m Tiefe (L3) wurde die in das Sediment eingetragene Menge zu 1 µg berechnet. Zusammen mit Sedimentdaten aus L1 und L2 wurde zusätzlich eine Schadstoffmenge im Sediment des Nordatlantiks von 68 Tonnen berechnet. Die 85 dabei berücksichtigten Einzel-CB stellen nur 90% der Gesamtmenge aller vorkommenden CB. Daraus ergibt sich schließlich für den Nordatlantik eine Belastung mit insgesamt ca. 600 Tonnen chlorierter Biphenyle.

Der Eintrag der Schadstoffe in den Tiefenozean wurde wie beschrieben aus den Sinkstoffflüssen in 2000 m Tiefe zu 70 t (1 t/a) berechnet. Der im Sediment geschätzte Schadstoffbestand beträgt 68 t und stimmt sehr gut mit den Flussdaten überein. Da insgesamt nur ein Fünftel der anfänglich transportierten CB-Menge bis an den Meeresgrund gelangt (Kap. 5.3.2), werden jedes Jahr nicht nur 1,0 t CB ins Sediment sondern auch 5 t CB in die Wassersäule eingetragen (zwischen 100 m und 1000 m). Ausgehend von dieser sehr geringen CB-Menge (6 t/a) scheint der Nordatlantik keine globale Hauptsenke für CB zu sein.

5.5.2 Globale Einordnung

In diesem Abschnitt sollen die im Rahmen der vorliegenden Arbeit geschaffenen Ergebnisdaten mit denen aus weiteren ozeanischen Gebieten, Randmeeren und überdies mit denen aus anderen Umweltkompartimenten verglichen werden, um die Belastung des Nordatlantiks abzuschätzen. Die globale Schadstoffverteilung kann nun unter Verwendung der Schadstoffdaten aus dem Nordatlantik und unter Berücksichtigung weiterer Daten aus Ozeanregionen besser beschrieben werden. Es werden nur Datensätze von Proben herangezogen, die nicht durch stark erhöhte Konzentrationen auf lokale Schadstoffquellen im Untersuchungsgebiet schließen lassen.

Vergleich verschiedener Meeresregionen

Die Arbeitsgruppe „Organische Spurenstoffe“ (IfM Kiel) unternahm verschiedene Forschungsfahrten zur Probenahme in offenen ozeanischen Regionen des Nordpazifiks, Südpazifiks und Südatlantiks. Die Konzentrationswerte (Summe aus 85 CB) der aufgearbeiteten Proben aus der oberen Wasserschicht und aus dem Sediment dieser Ozeanregionen sollen mit den hier beschriebenen Nordatlantikdaten verglichen werden. Eine Übersicht der Daten aus den verschiedenen Ozeanregionen ist in Tabelle 5.3 zu finden.

Tab. 5.3: CB-Konzentrationen (Summe 85 CB in pg/l) in Wasser- und Partikelproben (Oberfläche) sowie CB-Gehalte (Summe 85 CB in pg/gTrockengewicht) in Sedimentproben

	Probenart	Anzahl	Min	Max	Mittelwert
Nordatlantik	gelöst [pg/l]	12	0,32	33,4	7,8
	partikulär [pg/l]	41	0,26	27,3	6,0
	Sediment [ng/g TG]	2	322	396	339
Südatlantik	gelöst [pg/l]	15	0,26	0,26	0,26
	partikulär [pg/l]	25	0,26	6,31	1,30
Nordpazifik	gelöst [pg/l]	4	0,65	14,5	5,9
	partikulär [pg/l]	7	3,24	9,75	6,3
Südpazifik	gelöst [pg/l]	7	0,26	2,03	0,89
	partikulär [pg/l]	3	1,14	2,01	1,5
	Sediment [ng/g TG]	3	312	475	359

Die CB-Konzentrationen in der Oberfläche des Nordatlantiks (MW: 13,8 pg/l) und des Nordpazifiks (MW: 12,2 pg/l) stimmen gut überein und sind 5-9 Mal höher als im Südatlantik (MW: 1,6 pg/l) und Südpazifik (MW: 2,4 pg/l). Zwischen den Ozeanregionen nördlich und südlich des Äquators zeigen sich große Abweichungen in den Schadstoffkonzentrationen, die vermutlich aus der Tatsache resultieren, dass PCB-Produkte fast ausschließlich in der nördlichen Hemisphäre hergestellt, verwendet und in die Umwelt emittiert wurden (Breivik et al., 2001a und b). Die zum Teil sehr niedrigen CB-Konzentrationen im Oberflächenwasser in

einigen Ozeanregionen südlich des Äquators könnten aber auch durch die in der Atmosphäre und im Meerwasser höheren Temperaturen erklärt werden. Diese könnten bewirken, dass die Kongenere entweder erst gar nicht in das Meerwasser depositionieren oder sich aus dem Wasser sehr schnell verflüchtigen. Der globale Ferntransport über die Atmosphäre hat eventuell im Laufe der Zeit zu einer gleichmäßigeren Verteilung hydrophober organischer Schadstoffe zwischen endlegenden Gebieten aus nördlichen Breitengraden geführt.

Für eine globale Einordnung werden außerdem bereits in der Literatur veröffentlichte Daten mit herangezogen. In Tabelle 5.4 sind die Literaturdaten zu CB-Konzentrationen/-Gehalten in Wasser-, Partikel- und Sedimentproben aus verschiedenen Meeresregionen wiedergegeben. Ein direkter Vergleich der Ergebnisangaben wird aber oftmals durch eine unterschiedliche Anzahl der Kongenere erschwert. Deswegen werden bei Angabe von Einzel-CB nur aus solchen CB die Summen gebildet, die in möglichst vielen Umweltproben quantifiziert worden sind; sind keine Einzelverbindungen angegeben, wird der in der Literatur vorliegende Summenwert verwendet. Es kommt auch vor, dass aus einzelnen gemessenen CB-Konzentrationen die Gesamt-Konzentration an den Zusammensetzungen von technischen Gemischen (Schulz et al., 1988) bestimmt wird. Die Ergebnisdaten dieser Arbeit werden daher einmal als Summe bestimmter CB und einmal als Gesamt-CB angegeben.

Da ein Vergleich der Literaturdaten mit solchen älteren Datums wegen fortschreitender Entwicklungen in der analytischen Technik nicht sehr aussagekräftig ist, werden nur Literaturwerte ab 1990 verwendet:

Die im Rahmen der Arbeit gemessenen Schadstoffkonzentrationen (Gesamt-CB) im Oberflächenwasser des Nordatlantiks reichen von 0,7 pg/l bis 67,4 pg/l (MW: 15 pg/l). In diesem Bereich und etwas darüber konnten von Iwata et al. (1993) Konzentrationen der Gesamt-CB aus dem Indischen Ozean (nördlich 30° S), dem nördlichen Nordpazifik, dem Nordpazifik und dem Nordatlantik wie folgt gefunden werden: 9,7-46 pg/l (MW: 21 pg/l), 7,4-24 pg/l (MW: 14 pg/l), 9,1-63 pg/l (MW: 24 pg/l) und 21-29 pg/l (MW: 26 pg/l). Die Konzentrationen im südlichen Teil des Indischen Ozeans waren mit 4,6-10 pg/l (MW: 8,3 pg/l) vergleichsweise gering.

Tab. 5.4: Literaturdaten zu CB-Konzentrationen [pg/l] in Wasser- und Partikelproben sowie CB-Gehalten [ng/g TG] in Sedimentproben. Mittelwerte sind in Klammern gesetzt.

Meeresregion	gelöst [pg/l]	SPM [pg/l]	Sediment [ng/g TG]	Summe CB quantifiziert als	Literatur
Ostsee/Skagerrak					
Zentr. Ostsee	6,8-37 (21)	2,1-13 (5,1)	5,0	52,101,110,118,138,153,180	Schulz-Bull et al., 1995
Westl. Ostsee			0,8-2,4 (1,6)	52,101,110,118,138,153,180	Blanz, 1996
Zentr. u. nördl. Ostsee	2,4-24 (8,4)	3,1-70 (15)	76-794 (204) ^a	52,77,110,118,138,153,180	Axelmann, et al., 1998
Westl. Ostsee	0,1-4,5	0,2-7,1		28,31,101,118,138,149,153,180	Bruhn & McLachlan, 2002
Nördl. Skagerrak	2-6		0,09-0,99	28,52,153,138,180	Palm et al., 2004 ^b
Mittelmeer					
Westl. MM (Katalan-, Provençalbecken)			2-11 (5)	Aro 1260-Äquivalente ^c	Tolosa et al., 1995
Westl. MM (Katalansee)	28-56	1,7-6,6		28,52,44,70,101,118,138,153,187,128,180,170	Dachs et al., 1997
Östl. MM	0,9-13,6 (3,4)	79-233 (143)		28,31,101,118,138,149,153,180	Schulz-Bull et al., 1997
Polare Regionen					
Tschuktschensee	6,6-9,3 (8,4)			Kanechlor-Äquivalente ^c	Iwata et al., 1993 ^b
Lapteevsee	0,04-7,4 (2,1)	0,3-6,2 (2,4)	0,03-0,3 (0,2)	28,52,101,118,138,153,180	Utschakowski, 1998
Indischer Ozean					
Östl. Ind. Ozean	9,7-42 (21)			Kanechlor-Äquivalente ^c	Iwata et al., 1993 ^b
Arab. See, Bay of B	13-46 (21)			Kanechlor-Äquivalente ^c	Iwata et al., 1993 ^b
Südl. Ozean ^d	4,6-10 (8,3)			Kanechlor-Äquivalente ^c	Iwata et al., 1993 ^b
Pazifik					
nördl. Nordpazifik	7,4-24 (14)			Kanechlor-Äquivalente ^c	Iwata et al., 1993 ^b
Nordpazifik	9,1-63 (24)			Kanechlor-Äquivalente ^c	Iwata et al., 1993 ^b
Atlantik					
südl. Nordatlantik	21-29 (26)			Kanechlor-Äquivalente ^c	Iwata et al., 1993 ^b
Nordatlantik	0,04-5,0 (1,6)	0,2-4,1 (1,1)	0,1	28,52,101,118,138,153,174	diese Arbeit
	0,3-37,1 (10,3)	0,3-30,3 (6,3)	0,4	Gesamt-CB ^e	

^a Angabe in ng/g C

^b Keine Trennung in gelöste und partikuläre Fraktion

^c Gesamt-CB, berechnet aus den Zusammensetzungen technischer Gemische, etwa fünfmal höher als die Summe aus 7 CB

^d Südindisches und Indisch-Antarktisches Becken

^e Gesamt-CB, berechnet aus Summe 85 CB (ca. 90%)

Die Belastung europäischer Randmeere und des Mittelmeeres kann höher als die offener Ozeane und polarer Regionen eingestuft werden, da neben einem vermehrten Eintrag aus der Atmosphäre auf Grund der Landnähe auch ein Eintrag über die Flüsse und an den Küsten wahrscheinlich ist. In der Ostsee wurden Werte von 26,1 pg/l (Schulz-Bull et al., 1995) und 23,4 pg/l (Axelmann et al., 1998) gemessen, während im Mittelmeer Werte von 39,7-62,6 pg/l (Dachs et al., 1997) und 146,7 pg/l (Schulz-Bull et al., 1997) gefunden wurden. Die Konzentrationen dieser Schadstoffmessungen liegen um das 5- bis 40-fache über denen der offenen Ozeanregionen.

Der Nordatlantik liegt außerdem im Bereich der Literaturdaten aus der Ostsee (Bruhn & McLachlan, 2002), dem Skagerrak (Palm et al., 2004) und der Laptevsee (Utschakowski, 1998). In der entsprechenden Reihenfolge sind dies die Werte: 0,2-9,1 pg/l (MW: 2,7 pg/l); 0,3-11,6 pg/l; 2-6 pg/l und 0,3-13,6 pg/l (MW: 4,5 pg/l). Für die im Sediment gebundenen CB wurde der geringste Gehalt in den Proben aus der Laptevsee (0,03-0,3 ng/g TG) und dem Nordatlantik (0,1 ng/g TG) festgestellt. Die CB-Gehalte in den Sedimenten aus der Ostsee und dem Mittelmeer sind deutlich gegenüber denen aus dem Nordatlantik erhöht.

In Tabelle 5.5 sind die Literaturwerte zu gelösten und partikulären CB-Konzentrationen in Proben aus der Wassersäule verschiedener Meeresregionen wiedergegeben. Die mittleren CB-Konzentrationen (S) unterhalb 1000 m bis zum Meeresgrund waren im nördlichen Bereich

des Nordatlantiks 0,3 pg/l (Schulz-Bull et al., 1998) und in östlichen Regionen des Nordatlantiks 0,2 pg/l (diese Arbeit). In dem darüber liegenden Tiefenintervall bis 100 m lagen die Werte mit entsprechend 1,2 pg/l und 0,7 pg/l jeweils um das ca. 4-fache höher. In weiteren Untersuchungen im östlichen Bereich des Nordatlantiks (nördlich von Madeira) und im Mittelmeer (Alboran See) fanden Marti et al. (2001) jeweils in 1000 m Tiefe einen partikulären Konzentrationsbereich von 2,8-6 pg/l und 5,8-8,8 pg/l. Dagegen wurden von Dachs et al. (1997) im Mittelmeer in einer Tiefe zwischen 200 und 1900 m eine ähnlich niedrige partikuläre Schadstoffkonzentration (1,0 pg/l) wie im nördlichen Nordatlantik gemessen. Unter der Annahme einer in diesem Tiefenintervall sechsfach höheren Konzentration gelöster CB legten die Autoren hierfür einen Wert von 6 pg/l fest, jedoch ohne diesen zu messen.

Tab. 5.5: Literaturdaten zu CB-Konzentrationen in Wasser- und Partikelproben [pg/l] aus der Wassersäule. Mittelwerte sind in Klammern gesetzt.

Meeresregion	Tiefe [m]	gelöst [pg/l]	SPM [pg/l]	Summe CB quantifiziert als	Literatur
Westl. MM (Katalansee)	200-1900	6 ^a	1	28,52,44,70,101,118,138,153,187,128,180,170	Dachs et al., 1997
Südwestl. MM (Alboran See)	1000		5,8-8,8	28,52,101,118,138,153,180	Marti, et al., 2001
Östl. Nordatlantik	1000		2,6-8	28,52,101,118,138,153,180	Marti, et al., 2001
Nördl. Nordatlantik	100-1000		0,2-4,9 (1,0)	28,52,101,118,138,153,180	Schulz-Bull et al., 1998
	1000-2500		0,1-0,5 (0,3)		
Östl. Nordatlantik	100-1000	0,03-1,4 (0,6)	0,03-0,2 (0,1)	28,52,101,118,138,153,174	diese Arbeit
	1000-4000	0,1	0,03-0,1 (0,06)		

^a Konzentrationen wurden aus dem Verteilungskoeffizienten partikuläre Phase/gelöste Phase berechnet.

Literaturdaten zu CB-Flüssen in tieferen Wassermassen verschiedener Meeresregionen sind in Tabelle 5.6 enthalten. Die Ergebnisdaten der Schadstoffe des Nordatlantiks (0,01-0,03 µg/m²a) liegen wesentlich niedriger als die der Ostsee, des Mittelmeeres und der arabischen See. Die großen Abweichungen der Schadstoffflüsse kann man vermutlich auf die unterschiedlichen Gehalte sinkender Partikel im Meerwasser zurückführen, die sowohl von der Meeresregion als auch von der Wassertiefe abhängig ist. Partikelflüsse sind im Tiefenwasser des Nordatlantiks in 2000 m Tiefe im Vergleich zu den anderen genannten Meeresregionen in entsprechender Tiefe wesentlich geringer, wodurch sich die geringeren CB-Flüsse erklären lassen.

