

Monitoring neuartiger Schadstoffe im Bayerischen Alpenraum (EMPOP)

Endbericht





Bayerisches Landesamt für
Umwelt



Monitoring neuartiger Schadstoffe im Bayerischen Alpenraum (EMPOP)

Endbericht

Impressum

Monitoring neuartiger Schadstoffe im Bayerischen Alpenraum (EMPOP) – Endbericht

Herausgeber:

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160
86179 Augsburg
Tel.: 0821 9071-0
Fax: 0821 9071-5556
E-Mail: poststelle@lfu.bayern.de
Internet: www.lfu.bayern.de

Bearbeitung/Text/Konzept:

Manfred Kirchner, Gert Jakobi, Kooperationsgruppe Comprehensive Molecular Analytics, CMA Helmholtz Zentrum München GmbH Ingolstädter Landstraße 1, 85764 Neuherberg

Karl-Werner Schramm, Department für Biowissenschaftlichen Grundlagen, Technische Universität München, Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung und Landnutzung, Weihenstephaner Steig 23, 85350 Freising – Weihenstephan

Karl-Werner Schramm, Bernhard Henkelmann, Felix Anritter, Norbert Fischer, Walkiria Levy, Silke Bernhöft, Zehnlan Xu, Molecular EXposomics (MEX) Helmholtz Zentrum München GmbH, Ingolstädter Landstraße 1, 85764 Neuherberg

LfU, Ref. 16/ Magdalena Klein, Claudia Niegel, Ludwig Peichl; Ref. 74/ Wolfgang Körner

Redaktion:

LfU, Ref. 16/Claudia Niegel

Bildnachweis:

Manfred Kirchner, Kooperationsgruppe Comprehensive Molecular Analytics, CMA Helmholtz Zentrum München GmbH Ingolstädter Landstraße 1, 85764 Neuherberg

Karl-Werner Schramm, Department für Biowissenschaftlichen Grundlagen, Technische Universität München, Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung und Landnutzung, Weihenstephaner Steig 23, 85350 Freising – Weihenstephan / Molecular EXposomics (MEX) Helmholtz Zentrum München GmbH, Ingolstädter Landstraße 1, 85764 Neuherberg

Druck:

Eigendruck der Druckerei Bayerisches Landesamt für Umwelt

Gedruckt auf Papier aus 100 % Altpapier.

Stand:

September 2014

Diese Druckschrift wurde mit großer Sorgfalt zusammengestellt. Eine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit kann dennoch nicht übernommen werden. Sofern in dieser Druckschrift auf Internetangebote Dritter hingewiesen wird, sind wir für deren Inhalte nicht verantwortlich.

Diese Publikation wird kostenlos im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit der Bayerischen Staatsregierung herausgegeben. Sie darf weder von den Parteien noch von Wahlwerbern oder Wahlhelfern im Zeitraum von fünf Monaten vor einer Wahl zum Zweck der Wahlwerbung verwendet werden. Dies gilt für Landtags-, Bundestags-, Kommunal- und Europawahlen. Missbräuchlich ist während dieser Zeit insbesondere die Verteilung auf Wahlveranstaltungen, an Informationsständen der Parteien sowie das Einlegen, Aufdrucken und Aufkleben parteipolitischer Informationen oder Werbemittel. Untersagt ist gleichfalls die Weitergabe an Dritte zum Zweck der Wahlwerbung. Auch ohne zeitlichen Bezug zu einer bevorstehenden Wahl darf die Publikation nicht in einer Weise verwendet werden, die als Parteinahme der Staatsregierung zugunsten einzelner politischer Gruppen verstanden werden könnte. Den Parteien ist es gestattet, die Publikation zur Unterrichtung ihrer eigenen Mitglieder zu verwenden. Bei publizistischer Verwertung – auch von Teilen – wird um Angabe der Quelle und Übersendung eines Belegexemplars gebeten.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Alle Rechte sind vorbehalten. Die Broschüre wird kostenlos abgegeben, jede entgeltliche Weitergabe ist untersagt. Diese Broschüre wurde mit großer Sorgfalt zusammengestellt. Eine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit kann dennoch nicht übernommen werden. Für die Inhalte fremder Internetangebote sind wir nicht verantwortlich.



BAYERN | DIREKT ist Ihr direkter Draht zur Bayerischen Staatsregierung. Unter Tel. 089 122220 oder per E-Mail unter direkt@bayern.de erhalten Sie Informationsmaterial und Broschüren, Auskunft zu aktuellen Themen und Internetquellen sowie Hinweise zu Behörden, zuständigen Stellen und Ansprechpartnern bei der Bayerischen Staatsregierung.

I. Depositionsmessungen und Immissionsmessungen an der Umweltforschungsstation Schneefernerhaus (UFS), Zugspitze

M. Kirchner¹, G. Jakobi¹, B., Henkelmann², F. Anritter², N. Fischer², W. Levy², S. Bernhöft², Z. Xu², M. Klein⁴, W. Körner⁵, C. Niegel⁴, K.-W. Schramm^{2,3}

II. Quellwasseruntersuchungen im Zugspitzstollen sowie am Partnachursprung

K.-W. Schramm^{2,3}, B. Henkelmann², F. Anritter², N. Fischer², W. Levy², S. Bernhöft²

III. Zusammenfassung und medien- und chemikalienübergreifende Betrachtung

K.-W. Schramm^{2,3}, M. Kirchner¹

¹ Kooperationsgruppe Comprehensive Molecular Analytics, CMA Helmholtz Zentrum München GmbH Ingolstädter Landstraße 1, D-85764 Neuherberg

² Molecular EXposomics (MEX) Helmholtz Zentrum München GmbH, Ingolstädter Landstraße 1, D-85764 Neuherberg

³ Department für Biowissenschaftlichen Grundlagen, Technische Universität München, Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung und Landnutzung, Weihenstephaner Steig 23, D-85350 Freising – Weihenstephan

⁴ Referat 16 – Medienübergreifende Umweltbeobachtung, Bayerisches Landesamt für Umwelt, Bürgermeister-Ulrich-Str. 160, D-86179 Augsburg

⁵ Referat 74 – Organische Analytik, Bayerisches Landesamt für Umwelt, Bürgermeister-Ulrich-Str. 160, D-86179 Augsburg

Mit dem Projekt „Monitoring neuartiger Schadstoffe im Bayerischen Alpenraum (EMPOP)“ wurden die Untersuchungen des 2010 beendeten Projektes „Persistente organische Schadstoffe im Alpenraum (POPALP)“ für Luft, Wasser und Deposition weitergeführt und um weitere Schadstoffe ergänzt. Ziel des vorliegenden Projektes war es, Immissionskonzentrationen und Depositionsraten neuartiger persistenter organischer Schadstoffe (sogenannte „emerging“ POP) zu ermitteln (Teil I). Daraus abgeleitet sollte die Bedeutung des atmosphärischen Ferntransport (Hintergrundbelastung) und von lokalen Quellen für das Vorkommen der neuartigen POP im bayerischen Alpenraum beurteilt werden. Des Weiteren sollten durch die Fortführung der Messungen der etablierten POP signifikante Aussagen zur Herkunft der Luftmassen erhalten werden. Für die „neuen“ Stoffe sollten, sofern erforderlich, geeignete Probenahme- und Analysenmethoden entwickelt und optimiert werden. Dafür wurde für die Bestimmung der halogenierten Flammschutzmittel zusätzlich ein Low-Volume-Sammler (LVS) installiert. Darüber hinaus sollten etablierte und neuartige POP in Quellwässern an zwei Standorten (Partnachursprung, Zugspitze) erfasst werden (Teil II). In Teil III werden die Ergebnisse der beiden Einzelteile zusammengefasst und sofern möglich medienübergreifend verglichen und diskutiert.

Inhaltsverzeichnis

I. Depositionsmessungen und Immissionsmessungen an der Umweltforschungsstation Schneefernerhaus (UFS)	9
1 Einleitung	11
2 Messungen an der Umweltforschungsstation (UFS) Schneefernerhaus (Zugspitze)	13
2.1 Immissionsmessungen mittels aktiver Luftprobenahme	13
2.1.1 Trajektoriengesteuerte Luftprobenahme für die etablierten POP	13
2.1.2 Einkanal-Luftprobenahme für „emerging“ POP	15
2.2 Depositionsmessungen	15
2.3 Qualitätssicherung der Probenahme und Geräteinstanhaltung	16
2.4 Untersuchte Substanzen	17
2.4.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH)	17
2.4.2 Organochlorpestizide (OCP)	18
2.4.3 Polychlorierte Dibenzo- <i>p</i> -dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F)	20
2.4.4 Polychlorierte Biphenyle (PCB)	22
2.4.5 Flammschutzmittel (FSM)	23
2.4.5.1 Polybromierte Diphenylether (PBDE)	24
2.4.5.2 Hexabromcyclododecan (HBCD)	25
2.4.6 Neuartige („emerging“) POP	26
2.4.6.1 Bromierte POP	26
2.4.6.2 Chlorierte POP	26
2.4.6.3 Fluorierte POP (Ulman et al., 2013)	27
2.5 Analytik	29
2.5.1 OCP und PAH	29
2.5.2 PCDD/F und PCB	29
2.5.3 Flammschutzmittel	29
2.5.4 Per- und polyfluorierte Tenside	30
2.5.4.1 Fluortelomeralkohole	30
2.5.4.2 Perfluorierte Tenside	30

3	Ergebnisse und Diskussion	31
3.1	Beschreibung der Probenahmezeiträume	31
3.2	PAH	32
3.2.1	Immissionsmessungen	32
3.2.2	Depositionsmessungen	38
3.3	PCB	42
3.3.1	Immissionsmessungen	42
3.3.2	Depositionsmessungen	46
3.4	PCDD/F	49
3.4.1	Immissionsmessungen	49
3.4.2	Depositionsmessungen	53
3.5	OCP	56
3.5.1	Immissionsmessungen	56
3.5.2	Depositionsmessungen	61
3.6	Halogenierte Flammschutzmittel (FSM)	64
3.6.1	Immissionsmessung mit dem LVS	64
3.6.2	Immissionsmessungen mit den HVS	66
3.6.3	Depositionsmessungen	70
3.7	Per- und polyfluorierte Tenside	75
3.7.1	Immissionsmessungen der Fluortelomeralkohole (FTOH)	75
3.7.2	Depositionsmessungen der perfluorierten Tenside (PFT)	78
4	Zusammenfassung	81
5	Literatur	82

II. Quellwasseruntersuchungen im Zugspitzstollen sowie am Partnachursprung	89
1 Intention und Zusammenfassung	91
2 Einleitung	92
3 Zielsetzung und Durchführung	93
4 Methoden	94
4.1 Substanzen	94
4.1.1 Messstelle Tunnelsystem an der Zugspitze	97
4.1.1.1 Messstelle Zugspitzsee	98
4.1.2 Messstelle Partnachursprung	98
4.1.3 Messstelle Partnachursprung	100
4.2 Isotopenmethoden zur Grundwasseranalyse	103
4.2.1 Sauerstoff-18 (¹⁸ O) und Deuterium (² H)	103
4.2.2 Tritium (³ H)	104
4.3 Analytik	104
4.3.1 PCDD/F	105
4.3.2 PCB	106
4.3.3 OCP und PAH	106
5 Ergebnisse	107
5.1 Validierung der Probenahmemethodik	107
5.2 Probenahmemethodik: Umgebungstemperatur und Niederschlagmessungen	108
5.3 Probenahmemethodik für den Durchfluss am Partnachursprung	113
5.4 Wasserparameter im Partnachursprung und im Sickerwasser des Tunnelsystems	114
5.5 Ergebnisse und Interpretation der isotopehydrologischen Untersuchungen	116
5.6 Ergebnisse für die untersuchten POP	118
5.6.1 Ergebnisse für das Tunnelsystem im Fels der Zugspitze	118
5.6.1.1 PCDD/F	119
5.6.1.2 PCB	122
5.6.1.3 OCP	126
5.6.1.4 Untersuchungen mit Virtuellen Organismen auf SPMD-Basis	130
5.6.1.5 PAH	131
5.6.2 Ergebnisse für den Partnachursprung	133

5.6.2.1	PCDD/F	133
5.6.2.2	PCB	135
5.6.2.3	OCP	136
5.6.2.4	Probenahme mit Virtuellen Organismen (SPMD) für die Bestimmung der OCP	138
5.6.2.5	PAH	140
5.6.2.6	Probenahme Virtuelle Organismen (SPMD) für die Bestimmung der PAH	142
5.6.2.7	Zusammenfassung der Ergebnisse für den Partnachursprung	142
5.6.3	Vergleich der Ergebnisse von Quellwasser und Depositionssammler	143
5.6.3.1	OCP	144
5.6.3.2	PAH	145
6	Zusammenfassung und Fazit	147
7	Ausblick und weitere Arbeiten	148
8	Literatur	149
III.	Zusammenfassung und medien- sowie chemikalien-übergreifende Betrachtung	153
1	Einleitung	155
2	Matrixübergreifender Vergleich der untersuchten Stoffgruppen	156
2.1	PAH	156
2.2	OCP und Endosulfan	160
2.3	PCDD/F	162
2.3	PCB	164
3	Trendverhalten	166
4	Ausblick	168
5	Literatur	169

I. Depositionsmessungen und Immissionsmessungen an der Umweltforschungsstation Schneefernerhaus (UFS)

M. Kirchner¹, G. Jakobi¹, B. Henkelmann², F. Anritter², N. Fischer², W. Levy², S. Bernhöft², Z. Xu², M. Klein⁴, W. Körner⁵, C. Niegel⁴, K.-W. Schramm^{2,3}

¹ Kooperationsgruppe Comprehensive Molecular Analytics, CMA, Helmholtz Zentrum München GmbH, Ingolstädter Landstraße 1, D-85764 Neuherberg

² Molecular EXposomics (MEX), Helmholtz Zentrum München GmbH, Ingolstädter Landstraße 1, D-85764 Neuherberg

³ Department für Biowissenschaftlichen Grundlagen, Technische Universität München, Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung und Landnutzung, Weihenstephaner Steig 23, D-85350 Freising - Weihenstephan

⁴ Referat 16 – Medienübergreifende Umweltbeobachtung, Bayerisches Landesamt für Umwelt, Bürgermeister-Ulrich-Str. 160, D-86179 Augsburg

⁵ Referat 74 – Organische Analytik, Bayerisches Landesamt für Umwelt, Bürgermeister-Ulrich-Str. 160, D-86179 Augsburg

1 Einleitung

Persistente organische Schadstoffe (persistent organic pollutants, POP) sind aufgrund ihrer hohen Stabilität in der Umwelt, mit Halbwertszeiten von z. T. mehr als zehn Jahren, ein globales Umweltproblem. Einmal emittiert, können sie als Gase oder angelagert an Aerosole über weite Strecken transportiert, mehrfach deponiert werden und wieder verdunsten (grasshopper effect; Wania und Mackay, 1996). Sie haben sich mittlerweile auf diese Weise ubiquitär in allen Umweltmedien verteilt, werden gerade in kälteren Regionen (cold condensation, u. a. in Gebirgen oder an den Polen) abgelagert und haben aufgrund ihrer lipophilen Eigenschaften ein hohes Bioakkumulationspotential. Im Rahmen des Klimawandels (Anstieg der Temperatur, Abschmelzen der Gletscher, Rückgang des Permafrosts) sind veränderte Depositions- und Revolatilisierungsmechanismen von POP denkbar, was bisher aber nur durch wenige Studien belegt ist (Lamon et al., 2009). Auswirkungen auf Prozesse in aquatischen Systemen sind zwar potentiell möglich, bisher allerdings kaum untersucht. Alpine Standorte wie die Umweltforschungsstation Schneefernerhaus (UFS) und deren Umgebung sind für derartige Untersuchungen prädestiniert, da die hydrogeologischen Verhältnisse, insbesondere die Versickerung, im Zugspitzgebiet recht gut dokumentiert sind.

2004 trat die internationale Stockholm-Konvention zum weltweiten Schutz der menschlichen Gesundheit und der Umwelt vor POP in Kraft. Ursprünglich enthielt diese Konvention zwölf chlororganische Verbindungen, das sogenannte „dreckige Dutzend“. Diese umfassen neben den Insektiziden Aldrin, Chlordan, DDT, Dieldrin, Endrin, Mirex, Toxaphen, Heptachlor auch die Industriechemikalien Hexachlorbenzol (HCB), polychlorierte Biphenyle (PCB) sowie unerwünscht entstehende Nebenprodukte wie die polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF). Bis 2013 wurde die POP-Konvention um elf weitere Chemikalien ergänzt. So wurden 2009 neun weitere Verbindungen in die internationale POP-Konvention aufgenommen. Dabei handelt es sich um das Insektizid γ -Hexachlorcyclohexan (Lindan, γ -HCH) und deren Isomere α - und β -HCH, Chlordecon sowie um die Industriechemikalien Hexabrombiphenyl, Tetra-, Penta-, Hexa- und Heptabromdiphenylether, Pentachlorbenzol, Perfluoroctansulfonsäure (PFOS) und deren Salze. Das Organochlorinsektizid Endosulfan kam 2011 hinzu. 2013 wurde das Flammschutzmittel Hexabromcyclododecan (HBCD) aufgenommen. Weitere persistente und bioakkumulierende Verbindungen sind in der Kandidatenliste besonders besorgniserregender Stoffe im EU-Chemikalienrecht REACH aufgeführt (ECHA, 2014).

In den bisherigen Forschungsprojekten MONARPOP (Monitoring Network in the Alpine Region for Persistent Organic Pollutants) und POPALP (Erfassung von persistenten organischen Schadstoffen im bayerischen Alpenraum) wurden an der UFS etablierte POP wie die PCDD/PCDF, PCB, Organochlorpestizide (OCP), polybromierte Diphenylether (PBDE) und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) in der Luft und in der Gesamtdeposition untersucht. Aufgrund der hohen Umweltrelevanz sollten im Rahmen des EMPOP-Projektes (2012/2013) die Messungen dieser etablierten POP in Immissions- und Depositionsproben weitergeführt werden. Die Immissionsmessungen erfolgten weiterhin trajektorienabhängig. Zusätzlich wurden weitere Stoffgruppen in das Analysenspektrum mit aufgenommen (sogenannte „emerging“ POP). Diese umfassen neben neuartigen polybromierten, polychlorierten und polyfluorierten Verbindungen das Organochlorinsektizid Endosulfan. Für die Immissionsmessungen der neuen polybromierten und polychlorierten POP wurde ein zusätzlicher Low-Volume-Sammler installiert. Die untersuchten Substanzen sind in 2.4 aufgeführt.

Vorkommen und Deposition der neuartigen POP in Bayern sind noch wenig erforscht. In Forschungsprojekten des Bayerischen Landesamtes für Umwelt konnten bereits perfluorierte Tenside (PFT) in bayerischen Gewässern sowie in Luft und Deposition in der Umgebung einer Punktquelle (Körner et al., 2010, Ulman et al., 2013) und neuartige Flammschutzmittel in Luft (Harder und Körner, 2014) nachgewiesen werden.

Diese neuen POP werden u. a. über die Luft verbreitet und durch Niederschläge (nasse Deposition) eingetragen. Frühere Untersuchungen im bayerischen Alpenraum haben gezeigt, dass POP im kälteren und niederschlagsreicheren Höhenklima vermehrt deponiert und sehr langsam wieder ausgetragen werden. Dadurch kann eine Anreicherung stattfinden. PFT werden möglicherweise auch durch den Kontakt von Wintersportkleidung und -geräten in den Schnee eingetragen. Infolgedessen können sie dann in den (Oberflächen-)Abfluss bzw. in das Grundwasser und über das Trinkwasser auch in die Nahrungskette gelangen (Nilsson et al., 2010, Kops, 2011). Das Zugspitzgebiet mit seinem Wintersporttourismus und einem definierten zentralen Abfluss ins Partnachtal ist für derartige Untersuchungen geeignet.

2 Messungen an der Umweltforschungsstation (UFS) Schneefernerhaus (Zugspitze)

Das Helmholtz Zentrum München hat in Kooperation mit Institutionen in Österreich und der Schweiz bereits im Jahre 2005 damit begonnen, an GAW-Stationen (Global Atmosphere Watch) auch POP zu messen. Es liefert einen wichtigen Beitrag zur Überwachung von Immission und Deposition von POP im Rahmen der Aktivitäten, die durch die Stockholmer Konvention eingeleitet wurden (Hung et al., 2013).

2.1 Immissionsmessungen mittels aktiver Luftprobenahme

2.1.1 Trajektoriengesteuerte Luftprobenahme für die etablierten POP

Die trajektoriengesteuerte Luftprobenahme hat das Ziel, die gemessenen POP-Konzentrationen hinsichtlich der Herkunft der Luftmassen aus Europa zu differenzieren. Dazu wurden im Studiendesign von MONARPOP drei sogenannte Herkunfts- bzw. Quellgebiete festgelegt (Abb. 1). Mit Hilfe der Trajektorienvorhersage wird bestimmt, wann eine Luftmasse, die sich mindestens zwei Tage über einem dieser Gebiete aufgehalten hat, den Messstandort an der UFS erreicht. Dazu wird von der Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik (ZAMG) wie in den Vorgängerprojekten MONARPOP und POPALP eine tägliche Trajektorienvorhersage mit einer zeitlichen Auflösung von einer Stunde erstellt. Diese basiert auf der täglichen Wettervorhersage und auf zwei voneinander unabhängigen numerischen Trajektorienmodellen. Alle Luftmassen, die weniger als zwei Tage über einem dieser drei Quellgebiete, nämlich Nordwest (NW), Nordost (NO) oder Süd (S), verweilt haben, wurden einer unspezifischen Herkunft (UD, undefiniert) zugeordnet.



Abb. 1:
Quellgebiete für die
Trajektorienvorhersage

Basierend auf dieser Trajektorienvorhersage werden täglich Steuerdateien erstellt, welche via Internet an den Luftprobennehmer geschickt werden. Dieser besteht unverändert wie in MONARPOP und POPALP aus einer Sammlerkonfiguration (Abb. 2) mit einem High-Volume-Sammler (HVS; Firma Kro-neis) und einem Low-Volume-Sammler (LVS; Firma Digitel), deren Funktionsparameter über Internet überwacht werden können.

Zentrale Steuereinheit dieser Sammlerkonfiguration ist ein beheiztes, programmierbares Pumpenaggregat (DPA 96, Firma Digital), welches die tägliche Steuerdatei erhält. In dieser ist festgelegt, zu welcher Zeit welche Kartusche oder welcher Filter exponiert wird. Die Kartuschen sind den jeweiligen Herkunftsgebieten zugeordnet.

Diese Sammlerkonfiguration wird prinzipiell unverändert für die Messung der bisher untersuchten POP weiter betrieben. Dafür sind die im LVS verwendeten Glaskartuschen mit einem Glasfaserfilter versehen und mit XAD-2 Harz gefüllt. Filter und Harz werden nach gemeinsamer Extraktion auf PAH und OCP analysiert. Der Sammelkopf des HVS besteht aus einem Glasfaserfilter und zwei Polyurethanschäumen, welche nach Extraktion auf PCDD/F, PCB, PBDE und neuartige bromierte und chlorierte Flammschutzmittel analysiert werden. Um auf die für die Laboranalyse notwendigen Stoffmengen im Extrakt zu kommen, ist ein Mindestprobenahmevolumen von etwa 100 bis 300 m³ je nach Analytengruppe notwendig. Bei trajektoriengesteuerter Sammlung hat sich aufgrund der Aufteilung in 3+1 Sektoren dafür ein Probenahmezeitraum von drei Monaten als notwendig erwiesen.

Eine neu konzipierte Software für den Betrieb dieser Sammlerkonfiguration erlaubt nun einen wesentlich einfacheren Zugriff auf die gemessenen Daten, speziell der gemessenen Volumina von HVS und LVS. Im Zusammenhang mit einem Umbau der Spannungsversorgung für diese Sammler, die sich nun nach Stromausfällen unabhängig von deren zeitlichen Dauer, selbst wieder starten, konnten die Ausfallzeiten bei der Probenahme deutlich verringert werden. Die Differenz zwischen tatsächlich gemessener und maximal möglicher Sammelzeit resultiert meist nur noch aus den Kanalschaltpausen.

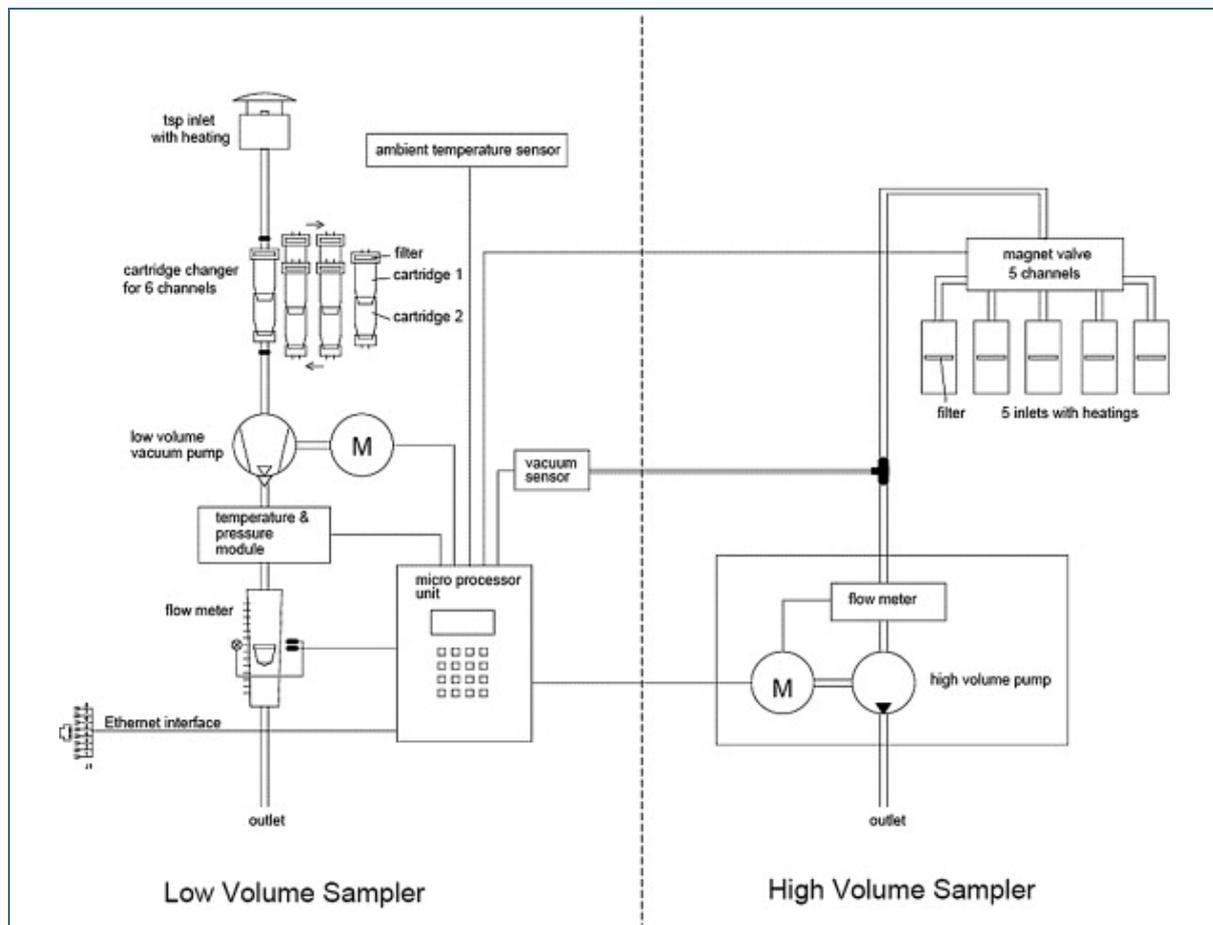


Abb. 2: Sammlerkonfiguration der Low- und High-Volume-Sammler

Die gemessenen Volumina der Low- und High-Volume-Sammler sind während der gesamten Messzeit auf Normalbedingungen (0 °C und 1013,25 hPa) bezogen. Damit sind die Ergebnisse aus allen Perioden miteinander vergleichbar. Im Vergleich zu 20 °C ergibt sich ein mittlerer Faktor von ca. 1,05.

2.1.2 Einkanal-Luftprobenahme für „emerging“ POP

Im September 2012 wurde an der UFS direkt neben der bereits installierten Sammlerkonfiguration ein zweiter LVS (Firma Digital) installiert. Dieser besteht aus einem Pumpenaggregat (DPA 96), mit dem durch eine außen angebrachte, mit zwei PU-Schäumen und einem Glasfaserfilter bestückte Metallkartusche kontinuierlich Luft ansaugt wird (Abb. 3). Die Durchflussrate beträgt konstant 30 L/min. Die mit diesem Sammler exponierte Kartusche wurde für die Analytik der neuen halogenierten Flammschutzmittel eingerichtet.



Abb. 3:
Low-Volume-Sammler
(DPA 96, Einkanalge-
rät, Firma Digital)

2.2 Depositionsmessungen

Die Depositionsprobenahme wurde methodisch unverändert aus MONARPOP und POPALP übernommen. Diese erfolgte mit einem Depositionssammler (Firma Kroneis, Wien), der eine Art modifizierter Bulksammler ist (Abb. 4). Der Niederschlag wurde im beheizten Glastrichter aufgefangen, wobei Schnee aufgetaut wurde

Zur Probennahme der bisher untersuchten POP sowie der neuartigen bromierten und chlorierten Flammschutzmittel lief der Niederschlag über eine mit XAD-2-Harz gefüllte Glaskartusche. Das Harz wurde im Labor extrahiert, die Extrakte gereinigt und anschließend analysiert.

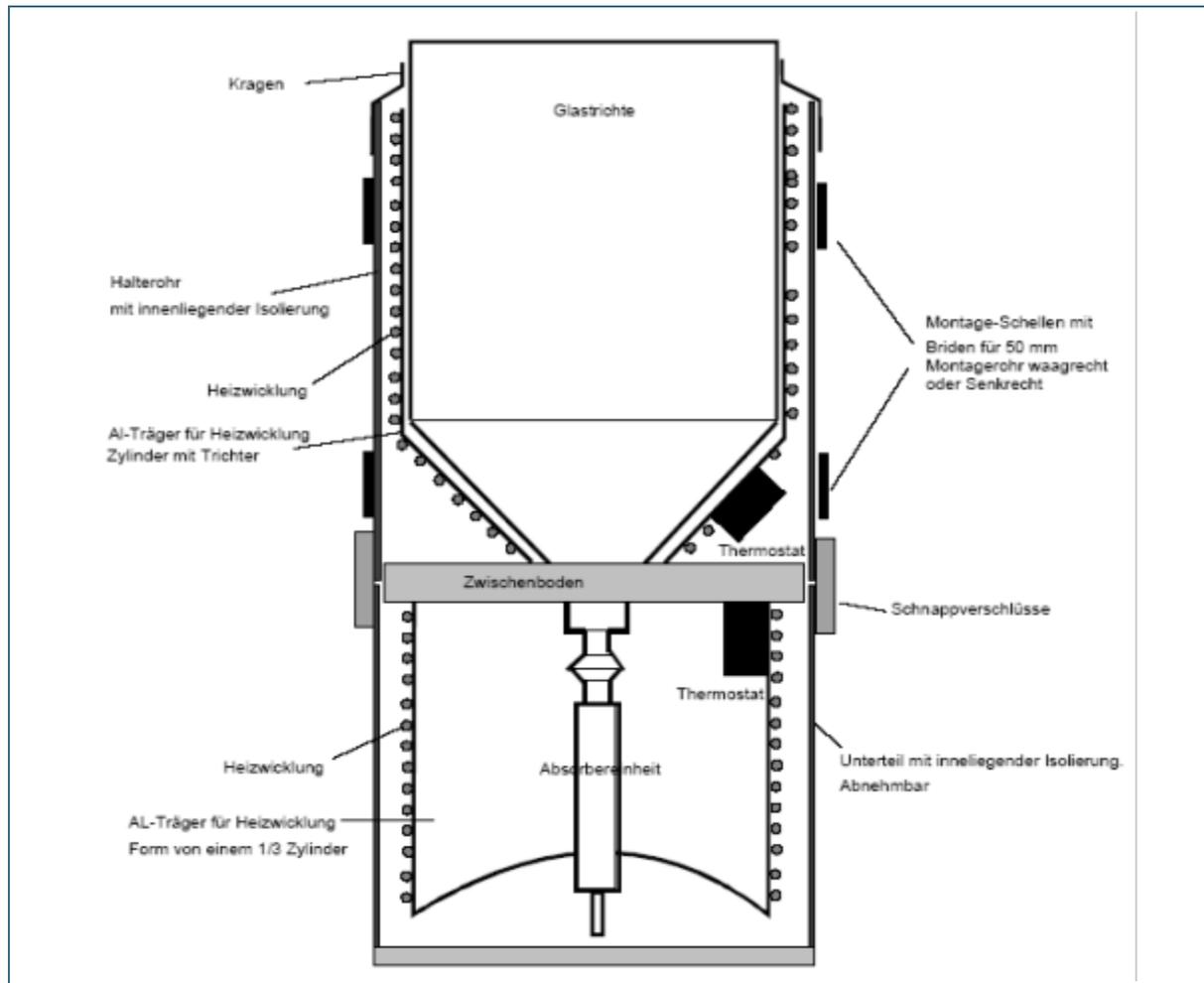


Abb. 4: Schematischer Aufbau der eingesetzten Depositionssammler

Die Probenahme der perfluorierten Tenside (PFT) erfolgte mit einer zusätzlichen Kartusche. Die Methodenentwicklung ist in Kapitel 3.2 detailliert beschrieben.

Niederschlagsmessungen im Gebirge sind bekanntermaßen insbesondere wegen des Windeffekts problematisch. Für eine exakte Berechnung der Deposition werden aber die genauen Niederschlagsmengen, die über die Kartusche gelaufen sind, benötigt. Aus diesem Grund wurden unter zwei der bestehenden sieben Depositionssammler 100 L-Fässer zur Niederschlagsmessung installiert.

Im beheizten Unterteil des Sammlers direkt neben den exponierten Kartuschen wurden jeweils über den gesamten Probenahmezeitraum verschlossene Blindwertkartuschen (als Feldblindwerte) aufbewahrt.

2.3 Qualitätssicherung der Probenahme und Geräteinstanhaltung

Zur Qualitätssicherung der beiden Ein- und Vierkanal-LVS sowie des Vierkanal-HVS wurde eine internetbasierte Datenfernübertragung installiert. Damit werden täglich sowohl der Betriebsstatus als auch alle wesentlichen Betriebsparameter (u. a. Probenahmefluss, Sammelvolumen, Gerätedruck) überprüft. Die meisten der essentiellen Parameter können auf diesem Wege auch online eingestellt oder verändert werden.

Zu jedem Probenwechsel werden die Ansaugleitung überprüft und ggf. gereinigt, Betriebsparameter wie Referenzdruck, Durchflussrate, Pumpenleistung abgeglichen und notfalls korrigiert sowie die Dichtheit der Ansaugung überprüft.

Die visuelle Kontrolle der Depositionssammler erfolgte während der Arbeitswoche praktisch täglich durch Mitarbeiter der UFS. Um Verdunstungsverluste zu minimieren, werden die beiden Fässer zur Messung des Niederschlagsvolumens alle vier Wochen gewechselt, aufgetaut und ausgewogen. Die Depositionskartuschen werden dagegen alle drei Monate gewechselt.

Eine kontinuierliche Probenahme an einem derart exponierten und nur mit relativ hohem zeitlichem Aufwand erreichbaren Standort erfordert, wenn notwendig, eine Reparatur der Geräte vor Ort, um die Probenahmeausfallzeiten so gering wie möglich zu halten. Um außerdem hohe Anreisepauschalen der Firmen zu vermeiden, haben sich die Bearbeiter dieses Projektes das notwendige Know-how antrainiert, um Gerätereparaturen, wie Austausch der Kohlen in den Elektromotoren der Vakuumpumpen, Austausch von Mikroprozessoren oder Drucksensoren (Umlöten auf den Platinen), Austausch geräteinterner Filter bei den LVS oder den Austausch defekter Glasbehälter in den Depositionssammlern selbst durchzuführen.

2.4 Untersuchte Substanzen

Die Analysen der bereits in MONARPOP und POPALP untersuchten PAH und OCP wurden um die 2009 in die POP-Konvention aufgenommenen Endosulfane erweitert. Fortgeführt wurden die Analysen der PCB und PCDD/PCDF. Im Rahmen dieses Projektes erstmalig analysiert werden perfluorierte Carbon- und Sulfonsäuren, die FTOH, verschiedene bromierte Flammschutzmittel sowie das chlorierte Flammschutzmittel Dechloran Plus.

2.4.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH)

PAH kommen sowohl natürlich als auch in fossilen Brennstoffen, Erdöl und Steinkohleteer vor. Mehr als 90 % entstehen allerdings als Nebenprodukte bei der unvollständigen Verbrennung von organischen Materialien sowie generell bei Verbrennungsprozessen wie Haus- oder Waldbränden, bei der Müllverbrennung, in Verbrennungsmotoren von Fahrzeugen oder auch in Flugzeugturbinen sowie beim Räuchern und Grillen von Fleischwaren. Emissionen von Flugzeugen können speziell an höher gelegenen Stationen eine Rolle spielen, da sie partiell in gleichen Höhen stattfinden (Lammel et al., 2009). In die Luft emittierte PAH verbleiben je nach Molekülgröße und Dampfdruck nur teilweise in der Gasphase. Sie werden an Feinstaub, insbesondere an Rußpartikel, gebunden.

In Tabelle 1 sind die erfassten PAH aufgelistet. Mit Zunahme der Zahl der Benzolringe und damit mit zunehmendem Molekulargewicht nimmt die Anbindung an Partikel zu. Je tiefer die Temperatur ist, desto größer ist ebenfalls die Tendenz zur Anbindung.

Mit der Anzahl der aromatischen Ringe nehmen auch die trockene Depositionsgeschwindigkeit v_d zu (Chang et al., 2003) und die Wasserlöslichkeit ab. Bei den in der Atmosphäre üblichen tiefen Temperaturen ist die Wasserlöslichkeit deutlich geringer als in Tabelle 1 aufgezeigt. Die PAH mit zwei und drei Benzolringen (niedermolekulare PAH) sind sehr volatil, während PAH mit vier und mehr Benzolringen (höhermolekulare PAH) kaum unter Umweltbedingungen verdunsten. Die biologische Abbaubarkeit im Boden hängt von verschiedenen Faktoren ab. Die Halbwertszeit kann im Bereich von mehreren Monaten bis Jahren liegen.

Die trockene Depositionsgeschwindigkeit hängt generell von der Emissionsquelle, den chemischen Eigenschaften der betrachteten Substanz, der Partikelgröße, der Sammelmethode und den meteorologischen Bedingungen ab (Terzi und Samara, 2005). Hohe Windgeschwindigkeiten erhöhen die De-

position. Im Gegensatz zu industrienahen und urbanen Standorten in China sind an Hintergrundstandorten in Griechenland (Terzi und Samara, 2005), wo eher Feinpartikel anzutreffen sind, die Depositionsgeschwindigkeiten der PAH deutlich geringer (0,050,15 cm/s). Tasdemir und Esen (2007) ermittelten für einen urbanen Standort in der Türkei für die verschiedenen PAH eine Depositionsgeschwindigkeit von $0,39 \pm 0,33$ cm/s.

Tab. 1: Übersicht über die untersuchten polyzyklischen Kohlenwasserstoffe (PAH) und ihre chemisch-physikalischen Eigenschaften (Abk.: Abkürzung, MW: Molekulargewicht, L_{H_2O} : Wasserlöslichkeit)

Verbindung	Abk.	MW (g/mol)	Anzahl Benzolringe	L_{H_2O} bei 25° (µg/L)	Verhältnis Gas/Partikel (%) ^a	v_d (cm/s) ^a	kanzerogen
Naphthalin	NAP	128,2	2	12500-34000	98:2	0,01	nein
Acenaphthylen	ACL	152,2	2	3420	96:4	0,01	nein
Acenaphthen	AC	154,2	2		97:3	0,01	nein
Fluoren	FL	166,2	3	800	93:7	0,24	nein
Phenanthren	PHE	178,2	3	435	95:5	0,24	nein
Anthracen	AN	178,2	3	59	97:3	0,24	nein
Fluoranthren	FA	202,3	4	260	91:9	0,47	nein
Pyren	PY	202,1	4	133	98:2	0,47	nein
Benzo(a)anthracen	BaA	228,3	4	11	95:5	0,47	ja
Chrysen	CHR	228,3	4	1,9	92:8	0,47	schwach
Benzo(b)-fluoranthren	BbFA	252,3	5	2,4	72:28	0,76	ja
Benzo(k)-fluoranthren	BkFA	252,3	5		75:25	0,76	ja
Benzo(a)-pyren	BaP	252,3	5	3,8	53:47	0,76	stark
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	IP	276,3	6		47:53	0,84	ja
Benzo(g,h,i)-perylene	BghiP	276,4	6	0,3	35:65	0,84	nein
Dibenzo(a,h)-anthracen	DBahA	278,3	5	0,4	29:71	0,76	ja

^a Chang et al., 2003, suburban bis urban

2.4.2 Organochlorpestizide (OCP)

Im Rahmen des vorliegenden Projekts wurde eine Reihe von OCP untersucht, die bereits Bestandteil des Messprogrammes in den Vorläuferprojekten waren. Diese umfassen die HCH, HCB, Pentachlorbenzol (PeCB), 2,3,4,5,6-Pentachloranisol (PCA), Octachlorstyrol (OCS), Chlordan (CHL), Heptachlor (HC), Endosulfan, Aldrin, Dieldrin und DDX (Summe aus DDT, DDE und DDD).

Von den theoretisch möglichen HCH-Isomeren gelten fünf (α , β , γ , δ , ϵ) als umweltrelevant, wovon lediglich das γ -Isomer (Lindan) insektizid wirksam ist. Bei der Herstellung von HCH fielen auch die anderen Isomere an, wodurch die Umwelt nicht nur mit Lindan sondern auch mit den anderen Isomeren kontaminiert wurde. Unter Freilandbedingungen (mitteleuropäisches Klima) sind alle Isomere persistent. Insbesondere das β -HCH fällt durch seine große Reaktionsträgheit auf, so dass es sowohl biologisch als auch physikalisch-chemisch so gut wie nicht abgebaut wird. Die einzelnen HCH-Isomere gelten als unterschiedlich akut und chronisch toxisch. Bei einigen Isomeren wurde eine kanzerogene Wirkung nachgewiesen. Besonders das β -HCH weist eine starke Bioakkumulation auf und reichert sich in der Nahrungskette an. Die HCH-Isomere sind in der Umwelt verschieden mobil. α -HCH und Lindan sind am flüchtigsten. Das δ -HCH ist am besten wasserlöslich, wird aber auch stark an organischem Material adsorbiert. Lindan kommt als Vertreter von Pestiziden mit geringerem Molekulargewicht hauptsächlich gasförmig vor: Das Verhältnis gasförmig zu aerosolgebunden liegt bei 2:98 (bei 30 °C). Dieses nimmt bei höheren Temperaturen zu. Lindan wird zwar relativ gut von humusreichen Böden gebunden, kann aber wie die anderen Isomere in Abhängigkeit von meteorologischen Parametern (insbesondere der Lufttemperatur) auch leicht wieder desorbiert und revolatilisiert werden. Da die HCH-Isomere zu den wasserlöslichsten POP zählen, können sie durch Niederschlag ausgefiltert werden (Zhang et al., 2010). Außerdem sind Grundwasserkontaminationen in Bezug auf einige HCH-Isomere möglich. Sind sie erst einmal ins Grundwasser gelangt, erscheint ein Abbau sehr problematisch.

PeCB und HCB sind Fungizide, die zur Behandlung von Saatgut eingesetzt wurden. Beide Substanzen entstehen auch als Nebenprodukt bei der Herstellung anderer Chemikalien und bei Verbrennungsprozessen. Je nach Bodenart kann es über 20 Jahre dauern, bis die Hälfte der HCB-Belastung abgebaut ist. Pflanzenschutzmittel, die HCB enthalten, dürfen seit 1981 in Deutschland nicht mehr angewendet werden. Pentachloranisol (PCA) ist ein Abbau- bzw. Umwandlungsprodukt des vielfach eingesetzten Schädlingsbekämpfungsmittels Pentachlorphenol. OCS entsteht lediglich als Nebenprodukt bei der Herstellung chlorierter Verbindungen bei hohen Temperaturen. Es ist u. a. Bestandteil des teerartigen Rückstands bei der Chloralkali-Elektrolyse mit Graphitelektroden.

CHL ist ein Insektizid und wurde im Gemüse-, Mais-, Frucht- oder Kartoffelanbau verwendet und gegen Feuerameisen und Termiten eingesetzt. Es gilt als kanzerogen und schädigt das Nervensystem. 1997 stellte der letzte Hersteller von CHL in den USA die Produktion ein. Zur CHL-Gruppe gehören neben den Isomeren *trans*-CHL und *cis*-CHL auch die Transformationsprodukte *oxy*-CHL und *trans*-Nonachlor.

HC wurde gegen Insekten, Termiten, teilweise auch gegen die Malariaübertragung und Pflanzenschädlinge eingesetzt. HC führt beim Menschen zu einer Überreizung des Zentralnervensystems und zu Leberschäden (Krebs). HC wird für den Rückgang mehrerer Vogelpopulationen verantwortlich gemacht. Es dauert bis zu zwei Jahre, bis HC im Boden zur Hälfte abgebaut ist. Weiterhin von Bedeutung sind dessen Metaboliten *cis*- und *trans*-Heptachlorepid.

Weitere chlororganische Verbindungen sind Substanzen wie Aldrin, Dieldrin und die beiden Isomere des Endosulfans (α - und β -Isomer). Aldrin ist ein Insektizid gegen Bodeninsekten. Es wird in pflanzlichen und tierischen Organismen zu Dieldrin oxidiert, das ebenfalls auf der Liste des „dreckigen Dutzends“ steht. Aldrin ist humantoxisch und bereits in geringer Dosis vermutlich kanzerogen. Dieldrin ist ein Insektizid, das u. a. gegen Bodeninsekten eingesetzt wurde, die Krankheiten übertragen. Für die meisten Fische ist Dieldrin hochgiftig. Dieldrin haftet sehr stark an Bodenpartikeln. Erst nach fünf Jahren ist bei gemäßigttem Klima die Hälfte des Pestizids abgebaut. Ein großer Teil davon dürfte in die Atmosphäre verdampfen. Vermutlich kann Dieldrin ebenfalls Krebs auslösen. Die Endosulfane werden zum Pflanzenschutz und in der Forstwirtschaft gegen beißende und saugende Insekten eingesetzt. Sie besitzen nachweislich eine schädigende Wirkung auf die Haut und die Schleimhäute der Atem-

wege und Augen. Ferner zeigen sich Symptome in Form von Kopfschmerzen, Benommenheit, Desorientierung, krampfartigen Anfällen und pathologischen EEG-Veränderungen. Außerdem wurden sie in Muttermilch nachgewiesen. Endosulfan I (α -Endosulfan) und II (β -Endosulfan) haben Halbwertszeiten von ca. 35 bzw. 150 Tagen im Boden.

Mirex wurde vor allem gegen Ameisen und Termiten eingesetzt. Es wurde z. B. auch Plastik- und Gummiteilen, Farben und elektrischen Geräten als Flammenschutzmittel zugesetzt. Mirex steht im Verdacht, Krebs zu erregen, schädigt möglicherweise die Leber und wirkt auf das Immun- und Hormonsystem. Die Halbwertszeit für den Abbau beträgt bis zu zehn Jahre. Unter dem Einfluss von Sonnenlicht entsteht das toxischere Photomirex (Xu et al., 2004).

Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) ist das wohl bekannteste Insektizid. Durch den massiven Einsatz des Pflanzenschutzmittels als Kontakt- und Fraßgift vor allem in den tropischen Ländern konnten viele Krankheiten, die durch Stechmücken, Fliegen und Läuse übertragen wurden, wirksam bekämpft werden. So gingen die Erkrankungen an Malaria, Fleckfieber, Typhus und Cholera in der Folgezeit stark zurück. 1963 wurden weltweit 100.000 t des Insektizids hergestellt und eingesetzt. Nach und nach stellte sich jedoch heraus, dass sich das Gift über die Nahrungskette weltweit verteilte. Aufgrund der Fettlöslichkeit reicherte sich DDT zunächst im Fettgewebe von Fischen und Vögeln und schließlich auch im Menschen an. Schließlich war DDT selbst in der Muttermilch europäischer Frauen nachweisbar. DDT wird in der Umwelt nur langsam abgebaut. Es steht im Verdacht, Krebs zu erzeugen. Heute sind die Produktion und der Einsatz von DDT in den meisten europäischen Ländern verboten, während es in vielen Entwicklungsländern immer noch hergestellt wird. Dichlordiphenyldichlorethan (DDD) und Dichlordiphenyldichlorethen (DDE) sind ebenfalls biologisch schwer abbaubar und weisen ähnliche Eigenschaften wie DDT auf. 4,4'-DDE kommt sowohl gasförmig als auch aerosolgebunden vor. Das Verhältnis von gasförmigem zu aerosolgebundenem 4,4'-DDE liegt z. B. bei 0 °C bei 96:4, bei tiefen Temperaturen (30 °C) dagegen bei 10:90.

2.4.3 Polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F)

Die Gruppe der chlorierten Dioxine und Furane umfasst insgesamt 75 polychlorierte Dibenzo-*para*-dioxine (PCDD) und 135 polychlorierte Dibenzofurane (PCDF). Die Grundstrukturen sind in Abbildung 5 dargestellt.

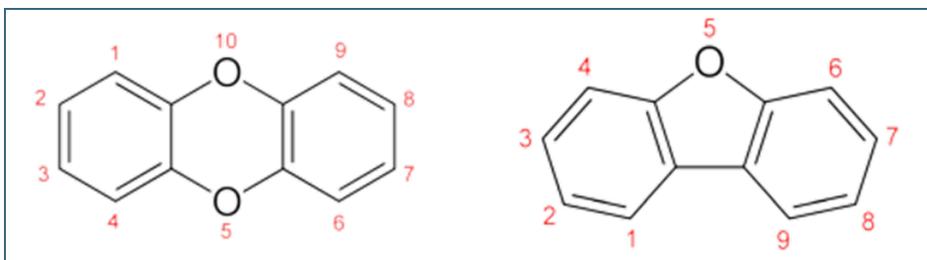


Abb. 5:
Grundstruktur der Dibenzo-*p*-dioxine (PCDD, links) und Dibenzofurane (PCDF, rechts)

Dioxine und Furane entstehen als unvermeidliche Nebenprodukte bei Verbrennungsprozessen organischer Verbindungen in Anwesenheit chlorhaltiger Substanzen. Emissionsquellen, bei denen Dioxine und Furane freigesetzt werden können, sind die Müllverbrennung, Zigarettenrauch sowie verschiedene metallurgische und andere industrielle Prozesse wie das Bleichen von Papier mit Chlor und die Herstellung verschiedener chlororganischer Chemikalien und einiger Pflanzenschutzmittel. Sie können jedoch auch bei Waldbränden, Vulkanausbrüchen und Hausfeuerungsanlagen entstehen. Sie werden hauptsächlich gebunden an Staubpartikeln oder Aerosolen in der Atmosphäre verteilt.