Die im Nordatlantik gemessenen Schadstoffkonzentrationen im Tiefenwasser und Sediment kann man gegenüber anderen Meeresregionen der nördlichen Hemisphäre eher als gering einstufen, während die Oberflächenkonzentrationen auch für viele andere Regionen gefunden wurden.

Tab. 5.6: Literaturdaten zu CB-Vertikalflüssen [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{a}$]. Mittelwerte sind in Klammern gesetzt.

Meeresregion	Tiefe [m]	Sinkflüsse [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{a}$]	Summe CB quantifiziert als	Literatur
Ostsee	26-155	3,8-21 (11)	52,77,101,118,138,153,180	Axelman et al., 1998
Nördl. Ostsee	115	0,7-0,9	28,31,52,101,110,138,153,180	Strandberg et al., 1998
Östl. Skagerrak	100	0,09-1,9	28,52,101,118,138,153,180	Palm, et al., 2004
Südwestl. MM (Alboran See)	250-750	2,5-9,1 (5,5)	Chlophen A40-Äquivalente ^a	Dachs et al., 1996
Westl. MM (Katalansee)	0-200 200-1900	4 2	28,52,44,70,101,118,138,153, 187,128,180,170	Dachs et al., 1997
Westl. Arabische See	3000	1,8-5,5	28,52,44,47,70,101,118,138, 153,187,128,180,170	Dachs et al., 1999
Nordatlantik	2000	0,01-0,04	Gesamt-CB ^b	diese Arbeit

^a Gesamt-CB, berechnet aus den Zusammensetzungen technischer Gemische, etwa fünfmal höher als die Summe aus 7 CB

^b Gesamt-CB, berechnet aus der Summe von 85 CB (90%)

Globaler Vergleich

Die Abschätzung der CB-Menge für den weltweiten Ozean ist wegen der geringen Datenmenge aus tieferen Wasserschichten und Tiefseesedimenten noch sehr ungenau. Für die oberen 100 m des Atlantiks, Pazifiks und Indischen Ozeans allerdings soll auf die Datensätze der 119 Proben (Tab. 5.3) und der 41 Proben aus der Literatur (Iwata et al., 1993) zurückgegriffen werden. Die Konzentrationen lassen sich in zwei Bereiche mit jeweils ähnlichen Werten nach Nord- und Südhalbkugel einteilen. Aus den gemessenen Schadstoffkonzentrationen des Nordpazifiks, des Nordatlantiks und des nördlichen Bereiches des Indischen Ozeans (nördlich 30° S) wurde ein Mittelwert von 20 pg/l gebildet und hieraus, bezogen auf das Gesamtvolumen, eine CB-Menge von 300 t. Die südliche Hälfte mit Südpazifik, Südatlantik und Indischem Ozean (südlich 30° S) ist deutlich weniger durch CB kontaminiert. Aus dem Mittelwert von 5 pg/l berechnet sich hierfür ein Bestand von nur 87 t. Insgesamt ergibt sich für die oberen 100 m der drei genannten Ozeane ein Wert von 387 t.

Die in der Oberfläche des Nordatlantiks enthaltenen CB-Mengen ergeben etwa 15% der insgesamt in der Wassersäule eingetragenen Menge. Unter der Voraussetzung, dass die typischen CB-Vertikalprofile des Nordatlantiks auch in anderen Ozeanregionen vorliegen, kann eine Belastung der Ozeane mit 3000 t CB gefunden werden. Dieses Ergebnis soll aber nur auf die möglicherweise sehr geringe Belastung der Ozeane mit CB hinweisen. Selbst bei der Annahme eines um das zehnfache erhöhten Sedimentgehaltes im gesamten Bereich der untersuchten Ozeane – solche Gehalte sind eher in Meeresgebieten mit einer flachen Beckentiefe zu finden als in offenen Ozeanregionen – ergibt sich immer noch eine relativ geringe Menge von 7000 t.

Zwischen 1930 und 1993 wurden weltweit etwa 1,3 Mio t PCB produziert (Breivik et al., 2002a), wovon ca. 30% ($390 \cdot 10^3$ t) bereits in die Umwelt gelangt sind und etwa 70% noch in Gebrauch sind oder in Deponien endgelagert werden (Tanabe, 1988). In einer im Jahr 2002 veröffentlichten Studie gaben Axelman & Broman eine eingetragene Menge von $100 \cdot 10^3$ Tonnen an. Eine umfassende Untersuchung von Breivik et al. (2002b) konnte aber große Unsicherheiten hinsichtlich der Abschätzungen globaler Emissionsmengen aufzeigen, die in einem Bereich von etwa 1000 t bis 160 000 t liegen.

Um die in die Umwelt eingetragene Schadstoffmenge weltweit berechnen zu können, wurde bisher von einigen Arbeitsgruppen eine CB-Bestandsaufnahme für verschiedene Kompartimente der Erde gemacht. Aus deren eigenen Messdaten wurden zusammen mit ausgewählten Literaturdaten die Schadstoffmenge für die Kompartimente Atmosphäre (van Drooge et al., eingereicht), Schelfsedimente (Jönsson et al., 2003) und Erdreich (Meijer et al., 2003) berechnet, deren Verhältnis zu globaler Produktion und atmosphärischer Emission bestimmt und die Bedeutung des jeweiligen Kompartiments als Senke quantifiziert. Die Ergebnisse sind zusammen mit eigenen Werten in Tabelle 5.7 im Vergleich gezeigt.

Tab. 5.7: Bestandsaufnahme [t] chlorierter Biphenyle und deren prozentualer Beitrag an der weltweit produzierten Menge sowie deren Abnahmeraten [t/a] in den verschiedenen Umweltbereichen

Kompartiment	Bestand [t]	Abnahmerate [t/a]	Anzahl CB	Proz. Anteil an der gesamten Prod.	Literatur
Erdreich	21 000		total	1,6	Meijer et al., 2003
Schelfsedimente	13 000-78 000	8-24	8	1-6	Jönsson et al., 2003
Atmosphäre	32	1300	7	0,003	van Drooge et al., eingereicht
Nordatlantik	600	6	total	0,05	diese Arbeit

Vorausgesetzt, in der Umwelt habe sich bisher eine maximal angenommene Menge von 160 000 t CB verteilt, also 12% der globalen PCB-Produktion, so sind nach den Messungen und Berechnungen dieser Arbeit 0,4% davon in den Nordatlantik befördert worden, aber 13% ins Erdreich (Meijer et al., 2003) und mindestens etwa 40% ins kontinentale Schelfsediment (Jönsson et al., 2003). In der Atmosphäre beträgt der prozentuale Anteil an der maximal angenommenen kumulierten Emission nur 0,1%. Dies ist der geringste Wert.

Von größerer Bedeutung gegenüber dem offenen Ozean sind daher die in kontinentalen Schelfregionen und im Erdreich gefundenen Schadstoffkonzentrationen. In den Schelfsedimenten ist vermutlich zum einen wegen des weitaus höheren organischen Kohlenstoffgehaltes in den Sedimentpartikeln und zum anderen wegen der geringeren Distanz zur Schadstoffquelle auch ein weitaus höherer CB-Gehalt in den Sedimenten gefunden worden. Primärproduktion, Partikel- und Schadstoffsedimentationsrate sind in Kontinentalgebieten besonders stark korreliert. Der Partikeltransport von der Ozeanoberfläche bis ins Tiefseesediment wird dagegen stark von Abbauprozessen in der gesamten Wassersäule beeinflusst, weswegen dort auch nur eine geringe Schadstoffmenge bis an den Meeresgrund transportiert wird.

Wegen der starken Sorption an organischem Material scheinen Schelfsedimente und Böden die größten Umweltreservoirs zu sein. Geringe Wasserlöslichkeit und Dampfdruck der CB bewirken einen ständigen Austausch an der Wassergrenzfläche; der Ozean scheint eher als Transportmedium denn als Senke eine Bedeutung zu haben.

Für den Nordatlantik ist auch in Zukunft eine gleich bleibende Belastung mit CB zu erwarten. So konnte zwar in 1000 m Wassertiefe des Nordatlantiks eine nicht unerhebliche Menge CB gefunden werden, die Vermutung aber, der Ozean ist als globale Hauptsenke zu sehen, trifft nicht zu.

6 Schlussbetrachtung

Globale Transport- und Verteilungsmodelle persistenter organischer Schadstoffe sind in der neueren Literatur immer häufiger zu finden. Anhand dieser Modelle lassen sich Phasenübergänge simulieren oder auch die räumliche und zeitliche Verteilung der Verbindungen für jedes einzelne Umweltkompartiment sowie als gesamte Einheit vorhersagen. Auf diesem Wege konnten auch für den Bereich offener Ozean eine Vielzahl an Resultaten gewonnen werden, die jedoch bisher nur wenig mit gemessenen Ozeandaten verglichen wurden. Aus dem Vergleich der Modellergebnisse mit den Messdaten dieser Arbeit fällt aber schnell auf, dass kaum eine Übereinstimmung zu finden ist. Dies soll an ausgewählten Beispielen kurz beschrieben werden:

- Die Verteilung und der Transport chlorierter Biphenyle im Meerwasser wurde über für Böden typische Verteilungskoeffizienten K_{oc} modelliert (Shatalov et al., 2000; Strukov et al., 2000). Die K_{oc} -Werte zeigen aber große Abweichungen zu den inzwischen gemessenen Koeffizientenwerte aus der Ostsee (Bruhn & McLachlan, 2002; Sobek et al., 2004) und dem Nordatlantik (diese Arbeit, Kap. 5.4.4 und 5.4.6).
- Andersen & Hites (1996) bestimmten unter Laborbedingungen die Abbauraten für die Reaktionen der CB mit OH-Radikalen. Axelman & Broman (2001) berechneten, dass bei den auf diese Weise bestimmten Abbauraten schon nach wenigen Jahren einige niedrigchlorierte CB entfernt wären. Die in Nordatlantikproben analysierten hohen Anteile der CB mit zwei und drei Chloratomen sprechen allerdings gegen diese hohen Abnahmeraten (diese Arbeit, Kap. 5.4.5). Die Simulation zeitlicher und räumlicher CB-Verteilungen ist nur möglich, wenn auch die relevanten Abnahmeraten durch chemische Umwandlung in die Modellberechnungen mit einbezogen werden.
- Meeresregionen wie die Ostsee, das Mittelmeer oder die kontinentalen Schelfregionen zeigen im Vergleich mit offenen Ozeanregionen geringere Wassertiefen, schnellere Partikelflussraten und erhöhte POC-Werte in den Partikeln bzw. im Sediment. Unterhalb der Deckschicht werden deswegen auch die CB mit wesentlich größeren Flussraten als im offenen Ozean in das Sediment eingetragen (diese Arbeit, Kap. 5.5.2). Trotzdem wurde aus diesen CB-Flüssen der CB-Eintrag für den gesamten Tiefenozean berechnet (Wania & Daly, 2002; Sobek et al., 2004), wodurch der Ozean im Allgemeinen als globale Senke überschätzt wird.
- Scheringer et al. (2004) modellierten den Einfluss der Tiefseedeposition auf den CB-Ferntransport und kamen zu dem Ergebnis, dass sich die Reichweite höherchlorierter CB durch deren Eintrag in die Tiefsee deutlich verringert. Im Gegensatz dazu ergaben sich aus den CB-Messungen dieser Arbeit im Tiefenozean nur geringe Mengen schwer flüchtiger CB (Kap. 5.4.5 und 5.5.1). Der überwiegende Teil dieser Kongenere wird vermutlich bereits während ihres Atmosphärentransportes in Böden und in Schelfsedimenten deponiert (Jönsson et al., 2003; Meijer et al., 2003).

7 Zusammenfassung

In jüngster Zeit wurden immer öfter persistente organische Schadstoffe in weit von der Quelle entfernten Regionen der Erde gemessen, um die Verteilung, die Anreicherung und den Abbau dieser Substanzen global zu dokumentieren. Die meisten Publikationen beziehen sich dabei auf die Umweltbereiche Böden, Pflanzen, Schelfsedimente, Randmeere und Atmosphäre. Der Bereich offener Ozean ist bisher jedoch nur wenig untersucht worden (Iwata et al., 1993; Schulz-Bull et al., 1998). Die vorliegende Arbeit beabsichtigt, diesen Mangel zu beheben und behandelt die Bedeutung der offenen Ozeane bei der weltweiten Schadstoffverteilung mit chlorierten Biphenylen als Modellsubstanzen. Ziel der Arbeit war die Dokumentation horizontaler und vertikaler Verteilungen chlorierter Biphenyle sowie die Abschätzung der CB-Menge im Nordatlantik. Auf dieser Grundlage und unter Zuhilfenahme weiterer Messdaten dieser Arbeit aus anderen Ozeanregionen sowie Literaturdaten aus anderen Umweltkompartimenten wurde erstmalig die Hypothese geprüft, dass der Nordatlantik eine globale Hauptsenke für organische Schadstoffe darstellt.

Wesentlicher Bestandteil der Arbeit waren Analysen chlorierter Biphenyle in den Kompartimenten Wasser, suspendiertes Material, Sinkstoffe und Sediment des Nordatlantiks. Zusätzlich wurden verschiedene methodische Untersuchungen durchgeführt. So wurden zwei Sorptionsmaterialien bezüglich ihrer Eignung zur Anreicherung von CB bewertet, zwei Verfahren zur Extraktion der CB beurteilt und zwei Messmethoden (GC-ECD und GC-MS) zur CB-Analyse miteinander verglichen.

Der Vergleich der Schadstoffkonzentration und -zusammensetzung in den verschiedenen Kompartimenten sowie der Schadstoffzusammensetzung in den Proben aus dem Nordatlantik mit denen anderer Ozeanregionen und der in der Industrie eingesetzten technischen Gemische erlaubt Aussagen über Verteilungs- und Transportprozesse der CB von der Emissionsquelle bis ins Tiefseesediment:

- Leichter flüchtige CB werden in der Umwelt weiter transportiert als schwerer flüchtige und während ihres Ferntransportes bis in Ozeanregionen nur geringfügig abgebaut. Die durchschnittliche CB-Zusammensetzung im oberflächennahen Meerwasser (0-10 m) des Nordatlantiks wird von CB mit zwei, drei und vier Chloratomen dominiert und zeigt eine gute Übereinstimmung mit einem Gemisch der Industrieprodukte Aro 1242 (85%) und Aro 1254 (15%).

- Die Konzentration der CB in der oberen Wasserschicht des Nordatlantiks lag zwischen 3,4 pg/l und 35,5 pg/l (Mittelwert: 13,8 pg/l, davon sind etwa 40% an Schwebstoffe gebunden). Die räumliche Variation der CB-Konzentrationen wird überwiegend durch Austauschprozesse an der Grenzfläche zwischen Atmosphäre und Ozean verursacht, bei denen die Kongenere entsprechend ihrer Mobilität fraktioniert und unterschiedlich stark verteilt werden. Die CB befanden sich größtenteils im Gleichgewicht zwischen partikulärer und gelöster Phase. Ein Anstieg der POC-Konzentration bedeutet einen proportionalen Anstieg der partikulären CB-Konzentration (87 pg CB/mg POC).

- CB werden über sinkendes Material in größere Wassertiefen transportiert und durch den Partikelabbau während des Absinkens in die Wasserphase freigesetzt, wodurch die CB-Konzentration im Laufe der Zeit in der Wassersäule gestiegen ist. In einer Tiefe von 10 m bis 100 m lagen die CB-Konzentrationen im Bereich von 0,5 bis 18 pg/l und darunter bis 1000 m bei 0,5 bis 5 pg/l. Da in den Wasserproben und Proben suspendierter Partikel unterhalb dieser Tiefe keine nachweisbaren CB mehr enthalten waren, werden sie vermutlich von schnell sinkenden Partikeln als Trägerphase direkt ins Sediment befördert. Zu große Sinkgeschwindigkeiten der Partikel und deren Umwandlungsprozesse während des Sedimentationsverlaufes im Tiefenozean führen mit zunehmender Wassertiefe zu abnehmenden CB-Gehalten an den Sinkstoffen (in 2000 m Tiefe beträgt der Mittelwert 18 pg CB/mg POC) und zu einer insgesamt geringen Schadstofffracht bis an den Meeresgrund. So konnten ein Schadstoffeintrag in den Tiefenozean des Nordatlantiks von nur etwa 6 t/a (total CB) ermittelt werden und eine CB-Verweildauer in den oberen 2000 m der Wassersäule von 100 bis 300 Jahren.

- Der Verteilungskoeffizient K_{oc} der CB wird durch Sorptionsprozesse an Partikel je nach Kongener unterschiedlich stark beeinflusst. Anhand systematischer Unterschiede des Verteilungskoeffizienten K_{oc} in einer Reihe von Kongeneren konnte dessen Abhängigkeit von der Molekülstruktur gefunden werden. Die entscheidenden Strukturmerkmale sind: Anzahl der Chloratome, Anzahl der Chloratome in ortho-Stellung, Substitution in 2, 3- (bzw. 2',3')-Stellung und Anzahl vicinaler Chlorsubstituenten. Typische Strukturmerkmale ließen sich sowohl für positiv als auch für negativ korrelierte CB zeigen. Es konnte auch festgestellt werden, dass ein geringer Partikelgehalt und/oder hoher CB-Gehalt zu einer begrenzten Anzahl freier Sorptionsplätze führt, mit der Konsequenz einer linearen Korrelation zwischen $\log K_{oc}$ und $\log K_{ow}$ einzelner CB. Dagegen führt ein ansteigender Partikelgehalt und damit eine ausreichende Anzahl an Sorptionsplätzen einerseits zu einer verstärkten Sorption niedrigchlorierter relativ zu höherchlorierten CB sowie andererseits zu insgesamt relativ ähnlichen K_{oc} -Werten der CB. Von den analysierten CB weisen neben solchen mit sechs und sieben Chloratomen besonders die CB 8, 16, 17 und 18 untereinander ein ähnliches Verteilungsverhalten auf. Die oftmals aufgestellte These kinetischer Limitation höherchlorierter CB auf Grund sterischer Effekte konnte widerlegt werden.

- Der Nordatlantik kann im Vergleich mit anderen Ozeanregionen und Umweltkompartimenten nicht als signifikante globale Senke für CB betrachtet werden. Die abgeschätzte CB-Menge im Nordatlantik ist mit 600 t (total CB) eher gering und entspricht nur ca. 0,4% der bisher insgesamt in die Umwelt emittierten Schadstoffmenge und nur 0,05% der globalen Produktion. Erdreich und vor allem Schelfsedimente sind im Vergleich mit dem offenen Ozean wesentlich stärker mit CB kontaminiert. In der Zukunft ist von einem langsamen, aber anhaltenden CB-Eintrag in die Umwelt auszugehen, bei dem der Tiefenozean als längerfristige und definitive Senke vermutlich eine größere Bedeutung einnehmen wird.

8 Aussicht

Hauptuntersuchungsgebiet dieser Arbeit war der Nordatlantik. Anhand von Messdaten weiterer Ozeanregionen konnte die Schadstoffbelastung des Nordatlantiks im Vergleich besser abgeschätzt und erste Hinweise hinsichtlich der Belastungssituation der Ozeane gegeben werden. Unklar bleibt aber, welche Schadstoffmenge für die gesamten Weltmeere abgeschätzt werden kann. Hierfür sind weitere CB-Datensätze vor allem aus dem Pazifik und Indischen Ozean notwendig, anhand derer nicht nur CB-Mengen berechnet, sondern auch folgende Aussagen erwartet werden können:

- In der Wassersäule des Nordatlantiks stimmen Sedimentdaten, Flussdaten und Mengen der CB dieser Arbeit sehr gut überein. Es ist zu erwarten, dass die Schadstoffe über einen Zeitraum mehrerer Jahrzehnte insgesamt gleichmäßig und langsam bis ins Tiefseesediment eingetragen werden. In diesem Fall ließe sich die in der Zukunft hinzukommende CB-Menge besser abschätzen oder aus den Sedimentdaten auf die CB-Menge in der Wassersäule zurückrechnen.

- Die CB-Datensätze aus dem Nordatlantik wurden mittels Faktorenanalyse statistisch untersucht. Bei den hierbei extrahierten Faktoren handelt es sich um rein inhaltliche Zuordnungen, anhand derer wichtige Aussagen hinsichtlich der Schadstoffverteilungsprozesse gemacht werden konnten. In zukünftigen Untersuchungen sollten deswegen auch von CB-Datensätzen weiterer Meeresregionen und/oder Umweltkompartimente Faktorenanalysen durchgeführt werden. Viele Fragestellungen könnten so möglicherweise beantwortet werden: Lassen sich signifikante Unterschiede in den Proben verschiedener Ozeane erkennen oder kann inzwischen von einer insgesamt gleichmäßigen Schadstoffverteilung ausgegangen werden? Welche Abweichungen zeigen sich in den Ozeanproben aus Süd- und Nordhemisphäre und sind diese eventuell auf unterschiedliche Schadstoffquellen zurückzuführen? Welche Aussagen lassen sich machen, wenn CB-Muster aus dem Erdreich, der Atmosphäre und dem Ozean in Zusammenhang gebracht werden? Werden z.B. niedrigchlorierte CB tatsächlich in immer stärkerem Maße in kältere Regionen der Erde transportiert?

9 Literaturverzeichnis

Abramowicz, D.A., Brennan, M.J., Van Dort, H.M. & Gallagher, E.L. (1993). Factors influencing the rate of polychlorinated biphenyl dechlorination in Hudson River sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1125-1131.

Aguilar, C., Borull, F. & Marcé, R.M. (1997). Determination of pesticides in environmental waters by solid-phase extraction and gas chromatography with electron-capture and mass spectrometry detection. *J. Chrom. A*, **771**, 221-231.

Allredge, A.L. & Gottschalk, C.C. (1989). Direct observations of the mass flocculation of diatom blooms: Characteristics, settling velocities and formation of diatom aggregates. *Deep-Sea Res.*, **36**, 159-171.

Anderson, P.N. & Hites, R.A. (1996). System to measure relative rate constants of semivolatile organic compounds with hydroxyl radicals. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 301-306.

Antia, A.N., von Bodungen, B. & Peinert, R. (1999). Particle flux across the mid-European continental margin. *Deep-Sea Res. I*, **46**, 1999-2024.

Atlas, E.L. (1990). Long-range transport of organic compounds. In: Knap, A.H. (Hrsg.), *The long-range atmospheric transport of natural and contaminant substances*, Kluwer, Boston, Massachusetts, 105-135.

Atlas, E.L. & Giam, C.S. (1986). Sea-air exchange of high molecular weight synthetic organic compounds. In: Buat-Menard, P. (Hrsg.), *The role of air-sea exchange in geochemical cycling*, Norwell, Massachusetts, 295-330.

Axelman, J. & Broman, D. (2001). Budget calculations for polychlorinated biphenyls (PCBs) in the Northern Hemisphere – a single-box approach. *Tellus*, **53B**, 235-259.

Axelman, J., Broman, D. & Näf, C. (1997). Field measurements of the partitioning of PCBs in planktonic organisms-effects of growth, particle size and solvent-solute interactions. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 665-669.

Axelman, J., Broman, D. & Näf, C. (2000). Vertical flux and particulate/water dynamics of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the open Baltic Sea. *Ambio*, **29**, 210-216.

Axelman, J. & Gustafsson, Ö. (2002). Global sinks of PCBs: A critical assessment of the vapor-phase hydroxy radical sink emphasizing field diagnostics and model assumptions. *Global Biogeochem. Cycles*, **16**, 1111, doi: 10.1029/2002GB001904.

Axelman, J., Näf, C., Bandh, C., Ishaq, R., Pettersen, H., Zebühr, Y. & Broman, D. (2001). Dynamics and distribution of hydrophobic organic compounds in the Baltic Sea. In: Wulff, F., Larsson, P. und Rahm, L. (Hrsg.), *A systems analysis of the changing Baltic Sea*, Springer Verlag, Berlin, 257-287.

Backhaus, M., Erichson, B., Plinke, W. & Weiber, R. (2000). *Multivariate Analysemethoden*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 589 pp.

- Baker, J.E. & Eisenreich, S.J. (1990). Concentrations and fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across the air-water interface of Lake Superior. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 342-352.
- Baker, J.R., Mihelcic, J.R. & Shea, E. (2000). Estimating K_{oc} for persistent organic pollutants: Limitations of correlations with K_{ow} . *Chemosphere*, **41**, 813-817.
- Ballschmiter, K. (1992). Transport und Verbleib organischer Verbindungen im globalen Rahmen. *Angew. Chem.*, **104**, 501-528.
- Ballschmiter, K & Zell, M. (1980). Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **302**, 20-31.
- Bamford, H.A., Poster, D.L. & Baker, J.E. (2000). Henry's law constants of polychlorinated biphenyl congeners and variation with temperature. *J. Chem. Eng. Data*, **45**, 1069-1074.
- Bard, S.M. (1999). Global transport of anthropogenic contaminants and the consequences for the Arctic marine ecosystem. *Mar. Pollut. Bull.*, **38**, 356-379.
- Barlow, R.G., Cummings, D.G. & Gibb, S.W. (1997). Improved resolution of mono- and divinyl chlorophylls a and b and zeaxanthin and lutein in phytoplankton extracts using reverse phase C-8 HPLC. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **161**, 303-307.
- Berdowski, J.J.M., Baas, J., Bloos, J.P.J., Visschedijk, A.J.H. & Zandveld, P.Y.J. (1997). The European emission inventory of heavy metals and persistent organic pollutants for 1990. TNO Institute of Environmental Sciences, Energy Research and Process Innovation, UBA-FB report 104 02672/03, Apeldoorn, 239 pp.
- Berger, W.H., Fischer, K., Lai, C. & Wu, G. (1988). Ocean carbon flux: Global maps of primary production and export production. In: Agegian, C.R. (Hrsg.), Biogeochemical cycling and fluxes between the deep euphotic zone and other realms. Res. Rep. 88-1, NOAA Undersea Res. Prog., Silver Spring, Maryland, 131-176.
- Blais, J.M., Schindler, D.M., Muir, D.C.G., Kimpe, L.E., Donald, D.B. & Rosenberg, B. (1998). Accumulation of persistent organochlorine compounds in mountains of western Canada, *Nature*, **395**, 585-588.
- Bidleman, T.F. (1988). Atmospheric processes. *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 361-367.
- Bierman, V.J. (1990). Equilibrium partitioning and biomagnification of organic chemicals in benthic animals. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1407-1412.
- Bignert, A., Olsson, M., Persson, W., Jensen, S., Zakrisson, S., Litzen, K., Eriksson, U., Häggberg, L. & Alsberg, T. (1998). Temporal trends of organochlorines in Northern Europe, 1967-1995. Relation to global fractionation, leakage from sediments and international measures. *Environ. Pollut.*, **99**, 177-198.
- Blanz, T. (1996). Dokumentation und Massenbilanz des Chlorbiphenyl-Eintrags der Oder in die Südpommersche Bucht. *Berichte aus dem Institut für Meereskunde*, **277**, Institut für Meereskunde, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, 101 pp.

- Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J.M. & Jones, K.C. (2002a). Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners – a mass balance approach. 1. Global production and consumption. *Sci. Total Environ.*, **290**, 167-184.
- Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J.M. & Jones, K.C. (2002b). Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners – a mass balance approach. 2. Emissions. *Sci. Total Environ.*, **290**, 199-224.
- Brown, J.F., Bedard, D.I., Brennan, M.J., Carnahan, J.C., Feng, H. & Wagner, R.E. (1987a). Polychlorinated biphenyl degradation in aquatic sediments. *Science*, **236**, 709-712.
- Bruhn, R. & McLachlan, M.S. (2002). Seasonal variation of polychlorinated biphenyl concentrations in the southern part of the Baltic Sea. *Mar. Pollut. Bull.*, **44**, 156-163.
- Buesseler, K.O. (1998). The decoupling of production and particulate export in the surface ocean. *Global Biochem. Cycles*, **12**, 297-310.
- Burkhard, L.P., Armstrong, D.E. & Andren, A.W. (1985). Henry's law constants for the polychlorinated biphenyls. *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 590-596.
- Chiou, C.T., McGroddy, S.E. & Kile, D.E. (1998). Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 264-269.
- Christensen, E.R. & Lo, C.-K. (1986). Polychlorinated biphenyls in dated sediments of Milwaukee Harbour, Wisconsin, USA. *Environ. Pollut. (B)*, **12**, 217-232.
- Cornelissen, G., van Noort, P.C.M. & Govers, H.A.J. (1998). Mechanism of slow desorption of organic compounds from sediments: A study using model sorbents. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 3124-3131.
- Cziudaj, G. (1998). Adsorption von gelösten organischen Spurenstoffen im Meerwasser an Polystyrol-Harz. PAD-1 im Vergleich mit XAD-2. *Diplomarbeit*, Institut für Meereskunde, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, 66 pp.
- Dachs, J. & Bayona, J.M. (1997). Large volume preconcentration of dissolved hydrocarbons and polychlorinated biphenyls from seawater. Intercomparison between C₁₈ disks and XAD-2 column. *Chemosphere*, **35**, 1669-1679.
- Dachs, J., Bayona, J.M. & Albaigés, J. (1997). Spatial distribution, vertical profiles and budget of organochlorine compounds in western Mediterranean seawater. *Mar. Chem.*, **57**, 313-324.
- Dachs, J., Bayona, J.M., Fowler, S.W., Miquel, J.C. & Albaigés, J. (1996). Vertical fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine compounds in the western Alboran Sea (south-western Mediterranean). *Mar. Chem.*, **52**, 75-86.
- Dachs, J., Bayona, J.M., Ittekkot, V. & Albaigés, J. (1999). Monsoon-driven vertical fluxes of organic pollutants in the western Arabian Sea. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3949-3956.
- Dachs, J., Eisenreich, S.J., Baker, J.E., Ko, F.-C. & Jeremiason, J.D. (1999). Coupling of phytoplankton uptake and air-water exchange of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3653-3660.