Der Dampfdruck und die Wasserlöslichkeit nehmen mit zunehmendem Chlorierungsgrad ab, die Partikelbindung in der Atmosphäre und damit die Depositionsgeschwindigkeit v_d entsprechend zu (Tab. 2).

Die Angaben in Tabelle 2 beziehen sich allerdings auf Messungen im Herbst in Industriegebieten von Südtaiwan (Mi et al., 2012), wo von deutlich höheren Temperaturen als an der UFS Schneefernerhaus auszugehen ist. Die trockene Depositionsgeschwindigkeit liegt nach Mi et al. (2012) für die untersuchten Verbindungen zwischen 0,05 und 0,55 cm/s. Huang et al. (2011) berechneten für ländliche Gebiete auf Taiwan ähnliche Werte (0,520,91 cm/s je nach Monatsmitteltemperatur von 19,9 bis 29,4 °C). Die trockene Deposition war hier ebenfalls überwiegend auf partikulär eingetragene PCDD/F zurückzuführen. Generell sollte die Partikelbindung bei Abnahme der Temperatur zunehmen.

Die biologischen Eigenschaften der Dioxine und Furane wie Abbaubarkeit bzw. Bioakkumulation und Toxizität werden durch ihr jeweiliges Chlorsubstitutionsmuster bestimmt. Das giftigste Kongener ist das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin (2,3,7,8-TCDD), welches auch als „Sevesogift“ bekannt wurde. Zur Bewertung der Giftigkeit von PCDD/F-Gemischen wurde die Toxizität der einzelnen 2,3,7,8-substituierten Kongenere auf das 2,3,7,8-TCDD bezogen und Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) festgelegt. PCDD/F sind bereits in sehr niedrigen Konzentrationen giftig. Vom Menschen können sie über die Nahrungskette (Milch, Fleisch, Fisch) aufgenommen werden. Über die Muttermilch sind besonders Säuglinge einer starken Belastung ausgesetzt. Dioxine und Furane können die kindliche Entwicklung, das Immun- und das Hormonsystem beeinflussen. Dioxine beeinflussen überdies die Entwicklung von Krebszellen.

Tab. 2: Übersicht über die untersuchten polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) und ihre Partikelbindungen und Depositionsgeschwindigkeiten (v_d)

PCDD ^a	Partikelbindung (%) ^b	v_d (cm/s) ^b	PCDF ^a	Partikelbindung (%) ^b	v_d (cm/s) ^b
2,3,7,8-TCDD	16	0,05	2,3,7,8-TCDF	21	0,05
1,2,3,7,8-PeCDD	51	0,15	1,2,3,7,8-PeCDF	35	0,1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	74	0,35	2,3,4,7,8-PeCDF	44	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	75	0,35	1,2,3,4,7,8-HxCDF	63	0,3
1,2,3,7,8,9-HxCDD	80	0,4	1,2,3,6,7,8-HxCDF	66	0,3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	92	0,5	2,3,4,6,7,8-HxCDF	74	0,35
OCDD	96	0,55	1,2,3,7,8,9-HxCDF	78	0,35
			1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	86	0,45
			1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	92	0,5
			OCDF	98	0,55

^a TCDD/F: Tetrachlordibenzodioxin/ -furan, PeCDD/F: Pentachlordibenzodioxin/ -furan, HxCDD/F: Hexachlordibenzodioxin/ -furan, HpCDD/F: Heptachlordibenzodioxin/ -furan, OCDD: Octachlordibenzodioxin/ -furan

^b Mi et al. (2012)

Das Verhältnis der einzelnen Homologen gibt Aufschluss auf mögliche Quellen. Lohmann und Jones (1998) leiteten aus umfangreichen weltweiten Literaturdaten dafür ein „mittleres Umweltmuster der Luft“ ab. Spezielle Labor- und Verbrennungsversuche sowie zahlreiche PCDD/F-Messungen in der Umwelt führten zur Definition quellencharakteristischer Homologenprofile, welche oft als halbquantita-

tive Methoden zur Quellenidentifikation der PCDD/F herangezogen werden (Hagenmaier et al., 1994; Ogura et al., 2001a, Coutinho et al., 2007). Diese Muster werden aber meist nur in relativ quellnahen Gebieten gut abgebildet.

2.4.4 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Die PCB sind eine Gruppe von insgesamt 209 möglichen Einzelverbindungen (Abb. 6). Bei diesen sogenannten Kongeneren sind ein bis zehn Wasserstoffatome an unterschiedlichen Positionen (2 bis 6 und 2' bis 6') durch Chlor ersetzt.

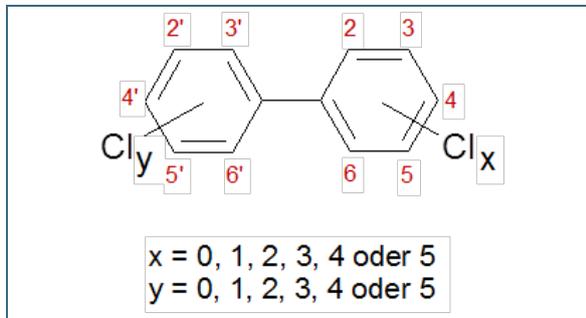


Abb. 6:
Molekülstruktur der polychlorierten Biphenyle (PCB)

Die Molekulargewichte der Kongenere liegen zwischen 188 und 498 g/mol mit einem Chlorierungsgrad zwischen 18 % und 71 %. Die Wasserlöslichkeit und der Dampfdruck der PCB sind prinzipiell gering und nehmen mit steigendem Chlorierungsgrad ab.

Die PCB sind chemisch stabil, hitzebeständig, nicht brennbar und elektrisch nicht leitend. Diesen Eigenschaften verdanken sie ihren weltweiten industriellen Einsatz als Isolations- und Kühlmittel in elektrischen Bauteilen und Geräten (Transformatoren, elektrischen Kondensatoren, Startern für Leuchtstofflampen) und als Hydrauliköl vor allem im Bergbau. Sie dienen u. a. als Weichmacher und Flammenschutzmittel in Anstrichen (Wilhelmi-Deckenplatten), in dauerelastischen Dichtungsmassen und Kunststoffen (z. B. Kabelummantelungen) sowie als Schmiermittel.

Die fast zu 100 % anthropogenen PCB sind lipophil und schwer abbaubar mit Halbwertszeiten zwischen mehreren Tagen und einigen Jahren. Sie können in der Atmosphäre sowohl gasförmig als auch an Partikel gebunden über weite Strecken bis hin zu den Polen transportiert werden. Sie können mehrfach deponiert und remobilisiert werden, v. a. im Sommer bei höheren Temperaturen. Sie haben sich mittlerweile ubiquitär in allen Umweltmedien verteilt. Besonders die höher chlorierten Kongenere akkumulieren in organischen Materialien, wie humusreichen Waldböden, aber auch in menschlichen und tierischen Fettgeweben. So wurden PCB in der Muttermilch von Inuit-Frauen, in arktischen Säugern wie Robben oder Eisbären sowie in Fischen nachgewiesen.

Die akute Toxizität ist gering. Bei lang andauernden geringen Belastungen, auch in Innenräumen, können Chlorakne, Haarausfall und Hyperpigmentierungen, Atemwegserkrankungen, Organ- und Fortpflanzungsstörungen auftreten. Bei Tieren wurden aufgrund dessen schon abnehmende Populationen beobachtet. Eine krebserregende Wirkung beim Menschen wird diskutiert.

In den meisten Ländern wurde die Anwendung von PCB, u. a. infolge von Massenvergiftungen und Havarien (Japan 1968 und Taiwan 1979), in den 1980er Jahren verboten. Die Produktion wurde zu meist schon früher eingestellt. Die umweltgerechte Entsorgung PCB-haltiger Abfälle ist ein weltweites Problem, das nur in einigen Staaten, insbesondere innerhalb der EU, gesetzlich geregelt ist. Trotz der Emissionsreduktionen nimmt die Immission nur geringfügig ab (Teil et al., 2004).

Im Rahmen der Projekte MONARPOP, POPALP und EMPOP wurden insgesamt 18 Kongenere analysiert, welche in Tabelle 3 aufgelistet sind. Nach der Position der Substitution kann man die untersuchten PCB in non-*ortho*, mono-*ortho* und di-*ortho*-PCB einteilen. Die quantitativ wichtigsten sechs nicht-dioxinähnlichen PCB-Kongenere werden summarisch auch als Indikator-, Marker- oder (früher) Ballschmitter-PCB bezeichnet. PCB kommen nach Mi et al. (2012) bei Temperaturen um 20 °C meist gasförmig vor, wobei mit Zunahme des Chlorierungsgrades und bei tieferen Temperaturen die Partikelbindung zunimmt.

Eine unter toxikologischen Gesichtspunkten besondere Gruppe sind die sogenannten „dioxin-ähnlichen PCB“, welche sich molekularbiologisch ähnlich dem 2,3,7,8-TCDD verhalten. Deshalb wurden von der WHO für diese zwölf PCB-Kongenere Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) festgelegt, die deren Giftigkeit mit der von 2,3,7,8-TCDD vergleichen. Durch Multiplikation mit den entsprechenden TEF werden die analysierten PCB-Gehalte in Toxizitätsäquivalente umgerechnet, deren Addition dann die Gesamtkonzentration der Toxizitätsäquivalente (TEQ) ergibt.

Tab. 3: Einteilung und Eigenschaften der untersuchten PCB (Anzahl der substituierten Chloratome, TEF: Toxizitätsäquivalenzfaktoren, v_d : Depositionsgeschwindigkeit)

Bezeichnung	IUPAC-Nr.	Unterteilung	Anzahl Chloratome	WHO-TEF 1998	Partikelbindung (%) ^a	v_d (cm/s) ^a	
- dioxinähnliche PCB - WHO-PCB	77	- non- <i>ortho</i> PCB	4	0,0001	5	0,1	
	81	- coplanare PCB	4	0,0001	4	0,1	
	126		5	0,01	19	0,5	
	169		6	0,01	35	2,5	
	105	- mono- <i>ortho</i> PCB	5	0,0001	5	0,3	
	114		5	0,0005	7	0,2	
	118		5	0,0001	4	0,2	
	123		5	0,0001	7	0,2	
	156		6	0,0005	12	1,2	
	157		6	0,0005	15	1,3	
	167		6	0,00001	10	1	
	189		7	0,0001	31	3	
	- Indikator PCB - Ballschmitter PCB	28		3			
		52	- di- <i>ortho</i> PCB	4			
101			5				
138			6				
153			6				
	180		7				

^a Mi et al. (2012)

2.4.5 Flammenschutzmittel (FSM)

Unter dem Begriff Flammenschutzmittel (FSM) versteht man eine Vielzahl von organischen und anorganischen Chemikalien, welche die Entflammbarkeit von brennbaren Materialien herabsetzen und dadurch Brände verlangsamen, einschränken oder verhindern sollen. Verwendung finden diese hauptsächlich in Kunststoffteilen von Elektro- und Elektronikgeräten (Gehäuse, Leiterplatten, Steckverbindungen, z. T. auch Kabelummantelungen), in Fahr- und Flugzeugen (Sitze, Armaturen, Verkleidun-

gen), in Textilien (Polstermöbel, Matratzen, Zelte) sowie in Dämmmaterialien. Mengenmäßig über 25 % der weltweit eingesetzten FSM sind polybromierte und polychlorierte organische Substanzen. Dabei sind die meisten Substanzen nicht chemisch im Polymer gebunden, sondern werden als Additive zugesetzt, wodurch sie allmählich aus den Kunststoffen diffundieren und während des gesamten Produkt-Lebenszyklus von Herstellungs- und Verarbeitungsprozessen bis zu Recyclingprozessen in die Umwelt gelangen können. Zusätzlich ist auch der Eintrag durch Abrieb kleinster Kunststoffpartikel möglich. Die im Rahmen des EMPOP-Projektes untersuchten FSM werden bzw. wurden ausschließlich als Additive eingesetzt.

2.4.5.1 Polybromierte Diphenylether (PBDE)

Die polybromierten Diphenylether (PBDE) mit der Summenformel $C_{12}H_{10-n}Br_nO$ ($1 \leq n \leq 10$) umfassen eine Gruppe von 209 möglichen Einzelverbindungen (Kongeneren), deren allgemeine Struktur in Abbildung 7 dargestellt ist. Ihre Bezeichnung erfolgt wie bei den PCB nach ihrem Bromsubstitutionsmuster (Ballschmitter-Zahl). Sie wurden seit Ende der 1960er Jahre in steigenden Mengen in Elektro- und Elektronikgeräten sowie in Polyurethanschäumen, Textilien sowie diversen Kunststoffmaterialien in Fahr- und Flugzeugen mit bis zu 25 Gewichtsprozent als Additiv zugesetzt. Dabei kamen technische Gemische von Penta-, Octa- und Decabromdiphenylether zum Einsatz. Während die technischen PentaBDE- und OctaBDE-Gemische aus Kongeneren mehrerer Bromierungsgrade bestanden, hat der DecaBDE (BDE 209) eine Reinheit von über 97 %. DecaBDE wurde in den größten Mengen produziert.

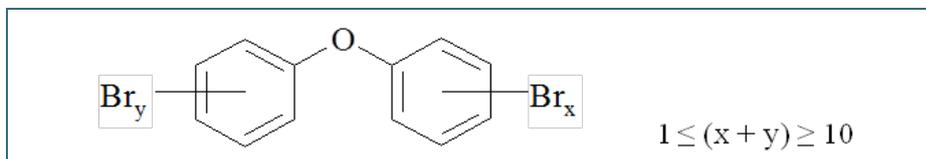


Abb. 7:
Allgemeine Strukturformel der polybromierten Diphenylether (PBDE)

Aufgrund von Persistenz, Bioakkumulation und chronischer Toxizität dürfen seit dem 15.08.2004 in der EU Stoffe und Zubereitungen mit Gehalten von technischem Penta- oder Octabromdiphenylether von mehr als 0,1 Gewichtsprozent nicht mehr in Verkehr gebracht werden (Richtlinie 2003/11/EG). Diese PBDE wurden mit der EU-Verordnung Nr. 756/2010 vom 24.08.2010 in die Liste der besonders überwachungsbedürftigen persistenten organischen Schadstoffe aufgenommen (Stockholm-Konvention). Nach der RoHS-Richtlinie (Richtlinie 2002/95/EG, ersetzt durch die Richtlinie 2011/65/EG), die in Deutschland mit dem Elektro- und Elektronikgerätegesetz umgesetzt wurde (ElektroG 2005), dürfen seit dem 01.07.2006 zudem in der EU, mit wenigen Ausnahmen, keine Elektro- und Elektronikgeräte mehr in Verkehr gebracht werden, die mehr als 0,1 Gewichtsprozent PBDE je homogenem Werkstoff enthalten. DecaBDE wurde am 19.12.2012 als besonders besorgniserregender Stoff auf die Kandidatenliste für eine Zulassungspflicht nach Art. 59 Abs. 1 der REACH-Verordnung gesetzt.

Die in den technischen PBDE-Gemischen und Umweltproben hauptsächlich auftretenden acht Kongenere, die im Rahmen des Projektes untersucht wurden, sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Die PBDE sind schlecht wasserlöslich und schwerflüchtig und weisen dadurch eine hohe Affinität zu Partikeln auf. Wasserlöslichkeit und Dampfdruck nehmen mit steigendem Bromierungsgrad ab, so dass die Partikelbindung in der Atmosphäre mit dem Bromierungsgrad zunimmt. Entsprechend erhöht sich auch die trockene Depositionsgeschwindigkeit von 0,02 auf 0,75 cm/s (Lin et al., 2012; Tab. 4). Allerdings beziehen sich die angegebenen Werte auf Messungen in Taiwan mit Temperaturen um 20 °C. Bei tieferen Temperaturen ist von einer höheren Partikelbindung auszugehen.

Tab. 4: Übersicht über die untersuchten PBDE-Kongenerere und ihre Eigenschaften (MW: Molekulargewicht, v_d : Depositionsgeschwindigkeit)

PBDE-Kongener	Kurzbezeichnung	Summenformel	MW (g/mol)	Partikelbindung (%) ^a	v_d (cm/s) ^a
2,4,4'-Tribromdiphenylether	BDE 28	C ₁₂ H ₇ Br ₃ O	406,9	2	0,02
2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether	BDE 47	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	485,8	7	0,06
2,2',4,4',6-Pentabromdiphenylether	BDE 100	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	564,7	20	0,03
2,2',4,4',5-Pentabromdiphenylether	BDE 99	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	564,7	28	0,03
2,2',4,4',5,6'-Hexabromdiphenylether	BDE 154	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	643,6	45	0,2
2,2',4,4',5,5'-Hexabromdiphenylether	BDE 153	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	643,6	71	0,2
2,2',3,4,4',5,6'-Heptabromdiphenylether	BDE 183	C ₁₂ H ₃ Br ₇ O	722,5	92	0,55
Decabromdiphenylether	BDE 209 DecaBDE	C ₁₂ Br ₁₀ O	959,2	68	0,75

^a Lin et al. (2012)

2.4.5.2 Hexabromcyclododecan (HBCD)

Hexabromcyclododecan (HBCD oder HBCDD) wird teilweise alternativ zu Penta-, Octa- und Decabromdiphenylether in Textilien und in elektrischen und elektronischen Geräten verwendet. Die Hauptanwendungsbereiche mit über 90 % sind jedoch Dämmmaterialien aus Polystyrol-Hartschäumen (XPS und EPS) in der Bauindustrie. 2011 wurden weltweit noch über 30.000 t HBCD hergestellt (Ahrens, 2013).

Von den 16 möglichen Stereoisomeren (Law et al., 2005) sind in den technischen Gemischen die Enantiomerenpaare (\pm) α -, β - und γ -HBCD von Bedeutung, wobei das γ -HBCD mit 75 bis 89 % den Hauptanteil ausmacht (Heeb et al., 2005). In biologischen Proben wie Fischen überwiegt das α -Isomer (Covaci et al., 2006). Da bei Temperaturen über 160 °C eine schnelle Umwandlung der Isomere stattfindet (Barotini et al., 2001), ist die im Rahmen des EMPOP-Projektes angewandte Bestimmung mit GC-MS nur als HBCD-Summe möglich.

Aufgrund von Persistenz, Bioakkumulation und chronischer Toxizität (PBT-Stoff) wurde HBCD unter dem EU-Chemikalienrecht als besonders besorgniserregende Substanz eingestuft und im Februar 2011 in den Anhang XIV der REACH-Verordnung aufgenommen (Verordnung (EU) Nr. 143/2011). Damit wird HBCD am 21.08.2015 in der EU zulassungspflichtig. Bis Antragsschluss 21.02.2014 wurde von einem Konsortium die Zulassung für die weitere HBCD-Verwendung in Polystyrol-Dämmmaterialien für vier Jahre bis 2019 beantragt.

Im Mai 2013 wurde HBCD in die Stockholm-Konvention aufgenommen. Auch unter diesem globalen Abkommen wird es voraussichtlich eine Übergangsfrist bis 2019 für die weitere Verwendung in Dämmmaterialien geben.

2.4.6 Neuartige („emerging“) POP

2.4.6.1 Bromierte POP

Auch aufgrund des Verbotes bzw. der Verwendungsbeschränkungen der PBDE wurden z. T. bereits frühzeitig andere organische FSM eingeführt. Dazu zählen u. a. über 70 bromierte Substanzen. Wegen der zahlreichen Bromatome im Molekül und ihrer oft aromatischen Struktur sind diese bromierten FSM jedoch in der Umwelt meist sehr persistent und es besteht häufig ein erhebliches Potenzial zur Bioakkumulation.

Die im Rahmen des EMPOP-Projektes untersuchten neuen bromierten FSM sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Dabei kommt vor allem dem Decabromdiphenylethan (DBDPE) eine besondere Bedeutung zu, da dieses aufgrund ähnlicher struktureller und somit auch chemischer und physikalischer Eigenschaften seit etwa 1990 zunehmend als Ersatz für den DecaBDE verwendet wird (Betts, 2008). DBDPE wurde bereits in verschiedenen Umweltproben wie Sediment, Klärschlamm, Hausstaub, Außenluft und Biota nachgewiesen (Betts, 2009; Stapleton et al., 2008). Auch in Klärschlamm- und Kompostproben aus Bayern wurde DBDPE gefunden (Huber et al., 2013).

Tab. 5: Übersicht über die untersuchten neuartigen polybromierten POP (MW: Molekulargewicht)

Stoffname	Kurzbezeichnung	Summenformel	MW (g/mol)
Hexabrombenzol	HBB	C ₆ Br ₆	551,5
Pentabromtoluol	PBT	C ₆ H ₃ Br ₅	485,6
Pentabrommethylbenzol	PBEB	C ₈ H ₅ Br ₅	500,7
Tetrabrom- <i>p</i> -xylol	<i>p</i> -TBX	C ₈ H ₆ Br ₄	421,8
Decabromdiphenylethan	DBDPE	C ₁₄ H ₄ Br ₁₀	971,2
Hexabromcyclododecan	α-, β-, γ-HBCD	C ₁₂ H ₁₈ Br ₆	641,7
1,2-Bis[2,4,6-tribromphenoxy]-ethan	BTBPE	C ₁₄ H ₈ Br ₆ O ₂	687,6

2.4.6.2 Chlorierte POP

Zu den neuartigen chlorierten FSM gehört Dechloran Plus (DP, Abb. 8), das als Additiv Kabelummantelungen, Verkleidungen und Steckverbindungen aus Hartplastik von Computern und Fernsehern zugesetzt wird. Der Massenanteil im Kunststoff beträgt dabei bis zu 35 %. Die schwerflüchtige und schlecht wasserlösliche Verbindung kommt als *syn*- und *anti*-Isomer vor. In technischen Gemischen liegt das Verhältnis von *anti*- und *syn*-Isomer etwa bei 3 zu 1 (Sverko et al., 2011).

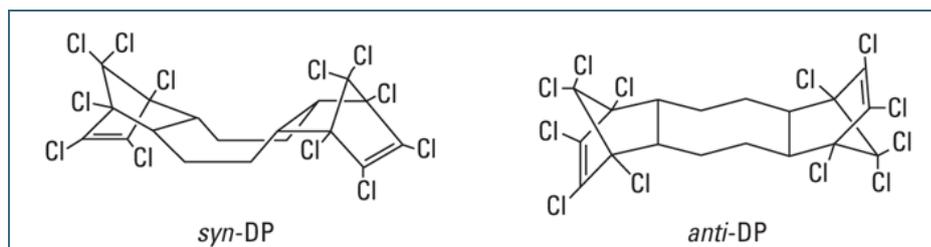


Abb. 8: Strukturformeln der Dechloran Plus-Isomere *syn* und *anti* (Betts, 2010)

Seit den 1960er Jahren wird DP im Gebiet der Großen Seen in Nordamerika produziert. Hier wurde DP auch als Ersatzprodukt für das Insektizid Mirex hergestellt, welches in den 1970er Jahren verboten wurde (Sverko et al., 2011). Daneben ist ein Produktionsstandort an der Ostküste Chinas bekannt (Wang et al., 2010). Von einem Import und Weiterverarbeitung der Substanz in Europa ist auszugehen.

Hoh et al. veröffentlichten 2006 die erste Studie zu Dechloran Plus in der Umwelt. Mit dem Nachweis in Außenluft, Fisch- und Sedimentproben wurde schon damals gezeigt, dass DP über die Atmosphäre verbreitet wird und sich in der (a)biotischen Umwelt anreichern kann. Der atmosphärische Ferntransport von DP und das Vorkommen in der Umwelt in Europa wurde in den letzten Jahren in weiteren Studien belegt (Möller et al., 2010, Möller et al., 2012; de la Torre et al., 2011; Sverko et al., 2011). Auch die weite Verbreitung von DP in Böden, Kompost, Klärschlamm und anderen Umweltmedien in Bayern ist inzwischen belegt (Ripperger, 2012).

Neben Dechloran Plus existieren weitere Dechloran-Verbindungen (Sverko et al., 2011), die jedoch im Rahmen des EMPOP-Projektes nicht untersucht wurden.

2.4.6.3 Fluorierte POP (Ulman et al., 2013)

Zu den neuartigen POP gehört auch die Gruppe der per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC). Dazu zählen neben den perfluorierten Alkylsulfon- und Alkylcarbonsäuren, die als perfluorierte Tenside (PFT) bezeichnet werden, auch die polyfluorierten Fluortelomeralkohole (FTOH, Abb. 9), bei welchen eine C_2H_4OH -Gruppe den polaren Kopf an einer perfluorierten Alkylkette bildet. FTOH haben die allgemeine Summenformel $CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2OH$, wobei n nur ungerade Werte annimmt. Weitere polyfluorierte Verbindungen sind beispielsweise Fluortelomersulfonsäuren (FTS), Fluortelomerolefine (FTen) und *N*-alkylsubstituierte Perfluorooctansulfonsäureamide. Die bekanntesten Vertreter haben eine Kettenlänge von vier bis 14 Kohlenstoffatomen. Als Leitsubstanzen der PFT gelten die Perfluorooctansäure (PFOA) und die Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) (Abb. 9). Die wichtigsten Vertreter der PFT und FTOH sind in den Tabellen 6 und 7 aufgeführt.

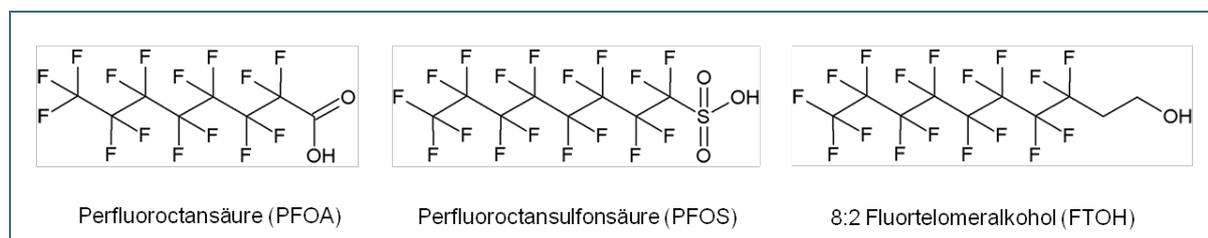


Abb. 9: Strukturformeln der wichtigsten Vertreter der perfluorierten Tenside und der Fluortelomeralkohole

Tab. 6: Übersicht über relevante perfluorierte Tenside (MW: Molekulargewicht)

Substanzname	Kurzbezeichnung	Summenformel	MW (g/mol)
Perfluorbutansäure	PFBA	$C_4HF_7O_2$	214,04
Perfluorpentansäure	PFPeA	$C_5HF_9O_2$	264,05
Perfluorhexansäure	PFHxA	$C_6HF_{11}O_2$	314,05
Perfluorheptansäure	PFHpA	$C_7HF_{13}O_2$	364,06
Perfluorooctansäure	PFOA	$C_8HF_{15}O_2$	414,07
Perfluorononansäure	PFNA	$C_9HF_{17}O_2$	464,08
Perfluordecansäure	PFDA	$C_{10}HF_{19}O_2$	514,08
Perfluorundecansäure	PFUnA	$C_{11}HF_{21}O_2$	564,08
Perfluordodecansäure	PFDoA	$C_{12}HF_{23}O_2$	614,08
Perfluorbutansulfonsäure	PFBS	$C_4HF_9O_3S$	300,10
Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS	$C_6HF_{13}O_3S$	400,11
Perfluorooctansulfonsäure	PFOS	$C_8HF_{17}O_3S$	500,13

Tab. 7: Wichtige Vertreter der Fluortelomeralkohole (MW: Molekulargewicht)

Substanzname	Kurzbezeichnung	Summenformel	MW (g/mol)
3,3,4,4,5,5,6,6,6-Nonafluorhexan-1-ol	4:2 FTOH	C ₆ H ₅ F ₉ O	264,09
3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluoroctan-1-ol	6:2 FTOH	C ₈ H ₅ F ₁₃ O	364,10
3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluordecen-1-ol	8:2 FTOH	C ₁₀ H ₅ F ₁₇ O	464,12
3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-Henicosafuordodecan-1-ol	10:2 FTOH	C ₁₂ H ₅ F ₂₁ O	564,13

Fluor bildet eine starke kovalente Kohlenstoff-Fluor Bindung aus, welche den PFC eine hohe thermische und chemische Stabilität verleiht. Aufgrund ihrer Stabilität und der wasser-, schmutz- und fettabweisenden Eigenschaften werden per- und polyfluorierte Verbindungen seit mehr als 50 Jahren in der Industrie für verschiedenste Zwecke genutzt.

Die perfluorierten Tenside sind wie alle Tenside amphiphil. Das heißt, sie weisen sowohl einen unpolaren, hydrophoben (wasserabweisenden) als auch einen hydrophilen Molekülteil auf. Die polare Säuregruppe besitzt durch den hohen induktiven Effekt des Fluors einen sehr niedrigen pK_S-Wert und liegt daher bei neutralen pH-Werten ionisch vor. Deshalb sind Fluortenside trotz des hydrophoben Perfluorrestes wasserlöslich. Da Fluor nur schlecht polarisierbar ist, bestehen kaum intermolekulare Wechselwirkungen, sodass die Perfluortenside besonders grenzflächenaktiv sind. Sie setzen die Oberflächenspannung wässriger Lösung stärker herab als herkömmliche Tenside und werden daher als Emulgatoren und Schaumbildner beispielsweise in der Galvanik und bei der Herstellung von Fluorpolymeren wie Polytetrafluorethylen (PTFE) verwendet. Eine wichtige Rolle spielen fluorierte Tenside auch bei sogenannten filmbildenden Feuerlöschschäumen (AFFF = aqueous film forming foam), da sie im Gegensatz zu herkömmlichen Tensiden auch lipophobe (fettabstoßende) Eigenschaften aufweisen und so verhindern, dass unpolare, brennbare Flüssigkeiten in den Schaum aufgenommen werden. Durch Ausbildung eines dünnen Wasser- bzw. Löschschaumfilms auf dem Brenngut kann so effektiv gelöscht werden.

Ungeladene PFC wie FTOH, FTen und Derivate der perfluorierten Tenside (z. B. *N*-Alkylsulfonamide) werden als Ausgangsstoffe für fluorierte, funktionalisierte Polymere eingesetzt, die zur Oberflächenbehandlung von beispielsweise Textilien und Papier verwendet werden. Durch die fluorierten Seitenketten weisen so behandelte Werkstoffe sowohl wasser- als auch schmutzabweisende Eigenschaften auf. Aber auch bei der Herstellung von Farben, Lacken und Kosmetika spielen fluororganische Stoffe eine wichtige Rolle.

PFT können zum einen direkt in die Umwelt freigesetzt werden, z. B. bei der Anwendung von Löschschäumen oder im Abwasser von Galvanikbetrieben. Sie sind chemisch und biologisch sehr stabil und werden deshalb in der Umwelt nicht abgebaut. Ihre Wasserlöslichkeit nimmt mit steigender Kettenlänge ab, die Bioakkumulation hingegen zu.

Fluorierte, funktionalisierte Polymere enthalten oft Restmengen an ungebundenen polyfluorierten Substanzen wie z. B. fluorierte Sulfonamide (CF₃(CF₂)_nSO₂NR₁R₂) und FTOH (Dinglasan-Panlilio und Mabury, 2006). Diese können leicht aus den Produkten in die Umwelt gelangen. Durch Abnutzung und Alterung der Polymere können die Monomere daraus auch freigesetzt werden. Polyfluorierte Verbindungen können in der Umwelt durch abiotische oder biotische Transformation zu PFT umgewandelt werden, sie sind also Vorläuferverbindungen für PFT. In Modellversuchen wurde gezeigt, dass FTOH durch mikrobiellen Abbau über die entsprechenden Telomercarbonsäuren („FTCA“) zu Perfluorcar-

bonsäuren, die zwei Kohlenstoffatome weniger enthalten, umgesetzt werden (Dinglasan et al., 2004; Liu et al., 2007; Liu et al., 2010). Untersuchungen zum Metabolismus in Regenbogenforellen zeigten, dass das 8:2-FTOH nicht nur über die 8:2-FTCA zum PFOA abgebaut wird, sondern auch 7:3-FTCA gebildet wird, die dann weiter zur PFHpA umgesetzt wird. Der Abbau der Telomercarbonsäuren zu den perfluorierten Säuren erfolgt in einer der β -Oxidation ähnlichen Reaktion über die ungesättigten Telomercarbonsäuren, was durch den Nachweis der Zwischenprodukte gezeigt werden konnte (Butt et al., 2010).

Der mögliche Nachweis von per- und polyfluorierten Substanzen in Quell- und Oberflächenwasser im Alpenraum ließe sich auf den Kontakt von Skiausrüstung und -wachs mit Schnee zurückführen.

2.5 Analytik

2.5.1 OCP und PAH

Die Analytik des HMGU umfasste die Bestimmung der OCP und PAH für die LVS und die Deposition. Vor der Extraktion wurde jeweils eine ^{13}C -markierte bzw. deuterierte Standardmischung zum Probenmaterial gegeben. Die mit den XAD-2-Harz befüllten LVS-Kartuschen wurden 24 h im Soxhlet mit *n*-Hexan/Aceton (3:1, v/v) extrahiert. Die Depositionskartuschen wurden vor der Extraktion im Stickstoffstrom getrocknet. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu den LVS-Kartuschen mittels Soxhlet-Extraktion.

Die Extrakte wurden anschließend aufgereinigt. Für die Bestimmung der OCP und PAH wurden die Extrakte eingeeengt und mittels Säulenchromatographie an einer kombinierten Säule befüllt mit Kieselgel und basischem Aluminiumoxid, welches mit 3 % Wasser deaktiviert wurde, aufgereinigt. Die Elution erfolgte mit *n*-Hexan/Dichlormethan (1:1, v:v). Im zweiten Schritt wurde eine Säulenchromatographie mit C_{18} -modifiziertem Kieselgel durchgeführt. Eluiert wurde mit Acetonitril. Das eingeeengte Eluat wird in ein Probegefäß überführt, ein Wiederfindungsstandard zugegeben und mittels hochauflösender Gaschromatographie-Massenspektrometrie (HRGC–HRMS, HR: high resolution) analysiert.

Für jede Substanzklasse wurde ein separater Analysenlauf mit optimierten Bedingungen (GC-Säule, Temperaturprogramm) durchgeführt. Das hochauflösende Massenspektrometer wurde im Selected Ion Monitoring (SIM)-Modus betrieben, wobei die intensivsten Ionen aus dem Molekül- oder einem Fragmentionen-Cluster aufgezeichnet werden. Die Bedingungen wurden von Wang et al. (2009) und Çok et al. (2009) beschrieben.

2.5.2 PCDD/F und PCB

Die Extraktion und Aufreinigung der Immissions- und Depositionskartuschen erfolgte analog wie bei MONARPOP (Offenthaler et al., 2009a und 2009b) und POPALP (Kirchner et al., 2011) weitergeführt.

2.5.3 Flammschutzmittel

Die zusätzliche Luftprobenahme mittels Kleinfiltergerät (LVS) sowie die sich anschließende Analytik erfolgten wie von Harder und Körner (2014) beschrieben. Dazu wurden Probenahmekartuschen verwendet, die gemäß der VDI-Richtlinie 2464 Blatt 3 mit einem Glasfaserfilter und zwei Polyurethan (PU)-Schäumen bestückt wurden. Die vorgereinigten PU-Schäume wurden vor der Exposition mit $^{13}\text{C}_{12}$ -markiertem BDE 139 als Probenahmestandard dotiert. Nach erfolgter Probenahme wurden auf die PU-Schäume Lösungen der ^{13}C -markierten Extraktionsstandards gegeben und die PU-Schäume zusammen mit dem Glasfaserfilter mittels beschleunigter Lösemittelextraktion (accelerated solvent extraction, ASE) mit *n*-Hexan/Aceton (1:1) extrahiert.

Die Aufreinigung der Extrakte erfolgte wie von Huber et al. (2013) beschrieben. Die Extrakte wurden zunächst auf eine saure Kieselgel-Säule gegeben und fraktioniert eluiert. Die Feinreinigung der Fraktion I (PBDE, Dechloran Plus, DBDPE, HBB, PBEB, PBT, p-TBX) erfolgte an einer Säule mit basischem, wasserfreiem Aluminiumoxid. Für die Feinreinigung der Fraktion II (HBCD, BTBPE) wurde eine Florisil®-Säule verwendet. Nach dem Einengen der Eluate und Zugabe des $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE 138 Wiederfindungsstandards erfolgte die Messung mittels GC-MS. Parallel zu den Proben wurde pro Probenahmezeitraum jeweils eine Feldblindwertprobe vorbereitet und aufgearbeitet. Die Bestimmung von Dechloran Plus erfolgte mit der von Ripperger (2012) etablierten Methode, die für die Messung mittels GC-MS/MS modifiziert wurde.

Von den HVS-Proben wurden 30 %-Aliquote der Toluol-Extrakte entsprechend der Vorgehensweise für die LVS-Proben aufgearbeitet.

Für die Depositionsproben wurde das XAD-2-Harz und die Glasfaserwatte der Kartusche mit *n*-Hexan/Aceton (1:1) 20 bis 24 Stunden in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert und die Extrakte analog der Immissionsproben aufgereinigt. Es wurden pro Probenahmeperiode eine Feld- und eine Laborblindwertprobe parallel zu den Proben aufgearbeitet.

2.5.4 Per- und polyfluorierte Tenside

2.5.4.1 Fluortelomeralkohole

Die Rückstellextrakte von der OCP- und PAH-Bestimmung wurden eingeengt, mit isotoopenmarkierten Standards versetzt und über eine Envi-CarbTM-SPE-Kartusche (250 mg, Sigma-Aldrich) mit Methyl-*tert*-butylether als Elutionsmittel aufgereinigt. Die analytische Bestimmung erfolgte mittels niederauflösender GC-MS mit chemischer Ionisierung. Die Datenaufzeichnung der positiv geladenen Ionen erfolgte im SIM-Modus. Die Probenaufreinigung und instrumentelle Analytik sind in der Literatur detailliert beschrieben (Xu et al., 2013).

2.5.4.2 Perfluorierte Tenside

Die Probenaufarbeitung zur Bestimmung von PFT in Depositionsproben erfolgte wie für Feststoffproben mit Ultraschall-unterstützter Extraktion mit Methanol und anschließender Aufreinigung mittels Festphasenextraktion (SPE) an einem schwachen Anionenaustauschermaterial. Die Messung der Extrakte erfolgte mittels LCMS/MS analog wie bei Ulman et al. (2013) beschrieben.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Beschreibung der Probenahmezeiträume

Die trajektoriengesteuerten, herkunftsgebietsbezogenen Messungen der Immissionskonzentrationen für die etablierten POP liefen in EMPOP unverändert wie in MONARPOP und POPALP weiter. Ein zusätzlicher LVS wurde zur zeitlich parallelen Messung der neuen halogenierten Flammschutzmittel installiert. Die mittlere Immission für die jeweilige Messperiode wurde aus den vier trajektorienbezogenen Konzentrationen gemittelt über den relativen Anteil der Herkünfte berechnet. Wenn die Analyse Konzentrationen kleiner der Nachweisgrenze ergab, so blieb dieser Zeitraum für die betreffende Substanz unberücksichtigt. Da solche Fälle nicht häufig auftraten, brachte diese Vorgehensweise nur eine sehr geringe Überschätzung des tatsächlichen Messergebnisses für den Mittelwert des gesamten Zeitraums. Der relative Anteil der Herkünfte am Mittel nimmt von NW über NO und S nach UD (undefiniert) ab, wobei es allerdings große Unterschiede zwischen den Einzelperioden gab. Die Vorhersagegenauigkeit sollte für die Trajektorien NW, NO und UD am höchsten, bei südlicher Richtung (S) infolge der nach wie vor schwierigeren Vorhersagbarkeit von Strömungen über die Alpen (u. a. Föhn) am geringsten gewesen sein.

Die Depositionsmessungen wurden wie bei MONARPOP und POPALP weitergeführt. Die Messungen wurden lediglich durch zwei Kartuschen für die Bestimmung der PFT ergänzt. Die nachfolgend dargestellten Daten der Depositionsproben umfassen somit ebenfalls einen Zeitraum von acht Jahren mit 25 Einzelmessperioden.

In Tabelle 8 sind die Messperioden mit wichtigen auf der UFS Schneefernerhaus bzw. der Zugspitze gemessenen Witterungsparametern zusammengefasst. Die Temperatur bezieht sich dabei auf das Schneefernerhaus (2650 m NN), während Niederschlagsmessergebnisse (Tage mit Niederschlag bzw. Tage mit Schnee) nur vom höher gelegenen Zugspitzgipfel (2960 m NN) vorliegen. Die mittleren Temperaturen lagen im Bereich von 9,5 bis +4,7 °C. In den Winterperioden fiel der Niederschlag überwiegend als Schnee, während im Sommerhalbjahr der Schneeanteil kaum unter 50 % ausmacht. Am tiefer gelegenen Schneefernerhaus ist der der Schneeanteil generell um wenige Prozent geringer.

Tab. 8: Witterung während des Messzeitraumes Mai 2005 bis November 2013 auf der UFS Schneefernerhaus und dem Zugspitzgipfel (T: Temperatur in °C, NS: Anzahl der Tage mit Niederschlag, Schnee: Anzahl Tage mit Schnee; blau: Winterperioden, rot: Sommerperioden)

	T_UFS	NS_ZUG	Schnee_ZUG	Anteil der Tage mit Schneefall (%)_ZUG
24.05.-06.09.05	4,3	69	35	51
06.09.05-14.03.06	-5,6	101	92	91
14.03.-11.07.06	-0,5	87	67	77
11.07.-07.11.06	4,1	70	37	53
07.11.06-21.02.07	-4,3	61	61	100
21.02.-20.06.07	-1,0	74	52	70
20.06.-04.10.07	3,7	66	31	47
04.10.07-14.01.08	-5,3	48	46	96
14.01.-02.04.08	-6,7	48	48	100
02.04.-29.07.08	1,4	76	45	59
29.07.-05.11.08	3,1	61	29	48
05.11.08-11.03.09	-9,5	72	72	100
11.03.-07.05.09	-3,9	37	37	100
17.06.-.08.10.09	5,4	66	20	30
08.10.09-18.01.10	-6,1	69	66	96
18.01.-20.04.10	-8,8	58	58	100
20.04.-26.07.10	2,9	62	40	65
26.07.-09.11.10	1,6	67	46	69
09.11.10-12.04.11	-6,9	92	91	99
12.04.-14.07.11	2,0	64	33	52
14.07.-19.10.11	4,7	52	18	35
19.10.11-08.02.12	-5,5	56	56	100
08.02.-03.05.12	-5,7	50	49	98
03.05.-20.07.12	3,3	59	29	49
20.07.-02.10.12	6,2	43	8	19
02.10.12-16.01.13	-4,4	63	62	98
16.01.-16.04.13	-9,1	63	63	100
16.04.-06.08.13	2,9	73	38	52
06.08.-13.11.13	2,2	60	38	63

3.2 PAH

3.2.1 Immissionsmessungen

In Abbildung 10 ist der zeitliche Verlauf der Immission der niedermolekularen PAH dargestellt, in Abbildung 11 der zeitliche Verlauf der hochmolekularen PAH. Bei den niedermolekularen Verbindungen trat ein Maximum im Sommer 2009, bei den hochmolekularen Verbindungen im Winter/Frühjahr 2010 auf. Von diesen beiden Zeiträumen ist der letztere von unterdurchschnittlichen Temperaturen im Untersuchungsgebiet (Südbayern, Alpenraum sowie UFS) geprägt, was möglicherweise mit erhöhten Emissionen verbunden war. Ein linearer Trend ($p < 0,05$) ist für beide Gruppen nicht erkennbar. Die Variabilität zwischen den einzelnen Perioden ist bei den hochmolekularen PAH stärker ausgeprägt.

Für BaP als Marker für die PAH-Belastung wurden an der UFS im Untersuchungszeitraum Konzentrationen zwischen $0,5$ und $9,5 \text{ pg/m}^3$ gemessen. Diese lagen somit um den Faktor 100 unter den Konzentrationen, die für ländliche Gebiete in Deutschland zu erwarten sind (Fertmann et al., 2002). Der Gesamtmittelwert der PAH (ohne NAP) aus den gewichteten Einzelmittelwerten lag für den Zeitraum 2005 bis 2013 bei $1,63 \text{ ng/m}^3$. Damit liegt die mittlere Immission an der UFS ebenfalls deutlich unter den entsprechenden Konzentrationen anderer ländlicher Standorte (z. B. in den USA 7 ng/m^3). Um bis zu zwei Zehnerpotenzen höhere Mittelwerte werden z. B. in urbanen Gebieten gemessen (Fertman et al., 2002; Tasdemir und Esen, 2007).

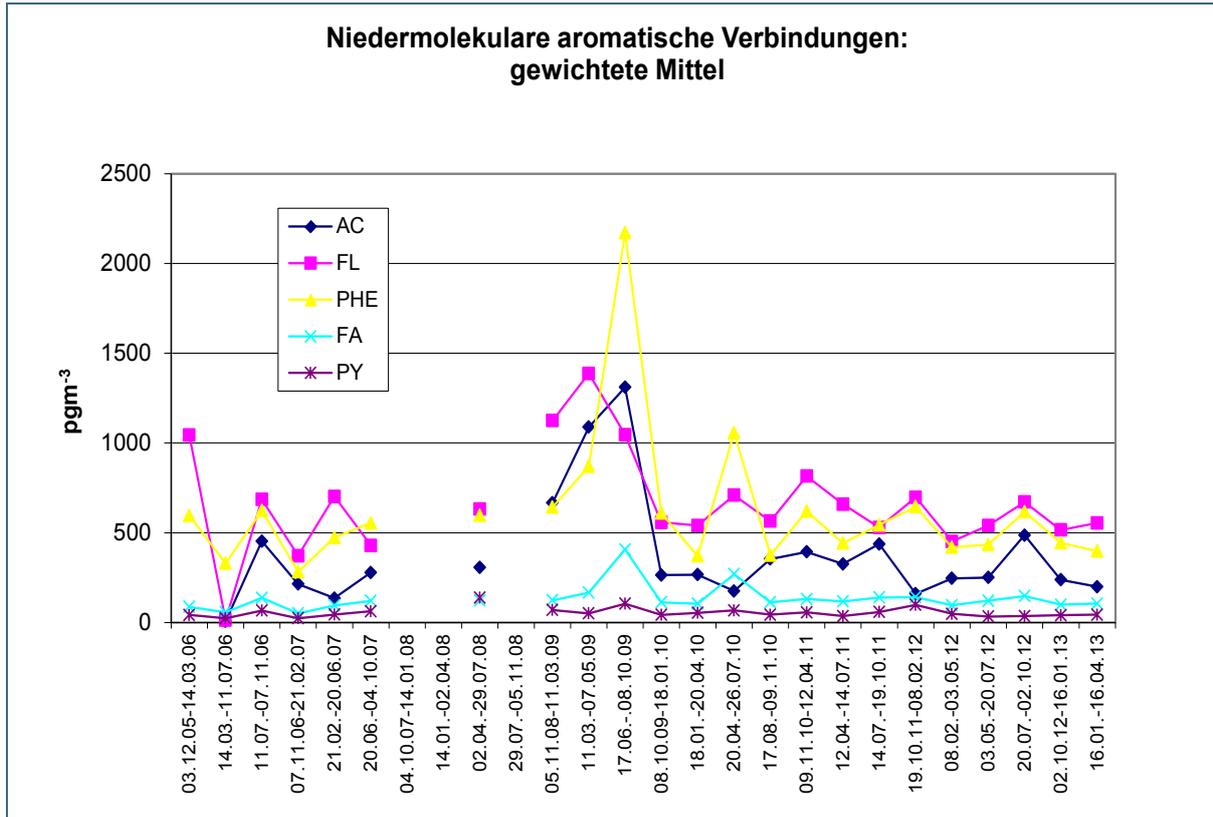


Abb. 10: Immission der niedermolekularen PAH im zeitlichen Verlauf (Dezember 2005 bis Januar 2013, gewichtet über alle vier Trajektorien)

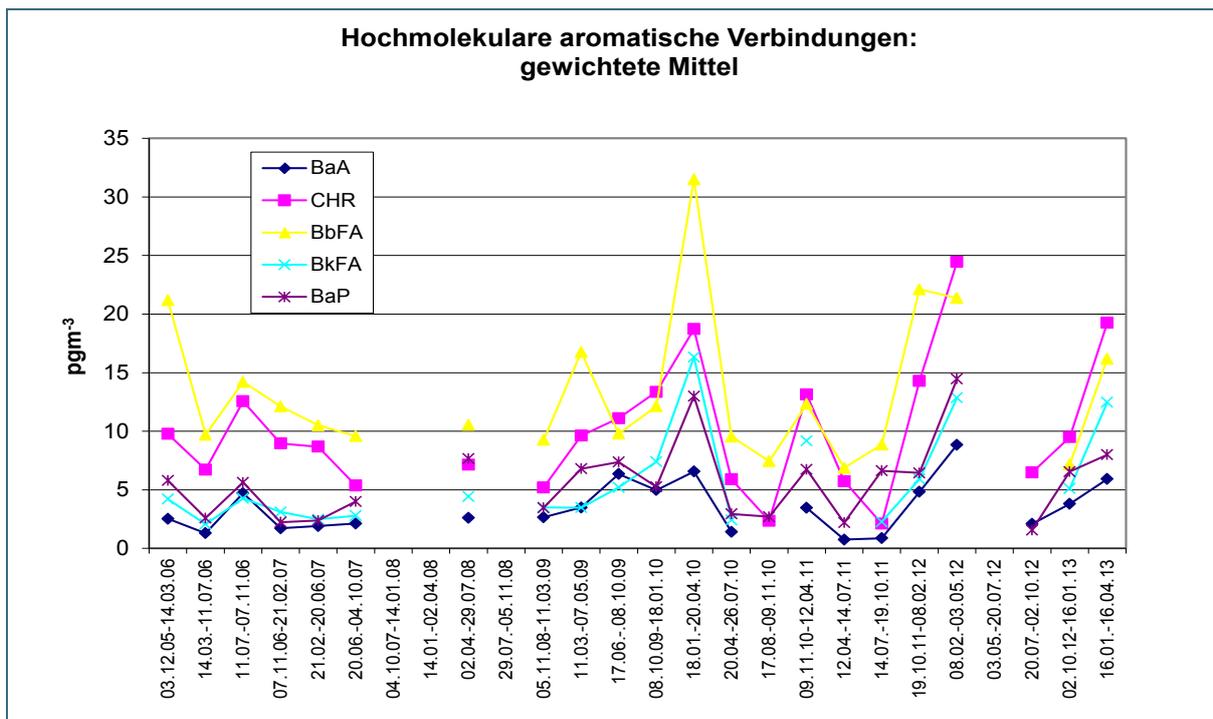


Abb. 11: Immission der hochmolekularen PAH im zeitlichen Verlauf (Dezember 2005 bis Januar 2013, gewichtet über alle vier Trajektorien)

In Abbildung 12 ist der Verlauf der Immission für die niedermolekularen PAH für die vier Herkunftsgebiete aufgetragen. Maximale Konzentrationen kommen in den einzelnen Perioden meist für die Richtungen NW, S und NO vor. Das Maximum im Sommer 2009 zeigte für alle Herkünfte höhere Konzentrationen. Ein eindeutiger Trend ($p < 0,05$) ist für keine der vier Herkünfte gegeben.