- Dachs, J., Lohmann, R., Ockenden, W., Méjanelle, L., Eisenreich, S.J. & Jones, K.C. (2002). Oceanic biogeochemical controls on global dynamics of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 4229-4237.
- de Lappe, B.W., Risebrough, R.W. & Walker, W. (1983). A large-volume sampling assembly for the determination of synthetic organic and petroleum compounds in the dissolved and particulate phases of seawater. *Can. J. Fish. Aquatic Sci.*, **40**, 322-336.
- Del Vento, S. & Dachs, J. (2002). Prediction of uptake dynamics of persistent organic pollutants by bacteria and phytoplankton. *Environ. Toxicol. Chem.*, **21**, 2099-2107.
- de Voogt, P. & Brinkman, U.A.Th. (1989). Production, properties and usage of polychlorinated biphenyls. In: Kimbrough, R.D. und Jensen, A.A. (Hrsg.), Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products. Topics in Environmental Health. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Netherland, 3-45.
- Duce, R.A., Liss, P.S., Merrill, J.T., Atlas, E.L., Buat-Menard, P., Hicks, B.B., Miller, J.M., Prospero, J.M., Arimoto, R., Church, T.M., Ellis, W., Galloway, J.N., Hansen, L., Jickells, T.D., Knap, A.H., Reinhardt, K.H., Schneider, B., Soudine, A., Tokos, J.J., Tsunogai, S., Wollast, R. & Zhou, M. (1991). The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochem. cycles*, **5**, 193-259.
- Duinker, J.C. (1986). The role of small, low density particles on the partition of selected PCB congeners between water and suspended matter (North Sea area). *Netherl. J. Sea Res.*, **20**, 229-238.
- Duinker, J.C. & Bochertall, F. (1989). On the distribution of atmospheric polychlorinated biphenyls congeners between vapor phase, aerosols, and rain. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 57-62.
- Duinker, J.C., Schulz, D.E. & Petrick, G. (1988). Multidimensional gaschromatography with electron capture detection for the determination of toxic congeners in polychlorinated biphenyl mixtures. *Anal. Chem.*, **60**, 478-482.
- Duinker, J.C. & Schulz-Bull, D.E. (1999). Determination of selected organochlorines in seawater. In: Grasshoff, K, Kremling, K. und Ehrhardt, M. (Hrsg), Methods of seawater analysis. Wiley-VCH, New York etc., 479-499.
- EC (1996). EUSES, the European Union System for the Evaluation of Substances. National Institute of Public Health and the Environment (RIVM), the Netherlands. Available from the European Chemicals Bureau (EC/JRC), Ispra, Italia.
- Ehrhardt, M. (1987). Lipophilic organic material: An apparatus for extracting solids used for their concentration from sea water. *ICES Techniques Mar. Environ. Sci.*, **4**, 3-14.
- Ehrhardt, M. & Koeve, W. (1999). Determination of particulate organic carbon and nitrogen. In: Grasshoff, K., Kremling, K. und Ehrhardt, M. (Hrsg.), Methods of seawater analysis. Wiley-VCH, New York etc., 417-444.

- Frame, G.M., Cochran, J.W. & Bøwadt, S.S. (1996). Complete PCB congener distribution for 17 Aroclor mixtures determined by 3 HRGC systems optimized for comprehensive, quantitative, congener-specific analysis. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **19**, 657-668.
- Froescheis, O., Looser, R., Cailliet, G.M., Jarman, W.M. & Ballschmiter, K. (1999). The deep-sea as a final global sink of semivolatile persistent organic pollutants? Part I: PCBs in surface and deep-sea dwelling fish of the North and South Atlantic and the Monterey Bay Canyon (California), *Chemosphere*, **40**, 653-662.
- Gawlik, B. M., Sotiriou, N., Feicht, E.A, Schulte-Hostede, S. & Kettrup, A. (1997). Alternatives for the soil adsorption coefficient, K_{oc} , of non-ionic organic compounds – a review. *Chemosphere*, **27**, 2525-2551.
- Gobas, F.A.P.C. & Maclean, L. (2003). Sediment-water distribution of organic contaminants in aquatic ecosystems: The role of organic carbon mineralisation. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 735-741.
- Goldberg, E.D., Baker, M. & Fox, D.L. (1952). Microfiltration in oceanographic research. 1. Marine sampling with the molecular filter. *J. Mar. Res.*, **11**, 194-203.
- Gómez-Belinchón, J.I., Grimalt, J.O. & Albaigés, J. (1988). Intercomparison study of liquid-liquid extraction and adsorption on polyurethane and Amberlite XAD-2 for the analysis of hydrocarbons, polychlorobiphenyls, and fatty acids dissolved in seawater. *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 677-685.
- Gouin, T., Thomas, G.O., Cousins, I., Barber, J., Mackay, D. & Jones, K.C. (2002). Air-surface exchange of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1426-1434.
- Gustafson, K.E. & Dickhut, R.M. (1997). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in southern Chesapeake Bay surface water: Evaluation of three methods for determination freely dissolved water concentrations. *Environ. Toxicol. Chem.*, **16**, 452-461.
- Gustafsson, Ö. & Gschwend, P.M. (1997). Aquatic colloids: Concepts, definitions, and current challenges. *Limnol. Oceanogr.*, **42**, 519-528.
- Gustafsson, Ö. & Gschwend, P.M. (1998). The flux of black carbon to surface sediments on the New England continental shelf. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **62**, 465-472.
- Gustafsson, Ö., Gschwend, P.M. & Buesseler, K.O. (1997a). Using ^{234}Th disequilibria to estimate vertical removal rates of polycyclic aromatic hydrocarbons from the surface ocean. *Mar. Chem.*, **57**, 11-23.
- Halsall, C.J., Lee, R.G.M., Coleman, P.J., Burnett, V., Harding-Jones, P. & Jones, K.C. (1995). PCBs in UK urban air. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2368-2376.
- Harding, G.C. (1986). Organochlorine dynamics between zooplankton and their environment, a reassessment. *Mar. Ecol. - Prog. Ser.*, **33**, 167-191.
- Hardy, J. (1982). The sea surface microlayer: Biology, chemistry and anthropogenic enrichment. *Prog. Oceanogr.*, **11**, 307-328.

- Harner, T., Mackay, D. & Jones, K.C. (1995). Model of the long-term exchange of PCBs between soil and the atmosphere in the southern UK. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1200-1209.
- Hawker, D.W. & Connell, D.W. (1988). Octanol-water partition coefficients of polychlorinated biphenyl congeners. *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 382-387.
- Hillery, B.R., Basu, I., Sweet, C.W. & Hites, R.A. (1997). Temporal and spatial trends in a long-term study of gas-phase PCB concentrations near Great Lake. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1811-1816.
- Honjo, S. (1978). Sedimentation of materials in the Sargasso Sea at a 5367 m deep station. *J. Mar. Res.*, **34**, 341-354.
- Honjo, S. & Doherty, K.W. (1988). Large aperture time-series oceanic sediment traps; design objectives, construction and applications. *Deep-Sea Res.*, **35**, 133-149.
- Hornbuckle, K.C., Sweet, C.W., Pearson, R.F., Swackhammer, D.L. & Eisenreich, S.J. (1995). Assessing annual water-air fluxes of polychlorinated biphenyls in Lake Michigan. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 869-877.
- Hung, H., Halsall, C.J., Blanchard, P., Li, H.H., Fellin, P., Stern, G. & Rosenberg, B. (2001). Are PCBs in the Canadian Arctic atmosphere declining? Evidence from 5 years of monitoring. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1303-1311
- IOC (1993). Chlorinated biphenyls in open ocean waters: Sampling, extraction, clean-up and instrumental determination. *Manuals and Guides*, **27**, IOC, 34 pp.
- Ivanov, V. & Sandell, E. (1992). Characterization of polychlorinated biphenyl isomer in sovol and trichlorodiphenyl formulations by high-resolution gas chromatography with electron capture detection and high-resolution gas chromatography – mass spectrometry techniques. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 2012-2017.
- Iwata, H., Tanabe, S., Sakai, N., Nishimura, A. & Tatsukawa, R. (1994). Geographical distribution of persistent organochlorines in the air, water and sediments from Asia and Oceania, and their implications for global redistribution from lower latitudes. *Environ. Pollut.*, **85**, 15-33.
- Iwata, H., Tanabe, S., Sakai, N. & Tatsukawa, R. (1993). Distribution of persistent organochlorines in the oceanic air and surface seawater and the role of ocean on their global transport and fate. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1080-1098.
- Iwata, H., Tanabe, S., Ueda, K. & Tatsukawa, R. (1995). Persistent organochlorine residues in air, water, sediments, and soils from the Lake Baikal region, Russia. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 792-801.
- Jensen, S. (1966). Report of a new chemical hazard. *New Sci.*, **32**, 612.
- Jensen, S. & Jansson, B. (1976). Anthropogenic substances in seal from the Baltic: Methyl sulfone metabolites of PCB and DDE, *Ambio*, **5**, 257-260.
- JGOFS-Jahresbericht, (1996). Der Vertikaltransport partikulärer Spurenstoffe im Nordatlantik und seine kurz- und langfristige Variabilität, 32 pp.

- Jeremiason, J.D., Hornbuckle, K.C. & Eisenreich, S.J. (1994). PCBs in Lake Superior, 1978-1992: Decreases in water concentrations reflect loss by volatilisation. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 903-914.
- Jönsson, A., Gustafsson, Ö., Axelman, J. & Sundberg, H. (2003). Global accounting of PCBs in the continental shelf sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 245-255.
- Josefson, C.M., Johnston, J.B. & Trubey, R. (1984). Adsorption of organic compounds from water with porous poly(tetrafluoroethylene). *Anal. Chem.*, **56**, 764-768.
- Jones, K.C. & de Voogt, P. (1999). Persistent organic pollutants (POPs): State of the science. *Environ. Pollut.*, **100**, 209-221.
- Junk, G.A., Richard, J.J., Grieser, M.D., Witiak, D., Witiak, J.L., Arguello, M.D., Vick, R., Svec, H.J., Fritz, J.S. & Calder, G.V. (1974). Use of makroreticular resins in the analysis of water for trace organic contaminants. *J. Chrom.*, **99**, 745-762.
- Kannan, N., Schulz-Bull, D.E., Petrick, G. & Duinker, J.C. (1992). High resolution PCB analysis of Kanechlor, Phenoclor and Sovol mixtures using multidimensional gas chromatography. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **47**, 201-215.
- Karickhoff; S.W. (1981). Semi-empirical estimation of hydrophobic pollutants to sediments and soils. *Chemosphere*, **10**, 833-846.
- Karickhoff, S.W., Brown, D.S. & Scott, T.A. (1979). Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Wat. Res.*, **13**, 241.
- Knap, A.H., Binkley, K.S. & Deuser, W.G. (1986). Synthetic organic chemicals in the deep Sargasso Sea. *Nature*, **319**, 572-574.
- Kraut-Vass, A. & Thoma, J. (1990). Performance of an extraction disk in synthetic organic chemical analysis using gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chrom.*, **22**, 233-250.
- Kremling, K., Lentz, U., Zeitschel, B., Schulz-Bull, D.E. & Duinker, J.C. (1996). New type of time-series sediment trap for the reliable collection of inorganic and organic trace chemical substances. *Rev. Sci. Instr.*, **67**, 4360-4363.
- Kullenberg, G. (1982). Pollutant transfer and transport in the sea, CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Kuss, J. & Kremling, K. (1999). Spatial variability of particle associated trace elements in near-surface waters of the North Atlantic (30° N/60° W to 60° N/2° W), derived by large volume sampling. *Mar. Chem.*, **68**, 71-86.
- Lampitt, R.S. & Antia, A.N. (1997). Particle flux in deep seas: Regional characteristics and temporal variability. *Deep-Sea Res.*, **44**, 1377-1403.
- Lee, R.G., Hung, H. & Mackay, D. (1998). Measurement and modeling of the diurnal cycling of atmospheric PCBs and PAHs. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2172-2179.

- Lochte, K., Ducklow, H.W., Fasham, M.J.R. & Stienen, C. (1993). Plankton succession and carbon cycling at 47°N 20°W during the JGOFS North Atlantic Bloom Experiment. *Deep-Sea Res. II*, **42**, 91-114.
- Lohmann, R., Ockenden, W.A., Shears, J. & Jones, K.C. (2001). Atmospheric distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans (PCDD/Fs), and non-ortho biphenyls (PCBs) along a North-South Atlantic transect. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4046-4053.
- Longhurst, A. (1998). *Ecological Geography of the Sea*. Academic Press, 398 pp.
- Mackay, D. (2001). *Multimedia environmental models: The fugacity approach*. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, 257 pp.
- Mackay, D., Di Guardo, A., Paterson, S. & Cowan, C.E. (1996). Evaluating the environmental fate of a variety of types of chemicals using EQC model. *Environ. Toxicol. Chem.*, **15**, 1627-1637.
- Mackay, D. & Paterson, S. (1991). Evaluating the multimedia fate of organic chemicals : A level III fugacity model. *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 427-436.
- Mackay, D., Paterson, S., Cheung, B. & Neely, W.R. (1985). Evaluating the environmental behavior of chemicals with a level III fugacity model. *Chemosphere*, **14**, 335-374.
- Mackay, D., Paterson, S. & Tam, D.D. (1991). *Assessment of chemical fate in Canada: Continued development of a fugacity model*. Health Canada, Bureau of Chemical Hazards, Ottawa, Ontario.
- Mackay, D., Sang, S., Vlahos, P., Diamond, M., Gobas, F. & Dolan, D. (1994). A rate constant model of chemical dynamics in a lake ecosystem: PCBs in Lake Ontario. *J. Great Lakes Res.*, **20**, 625-642.
- MacLeod, M., Woodfine, D.G., Mackay, D., McKone, T., Bennett, D. & Maddalena, R. (2001). BETR North America: A regionally segmented multimedia contaminant fate model for North America. *Environ. Sci. & Pollut. Res.*, **8**, 156-163.
- Mandalakis, M., Berresheim, H. & Stephanou, E.G. (2003). Direct evidence for destruction of polychlorobiphenyls by OH radicals in the subtropical troposphere. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 542-547.
- Manzke, B. (2001). *Vergleich von GC/ECD und GC/MS zur Analytik von PCB in marinen Umweltproben*. Diplomarbeit, Europa Fachhochschule Fresenius Idstein, Freiburg, 41 pp.
- Marti, S., Bayona, J.M. & Albaigés, J. (2001). A potential source of organic pollutants into the Northeastern Atlantic: The outflow of the Mediterranean deep-lying waters through the Gibraltar Strait. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2682-2689.
- McKone, T.E. (1993). *CalTOX. A Multi-Media Total-Exposure Model for Hazardous Wastes Sites. Part II: The dynamic multi-media transport and transformation model (No. UCRL-CR-111456PtII)*. A report prepared for the State of California. Department Toxic Substances Control by the Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, Canada.

- Meijer, S.N., Ockenden, W.A., Sweetman, A.J., Breivik, K., Grimalt, J.O. & Jones, K.C. (2003). Global distribution and budget of PCBs and HCB in background surface soils: Implications for sources and environmental processes. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 667-672.
- Middelburg, J.J., Vlug, T. & van der Nat, F.J.W.A. (1993). Organic matter mineralization in marine systems. *Global Planet. Change*, **8**, 47-58.
- Muir, D.C.G., Wagemann, R., Hargrave, D.J., Thomas, D.J., Peakall, D.B. & Norstrom, R.J. (1992). Arctic marine ecosystem contamination. *Sci. Total Environ.*, **122**, 75-134.
- Mullin, M.D., Pochni, C.M., McCrindle, S., Romkes, M., Safe, S.H. & Safe, L.M. (1984). High-resolution PCB analysis: Synthesis and chromatographic properties of all 209 PCB congeners. *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 468-476.
- Navratil, J.D., Sievers, R.E. & Walten, H.F. (1977). Open-pore polyurethane columns for collection and preconcentration of polynuclear aromatic hydrocarbons from water. *Anal. Chem.*, **49**, 2260-2263.
- Ockenden, W.A., Breivik, K., Meijer, S.N., Steinnes, E., Sweetman, A.J. & Jones, K.C. (2003). The global re-cycling of persistent organic pollutants is strongly retarded by soils. *Environ. Pollut.*, **121**, 75-80.
- Ockenden, W.A., Corrigan, B.P., Howsam, M. & Jones, K.C. (2001). Further developments in the use of semipermeable membrane devices as passive air samplers: Application to PCBs. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4536-4543.
- Palm, A., Cousins, I., Gustafsson, Ö., Axelman, J., Grunder, K., Broman, D. & Brorström-Lundén, E. (2004). Evaluation of sequentially-coupled POP fluxes estimated from simultaneous measurements in multiple compartments of an air-water-sediment system. *Environ. Pollut.*, **128**, 85-97.
- Petrick, G., Schulz, D.E. & Duinker J.C. (1988). Clean-up of environmental samples by high-performance liquid chromatography for analysis of organochlorine compounds by gas chromatography with electron-capture detection. *J. Chromatogr.*, **435**, 241-248.
- Petrick, G., Schulz-Bull, D.E., Martens, V., Scholz, K. & Duinker J.C. (1996). An in-situ filtration/extraction system for the recovery of trace organics in solution and on particles tested in deep ocean water. *Mar. Chem.*, **54**, 97-105.
- Reimers, C.E. (1989). Control of benthic fluxes by particulate supply. In: Berger, W.H., Smetacek, V.S. und Wefer, G. (Hrsg.), Productivity of the oceans: Present and past, John Wiley Sons, New York, 217-233.
- Ribes, A., Grimalt, J.O., Torres García, C.J. & Cuevas, E. (2002). Temperature and organic matter dependence of the distribution of organochlorine compounds in mountain soils from the subtropical Atlantic (Teide, Tenerife Island). *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1879-1885.
- Sablji, A. (1993). Modeling octanol/water partition coefficients by molecular topology: chlorinated benzenes and biphenyls. *Sci. Total Environ.* **27**, 1394-1402.

- Sathyendranath, S., Longhurst, A., Caverhill, C.M. & Platt, T. (1995). Regionally and seasonally differentiated primary production in the North Atlantic. *Deep-Sea Res. I*, **42**, 1773-1802.
- Scheringer, M., Wegmann, F., Fenner, K. & Hungerbühler, K. (2000). Investigation of the cold condensation and persistent organic pollutants with a global multimedia fate model. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 1842-1850.
- Scheringer, M., Stroebe, M., Wania, F., Wegmann, F. & Hungerbühler, K. (2004). The effect of export to the Deep Sea on the long-range transport potential of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **11**, 41-48.
- Scholten, J.C., Fietzke, F., Vogler, S., Rutgers van der Loeff, M.M., Mangini, A., Koeve, W., Waniek, J., Stoffers, P., Antia, A., & Kuss, J. (2001). Trapping efficiencies of sediment traps from the deep Eastern North Atlantic: The 230Th calibration. *Deep-Sea Res. II*, **48**, 2383-2408.
- Schulz, D.E. (1990). Chlorbiphenyle im Meerwasser des Nordatlantiks und der Nordsee – Zur Problematik der Bestimmung und Aufarbeitung von Chlorbiphenylen. *Berichte aus dem Institut für Meereskunde*, **197**, Institut für Meereskunde, Kiel, 89 pp.
- Schulz, D.E., Petrick, G. & Duinker, J.C. (1988). Chlorinated biphenyls in North Atlantic surface and deep water. *Mar. Pollut. Bull.*, **19**, 526-531.
- Schulz, D.E., Petrick, G. & Duinker, J.C. (1989). Complete characterization of polychlorinated biphenyl congeners in commercial Aroclor and Clophen mixtures by multidimensional gas chromatography-electron capture detection. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 852-859.
- Schulz-Bull, D.E., Petrick, G. & Duinker, J.C. (1991). Polychlorinated biphenyls in North Sea water. *Mar. Chem.*, **36**, 365-384.
- Schulz-Bull, D.E., Petrick, G., Johannsen, H. & Duinker, J.C. (1997). Chlorinated biphenyls and p,p'-DDE in Mediterranean surface waters. *Croatica Chem. Acta*, **70**, 309-321.
- Schulz-Bull, D.E., Petrick, G., Kannan, N. & Duinker, J.C. (1995). Distribution of individual chlorobiphenyls "PCB" in solution and suspension in the Baltic Sea. *Mar. Chem.*, **48**, 245-270.
- Schulz-Bull, D.E., Petrick, G., Bruhn, R. & Duinker, J.C. (1998). Chlorobiphenyls (PCB) and PAHs in water masses of the northern North Atlantic. *Mar. Chem.*, **61**, 101-114.
- Schulz-Bull, D.E. & Duinker, J.C. (1999). Clean-up of organic seawater concentrates by HPLC. In: Grasshoff, K., Kremling, K. und Ehrhardt, M. (Hrsg.), *Methods of seawater analysis*. Wiley-VCH, New York etc., 459-465.
- Shatalov, V., Malanichev, A., Berg, T. & Larsen, R. (2000). Investigation and assessment of POP transboundary transport and accumulation in different media, EMEP Report 4/2000, Part 1,2.

- Shiu, W.Y. & Mackay, D. (1986). A critical review of aqueous solubilities, vapor pressures, Henry's law constants, and octanol-water partition coefficients of the polychlorinated biphenyls. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **15**, 911-929.
- Sinkkonen, S. & Paasivirta, J. (2000). Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling. *Chemosphere*, **40**, 943-949.
- Skoglund, R.S., Stange, K. & Swackhamer, D.L. (1996). A kinetic model for predicting the accumulation of PCBs in phytoplankton. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2113-2120.
- Skoglund, R.S. & Swackhamer, D.L. (1999). Evidence for the use of organic carbon as the sorbing matrix in the modeling of PCB accumulation in Phytoplankton. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1516-1519.
- Smetacek, V.S. (1985). Role of sinking in diatom life-history cycles: Ecological, evolutionary and geological significance. *Mar. Biol.*, **84**, 239-251.
- Sobek, A., Gustaffson, Ö., Hajdu, S. & Larsson, U. (2004). Particle-water partitioning of PCBs in the photic zone: A 25-month study in the open Baltic Sea. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 1375-1382.
- Stange, K. & Swackhamer, D.L. (1994). Factors affecting phytoplankton species-specific differences in accumulation of 40 polychlorinated biphenyls (PCBs). *Environ. Toxicol. Chem.*, **13**, 1849-1860.
- Strandberg, B., van Bavel, B., Bergqvist, P.-A., Broman, D., Pettersen, H. & Rappe, C. (1998). Occurrence, sedimentation, and spatial variations of organochlorine contaminants in settling particulate matter and sediments in the northern part of the Baltic Sea. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1754-1759.
- Strukov, B., Resnyansky, Y., Zelenko, A., Gusev, A. & Shatalov, V. (2000). Modelling long-range transport and deposition of POPs in the European region with emphasis to sea currents. EMEP/MSC-E Report 5/2000.
- Suess, E. (1980). Particulate organic carbon flux in the ocean-surface productivity and oxygen utilization. *Nature*, **288**, 260-263.
- Swackhamer, D.L. & Hites, R.A. (1988). Occurrence and bioaccumulation of organochlorine compounds in fishes from Siskiwit Lake, Isle Royale, Lake Superior. *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 543-548.
- Swackhamer, D.L. & Skoglund, R.S. (1993). Bioaccumulation of PCBs by algae: Kinetics versus equilibrium. *Environ. Toxicol. Chem.*, **12**, 831-838.
- Sweetman, A.J. & Jones, K.C. (2000). Declining PCB concentrations in the UK atmosphere: Evidence and possible causes. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 863-869.
- Tanabe, S. (1988). PCB problems in the future: Foresight from current knowledge. *Environ. Pollut.*, **50**, 5-28.

- Tanabe, S., Iwata, H., & Tatsukawa, R. (1994). Global contamination by persistent organochlorines and their ecotoxicological impact on marine mammals. *Sci. Total Environ.*, **154**, 163-177.
- Tanabe, S., Kannan, N., Subramanian, A., Watanabe, S. & Tatsukawa, R. (1987). Highly toxic coplanar PCBs: Occurrence, source, persistency and toxic implications to wildlife and humans. *Environ. Pollut.*, **47**, 147-163.
- Thomann, R.V. (1989). Bioaccumulation model of organic chemical distribution in aquatic food chains. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 699-707.
- Tolosa, I., Bayona, J.M. & Albaiges, J. (1995). Spatial and temporal distribution, fluxes, and budgets of organochlorinated compounds in Northwest Mediterranean sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2519-2527.
- UNECE (1998). Protocol of Persistent Organic Pollutants under the 1979 Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution, UN ECE (ECE/EB. Air/60). United Nations Economic and Social Council, Economic Commission for Europe.
- UNEP (1998). Inventory of World-wide PCB Destruction Capacity. First issue. Prepared by UNEP Chemicals in co-operation with the Secretariat of the Basel Convention (SBC). IOMC. Inter-organization programme from the sound management of chemicals.
- Utschakowski, S. (1995). Einfluss einer Frühjahrsalgenblüte auf Verteilung und Vertikaltransport organischer Spurenstoffe in der Kieler Bucht. *Diplomarbeit*, Institut für Meereskunde, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, 72 pp.
- Utschakowski, S. (1998). Anthropogene organische Spurenstoffe im Arktischen Ozean. *Berichte zur Polarforschung*, **292**, Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven, 141 pp.
- van Drooge, B., Grimalt, J.O., Torres-Garcia, C.J. & Cuevas, E. (2001). Deposition of semi-volatile organochlorine compounds in the free troposphere of the Eastern North Atlantic Ocean. *Mar. Pollut. Bull.*, **42**, 628-634.
- van Drooge, B.L., Grimalt, J.O., Axelman, J., Gustafsson, Ö., Jones, K. & Stephanou, E. (eingereicht). Congener specific assessment of the global atmospheric PCB pool. *Environ. Sci. Technol.*
- Vogler, S., J. Scholten, M. R. van der Loeff & Mangini, A. (1998). Th-230 in the eastern North Atlantic: The importance of water mass ventilation in the balance of Th-230. *Earth and Planetary Science Letters*, **156**, 61-74.
- Wallberg, P. & Andersson, A. (1999). Determination of adsorbed and absorbed polychlorinated biphenyls PCBs in seawater microorganisms. *Mar. Chem.*, **64**, 287-299.
- Wania, F. & Daly, G.L. (2002). Estimating the contribution of degradation in air and deposition to the deep sea to the global loss of PCBs. *Atmos. Environ.*, **36**, 5581-5593.

- Wania, F., Persson, J., Di Guardo, A. & McLachlan, M.S. (2000a). A fugacity-based multi-compartmental mass balance model of the fate of persistent organic pollutants in the coastal zone. WECC-Report 1/2000, April 2000, 27 pp.
- Wania, F. & Mackay, D. (1993). Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. *Ambio*, **22**, 10-18.
- Wania, F. & Mackay, D. (1995). A global distribution model for persistent organic chemicals. *Sci. Total Environ.*, **160/161**, 211-231.
- Wania, F. & Mackay, D. (1996). Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 390A-396A.
- Wania, F., Mackay, D., Li, Y.-F., Bidleman, T.F. & Strand, A. (1999). Global chemical fate of α -hexachlorocyclohexane. 1. Evaluation of a global distribution model. *Environ. Toxicol. Chem.*, **18**, 1390-1399.
- Waniek, J.J., Schulz-Bull, D.E., Blanz, T., Prien, R.D., Oschlies, A. & Müller, T.J. (2005). Interannual variability of deep water particle flux in relation to production and lateral sources in the northeast Atlantic. *Deep-Sea Res I*. **52**, 33-50.
- Webster, E., Mackay, D. & Wania, F. (1998). Evaluating environmental persistence. *Environ. Toxicol. Chem.*, **17**, 2148-2158.
- Wittlinger, R. & Ballschmiter, K. (1987). Global baseline pollution studies XI: Congener specific determination of polychlorinated biphenyls (PCB) and occurrence of alpha- und gamma-hexachlorocyclohexane (HCH), 4,4'-DDE and 4,4'-DDT in continental air. *Chemosphere*, **16**, 2497-2513.
- Ye, D., Quensen, J.F., Tiedje, J.M. & Boyd, S.A. (1992). Anaerobic dechlorination of polychlorobiphenyls (Aroclor 1242) by pasteurized and ethanol-treated microorganisms from sediments. *Applied Environ. Microbiol.*, **58**, 1110-1114.

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Detlef Schulz-Bull für die überaus interessante Aufgabenstellung und Betreuung dieser Arbeit sowie dafür, dass er mir stets Freiheiten bei der inhaltlichen Gestaltung der Arbeit gewährte.

Herrn Prof. Dr. Douglas Wallace sei gedankt für die Übernahme des Korreferats. Ihm und auch Herrn Prof. Dr. Arne Körtzinger danke ich für die mir entgegengebrachte Geduld und Hilfe in vielen Belangen.

Frau Dr. Anja Kirch, die mir immer wieder eine große Hilfe war und mir viele Anregungen gegeben hat, danke ich sehr. Ich möchte mich auch bei Jens Schimanski und Dr. Uwe Richter bedanken, weil sie sich um die Arbeit bemüht haben.

Weiterhin bedanke ich mich bei Hergen Johannsen, dem ich hoffentlich ab und an „een lütten stickelige heemliche Höog“ bereiten konnte, für seine geradlinige Art, Dinge zu sehen. Und bei Frau Ute Weidinger für ihre stets wohlthuenden Worte.

Dank an Gert Petrick für die hilfreiche Unterstützung bei den analytischen Arbeiten, an Ilka Peeken für die große Mühe, mir die Pigmentmessungen näher zu bringen und an Kerstin Nachtigall für die POC-Messungen.

Die Europäische Union und die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützten mich finanziell.

Der Kapitän und die Mannschaft der Forschungsfahrt Poseidon 255/1 trugen wesentlich zum Gelingen der praktischen Arbeiten an Bord bei.

Viele Menschen haben mich während der Arbeit auf vielfältige Weise moralisch unterstützt.

Ulf, der mich auf seine eigene angenehme Weise immer wieder auf Trab brachte, und Uwe, der mir eine große Hilfe und vieles mehr war. Mein aufrichtiger Dank gilt auch Edwin, der mir großzügig seine Zeit nicht nur für sein Korrekturlesen schenkte. Und zu guter Letzt bin ich meiner lieben Mutter für ihre unerschütterliche Unterstützung sehr dankbar.

Ein großes Dankeschön für alle, die mir nahe stehen.