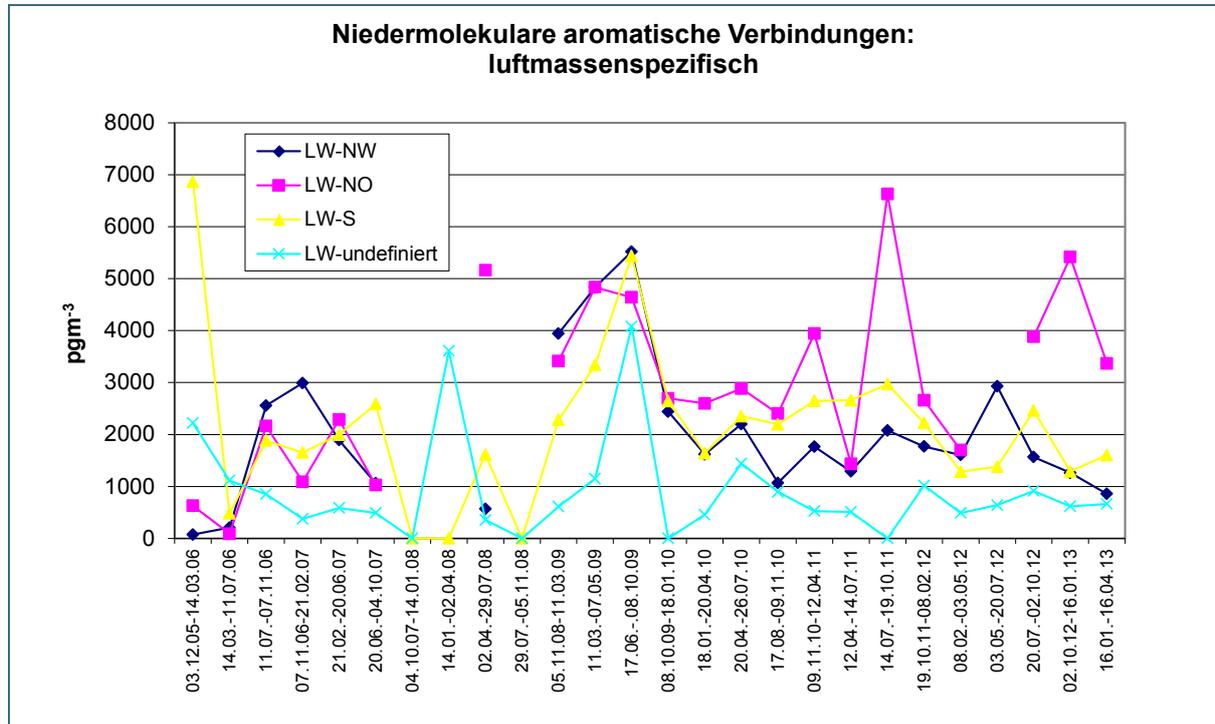


Abb. 12: Luftmassenspezifische Immissionskonzentrationen für die niedermolekularen PAH (LW: low molecular weight; als Summe von ACL, AC, FL, PHE ohne NAP) für den Zeitraum Dezember 2005 bis April 2013

Betrachtet man für die Einzelverbindungen das Maximum in der zweiten Jahreshälfte von 2009, tritt bei einigen wenigen Verbindungen allerdings der Mittelmeerraum-Sektor (S) besonders hervor, z. B. für Phenanthren (Abb. 13). Für das Fluoren (Abb. 14) weist das ebenfalls im Jahr 2009 um eine Messperiode früher auftretende Maximum den höchsten Wert bei Herkünften aus dem Sektor NO auf. Eine weitergehende Interpretation des Ergebnisses ist aufgrund der langen Probenahmezeiträume schwierig.

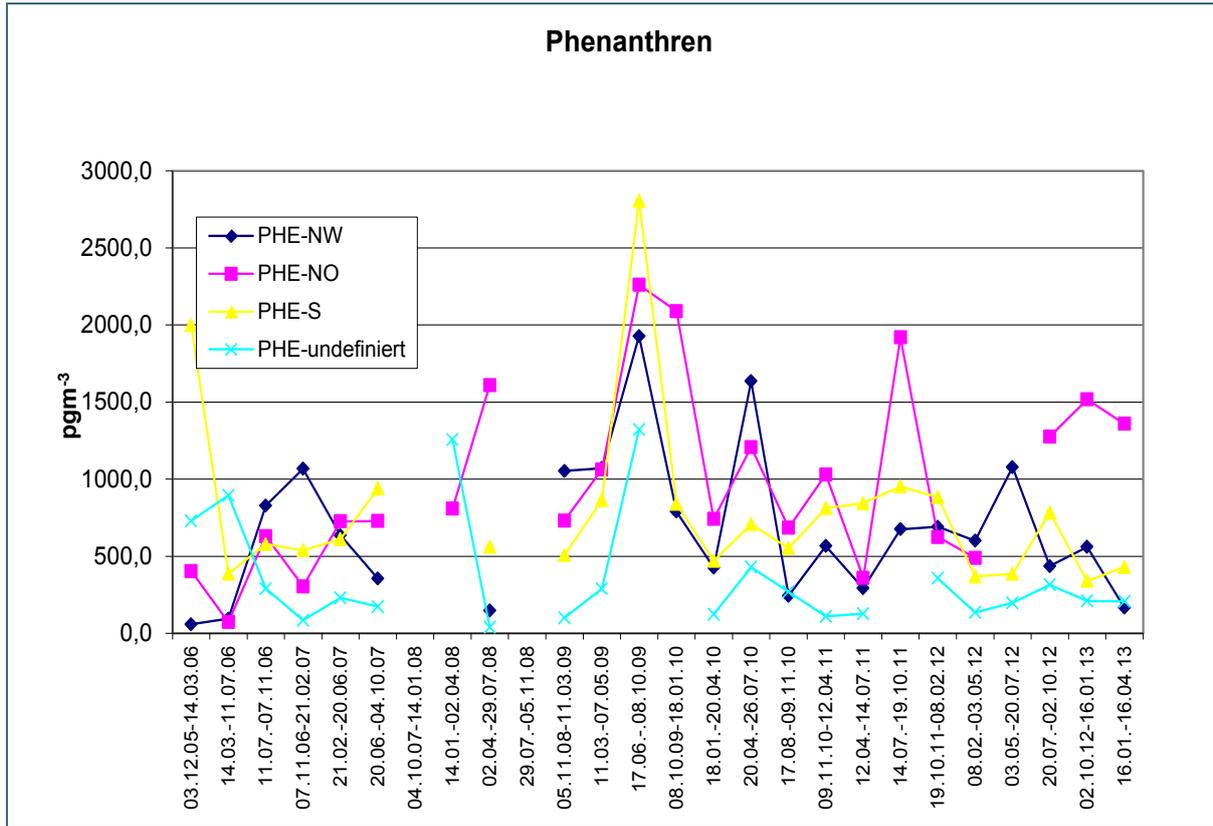


Abb. 13: Luftmassenspezifische Immissionskonzentrationen an Phenanthren für den Zeitraum Dezember 2005 bis April 2013

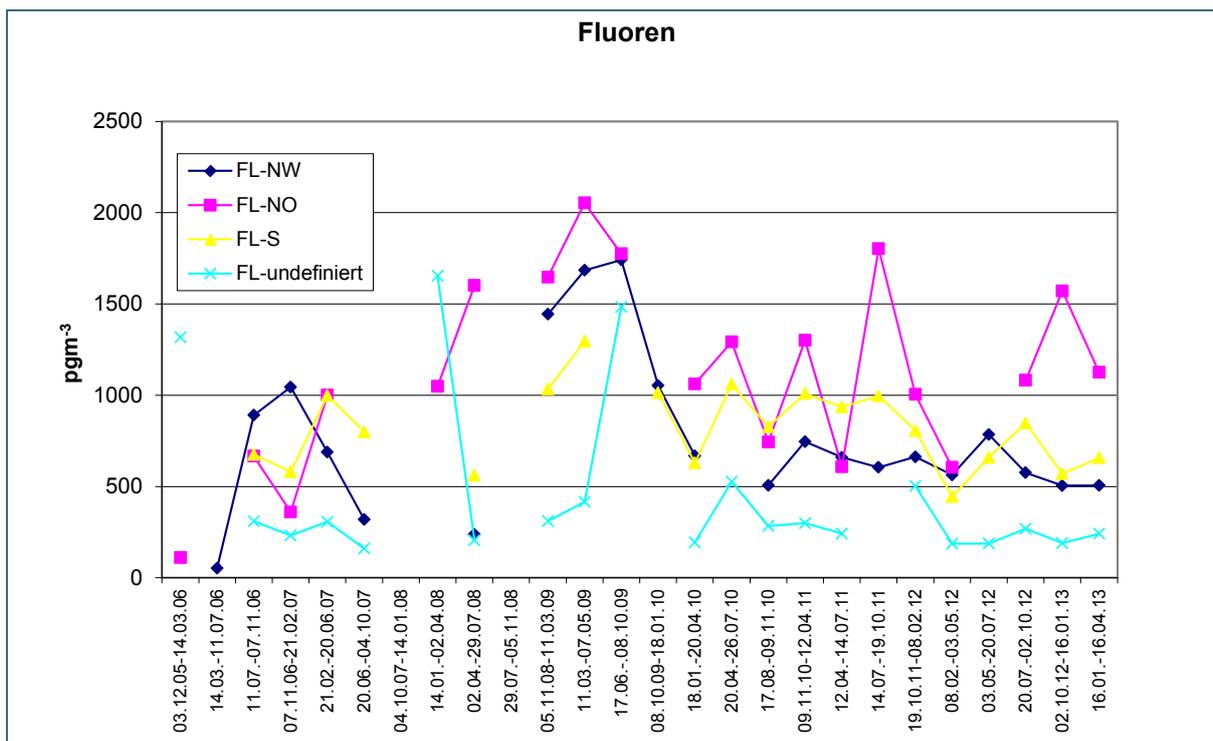


Abb. 14: Luftmassenspezifische Immissionskonzentrationen an Fluoren für den Zeitraum Dezember 2005 bis April 2013

Für die höhermolekularen PAH zeigen ebenso NW- und NO-Lagen tendenziell die höchsten Konzentrationen (Abb. 15). Allerdings ist der Verlauf noch uneinheitlicher als bei den niedermolekularen PAH. Eine mögliche Erklärung für den wenig strukturierten Verlauf beruht auf der Tatsache, dass es für die PAH in Europa keine ausgeprägten Emissionszentren mehr gibt und sich die Konzentrationen mehr und mehr angleichen. Hinzu kommt, dass durch die exponierte Lage der Messstation UFS und der Abkopplung vom unmittelbaren Talbereich die Verhältnisse der gesamten Region repräsentiert werden, auch wenn letztendlich die Luftmassen unterschiedlichen Regionen (NW, NO, S, UD) entstammen.

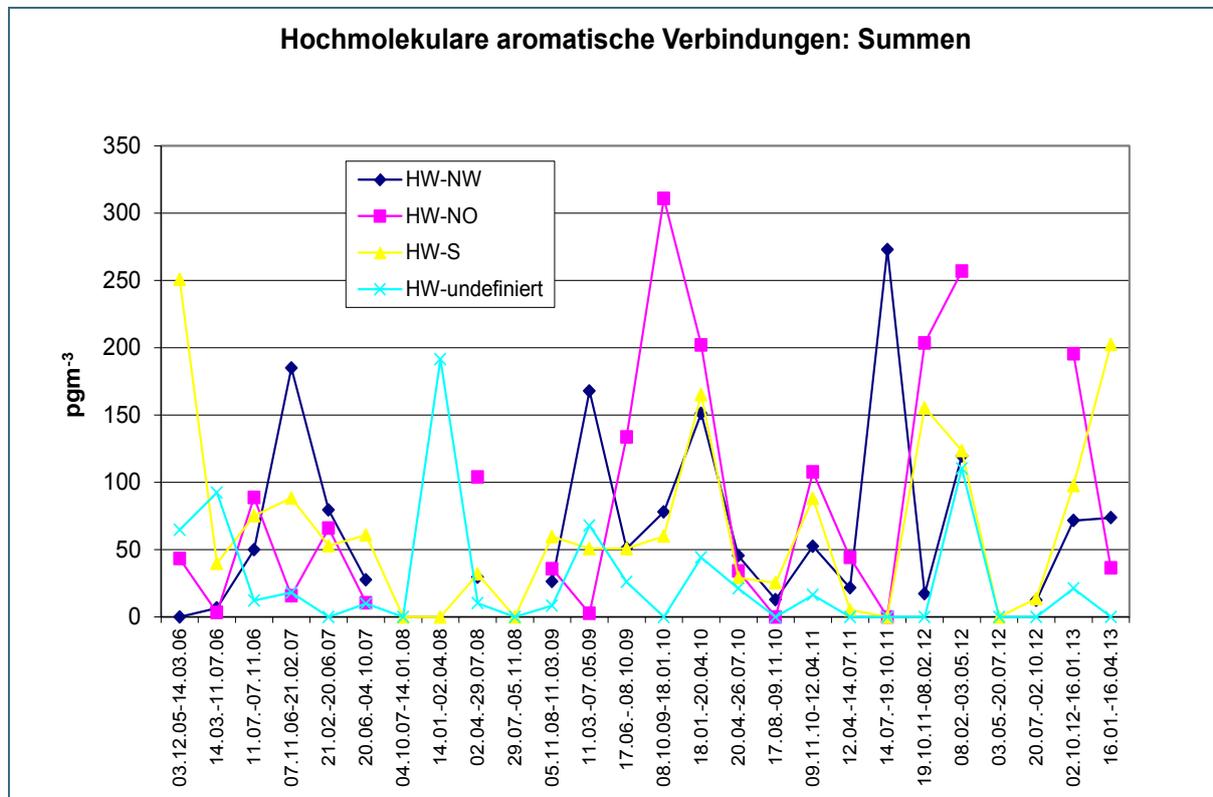


Abb. 15: Luftmassenspezifische Immissionskonzentrationen für die höhermolekularen PAH (HW, als Summe) für den Zeitraum Dezember 2005 bis April 2013

Ein eindeutiger zeitlicher linearer Trend ($p < 0,05$) bei den Immissionen liegt für die meisten PAH nicht vor. Lediglich BkFA, IP und BghiP aus der Gruppe der höhermolekularen PAH nehmen signifikant zu ($p < 0,05$). Einzelne Verläufe für die unterschiedlichen Herkünfte können allerdings nicht signifikante Ab- und Zunahmen aufweisen, wie die Beispiele Phenanthren und Fluoren zeigen. Hier ist vor allem für die NO-Herkunft ein leicht positiver Verlauf zu beobachten, während das über alle Herkünfte gewichtete Mittel weder zu- noch abnimmt.

Vergleicht man die Messperioden in den Winterhalbjahren mit denen in den Sommerhalbjahren, so zeigen sich für die einzelnen Verbindungen vielfach höhere Immissionen im Winter. Die Verhältnisse sind in Abbildung 16 dargestellt. Die absoluten Konzentrationen differieren stark für die einzelnen PAH. Die Unterschiede kommen besonders zum Ausdruck, wenn man statt der Mittelwerte die Mediane zugrunde legt. Aufgrund der stark variierenden Höhe der Immissionen zwischen den einzelnen Messperioden und der nicht vorliegenden Normalverteilung der Werte sind die Unterschiede zwischen Mittelwerten und Medianen erklärbar.

Da der Standort auf der Zugspitze (UFS Schneefernerhaus) vom Talbereich nahezu entkoppelt ist und ein wesentlich größeres Emissionsgebiet mit längeren Transportwegen repräsentiert wird, sind die Verhältnisse lange nicht so eindeutig wie in Tallagen, wo die Emissionen vor allem im Winterhalbjahr auftreten. In Tallagen, wo in den Wintermonaten häufig die Luftdurchmischung gering ist, werden lokal infolge Holzverbrennung Winter/Sommer-Verhältnisse für BaP-Werte im atmosphärischen Feinstaub (PM_{10}^1) von deutlich mehr als 10 bis über 50 ermittelt, während im Flachland, wo Inversionen ebenfalls den Vertikalaustausch behindern, entsprechende Verhältnisse von ungefähr 10 gemessen (Gehrig, 2013).

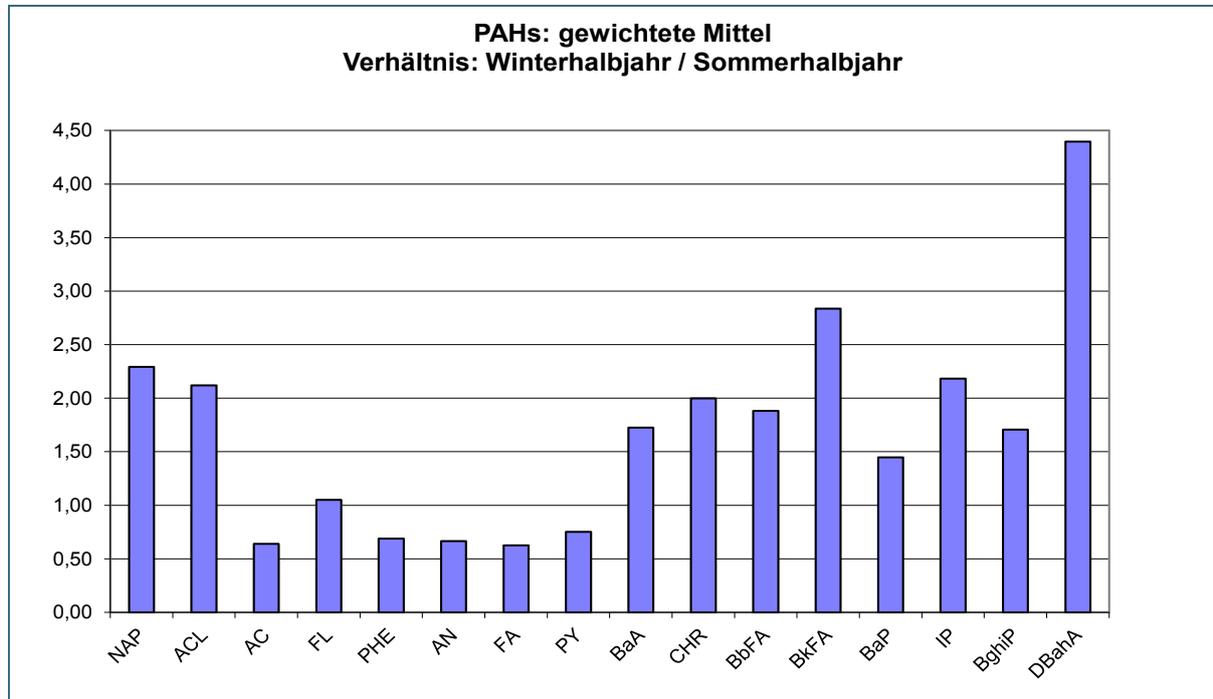


Abb. 16: Verhältnis der Winter- und Sommerkonzentrationen der einzelnen PAH in der Luft gewichtet über alle Trajektorien und für den Zeitraum 2005 bis 2013

Aus der Literatur sind einige Quotienten für Einzel-PAH bekannt, die grobe Hinweise auf Emissionsquellen geben können (Tobiszewski und Namiesnik, 2012). Die Quotienten FA/(FA+PY) und BaP/BghiP sind Beispiele hierfür (Abb. 17). FA/(FA+PY)-Werte zwischen 0,4 und 0,5 deuten auf die Verbrennung von fossilen Treibstoffen hin, während Verhältnisse höher als 0,5 bei Emissionen aus der Verbrennung von Holz, Kohle etc. auftreten. Generell zeigen die Ergebnisse, welche auf die Einzelmesszeiträume bezogen wurden, Emissionen insbesondere aus der Holzverbrennung und aus dem Verkehrsbereich mit Schwerpunkt der Dieselemissionen an. Deutliche jahreszeitliche Unterschiede sind nicht nachweisbar. Generell ist die Darstellung solcher Quotienten jedoch eher an Standorten in der Nähe von möglichen Schadstoffquellen sinnvoll.

¹ Laut Definition der Arbeitsgruppe „Wirkungen von Feinstaub auf die menschliche Gesundheit“ (2003) der Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN handelt es sich dabei um thorakalen Schwebstaub, der Partikel umfasst, „die einen in der ISO 7708 definierten gröÙenselektierenden Lufteinlass passieren, der für einen aerodynamischen Durchmesser von 10 μm eine Abscheidewirksamkeit von 50 % aufweist“.

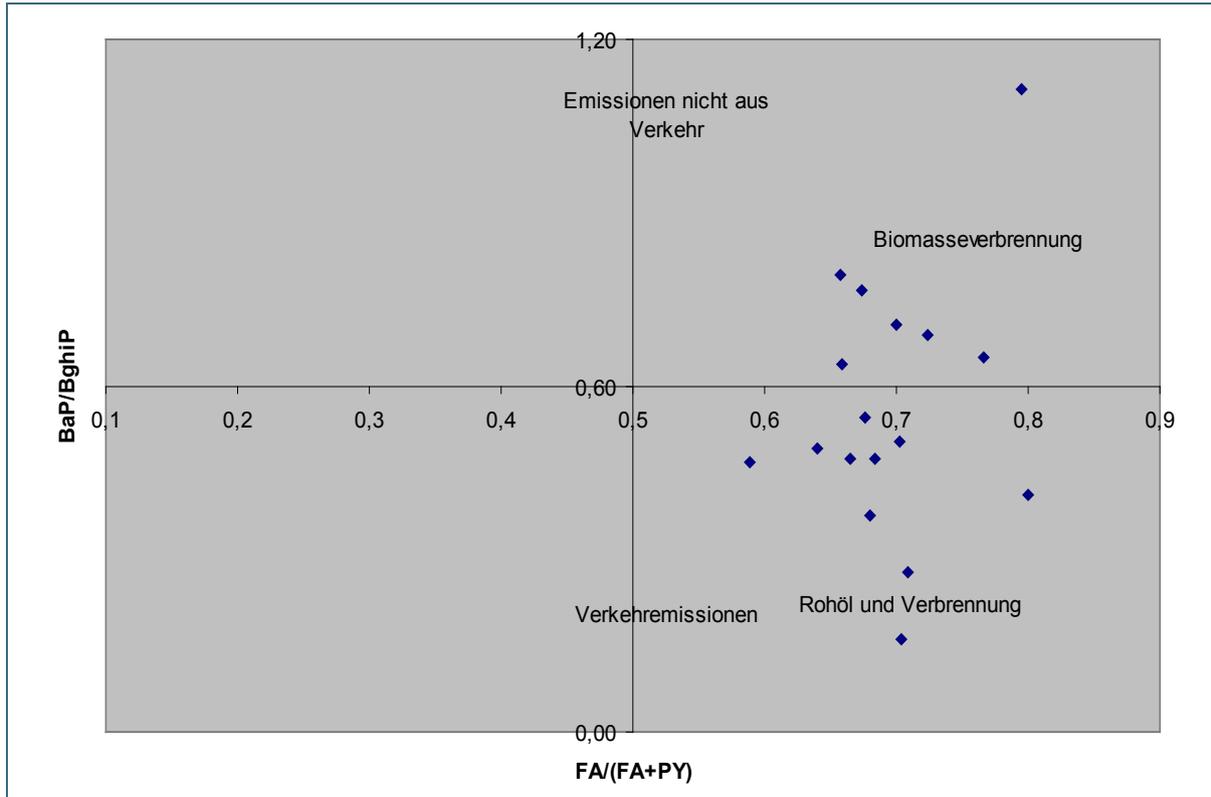


Abb. 17: Zuordnung der Verhältnisse FA/(FA+PY) und BaP/BghiP in der Luft zu möglichen Emissionsquellen für den Zeitraum 2005 bis 2013

3.2.2 Depositionsmessungen

In den Abbildungen 18 und 19 sind die zeitlichen Verläufe der PAH-Depositionen dargestellt. Bei den nieder- und hochmolekularen Verbindungen lag das Maximum im Herbst 2008. Da dieser Messzeitraum meteorologisch gesehen nicht besonders auffällig ist, kann keine Ursache für die vergleichsweise hohen Einträge gefunden werden. In den Jahren 2005 bis 2008 kam es in einigen Zeiträumen zu Messausfällen, wodurch der Verlauf etwas unsicher erscheint. Nach 2009 wurde ein einheitliches Muster mit höheren Einträgen im Winterhalbjahr und geringeren Depositionsraten im Sommerhalbjahr beobachtet. Die mittlere Gesamtdeposition mit und ohne NAP (gewichtetes Mittel entsprechend der Länge der etwas variierenden Messzeiträume) lag bei 451 bzw. 406 ng/(m²*d) für den gesamten Probenahmezeitraum. Damit lagen die Einträge im Bereich der Depositionen von anderen Berggebieten in den Alpen (Fernández et al., 2003) und in Kanada mit 300 bis 800 ng/(m²*d) (Brun et al., 2004). Allerdings weichen Substanzauswahl, Sammelgeräte verbunden mit der Häufigkeit von witterungsbedingten Ausfällen in den einzelnen Studien vielfach von der hier praktizierten Vorgehensweise ab (Gocht et al., 2007). In den wenigen urbanen Gebieten, wo entsprechende Eintragsmessungen durchgeführt wurden, liegen die Depositionsflüsse z. T. bis um das zehnfache höher (Franz et al., 1998, Tasdemir und Esen, 2007). Allerdings ist in urbanen Gebieten der Anteil der trockenen (gasförmigen und partikelförmigen) Deposition höher. Bei einigen Verbindungen, insbesondere bei FA, PY und PHE und bei den meisten hochmolekularen PAH, liegt tendenziell ein Rückgang der Einträge vor, der nicht mit der Niederschlagsmenge zusammenhängt. Bei ACL und FL ist dagegen der lineare Trend eindeutig negativ ($p < 0,05$).

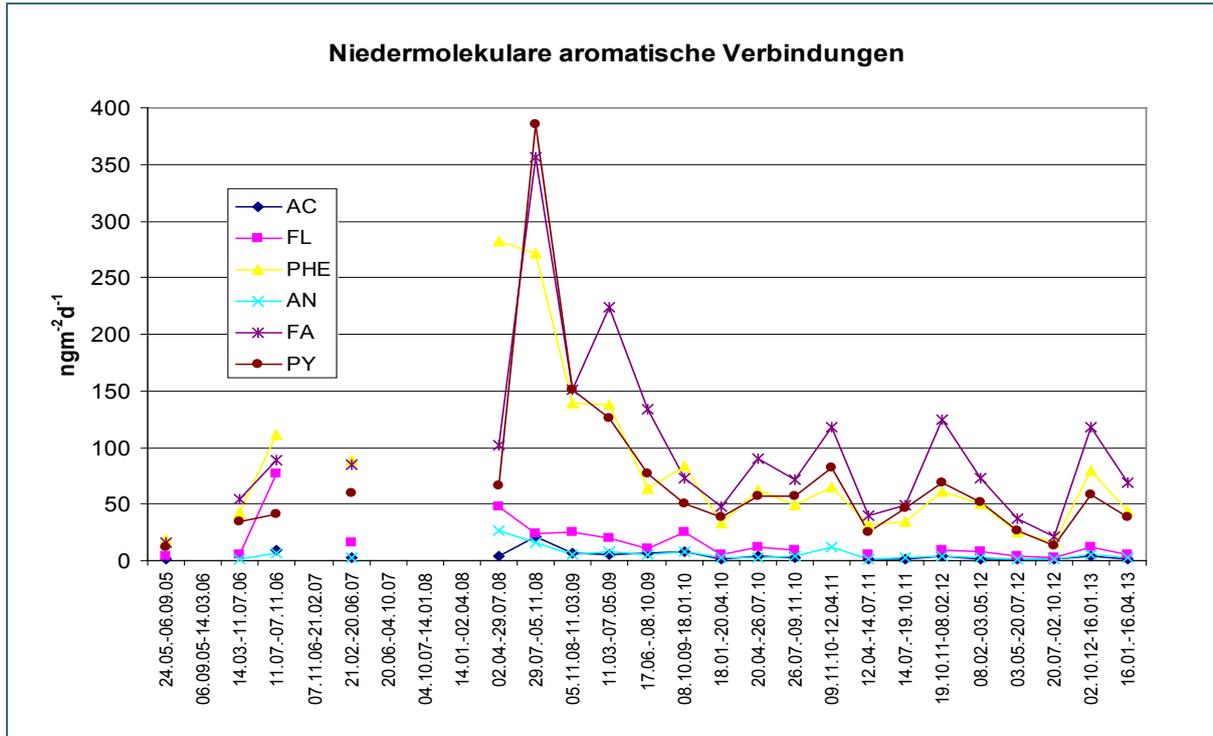


Abb. 18: Depositionsraten ausgewählter niedermolekularer PAH sowie Fluoranthen und Pyren im zeitlichen Verlauf (Mai 2005 bis April 2013)

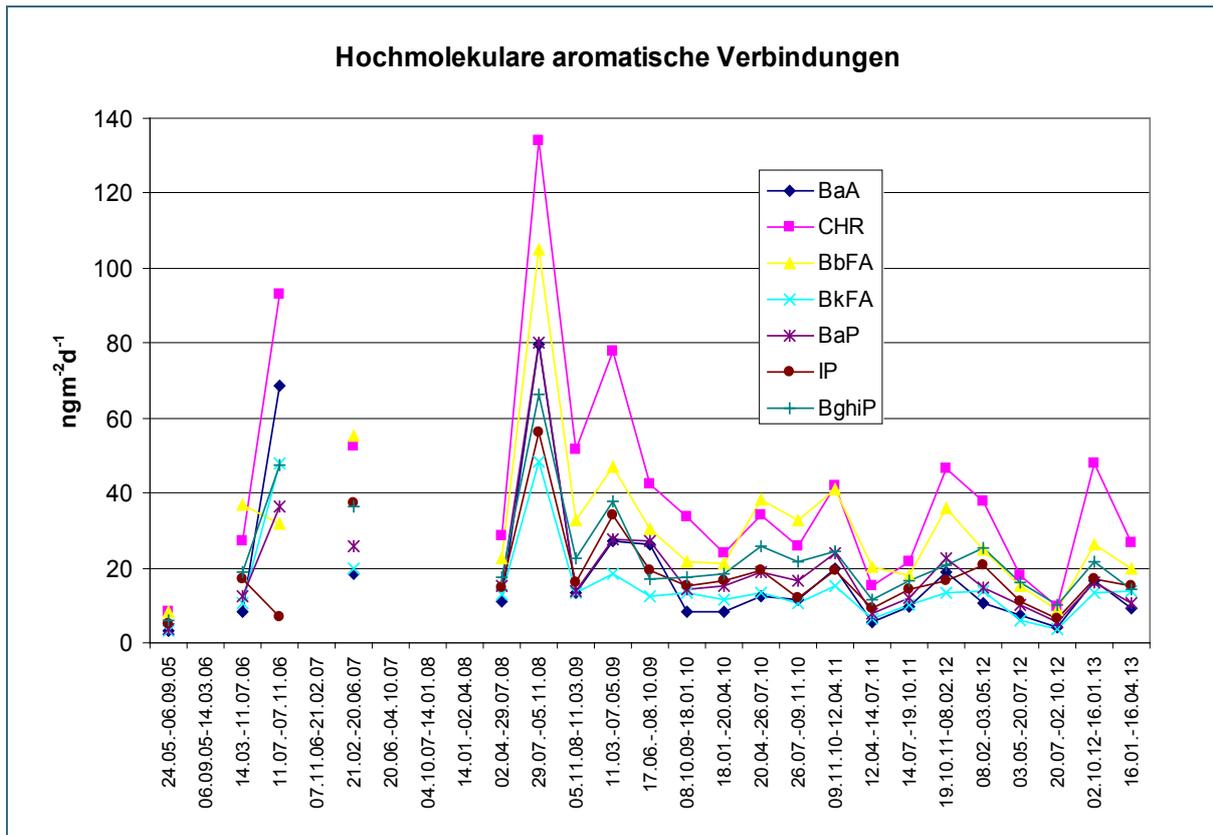


Abb. 19: Depositionsraten der höhermolekularen PAH im zeitlichen Verlauf (Mai 2005 bis April 2013)

Die summierten Depositionsraten der 16 US EPA-PAH (United States Environmental Protection Agency) lagen im Zeitraum 2005 bis 2013 für die drei- bis viermonatigen Expositionszeiten in einem Bereich von 100 bis 1700 ng/(m²*d) (Abb. 20). Zwischen 2009 und 2013 stiegen die Depositionsraten (als Summe) nicht mehr über 500 ng/(m²*d). Somit ist ein leicht negativer Verlauf nach 2009 erkennbar. Höhere Werte wurden im Rahmen des österreichisch-tschechischen Messprogrammes MonAir-Net 2012 in Znaim/ Südmähren (1100 ng/(m²*d)) und Wolkersdorf/Niederösterreich (670 ng/(m²*d)) für die Deposition gemessen (Weiß, 2012). Ursache für die höheren Depositionsraten sind deutlich geringere Niederschlagsmengen bei identischer Messtechnik in der Nähe zu möglichen Emissionsgebieten in Tschechien und Österreich.

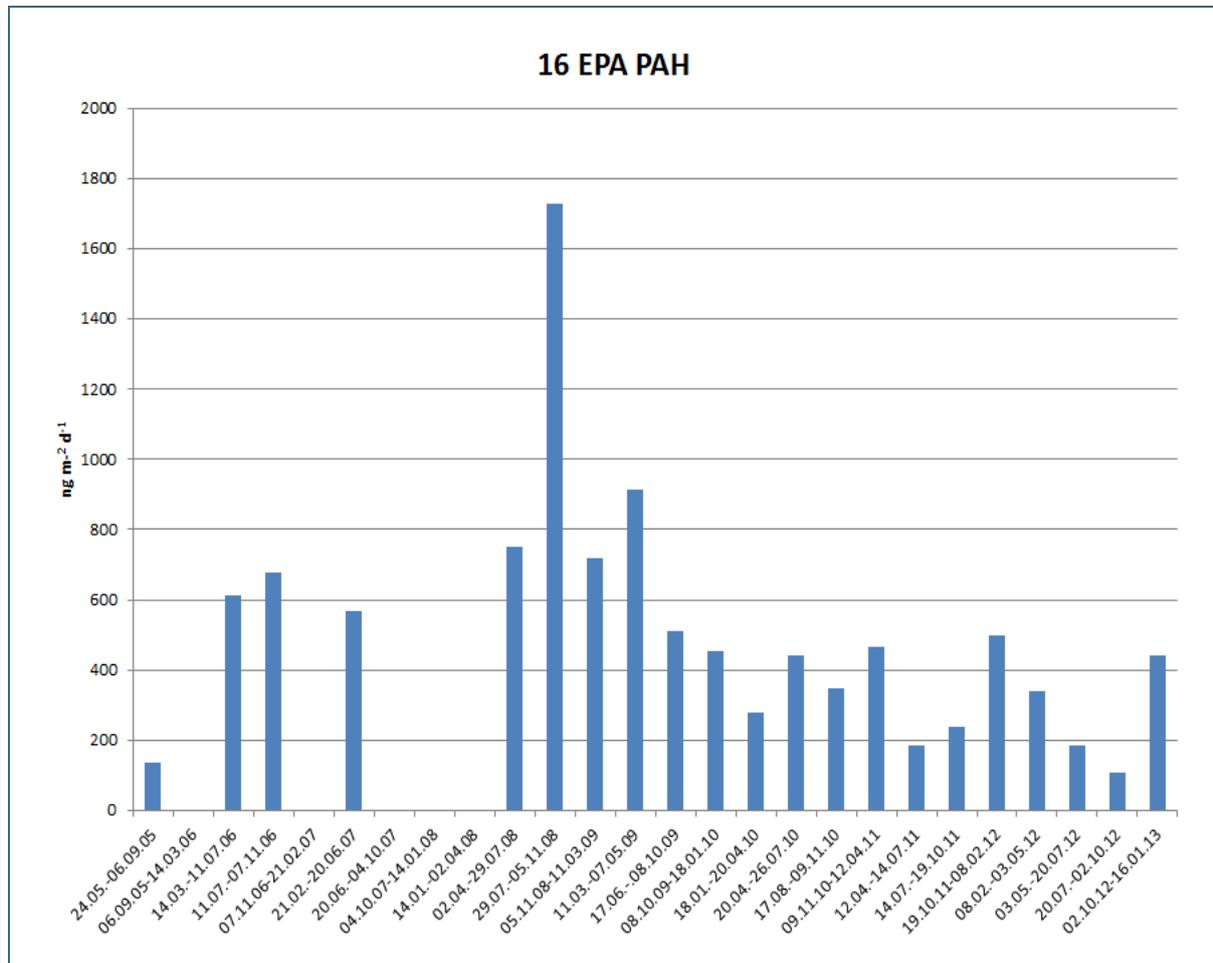


Abb. 20: Depositionsraten der 16 US EPA-PAH (als Summe) für den Zeitraum Mai 2005 bis Januar 2013

Das Verhältnis zwischen den gemittelten Depositionen im Winter- und Sommerhalbjahr liegt bei den meisten Verbindungen um 1. Vergleicht man allerdings deren Mediane (Abb. 21), so erkennt man, dass in den Winterhalbjahren tendenziell mehr eingetragen wird als in den Sommerhalbjahren. Die Unterschiede sind jedoch nicht signifikant ($p < 0,05$). Eine Entkopplung der atmosphärischen Verhältnisse zwischen Berg und Tal in der kalten Jahreszeit ist allerdings wiederum zu vermuten. Es gelangen in den Wintermonaten infolge von häufig auftretenden Inversionen deutlich weniger Schadstoffe in die höheren Luftschichten, sodass der im Gipfelniveau aufgefangene Schnee deutlich weniger, z. B. aus der Holzverbrennung stammende, adsorbierte PAH aufweist als der in Tallagen aufgefangene Niederschlag.

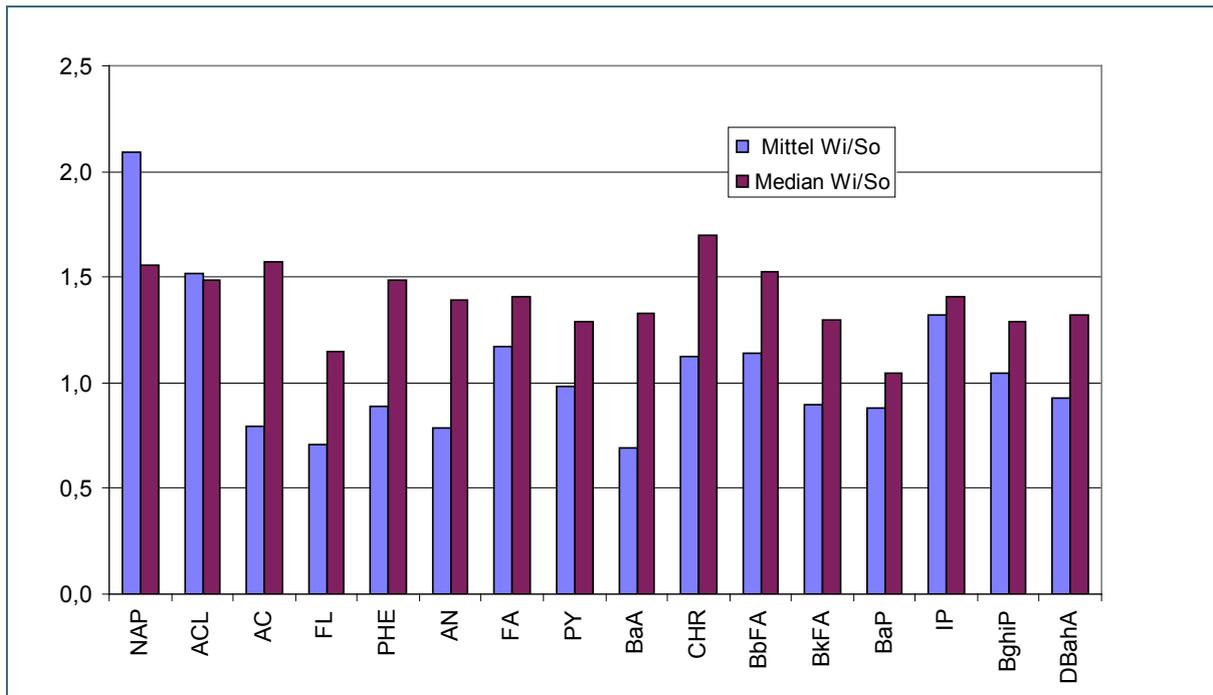


Abb. 21: Verhältnis der Winter- und Sommereinträge (Deposition) für die einzelnen PAH (Mittelwert und Median) für den Zeitraum 2005 bis 2013 (Wi: Winter, So: Sommer)

In der Abbildung 22 sind die Konzentrationsverhältnisse $FA/(FA+PY)$ gegen $BaP/BghiP$ dargestellt. Die Ergebnisse deuten wiederum auf Emissionen aus der Holzverbrennung und dem Verkehr hin, die typisch für das Alpenvorland und den Alpenraum sind. Ein signifikanter Unterschied zwischen den unterschiedlichen Jahreszeiten (Winter- und Sommerhalbjahr) ist aufgrund der zu langen Messintervalle und der von Jahr zu Jahr unterschiedlichen Witterung nicht erkennbar.

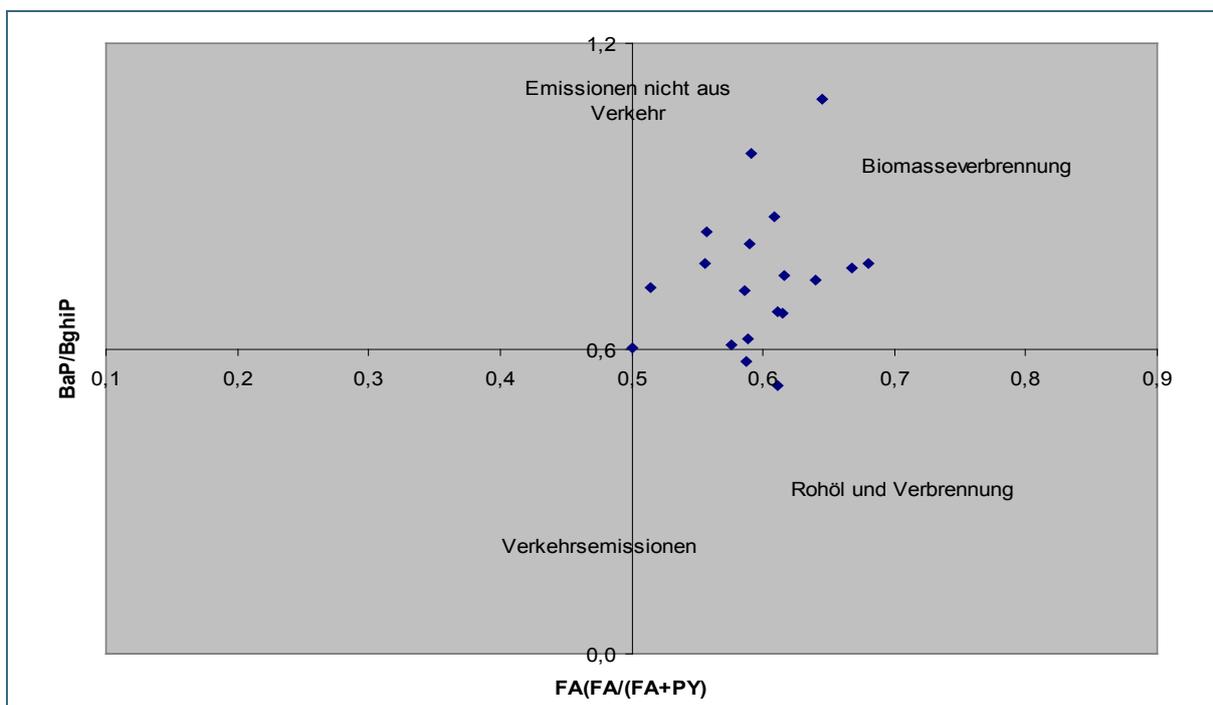


Abb. 22: Gegenüberstellung der Konzentrationsverhältnisse $FA/(FA+PY)$ und $BaP/BghiP$ für die Depositionsraten im Zeitraum 2005 bis 2013

Zusammenfassend ergibt sich für die Immission und die Deposition der PAH Folgendes: Die Konzentrationen der PAH in der Luft sind an der UFS entsprechend der exponierten Lage erwartungsgemäß relativ gering. Ein signifikanter Rückgang der Luftkonzentrationen ist nicht auszumachen. Für wenige Substanzen wurde sogar ein positiver linearer Trend beobachtet. Im Gegensatz zu den Immissionen nehmen die Depositionsraten im Verlauf des Messzeitraums tendenziell eher ab. Allerdings ergibt sich nur für wenige Substanzen ein statistisch gesicherter negativer Trend.

Unterschiede zwischen Winter und Sommer sind aufgrund der Tatsache, dass der Standort UFS vielfach im Winter von den Tallagen und den Alpenvorländern meteorologisch entkoppelt ist, nur in geringem Ausmaß auszumachen. Eine eindeutige Zuordnung höherer PAH-Transporte zu bestimmten Luftmassen ist kaum möglich. Mitunter werden für den NO-Sektor allerdings die höchsten Konzentrationen beobachtet. Das Vorkommen der PAH ist auf Quellen im Hausbrand und Verkehr zurückzuführen, worauf ausgewählte Substanzverhältnisse bezüglich Luftkonzentrationen und Einträge hinweisen.

3.3 PCB

3.3.1 Immissionsmessungen

Analysiert wurden die dioxinähnlichen PCB (insgesamt zwölf Kongenere) sowie die sechs Indikator-PCB. Zwischen den einzelnen Messperioden gibt es große Unterschiede in den Konzentrationen der PCB in der Luft. In den Abbildungen 23 und 24 sind die Daten für den Zeitraum Februar 2006 bis November 2011 dargestellt. Für die Messzeiträume von EMPOP wurden jeweils zwei Dreimonatsproben gemeinsam analysiert.

Maximalwerte wurden bei den jeweiligen Summen der mono-*ortho*-PCB im Frühjahr 2012 und der Indikator-PCB für die zweite Jahreshälfte 2008 festgestellt. Im Februar 2012 herrschte in Mitteleuropa eine längere Witterungsphase mit NO-Strömung und kalten Temperaturen. Durch die im Spätwinter beginnende Labilisierung der Atmosphäre kann davon ausgegangen werden, dass die aus Ostmitteleuropa (Tschechien, Polen etc.) herantransportierten schadstoffbelasteten Luftmassen nicht nur an den Alpenrand sondern auch in die höheren Schichten gelangen.

Ein eindeutiger linearer Trend ist bei den PCB-Summenkonzentrationen nicht zu erkennen. Allgemein waren in den Jahren 2009 bis 2011 die Summenkonzentrationen am geringsten. Danach stiegen sie wieder leicht bis mäßig an. Dagegen liegt für die Einzelkongenere PCB 28 und 123 ein negativer Trend ($p < 0,05$) vor. Bei den PCB 114, 138 und 189 ist von einer Zunahme ($p > 0,05$) auszugehen.

Im Vergleich zu anderen alpinen Standorten wie dem Weißfluhjoch (Schweiz) ist die Luft an der UFS Schneefernerhaus, d. h. am nördlichen Alpenrand, wiederum stärker mit PC belastet als in den Zentralalpen. Das ergibt sich aus der Tatsache, dass die Quellengebiete außerhalb des Alpenbereichs liegen.