Anhang

Meteor 36/1+2-Expedition

Tab. 1: CB-Konzentrationen [pg/l] der Wasserproben aus der Oberfläche

CB-Nr.	M1-2	M6-8	M9-10	M16	M17-20
5/8	0.446	0.021	0.256	0.215	0.015
18/15	0.485	0.025	0.308	0.306	0.016
17	0.380	0.013	0.166	0.245	0.010
24/27	0.050	0.003	0.046	0.038	0.000
16/32	0.555	0.026	0.377	0.297	0.005
26	0.047	0.003	0.068	0.034	0.010
31	0.620	0.019	0.520	0.279	0.037
28	0.409	0.013	0.337	0.183	0.026
20/33/53	0.336	0.012	0.344	0.184	0.021
51/22	0.214	0.006	0.207	0.095	0.013
45	0.111	0.005	0.130	0.071	0.006
52	0.186	0.007	0.293	0.129	0.067
49	0.186	0.007	0.300	0.119	0.061
47/48/75	0.099	0.003	0.169	0.073	0.030
44	0.358	0.015	0.605	0.243	0.166
37/59/42	0.095	0.003	0.211	0.110	0.080
41/64	0.193	0.007	0.335	0.137	0.066
74	0.034	0.003	0.086	0.025	0.036
70	0.112	0.003	0.236	0.117	0.165
66/95	0.240	0.008	0.502	0.221	0.213
91	0.023	0.003	0.053	0.017	0.018
56/60	0.057	0.003	0.151	0.044	0.057
90/101	0.144	0.005	0.340	0.131	0.163
99	0.022	0.003	0.054	0.029	0.050
83	0.006	0.003	0.020	0.006	0.011
97	0.024	0.003	0.060	0.030	0.037
87/115	0.054	0.003	0.130	0.009	0.073
85	0.012	0.003	0.070	0.013	0.023
77/110	0.102	0.003	0.267	0.086	0.151
82/151	0.023	0.003	0.076	0.040	0.046
135	0.011	0.003	0.032	0.007	0.032
107	0.004	0.003	0.051	0.022	0.003
123/149	0.035	0.003	0.078	0.040	0.071
118	0.034	0.003	0.101	0.054	0.102
134	0.004	0.003	0.015	0.002	0.009
146	0.004	0.003	0.032	0.003	0.015
132/153	0.024	0.003	0.094	0.009	0.061
105	0.020	0.003	0.056	0.014	0.049
141/179	0.007	0.003	0.026	0.015	0.009
130	0.001	0.003	0.007	0.016	0.009
176/137	0.004	0.003	0.009	0.011	0.015
160/138	0.032	0.003	0.092	0.025	0.069
158	0.005	0.003	0.033	0.007	0.003
129/126/178	0.002	0.003	0.014	0.002	0.003
187	0.004	0.003	0.010	0.003	0.009
183	0.003	0.003	0.009	0.001	0.003
128	0.006	0.003	0.018	0.008	0.062
185	0.005	0.003	0.026	0.012	0.007
174	0.005	0.003	0.018	0.011	0.010
177	0.003	0.003	0.008	0.006	0.010
202/171/156	0.005	0.003	0.051	0.007	0.003
173/157/201	0.003	0.003	0.005	0.003	0.003
172	0.003	0.003	0.004	0.003	0.003
170/190	0.004	0.003	0.018	0.003	0.010
199	0.003	0.003	0.003	0.003	0.005
Summe	5.681	0.316	7.527	3.815	2.247

Anhang

Meteor 36/1+2-Expedition

Tab. 2: CB-Konzentrationen [pg/l] der Proben suspendierter Partikel aus der Oberfläche

CB-Nr.	m1	m2	m3	m4	m5	m6	m7	m8
5/8	0.010	0.008	0.004	0.009	0.003	0.025	0.013	0.006
18/15	0.052	0.050	0.036	0.030	0.029	0.073	0.052	0.036
17	0.028	0.025	0.020	0.021	0.020	0.037	0.050	0.023
24/27	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
16/32	0.023	0.022	0.012	0.026	0.047	0.051	0.036	0.034
26	0.011	0.011	0.006	0.009	0.017	0.018	0.010	0.007
31	0.060	0.062	0.039	0.070	0.102	0.206	0.107	0.044
28	0.040	0.041	0.026	0.047	0.067	0.136	0.071	0.029
20/33/53	0.028	0.035	0.012	0.028	0.041	0.078	0.055	0.020
51/22	0.012	0.016	0.008	0.015	0.027	0.037	0.025	0.008
45	0.009	0.009	0.003	0.009	0.011	0.022	0.017	0.005
52	0.055	0.072	0.035	0.064	0.102	0.195	0.137	0.047
49	0.060	0.084	0.041	0.063	0.102	0.249	0.128	0.069
47/48/75	0.041	0.050	0.022	0.037	0.059	0.119	0.072	0.045
44	0.074	0.092	0.045	0.075	0.125	0.267	0.173	0.081
37/59/42	0.020	0.024	0.012	0.020	0.038	0.081	0.051	0.025
41/64	0.043	0.049	0.022	0.050	0.091	0.189	0.109	0.055
74	0.017	0.014	0.006	0.014	0.028	0.090	0.022	0.021
70	0.040	0.077	0.035	0.061	0.108	0.269	0.114	0.080
66/95	0.143	0.203	0.081	0.166	0.255	0.500	0.296	0.182
91	0.015	0.020	0.007	0.023	0.020	0.052	0.027	0.020
56/60	0.041	0.046	0.019	0.037	0.056	0.114	0.062	0.044
90/101	0.128	0.170	0.061	0.129	0.197	0.405	0.261	0.179
99	0.028	0.041	0.016	0.029	0.040	0.095	0.051	0.040
83	0.006	0.008	0.000	0.005	0.008	0.025	0.009	0.018
97	0.024	0.036	0.014	0.022	0.041	0.133	0.043	0.036
87/115	0.048	0.073	0.022	0.049	0.077	0.163	0.094	0.071
85	0.011	0.023	0.002	0.009	0.011	0.027	0.020	0.015
77/110	0.095	0.139	0.045	0.094	0.149	0.317	0.195	0.139
82/151	0.028	0.039	0.011	0.018	0.035	0.065	0.041	0.038
135	0.019	0.029	0.019	0.015	0.022	0.046	0.034	0.026
107	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.005
123/149	0.053	0.079	0.024	0.046	0.074	0.160	0.085	0.082
118	0.034	0.063	0.012	0.033	0.057	0.137	0.048	0.047
134	0.004	0.006	0.002	0.004	0.005	0.017	0.003	0.007
146	0.011	0.011	0.004	0.006	0.004	0.023	0.003	0.008
132/153	0.033	0.044	0.013	0.016	0.036	0.069	0.035	0.040
105	0.025	0.035	0.011	0.014	0.029	0.065	0.037	0.033
141/179	0.012	0.015	0.005	0.008	0.013	0.027	0.019	0.015
130	0.001	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
176/137	0.003	0.004	0.003	0.002	0.005	0.015	0.006	0.002
160/138	0.039	0.049	0.014	0.025	0.047	0.100	0.061	0.052
158	0.008	0.011	0.005	0.003	0.009	0.003	0.013	0.011
129/126/178	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	0.003	0.003
187	0.007	0.008	0.002	0.004	0.005	0.011	0.008	0.010
183	0.004	0.005	0.003	0.003	0.003	0.009	0.005	0.004
128	0.006	0.008	0.002	0.003	0.007	0.015	0.009	0.008
185	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
174	0.010	0.012	0.004	0.003	0.007	0.017	0.011	0.012
177	0.005	0.007	0.007	0.002	0.006	0.000	0.004	0.006
202/171/156	0.005	0.005	0.000	0.003	0.004	0.007	0.005	0.005
173/157/201	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.006	0.003	0.003
172	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
170/190	0.011	0.010	0.003	0.001	0.005	0.011	0.012	0.007
199	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
Summe	1.503	1.964	0.820	1.444	2.270	4.797	2.764	1.819

Anhang

Fortsetzung Tabelle 2

CB-Nr.	m9	m10	m11	m12	m13	m14	m15	m16
5/8	0.014	0.005	0.066	0.226	0.087	0.114	0.392	0.522
18/15	0.050	0.022	0.099	0.240	0.192	0.177	0.747	0.920
17	0.035	0.015	0.061	0.135	0.109	0.097	0.437	0.512
24/27	0.003	0.003	0.003	0.023	0.066	0.015	0.054	0.073
16/32	0.030	0.006	0.084	0.178	0.137	0.150	0.615	0.796
26	0.036	0.005	0.029	0.067	0.036	0.045	0.154	0.229
31	0.073	0.034	0.249	0.455	0.342	0.380	1.526	1.830
28	0.049	0.023	0.166	0.303	0.228	0.254	1.009	1.218
20/33/53	0.033	0.013	0.122	0.195	0.189	0.198	0.740	0.998
51/22	0.012	0.006	0.062	0.099	0.084	0.094	0.436	0.513
45	0.008	0.004	0.022	0.050	0.050	0.048	0.250	0.303
52	0.068	0.025	0.170	0.251	0.187	0.209	1.190	1.594
49	0.095	0.035	0.195	0.316	0.231	0.244	1.132	1.491
47/48/75	0.070	0.032	0.147	0.194	0.153	0.157	0.707	0.861
44	0.112	0.046	0.246	0.424	0.337	0.342	1.413	1.970
37/59/42	0.030	0.012	0.055	0.115	0.096	0.098	0.391	0.575
41/64	0.074	0.028	0.141	0.267	0.218	0.208	0.829	0.997
74	0.021	0.007	0.090	0.105	0.091	0.075	0.268	0.324
70	0.094	0.034	0.234	0.323	0.262	0.230	0.917	1.171
66/95	0.219	0.087	0.535	0.751	0.587	0.554	1.889	2.502
91	0.024	0.015	0.064	0.072	0.060	0.052	0.161	0.192
56/60	0.054	0.022	0.152	0.203	0.166	0.122	0.485	0.604
90/101	0.211	0.081	0.359	0.550	0.405	0.352	1.328	1.711
99	0.046	0.016	0.076	0.114	0.077	0.059	0.259	0.331
83	0.009	0.004	0.024	0.047	0.018	0.019	0.068	0.084
97	0.037	0.018	0.072	0.114	0.075	0.075	0.256	0.302
87/115	0.077	0.028	0.147	0.279	0.163	0.150	0.546	0.730
85	0.016	0.007	0.035	0.038	0.039	0.037	0.136	0.182
77/110	0.148	0.059	0.286	0.438	0.333	0.288	1.089	1.290
82/151	0.042	0.015	0.096	0.140	0.087	0.059	0.185	0.003
135	0.026	0.010	0.050	0.042	0.062	0.039	0.168	0.151
107	0.003	0.003	0.016	0.003	0.018	0.009	0.025	0.003
123/149	0.088	0.039	0.180	0.237	0.157	0.111	0.405	0.414
118	0.049	0.023	0.079	0.178	0.116	0.094	0.311	0.320
134	0.007	0.003	0.016	0.025	0.021	0.012	0.040	0.035
146	0.014	0.006	0.035	0.057	0.026	0.022	0.092	0.036
132/153	0.057	0.022	0.117	0.192	0.089	0.062	0.216	0.266
105	0.041	0.017	0.091	0.129	0.079	0.063	0.215	0.220
141/179	0.019	0.009	0.048	0.069	0.037	0.019	0.078	0.086
130	0.003	0.003	0.014	0.003	0.003	0.007	0.019	0.048
176/137	0.005	0.001	0.044	0.041	0.022	0.028	0.048	0.052
160/138	0.066	0.028	0.167	0.288	0.122	0.083	0.319	0.324
158	0.018	0.007	0.052	0.041	0.028	0.022	0.050	0.065
129/126/178	0.003	0.003	0.020	0.005	0.017	0.007	0.035	0.030
187	0.010	0.006	0.034	0.051	0.025	0.013	0.033	0.048
183	0.005	0.003	0.017	0.026	0.024	0.010	0.034	0.043
128	0.011	0.004	0.024	0.037	0.001	0.015	0.038	0.061
185	0.003	0.003	0.018	0.030	0.003	0.019	0.071	0.066
174	0.016	0.007	0.088	0.063	0.031	0.019	0.071	0.035
177	0.007	0.003	0.024	0.045	0.018	0.009	0.038	0.032
202/171/156	0.008	0.004	0.040	0.045	0.022	0.011	0.049	0.055
173/157/201	0.003	0.003	0.004	0.007	0.006	0.003	0.003	0.004
172	0.003	0.003	0.006	0.007	0.007	0.003	0.003	0.006
170/190	0.006	0.007	0.048	0.084	0.017	0.002	0.015	0.062
199	0.003	0.003	0.007	0.007	0.001	0.003	0.026	0.003
Summe	2.263	0.930	5.325	8.424	6.057	5.583	22.014	27.295

Anhang

Fortsetzung Tabelle 2

CB-Nr.	m17	m18	m19	m20	m21	m22	m23
5/8	0.263	0.150	0.070	0.036	0.049	0.233	0.213
18/15	0.431	0.242	0.166	0.079	0.095	0.478	0.520
17	0.286	0.150	0.091	0.051	0.066	0.309	0.390
24/27	0.023	0.019	0.003	0.003	0.003	0.023	0.016
16/32	0.373	0.226	0.116	0.030	0.039	0.192	0.213
26	0.089	0.025	0.036	0.005	0.020	0.094	0.088
31	0.944	0.540	0.538	0.192	0.260	1.183	1.233
28	0.627	0.336	0.319	0.128	0.173	0.788	0.815
20/33/53	0.454	0.262	0.144	0.078	0.112	0.501	0.501
51/22	0.216	0.123	0.062	0.040	0.056	0.252	0.223
45	0.134	0.083	0.034	0.025	0.010	0.105	0.003
52	0.714	0.398	0.418	0.168	0.273	0.820	0.915
49	0.685	0.401	0.409	0.151	0.257	0.842	0.934
47/48/75	0.436	0.249	0.250	0.096	0.156	0.536	0.571
44	0.946	0.563	0.307	0.176	0.339	1.167	1.297
37/59/42	0.284	0.185	0.088	0.051	0.111	0.352	0.399
41/64	0.373	0.336	0.272	0.104	0.218	0.746	0.711
74	0.173	0.084	0.113	0.050	0.083	0.238	0.217
70	0.575	0.303	0.368	0.114	0.285	0.785	0.855
66/95	1.240	0.735	0.844	0.296	0.616	1.752	1.962
91	0.091	0.042	0.094	0.032	0.064	0.202	0.194
56/60	0.340	0.160	0.144	0.066	0.168	0.457	0.480
90/101	0.870	0.520	0.570	0.214	0.421	1.276	1.103
99	0.163	0.104	0.166	0.040	0.081	0.260	0.245
83	0.041	0.025	0.043	0.000	0.047	0.048	0.052
97	0.151	0.098	0.129	0.033	0.088	0.220	0.254
87/115	0.339	0.205	0.278	0.077	0.164	0.497	0.527
85	0.079	0.048	0.073	0.016	0.036	0.109	0.100
77/110	0.653	0.403	0.467	0.145	0.295	0.903	0.922
82/151	0.046	0.003	0.003	0.003	0.048	0.139	0.040
135	0.088	0.056	0.076	0.022	0.043	0.133	0.127
107	0.003	0.003	0.003	0.003	0.009	0.010	0.014
123/149	0.222	0.150	0.212	0.055	0.120	0.371	0.363
118	0.155	0.105	0.148	0.026	0.084	0.260	0.271
134	0.033	0.009	0.018	0.005	0.011	0.030	0.014
146	0.003	0.003	0.003	0.003	0.009	0.020	0.003
132/153	0.140	0.057	0.094	0.008	0.029	0.124	0.124
105	0.050	0.000	0.000	0.029	0.074	0.140	0.178
141/179	0.057	0.023	0.025	0.007	0.021	0.060	0.061
130	0.008	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.032
176/137	0.014	0.011	0.015	0.002	0.010	0.022	0.023
160/138	0.162	0.108	0.162	0.040	0.068	0.221	0.214
158	0.033	0.024	0.041	0.012	0.016	0.036	0.033
129/126/178	0.011	0.005	0.006	0.000	0.007	0.014	0.015
187	0.019	0.013	0.022	0.000	0.007	0.027	0.025
183	0.009	0.008	0.013	0.000	0.004	0.017	0.019
128	0.008	0.017	0.009	0.003	0.006	0.032	0.041
185	0.019	0.027	0.020	0.002	0.003	0.005	0.004
174	0.020	0.016	0.027	0.001	0.004	0.029	0.028
177	0.009	0.008	0.011	0.003	0.003	0.010	0.012
202/171/156	0.013	0.003	0.017	0.002	0.004	0.017	0.021
173/157/201	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	0.004
172	0.003	0.002	0.003	0.000	0.002	0.003	0.002
170/190	0.023	0.039	0.032	0.000	0.002	0.016	0.015
199	0.003	0.003	0.003	0.003	0.005	0.005	0.008
Summe	13.148	7.715	7.581	2.731	5.179	17.113	17.643