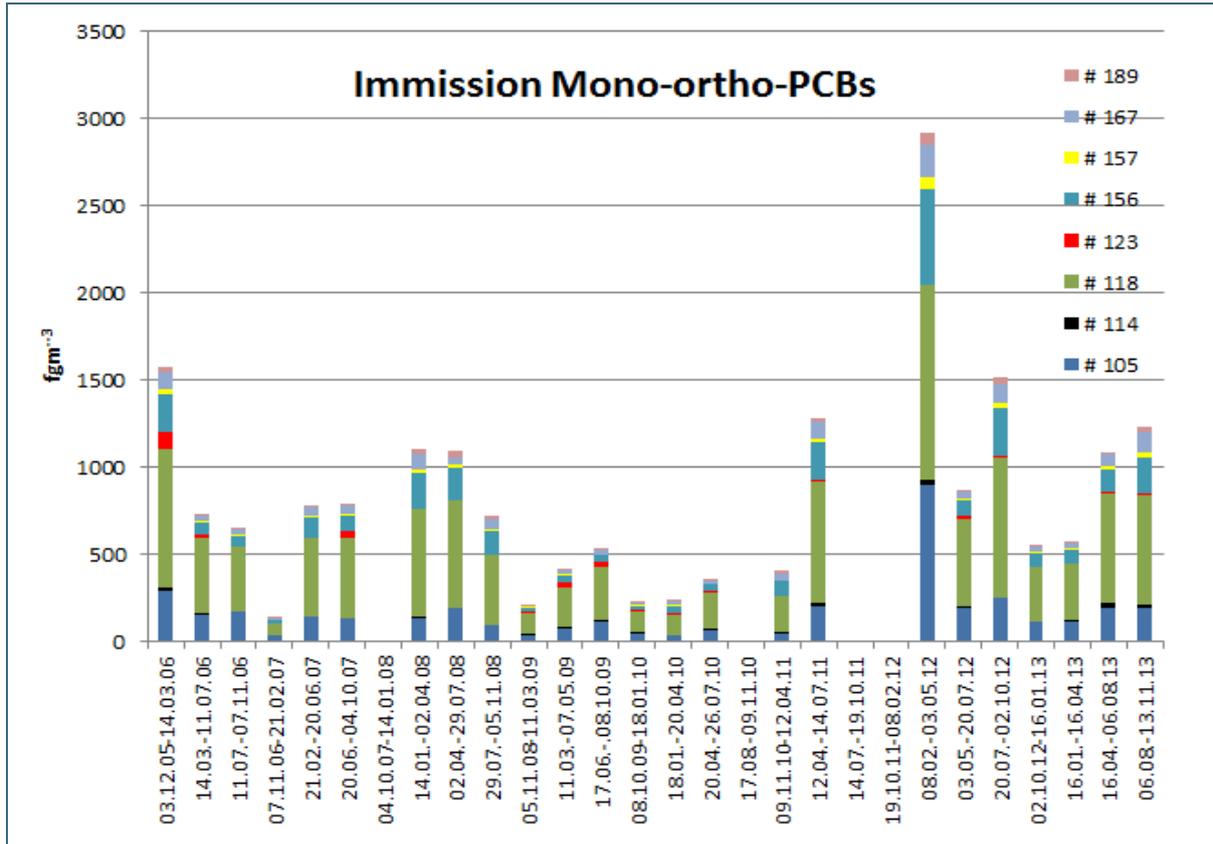


Abb. 23: Immissionskonzentrationen der mono-ortho-PCB für den Zeitraum Dezember 2005 bis November 2013 (gewichtet über alle vier Trajektorien)

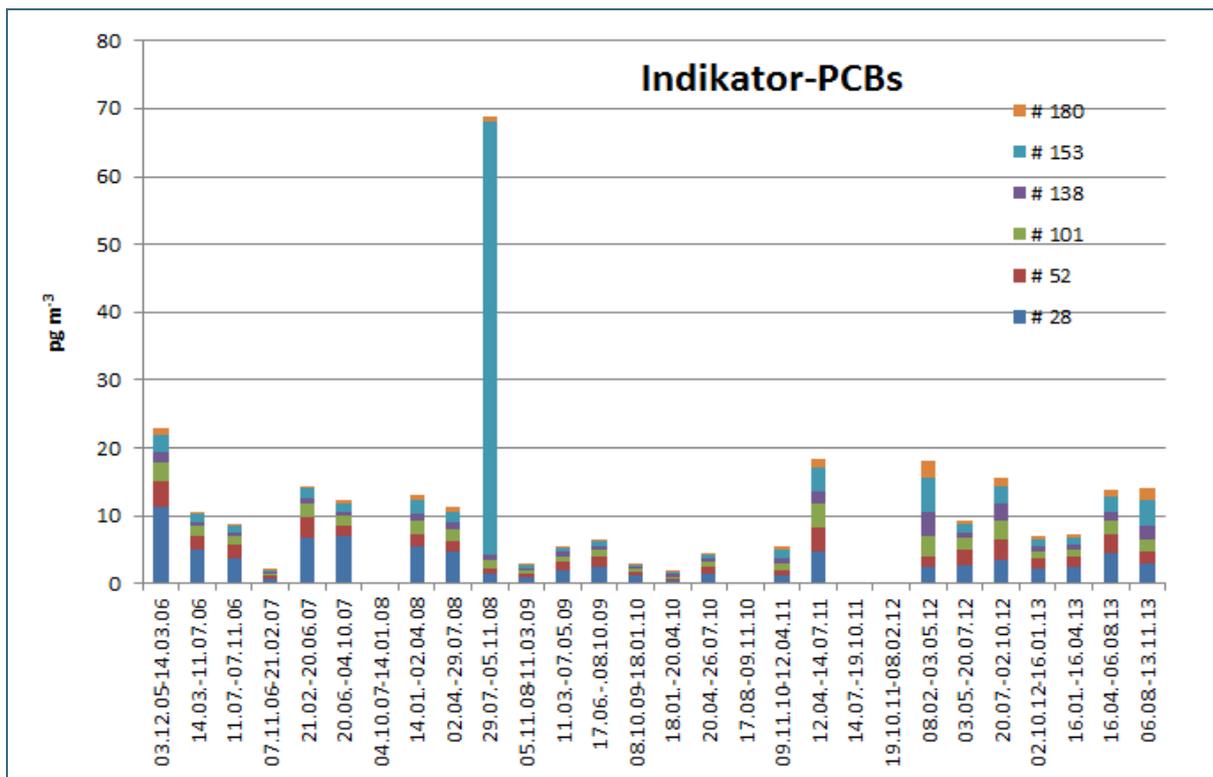


Abb. 24: Immissionskonzentrationen der Indikator-PCB für den Zeitraum Dezember 2005 bis November 2013 (gewichtet über alle vier Trajektorien)

Das Verhältnis der Luftkonzentrationen der einzelnen PCB-Kongenere zwischen Winter- und Sommerhalbjahrwerten lag zwischen 0,7 und 2,0 (bezogen auf die Mittelwerte) und zwischen 0,4 und 1,6 (für die Mediane) (Abb. 25). Meist waren die Immissionen in der wärmeren Jahreszeit höher als in der kalten. Die jahreszeitlichen Verläufe an den drei Standorten Zugspitze, Sonnblick (Österreich) und Weißfluhjoch zeigen zwar untereinander große Unterschiede, sind aber alle im Sommerhalbjahr höher als im Winterhalbjahr. Höhere PCB-Konzentrationen im Sommer im Vergleich zum Winter wurden ebenfalls an den LfU-Messstationen im bayerischen Voralpenland (Grassau, Augsburg) sowie in Nordbayern (Kulmbach) gemessen (Körner et al., 2006). Die Ursache für den Jahresgang liegt in der Tatsache, dass die PCB, die zwar ganzjährig aus Produkten und Materialien emittiert werden, besonders bei höheren Temperaturen u. a. auch aus natürlichen Reservoiren (Boden, Nadelbäume) remobilisiert werden.

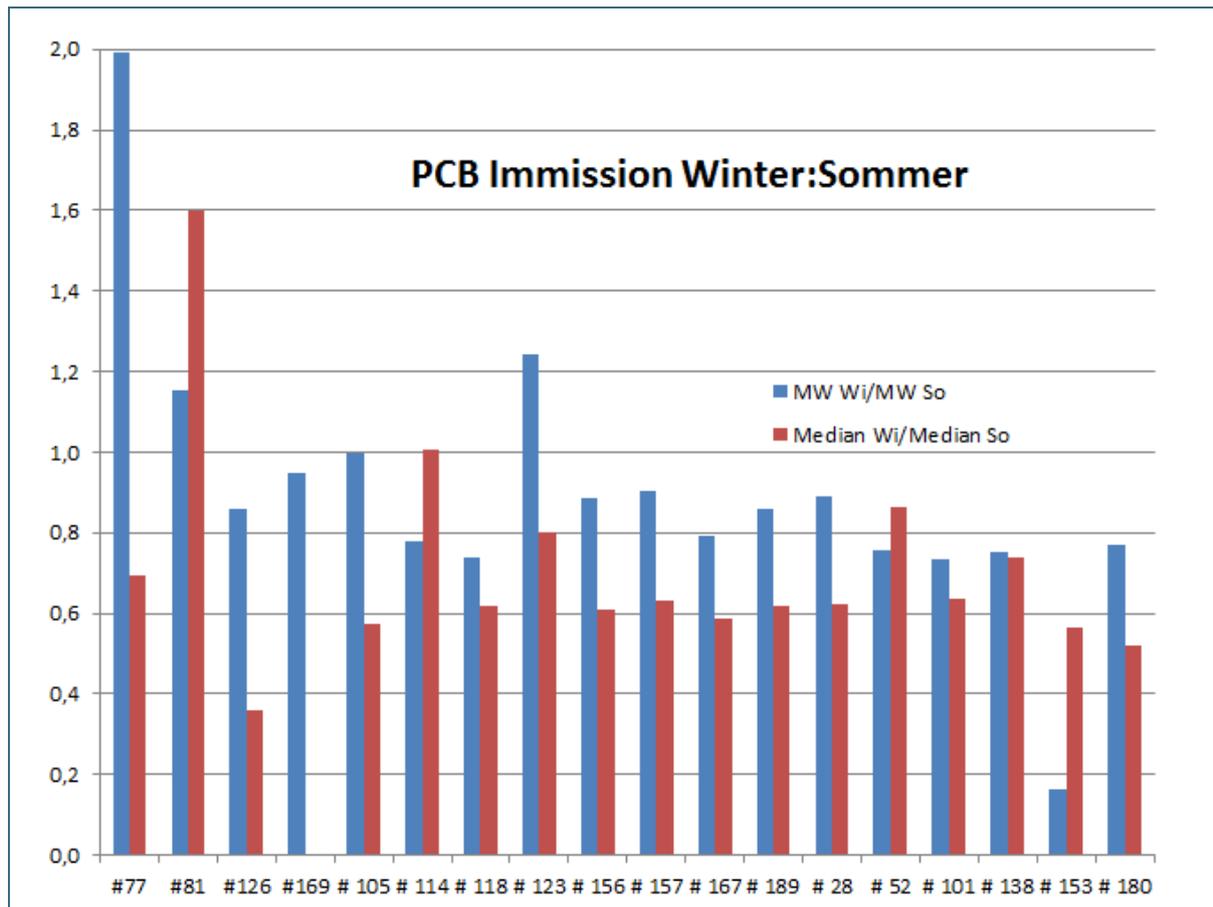


Abb. 25: Verhältnis der Immissionskonzentrationen der PCB im Vergleich zwischen Winter- und Sommerhalbjahr für den Zeitraum 2005 bis 2013 (gewichtet über alle vier Trajektorien)

Vielfach war die Luft aus NO am stärksten mit PCB belastet, am zweitstärksten die aus der undefinierten Region. Kamen die Luftmassen aus NW oder S, so wurden geringere Konzentrationen ermittelt (Abb. 26 und 27). Somit kommt als primäre Quellenregion für die UFS Schneefernerhaus der Raum München/Augsburg/Regensburg und Tschechien/Polen in Frage. Dazu kommt die bei allen POP auftretende ubiquitäre Remobilisierung aus natürlichen Umweltkompartimenten.

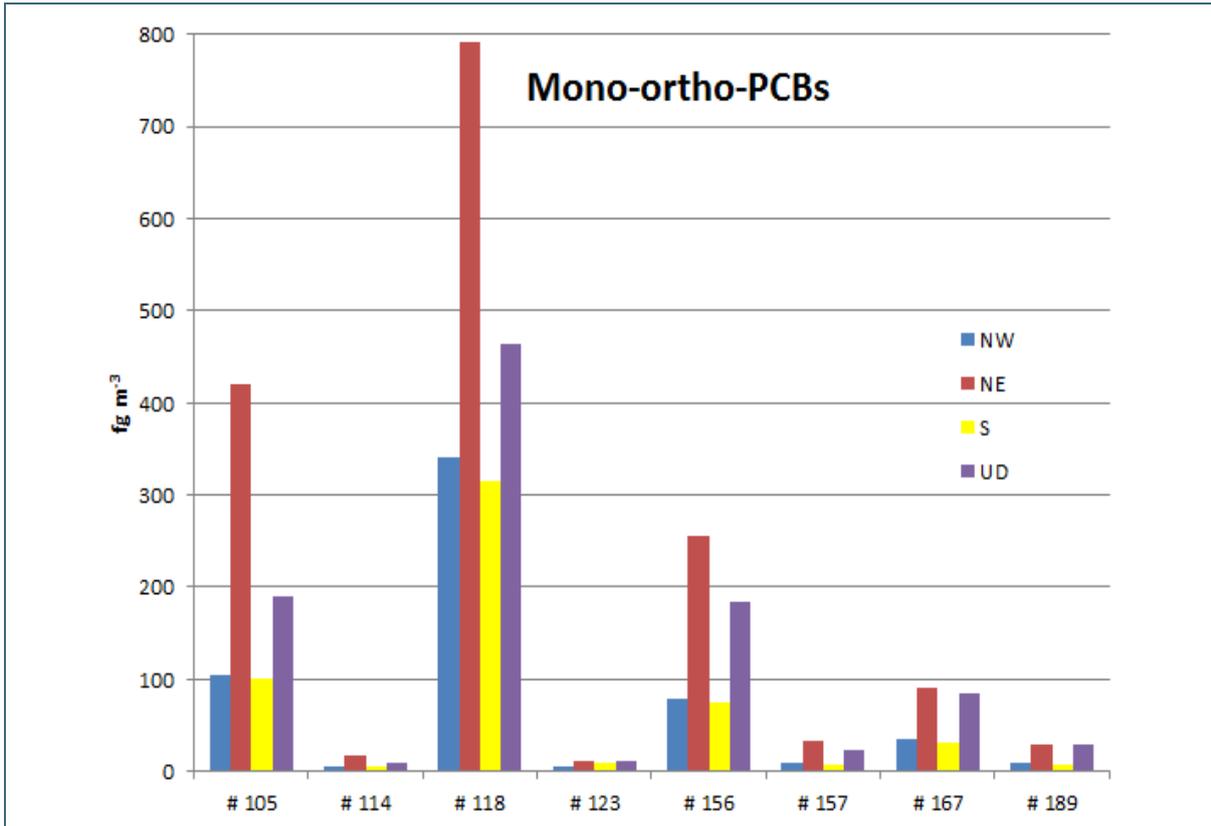


Abb. 26: Immissionskonzentrationen der mono-ortho-PCB nach Herkunftsn gemittelt über den Zeitraum 2005 bis 2013

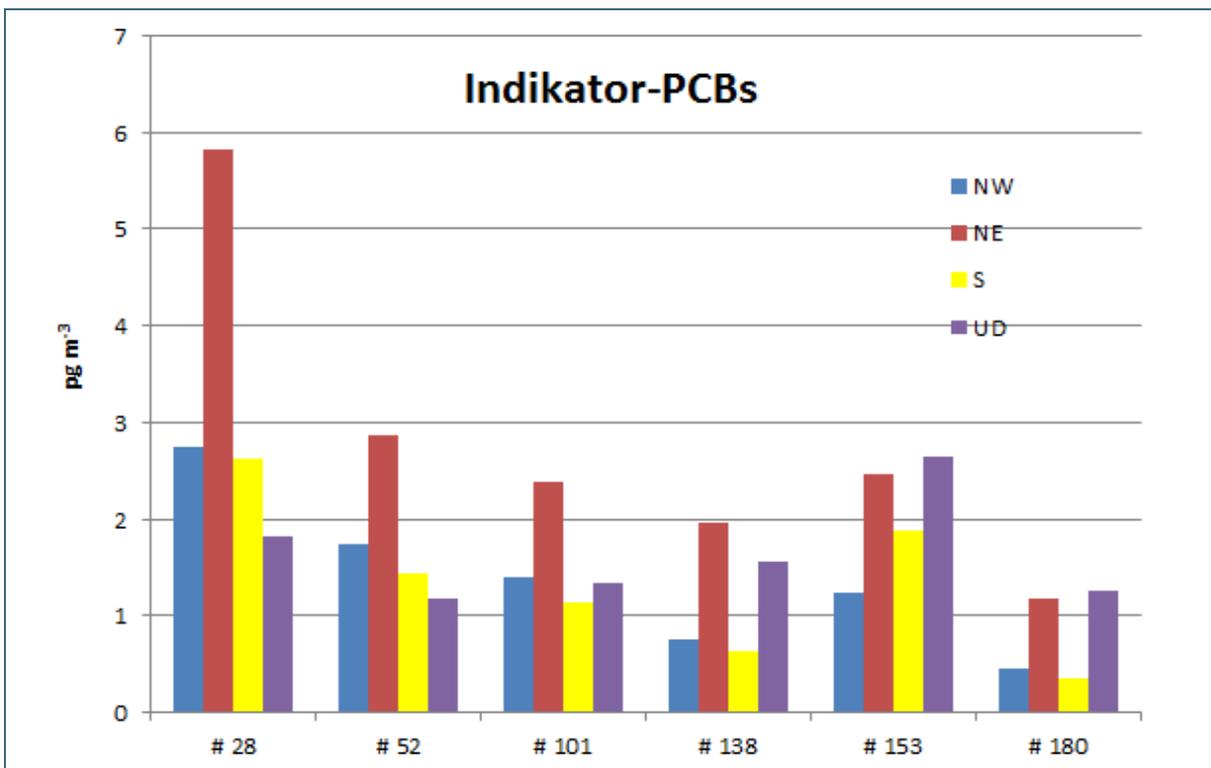


Abb. 27: Immissionskonzentration der Indikator-PCBs für die einzelnen Herkunftsn gemittelt über den Zeitraum 2005 bis 2013

3.3.2 Depositionsmessungen

Die Depositionsraten für die dioxinähnlichen mono-*ortho*-PCB und die Indikator-PCB sind für die einzelnen Messperioden im Zeitraum 2005 bis 2013 in den Abbildungen 28 und 29 dargestellt. Während in den ersten Jahren vierteljährlich analysiert wurde, wurden ab 2011 nur zwei Mischproben pro Jahr auf PCB analysiert. Um die äquidistante Darstellung und den Jahresgang der ersten Jahre beibehalten zu können, sind ab 2011 pro Halbjahr zwei identische Werte dargestellt.

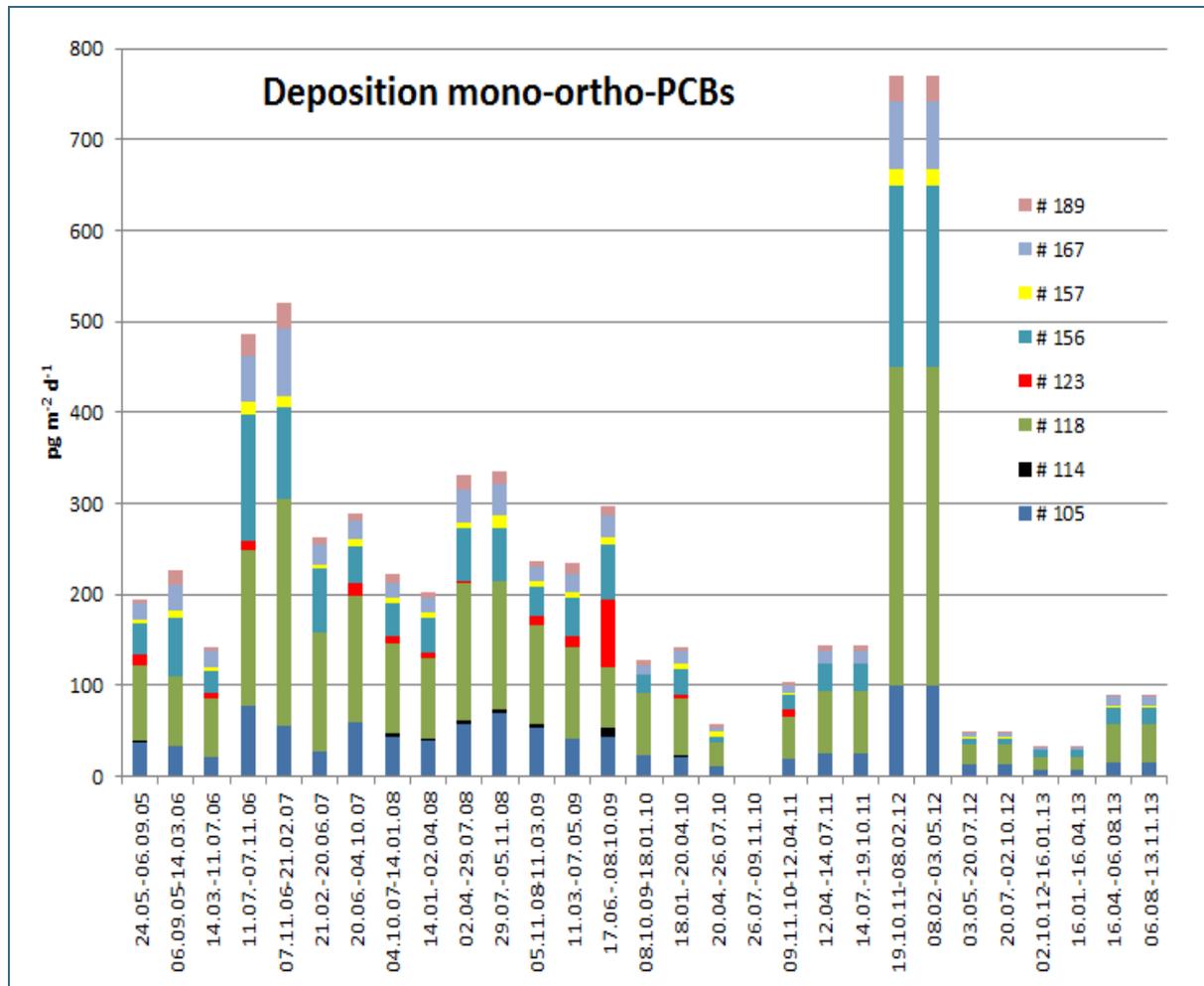


Abb. 28: Zeitlicher Verlauf der Depositionsraten der mono-*ortho*-PCB für den Zeitraum Mai 2005 bis November 2013. Ab April 2011 wurden die Proben von zwei aufeinanderfolgenden Beprobungszeiträumen zu einer Mischprobe zusammengefasst und sind im Diagramm jeweils doppelt aufgeführt.

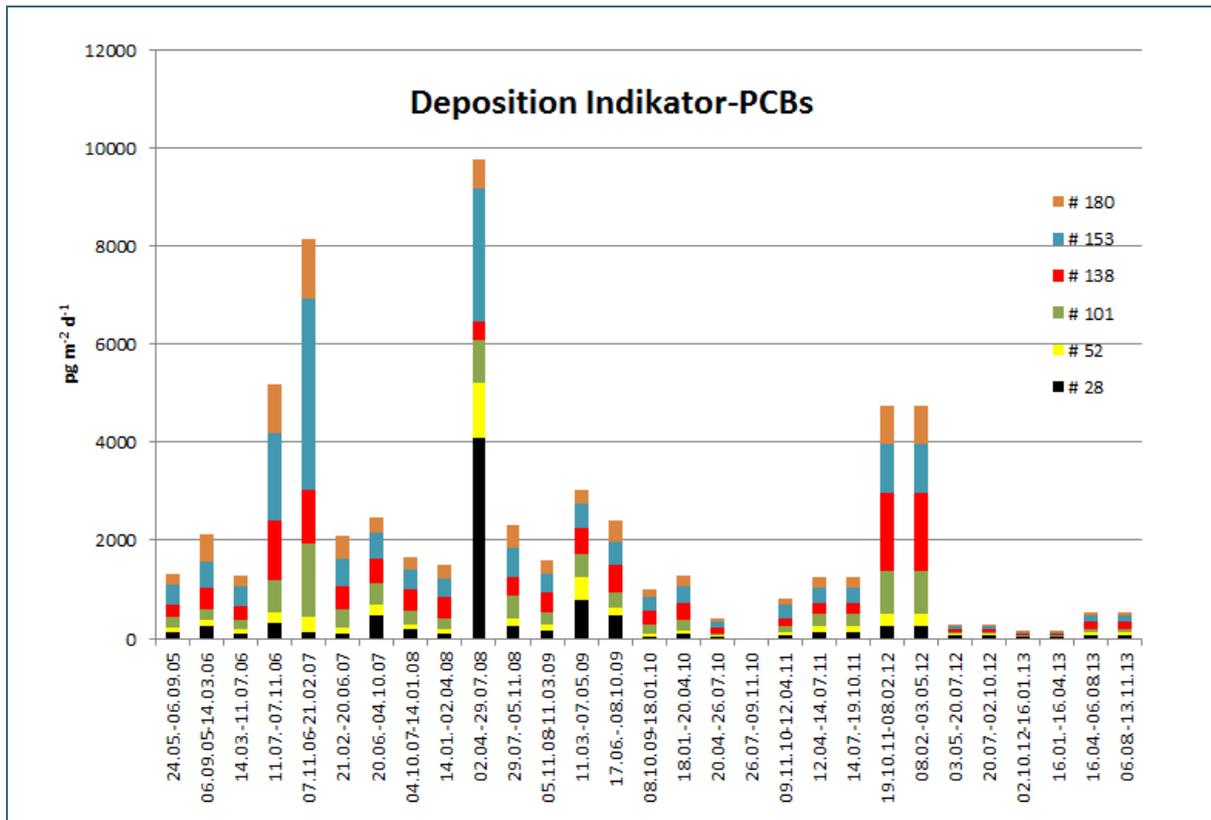


Abb. 29: Zeitlicher Verlauf der Depositionsraten der Indikator-PCB (Ballschmitter-PCB) für den Zeitraum Mai 2005 bis November 2013. Ab April 2011 wurden die Proben von zwei aufeinanderfolgenden Beprobungszeiträumen zu einer Mischprobe zusammengefasst und sind somit im Diagramm jeweils doppelt aufgeführt.

Von dem extrem hohen Wert in der Periode Oktober 2011 bis Mai 2012, in die der extrem kalte Monat Februar 2012 fällt (hier entsprechend dargestellt als zwei Perioden) abgesehen, liegt eine gewisse Tendenz zu einem Rückgang der PCB-Deposition vor. Signifikante negative Trends ($p < 0,05$) wurden für PCB 126 (Ergebnisse nicht abgebildet), PCB 153 und PCB 180 sowie für die Summe der Indikator-PCB ermittelt. Allerdings fallen hohe Summenwerte besonders bei den non-*ortho*-PCB (Ergebnisse nicht abgebildet) und mono-*ortho*-PCB in dem genannten Zeitraum deutlich aus dem Schema abnehmender Depositionen.

Tendenziell sind die Summen in den Winterhalbjahren höher als in den jeweiligen Sommerhalbjahren. Legt man die Mittelwerte zugrunde, so liegen die Verhältnisse für die Summen der sechs Indikator-PCB, non-*ortho*-PCB und mono-*ortho*-PCB bei 1,1, 1,3 bzw. 1,4 für den Vergleich Winter- zu Sommerhalbjahr. Die entsprechenden Verhältnisse bezogen auf die Median-Werte liegen bei 1,2, 0,85 bzw. 1,25. Der hohe Wert in der Periode Oktober 2011 bis Mai 2012 hat einen deutlichen Einfluss. Die in MonAirNet (Weiß, 2012) gemessenen PCB-Depositionen zeigen für einzelne Kongenere und Homologe signifikante saisonale Unterschiede mit den höchsten Depositionen während der Herbstperiode.

In Tabelle 9 sind die an der UFS gemessenen Depositionsraten für die Indikator-PCB Literaturdaten gegenübergestellt. Eine Schwierigkeit bei der Interpretation solcher Daten besteht darin, dass diese aus unterschiedlich konzipierten Messprogrammen mit differierenden Sammeleinrichtungen stammen und auf verschiedene Jahre und nur kurze Messkampagnen bezogen sind. Trotzdem fällt auf, dass solche Messungen recht ähnliche Werte zeigen. Das gilt sowohl für frühere Depositions- und Wasserkonzentrationsmessungen an einem 2400 m hoch gelegenen Bergsee in den Tiroler Alpen bei Inns-

bruck (Krautter und Seidl, 2002) als auch für entsprechende Messungen an relativ unbeeinflussten Standorten in der Lagune von Venedig sowie Erhebungen in einem Naturpark im Südosten von Brasilien. Die Datenlage zeigt an, dass die Deposition von PCB in sogenannte Reinluftgebieten ubiquitär in durchaus relevanten Konzentrationen auftritt. Näher an den Ballungszentren ergeben sich dagegen entsprechend höhere Einträge. So wurden höhere Depositionsraten im Alpenvorland sowie in Nordbayern für die Jahre 2002 und 2003 gemessen (Körner et al., 2006). Die im Zeitraum 2011 bis 2012 im Rahmen von MonAirNet in Österreich und Tschechien gemessenen Einträge waren höher als an der Zugspitze. Die Depositionsraten in Südböhmen und Mähren waren zudem höher als die an den nieder- und oberösterreichischen Standorten erfassten Einträge.

Tab. 9: Depositionsraten für die Summe der sechs Indikator-PCB für die UFS Schneefernerhaus im Vergleich zu Messergebnissen aus der Literatur

Standort	Depositionsraten (ng/(m ² *d))		Standortbeschreibung
	Sommer	Winter	
UFS	0,29,7	0,28,1	Alpen
Itatiaia (Brasilien) ^a	1,291,67	5,616,3 ^a	Naturreservat
Volta Redonda (Brasilien) ^a	8,616,3	3,462,6 ^a	Stadt
Lagune von Venedig (Italien) ^b	0,731,9 0,13,9		beeinflusst („impact sites“) weniger beeinflusst („remote sites“)
Ostseegebiet (16 Stationen) ^c	1,25,6 / 17,9 (Mediane/ Maxima)		küstennah
Gossenköllesee (Österreich) ^d	3,3 (Mittelwerte)		Alpen (2400 m über NN)
Alpenvorland und Nordbayern (drei Stationen) ^e	3840 (Mediane)		Stadt und Land
Oberösterreich/ Niederösterreich ^f	1,54,2		Stadt und Land
Südböhmen/Mähren ^f	2,021,1		Stadt und Land

^a de Souza Pereira et al. (2007), ^b Rossini et al. (2005), ^c Agrell et al. (2002), ^d Carrera et al. (2002), ^e Körner et al. (2006), ^f Weiß (2012)

An der UFS lag die Summe der dioxinähnlichen PCB zwischen 0,1 und 0,5 ng/(m²*d) und somit deutlich niedriger als in industrienäheren Gebieten Mitteleuropas. So wurden entsprechende PCB-Depositionsraten von etwa 5,4 ng/(m²*d) in Ispra, Nähe Lago Maggiore (Italien) am Rande der Poebene gemessen (Castro-Jiménez et al., 2008). An den Dauerbeobachtungsstationen Augsburg, Kulmbach und Grassau ermittelte das LfU 2002 bis 2003 mit 3,4, 3,8 und 4,5 ng/(m²*d) (Mediane) im Vergleich zur UFS ebenfalls deutlich höhere Einträge (Körner et al., 2006).

Berechnet man die Toxizitätsäquivalentgehalte der PCB für die einzelnen Messperioden, so deuten sich zwischen 2007 und 2009 höhere Werte an. Danach wurden bis 2013 Werte wiederum unter 0,2 pg WHO-TEQ/(m²*d) (Abb. 30).

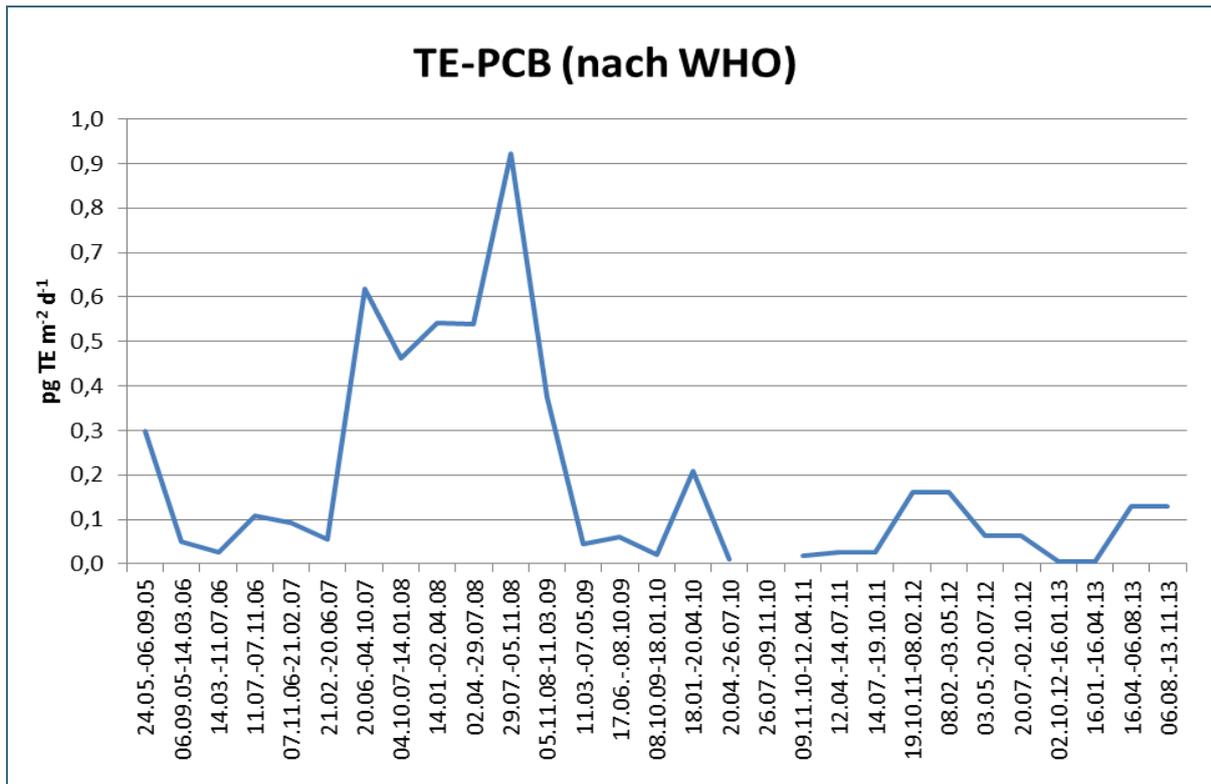


Abb. 30: Verlauf der Toxizitätsäquivalentgehalte der PCB (TE-PCB nach WHO 1998)

Zusammenfassend ergibt sich für die Immission und die Deposition der PCB Folgendes: Die Konzentrationen in der Luft sind an der UFS entsprechend der größeren Entfernung von möglichen Emissionsgebieten geringer als an anderen Messstandorten in Bayern. Ein einheitlicher Trend der Luftkonzentrationen ist für die einzelnen Kongenere nicht auszumachen; für wenige Substanzen wurden negative bzw. positive lineare Trends berechnet. Dagegen zeigen die Depositionsraten insgesamt eher die Tendenz zur Abnahme. Möglicherweise meteorologisch bedingt sein könnte das Maximum bei Immission und Deposition im kalten Spätwinter 2012, wo vermutlich aus NO mit der Luft höhere PCB-Konzentrationen an den Standort transportiert wurden. Allgemein sind gerade Luftmassen aus NO mit höheren PCB-Konzentrationen in der Luft bzw. mit höheren Depositionen verbunden.

3.4 PCDD/F

3.4.1 Immissionsmessungen

Die Konzentrationen von Dioxinen und Dibenzofuranen in der Luft weisen im Gegensatz zu den PCB insgesamt einen leicht abfallenden Verlauf auf (Abb. 31). In den Jahren 2009 bis 2011 wurden die geringsten Werte beobachtet, was auch bei den PCB zu erkennen war. Seit Beginn des Projektzeitraums von EMPOP hat die Immission der PCDF wieder zugenommen. Ab April 2011 wurden jeweils zwei Proben zu einer Mischprobe zusammengefasst. Die berechneten Konzentrationen beziehen sich auf die Summe der für die beiden dreimonatigen Probenahmezeiträume ermittelten Luftvolumina. Die Toxizitätsäquivalente (WHO 1998) weisen für die einzelnen Probenahmeperioden ebenfalls zwei maximale Bereiche auf (Abb. 32). Infolge der Erniedrigung der Nachweisgrenzen durch Verwendung eines neuen Massenspektrometers ist es nicht völlig ausgeschlossen, dass der zweite Konzentrationsanstieg teilweise durch die Geräteumstellung hervorgerufen wurde.

Die gemessenen Konzentrationen für die Summe aus dioxinähnlichen PCB und PCDD/F liegen mit 0,1 bis 1,3 fg/m^3 für die PCB-TEQ und 0,1 bis 4,1 fg/m^3 für die PCDD/F-TEQ deutlich unter dem Zielwert für die langfristige Luftreinhalteplanung des LAI (Summe der PCDD/F und PCB: 150 fg/m^3). Vergleichswerte von unterschiedlich beeinflussten Messorten in Nürnberg und Umgebung und München (Stadt Nürnberg, 2012) lagen ebenfalls unter dem Zielwert, aber deutlich über dem an der UFS gemessenen Werte (485 fg/m^3 PCDD/F-TEQ).

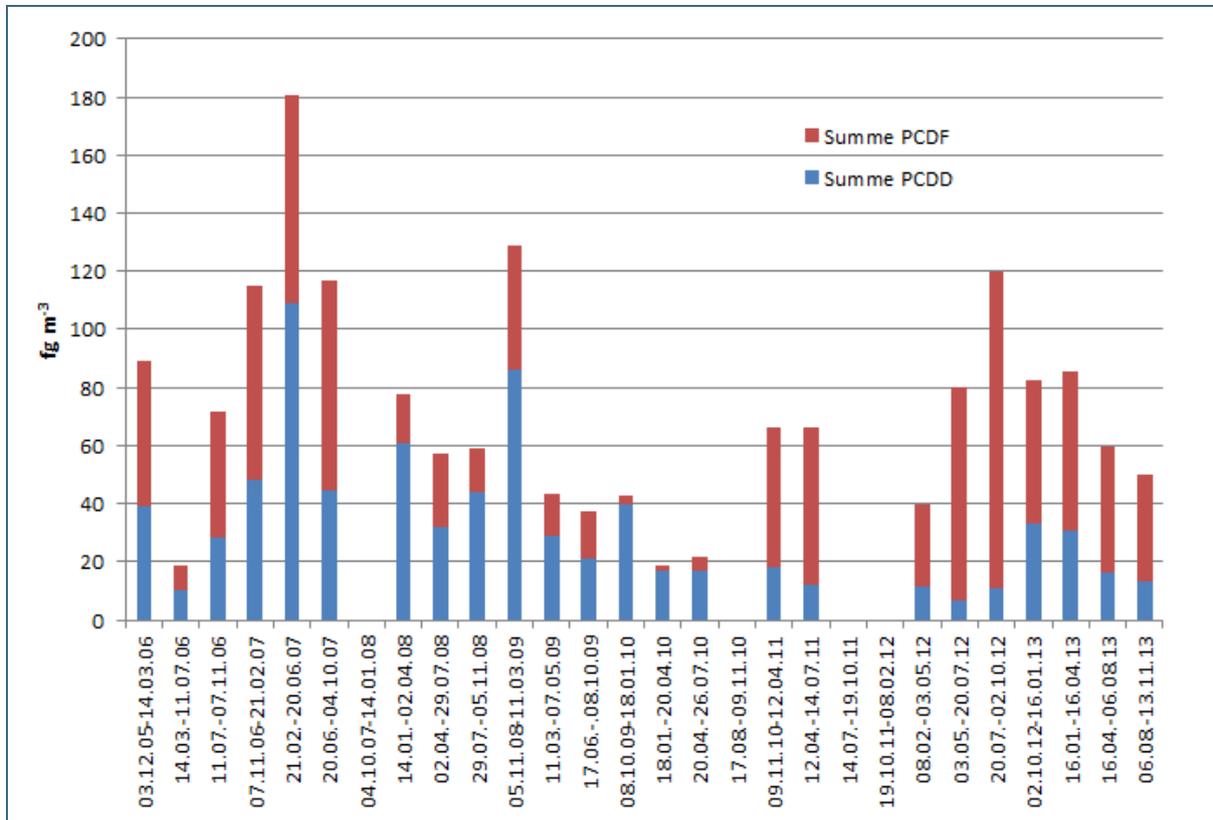


Abb. 31: Immissionskonzentrationen der PCDD/F für den Zeitraum Dezember 2005 bis November 2013 (gewichtet über alle vier Trajektorien)

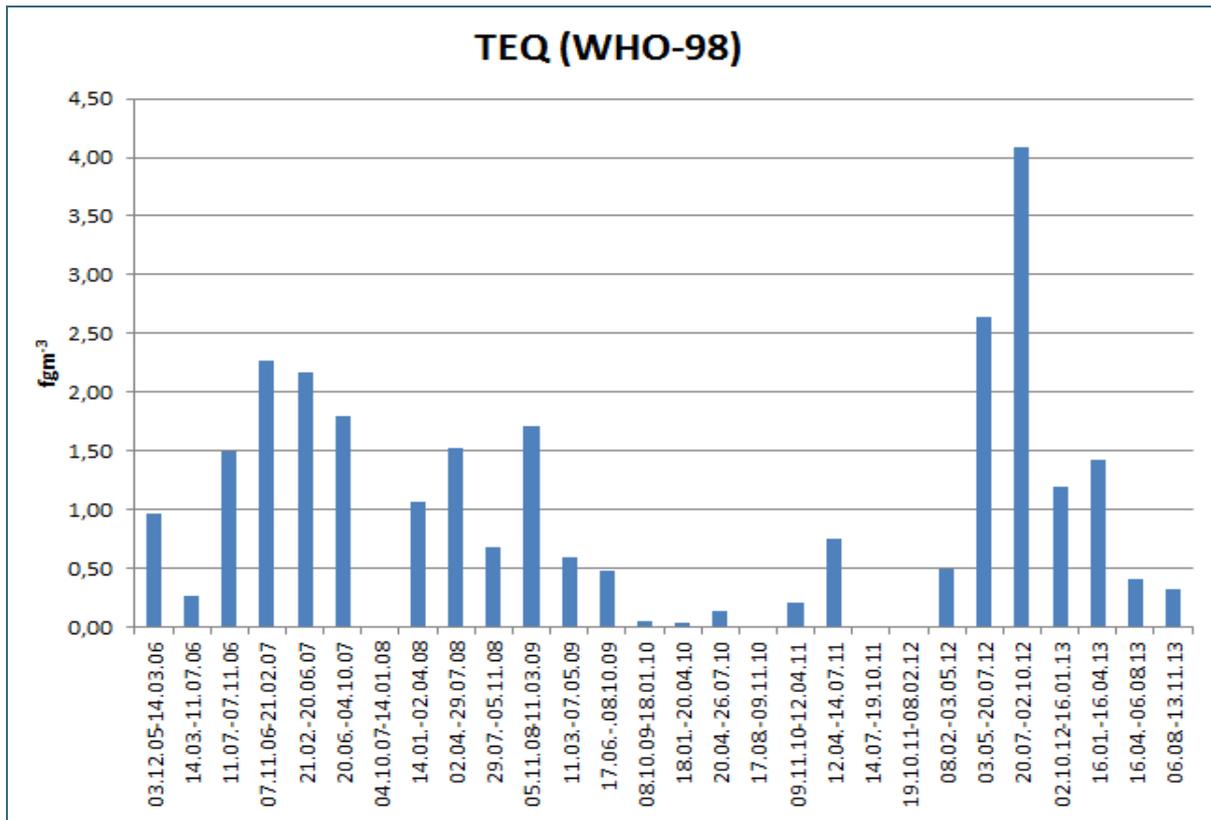


Abb. 32: Verlauf der Toxizitätsäquivalente (TEQ WHO-98) der PCDD/F für den Zeitraum Dezember 2005 bis November 2013 (gewichtet über alle vier Trajektorien)

Für die Kongenere 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF ($p < 0,05$) und 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF ($p < 0,001$) liegt ein negativer Trend vor. Die durch das neue Massenspektrometer bedingten niedrigeren Nachweisgrenzen kommen hier wenig zum Tragen.

Die prozentualen Anteile der Summen der tetra- bis octachlorierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane an der Gesamtsumme der PCDD/F liefern für die Station UFS meist ein charakteristisches Homologenprofil (Abb. 33), wie es für den ländlichen Raum üblich ist. So nimmt im Allgemeinen der Anteil der PCDF mit dem Chlorierungsgrad ab, während es sich für die PCDD genau umgekehrt verhält (Lohmann und Jones, 1998). Im Laufe des Untersuchungszeitraums 2005 bis 2013 fand eine Verschiebung zu den Furanen statt, welche allerdings nur teilweise mit der Umstellung auf das neue Messgerät begründet werden kann.

Die an der UFS gefundenen Homologenprofile für die Herkunftsgebiete zeigen weitestgehend ein für mitteleuropäische Verhältnisse übliches Muster, was vornehmlich Emissionen aus Verbrennungen und thermischen Prozessen zuzuordnen ist. Hier sind einerseits der Hausbrand, andererseits auch industrielle Verbrennungsprozesse und metallurgische Prozesse zu nennen. Die Holzverbrennung ist gerade im Alpenraum und im Alpenvorland eine wichtige Quelle für PCDD/F. Das Herkunftsgebiet NO ist gekennzeichnet durch einen höheren Anteil an OCDD, was möglicherweise Emissionen aus anderen industriellen Prozessen zugeschrieben werden kann (Ogura et al., 2001b). Insgesamt bleibt eine solche Zuordnung bei der extremen Vermischung in der Atmosphäre und den sehr geringen Konzentrationen spekulativ.

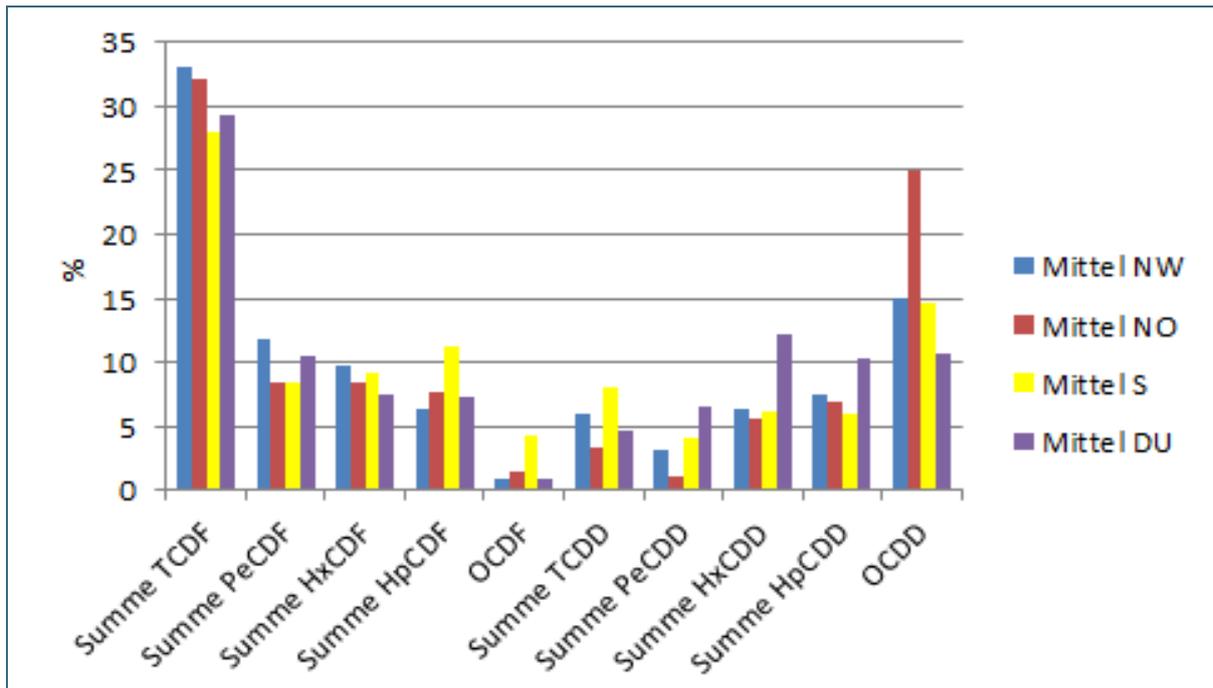


Abb. 33: Homologenprofile der PCDD und PCDF mit Normierung auf die Summe der PCDD und PCDF (Immission) für den Gesamtzeitraum 2005 bis 2013 für die vier Herkunftse (NW, NO, S, undefinierte Quellenregion UD)

Die Luftmassen aus NO waren wiederum insgesamt am stärksten mit PCDD/F belastet (Abb. 34), was möglicherweise auf den längeren Weg über Land und die vorgelagerten Industrieräume u. a. München, Regensburg, Linz und Prag zurückzuführen ist. Die tendenziell geringsten Immissionen traten bei der NW-Lage auf.

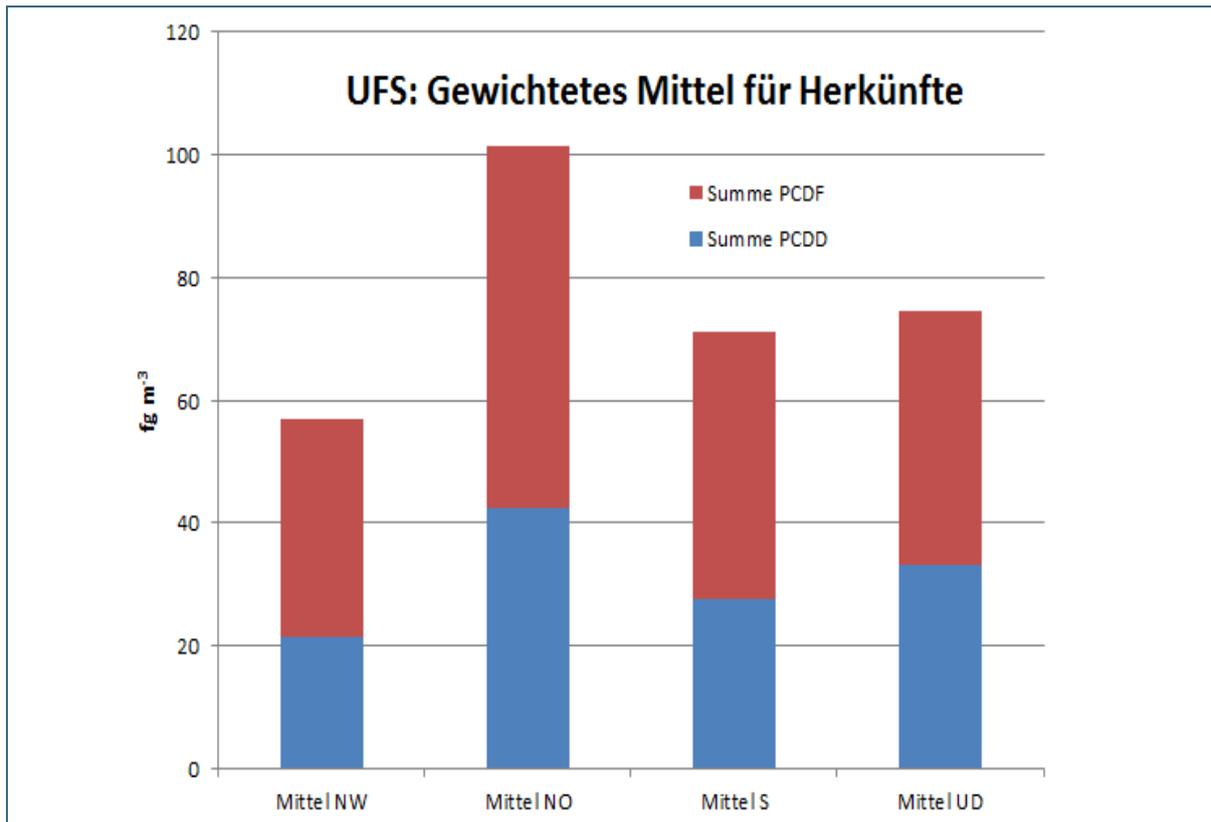


Abb. 34: Mittelwerte der Immissionskonzentrationen der PCDD/F für den Zeitraum 2005 bis 2013 für die einzelnen Herkünfte (gewichtet nach Häufigkeit der einzelnen Messintervalle am Gesamtzeitraum)

3.4.2 Depositionsmessungen

Die Depositionsraten der PCDD und PCDF für die einzelnen Messperioden im Zeitraum 2005 bis 2013 sind in den Abbildungen 35 und 36 dargestellt. Während in den ersten Jahren vierteljährlich analysiert wurde, wurden ab 2011 wie bei den PCB nur zwei Mischproben pro Jahr analysiert. Um die äquidistante Darstellung und den Jahrgang in den ersten Jahren beibehalten zu können, wurden ab 2011 pro Halbjahr wiederum zwei identische Werte dargestellt. Lag in der ersten Hälfte des Messzeitraums (bis 2009) der gesamte Eintrag von PCDD/F noch über $150 \text{ pg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, so liegt er seit 2009 bei knapp $50 \text{ pg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$. 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD ($p < 0,001$), OCDD ($p < 0,001$), 2,3,4,6,7,8-HxCDF ($p < 0,05$), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF ($p < 0,05$) und OCDF ($p < 0,05$) weisen einen negativen Trend auf. Die Toxizitätsäquivalente (WHO-TEQ 1998) sind ebenfalls deutlich zurückgegangen (Abb. 37). Beim Vergleich mit den Konzentrationen in der Luft fällt allerdings auf, dass der negative Trend beim Eintrag deutlicher ausgeprägt ist. Das Verhältnis PCDF zu PCDD hat im Laufe der Jahre leicht zugenommen.