Anhang

Meteor 36/1+2-Expedition

Tab. 3: CB-Konzentrationen [pg/l] der Wasserproben aus der Wassersäule (Station L1, L2 und L3)

CB-Nr.	L1, 50m	L1, 500m	L1, 1000m	L1, 2000m	L2, 30m	L2, 500m	L2, 1000m	L2, 2000m	L3, 25m	L3, 500m
5/8	0,452	0,086	0,155	0,003	0,365	0,063	0,020	0,003	0,003	0,003
18/15	0,326	0,100	0,105	0,003	0,574	0,070	0,037	0,003	0,003	0,003
17	0,234	0,070	0,074	0,003	0,402	0,049	0,026	0,003	0,003	0,003
24/27	0,003	0,009	0,003	0,003	0,037	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
16/32	0,158	0,069	0,064	0,003	0,273	0,035	0,024	0,003	0,003	0,003
26	0,086	0,014	0,010	0,003	0,044	0,006	0,003	0,003	0,003	0,003
31	0,559	0,172	0,160	0,003	0,533	0,080	0,039	0,003	0,003	0,003
28	0,303	0,093	0,086	0,003	0,289	0,043	0,021	0,003	0,003	0,003
20/33/53	0,248	0,076	0,071	0,003	0,353	0,035	0,017	0,003	0,003	0,003
51/22	0,361	0,090	0,096	0,003	0,168	0,048	0,021	0,003	0,003	0,003
45	0,183	0,018	0,016	0,003	0,037	0,024	0,016	0,003	0,003	0,003
52	0,550	0,118	0,003	0,003	0,230	0,115	0,052	0,003	0,003	0,003
49	0,509	0,120	0,003	0,003	0,185	0,105	0,051	0,003	0,003	0,003
47/48/75	0,279	0,066	0,003	0,003	0,187	0,073	0,040	0,003	0,003	0,003
44	0,568	0,195	0,139	0,003	0,256	0,132	0,055	0,003	0,003	0,003
37/59/42	0,062	0,050	0,031	0,003	0,042	0,027	0,013	0,003	0,003	0,003
41/64	0,348	0,129	0,081	0,003	0,180	0,086	0,041	0,003	0,003	0,003
74	0,233	0,060	0,049	0,003	0,109	0,024	0,009	0,003	0,003	0,003
70	0,563	0,168	0,111	0,003	0,231	0,114	0,044	0,003	0,003	0,003
66/95	1,297	0,423	0,338	0,003	0,351	0,213	0,085	0,003	0,003	0,003
91	0,166	0,057	0,027	0,003	0,048	0,025	0,010	0,003	0,003	0,003
56/60	0,342	0,119	0,073	0,003	0,138	0,060	0,021	0,003	0,003	0,003
90/101	1,197	0,404	0,201	0,003	0,417	0,267	0,101	0,003	0,003	0,003
99	0,331	0,110	0,056	0,003	0,115	0,073	0,028	0,003	0,003	0,003
83	0,052	0,018	0,007	0,003	0,022	0,011	0,004	0,003	0,003	0,003
97	0,252	0,086	0,043	0,003	0,109	0,064	0,024	0,003	0,003	0,003
87/115	0,539	0,160	0,090	0,003	0,226	0,125	0,043	0,003	0,003	0,003
85	0,107	0,030	0,016	0,003	0,067	0,033	0,010	0,003	0,003	0,003
77/110	1,169	0,360	0,174	0,003	0,428	0,258	0,091	0,003	0,003	0,003
82/151	0,399	0,097	0,067	0,003	0,155	0,067	0,028	0,003	0,003	0,003
135	0,237	0,059	0,039	0,003	0,081	0,032	0,015	0,003	0,003	0,003
107	0,003	0,003	0,003	0,003	0,017	0,005	0,003	0,003	0,003	0,003
123/149	0,654	0,183	0,143	0,003	0,222	0,140	0,055	0,003	0,003	0,003
118	0,795	0,208	0,131	0,003	0,231	0,133	0,047	0,003	0,003	0,003
134	0,163	0,028	0,019	0,003	0,018	0,021	0,006	0,003	0,003	0,003
146	0,207	0,055	0,003	0,003	0,046	0,033	0,015	0,003	0,003	0,003
132/153	0,655	0,245	0,114	0,003	0,215	0,130	0,048	0,003	0,003	0,003
105	0,502	0,090	0,110	0,003	0,093	0,087	0,025	0,003	0,003	0,003
141/179	0,213	0,046	0,029	0,003	0,053	0,039	0,013	0,003	0,003	0,003
130	0,003	0,012	0,003	0,003	0,014	0,005	0,003	0,003	0,003	0,003
176/137	0,100	0,021	0,027	0,003	0,039	0,011	0,006	0,003	0,003	0,003
106/138	0,973	0,190	0,199	0,003	0,265	0,175	0,061	0,003	0,003	0,003
158	0,171	0,034	0,008	0,003	0,058	0,037	0,011	0,003	0,003	0,003
129/126/178	0,084	0,016	0,007	0,003	0,035	0,013	0,005	0,003	0,003	0,003
187	0,174	0,034	0,018	0,003	0,052	0,027	0,010	0,003	0,003	0,003
183	0,107	0,018	0,022	0,003	0,023	0,015	0,007	0,003	0,003	0,003
128	0,147	0,030	0,036	0,003	0,039	0,034	0,010	0,003	0,003	0,003
185	0,003	0,003	0,003	0,003	0,005	0,005	0,003	0,003	0,003	0,003
174	0,204	0,028	0,043	0,003	0,041	0,005	0,003	0,003	0,003	0,003
177	0,102	0,011	0,036	0,003	0,016	0,031	0,013	0,003	0,003	0,003
202/171/156	0,157	0,020	0,050	0,003	0,011	0,044	0,015	0,003	0,003	0,003
173/157/201	0,027	0,012	0,006	0,003	0,011	0,005	0,004	0,003	0,003	0,003
172	0,051	0,010	0,009	0,003	0,014	0,019	0,003	0,003	0,003	0,003
170/190	0,371	0,046	0,057	0,003	0,044	0,044	0,018	0,003	0,003	0,003
199	0,003	0,003	0,013	0,003	0,011	0,006	0,003	0,003	0,003	0,003
Summe	17,984	4,967	3,479	0,165	8,226	3,423	1,383	0,165	0,165	0,165

Anhang

Meteor 36/1+2-Expedition

Tab. 4: CB-Konzentrationen [pg/l] der Proben suspendierter Partikel aus der Wassersäule (Station L1, L2 und L3) und CB-Gehalte der Sedimentproben (Station L1). Von den Partikelproben konnten nur von den unten aufgeführten Proben CB in nachweisbaren Konzentrationen analysiert werden.

CB-Nr.	L1, 500m	L3, 25m	L3, 100m	Sedi, 0-1cm	Sedi, 1-2cm
5/8	0,003	0,003	0,003	nicht	0,003
18/15	0,056	0,060	0,047	9,134	0,003
17	0,041	0,040	0,033	6,390	0,003
24/27	0,003	0,003	0,003	5,716	0,003
16/32	0,035	0,080	0,033	9,556	0,003
26	0,032	0,003	0,028	3,161	0,003
31	0,086	0,172	0,063	10,12	0,003
28	0,046	0,093	0,034	6,691	0,003
20/33/53	0,004	0,100	0,003	5,420	0,003
51/22	0,003	0,003	0,003	4,485	0,003
45	0,013	0,003	0,003	1,011	0,003
52	0,007	0,114	0,034	8,324	0,003
49	0,008	0,025	0,003	6,447	0,003
47/48/75	0,029	0,011	0,003	5,975	0,003
44	0,047	0,093	0,029	10,428	0,003
37/59/42	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
41/64	0,026	0,081	0,011	2,550	0,003
74	0,026	0,003	0,026	0,294	0,148
70	0,029	0,003	0,029	9,646	0,047
66/95	0,072	0,057	0,071	19,200	0,003
91	0,003	0,003	0,003	0,665	0,003
56/60	0,037	0,003	0,007	3,252	0,003
90/101	0,042	0,003	0,030	8,915	1,040
99	0,013	0,003	0,003	0,931	0,317
83	0,003	0,003	0,021	2,086	0,003
97	0,008	0,020	0,012	5,185	0,213
87/115	0,040	0,026	0,028	27,097	1,341
85	0,003	0,001	0,003	2,427	0,111
77/110	0,035	0,027	0,031	19,243	0,610
82/151	0,023	0,003	0,023	7,055	0,355
135	0,005	0,003	0,015	5,236	0,179
107	0,003	0,003	0,003	0,003	0,089
123/149	0,028	0,014	0,037	16,289	0,360
118	0,044	0,019	0,003	8,355	1,313
134	0,003	0,003	0,003	0,966	0,003
146	0,005	0,003	0,003	0,003	0,277
132/153	0,028	0,003	0,041	1,186	0,456
105	0,026	0,009	0,026	9,192	1,201
141/179	0,006	0,002	0,015	1,850	0,428
130	0,003	0,003	0,012	0,003	0,003
176/137	0,021	0,003	0,007	3,000	0,094
106/138	0,044	0,034	0,061	20,727	0,751
158	0,010	0,003	0,013	6,222	0,625
129/126/178	0,001	0,003	0,003	1,137	0,173
187	0,007	0,003	0,012	1,741	0,328
183	0,002	0,003	0,012	0,003	0,003
128	0,008	0,010	0,010	5,510	0,003
185	0,004	0,003	0,012	0,003	0,003
174	0,016	0,012	0,020	12,538	0,906
177	0,002	0,001	0,011	5,073	0,319
202/171/156	0,036	0,014	0,031	4,715	0,702
173/157/201	0,003	0,003	0,003	6,068	0,315
172	0,003	0,003	0,004	0,003	0,003
170/190	0,015	0,003	0,032	9,359	0,169
199	0,007	0,003	0,005	1,114	0,297
Summe	1.105	1.204	1.017	321.709	13.243

Anhang

Poseidon 255/1-Expedition

Tab. 5: CB-Konzentrationen [pg/l] der Wasserproben aus der Oberfläche

CB-Nr.	P1-5	P10-12	P13-16	P17-18	P19	P20	P21-23
5/8	1,270	1,163	0,281	0,645	4,301	0,045	0,155
18/15	0,768	0,712	0,205	0,599	2,968	0,034	0,100
17	0,417	0,397	0,097	0,295	2,035	0,024	0,050
24/27	0,098	0,088	0,024	0,063	0,348	0,005	0,009
16/32	0,875	0,449	0,267	0,808	1,842	0,028	0,079
26	0,308	0,081	0,043	0,197	0,334	0,023	0,005
31	1,984	0,569	0,475	1,029	2,742	0,066	0,088
28	2,523	0,632	0,551	1,170	3,346	0,080	0,094
20/33/53	2,245	0,740	0,648	1,461	3,120	0,059	0,107
51/22	1,609	0,410	0,388	0,943	1,683	0,017	0,047
45	0,304	0,159	0,144	0,324	0,675	0,011	0,024
52	0,700	0,185	0,226	0,616	0,797	0,067	0,046
49	0,745	0,181	0,222	0,581	0,939	0,041	0,037
47/48/75	0,429	0,125	0,111	0,274	0,680	0,024	0,022
44	1,328	0,366	0,468	1,012	1,577	0,022	0,051
37/59/42	0,565	0,097	0,119	0,232	0,384	0,012	0,015
41/64	0,859	0,161	0,230	0,476	0,704	0,035	0,031
74	0,340	0,031	0,058	0,113	0,176	0,021	0,015
70	1,069	0,129	0,186	0,390	0,574	0,052	0,037
66/95	1,039	0,241	0,375	0,929	1,091	0,112	0,076
91	0,088	0,018	0,023	0,068	0,080	0,009	0,006
56/60	0,417	0,043	0,078	0,227	0,213	0,028	0,020
90/101	0,728	0,127	0,208	0,598	0,661	0,112	0,067
99	0,194	0,024	0,028	0,095	0,121	0,035	0,018
83	0,005	0,005	0,012	0,023	0,005	0,006	0,005
97	0,749	0,045	0,147	0,294	0,103	0,024	0,016
87/115	0,367	0,078	0,085	0,217	0,297	0,053	0,030
85	0,093	0,022	0,025	0,066	0,114	0,011	0,009
77/110	0,679	0,111	0,140	0,387	0,442	0,100	0,059
82/151	0,141	0,034	0,036	0,113	0,129	0,028	0,017
135	0,083	0,025	0,020	0,050	0,059	0,013	0,013
107	0,015	0,013	0,023	0,078	0,026	0,007	0,005
123/149	0,308	0,058	0,056	0,141	0,177	0,068	0,037
118	0,251	0,030	0,033	0,080	0,111	0,091	0,052
134	0,061	0,004	0,017	0,027	0,014	0,003	0,003
146	0,046	0,013	0,009	0,011	0,022	0,013	0,006
132/153	0,218	0,044	0,031	0,118	0,106	0,070	0,033
105	0,005	0,045	0,010	0,103	0,086	0,043	0,030
141/179	0,030	0,015	0,018	0,063	0,032	0,020	0,009
130	0,026	0,008	0,004	0,019	0,005	0,006	0,005
176/137	0,013	0,004	0,003	0,009	0,005	0,009	0,003
160/138	0,313	0,055	0,066	0,124	0,105	0,096	0,045
158	0,047	0,006	0,003	0,015	0,013	0,020	0,007
129/126/178	0,030	0,009	0,005	0,016	0,014	0,004	0,003
187	0,028	0,009	0,010	0,023	0,018	0,018	0,007
183	0,060	0,008	0,005	0,015	0,009	0,009	0,004
128	0,053	0,010	0,008	0,020	0,005	0,015	0,008
185	0,013	0,007	0,005	0,042	0,005	0,005	0,003
174	0,040	0,012	0,006	0,020	0,017	0,015	0,008
177	0,044	0,007	0,004	0,013	0,007	0,005	0,003
202/171/156	0,017	0,035	0,005	0,023	0,037	0,014	0,011
173/157/201	0,015	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
172	0,010	0,009	0,005	0,005	0,005	0,005	0,003
170/190	0,042	0,016	0,004	0,012	0,012	0,015	0,010
199	0,010	0,003	0,005	0,005	0,003	0,005	0,003
Summe	24,714	7,868	6,258	15,278	33,382	1,756	1,651

Anhang

Poseidon 255/1-Expedition

Tab. 6: CB-Konzentrationen [pg/l] der Proben suspendierter Partikel aus der Oberfläche

CB-Nr.	p6	p7	p8	p9	p10	p11	p12	p13	p14
5/8	0,054	0,512	0,398	0,970	0,090	0,042	0,045	0,114	0,090
18/15	0,069	0,369	0,295	0,713	0,078	0,043	0,058	0,114	0,077
17	0,048	0,229	0,208	0,458	0,054	0,026	0,057	0,071	0,046
24/27	0,014	0,031	0,030	0,057	0,003	0,003	0,003	0,006	0,009
16/32	0,058	0,160	0,149	0,318	0,074	0,037	0,049	0,059	0,068
26	0,121	0,061	0,095	0,112	0,003	0,012	0,003	0,027	0,009
31	0,557	0,447	0,518	0,875	0,136	0,039	0,092	0,119	0,100
28	0,662	0,478	0,590	0,983	0,166	0,050	0,105	0,153	0,134
20/33/53	0,290	0,428	0,423	0,792	0,233	0,068	0,100	0,154	0,121
51/22	0,137	0,194	0,154	0,345	0,067	0,030	0,050	0,149	0,032
45	0,043	0,046	0,030	0,024	0,060	0,013	0,011	0,037	0,027
52	0,337	0,212	0,317	0,491	0,103	0,015	0,030	0,071	0,055
49	0,333	0,235	0,325	0,513	0,086	0,026	0,025	0,086	0,054
47/48/75	0,259	0,200	0,251	0,517	0,052	0,019	0,020	0,067	0,043
44	0,410	0,356	0,427	0,696	0,144	0,045	0,067	0,127	0,093
37/59/42	0,099	0,100	0,112	0,210	0,054	0,012	0,021	0,041	0,020
41/64	0,206	0,196	0,207	0,374	0,073	0,028	0,045	0,076	0,057
74	0,093	0,084	0,081	0,144	0,035	0,011	0,003	0,029	0,011
70	0,290	0,227	0,245	0,455	0,099	0,024	0,021	0,084	0,048
66/95	0,482	0,378	0,446	0,851	0,264	0,038	0,086	0,149	0,130
91	0,035	0,026	0,029	0,067	0,014	0,005	0,008	0,012	0,006
56/60	0,070	0,085	0,079	0,190	0,074	0,008	0,029	0,020	0,030
90/101	0,283	0,284	0,291	0,623	0,249	0,035	0,065	0,109	0,092
99	0,099	0,063	0,086	0,150	0,059	0,013	0,014	0,030	0,016
83	0,039	0,021	0,027	0,052	0,015	0,005	0,007	0,014	0,010
97	0,091	0,064	0,077	0,168	0,056	0,006	0,016	0,024	0,021
87/115	0,153	0,116	0,147	0,280	0,109	0,013	0,030	0,043	0,037
85	0,035	0,022	0,027	0,057	0,026	0,003	0,004	0,009	0,006
77/110	0,282	0,208	0,274	0,516	0,216	0,016	0,044	0,072	0,076
82/151	0,035	0,028	0,030	0,079	0,067	0,003	0,014	0,019	0,018
135	0,032	0,021	0,028	0,064	0,043	0,003	0,004	0,009	0,007
107	0,011	0,010	0,011	0,021	0,000	0,003	0,003	0,010	0,003
123/149	0,181	0,136	0,182	0,312	0,153	0,016	0,040	0,079	0,077
118	0,133	0,089	0,114	0,203	0,129	0,003	0,036	0,049	0,041
134	0,014	0,009	0,018	0,026	0,026	0,008	0,006	0,012	0,014
146	0,040	0,015	0,025	0,033	0,048	0,011	0,011	0,019	0,014
132/153	0,155	0,096	0,134	0,209	0,173	0,029	0,037	0,055	0,037
105	0,135	0,082	0,097	0,158	0,088	0,015	0,021	0,050	0,028
141/179	0,056	0,030	0,049	0,069	0,058	0,003	0,013	0,021	0,016
130	0,011	0,004	0,009	0,003	0,003	0,003	0,003	0,006	0,003
176/137	0,015	0,009	0,014	0,019	0,023	0,005	0,005	0,007	0,011
160/138	0,191	0,118	0,169	0,262	0,233	0,025	0,046	0,065	0,093
158	0,025	0,017	0,022	0,037	0,052	0,007	0,012	0,011	0,003
129/126/178	0,015	0,009	0,010	0,018	0,012	0,003	0,005	0,005	0,003
187	0,040	0,021	0,032	0,050	0,050	0,005	0,009	0,013	0,015
183	0,026	0,013	0,022	0,030	0,026	0,003	0,003	0,009	0,003
128	0,024	0,022	0,025	0,043	0,039	0,004	0,006	0,012	0,012
185	0,006	0,003	0,004	0,008	0,015	0,003	0,004	0,003	0,003
174	0,054	0,031	0,037	0,067	0,068	0,006	0,011	0,017	0,048
177	0,028	0,017	0,022	0,035	0,035	0,003	0,006	0,009	0,011
202/171/156	0,042	0,026	0,032	0,045	0,048	0,007	0,013	0,003	0,016
173/157/201	0,006	0,006	0,006	0,010	0,007	0,003	0,003	0,009	0,003
172	0,012	0,006	0,011	0,014	0,011	0,003	0,003	0,005	0,003
170/190	0,074	0,031	0,051	0,069	0,098	0,004	0,014	0,017	0,036
199	0,014	0,005	0,011	0,014	0,016	0,003	0,004	0,003	0,003
Summe	7,027	6,685	7,505	13,900	4,216	0,864	1,440	2,584	2,039

Anhang

Fortsetzung Tabelle 6

CB-Nr.	p15	p16	p17	p18	p19	p20	p21	p22	p23
5/8	0,337	0,003	0,003	0,004	0,051	0,078	0,096	0,081	0,009
18/15	0,253	0,003	0,005	0,003	0,067	0,093	0,161	0,099	0,012
17	0,170	0,003	0,004	0,003	0,050	0,063	0,099	0,061	0,011
24/27	0,021	0,003	0,003	0,003	0,005	0,006	0,014	0,006	0,003
16/32	0,114	0,003	0,007	0,004	0,038	0,044	0,084	0,048	0,009
26	0,046	0,003	0,003	0,003	0,016	0,009	0,034	0,016	0,003
31	0,396	0,003	0,074	0,146	0,119	0,139	0,278	0,131	0,042
28	0,482	0,003	0,100	0,177	0,151	0,144	0,314	0,160	0,043
20/33/53	0,363	0,003	0,027	0,055	0,119	0,108	0,228	0,109	0,022
51/22	0,239	0,003	0,003	0,003	0,074	0,052	0,116	0,066	0,011
45	0,085	0,003	0,003	0,003	0,006	0,006	0,034	0,003	0,003
52	0,179	0,003	0,003	0,014	0,074	0,077	0,200	0,085	0,007
49	0,232	0,003	0,031	0,060	0,085	0,116	0,198	0,098	0,018
47/48/75	0,174	0,003	0,023	0,058	0,064	0,079	0,135	0,072	0,014
44	0,302	0,003	0,015	0,028	0,130	0,113	0,236	0,134	0,024
37/59/42	0,088	0,003	0,016	0,023	0,060	0,035	0,070	0,040	0,008
41/64	0,184	0,003	0,035	0,058	0,078	0,068	0,158	0,083	0,018
74	0,065	0,003	0,015	0,011	0,030	0,028	0,068	0,022	0,003
70	0,195	0,003	0,047	0,059	0,091	0,069	0,195	0,087	0,017
66/95	0,427	0,003	0,081	0,123	0,171	0,146	0,337	0,178	0,031
91	0,043	0,003	0,006	0,014	0,018	0,008	0,028	0,015	0,003
56/60	0,086	0,003	0,008	0,023	0,039	0,025	0,075	0,040	0,003
90/101	0,324	0,003	0,041	0,072	0,115	0,082	0,295	0,148	0,015
99	0,067	0,003	0,012	0,021	0,034	0,026	0,065	0,039	0,007
83	0,036	0,003	0,003	0,013	0,014	0,011	0,024	0,012	0,003
97	0,071	0,003	0,013	0,021	0,034	0,021	0,062	0,029	0,004
87/115	0,133	0,003	0,026	0,042	0,062	0,047	0,133	0,068	0,011
85	0,028	0,003	0,007	0,012	0,014	0,007	0,033	0,013	0,003
77/110	0,248	0,003	0,054	0,092	0,118	0,085	0,217	0,117	0,014
82/151	0,057	0,003	0,009	0,016	0,016	0,008	0,061	0,021	0,003
135	0,033	0,003	0,010	0,017	0,016	0,009	0,041	0,019	0,003
107	0,014	0,003	0,003	0,011	0,004	0,000	0,009	0,009	0,003
123/149	0,140	0,003	0,051	0,072	0,067	0,057	0,152	0,091	0,022
118	0,087	0,003	0,025	0,044	0,045	0,028	0,089	0,047	0,009
134	0,010	0,003	0,005	0,008	0,005	0,006	0,007	0,009	0,003
146	0,015	0,003	0,006	0,011	0,007	0,000	0,028	0,012	0,004
132/153	0,100	0,003	0,030	0,049	0,039	0,047	0,125	0,060	0,020
105	0,080	0,003	0,020	0,052	0,032	0,029	0,091	0,036	0,005
141/179	0,037	0,003	0,011	0,018	0,015	0,014	0,033	0,020	0,004
130	0,005	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
176/137	0,011	0,003	0,003	0,005	0,004	0,007	0,010	0,006	0,003
160/138	0,070	0,003	0,041	0,063	0,053	0,047	0,140	0,066	0,018
158	0,017	0,003	0,006	0,009	0,007	0,009	0,020	0,009	0,003
129/126/178	0,005	0,003	0,003	0,005	0,005	0,004	0,010	0,004	0,003
187	0,011	0,003	0,008	0,009	0,009	0,008	0,030	0,013	0,005
183	0,006	0,003	0,005	0,007	0,005	0,005	0,017	0,008	0,003
128	0,011	0,003	0,006	0,010	0,012	0,008	0,029	0,013	0,003
185	0,002	0,003	0,003	0,003	0,004	0,003	0,004	0,003	0,003
174	0,020	0,003	0,010	0,015	0,012	0,014	0,040	0,017	0,006
177	0,009	0,003	0,005	0,008	0,006	0,008	0,020	0,009	0,003
202/171/156	0,007	0,003	0,008	0,014	0,003	0,011	0,028	0,014	0,008
173/157/201	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,008	0,004	0,003
172	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,009	0,004	0,003
170/190	0,020	0,003	0,006	0,013	0,011	0,009	0,042	0,018	0,008
199	0,004	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,009	0,004	0,003
Summe	6,167	0,165	0,955	1,616	2,315	2,126	5,044	2,570	0,523

Anhang

Tab. 7: POC-Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$] der Proben suspendierter Partikel aus der Oberfläche und Mittelwerte (MW)

Probe Meteor	POC-Konz	Probe Meteor	POC-Konz	Probe Poseidon	POC-Konz	Probe Poseidon	POC-Konz
m1	20,3	m13	60,7	p6	71,4	p18	-
m2	22,1	m14	74,5	p7	82,2	p19	-
m3	18,9	m15	353,1	p8	95,2	p20	-
m4	27,2	m16	314,0	p9	87,0	p21	30,3
m5	31,0	m17	194,4	p10	36,9	p22	27,1
m6	46,5	m18	151,3	p11	7,2	p23	11,0
m7	31,0	m19	85,1	p12	22,1		
m8	25,6	m20	68,9	p13	52,7		
m9	27,5	m21	87,2	p14	30,3		
m10	13,3	m22	88,2	p15	50,7		
m11	27,2	m23	260,9	p16	4,7		
m12	54,4			p17	-		
MW			90,6	MW			43,5

- POC-Werte nicht bekannt

Tab. 8: POC-Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$] der Proben suspendierter Partikel der Stationen L1, L2 und L3

L1	POC-Konz.	L2	POC-Konz.	L3	POC-Konz.
5m	20,4	5m	353,1	5m	194,4
50m	73,2	30m	48,3	25m	180,7
500m	8,8	500m	-	100m	35,8
1000m	9,1	1000m	4,3	500m	12,0
2000m	13,5	2000m	-	1000m	13,8
		3500m	-	2200m	5,0

- POC-Werte nicht bekannt

Anhang

Tab. 9: CB-Gehalte (S) [pg/mgPOC] der Proben suspendierter Partikel aus der Oberfläche und Mittelwerte (MW)

Probe Meteor	CB-Geh. (S)	Probe Poseidon	CB-Geh. (S)
m1	73,4	p6	91,2
m2	88,2	p7	74,9
m3	41,8	p8	73,1
m4	52,2	p9	148,5
m5	72,6	p10	107,6
m6	102,8	p11	106,0
m7	88,4	p12	61,2
m8	70,3	p13	44,6
m9	81,5	p14	61,6
m10	68,4	p15	111,0
m11	195,6	p16	55,7
m12	154,6	p17	-
m13	99,7	p18	-
m14	74,9	p19	-
m15	62,3	p20	-
m16	86,9	p21	156,4
m17	69,1	p22	88,8
m18	50,8	p23	40,9
m19	88,8		
m20	39,3		
m21	63,1		
m22	194,0		
m23	67,6		
MW	86,4	MW	87,3

- CB-Gehalte nicht bekannt

Tab. 10: CB-Gehalte (S) [pg/mgPOC] der Proben suspendierter Partikel der Stationen L1, L2 und L3

L1	CB-Geh. (S)	L2	CB-Geh. (S)	L3	CB-Geh. (S)
50m	n.n.	30m	n.n.	25m	6,7
500m	125,9	500m	-	100m	28,4
1000m	n.n.	1000m	n.n.	500m	n.n.
2000m	n.n.	2000m	-	1000m	n.n.
		3500m	-	2200m	n.n.

n.n.: nicht nachweisbar (< Nachweisgrenze)

- CB-Gehalte nicht bekannt

Anhang

Tab. 11: CB-Flüsse (S von 16CB) [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$], POC-Flüsse [$\text{mg}/\text{m}^2\text{d}$] und Beprobungszeitraum der Sinkpartikelproben (2000m) der Stationen L1, L2 und L3

Probe	CB-Fluss (S) [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$]	POC-Fluß [$\text{mg}/\text{m}^2\text{d}$]	Datum
L1, A	13,1	1,17	14.07.96-03.11.96
B	9,9	1,35	03.11.96-26.01.97
C	42,0	5,0	26.01.97-23.02.97
D	69,6	4,69	23.02.97-23.03.97
E	21,5	0,95	23.03.97-29.06.97
L2, A	71,0	28,1	21.07.96-18.08.96
B	43,6	12,2	18.08.96-13.10.96
C	21,5	3,8	13.10.96-02.03.97
D	51,6	6,7	02.03.97-25.05.97
E	34,4	6,4	25.05.97-06.07.97
L3, A	32,2	4,3	04.08.96-29.09.96
B	16,0	1,7	29.09.96-19.01.97
C	7,4	0,5	29.01.97-13.07.97

Anhang

Tab. 12: Mittelwerte (MW), Standardabweichung (S) und relative Standardabweichung (S_r) der Peakhöhen des CB-Standards II, GC/ECD (n=30) im Vergleich mit GC/MS (n=20)

CB-Nr.	Sichromat 1			Fisons Trio 1000*		
	MW [mV]	S [mV]	S _r [%]	MW [cm]	S [cm]	S _r [%]
8	42.8	11.0	25.6	270.0	75.2	27.8
18	83.5	8.0	9.5	233.0	77.8	33.4
31	53.0	5.9	11.2	163.0	53.9	33.1
28	70.0	6.6	9.4	89.0	28.7	32.3
52	138.8	13.7	9.8	205.0	84.5	41.2
49	85.7	5.5	6.5	121.0	47.4	39.2
44	94.3	3.7	3.9	117.0	37.5	32.0
66/95	114.0	9.2	8.1	84.0	24.9	29.6
101	110.0	5.8	5.3	120.0	52.2	43.5
110	117.8	4.6	3.9	121.0	42.3	34.9
118	149.8	11.3	7.5	109.0	36.1	33.1
149	79.4	7.9	9.9	90.0	33.5	37.2
152	119.8	6.2	5.1	77.0	25.4	33.0
138	212.2	8.1	3.8	104.0	33.5	32.2
183	164.9	13.6	8.3	50.0	14.8	29.6
174	133.7	10.8	8.1	36.4	10.8	29.7
177	151.5	12.4	8.2	39.2	10.8	27.5
180	343.3	17.3	5.0	94.2	24.7	26.3
170	223.2	14.1	6.3	51.1	12.6	24.6
194	157.3	15.0	9.5	-	-	-
199	185.6	13.6	7.3	-	-	-

- CB 199 und CB 194 wurden nicht bestimmt