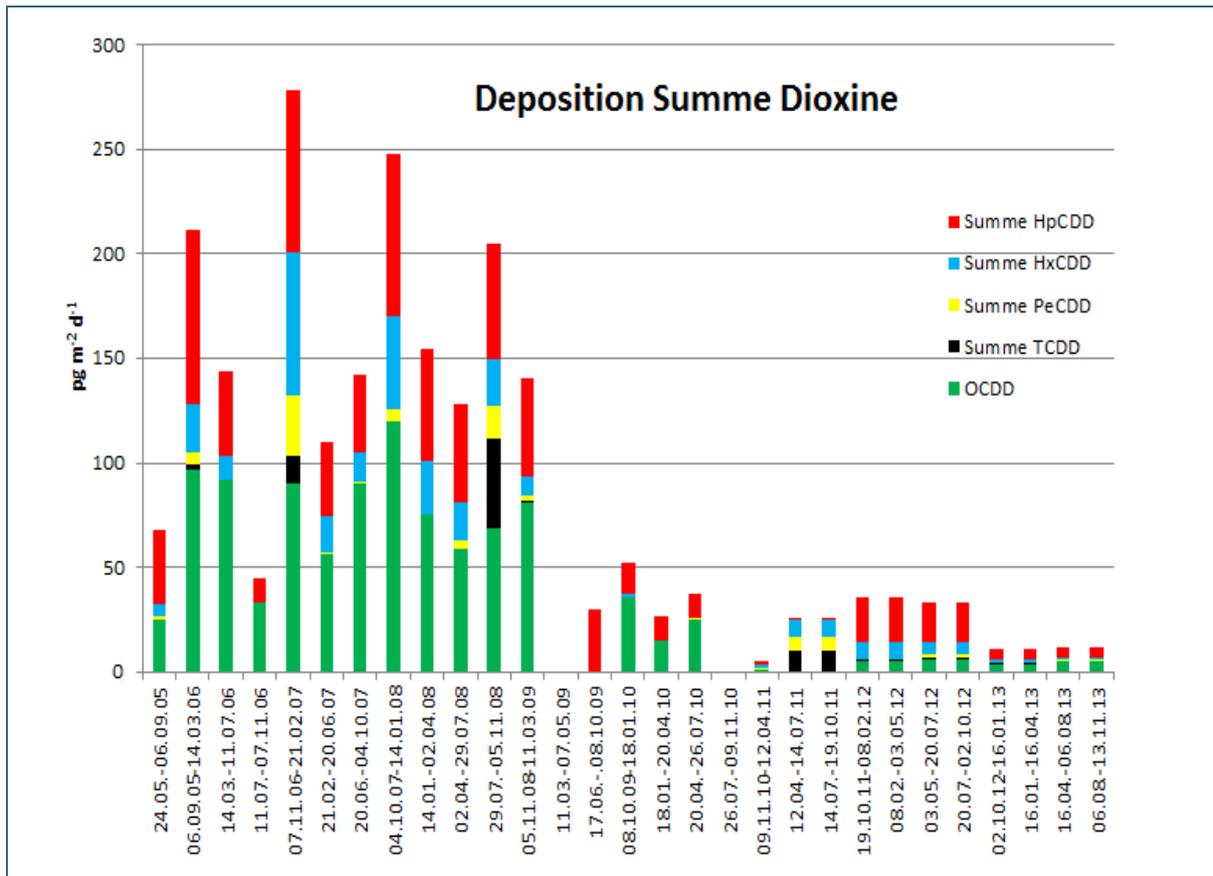


Abb. 35: Depositionsraten der PCDD (als Summe) für den Zeitraum Mai 2005 bis November 2013

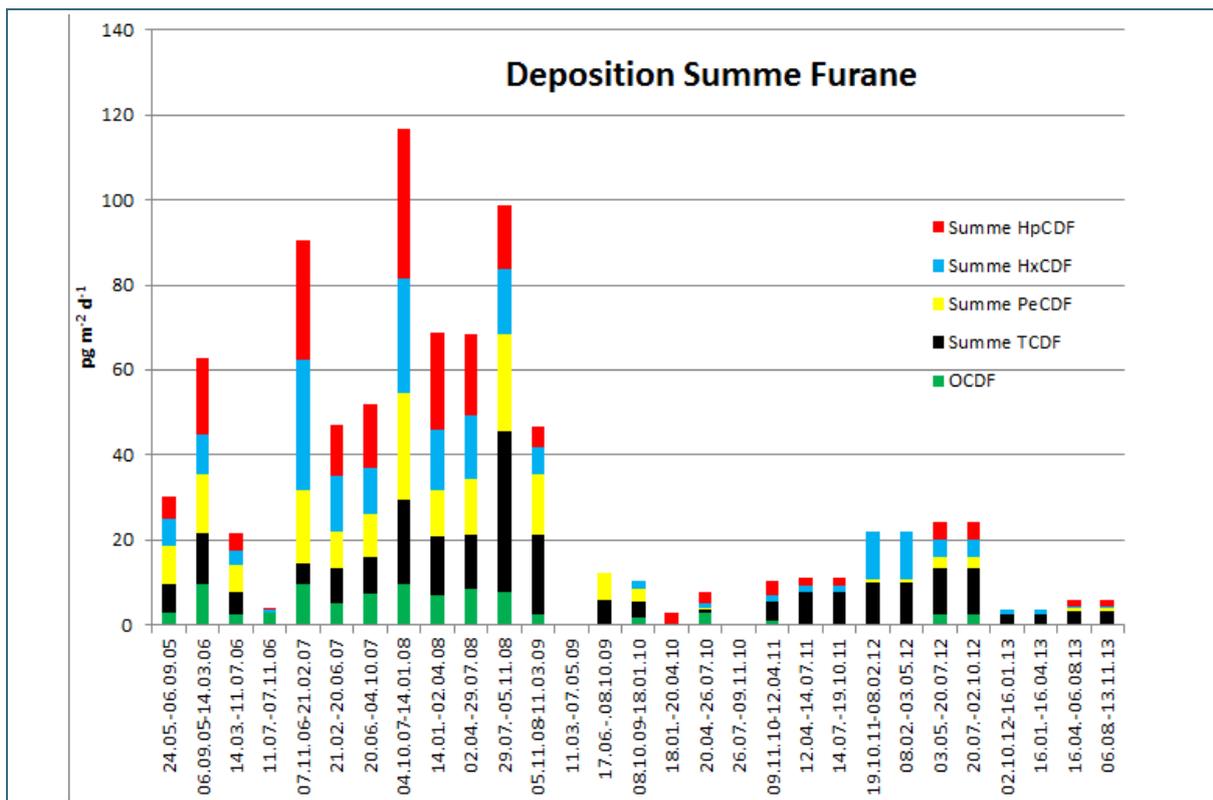


Abb. 36: Depositionsraten der PCDF (als Summe) für den Zeitraum Mai 2005 bis November 2013

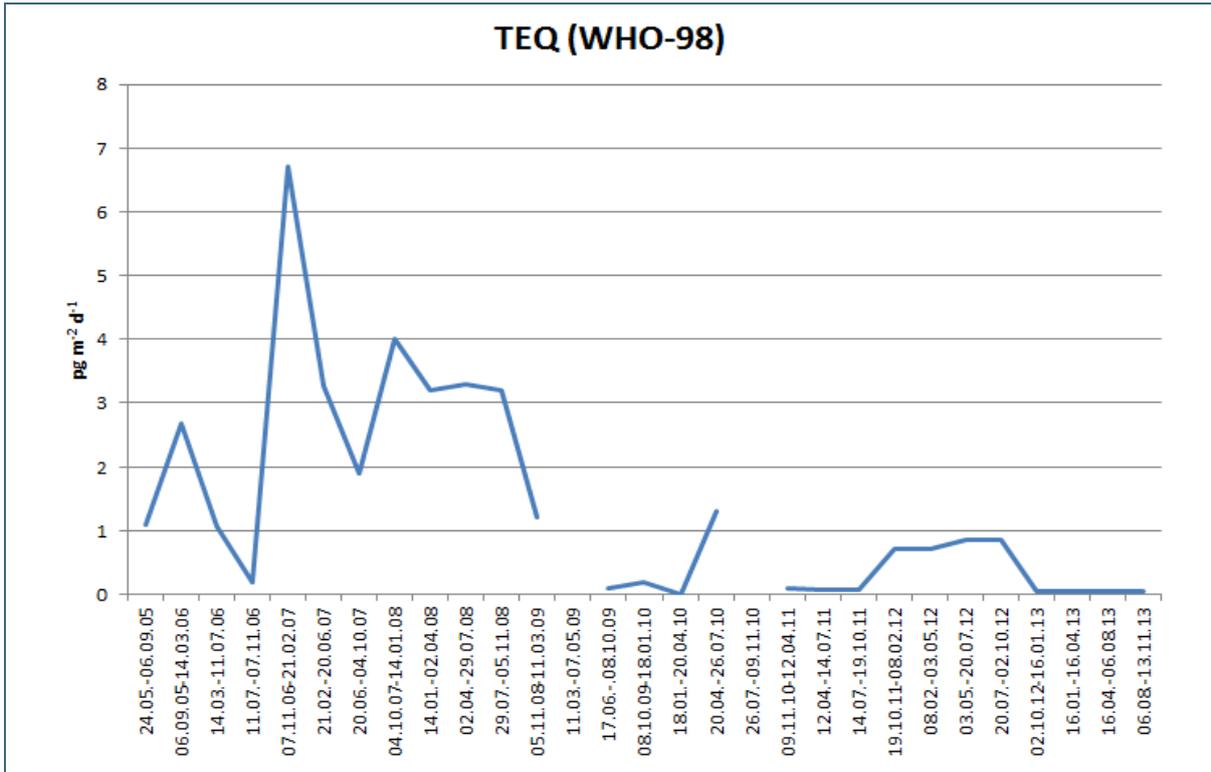


Abb. 37: Zeitlicher Verlauf der Toxizitätsäquivalente der PCDD/F-Deposition für den Zeitraum Mai 2005 bis November 2013 (TEQ nach WHO 1998)

Die Gesamtsumme der PCDD/F-Deposition beträgt im Winterhalbjahr im Mittel etwa das 1,2- (Median) bis 1,6-fache (Mittelwert) des Wertes im Sommerhalbjahr (Ergebnisse nicht abgebildet). Hausbrand im Winter ist für dieses Verhältnis verantwortlich. Das Homologenprofil für die Einträge zeigt im Vergleich zu den Konzentrationen in der Luft eine Verschiebung zu den höher chlorierten Dioxinen (Abb. 38). Hinsichtlich der Verteilung macht es kaum einen Unterschied, ob man die Mittelwerte oder Mediane aus den Einzeldepositionsdaten zugrunde legt.

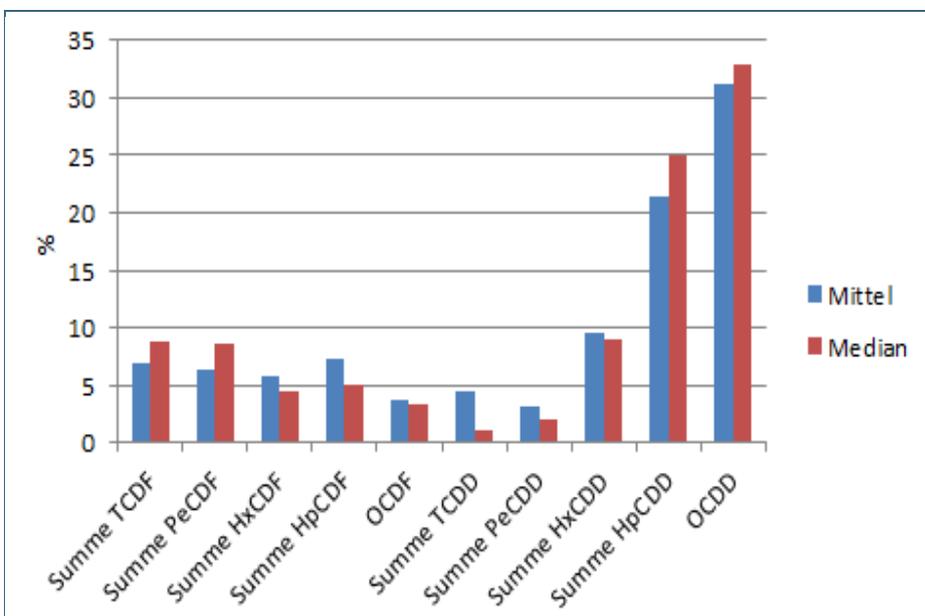


Abb. 38: Homologenprofile für die Einträge der PCDD/F für den Gesamtzeitraum 2005 bis 2013

Zusammenfassend ergibt sich für die Immission und die Deposition der PCDD/F Folgendes: Die Konzentrationen in der Luft sind an der UFS entsprechend der größeren Entfernung von Schadstoffquellen deutlich geringer als an anderen Messstandorten in Bayern. Für einige Kongenere zeichnet sich ein negativer Trend ab, wobei der Rückgang bei den Konzentrationen in der Luft und mehr noch bei den Depositionsraten auszumachen ist. Die höchsten Immissionen finden dann statt, wenn Luft aus NO an den Standort gelangt.

3.5 OCP

3.5.1 Immissionsmessungen

Für die OCP sind Messwerte für einen Zeitraum von Dezember 2005 bis April 2013 dargestellt. Der zeitliche Verlauf für PeCB, HCB und PCA ist ähnlich. Für alle drei Substanzen wird eine Abnahme beobachtet (Abb. 39). Diese ist beim PeCB am deutlichsten und auch signifikant ($p < 0,05$).

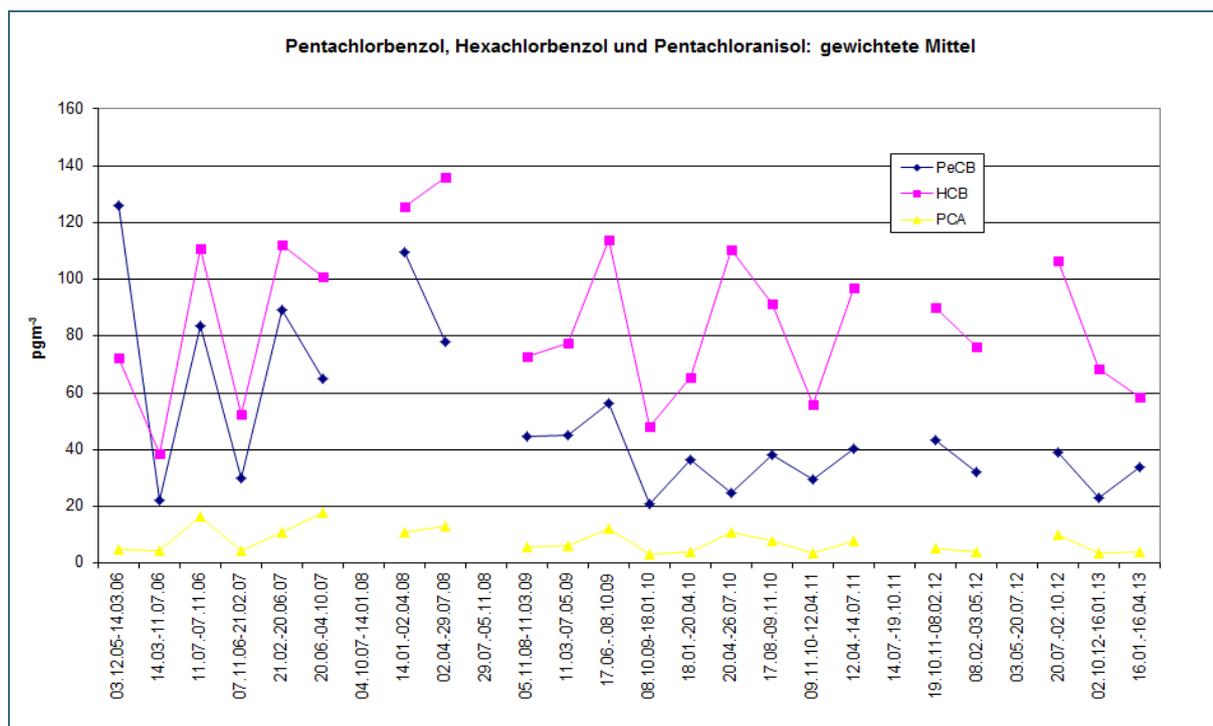


Abb. 39: Immissionskonzentration von PeCB, HCB und PCA im zeitlichen Verlauf (Dezember 2005 bis Januar 2013, gewichtet über alle vier Trajektorien)

Als Vertreter der sogenannten „emerging“ POP wurde das Endosulfan betrachtet (Abb. 40). Beim Endosulfan I (α -Endo) ist die Abnahme statistisch gesichert ($p < 0,05$), beim Endosulfan II (β -Endo) ist der Rückgang nicht so deutlich ausgeprägt, aber signifikant ($p < 0,05$). Allgemein werden deutlich geringere Konzentrationen an β -Endo ermittelt.

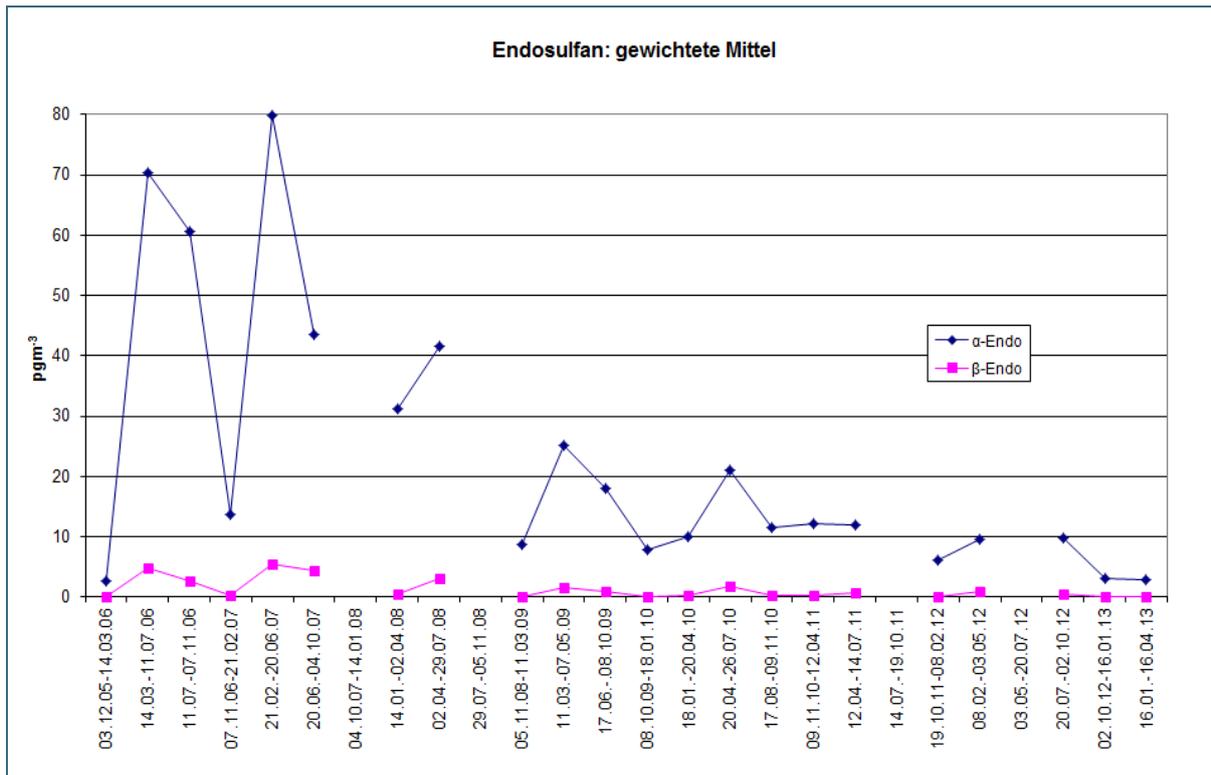


Abb. 40: Immissionskonzentrationen der Endosulfan-Isomere (α - und β -Endosulfan) im zeitlichen Verlauf (Dezember 2005 bis Januar 2013, gewichtet über alle vier Trajektorien)

Für Lindan (γ -HCH), das in der EU nicht mehr eingesetzt werden darf, wurden für den gesamten Betrachtungsraum 2005 bis 2013 in der Atmosphäre der Zugspitze Konzentrationen von 2,6 bis 33 pg/m^3 (Median: 10,8 pg/m^3) ermittelt. An der alpinen Station Weißfluhjoch (Schweiz) lag der Wert in den Jahren 2005 bis 2010 um ca. 30 % tiefer als im betrachteten Zeitraum auf der Zugspitze (UFS). Am Sonnblick (Österreich) wurden um den Faktor 25 höhere Werte ermittelt. Dort wurde jedoch in der Vergangenheit, d. h. in der Zeit vor Beginn der POP-Messungen, ein lindanhaltiges Holzschutzmittel eingesetzt, sodass die Daten für einen Vergleich nicht herangezogen werden können.

Aufgrund des vornehmlich im Sommerhalbjahr erfolgenden Einsatzes von Pestiziden und der in diesem Zeitraum aus den Böden und Pflanzen wieder entweichenden OCP findet man in der Zugspitze-Atmosphäre im Sommerhalbjahr bei der überwiegenden Anzahl der OCP höhere Konzentrationen als in der kälteren Jahreshälfte. Das Verhältnis Sommer-/Winterhalbjahr liegt überwiegend zwischen 1,3 und 2,0 (Abb. 41).

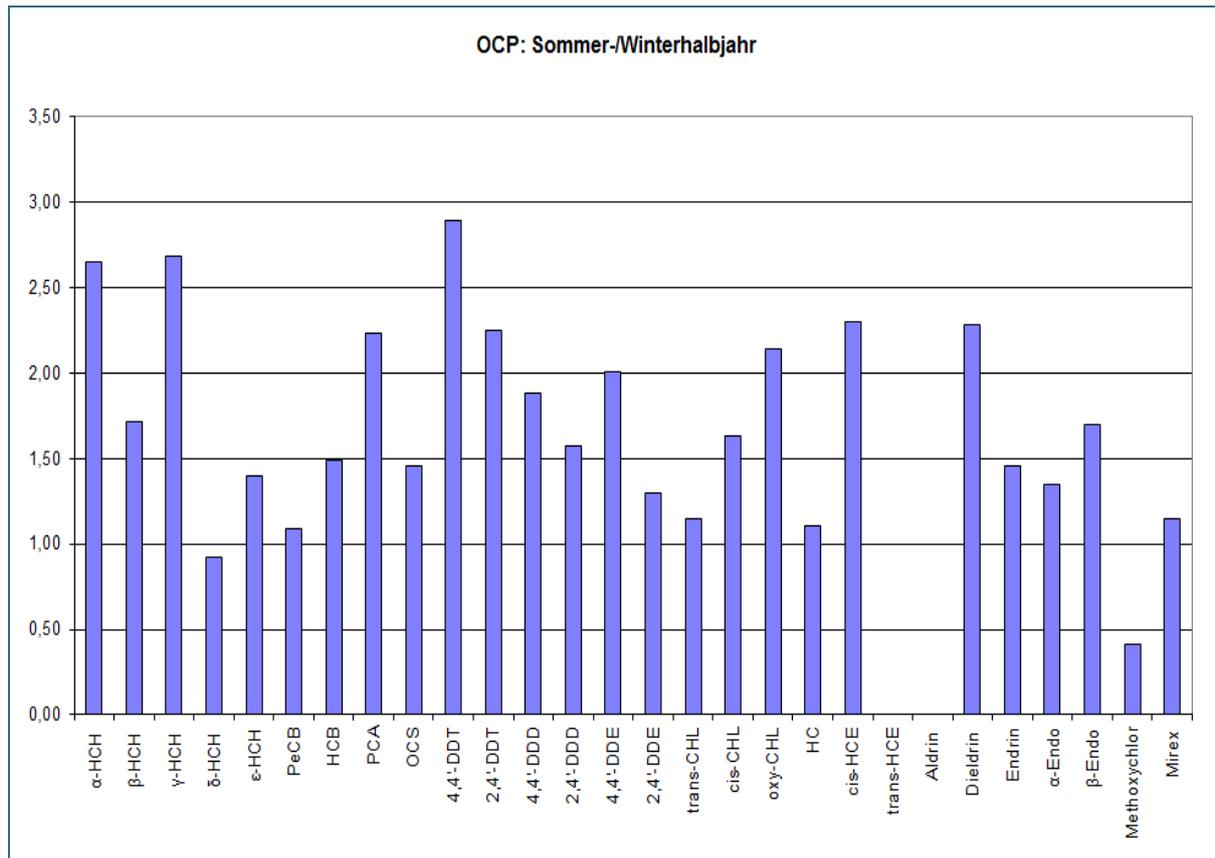


Abb. 41: Verhältnis der gemittelten Immissionskonzentrationen (Sommer/Winter) für die einzelnen OCP (Dezember 2005 bis Januar 2013, gewichtet über alle vier Trajektorien)

Die höchsten Konzentrationen werden meist für den NO-Sektor ermittelt, gefolgt vom mediterranen Bereich (Süd) (Abb. 42). Allerdings gilt das nicht für alle Substanzen in gleicher Weise: Während einzelner Messzeiträume können auch dem NW-Sektor die höchsten Konzentrationen in der Luft zugeordnet werden. Dies trifft beispielsweise für Pentachloranisol (PCA) zu (Abb. 43).

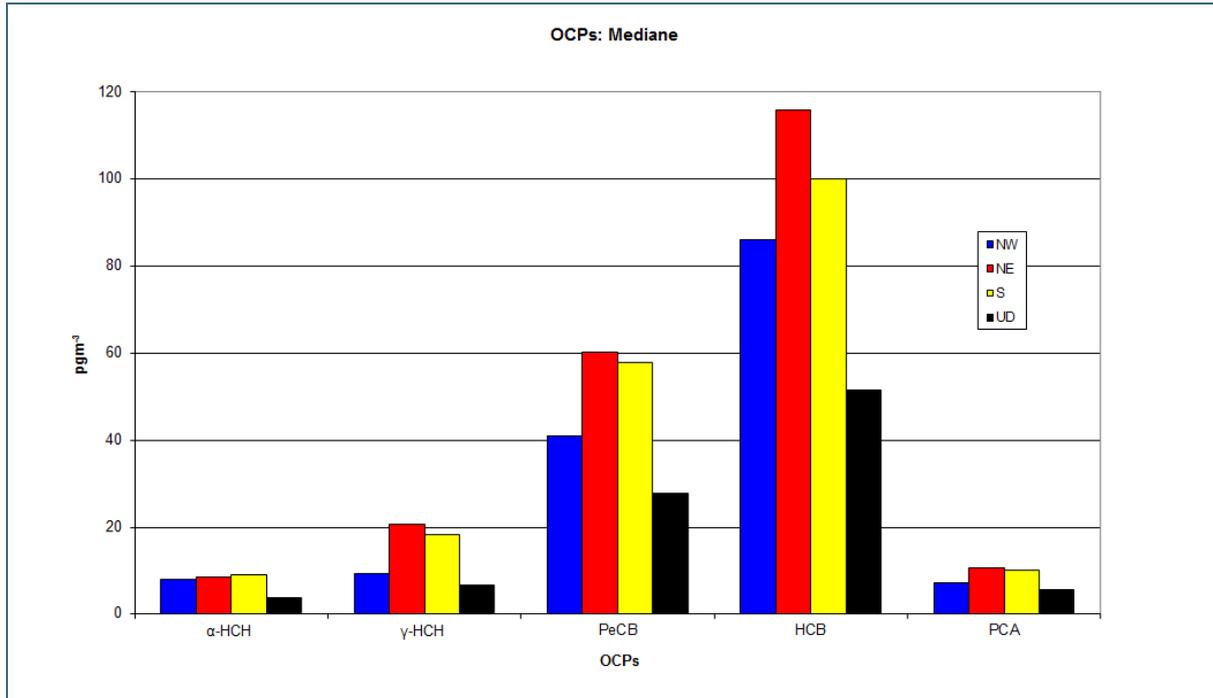


Abb. 42: Luftmassenspezifische Immissionskonzentrationen (Mediane) für einzelne OCP für den Zeitraum Dezember 2005 bis April 2013

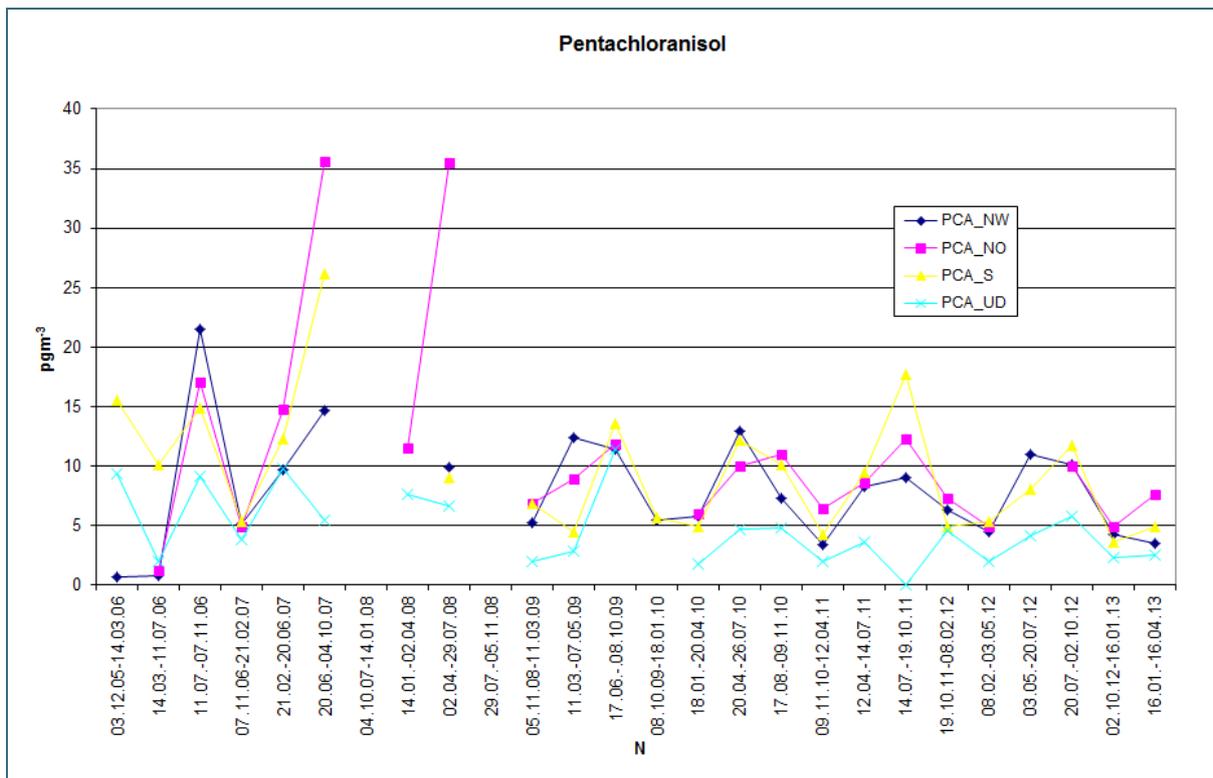


Abb. 43: Luftmassenspezifische Immissionskonzentrationen von Pentachloranisol (PCA) für den Zeitraum Dezember 2005 bis April 2013

Beim Endosulfan I sind insbesondere in den ersten Messjahren die Luftmassen aus Süd am stärksten belastet (Abb. 44). Auffällig ist beim Vergleich der luftmassenbezogenen Immissionsmaxima, dass an der UFS die Bedeutung der südlichen Komponente größer ist als bei den anderen beiden Hochgebirgsstationen Sonnblick und Weißflujoch (Ergebnisse für den Zeitraum 2005 bis 2010, nicht dargestellt). Die Immissionswerte für Endosulfansulfat, einen weiteren Vertreter der neuartigen („emerging“) POP und der Hauptmetabolit der Endosulfane, ist in Abbildung 45 dargestellt. Die höchsten Konzentrationen werden für die Luftmassen aus NO und S beobachtet.

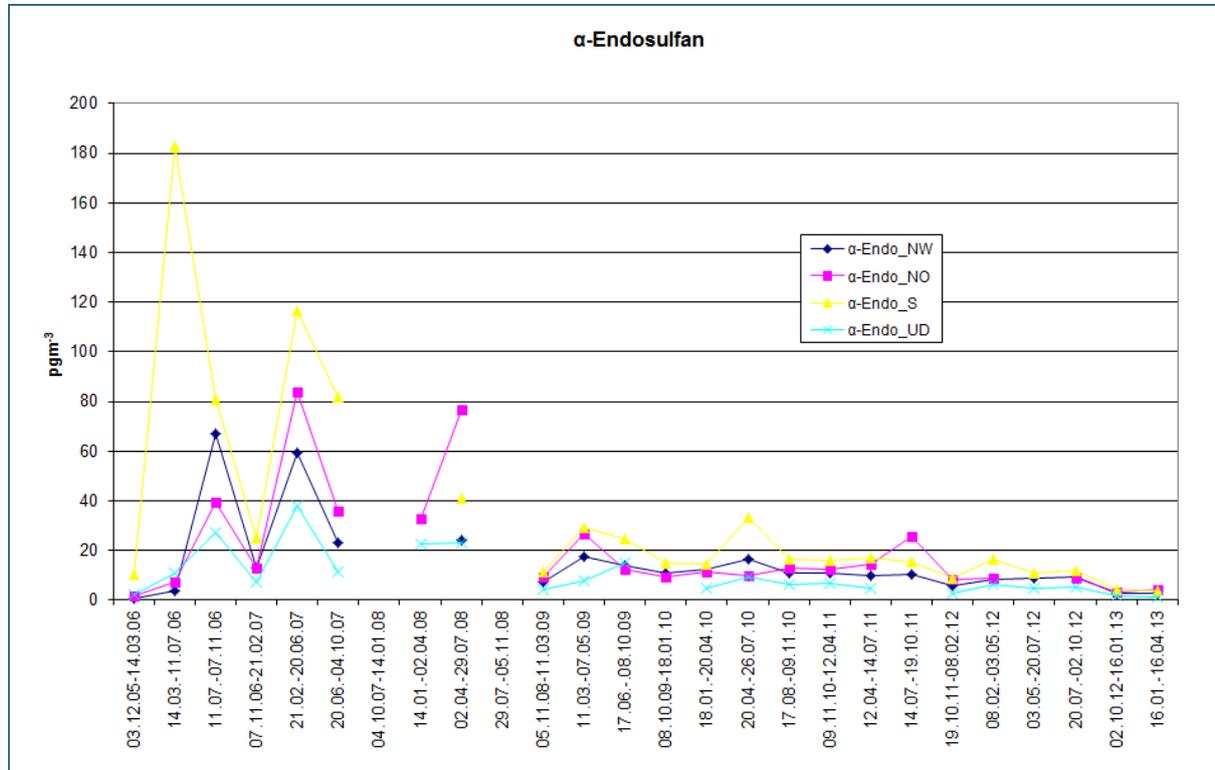


Abb. 44: Luftmassenspezifische Immissionskonzentrationen von α-Endosulfan (Endosulfan I) für den Zeitraum Dezember 2005 bis April 2013

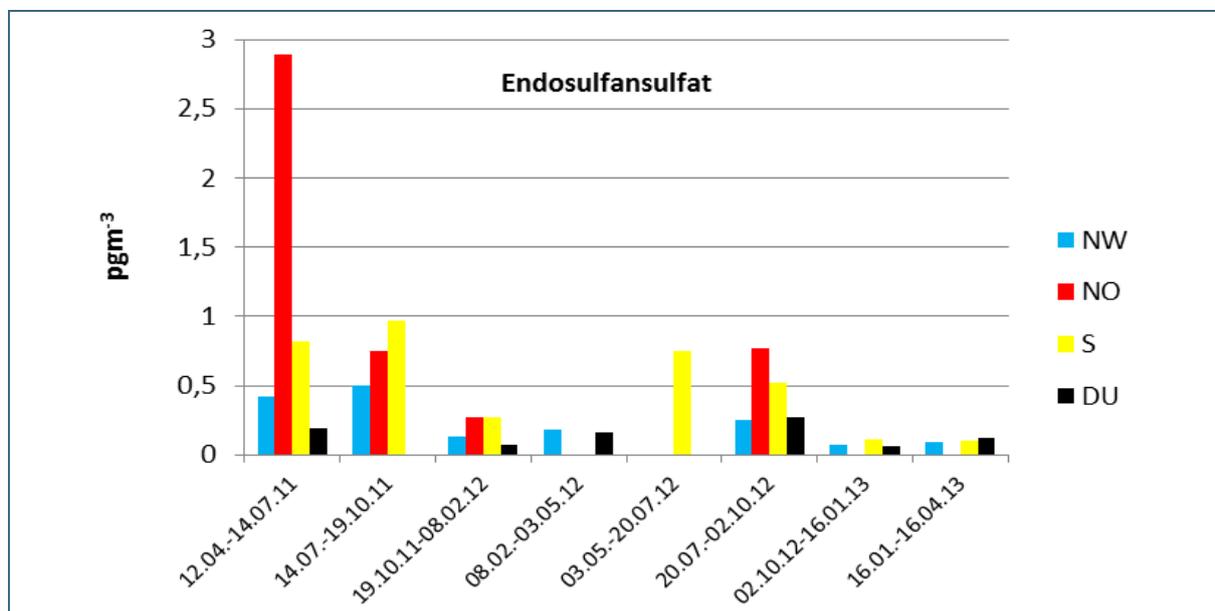


Abb. 45: Luftmassenspezifische Immission des Endosulfansulfat für den Zeitraum April 2011 bis April 2013

3.5.2 Depositionsmessungen

Vergleicht man die Depositionsraten der OCP an der UFS Schneefernerhaus mit anderen Alpenstationen wie dem Sonnblick und dem Weißfluhjoch, so stellt man fest, dass die Werte für Lindan am Sonnblick etwa doppelt so hoch sind wie am Schneefernerhaus. Die geringsten Konzentrationen wurden am Weißfluhjoch ermittelt. Am Zittelhaus (Sonnblick) sind die höheren Werte bedingt durch die frühere Behandlung mit lindanhaltigen Holzschutzmitteln. Die Depositionsraten von PeCB und PCA sind für den Zeitraum 2005 bis 2010 am Schneefernerhaus deutlich höher als an den anderen beiden Bergstationen (Ergebnisse nicht dargestellt).

Auch bei den Depositionsraten der Pestizide kann ein genereller Rückgang konstatiert werden. Allerdings gestaltet sich dieser für die einzelnen Substanzen unterschiedlich. Während in der ersten Hälfte der Zeitreihe einige Zeiträume mit höheren Einträgen registriert wurden, befinden sich die Depositionsraten in der zweiten Hälfte auf z. T. deutlich geringerem Niveau. Die DDX hatten ihr Maximum im Zeitraum 2006 und 2007 (Abb. 46), während für die HCH die höchsten Einträge in 2005, 2006/07 und 2009/10 registriert wurden (Abb. 47).

Die Ursache des extrem hohen Depositionswertes der DDX für den Probenahmezeitraum Juli bis November 2006 (Abb. 46) konnte nicht geklärt werden. Für die anderen OCP wurde im entsprechenden Probenahmezeitraum kein Maximalwert beobachtet. Signifikante negative Trends liegen für Endosulfan I und II (α - und β -Endosulfan), Lindan (γ -HCH, $p < 0,001$) und PeCB (Abbildungen 47 bis 49) sowie Aldrin, Endrin und *cis*-HCE ($p < 0,05$) (ohne Abbildung) vor.

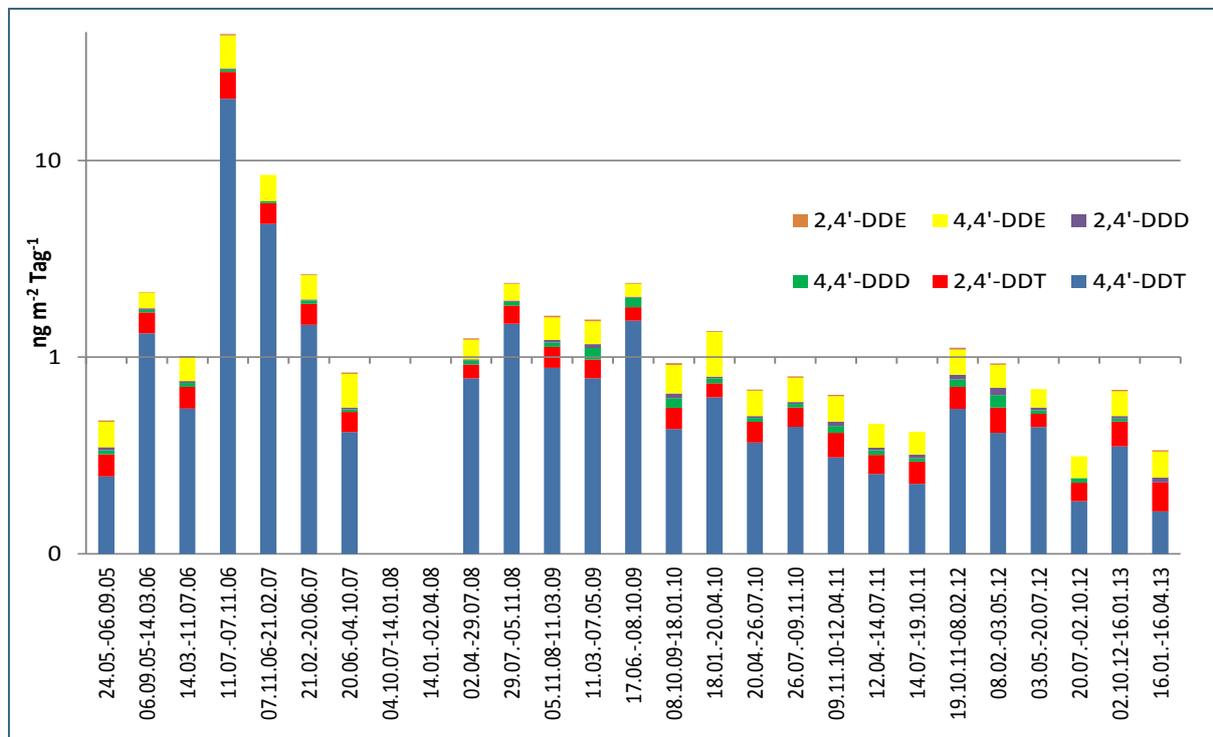


Abb. 46: Deposition der DDX (2,4'-DDE, 4,4'-DDE, 2,4'-DDD, 4,4'-DDD, 2,4'-DDT, 4,4'-DDT) im zeitlichen Verlauf (Mai 2005 bis April 2013)

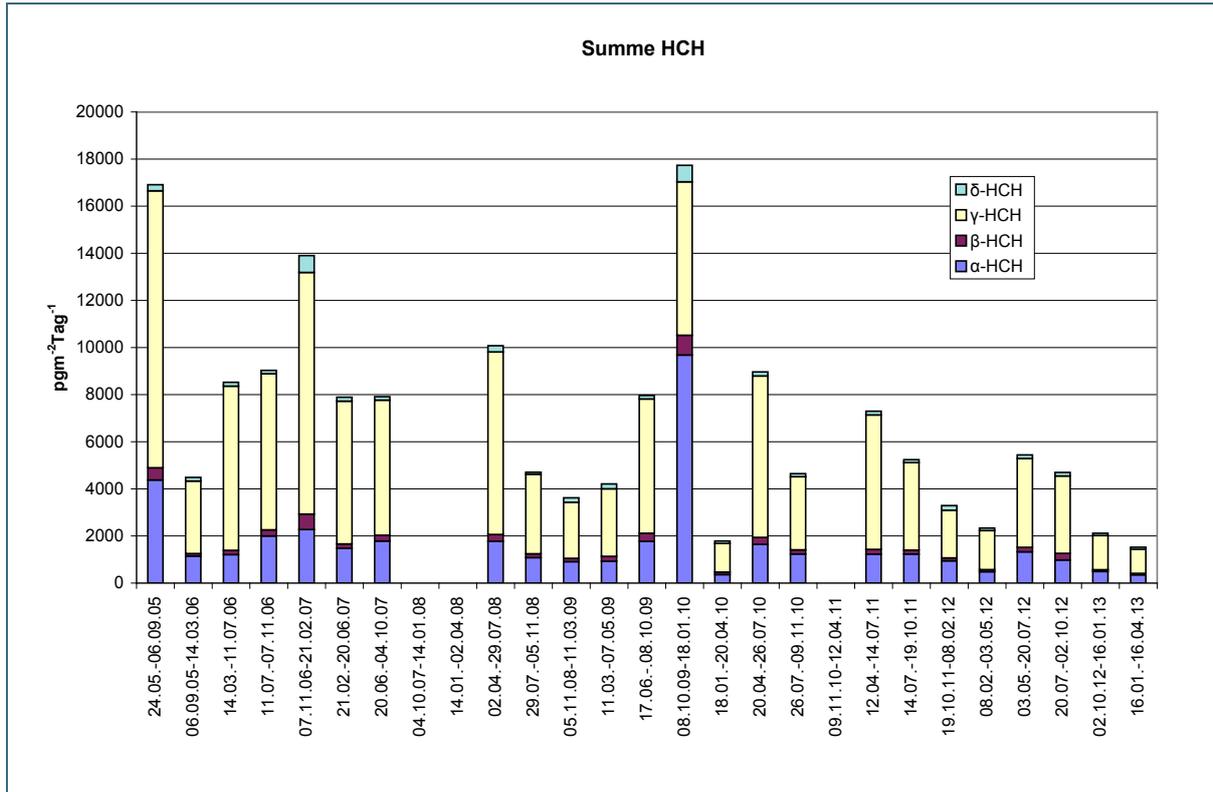


Abb. 47: Deposition der HCH-Isomere im zeitlichen Verlauf (Mai 2005 bis April 2013)

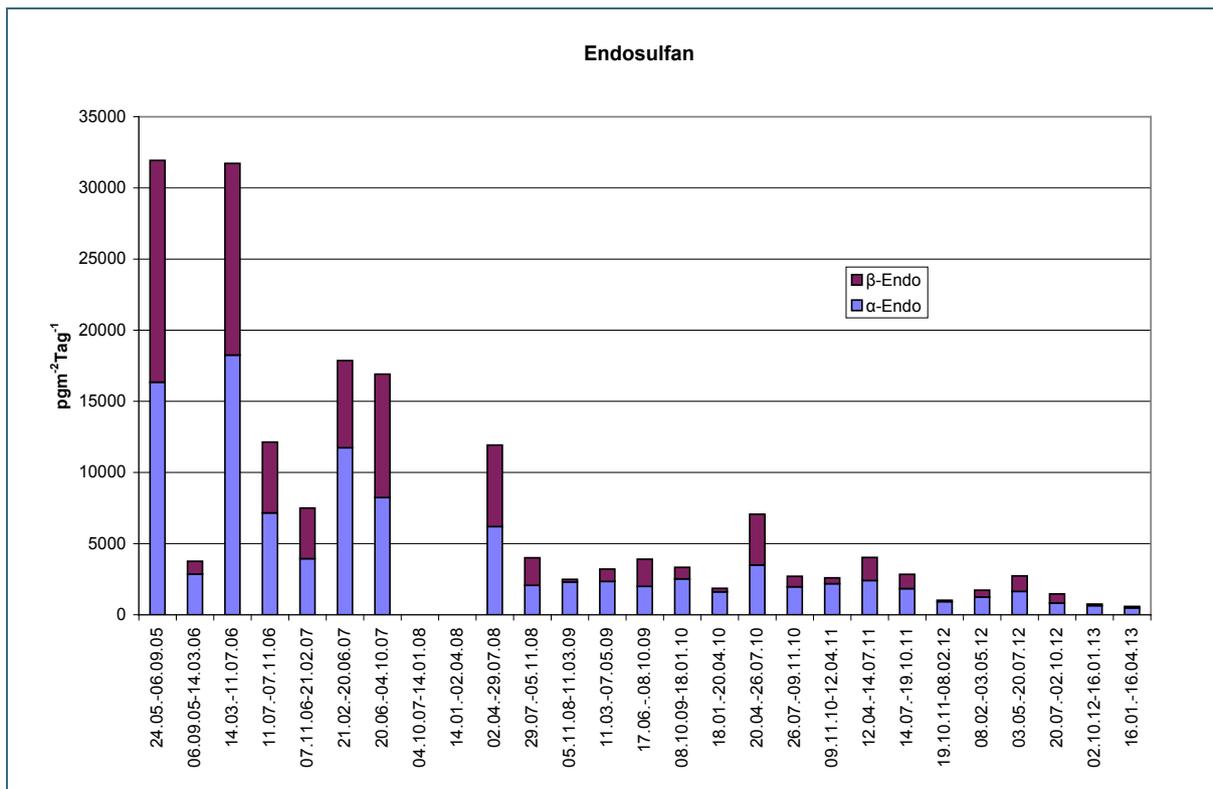


Abb. 48: Depositionsraten von Endosulfan I (alpha-Endo) und II (beta-Endo) im zeitlichen Verlauf (Mai 2005 bis April 2013)

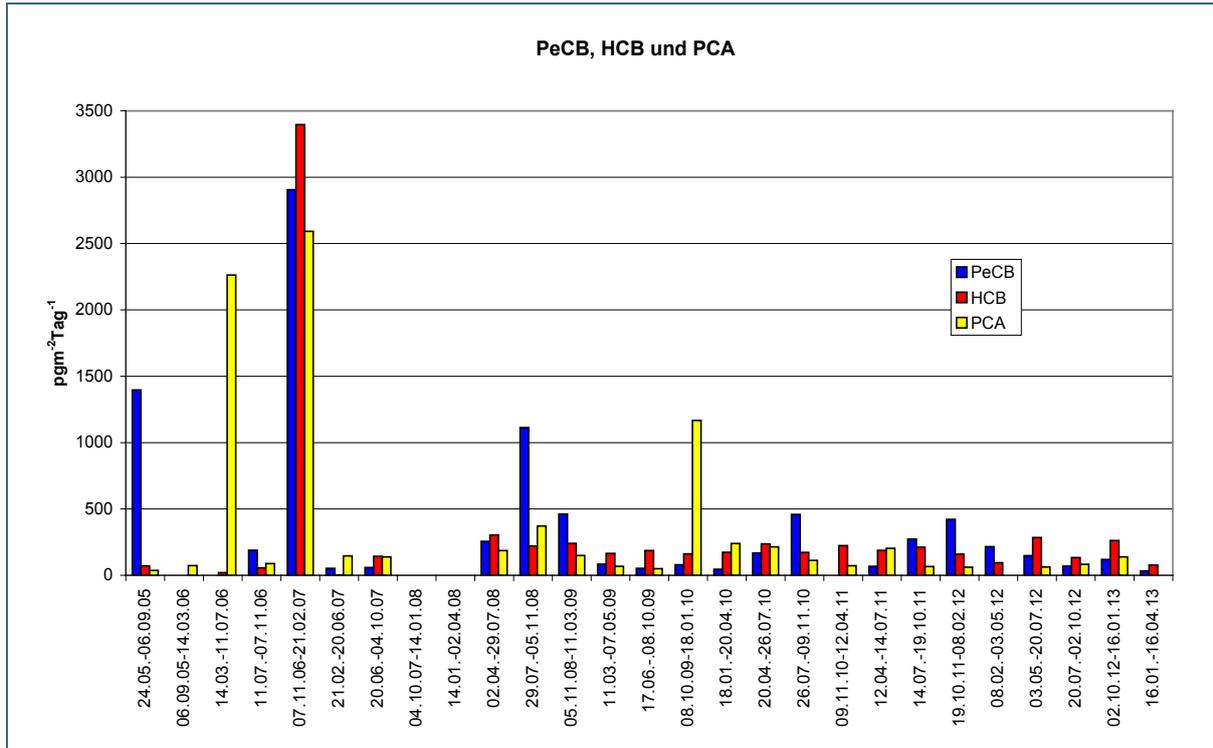


Abb. 49: Depositionsraten von PeCB, HCB und PCA im zeitlichen Verlauf (Mai 2005 bis April 2013)

Erwartungsgemäß wird entsprechend der Emissionsraten auch in den Sommerhalbjahresperioden mehr als in den Winterhalbjahren deponiert (Abb. 50). Die Deposition ist allerdings nur indirekt temperaturabhängig (kaum statistisch signifikant korreliert), da die Emissionen hauptsächlich im Sommerhalbjahr zu erwarten sind.

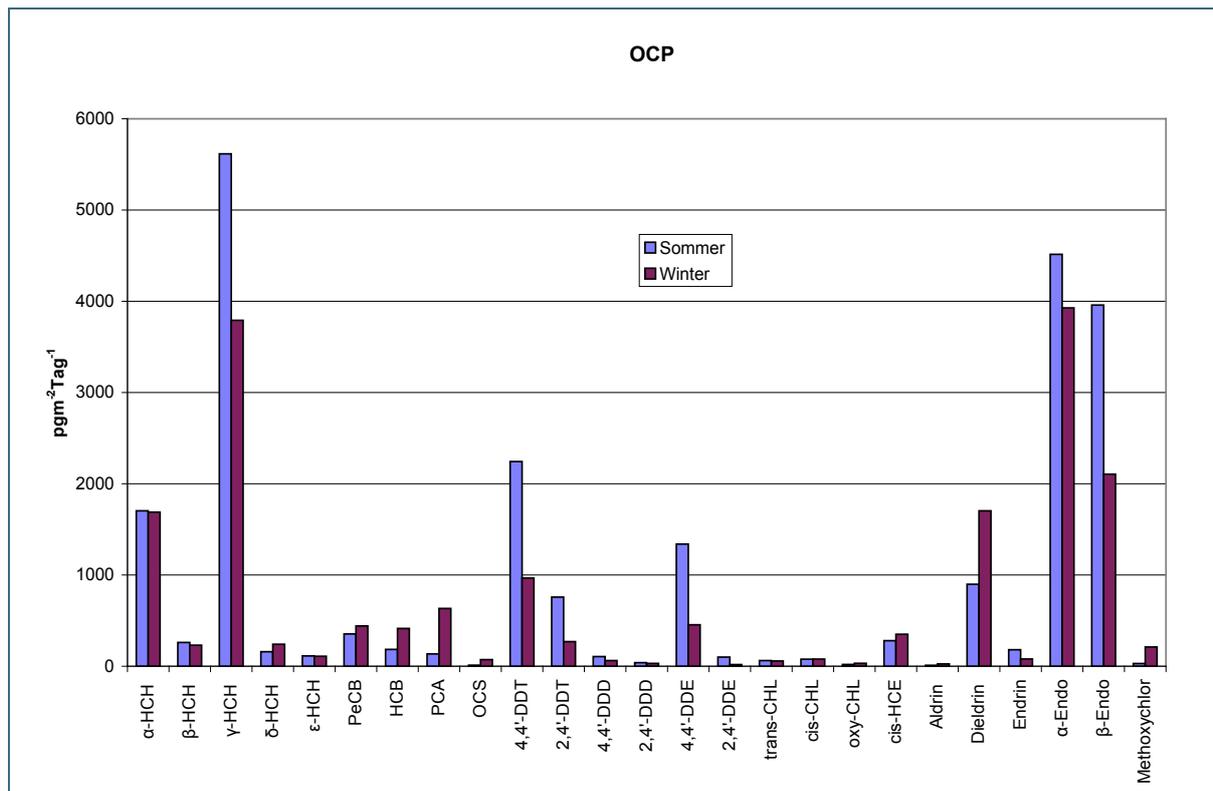


Abb. 50: Vergleich der für die Sommer- und Winterhalbjahre gemittelten Depositionsraten einzelner OCP (gemittelt für den gesamten Untersuchungszeitraum 2005 bis 2013)

Zusammenfassend ergibt sich für die Immission und die Deposition der OCP Folgendes: Die Konzentrationen in der Luft und der Deposition an der UFS sind infolge der gesetzlichen Maßnahmen in vielen Ländern rückläufig, wobei der Eintrag über den Niederschlag (trocken, nass, gasförmig) in der Regel deutlicher abnimmt. Bei den Herkünften ist wiederum der NO-Sektor dominant; die Konzentrationen in der Luft sind jedoch auch relativ hoch, wenn die Luft aus S kommt. Für Luftmassen aus dem Bereich Atlantik werden durchgehend geringe Konzentrationen beobachtet. Entsprechend des Einsatzes von Pestiziden im Bereich der Landwirtschaft und dem Wiederausgasen aus Böden und Vegetation in der wärmeren Jahreszeit sind die Einträge und die Konzentrationen in der Luft für fast alle Substanzen im Sommerhalbjahr höher als im Winterhalbjahr.

3.6 Halogenierte Flammschutzmittel (FSM)

3.6.1 Immissionsmessung mit dem LVS

Ursprünglich sollten mit dem zusätzlich installierten LVS für die neuen halogenierten Flammschutzmittel, der kontinuierlich und unabhängig vom Herkunftsgebiet sammelt, die Probenahme in kürzeren Intervallen (vierwöchiger Probenahmezyklus) erfolgen. In der ersten mit diesem LVS genommenen Luftprobe für den Zeitraum vom 02.10. bis zum 08.11.2012 lagen jedoch alle sieben untersuchten neuen bromierten Flammschutzmittel sowie die mit dem gleichen Aufarbeitungsverfahren analysierten acht Haupt-kongeneren der PBDE unter der jeweiligen Bestimmungsgrenze (Tab. 10). Deshalb wurde die nächste Probenahme auf gut zwei Monate ausgedehnt (08.11.2012/16.01.2013). In dieser Luftprobe waren mit Pentabromethylbenzol (PBEB; 0,03 pg/m³) und Pentabromtoluol (PBT; 0,16 pg/m³) zwei der sieben neuen bromierten Flammschutzmittel bestimmbar. Außerdem wurden mit BDE 28 (0,43 pg/m³) und BDE 47 (0,13 pg/m³) die beiden flüchtigsten der untersuchten PBDE-Kongeneren gefunden. Die analytischen Bestimmungsgrenzen (Signal-Rausch-Verhältnis von 10:1 der

jeweiligen zur Quantifizierung verwendeten Massenspur) lagen aufgrund des größeren Luftvolumens nun entsprechend niedriger. Ähnliche Ergebnisse wurden mit der nächsten Luftprobe erzielt, die über einen Zeitraum von drei Monaten (16.01.16.04.2013) gesammelt wurde.

Für den weiteren Verlauf des Projektes wurde das dreimonatige Probenahmeintervall wegen des deutlich geringeren Aufwandes und den niedrigeren Bestimmungsgrenzen beibehalten. Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse umfassen sechs Probenahmeperioden für einen Gesamtzeitraum von Oktober 2012 bis Februar 2014. Die Luftprobe für die Probenahmeperiode von Februar bis April 2014 wurde gemessen, jedoch aufgrund des fehlenden Wertes für das Luftvolumen für die Darstellung der Ergebnisse nicht berücksichtigt. Um einen längerfristigen zeitlichen Verlauf der FSM-Konzentrationen auswerten zu können, wird der LVS weiterhin kontinuierlich beprobt.

Die Ergebnisse für die Bestimmung der FSM mit dem LVS sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Bei der Berechnung der Werte für das DP *anti*-Isomer wurde der Blindwert abgezogen, da der zugesetzte ¹³C-markierte DP *anti*-Standard nur eine garantierte Isotopenreinheit von 99 % aufweist und tatsächlich etwa 0,5 % natives DP *anti* enthält (Ripperger, 2012). Das erwartete Verhältnis von DP *anti* zu *syn* von 2:1 bis 3:1 wurde nicht beobachtet.

Tab. 10: Übersicht über die Ergebnisse für die bromierten Flammschutzmittel für den LVS für den Probenahmezeitraum Oktober 2012 bis Februar 2014

Expositions Zeitraum	Konzentrationen (pg/m ³)					
	02.10.2012 08.11.2012	08.11.2013 16.01.2014	16.01.2013 16.04.2013	16.04.2013 06.08.2013	06.08.2013 13.11.2013	13.11.2013 04.02.2014
Luftvolumen (Nm ³) ^a	1313,6	2486,6	3231,9	3490,3	3417,0	2986,6
BDE 28	< 0,44	0,43	0,35	0,31	0,28	0,30
BDE 47	< 0,38	0,13	0,21	< 0,42	0,26	< 0,16
BDE 100	< 0,51	< 0,04	< 0,13	< 0,03	< 0,02	< 0,01
BDE 99	< 0,47	< 0,07	< 0,01	0,06	0,05	0,03
BDE 154	< 0,51	< 0,12	< 0,20	< 0,04	< 0,04	< 0,02
BDE 153	< 0,54	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,04	< 0,01
BDE 183	< 1,56	< 0,20	< 0,04	< 0,04	< 0,18	< 0,02
BDE 209	< 7,24	< 1,17	< 0,10	< 0,15	n. b. ^b	< 0,03
HBB	< 0,83	< 0,36	0,09	0,53	0,16	0,07
PBEB	< 1,79	0,03	< 0,04	0,12	0,17	0,01
PBT	< 1,43	0,16	0,09	0,38	0,24	0,08
p-TBX	< 1,50	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
DBDPE	n. b. ^b	< 1,64	< 2,41	< 4,49	n. b. ^b	< 0,51
Σα-,β-, γ-HBCD	< 4,13	< 1,89	< 0,45	< 0,47	< 1,10	< 0,08
BTBPE	< 2,65	n. b. ^b	< 0,06	< 0,03	< 0,211	< 0,02
DP <i>syn</i>	0,71	< 0,26	0,16	0,24	0,14	0,05
DP <i>anti</i>	1,45	0,17	0,16	0,15	0,25	< 0,28

^a Normvolumen bezogen auf 1013 hPa und 273 K

^b n. b.: wegen Interferenzen nicht bestimmbar

Sowohl bei den PBDE als auch bei den neuen halogenierten FSM wurden nur die Substanzen gefunden, die aufgrund ihrer niedrigeren Molekülmasse noch einen nennenswerten Dampfdruck und damit ein Potenzial zum atmosphärischen Ferntransport besitzen. Hochbromierte, extrem schwerflüchtige Substanzen wie BDE 209 und DBDPE waren bei den erzielten Bestimmungsgrenzen nicht nachweisbar. Auch HBCD wurde nicht gefunden. Bei Messungen im städtischen Hintergrund an der Luftmessstation LfU Augsburg mit einem LVS von März 2011 bis März 2012, also kurz vor dem Zeitraum des EMPOP-Projektes, wurden diese drei Substanzen jedoch in dem meisten bzw. allen analysierten Fünf-Wochen-Luftproben gefunden. Die Jahresmittelwerte betragen $2,1 \text{ pg/m}^3$ (BDE 209), $2,2 \text{ pg/m}^3$ (DBDPE) und $6,9 \text{ pg/m}^3$ für HBCD (Harder und Körner, 2014). Auch für die anderen sieben PBDE-Kongeneren lagen die Gehalte im quellnahen städtischen Gebiet mit einem Mittelwert von $1,7 \text{ pg/m}^3$ etwa einen Faktor drei höher als an der UFS. Für Hexabrombenzol (HBB) und die anderen drei bromierten Benzolderivate lagen die an der UFS gemessenen Konzentrationen allerdings in einem sehr ähnlichen Bereich wie die 2011/12 in Augsburg gefundenen Gehalte. Dieses Ergebnis scheint das größere Ausmaß des atmosphärischen Ferntransports für diese vergleichsweise flüchtigen Stoffe bei gleichzeitig offensichtlich geringerer aktueller Relevanz der diffusen Freisetzung aus lokalen Quellen zu belegen.

Die beiden Dechloran Plus-Isomere wurden an der UFS in fast allen Luftproben gefunden. Die Konzentrationen lagen zwar niedriger als 2011/12 im städtischen Hintergrund in Augsburg mit einem Mittelwert für die Summe beider Isomere von $1,8 \text{ pg/m}^3$ (Ripperger, 2012; Harder und Körner, 2014). Dennoch sind die Ergebnisse ein klarer Beleg für den atmosphärischen Ferntransport dieses offensichtlich seit langem breit verwendeten additiven Flammschutzmittels.

3.6.2 Immissionsmessungen mit den HVS

Für die HVS werden nachfolgend vier Probenahmeperioden für die Zeiträume April bis Oktober 2011 sowie Mai 2012 bis November 2013 betrachtet. Für den fehlenden Probenahmezeitraum zwischen Oktober 2011 und Mai 2012 standen keine Proben zur Verfügung. Es wurden jeweils zwei aufeinanderfolgende Probenahmeperioden zu einer Gesamprobe (Intervalle von fünf bis sieben Monaten) zusammengefasst und 30 % Aliquote der Probenextrakte nach entsprechender Aufreinigung untersucht. Für die erste Mischprobe (April bis Oktober 2011) konnte für die Berechnung der Konzentration nur das Luftvolumen des ersten Probenahmezeitraums (April bis Juli 2011) herangezogen werden. Während des zweiten Probenahmezeitraums (Juli bis Oktober 2011) war die Pumpe des HVS nicht in Betrieb. Auch während der anderen drei Probenahmezeiträume gab es immer wieder Probleme mit der Pumpe. So kam es bei der Exposition der ersten Probe des zweiten Probenahmeintervalls (Mai bis Oktober 2012) an 48 % der Tage (überwiegend im Mai) zu Betriebsstörungen der Pumpe. Während der letzten beiden Probenahmezeiträume lief die Pumpe dagegen wieder robuster und es kam seltener zu einem Ausfall der Pumpe (15 % der Tage während des zweiten Zeitraums des dritten Probenahmeintervalls, ca. 2 Tage während des zweiten Zeitraums des vierten Probenahmeintervalls).

In Abbildung 51 sind die Konzentrationen der Hauptkongeneren des technischen PentaBDE (BDE 47, 99, 100, 153, 154) als Summe in Abhängigkeit von der Trajektorie und in Abbildung 52 die Konzentrationen des BDE 28, der ebenfalls Bestandteil des technischen PentaBDE ist, dargestellt. Nur in den beiden letzten der vier Halbjahreszeiträume wurden auch Luftproben mit dem LVS herkunftsunabhängig gesammelt, sodass ein Vergleich der Ergebnisse mit denen aus 3.6.1 nur eingeschränkt möglich ist. Die Konzentrationen des BDE 28 im dritten Probenahmezeitraum (02.10.2012-16.04.2013) stimmen gut mit den Werten der beiden LVS-Proben aus diesem Zeitraum überein, während bei den Kongeneren 47, 99, 100, 153 und 154 die Gehalte in den HVS-Luftproben tendenziell höher liegen. Im vierten Probenahmezeitraum waren drei der vier Proben wegen Interferenzen bei der GC-MS-Messung und zu geringer Empfindlichkeit der Messmethode nicht auswertbar.

Auffällig sind im ersten Zeitraum (12.04.19.10.2011) die hohen PBDE-Konzentrationen in den Luftmassen aus NO und aus undefinierter Herkunft. Auch im letzten Zeitraum sind die PBDE-Gehalte in der Luftprobe aus undefinierter Herkunft relativ hoch, während im zweiten und dritten Probenahmezeitraum kaum Konzentrationsunterschiede bestehen.

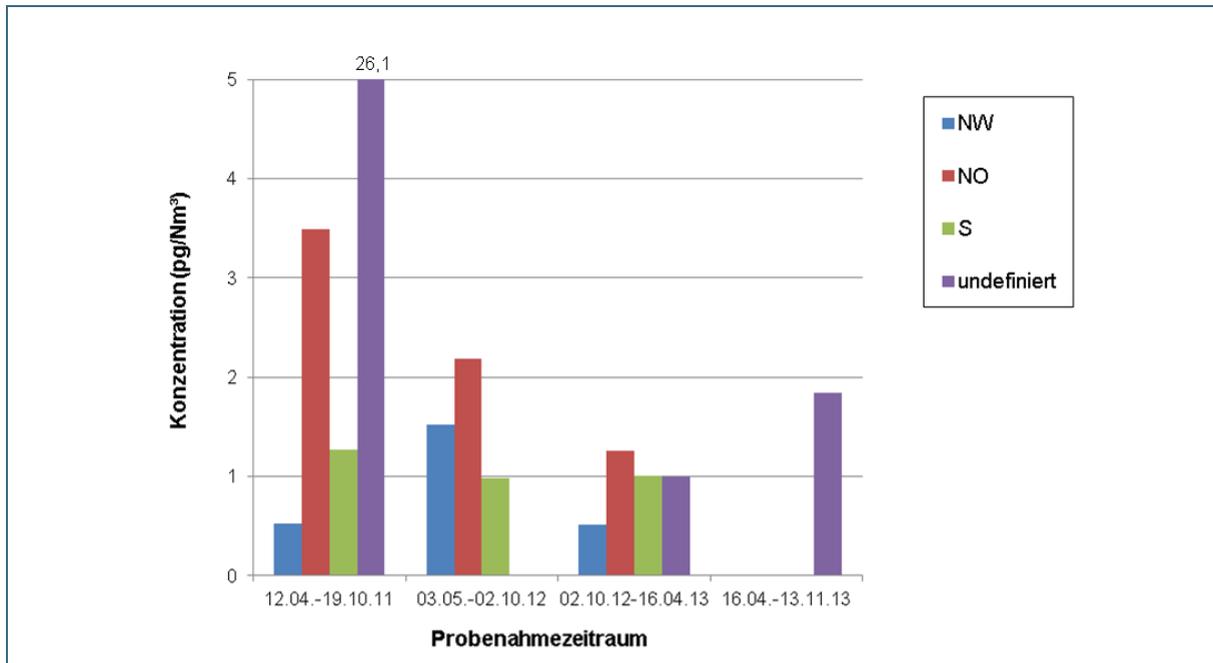


Abb. 51: Summenkonzentration der Hauptkongenere des technischen PentaBDE (BDE 47, 99, 100, 153, 154) in der Luft in Abhängigkeit von der Luftmassenrichtung für die Probenahmezeiträume April bis Oktober 2011 und Mai 2012 bis November 2013

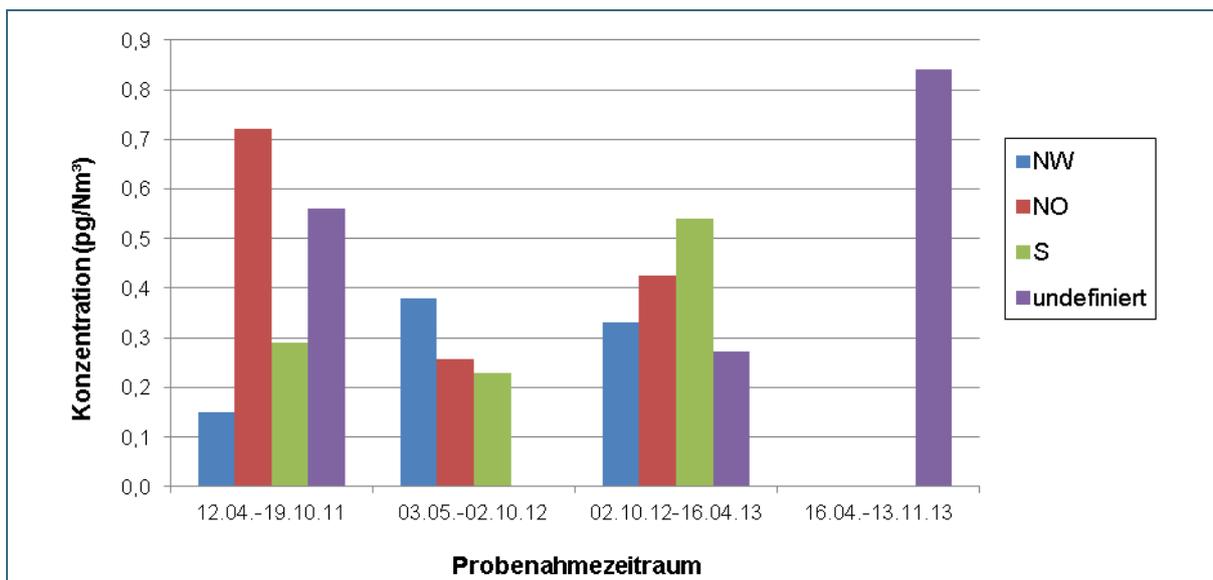


Abb. 52: Immissionskonzentration des BDE 28 in Abhängigkeit vom Herkunftsgebiet der Luftmasse für die Probenahmezeiträume April bis Oktober 2011 und Mai 2012 bis November 2013

In Abbildung 53 sind die Konzentrationen des BDE 209 in Abhängigkeit von der Trajektorie und in Abbildung 54 die Konzentrationen des HBB dargestellt. Wie für die tri- bis hexabromierten PBDE sind auch für HBB im ersten Zeitraum die hohen Konzentrationen in den Luftmassen aus NO und aus un-

definierter Herkunft und im letzten Zeitraum in der Luftprobe aus undefinierter Herkunft auffällig hoch, während wiederum im zweiten und dritten Zeitraum kaum Konzentrationsunterschiede bestehen. Die HBB-Konzentrationen der HVS-Proben im dritten Probenahmezeitraum liegen im ähnlichen Bereich wie in den LVS-Proben aus diesem Zeitraum.

Für BDE 209 wurden in den mit HVS gesammelten Luftproben insgesamt vergleichsweise hohe Konzentrationen gefunden, die meistens sogar höher lagen als der Mittelwert im städtischen Hintergrund in Augsburg 2011/12 (Harder und Körner, 2014). Da für die Probenahmematerialien, die Extraktion sowie das Einengen und Aliquotieren der Extrakte keine zugehörigen Blindwertproben verfügbar waren, ist nicht ausgeschlossen dass es in diesen ersten Verfahrensschritten zu einem nennenswerten Blindwerteintrag von BDE 209 gekommen ist. Dies würde aber nicht die sehr hohen BDE 209-Konzentrationen in den Luftmassen aus S im ersten Zeitraum und in der Luftprobe aus undefinierter Herkunft im letzten Zeitraum erklären. Möglicherweise liegt aber auch an der UFS im Gebäude bzw. der Fassade oder im Bereich der Probenahmeapparaturen eine lokale Quelle für das BDE 209 vor.

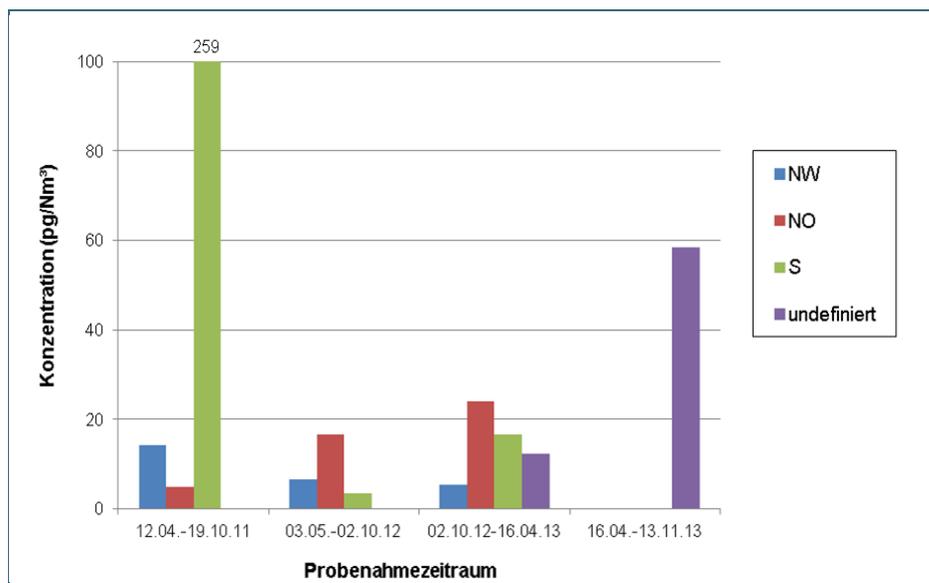


Abb. 53: Immissionskonzentrationen des BDE 209 in Abhängigkeit vom Herkunftsgebiet der Luftmasse für die Probenahmezeiträume April bis Oktober 2011 und Mai 2012 bis November 2013

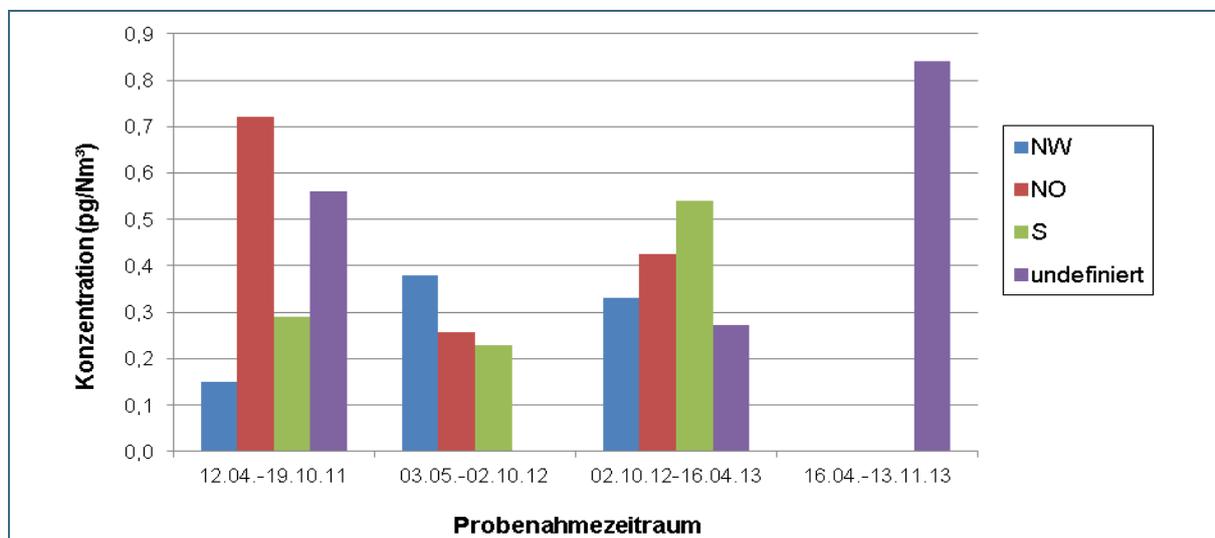


Abb. 54: Immissionskonzentrationen des HBB in Abhängigkeit von der Luftmassenrichtung für die Probenahmezeiträume April bis Oktober 2011 und Mai 2012 bis November 2013

Die GC–MS-Messungen des DBDPE waren häufig schwierig auswertbar und meist nicht sehr empfindlich. Die Ergebnisse für die untersuchten Probenahmezeiträume sind in Tabelle 11 zusammengefasst. In fast der Hälfte der Luftproben wurden Konzentrationen gefunden, die im gleichen Bereich oder höher liegen als die Werte, die 2011/12 im städtischen Hintergrund in Augsburg gemessen wurden (Harder und Körner, 2014). Möglicherweise könnte auch für DBDPE am Gebäude der UFS oder im Bereich der Probenahmeapparaturen eine lokale Quelle vorliegen.

Tab. 11: DBDPE-Konzentrationen in Abhängigkeit von der jeweiligen Trajektorie für die Probenahmezeiträume April bis Oktober 2011 und Mai 2012 bis November 2013

Expositionszeitraum	DBDPE-Konzentrationen (pg/Nm ³)			
	NW	NO	S	Undefiniert
12.04.2011-19.10.2011	5,98	n. b. ^a	< 3,25	100
03.05.2012-02.10.2012	< 1,47	14,8	1,99	n. b. ^a
02.10.2012-16.04.2012	2,10	< 5,20	< 1,91	8,40
16.04.2012-13.11.2013	n. b. ^a	n. b. ^a	n. b.	5,11

^a n. b.: wegen Interferenzen nicht bestimmbar

HBCD wurde in keiner der HVS-Proben detektiert. Die für HBCD ermittelten Bestimmungsgrenzen umfassen in Abhängigkeit von der Matrixbelastung einen Bereich von 0,29 bis 3,10 ng/Nm³ und liegen somit im Bereich der für den LVS ermittelten Werte. Das BTBPE wurde lediglich in einer Probe (Probenahmezeitraum 12.04.19.10.2011) für die Luftmassen aus undefinierter Richtung detektiert. Die berechnete Konzentration von 166 ng/Nm³ ist dabei auffällig hoch. Für die übrigen Proben lagen die ermittelten Konzentrationen unter 0,01 bis 1,61 ng/Nm³. Diese Bestimmungsgrenzen korrelieren mit dem Bereich der für den LVS ermittelten Werte. Das BTBPE ließ sich generell nur unempfindlich mittels GC–MS bestimmen.

In Abbildung 55 sind die Konzentrationen der beiden Dechloran Plus-Isomere *syn* und *anti* als Summe in Abhängigkeit von der Trajektorie dargestellt. Die Konzentrationen im dritten und vierten Probenahmezeitraum liegen höher als die in den LVS-Proben aus den entsprechenden Zeiträumen und zwar etwa im Bereich der 2011/12 in Augsburg gemessenen städtischen Hintergrundkonzentrationen. Im ersten und dritten Zeitraum ist jeweils eine der vier HVS-Proben mit deutlich höheren Dechloran Plus-Gehalten auffällig.

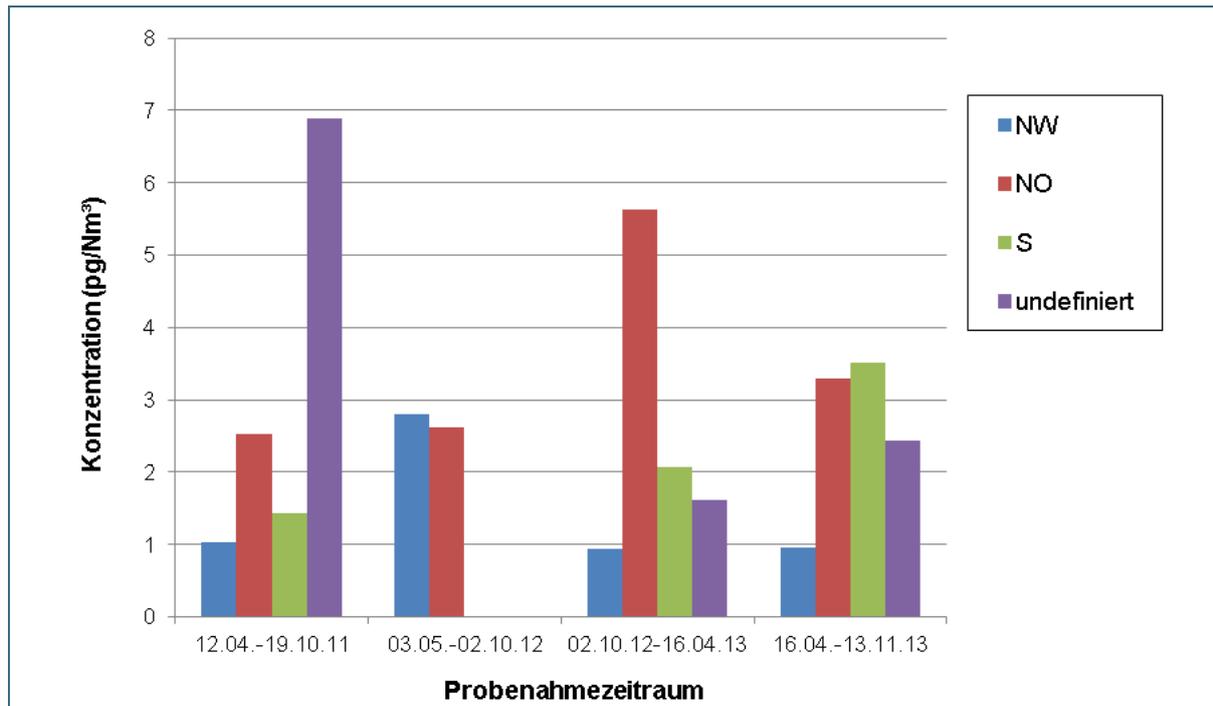


Abb. 55: Summenkonzentrationen der Dechloran Plus-Isomere (*syn* und *anti*) in der Luft in Abhängigkeit vom Herkunftsgebiet der Luftmasse für die Probenahmezeiträume April bis Oktober 2011 und Mai 2012 bis November 2013

3.6.3 Depositionsmessungen

Für die Depositionsproben werden sieben bzw. acht Probenahmeperioden für einen Gesamtzeitraum von November 2010 bis Februar 2014 betrachtet. Der Probenahmezeitraum von Mai 2012 bis Juli 2012 entfällt, da das Probengefäß der PBDE-Fraktion vor der GC-MS-Messung beschädigt wurde. In der entsprechenden HBCD-BTBPE-Fraktion lagen die beiden FSM unterhalb der Nachweisgrenze. Für den Zeitraum Januar 2013 bis November 2013 gab es Schwierigkeiten bei der eindeutigen Zuordnung der Probekartuschen.

Die Depositionsraten für die Summe der Hauptkongenere des PentaBDE (28, 47, 99, 100, 153, 154) und das BDE 183 sind in Abbildung 56 dargestellt. Die Mediane und Mittelwerte für die Depositionsraten der sieben PBDE-Kongenere und ihrer Summe sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

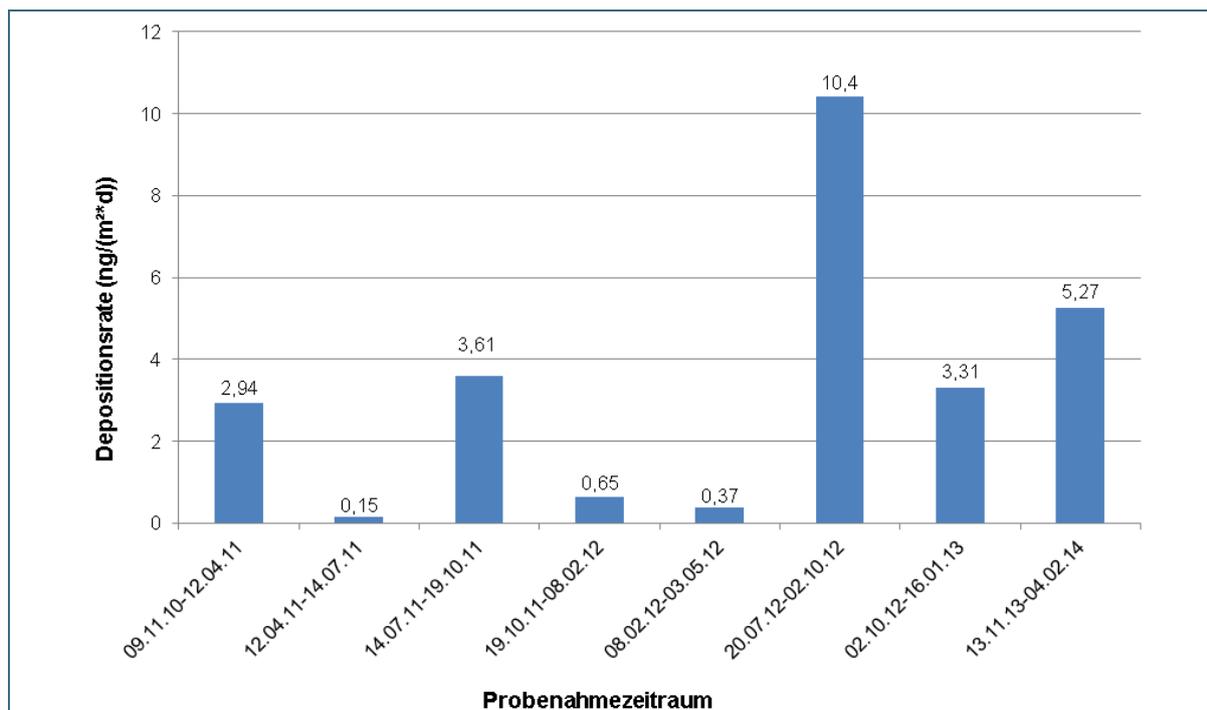


Abb. 56: Summe der Depositionsraten der Hauptkongenere des PentaBDE (BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154) und des BDE 183 für den Zeitraum November 2010 bis Februar 2014. Die Probenahmezeiträume Mai 2012 bis Juli 2012 sowie Januar 2013 bis November 2013 entfallen.

Tab. 12: Mittelwerte und Mediane der Depositionsraten der sieben PBDE-Hauptkongenere und ihrer Summe (ohne BDE 209) für den Zeitraum November 2010 bis Februar 2014. Die Probenahmezeiträume Mai 2012 bis Juli 2012 sowie Januar 2013 bis November 2013 entfallen.

PBDE-Kongener	Mittelwert (ng/(m²*d))	Median (ng/(m²*d))
BDE 28	0,04	0,05
BDE 47	0,40	0,21
BDE 99	1,09	0,90
BDE 100	0,04	0,03
BDE 153	0,60	0,49
BDE 154	0,98	0,76
BDE 183	0,77	0,58
Σ7 PBDE	3,34	3,13

Das BDE 209 wurde nur in den vier Probenahmeperioden zwischen dem 12.04.2011 und dem 12.05.2012 detektiert. Die Depositionsraten lagen zwischen 4,36 und 7,98 ng/(m²*d) mit einem Mittelwert von 5,53 ng/(m²*d) und einem Median von 4,89 ng/(m²*d). Sie lagen somit deutlich unter den im Rahmen des POPALP-Projektes ermittelten Werten (9233 ng/(m²*d)) für den Zeitraum 2005 bis 2010.

Aufgrund von Matrixinterferenzen und Intensitätsproblemen konnte BTBPE nicht empfindlich genug detektiert werden. Lediglich für den Zeitraum vom 19.10.2011 bis zum 08.02.2012 konnte eine Depositionsratesumme von 0,04 ng/(m²*d) bestimmt werden. Für die übrigen Proben lagen die Bestimmungsgrenzen für die Depositionsratesummen bei 0,01 und 0,37 ng/(m²*d). Die Proben müssten ggf. weiter aufgereinigt oder mittels GC-MS/MS gemessen werden.

Für die Summe der HBCD-Isomere wurden Depositionsraten zwischen 4,00 und 25,4 ng/(m²*d) ermittelt (Mittelwert 13,1 ng/(m²*d), Median 13,2 ng/(m²*d)). Diese lagen somit höher als für das BDE 209 und die Summe der sieben PBDE-Kongenerne (Summe der sechs Hauptkongenerne des technischen PentabDE und BDE 183). Der zeitliche Verlauf der Depositionsraten für den Zeitraum November 2010 bis Januar 2013 ist in Abbildung 57 dargestellt.

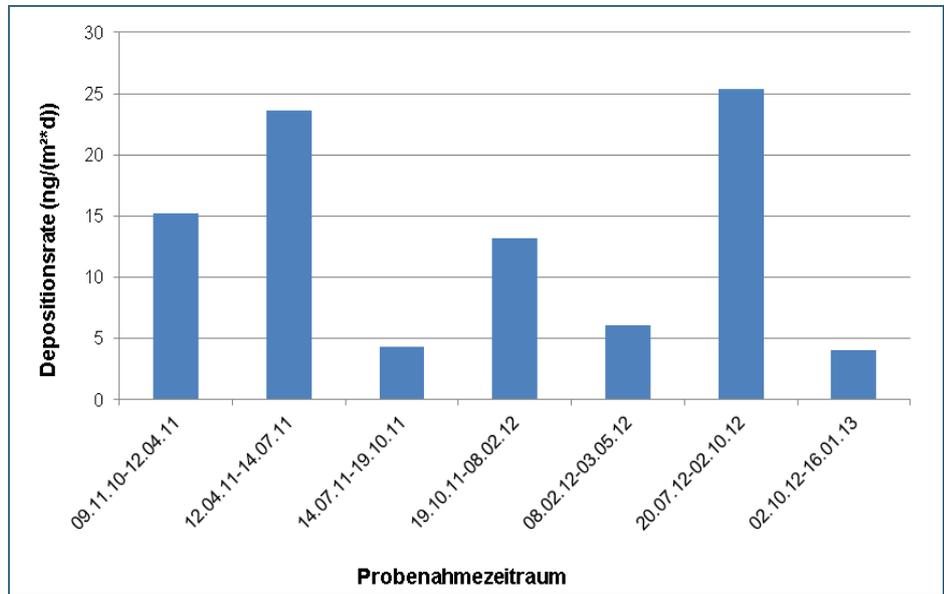


Abb. 57: Depositionsraten für die Summe der HBCD-Isomere (α -, β -, γ -HBCD) für den Zeitraum November 2010 bis Januar 2013. Die Probenahmezeiträume Mai 2012 bis Juli 2012 sowie Januar 2013 bis November 2013 entfallen.

Die Depositionsraten lagen mit Werten $\leq 0,4$ ng/(m²*d) für HBB und unterhalb von 0,1 ng/(m²*d) für PBEB und PBT in einem niedrigen Bereich (Abb. 58). Diese Ergebnisse passen zu den gemessenen niedrigen Luftkonzentrationen.

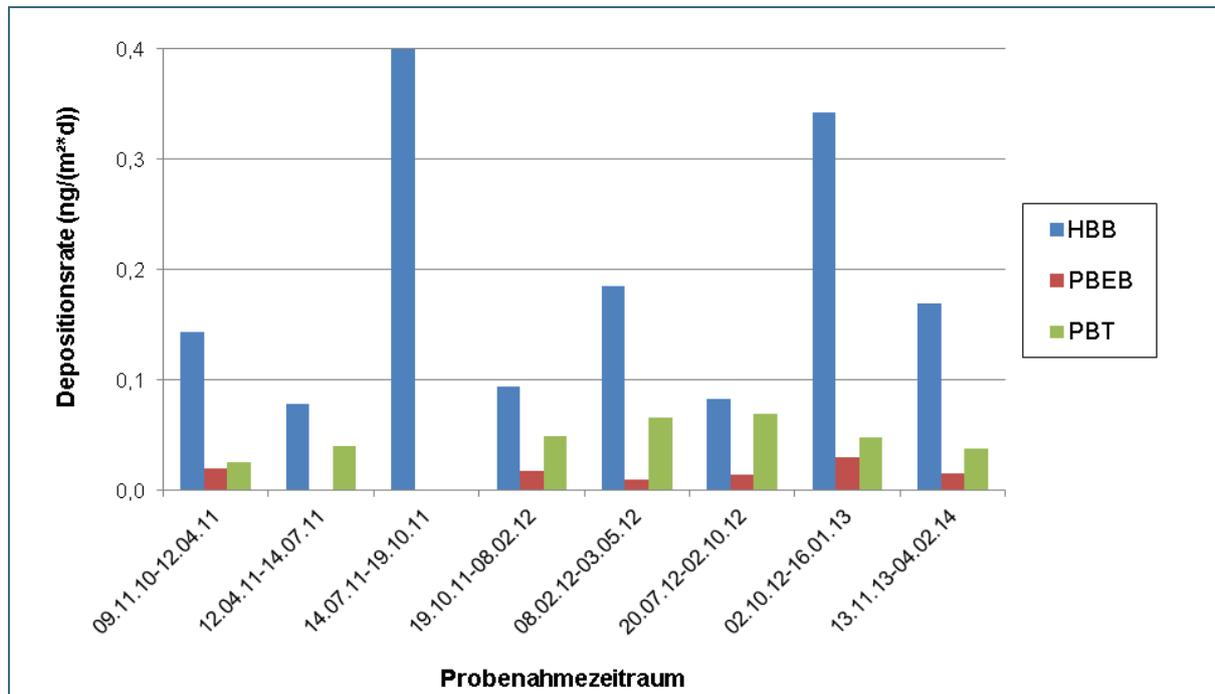


Abb. 58: Depositionsraten für die neuartigen Flammschutzmittel HBB, PBEB und PBT für den Zeitraum November 2010 bis Februar 2014. Die Probenahmezeiträume Mai 2012 bis Juli 2012 sowie Januar 2013 bis November 2013 entfallen.

Der zeitliche Verlauf der Depositionsraten für DBDPE für den Zeitraum November 2010 bis Januar 2013 ist in Abbildung 59 dargestellt. Die Depositionsraten für DBDPE lagen mit Werten von 60 bis 260 ng/(m²*d) sehr hoch und viel höher als für BDE 209. Diese Ergebnisse sind ein Beleg für die diffuse Verbreitung durch die stark gestiegene Verwendung seit den 1990er Jahren als Ersatzstoff für den DecaBDE (BDE 209). DBDPE wurde ebenso wie HBCD in Bodenrückstellproben aus dem Bergwald des Nationalparks Berchtesgaden nachgewiesen, die im Vorgängerprojekt POPALP genommen wurden (Wallner, 2012).

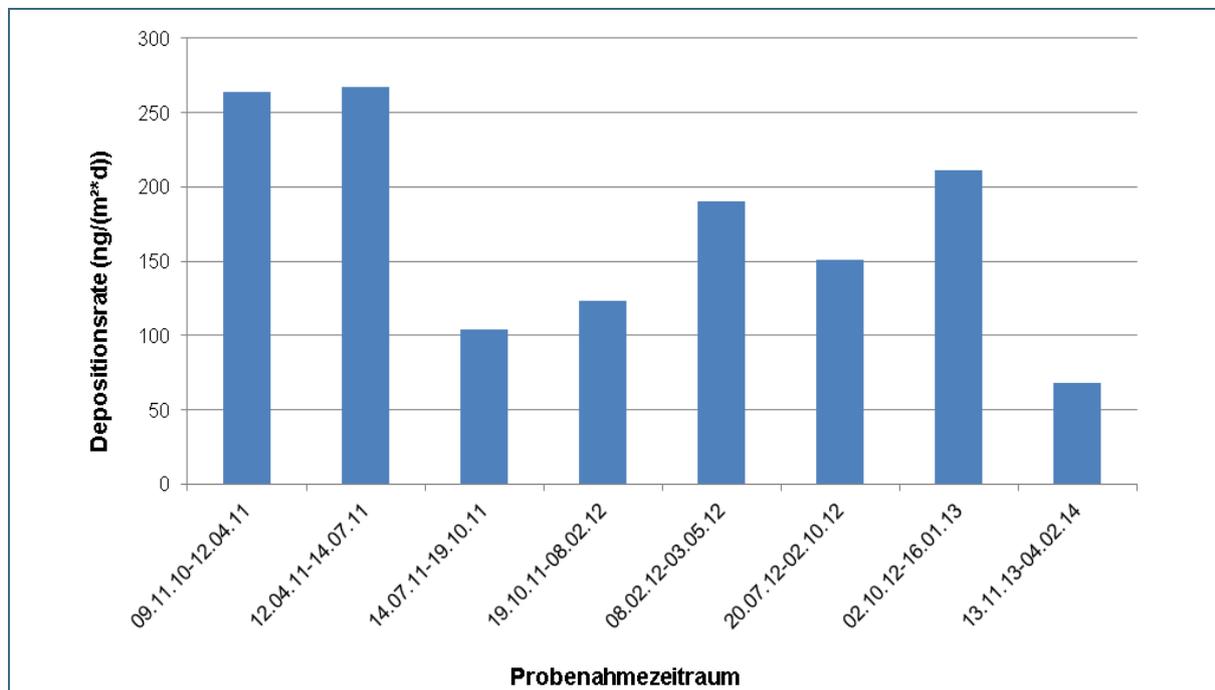


Abb. 59: Depositionsraten für das neuartige Flammschutzmittel DBDPE im zeitlichen Verlauf für den Zeitraum November 2010 bis Februar 2014. Die Probennahmezeiträume Mai 2012 bis Juli 2012 sowie Januar 2013 bis November 2013 entfallen

Der zeitliche Verlauf der Depositionsraten für die beiden Dechloran Plus-Isomere für den Zeitraum November 2010 bis Januar 2013 ist in Abbildung 60 dargestellt. In diesem Fall wurde bei der Berechnung der Depositionsraten auch für das syn-Isomer der Blindwert der jeweils zugehörigen Feldblindwertprobe abgezogen, da dieser z. T. signifikant war. In den parallel zu den Proben aufgearbeiteten Laborblindwertproben wurden die beiden DP-Isomere nicht oder nur in vernachlässigbaren Mengen detektiert. Die Depositionsraten sind im Mittel höher als für BDE 209 und für die Summe der sieben PBDE-Kongenerne (Summe der sechs Hauptkongenere des technischen PentaBDE und BDE 183). Zusammen mit dem Nachweis in praktisch allen untersuchten Luftproben erklären diese Ergebnisse das Vorkommen in allen bisher untersuchten Umweltmedien in Bayern, auch in Bodenrückstellproben aus dem Nationalpark Berchtesgaden (Ripperger, 2012).

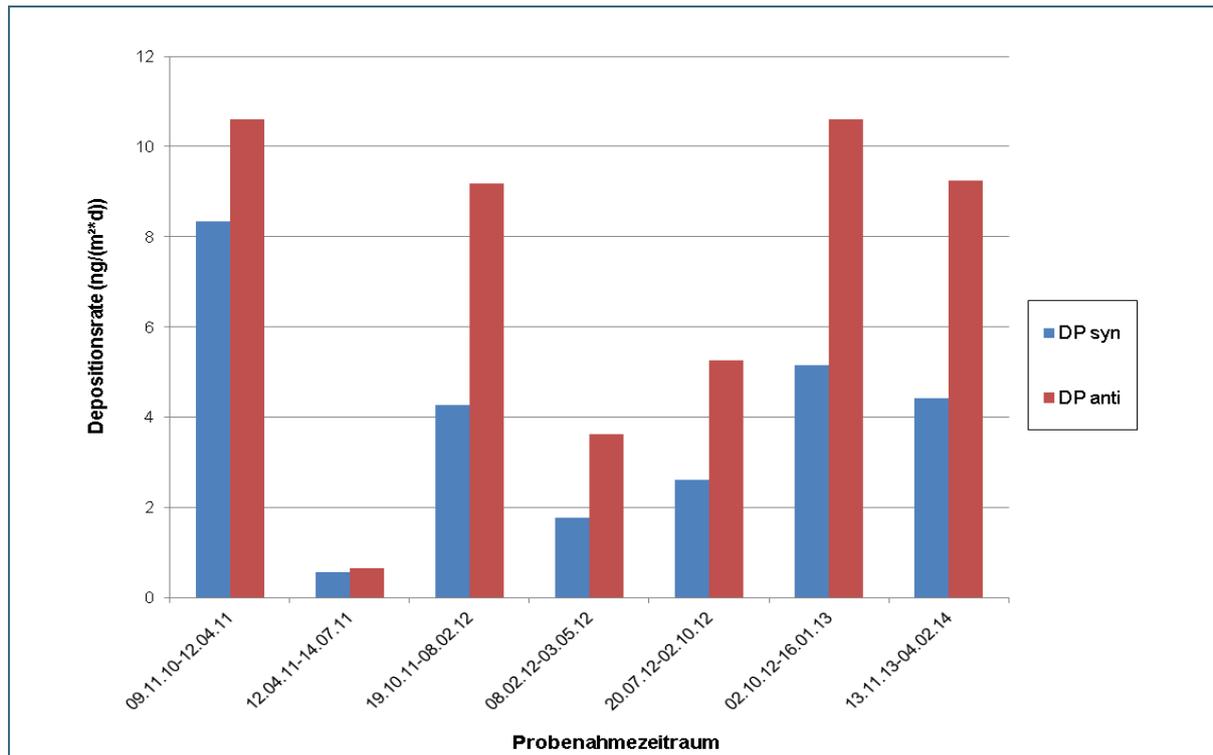


Abb. 60: Depositionsraten für die Dechloran Plus-Isomere *syn* und *anti* im zeitlichen Verlauf für den Zeitraum November 2010 bis Februar 2014. Die Probenahmezeiträume Mai 2012 bis Juli 2012 sowie Januar 2013 bis November 2013 entfallen. Für die Probenahmeperiode vom 14.07. bis zum 19.10.11 lagen die Depositionsraten unter $0,1 \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die bisher auf halogenierte Flammschutzmittel untersuchten Probenzahlen und -zeiträume von Immission und Deposition noch zu kurz sind, um Aussagen über zeitliche Trends zu treffen. Auch die Vergleiche mit Daten anderer Standorte im Flachland müssen als vorläufig betrachtet werden. Andererseits zeigen die Ergebnisse bereits, dass verschiedene bromierte und chlorierte Flammschutzmittel, die als POP erst in den letzten Jahren in den Fokus der Umweltanalytik gerückt sind, durch atmosphärischen Ferntransport in die Hochgebirgsregionen der Alpen gelangen und dort deponieren. Deshalb ist die Fortführung der Probenahmen und Analysen über den Zeitraum dieses Projekts hinaus wichtig.

Wegen der aus den zahlreichen Brom- bzw. Chloratomen resultierenden hohen Molekülmasse weisen die Flammschutzmittel nur geringe Dampfdrücke auf. Gerade bei den niedrigen Temperaturen der hochalpinen Gebiete sind deshalb nur relativ geringe FSM-Konzentrationen in der Luft zu erwarten. Umso wichtiger ist die Erzielung sehr niedriger Nachweis- und Bestimmungsgrenzen im Analyseverfahren bei gleichzeitig hoher Selektivität der massenspektrometrischen Detektion. Das dafür im LfU zunächst für andere Umweltmatrizes entwickelte GC-MS-Verfahren mit einfacher niederauflösender Massenspektrometrie (Huber et al., 2013) stößt bei Luft- und Depositionsproben offensichtlich an Grenzen. An der Etablierung eines empfindlicheren und spezifischeren GC-MS/MS-Verfahrens wird im LfU im Rahmen eines bis Ende 2014 laufenden Projekts gearbeitet.

3.7 Per- und polyfluorierte Tenside

3.7.1 Immissionsmessungen der Fluortelomeralkohole (FTOH)

Insgesamt wurden 28 an der UFS gesammelte Immissionsproben auf 6:2-, 8:2- und 10:2-FTOH analysiert. Die Probenahme erfolgte bereits im Zeitraum 2006 bis 2010. Im Rahmen dieser Studie wurden der vorgeschaltete Filter und die Kartusche jeweils gemeinsam extrahiert. Die hier vorgestellten Konzentrationen sind demnach die Summe von gasförmigen und an Partikel gebundenen FTOH, wobei die FTOH im Allgemeinen überwiegend in der Gasphase und nicht in der partikelgebundenen Phase auftreten (Dreyer et al., 2009a and 2009b; Jahnke et al., 2007; Barber et al., 2007). Während 8:2- und 10:2-FTOH in allen Proben nachgewiesen werden konnten, wurde 6:2-FTOH nur in 81 % der Proben gefunden. Im Zeitraum Juni bis September 2007 konnten keine FTOH nachgewiesen werden, was auf einen zu geringen Anteil des für diese Analysen zur Verfügung stehenden Extraktes (25 %-Aliquot statt des für alle anderen Proben üblichen 50 %-Aliquots) zurückzuführen ist.

Die hohe Detektionsrate belegt das ubiquitäre Auftreten der FTOH in der alpinen Atmosphäre. Die Summe der FTOH-Immissionskonzentrationen lag zwischen 3,4 und 109 pg/m^3 . Das 8:2-FTOH stellt dabei mit einem Anteil 41-72 % den dominanten Vertreter dar. Diese Dominanz wurde für europäische Luftmassen auch von Dreyer et al. (2009b) und Barber et al. (2007), in asiatischen Luftmassen von Ono et al. (2008) und in arktischen Luftmassen von Shoeib et al. (2006) beobachtet. Das Auftreten von 6:2-, 8:2- und 10:2-FTOH korreliert, was auf eine qualitativ identische Quelle für FTOH hinweist.

In Abbildung 61 sind die über den gesamten Zeitraum (2006-2010) gemittelten Konzentrationen der einzelnen FTOH getrennt für die vordefinierten Herkunftsgebiete dargestellt. In zwei Proben aus dem Herkunftsgebiet NO wurden für alle FTOH sehr hohe Konzentrationen ermittelt. Aufgrund dessen resultieren die hohen Mittelwerte sowie die großen Unterschiede zwischen Mittelwerten und Medianen für dieses Herkunftsgebiet. Inwieweit diese Werte für den Sektor NO herkunftsgebietspezifisch, meteorologisch bedingt oder überhaupt realistisch sind, kann derzeit nicht abgeschätzt werden. Dies sollten weitere Messungen zeigen. Deutlich geringere Konzentrationsunterschiede werden zwischen NW und S gefunden. Die vergleichsweise geringen Konzentrationen für den undefinierten Sektor scheinen plausibel. Hier werden auch Luftmassen erfasst, die mit relativ hoher Transportgeschwindigkeit vom Atlantik oder der Arktis an die Alpen herangeführt oder die relativ schnell aus großer Höhe heruntergemischt werden (Offenthaler et al., 2009b).

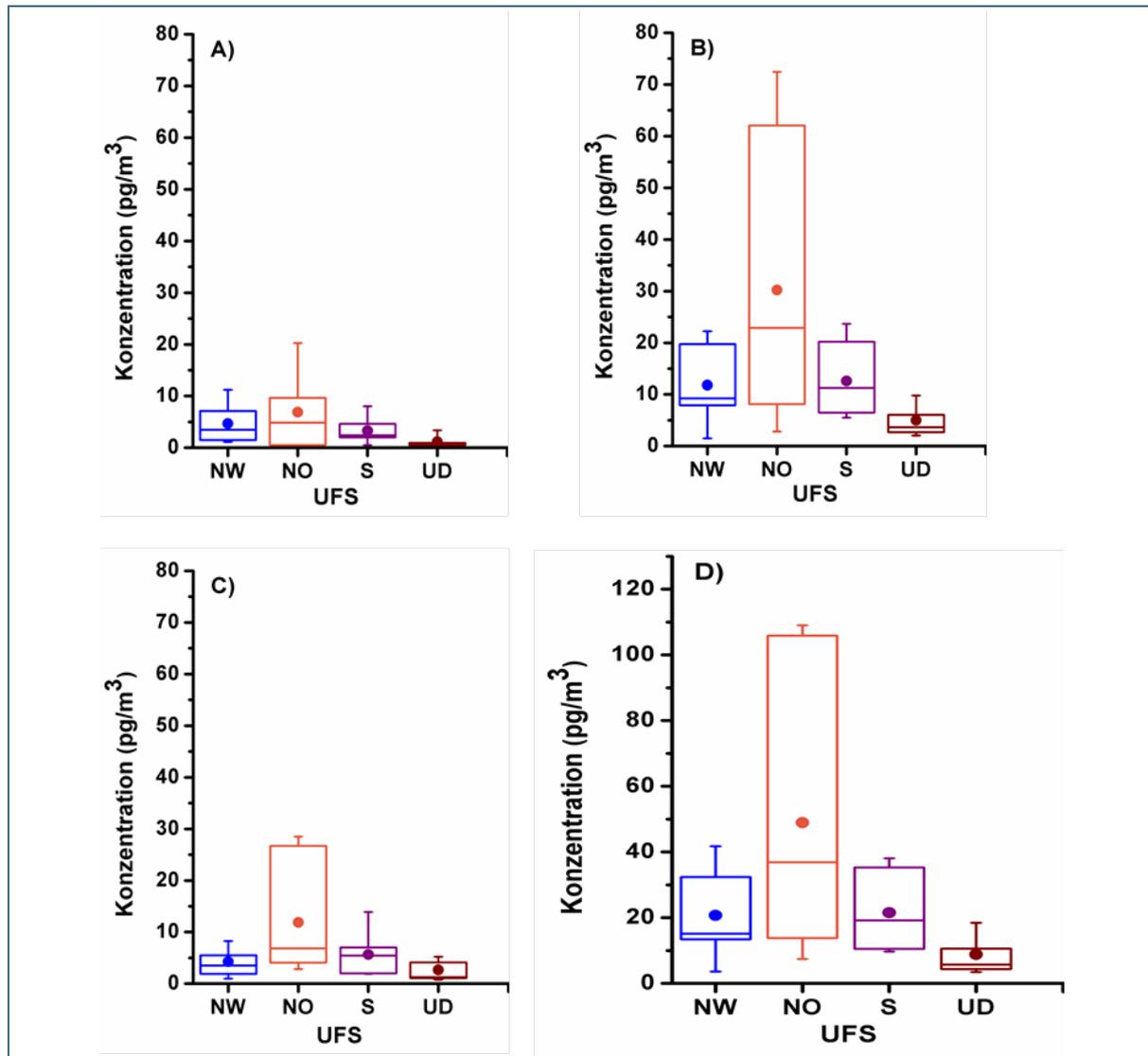


Abb. 61: Box-Whisker-Plot-Darstellung für die FTOH-Immissionskonzentrationen für die einzelnen Herkunftsgebiete der Luftmassen (NW, NO, S und das unspezifische Herkunftsgebiet UD) gemittelt über den gesamten Zeitraum 2006 bis 2010. A: 6:2-FTOH, B: 8:2-FTOH, C: 10:2-FTOH und D: Gesamtkonzentration aller drei FTOH. (Linie – Median, Punkt (●) – Mittelwert)

Ein Vergleich der gemessenen Werte mit Ergebnissen anderer Stationen in vergleichbarer Höhe ist nicht möglich, da derzeit keine Messungen der Immissionskonzentration von FTOH in alpinen Regionen bekannt sind. FTOH-Gehalte in Luftmassen aus städtischen Gebieten Mitteleuropas wurden von Jahnke et al. (2007), Dreyer et al. (2009a) und Barber et al. (2007 und 2008) untersucht. Messungen von Dreyer et al. (2009a) aus den Jahren 2007/2008 in der Nähe von Hamburg ergaben mittlere Konzentrationen für die Summe der FTOH in der Gas- und Partikelphase von etwa 120 pg/m^3 . Im Allgemeinen sind die FTOH-Gehalte in städtischen Bereichen höher und verringern sich mit abnehmender Urbanisierung. Die im Rahmen dieser Studie an der UFS gemessenen FTOH-Konzentrationen in Luftmassen aus NW, NO und S waren etwa fünf- bis fünfzigmal niedriger als in den Quellenbereichen in Deutschland, Großbritannien und Norwegen, was eine Reduktion der FTOH-Gehalte während der Transportprozesse aufzeigt. Messungen der FTOH-Konzentrationen über dem Atlantik ergaben Summenwerte zwischen $1,470,7 \text{ pg/m}^3$ (Shoeib et al., 2006; Shoeib et al., 2010). Ahrens et al. (2011) bestimmten FTOH-Konzentrationen in Luftproben während einer Schiffsfahrt in der kanadischen Arktis. Die Summenwerte lagen zwischen 20 und 138 pg/m^3 .

Der zeitliche Verlauf der einzelnen FTOH-Konzentrationen über den gesamten Messzeitraum (2008-2010) ist in Abbildung 52 dargestellt. Auffallend ist der annähernd synchrone Verlauf der gemessenen FTOH-Konzentrationen für die Luftmassen aus NW, S und UD und der davon deutlich abweichende Verlauf für NO mit zum Teil deutlich höheren Konzentrationswerten.

Tendenziell werden in den Sommer- und Herbstmessperioden (April bis Oktober) höhere FTOH-Konzentrationen als im Winter und Frühjahr (November bis März) gemessen. Dieser saisonale Trend wurde auch von Dreyer et al. (2009a) beobachtet.

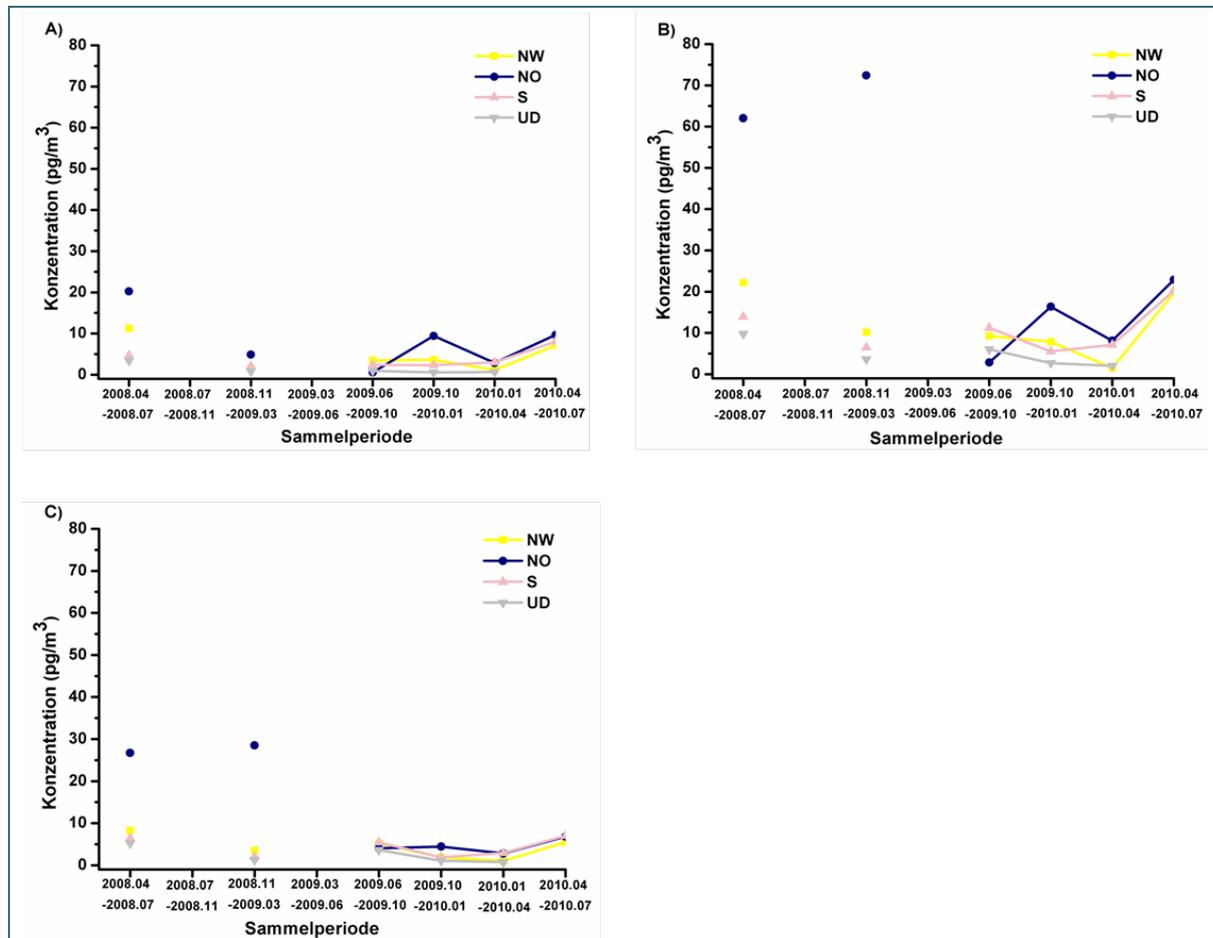


Abb. 62: Zeitlicher Verlauf der Immissionskonzentrationen von 6:2-FTOH (A), 8:2-FTOH (B) und 10:2-FTOH (C) für den Messzeitraum von April 2008 bis Juli 2010

Zusammenfassend lässt sich für die FTOH-Konzentrationsmessungen an der UFS sagen, dass bei diesen ersten Messungen im Alpenraum im Vergleich zu urbanen Gebieten deutlich geringere Luftkonzentrationen ermittelt wurden. Dies beruht auf der größeren Verdünnung und den im Winter häufigen Sperrschichten, die einen Luftaustausch vom Flachland ins Hochgebirge unterbinden können. Wie bereits für die übrigen POP beobachtet wurde, sind die Immission für Luftmassen aus NO höher.

3.7.2 Depositionsmessungen der perfluorierten Tenside (PFT)

Für die PFT wurden für den Gesamtzeitraum von April 2012 bis April 2014 Depositionskartuschen ausgebracht. Eine mit PerfluorAD befüllte Kartusche wurde erstmals für den Zeitraum April bis August 2013 ausgebracht. Für den Zeitraum August 2013 bis Februar 2014 wurde jeweils eine mit Aquasorb® 5000 und eine mit PerfluorAD befüllte Kartusche exponiert. Die Depositionsmessungen mit Aquasorb® 5000 wurden für den Zeitraum Februar bis April 2014 weitergeführt.

Die PFT besitzen im Gegensatz zu allen anderen im EMPOP-Projekt untersuchten POP aufgrund ihrer polaren Carbon- bzw. Sulfonsäuregruppe eine erhebliche Wasserlöslichkeit. Deshalb kann zur Ermittlung der atmosphärischen Gesamtdeposition der PFT mit den an der UFS installierten Trichter-Adsorber-Sammlern das dort in den Kartuschen zur Adsorption der POP verwendete hydrophobe XAD-2-Harz nicht verwendet werden, da erhebliche Anteile der PFT im Niederschlagswasser gelöst bleiben und dadurch für die Analytik verloren gehen würden.

Zur Ermittlung der Gesamtdeposition der PFT muss deshalb ein anderes Material als Adsorbens in den Sammlerkartuschen verwendet werden. Dazu bietet sich ein schwaches Anionenaustauscher-Harz an, das bei der Analytik von PFT in Wasserproben als Material der Festphasenextraktion (SPE) standardmäßig mit guten Wiederfindungsraten verwendet wird. Eine Kartusche wurde deshalb mit 9,7 g dieses Harzes (Oasis Wax, Fa. Waters) gepackt und am 26.04.2012 an der UFS exponiert. Es zeigte sich jedoch während der Exposition, dass die Kartusche aufgrund der geringen Korngröße des Harzes für die großen Mengen an Niederschlagswasser nicht durchlässig genug ist, sodass es zu einem Stau und Überlauf des Niederschlagswassers kam. Dadurch war eine quantitative Probennahme nicht mehr gewährleistet. Dieses Anionenaustauscher-Harz war jedoch nicht in größerer Körnung erhältlich, auch nicht das vergleichbare Material eines anderen Herstellers (Strata X, Fa. Phenomenex).

Des Weiteren wurden zwei biomassebasierte, grobkörnige Harze (Lignin-Granulate der Firma Tecnarro) mit hellbrauner (Arboform LV3) bzw. dunkelbrauner (Arboform LV100) Färbung untersucht. Zunächst wurde eines dieser Materialien in einer Depositionskartusche an der UFS exponiert. Erst während des ersten Expositionszeitraumes (16.01.16.04.2013) wurden mit beiden Materialien im Labor Wiederfindungsversuche auf ihre Eignung als Adsorbentien für PFT durchgeführt. Dazu wurde jeweils eine Depositionskartusche mit mehreren Gramm des Materials gefüllt und oben eine methanolische PFT-Standardlösung zugegeben. Nun wurden portionsweise 10 L Wasser auf die Säule gegeben, um den Niederschlag während der Exposition zu simulieren. Anschließend wurde das Material aus der Säule genommen und die verbliebenen PFT wurden mit Methanol im Ultraschallbad extrahiert. Die methanolischen Extrakte waren nach Aufkonzentrierung deutlich gefärbt, sodass zunächst ein Reinigungsschritt mittels SPE nach Ulman et al. (2013) durchgeführt werden musste. Die Messungen mit LC-MS/MS ergaben jedoch für beide Materialien für die Mehrzahl der PFT geringe Wiederfindungsraten. Das bedeutet, dass der größte Teil der PFT mit dem (Niederschlags)Wasser vom Adsorbens gelöst oder die PFT gar nicht erst adsorbiert wurden.

Bei der weiteren Suche nach einem geeigneten Adsorbens zur Erfassung der PFT-Deposition wurden schließlich Muster von zwei Materialien erhalten, die in einem zeitgleich laufenden Pilotprojekt unter LfU-Leitung zur Reinigung von PFOS-belastetem Grundwasser getestet bzw. eingesetzt werden. Am 16.04.2013 wurden erstmals 4,5 g vom größeren, faserartig strukturierten Material PerfluorAD (Cornelsen Umwelttechnologie GmbH) in einer Depositionskartusche an der UFS ausgebracht. Parallel dazu wurde mit diesem und dem feinkörnigen, schwarzen Material Aquasorb® 5000 (Jacobi Carbons) ein Wiederfindungsversuch im Labor durchgeführt. Wegen der zunächst sehr kleinen verfügbaren Materialmengen wurden nur 0,3 g bzw. 0,5 g in eine kleine Glassäule mit 0,7 cm Innendurchmesser gepackt, eine methanolische PFT-Standardlösung zudosiert und portionsweise 1 L Wasser auf die Säule gegeben. Anschließend wurden die Materialien mit Methanol im Ultraschallbad extrahiert und die Extrakte nach Aufkonzentrierung und Zugabe einer Lösung von ¹³C-markierten PFT-Standards

mit LC–MS/MS gemessen. Der Extrakt von PerfluorAd war jedoch so stark mit Matrix belastet, dass die Messung nicht auswertbar war. Zur besseren Messbarkeit wäre ein anschließender Aufreinigungsschritt mittels SPE erforderlich gewesen. Die LC–MS/MS-Messung des Extraktes von Aquasorb® 5000 zeigte hingegen gut auswertbare Signale der nativen wie der ¹³C-markierten PFT. Die Auswertung ergab jedoch sehr niedrige Wiederfindungen (< 10 %). Dennoch wurde am 06.08.2013 an der UFS auch eine mit Aquasorb® 5000 und parallel dazu eine mit PerfluorAD befüllte Depositionskartusche exponiert. Auf das Ausbringen von Blindwertkartuschen wurde aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Materialmenge verzichtet.

Parallel zum Ausbringen der mit Aquasorb® 5000 und PerfluorAD befüllten Depositionskartuschen wurden im Labor weitere Wiederfindungsversuche mit anschließender SPE-Aufreinigung (nach Ulman et al., 2013) für beide Materialien durchgeführt. Die Wiederfindungen waren generell sehr niedrig (meist << 50 %). Es wurden u. a. Wiederfindungsversuche mit zwei verschiedenen Konzentrationen (25 und 250 pg absolut aufgegebenen PFT-Standard) durchgeführt. Die Auswertung ergab, dass die Wiederfindungen der PFT für die höher dotierten Adsorbentien meist deutlich unterhalb der Werte für die gering dotierten lagen. In einem weiteren Versuch wurden 10 mL mit nativem PFT-Standard dotiertes Leitungswasser (2 µg/L, 20 ng absolut) auf eine mit PerfluorAD befüllte Kartusche gegeben, die durchgelaufene Lösung aufgefangen und mittels LC–MS/MS untersucht. Die Wiederfindungen der PFT lagen unter 10 %. Lediglich für die Perfluordodecansäure wurde eine etwas höhere Wiederfindung von ca. 15 % ermittelt. Anschließend wurde das Adsorbens wie zuvor beschrieben mit Methanol – diesmal angesäuert mit Ameisensäure (1 %) – extrahiert und mittels SPE aufgereinigt. Die methanolischen Eluate sowie die wässrige Waschlösung aus dem Schritt nach der Probenaufgabe wurden mittels LC–MS/MS untersucht. In der Waschlösung wurden keine PFT detektiert. Die Wiederfindungen in den methanolischen Eluaten waren ebenfalls sehr niedrig (< 10 %). Für einzelne PFT lagen die ermittelten Konzentrationen im Bereich der Werte, die für parallel aufgearbeitete Blindwertproben bestimmt wurden. Für das Aquasorb® 5000 wurde kein Durchbruchversuch durchgeführt. Es wurde jedoch auch die wässrige Waschlösung einer SPE-Reinigung mittels LC–MS/MS untersucht. Es wurden ebenfalls keine PFT detektiert.

Die niedrigen Wiederfindungen lassen sich also entweder auf unzureichende Adsorption oder Extraktion der PFT zurückführen. Um auszuschließen, dass die niedrigen Wiederfindungen auf eine unzureichende Desorption der PFT während der ultraschallunterstützten Extraktion zurückzuführen sind, wurde die Adsorbentien erneut mit Methanol im Ultraschallbad extrahiert. Es wurden jedoch keine signifikanten PFT-Konzentrationen detektiert.

Um den Matrixeinfluss des Adsorbens auf die LC–MS/MS-Messung zu untersuchen, wurde in einem Parallelversuch jeweils eine Blindwertprobe (Adsorbens ohne native Standardlösung) für beide Materialien vorbereitet. In den Blindwertproben wurden z. T. Konzentrationen im Bereich der Werte für die Probekartuschen detektiert. Da es während des Projektzeitraumes zu einer Umstellung der LC–MS/MS-Gerätetechnik kam und infolgedessen hohe PFT-Blindwerte bei der Messung beobachtet wurden, konnten keine zuverlässigen Ergebnisse gewonnen werden. Ggf. muss bereits die ultraschallunterstützte Extraktion optimiert werden (z. B. Auswahl des Lösemittels oder des pH-Wertes). Aufgrund der Erkenntnisse aus den Wiederfindungsversuchen konnten die Probekartuschen von der UFS Schneefernerhaus bisher nicht analysiert werden. Um zuverlässige Ergebnisse zu gewinnen, wäre eine umfangreiche und aufwändige Methodenentwicklung und -validierung erforderlich, die über den zeitlichen und personellen Rahmen des Projektes hinausgeht.

Möglicherweise sind die beiden zuletzt untersuchten Adsorbentien für die Bestimmung von PFT in Niederschlägen nicht geeignet. Bei Aquasorb® 5000 handelt es sich um ein granuliertes, überwiegend makroporöses Aktivkohle-Adsorbens auf Basis von Braunkohle. Aktivkohle wird zwar hauptsächlich zum Aufreinigen PFT-haltiger Gewässer eingesetzt. Versuche in der Literatur haben jedoch gezeigt,

dass diese Vorgehensweise nur bedingt für die Anreicherung von PFT geeignet ist. Vor allem die kurzkettigen PFT binden nur schlecht an Aktivkohle. Als kosteneffiziente Alternative zum klassischen Aktivkohlematerial wurde PerfluorAD entwickelt. Dabei handelt es sich um ein erneuerbares Cellulose-basiertes Adsorbens, das mit geeigneten Anionenaustauschergruppen (quarternäres Amin) modifiziert wurde (Somborn-Schulz et al., 2012). Es wird hauptsächlich zum Aufreinigen PFT-belasteter Gewässer eingesetzt, wobei das Material innerhalb eines Rührreaktors in einen Wasserstrom gegeben wird (Cornelsen Umwelttechnologie GmbH). Bei der Materialentwicklung stand die anschließende thermische Entsorgung im Vordergrund, bei der die PFT zersetzt werden sollten (Somborn-Schulz, 2012). Versuche, die adsorbierten PFT wieder zu eluieren sind bisher in der Literatur nicht beschrieben.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen des EMPOP-Projekts wurden an der UFS Schneefernerhaus (Zugspitze) die Immissions- und Depositionsmessungen von POP, welche im Jahre 2005 im Projekt MONARPOP (Offenthaler et al., 2009b) begonnen und in POPALP (Kirchner et al., 2011) fortgeführt wurden, um neuartige Substanzen erweitert. Die Messung der etablierten Verbindungsklassen PCDD/F, PCB, PAH und OCP wurden um die Endosulfan-Isomere und dessen Hauptmetabolit Endosulfansulfat erweitert. Während des Projektzeitraumes genommene Immissions- und Depositionsproben wurden zudem auf etablierte und neuartige bromierte und chlorierte Flammschutzmittel analysiert. Für die PFT wurden nur Depositionsproben betrachtet. Des Weiteren wurden Immissions-Rückstellproben von Probenahmezeiträumen vor EMPOP auf FTOH untersucht.

Für die Diskussion der HVS-Messungen wurden die vier Hauptquellgebiete entweder einzeln oder gemittelt über alle vier Richtungen betrachtet. Alle Substanzen zeigen tendenziell für den NO-Sektor die höchsten Konzentrationen. Dies wurde auch für die FTOH beobachtet. Für mehrere OCP liegen auch Hinweise vor, dass deren Quellen im Süden (Mittelmeerraum, Nordafrika o. ä.) liegen. Die geringsten Konzentrationen sind dem geographisch undefinierten Bereich, z. B. für Luftmassen auf direktem Weg vom Atlantik, zugeordnet. Die aus den vier Teilkonzentrationen ermittelte Gesamtkonzentration für die verschiedenen POP und die einzelnen Messzeiträume weist im Vergleich zu urbanen Räumen in Europa zwar deutlich geringere Werte auf, ist aber durchaus vergleichbar mit Ergebnissen von ländlichen Standorten. Die Datenlage ist jedoch allgemein sehr gering und umfasst kaum Gebirgslagen.

Für die acht Jahre umfassende Probenahmereihe sind nur bedingt Trendaussagen möglich. Weltweit liegen nur wenige Vergleichsdaten vor. Es fällt auf, dass die Immissionswerte weniger stark abnehmen als die depositionsbedingten Einträge. Signifikante Abnahmen sind jeweils nur für einzelne Substanzen nachweisbar (z. B. 2,3,7,8-TCDF, PCB 114, PCB 138, PCB 180, BkFA, IP, BghiP). Die OCP zeigen die größte Tendenz zur Abnahme, PAH die geringste. Für Einzelsubstanzen wurden sogar leichte Zunahmen beobachtet. Für die neuartigen POP liegen nur von einem kurzen Zeitraum Daten vor, sodass noch keine Aussagen über einen Trend gemacht werden können.

5 Literatur

- AGRELL, C., LARSSON, P., OKLA, L., AGRELL, J. (2002): PCB congeners in precipitation, wash out ratios and depositional fluxes within the Baltic Sea region Europe. *Atmos. Environ.*, **36**(2): 371383
- AHRENS, L., SHOEIB, M., VENTO, S. D., CODLING, G., HALSALL, C. (2011): Polyfluoroalkyl compounds in the Canadian Arctic atmosphere *Chemosphere*, **8**(4): 399406
- AHRENS, R. (2013): UN: Verbot für Flammschutzmittel HBCD ab 2014 In: *VDI-Nachrichten*, **19**
<http://www.vdi-nachrichten.com/content/UN-Verbot-fuer-Flammschutzmittel-HBCD-ab-2014/64079/1>
- ARBEITSGRUPPE „WIRKUNGEN VON FEINSTAUB AUF DIE MENSCHLICHE GESUNDHEIT“ DER KOMMISSION REINHALTUNG DER LUFT IM VDI UND DIN (2003): Bewertung des aktuellen wissenschaftlichen Kenntnisstandes zur gesundheitlichen Wirkung von Partikeln in der Luft, im Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit *Umweltmed. Forsch. Prax.*, **8**(5): 257278
- Balzer, W., 2012. Die Luftqualität in Nürnberg, Fünf Jahrzehnte Luftuntersuchungen in Nürnberg. Stadtentwässerung und Umweltanalytik Nürnberg (SUN), Stadt Nürnberg
http://www.nuernberg.de/imperia/md/sun/dokumente/sun/luft_in_nuernberg.pdf
- BARBER, J. L., BERGER, U., CHAEMFA, C., HUBER, S., JAHNKE, A., TEMME, C., JONES, K. C. (2007): Analysis of per- and polyfluorinated alkyl substances in air samples from Northwest Europe *J. Environ. Monit.*, **9**(6), 530541
- BARBER, J. L., CHAEMFA, C., JONES, K. C., HUBER, S. (2008): 1. Internationaler Workshop "Fluorinated Surfactants: New Developments", FH Fresenius, Idstein
- BAROTINI, F.; COZZANI, V., PETARCA, L. (2001): Thermal stability and decomposition products of HBCD - *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**: 32703280.
- BAUDINO, O. M., SUERO, E. A., AUGUSTO, M., GIMENEZ, M. E., FLORES, N. (2003): Monitoring organochlorine pesticides in surface and ground water in San Juan Argentina *J. Chil. Chem. Soc.*, **48**(2): 712
- BETTS, K. (2008): New flame retardants detected in indoor and outdoor environments *Environ. Sci. Technol.*, **42**(18): 6778
- BETTS, K. (2009): Glut of data on „new“ flame retardant documents its presence all over the world *Environ. Sci. Technol.*, **43**(2): 236237
- BETTS, K. (2010): Chlorinated flame retardant travels the globe *Chem. Eng. News*, **88**(46): 8
<https://pubs.acs.org/cen/news/88/i45/8845notw12.html>.
- BIRGÜL, A., TASDEMİR, Y., CINDORUK, S. S. (2011): Atmospheric wet and dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) determined using a modified sampler *Atmos. Res.*, **101**(12): 341353
- BRUN, G. L., VAIDYA, O. C., LEGER, M. G. (2004): Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to atlantic Canada: Geographic and temporal distributions and trends 19802001 *Environ. Sci. Technol.*, **38**(7): 19411948
- BUTT, C. M., MUIR, D. C., MABURY, S. A. (2010): Elucidating the pathways of poly- and perfluorinated acid formation in rainbow trout *Environ. Sci. Technol.*, **44**(13), 49734980
- CARRERA, G., FERNÁNDEZ, P., GRIMALT, J.O., VENTURA, M., CAMARERO, L., CATALAN, J., NICKUS, U., THIES, H., PSENNER, R. (2002): Atmospheric Deposition of Organochlorine Compounds to Remote High Mountain Lakes of Europe *Environ. Sci. Technol.*, **36**(12): 25812588

- CHANG, K.-F., FANG, G.-C., LO, C., BAI, H. (2003): Estimating PAH dry deposition by measuring gas and particle phase concentrations in ambient air *Aerosol Air Qual. Res.*, **3**(1): 4151
- ÇOK, I., DONMEZ, M., UNER, M., DEMIRKAYA, E., HENKELMANN, B., SHEN, H., KOTALIK, J., SCHRAMM, K.-W. (2009): Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and polychlorinated biphenyls levels in human breast milk from different regions of Turkey *Chemosphere*, **76**(11): 15631571
- CORNELSEN, M. (Cornelsen Umwelttechnologie GmbH) (2014): Neue Sanierungstechnologie unter Anwendung eines innovativen Adsorbens Vortrag Fachtagung des Bayerischen Landesamtes für Umwelt PFC-Schadensfälle Erkundung, Sanierung und Zukunftsperspektiven, Augsburg
- CORNELSEN UMWELTTECHNOLOGIE GMBH, PerfluorAd (Datenblatt)
http://www.cornelsen-umwelt.de/fileadmin/user_upload/PDF/Spezialgebiete_PerfluorAd.pdf
<http://www.cornelsen-umwelt.de/uploads/media/Perfluor-Ad.pdf>
<http://www.cornelsen-umwelt.de/News-Presse.6.0.html>
- COUTINHO, M., FERREIRA, J., GOMES, P., MATA, P., BORREGO, C. (2001): Atmospheric baseline levels of PCDD and PCDF in the region of Oporto *Chemosphere*, **43** (47), 497500
- COVACI, A., GERECKE, A. C., LAW, R. J., VOORSPOELS, S., KOHLER, M., HEEB, N. V., LESLIE, H., ALLCHIN, C. R., DE BOER J. (2006): Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the environment and humans: a review *Environ. Sci. Technol.*, **12**: 36793688
- COVACI, A., HARRAD, S., ABDALLAH, M. A.-E., ALI, N., LAW, R. J., HERZKE, D., DE WIT, C. A. (2011): Novel brominated flame retardants: A review of their analysis, environmental fate and behaviour *Environ. Int.*, **37**(2): 532556
- DE LA TORRE, A., SVERKO, E., ALAEE, M., ÁNGELES MARTÍNEZ, M. (2011): Concentrations and sources of Dechlorane Plus in sewage sludge *Chemosphere*, **82**(5): 692697
- DE SOUZA PEREIRA, M., HEITMANN, D., REIFENHÄUSER, W., MEIRE, R. O., SANTOS, L. S., TORRES, J. P., MALM, O., KÖRNER, W. (2007): Persistent organic pollutants in atmospheric deposition and biomonitoring with *Tillandsia usneoides* (L.) in an industrialized area in Rio de Janeiro state, southeast Brazil-- Part II: PCB and PAH *Chemosphere*, **67**(9): 17361745
- DIETZ, R., BOSSI, R., RIGET, F. F., SONNE, C. M., BORN, E. W. (2008): Increasing perfluoroalkyl contaminants in East Greenland polar bears: A new toxic threat to the Arctic bears *Environ. Sci. Technol.*, **42**(7): 27012707
- DINGLASAN, M. J., YE, Y., EDWARDS, E. A.; MABURY, S. A. (2004): Fluorotelomer alcohol biodegradation yields poly- and perfluorinated acids *Environ. Sci. Technol.*, **38**(10): 28572864
- DINGLASAN-PANLILIO, M. J., MABURY, S. A. (2006): Significant residual fluorinated alcohols present in various fluorinated materials *Environ. Sci. Technol.*, **40**(5): 14471453
- DREYER, A., MATTHIAS, V., TEMME, C., EBINGHAUS, R. (2009a): Annual time-series of air concentrations of polyfluorinated compounds *Environ. Sci. Technol.*, **43**(11): 40294039
- DREYER, A., WEINBERG, I., TEMME, C., EBINGHAUS, R. (2009b): Polyfluorinated compounds in the atmosphere of the Atlantic and Southern oceans: evidence for a global distribution *Environ. Sci. Technol.*, **43**(17): 65076514
- ECHA (2014): Candidate List of Substances of Very High Concern for Authorisation, Number of substances on the Candidate List: 155 (last updated: 16 June 2014)
http://echa.europa.eu/chem_data/authorisation_process/candidate_list_table_en.asp

- ElektroG (2005): Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Elektro- und Elektronikgeräten (Elektro- und Elektronikgerätegesetz - ElektroG). <http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/elektrog/gesamt.pdf>
- FERNÁNDEZ, P., CARRERA, G., GRIMALT, J. O., VENTURA, M., CAMARERO, L., CATALAN, J., NICKUS, U., THIES, H., PSENNER, R. (2003): Factors governing the atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to remote areas *Environ. Sci. Technol.*, **37**(15): 32613267
- FERTMANN, R., TESSERAUX, I., SCHÜMANN, M., NEUS, H. (2002): Evaluation of ambient air concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in Germany from 1990 to 1998 *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.*, **12**(2): 115123
- FRANZ, T., EISENREICH, S., HOLSEN, T. (1998): Dry deposition of particulate polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons to Lake Michigan *Environ. Sci. Technol.*, **32**(23): 36813688
- GEHRIG, R. (2013): Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe im PM10 an ausgewählten Stationen des NABEL sowie der Kantone Messbericht 2012, Empa, Dübendorf, Schweiz http://www.empa.ch/plugin/template/empa/*139652/---/l=1
- GOCHT, T., KLEMM, O., GRATHWOHL, P. (2007): Long-term atmospheric bulk deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rural areas of Southern Germany *Atmos. Environ.*, **41**(6): 13151327
- HAGENMAIER, H., LINDIG, C., SHE, J. (1994): Correlation of environmental occurrence of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans with possible sources *Chemosphere*, **29**(911), 21632174
- HARDER, S., KÖRNER, W. (2014): Umweltanalytik von emerging pollutants – Methodenentwicklung und atmosphärischer Eintrag *UmweltSpezial*, Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU), Augsburg
- HEEB, N. V., SCHWEIZER, W. B., KOHLER, M., GERECKE, A. C. (2005): Structure elucidation of hexabromocyclododecanes – a class of compounds with a complex stereochemistry *Chemosphere*, **61**, 6573.
- HOH, E., ZHU, L., HITES, R. A. (2005): Novel flame retardants, 1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)-ethane and 2,3,4,5,6-pentabromoethylbenzene, in United States' environmental samples *Environ. Sci. Technol.*, **39**(8): 24722477
- HOH, E., ZHU L. N., HITES R. A. (2006): Dechlorane Plus, a Chlorinated Flame Retardant, in the Great Lakes *Environ. Sci. Technol.*, **40**(4): 11841189
- HUANG, C.-J., CHEN, K.-S., LAI, Y.-C., WANG, L.-C., CHANG-CHIEN, G.-P. (2011): Characterization of atmospheric dry deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/ dibenzofuran in a rural area of Taiwan *Aerosol Air Qual. Res.*, **11**(4): 448459
- HUBER, D., WANNER, A., DRÜNER, C., MAIR, A., KNOLL, M., STORR, A., KÖRNER, W. (2013): Medienübergreifende Umweltanalytik verschiedener persistenter polybromierter Flammenschutzmittel *UmweltSpezial*, Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU), Augsburg http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_pop/index.htm
- HUNG, H., MACLEOD, M., GUARDANS, R., SCHERINGER, M., BARRA, R., HAMER, T., ZHANG, G. (2013): Toward the next generation of air quality monitoring: Persistent organic pollutants *Atmos. Environ.*, **80**: 591598
- JAHNKE, A., AHRENS, L., EBINGHAUS, R., BERGER, U., BARBER, J. L., TEMME, C. (2007): An improved method for the analysis of volatile polyfluorinated alkyl substances in environmental air samples *Anal. Bioanal. Chem.*, **387**(3): 965975

- JAHNKE, A., BERGER, U., EBINGHAUS, R., BERGER, U., TEMME, C. (2007): Latitudinal gradient of airborne polyfluorinated alkyl substances in the marine atmosphere between Germany and South Africa (53 degrees N-33 degrees S) *Environ. Sci. Technol.*, **41**(9), 30553061
- JENSEN, A. A., POULSEN, P. B., BOSSI, R. (2008): Survey and environmental/health assessment of fluorinated substances in impregnated consumer products and impregnating agents *Survey of Chemical Substances in Consumer Products*, **99**, Danish Environmental Protection Agency (Danish EPA)
<http://www2.mst.dk/udgiv/publications/2008/978-87-7052-845-0/pdf/978-87-7052-846-7.pdf>
- KIRCHNER, M., JAKOBI, G., LEVY, W. KOCS, G., HENKELMANN, B., PFISTER, G., BERNHÖFT, S., FISCHER, N., SCHRAMM, K.-W., HANGEN, E., KÖRNER, W., KRONAWITTER, H. (2011): Erfassung von persistenten organischen Schadstoffen im Alpenraum – POPALP, Teil Boden, Nadeln, Deposition und Luft Forschungsbericht Helmholtz Zentrum München, Neuherberg, Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU), Augsburg
http://www.lfu.bayern.de/umweltqualitaet/umweltbeobachtung/schadstoffe_luft/projekte/doc/schlussbericht_popalp.pdf
- KOPS, M. (2011): Human Risks of Perfluorinated Chemicals (PFCs): a Review of the Literature Master thesis Utrecht University, Utrecht, The Netherlands
- KÖRNER, W., SCHÄDEL, S., BAHNER, S., KERST, M., WALLER, U., KÖHLER, J. (2006): Ermittlung der Immissionsbelastung durch polychlorierte Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF) sowie dioxinähnliche PCB in Bayern Forschungsbericht, Bayerisches Landesamt für Umwelt, Augsburg
- KÖRNER, W., SENGL, M., WANNER, A. (2010): Bestimmung persistenter, bioakkumulierender Perfluoralkylverbindungen in verschiedenen Umweltmatrices *UmweltSpezial*, Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU), Augsburg
- KRATZER, J., AHRENS, L., ROOS, A., BÄCKLIN, B. M., EBINGHAUS, R. (2011): Temporal trends of polyfluoroalkyl compounds (PFCs) in liver tissue of grey seals (*Halichoerus grypus*) from the Baltic Sea, 1974-2008 *Chemosphere*, **84**(11): 15921600
- KRAUTTER, M., SEIDL, E. (2002): Dauergifte – Bedrohung für das Leben in den Alpen. Greenpeace
http://www.greenpeace.at/fileadmin/at/dokumente/umweltgifte/Dauergifte/Problem/Neue_Dauergifte_in_den_Alpen.pdf
- LAMMEL, G., KLÁNOVÁ, J., KOHOUTEK, J., PROKEŠ, R., RIES, L., STOHL, A. (2009): Observation and origin of organochlorine compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons in the free troposphere over central Europe *Environ. Pollut.*, **157**(12): 32643327.
- LAMON, L., DALLA VALLE, M., CRITTO, A., MARCOMINI, A. (2009): Introducing an integrated climate change perspective in POPs modelling, monitoring and regulation *Environ. Pollut.*, **157**(7): 19711980
- LAW, J. L., KOHLER, M., HEEB, N. V., GERECKE, A. C., SCHMID, P., VOORSPOELS, S., COVACI, A., BECHER, G., THOMSEN, C. (2005): Hexabromocyclododecane challenges scientists and regulators *Environ. Sci. Technol.*, **39**: 281A-287A
- LIN, L.-F., CHANG, K.-L., LIAO, W.-T., LAI, Y.-C., LAI, Y.C., LEE, Y.-Y., WANG, L.-C., CHANG-CHIEN, G.-P. (2012): Atmospheric concentrations and dry deposition of polybrominated diphenyl ethers in Southern Taiwan *Aerosol Air Qual. Res.*, **12**(6): 11351145
- LIU, J., LEE, L.S., NIES, L. F., NAKATSU, C. H., TURCOT, R. F. (2007): Biotransformation of 8:2 fluorotelomer alcohol in soil and by soil bacteria isolates *Environ. Sci. Technol.*, **41**(23): 80248030

- LIU, J., WANG, N., SZOSTEK, B., BUCK, R. C., PANCIROLI, P. K., FOLSOM, P. W., SULECKI, L. M., BELLIN, C. A. (2010): 6-2 Fluorotelomer alcohol aerobic biodegradation in soil and mixed bacterial culture *Chemosphere*, **78**(4): 437444.
- LOHMANN, R., JONES, K. C. (1998): Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes *Sci. Total Environ.*, **219**(1): 5381
- MI, H. H., WU, Z.-S., LIN, L.-F., LAI, Y.-C., WANG, L.-C., CHANG-CHIENG, G.-P. (2012): Atmospheric dry deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PCDD/Fs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in Southern Taiwan *Aerosol Air Qual. Res.*, **12**(5): 10161029
- MÖLLER, A., XIE, Z., STURM, R., EBINGHAUS, R. (2010): Large-Scale Distribution of Dechlorane Plus in Air and Seawater from the Arctic to Antarctica *Environ. Sci. Technol.*, **44**(23): 89778982
- MÖLLER, A., XIE, Z., CABA, A., STURM, R., EBINGHAUS, R. (2012): Occurrence and air-seawater exchange of brominated flame retardants and Dechlorane Plus in the North Sea *Atmos. Environ.*, **46**: 346353
- MOTELAY-MASSEI, A., OLLIVON, D., GARBAN, B., TIPHAGNE-LARCHER, K., ZIMMERLIN, I., CHEVREUIL, M. (2007): PAH in the bulk atmospheric deposition of the Seine river basin: Source identification and apportionment by ratios, multivariate statistical techniques and scanning electron microscopy *Chemosphere*, **67**(2): 312321
- NILSSON, H., KÄRRMAN, A., WESTBERG, H., ROTANDER, A., VAN BAVEL, B., LINDSTRÖM, G. (2009): A time trend study of significantly elevated perfluorocarboxylate levels in humans after using fluorinated ski wax *Environ. Sci. Technol.*, **44**(6): 21502155
- OFFENTHALER, I., BASSAN, R., BELIS, C., JAKOBI, G., KIRCHNER, M., KRÄUCHI, N., MOCHE, W., SCHRAMM, K. W., SEDIVY, I., SIMONCIC, P., UHL, M., WEISS, P. (2009a): PCDD/F and PCB in spruce forests of the Alps *Environ. Pollut.*, **157**(12): 32803289
- OFFENTHALER, I., BASSAN, R., BELIS, C., GARO-STACH, I., GANZ, S., IOZZA, S., JAKOBI, G., KAISER, A., KIRCHNER, M., KNOTH, W., KRÄUCHI, N., LEVY, W., MOCHE, W., NURMI-LEGAT, J., RACCANELLI, S., SCHRAMM, K.-W., SCHRÖDER, P., SEDEVI, I., SIMONČIČ, P., STAUDINGER, M., THANNER, G., UHL, M., VILHAR, U., WEISS, P. (2009b): MONARPOP 2009 Technical Report.
http://www.monarpop.at/downloads/MONARPOP_Technical_Report.pdf
- OGURA, I., MASUNAGA, S., NAKANISHI, J. (2001a): Congener-specific characterization of PCDDs/PCDFs in atmospheric deposition: Comparison of profiles between deposition, source and environmental sink *Chemosphere*, **45**(2): 173183
- OGURA, I., MASUNAGA, S., NAKANISHI, J. (2001b): Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in the Kanton Region, Japan *Chemosphere*, **44**(6): 14731487
- OONO, S., HARADA, K.H., MAHMOUD, M.A.M., INOUE, K., KOIZUMI, A. (2008): Current levels of airborne polyfluorinated telomers in Japan *Chemosphere*, **73**(6): 932937
- PLASSMANN, M. M., DENNINGER, A., BERGER, U. (2011) Environmental occurrence and fate of semi-fluorinated n-alkanes in snow and soil samples from a ski area. *Chemosphere*, **85**(9): 14581463
- Richtlinie 2002/95/EG des Europäischen Parlaments und des Rates zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten (RoHS-Richtlinie)
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:037:0019:0023:DE:PDF>

Richtlinie 2003/11/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 6. Februar 2003 zur 24. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates über Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Pentabromdiphenylether, Octabromdiphenylether).

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:042:0045:0046:DE:PDF>

Richtlinie 2011/65/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 08. Juni 2011 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten.

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:174:0088:0110:DE:PDF>

RIPPERGER, D. (2012): Dechlorane in der Umwelt - Untersuchungen zu Quellen, atmosphärischer Verbreitung und Akkumulation in Bayern Dipl.-Arb. Univ. Trier, Trier

ROSSINI, P., GUERZONI, S., MOLINAROLI, E., RAMPAZZO, G., DE LAZZARI, A., ZANCANARO, A. (2005): Atmospheric bulk deposition to the lagoon of Venice Part I. Fluxes of metals, nutrients and organic contaminants *Environ. Int.*, **31**(7): 959974

SCHEYER, A., MORVILLE, S., MIRABEL, P., MILLET, M. (2007): Variability of atmospheric pesticide concentrations between urban and rural areas during intensive pesticide application *Atmos. Environ.*, **41**(17): 36043618

SHOEIB, M., HARNER, T., VLAHOS, P. (2006): Perfluorinated chemicals in the arctic atmosphere *Environ. Sci. Technol.*, **40**(24): 75777583

SHOEIB, M., VLAHOS, P., HARNER, T., PETERS, A., GRAUSTEIN, M., NARAYAN, J. (2010): Survey of polyfluorinated chemicals (PFCS) in the atmosphere over the Northeast Atlantic Ocean *Atmos. Environ.*, **44**(24): 28872893

SOMBORN-SCHULZ, A., BRUZZANO, S., FASTABEND, A., MOEHLE, E (2012): Poster: PERFLUOR-AD: New biosorbents for the purification of aqueous media contaminated with PFC, Fraunhofer Umsicht.

STAPLETON, H. M., ALLEN, J. G., KELLY, S. M., KONSTANTINOV, A., KLOSTERHAUS, S., WATKINS, D., MCCLEAN, M. D., WEBSTER, T. F. (2008): Alternate and New Brominated Flame Retardants Detected in U.S. House Dust *Environ. Sci. Technol.*, **42**(18): 69106916

STAUDE, C., VIERKE, L. (2013): Perfluorierte Carbonsäuren – nicht nur Perfluorooctansäure (PFOA) ist besorgniserregend *Mitt. Umweltchem. Ökotox.*, **2**: 3033

SVERKO, E., TOMY, G. T., REINER, E. J., LI, Y., MCCARRY, B. E., ARNOT, J. A., LAW, R. J., HITES, R. A. (2011): Dechlorane Plus and Related Compounds in the Environment: A Review *Environ. Sci. Technol.*, **45**(12): 50885098

TASDEMIR, Y., ESEN, F. (2007): Dry deposition fluxes and deposition velocities of PAHs at an urban site in Turkey *Atmos. Environ.*, **41**(6): 12881301

TEIL, M. J., BLANCHARD, M., CHEVREUIL, M. (2004): Atmospheric deposition of organochlorines (PCBs and pesticides) in northern France *Chemosphere*, **55**(4): 501-514

TERZI, E., SAMARA, C. (2005): Dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and rural sites of Western Greece *Atmos. Environ.*, **39**(34): 62616270

TIAN, M., CHEN, S.-J., WANG, J., SHI, T., LUO, X.-J., MAI, B.-X. (2011): Atmospheric deposition of halogenated flame retardants at urban, e-waste, and rural locations in Southern China *Environ. Sci. Technol.*, **45**(11): 46964701

TOBISZEWSKI, M., NAMIEŚNIK, J. (2012): PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources *Environ. Pollut.*, **162**: 110119

ULMAN, M., SENGL, M., KÖRNER, W., HORST, K. (2013): Medienübergreifende Umweltanalytik persistenter Perfluortenside und Bestimmung (semi)flüchtiger Vorläuferverbindungen *UmweltSpezial*, Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU), Augsburg

VDI-RICHTLINIE 2464 BLATT 3 (2012): Messen von Immissionen Messen von Innenraumluft Messen von polybromierten Diphenylethern, Hexabromcyclododecan und Hexabrombenzol mit GC/MS, Beuth Verlag

Verordnung (EU) Nr. 756/2010 der Kommission vom 24. August 2010 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates über persistente organische Schadstoffe hinsichtlich der Anhänge IV und V

Verordnung (EU) Nr. 143/2011 der Kommission vom 17. Februar 2011 zur Änderung von Anhang XIV der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH) *Amtsblatt EU* (2011) L44, S. 2 und L49, S. 52 (Berichtigung)

WALLNER, A. M. (2012): Spurenanalytische Untersuchungen zu Quellen und Verbleib neuer bromierter Flammschutzmittel in der terrestrischen Umwelt. Dipl.-Arb. FH NTA Prof. Dr. Grubler gGmbH, Isny

WANG, B., LINO, F., HUANG, J., LU, Y., YU, G., MORITA, M. (2010): Dechlorane Plus pollution and inventory in soil of Huai'an City, China *Chemosphere*, **80**(11): 12851290

WEIß, P. (2012): Vortrag: MonAirNet Depositionsproben, Umweltbundesamt Wien (Österreich) http://www.monairnet.eu/res/file/ke_stazeni_prezentace_zav.konference_Brno/08-monairnet%20depo%20Hohenblum.pdf

ZHANG, W., YE, Y., HU, D., OU, L., WANG, X. (2010): Characteristics and transport of organo-chlorine pesticides in urban environment: air, dust, rain, canopy throughfall, and runoff *J. Environ. Monit.*, **12**(11): 21532160

WANG, X., BI, Y., PFISTER, G., HENKELMANN, B., ZHU, K., SCHRAMM, K.-W. (2009): Determination of PAH, PCB, and OCP in water from the Three Gorges Reservoir accumulated by semipermeable membrane devices (SPMD) *Chemosphere*, **75**(8): 11191127

WANIA, F., MACKAY, D., 1996. Tracking the Distribution of Persistent Organic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.* **30** (9), 390A-396A.

XU, Z.L., FIEDLER, S., PFISTER, G., HENKELMANN, B., MOSCH, C., VÖLKE, W., FROMME, H., SCHRAMM, K.-W. (2013): Human exposure to fluorotelomer alcohols, perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate via house dust in Bavaria, Germany *Sci. Total Environ.*, **443**: 485490

II. Quellwasseruntersuchungen im Zugspitzstollen sowie am Partnachursprung

K.-W. Schramm^{1,2}, B. Henkelmann¹, F. Anritter¹, N. Fischer¹,
S. Bernhöft¹, W. Levy¹

¹ Molecular EXposomics (MEX), Helmholtz Zentrum München GmbH, Ingolstädter Landstraße 1, D-85764 Neuherberg

² Department für Biowissenschaftlichen Grundlagen, Technische Universität München, Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt, Weihenstephaner Steig 23, D-85350 Freising – Weihenstephan

1 Intention und Zusammenfassung

Die Belastung hochalpiner Quellwässer mit persistenten organischen Schadstoffen (persistent organic pollutants, POP) ist weitestgehend unbekannt. Hinzu kommt die durch den Klimawandel eingeleitete Abschmelzung der Gletscher und der hochalpinen Permafrostbereiche der inneren geologischen Formationen. Ziel derartiger Untersuchungen ist die Erfassung der POP in Quell- und Schmelzwässern im Ultraspurenbereich. Dazu wurde eine spezielle Probenahmeeinrichtung entwickelt und validiert, die es erlaubt, Wasser integrativ über längere Zeiträume von bis zu sechs Monaten mit Volumina bis zu 100 m³ zu beproben. Die Zugspitze mit dem angeschlossenen Tunnelsystem am Schneefernerhaus ist hierfür geeignet und wurde als ein Standort an der Grenzfläche zwischen Permafrost und Niederschlagspenetration etabliert. Dort wurden zwei Messstellen eingerichtet, von denen eine seit September 2009 kontinuierlich beprobt wird. Von der zweiten Messstelle konnten seit Oktober 2010 Proben gewonnen werden. Beide Messstellen sollen weiter beprobt werden, um mehr Analyseergebnisse über einen längeren Zeitraum zu erhalten und den Einfluss des Klimawandels auf die Dynamik des Permafrostkörpers und das Umweltverhalten der langlebigen POP zu beobachten.

Bislang konnte festgestellt werden, dass die hier untersuchten POP mit dem Perkolat durch das klüftige anstehende Kalksteinmassiv transportiert werden. Die beobachteten Transportphänomene der einzelnen Chemikalien basieren vorwiegend auf deren physikalisch-chemischen Eigenschaften. Jedoch werden selbst die schwer wasserlöslichen Chemikalien im Quellwasser gefunden, wobei hier auch Hinweise auf einen Transport in adsorbierter Phase gegeben sind. Vor dem Hintergrund der Klimaänderung konnte der Einfluss des Permafrostkörpers auf die Quellwasserqualität in der vorliegenden Untersuchungsperiode noch nicht herausgearbeitet werden. Die Probenahmestellen im Zugspitztunnel haben sich aufgrund ihres Schüttungsverhaltens jedoch als geeignet herausgestellt. Die Installation an der Partnach erbrachte ebenfalls während der Sommerhalbjahre Ergebnisse, die ein Vorhandensein vieler POP im Partnachursprungswasser belegen und zugleich Hinweise auf deren partikulären Transport erbrachten. Der Einsatz von Passivsammlern zur Wasseranalytik an der Partnach und auf dem Zugspitzplatt ergab Unterschiede für die wasserlöslicheren POP. Lipophile POP dagegen wurden stärker im fettähnlichen Triolein angereichert. Einige POP, insbesondere aus der Gruppe der Pestizide, erfahren aufgrund von Verteilungs- und Transformationsprozessen Veränderungen in ihren Konzentrationen. Hier ist insbesondere Endosulfansulfat zu nennen, das offenbar bedeutsamer ist als die gerade in die POP-Liste aufgenommenen Ausgangsstoffe α - und β -Endosulfan.

2 Einleitung

Pleistozäne Permafrostbereiche schmelzen in Folge des Klimawandels und vermischen sich an der Grenzfläche zur Niederschlagspenetration durch das Anstehende mit den damit oberflächlich eher rezent deponierten POP anthropogener Herkunft. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Permafrostschmelzwässer nur geringfügig oder gar nicht wie z. B. im Falle von DDT mit POP belastet sind, da auch die geringere Diffusivität im Eis eine weitreichende Kontamination dieser Bereiche voraussichtlich unterdrückt. Dazu gibt es jedoch bislang keine Untersuchungen.

Gletscher hingegen weisen auch jüngere Depositionsschichten der früheren Folgen der Industrialisierung auf, die eine durchaus höhere Belastung mit einigen POP aufweisen können, die beim Abschmelzen dann freigesetzt werden können. So ist bekannt, dass die polychlorierten Biphenyle (PCB) etwa ein Maximum in datierten Sedimenten und anderen Matrices in der Mitte der 1970er Jahre aufweisen, die polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F) Mitte der 1980er Jahre einen Peak zeigen und z. B. DDT in den 1960er Jahren erheblich höhere Anwendung erfuhr. Soweit nun derartige Bereiche abschmelzen, sind massive Remobilisierungen derartiger Schadstoffe zu erwarten und zum Teil bereits nachgewiesen (Bogdal et al., 2009). Im bayerischen Alpenraum ist dieses Phänomen jedoch mangels geeigneter Gletscher bzw. Zugänglichkeit zu deren Schmelzwässern experimentell bislang nicht untersucht.

Der Permafrostkörper im Bereich der Zugspitze ist jedoch insbesondere geeignet, langfristige Studien zur Schmelz- und Sickerwasserqualität durchzuführen, da der Quellwasseraustritt in einem ganzjährig zugänglichen Tunnelsystem gefasst werden konnte und nun zur Daueruntersuchung zur Verfügung steht.

Das Skigebiet auf dem Platt entwässert nahezu ausschliesslich in die Partnach. Um den Eintrag von für den Skitourismus relevanten Stoffen aus der Gruppe der per- und polyfluorierten Kohlenwasserstoffe (Ergebnisse nicht dargestellt) und POP zu untersuchen, wurde deshalb am Partnachursprung eine zweite Messstelle eingerichtet, die Wasserproben integrativ und großvolumig erfasst.

3 Zielsetzung und Durchführung

Die Analyse hochalpiner Quellwässer im Kontext mit der durch den Klimawandel eingeleiteten Dynamik der Schmelzvorgänge steht im Fokus der Untersuchungen. Zunächst wurden ein entsprechender zentraler Probenahmestandort lokalisiert und geeignete Sammelsysteme für großvolumige Proben bis ca. 100 m³ potentielle Probenmenge entwickelt und validiert. Die entsprechenden Probenahmen sind langfristig integrativ konzipiert und werden periodisch durchgeführt, sodass kontinuierliche Zeitreihen mit Bezug zu saisonalen Aspekten erzeugt werden. Zunächst war erwartet worden, dass der Permafrostkörper im Zugspitzmassiv auch in weiteren Bereichen abschmilzt. So sollten im Idealfall zwei Messstellen vorliegen: Eine davon mit Einfluss des Permafrostschmelzwassers und eine weitere, die eher das rezente Perkolat des Gebirgsmassivs widerspiegelt. Beide Messstellen wurden eingerichtet, schütteten unterschiedlich und wurden kontinuierlich beprobt.

4 Methoden

4.1 Substanzen

In den Quellwässern wurden alle in der Stockholm-Konvention aufgelisteten Organochlorpestizide (OCP) außer Toxaphen, PCB und PCDD/F sowie zusätzlich die Insektizide Pentachloranisol, Octachlorstyrol, Methoxychlor, *cis*-Heptachlorepoxid, die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH) und das neuartige POP Endosulfansulfat untersucht.

Tab. 1: Übersicht über die untersuchten Stoffgruppen und Einzelverbindungen in Quellwässern

Verbindung	Kurzbezeichnung
Organochlorpestizide (OCP)	
<u>1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexane</u>	
α-Hexachlorcyclohexan	α-HCH
β-Hexachlorcyclohexan	β-HCH
γ-Hexachlorcyclohexan	γ-HCH (Lindan)
δ-Hexachlorcyclohexan	δ-HCH
ε-Hexachlorcyclohexan	ε-HCH
DDT-verwandte Pestizide:	
4,4'-Dichlordiphenyltrichlorethan	4,4'-DDT
2,4'-Dichlordiphenyltrichlorethan	2,4'-DDT
4,4'-Dichlordiphenyldichlorethan	4,4'-DDD
2,4'-Dichlordiphenyldichlorethan	2,4'-DDD
4,4'-Dichlordiphenyldichlorethen	4,4'-DDE
2,4'-Dichlordiphenyldichlorethen	2,4'-DDE
<u>Chlordan-verwandte OCP</u>	
<i>trans</i> -Chlordan	<i>trans</i> -CHL
<i>cis</i> -Chlordan	<i>cis</i> -CHL
oxy-Chlordan	oxy-CHL
Heptachlor	HC
<i>cis</i> -Heptachlorepoxid	<i>cis</i> -HCE
Aldrin	
Dieldrin	
Endrin	
Methoxychlor	
Mirex	
α-Endosulfan	α-Endo
β-Endosulfan	β-Endo
Endosulfansulfat	

Tab. 1 (Fortsetzung)

Verbindung	Kurzbezeichnung
<u>Weitere OCP</u>	
Pentachlorbenzol	PeCB
Hexachlorbenzol	HCB
Pentachloranisol	PCA
Octachlorstyrol	OCS
Polychlorierte Biphenyle (PCB)	
<u>Indikator-PCB</u>	
2,4,4',2,5,4'-Trichlorbiphenyl	PCB 28
2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	PCB 52
2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	PCB 101
2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl	PCB 138
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	PCB 153
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	PCB 180
<u>Non-ortho PCB</u>	
3,3',4,4'-Tetrachlorbiphenyl	PCB 77
3,4,4',5-Tetrachlorbiphenyl	PCB 81
3,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl	PCB 126
3,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	PCB 169
<u>Mono-ortho PCB:</u>	
2,3,3',4,4'-Pentachlorbiphenyl	PCB 105
2,3,4,4',5-Pentachlorbiphenyl	PCB 114
2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl	PCB 118
2',3,4,4',5-Pentachlorbiphenyl	PCB 123
2,3,3',4,4',5-Hexachlorbiphenyl	PCB 156
2,3,3',4,4',5'-Hexachlorbiphenyl	PCB 157
2,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	PCB 167
3,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	PCB189

Tab. 1 (Fortsetzung)

Verbindung	Kurzbezeichnung
Polychlorierte Dibenzo-<i>p</i>-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F)	
2,3,7,8-Tetrachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin	
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin	
1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin	
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin	
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin	
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin	
1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin	
2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran	
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran	
2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran	
1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzofuran	
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran	
2,3,4,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran	
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlordibenzofuran	
1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlordibenzofuran	
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH)	
Naphthalin	NAP
Acenaphthylen	ACL
Acenaphthen	AC
Fluoren	FL
Phenanthren	PHE
Anthracen	AN
Fluoranthren	FA
Pyren	PY
Benzo(a)anthracen	BaA
Chrysen	CHR
Benzo(b)fluoranthren	BbFA
Benzo(k)fluoranthren	BkFA
Benzo(a)pyren	BaP
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	IP
Benzo(g,h,i)perylen	BghiP
Dibenzo(a,h)anthracen	DBahA

4.2 Probenahmeorte

4.2.1 Messstelle Tunnelsystem an der Zugspitze

Der Ort der Probenahme liegt im Inneren des Zugspitzmassivs im Tunnelsystem, welches die auf bayerischem Boden liegende Umweltforschungsstation (UFS) Schneefernerhaus unterirdisch mit Österreich verbindet. Die Lokalität ist ganzjährig zugänglich und damit besonders geeignet für eine kontinuierliche Probenahme. Die Quellwassererfassung liegt auf deutscher Seite am Rande des dort vorhandenen Permafrostkörpers, der offenbar von versickerndem Niederschlagswasser umspült und dabei vermutlich je nach Jahreszeit abgeschmolzen wird (Abb. 1).

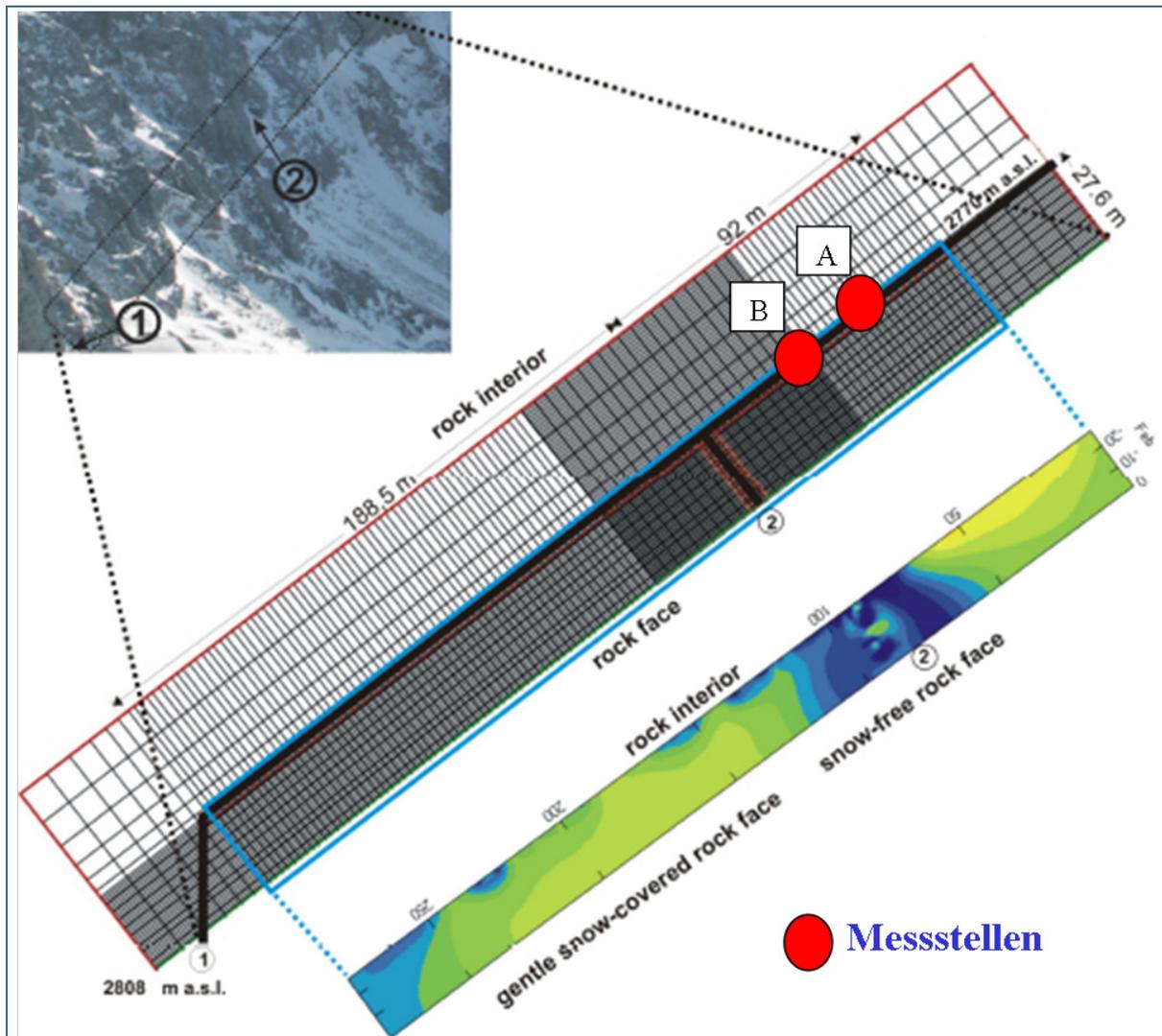


Abb. 1: Probenahmeorte A = 1 und B = 2 für das Quellwasser im Tunnelsystem im Zugspitzmassiv (modifizierte Abbildung nach Krautblatter et al., 2009)

Dieses Mischwasser tropft an einer bisher konstanten Position von der Tunneldecke und wird wie im Folgenden beschrieben gefasst und die Inhaltsstoffe des Mischwassers abgeschieden (Abfluss 1). Es war vorgesehen, die Schüttungsdynamik im Tunnelsystem weiter zu beobachten, mit dem Ziel, ggf. eine zweite Messstelle noch näher am Permafrostkörpers zu identifizieren und zu installieren. Bislang wurde eine zweite Quelle allerdings mit niedriger Schüttung im Sommer 2009 und ohne Schüttung im Herbst 2009 zwischen der jetzigen Messstelle A und dem Permafrostkörper beobachtet. Diese Messstelle B wurde im Sommer 2010 eingerichtet (Abfluss 2). Jedoch lag bis zum Winter keine ausrei-

chende Schüttung vor. Die erste Probe wurde im Frühjahr 2011 gewonnen und die letzten Proben datieren vom Winter 2013. Die Proben der Periode zwischen Winter 2011 und Herbst 2012 sind wegen technischer Probleme am Datenlogger und Blitzschlag verloren gegangen. Um zukünftig solche Probleme zu vermeiden, wurden im Januar 2013 beide Abflüsse mit einem Backup-Loggersystem ausgestattet, welches unabhängig vom bisherigen Logger agiert. Mit Hilfe dieser Installation ist es selbst bei Totalausfall des Online-Loggers möglich, die Proben auf ein Gesamtvolumen zu beziehen und damit auszuwerten. Des Weiteren wurde das System im Winter 2013/14 mit einem leistungsstarken Blitzschutz versehen, um weitere Ausfälle der Elektronik zu vermeiden. Die Probenahmeapparaturen, bestehend aus Probenahmekartuschen und Kippzähler, wurden mit speziell gefertigten korrosionssicheren Aluminiumboxen neu konzipiert und sind seitdem vor äußeren Einflüssen gut geschützt und leichter zu nivellieren. Durch die erneuerte Apparatur wurde der Kartuschenwechsel erheblich erleichtert. Beide Messstellen A und B werden seit August 2010 kontinuierlich beprobt. Seit April 2013 werden auch die Temperatur im Kammstollen überwacht sowie Messungen des pH-Wertes, der Leitfähigkeit und des Sauerstoffgehaltes für beide Abflüsse vorgenommen.

4.2.1.1 Messstelle Zugspitzsee

Während der Sommerperiode entsteht durch die Schneeschmelze auf dem Gebiet des Zugspitzplatts ein lokales temporäres Gewässer, das einen Monat lang, vom 02.08. bis zum 03.09.2013 mit Hilfe von sogenannten Virtuellen Organismen (VO) beprobt wurde. VO sind künstliche Werkzeuge, die ein biologisches Kompartiment in diesem Fall das lipophile Fettkompartiment von realen Organismen simulieren (Schramm et al., 2013). Bei den für die Messungen verwendeten VO handelt es sich um semi-permeable Polyethylenmembranen (SPMD), die als Passivsammler für Wasser und Luft eingesetzt werden und mit einer spezifischen Menge an Triolein gefüllt sind. POP sind affin für Triolein. Zum Zweck der Probenahme wurden mehrere VO *in situ* in einer geeigneten Edelstahl-Gitterbox verspannt und über den angegebenen Zeitraum im Gewässer versenkt und somit exponiert. Die Gitterboxen fassen eine Zahl von sieben SPMD, welche zeitgleich exponiert werden können. Da die zu erwartenden Konzentrationen sehr gering waren, wurden jeweils zwei SPMD zu einer Probe zusammengefasst. So wurden pro Begehung zwei Proben bestehend aus zwei SPMD zur Doppelbestimmung entnommen sowie auf analoge Weise ein Feldblindwert. Das siebte SPMD fungierte als Ersatz im Falle eines eventuellen Lecks in einem der Schläuche. Der Hin- und Rücktransport erfolgte in geeigneten Glasgefäßen, um Eingasung und Querkontamination zu verhindern. Die gesammelten SPMD wurden im Anschluss im Labor in einem Erlenmeyerkolben durch Schütteln mit Cyclohexan extrahiert, die Extrakte entsprechend der Vorgehensweise für die Bestimmung der PAH und OCP aufgereinigt (Abschnitt 4.5.3) und mittels hochauflösender GC-MS analysiert.

4.2.2 Messstelle Partnachursprung

In die Partnachquelle unweit der Reintalangerhütte entwässert das gesamte Gebiet des Zugspitzplatts. Werden dort im Winter durch Skitourismus oder im Sommer auch durch Beweidung mit Schafen Stoffe deponiert, so können diese sowohl oberflächlich mit der Schneeschmelze oder durch Regen als auch unterirdisch als Sickerwasser im Gestein in Richtung Partnachursprung transportiert werden.

Es ist somit zu erwarten, dass wassergetragene, organische Schadstoffe im Quellwasser der Partnach auftreten. Jedoch ist unklar, in welcher Größenordnung die Konzentrationen vorliegen und inwieweit dadurch ggf. eine Gefährdung des Grund- und Oberflächenwassers zu erwarten ist. Vor diesem Hintergrund wurde die Einrichtung einer Messstelle unweit des Felsaustrittes der Partnach aus den Karstformationen vorgesehen. Die Messstelle wurde möglichst nahe am Ursprung eingerichtet, um eine Zuordnung der zu analysierenden Stoffe zum Einzugsgebiet zu ermöglichen und eine mögliche Eingasung von Stoffen in das Wasser nach dem Felsaustritt zu minimieren. Die zu erwartenden Konzentrationen werden als niedrig eingestuft. In der Folge war es somit erforderlich, möglichst große

Probekolumina zu erzeugen. Dieser Anspruch erforderte jedoch eine integrative Probenahme über einen längeren Zeitraum. Diese sollte eine Erniedrigung der Bestimmungsgrenzen für die nachzuweisenden Stoffe ermöglichen und die Repräsentativität der Ergebnisse verbessern. Aufgrund der Infrastruktur vor Ort war es notwendig, ein autarkes Probenahme- und Überwachungssystem einzurichten, um möglichst jederzeit den Zustand an der Messstelle, die aktuellen Probekolumina und ggf. Störungen zu erkennen.

4.3 Probenahmemethodik

4.3.1 Messstelle Tunnelsystem an der Zugspitze

Bei der Sammlung der Quellwässer mit dem Ziel der Konzentrationsbestimmung der POP ist zu beachten, dass ein Luftkontakt des Quellwassers nach Austritt aus dem Anstehenden die Ergebnisse verfälschen kann, da sowohl eine Ausgasung von POP als auch eine Anreicherung aus der Umgebungsluft (Eingasung) auftreten können. Deshalb wurde die Messstelle speziell gefasst und abgedichtet, sodass derartige Phänomene weitestgehend unterdrückt werden. Die Fassung der Messstelle wurde in Edelstahl ausgeführt (Abb. 2).



Abb. 2:
Ausführung der luftdichten Fassung für die Quellwasserentnahme

Durch eine 10 m lange Edelstahlleitung werden ein natürliches Gefälle und damit ein Überdruck von ca. 0,2 bis 0,3 bar erzeugt. Dadurch wird das Wasser über eine Sammelkartusche mit Backup geführt, bevor der Durchfluss mit Hilfe eines Kippzählers ermittelt und in einem Datenlogger aufgezeichnet wird (Abb. 3).



Abb. 3: Sammeleinrichtung und Durchflussmeter für die im Wasser gelösten POP (links), integriert in die Probenahmebox (rechts)

Die Sammelkartusche ist mit hochreinem XAD-2-Harz befüllt und wird von unten nach oben durchflossen, um eine optimale luftblasenfreie Benetzung des Adsorberharzes zu gewährleisten. Bisherige Durchflüsse lagen im Bereich von 10 bis 15 L/h und liegen deutlich unter den Bedingungen (15 L/min), bei denen die Abscheideeffizienz der Adsorberharzkartuschen untersucht und validiert worden ist. Zur Validierung wurde im Labor des Helmholtz Zentrums München mit gleichartigen Kartuschen Trink- und Brunnenwasser im Bereich von 50 bis 125 m³ gesammelt. Anschließend wurden die Kartuschen getrennt analysiert. Zusätzlich wird die erste sogenannte Masterkartusche mit ausgewählten ¹³C-markierten Probenahmestandards dotiert, um mögliche Verluste quantifizieren und die Funktionalität der Abscheideeinrichtung einschätzen zu können.

4.3.2 Messstelle Partnachursprung

Die Probenahme basiert auf der Abscheidung der Zielanalyten auf einem geeigneten Adsorbens mit vorgeschalteter Filtereinheit, indem das Wasser in geeigneten Durchflüssen über diese Einheiten geleitet und anschließend das Probevolumen durch geeignete Messeinrichtungen festgestellt wird. Dazu liegen bereits umfangreiche Untersuchungen an anderen Messstellen vor. Voraussetzung für die Durchleitung durch das Adsorbens (siehe 4.5) ist ein ausreichender Vordruck, der den Durchlässigkeitsbeiwerten (Fließwiderstand) der Packung des Adsorbens ausreichend überwiegt und damit ein dauerhafter Durchfluss gewährleistet ist. Da vor Ort der Betrieb von Pumpen aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Energie nicht möglich war, wurde ein Vordruck von etwa 1 hPa durch die Einrichtung eines natürlichen Gefälles eingestellt. Dazu wurde oberhalb der Messstelle durch eine geeignet lange Zuleitung das Wasser aus der Partnach entnommen und dem Mess- und Abscheidinstrumentarium zugeführt (Abb. 4). Die schematisierte Messstelleneinrichtung am Partnachursprung mit Gefälleleitung (ca. 75 m) und einem Höhenunterschied von ca. 10 m zwischen dem Wehr kurz hinter dem Felsaustritt der Partnach und die Abscheidevorrichtung (graue Kunststoffkiste vor dem Kraftwerk) inklusive autarker Photovoltaik-Stromversorgung zeigt die Abbildung 4. Die Bilder oben rechts zeigen die Abscheidevorrichtungen sowie die in einer Kunststoffkiste platzierte Elektronik zur Fernüberwachung der Messstelle.



Abb. 4: Messstelleneinrichtung am Partnachsprung

Derzeit sind zwei parallele Probenahmestränge in Betrieb: Eine Zuleitung durch eine Edelstahlleitung und eine aus Hochdruckpolypropylen (HDPPE¹) (Abb. 5).

Das Abscheidesystem ist durch die Photovoltaikanbindung autark und somit überall installierbar, insofern ein Gefälle zwischen Probenahme- und Abscheideort vorliegt. An der Messstelle wird zurzeit noch das Dach des Kleinkraftwerkes für ein Photovoltaik-Panel genutzt und auch eine Überwachungskamera ist noch außen am Kraftwerk installiert. Diese Installationen können jedoch auch auf bzw. an der Schutzkiste erfolgen.

¹ Standardmaterial für unterirdische Wasserleitungen in Deutschland

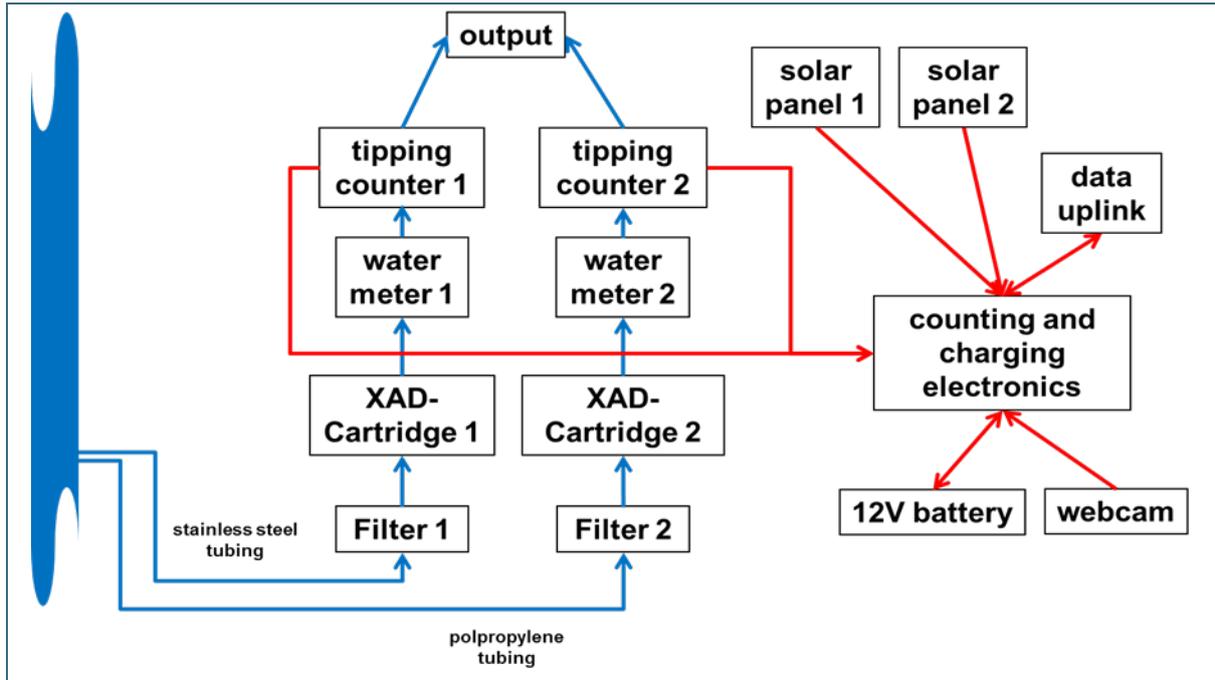


Abb. 5: Schematische Darstellung der Probenahmestelle am Partnachursprung

Die benötigten Probenahmeapparaturen wurden mit dem Helikopter angeliefert (Abb. 6).



Abb. 6:
Transport der Probenahme-
einrichtungen
per Hubschrauber zum
Messort

Die erste Probenahmeperiode startete am 01.08.2012 und endete am 16.10.2012. Anschließend wurde die Probenahmeeinrichtung im November stillgelegt, da der Zugang zur Messstelle und somit ein Austausch im Winter aufgrund von Lawinengefahr nicht möglich war und durch einen Weiterbetrieb die Probenahmeeinrichtung Gefahr lief, durch Frostschäden weitestgehend unbrauchbar zu werden. Der Kamerabetrieb und die Elektronik liefen jedoch testweise über den Winter weiter, um Erfahrungen zu sammeln. Trotz des langen und strengen Winters nahm das Überwachungssystem am 03.05.2013 selbstständig die Tätigkeit wieder auf. Die letzte Probenahmeperiode am Partnachursprung begann am 21.05.2013 und endete am 17.10.2013. Hierbei wurden beide Probenahmestränge, beide ausgestattet mit einer Filtereinheit, wieder in Betrieb genommen. Die Enden der Stränge sind jeweils mit ei-

nem T-Anbindungsstück mit Hahn versehen worden. Diese Verbindung ermöglicht sowohl die Druckregulierung als auch, falls nötig, eine aktive Probenahme.

Im Jahr 2013 wurde die Partnach erstmalig mit den VO beprobt. Die Expositionsperioden umfassten den Zeitraum vom 16.08. bis zum 30.08.2013 und vom 30.08. bis zum 17.10.2013. Transport und Analyse der SPMD erfolgten wie unter 4.2.1.1 beschrieben.

Es werden jetzt auch wie an der Messstelle Tunnelsystem Zugspitze zusätzlich zur passiven Probenahme pH-Wert, Leitfähigkeit und Wassertemperatur gemessen. Diese Werte werden direkt im Partnachfluss bei jeder Begehung mit Hilfe eines Multimeters (WTW Multiline P4) ermittelt.

4.4 Isotopenmethoden zur Grundwasseranalyse

Die Isotopenuntersuchungen dienen zwei Zielen: Zum einen sollte sich bei massivem Einschmelzen von Permafrostwasser das Isotopenmuster ändern, da sich so die Anteile von Tritium ändern können, da in dem Eis der Eintrag der oberirdischen Kernwaffenversuche der 1960er Jahre fehlen. Zum anderen gibt es saisonale Einflüsse auf die Isotopenmuster der Deposition, sodass ein ähnliches Muster in der gleichen Jahreszeit in der Deposition und dem Quellwasser grobe Hinweise auf die Transportzeiten des Wassers durch die Fazies gibt, ohne dass Tracerversuche durchgeführt werden müssen.

4.4.1 Sauerstoff-18 (^{18}O) und Deuterium (^2H)

^{18}O und ^2H sind schwere stabile Isotope, die Informationen über die Herkunft und die Bildungsbedingungen von Grundwässern liefern. Das Verhältnis, in dem sie zu den leichten Isotopen ^{16}O bzw. ^1H stehen, kann benutzt werden, um Verdunstungsprozesse von Oberflächenwasser festzustellen. Es wird für jedes Element als relative Abweichung (δ , Isotopensignatur) zu einer internationalen Standardsubstanz (Vienna Standard Mean Ocean Water, VSMOW) in Promille (‰) angegeben. Je negativer eine Isotopensignatur ist, desto höher ist der Anteil von leichten Isotopen.

Die Isotopenwerte von Niederschlagswasser werden von Kondensations- und Verdunstungsprozessen bestimmt, die von klimatischen Verhältnissen, der Höhe der Einzugsgebiete sowie der Temperatur während der Niederschlagsbildung abhängig sind. Niederschläge in höher gelegenen Einzugsgebieten sind aufgrund von Temperatur- und Kondensationseffekten isotopisch leichter (niedrigere $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^2\text{H}$ -Werte). Die jahreszeitlichen Temperaturschwankungen führen außerdem zu einem sinusförmigen Jahresgang mit maximalen Isotopenwerten im Sommer und minimalen Werten im Winter. Zu diesem Effekt kann in tiefer gelegenen Gewässern insbesondere das Schmelzwasser beitragen.

Die Isotopensignaturen von Sauerstoff ($\delta^{18}\text{O}$) und Wasserstoff ($\delta^2\text{H}$) verändern sich durch Niederschlagsprozesse proportional zueinander. Diese Beziehung wird durch die sogenannte Niederschlagsgerade beschrieben, die für den mitteleuropäischen Raum durch die Relation

$$\delta^2\text{H} = 8 \times \delta^{18}\text{O} + 10$$
 (die sogenannte mittlere Niederschlagsgerade MWL) wiedergegeben ist (Abb. 17). Fließendes oder stehendes Oberflächenwasser besitzt aufgrund der anhaltenden und stärkeren Verdunstung von Molekülen mit leichten Isotopen zunehmend schwerere Isotopensignaturen. Dabei kommt es zu einer stärkeren Anreicherung von schweren Sauerstoff-Isotopen gegenüber schweren Wasserstoff-Isotopen. Dieser sogenannten Deuterium-Exzess ($d = \delta^2\text{H} - 8 \times \delta^{18}\text{O}$) ist abhängig von der Luftfeuchtigkeit während der Verdunstung. Er führt zu einer Abweichung des Messwertes von der Niederschlagsgeraden und kann zur Abschätzung für eine Verdunstungsbeeinflussung benutzt werden.

4.4.2 Tritium (^3H)

^3H ist ein instabiles Isotop des Wasserstoffs mit einer Halbwertszeit von 12,4 Jahren. Es eignet sich zur Altersbestimmung von relativ jungen Grundwässern. Tritium ist ein idealer Tracer im Grundwasser, da das ^3H -Atom in das Wassermolekül selbst eingebaut ist. Der natürliche atmosphärische Tritium-Hintergrund im Niederschlag in Mitteleuropa liegt bei etwa 6 TU (1 Tritium Unit = 3,2 pCi, 0,12 Bq ^3H pro Liter Wasser bzw. 1 ^3H pro 10^{18} H-Atome). Durch die Kernwaffentests in den 1960er Jahren gelangte ein erhöhter Tritiumeintrag in die Atmosphäre und mit dem Niederschlag in das Grundwasser. In Abbildung 7 ist der zeitliche Verlauf des Tritiumgehalts in den Niederschlägen in Mitteleuropa zu sehen. Der aktuelle Tritiumgehalt im Niederschlag in Europa liegt bei ca. 10 TU.

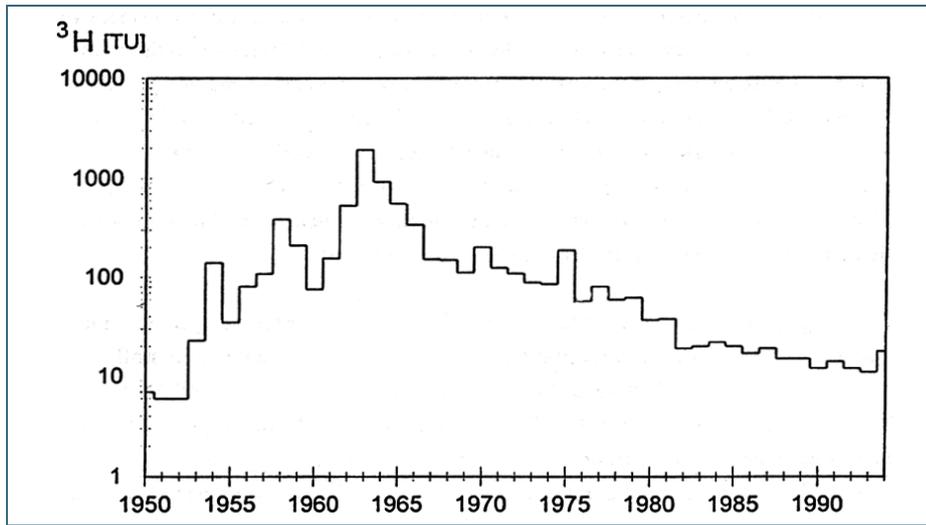


Abb. 7:
Zeitlicher Verlauf des
Tritium (^3H)-Gehaltes in
Niederschlägen in Mit-
teleuropa (Behrens et
al., 1996)

4.5 Analytik

Die Aufarbeitung der XAD-2-Harz-Kartuschen erfolgt entsprechend des in Abbildung 8 dargestellten Flussdiagrammes (Wang et al., 2009). Die Extraktion des XAD-2-Harzes erfolgte direkt in den von außen mittels *n*-Hexan/Aceton (2:1, v/v) vorgereinigten Glaskartuschen in einer dazu geeigneten Soxhlet-Apparatur für 24 h. Anschließend wurde der Extrakt in zwei gleiche Teile geteilt, am Rotationsverdampfer auf wenige Milliliter eingengt und den diversen Aufreinigungsschritten unterzogen.

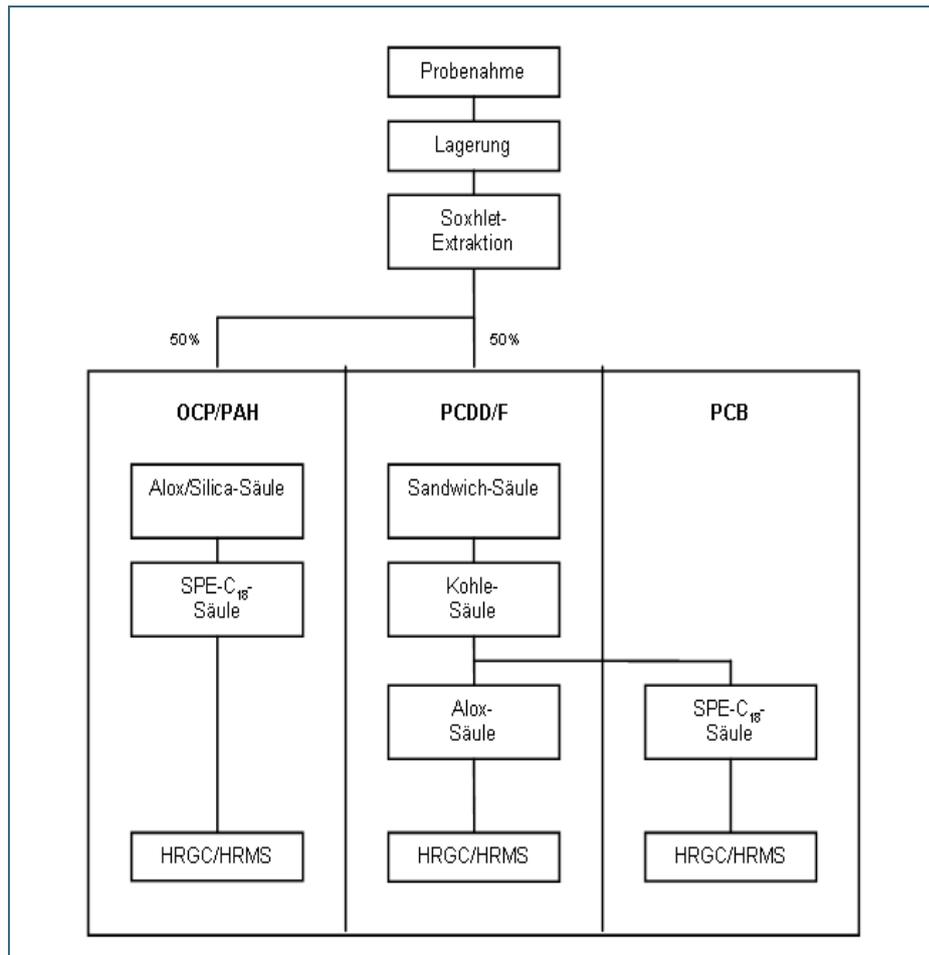


Abb. 8:
Arbeitsschritte zur Ana-
lyse der XAD-2-Harz-
Kartuschen (verein-
fachtetes Schema)

4.5.1 PCDD/F

Alle mit Schwefelsäure oxidierbaren Substanzen werden im ersten Aufreinigungsschritt über eine sogenannte Sandwichsäule abgetrennt. Dabei wird über Schichten von Natriumsulfat, Kieselgel und schwefelsaurem Kieselgel mit *n*-Hexan eluiert. Direkt verbunden mit der Sandwichsäule ist eine Kohlesäule, welche die PCDD/F und non-*ortho* PCB zurückhält. Alle weiteren PCB befinden sich im Eluat, das dem PCB-Cleanup zugeführt wird.

Die PCDD/F und non-*ortho* PCB werden in umgekehrter Fließrichtung mit Toluol von der Kohlesäule gespült und das Eluat wird über eine Aluminiumoxid-Säule (Alox) weiter aufgereinigt. Dies erfolgt durch eine fraktionierte Elution zuerst mit *n*-Hexan/Chloroform (88:12, v/v) und anschließend mit Dichlormethan. Die zweite Fraktion wird eingeeengt und für die hochauflösende GC–MS-Analytik (HRGC–HRMS) in ein Messvial überführt.

Die Messungen mit dem hochauflösenden Massenspektrometer erfolgen im Selected Ion Monitoring-Modus (SIM), wobei die intensivsten Ionen aus dem Molekül- oder einem Fragmentionencluster aufgezeichnet werden. Detaillierte Angaben zur Probenaufreinigung und instrumentellen Analytik sind in der Veröffentlichung von Çok et al. (2009) dargestellt.

4.5.2 PCB

Die im Abschnitt 4.5.1 erhaltene PCB-Fraktion wird eingeeengt und mittels Festphasenextraktion (SPE) an einer C₁₈-Phase aufgereinigt. Beim C₁₈-Material handelt es sich aufgrund seines oktadecyl-funktionalisierten Kieselgel um eine Umkehrphase, an deren hydrophoben Gruppen langkettige Kohlenwasserstoffe zurückgehalten werden. Als Elutionsmittel wird Acetonitril verwendet. Die erhaltene Fraktion wird unter gleichzeitigem Lösemittelwechsel in *n*-Nonan für die HRGC–HRMS Analytik in ein Messvial überführt.

4.5.3 OCP und PAH

Das für die OCP- und PAH-Bestimmung vorgesehene Extrakt-Aliquot wird eingeeengt und einer weiteren Probenvorbereitung unterzogen, um Störkomponenten zu entfernen. Im ersten Schritt werden polare Matrixkomponenten entfernt. Der Extrakt wird über eine Säule (Kombination aus 10 g Kieselgel und 5 g basischem Aluminiumoxid, welches mit 3 % Wasser deaktiviert wurde), chromatographiert. Die Elution erfolgt mit *n*-Hexan/Dichlormethan (1:1, v/v). Danach folgt ein zweiter Schritt mittels SPE an einer C₁₈-Kartusche und Elution mit Acetonitril. Anschließend erfolgt die Überführung in ein Messvial unter Wechsel des Lösungsmittels auf *n*-Nonan. Die Bestimmung der OCP und PAH erfolgt in zwei getrennten Messungen mittels HRGC–HRMS. Detaillierte Angaben zur Probenaufreinigung und instrumentellen Analytik sind in Wang et al. (2009) aufgeführt.

5 Ergebnisse

5.1 Validierung der Probenahmemethodik

Die Ergebnisse der Methodvalidierung der Probenahme für Trink- und Quellwasser sind in Tabelle 2 dargestellt. Die Wiederfindungen der ^{13}C -markierten Probenahmestandards zeigen deutlich, dass selbst bei Probenahmevolumina von über 100 m^3 keine Verluste auftreten, die die quantitative Grundlage der Probenahme in Frage stellen.

Tab. 2: Wiederfindungen (in %) der ^{13}C -markierten Probenahmestandards in Trink- und Quellwasser an der Adsorberharz-Abscheideeinrichtung

Probevolumina	Wiederfindung (%)				
	Trinkwasser			Quellwasser	
	101 m ³	125 m ³	87 m ³	55 m ³	52 m ³
1,2,3,7,8-PeCDF- $^{13}\text{C}_{12}$	98	130	103	137	79
1,2,3,7,8,9-HxCDF- $^{13}\text{C}_{12}$	83	98	95	82	98
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF- $^{13}\text{C}_{12}$	68	99	97	99	99
PCB 60- $^{13}\text{C}_{12}$	96	80	123	69	80
PCB 127- $^{13}\text{C}_{12}$	107	106	106	161	129
PCB 159- $^{13}\text{C}_{12}$	82	90	101	91	108

In Abbildung 9 ist beispielhaft die quantitative Abscheidecharakteristik der nativen PAH.

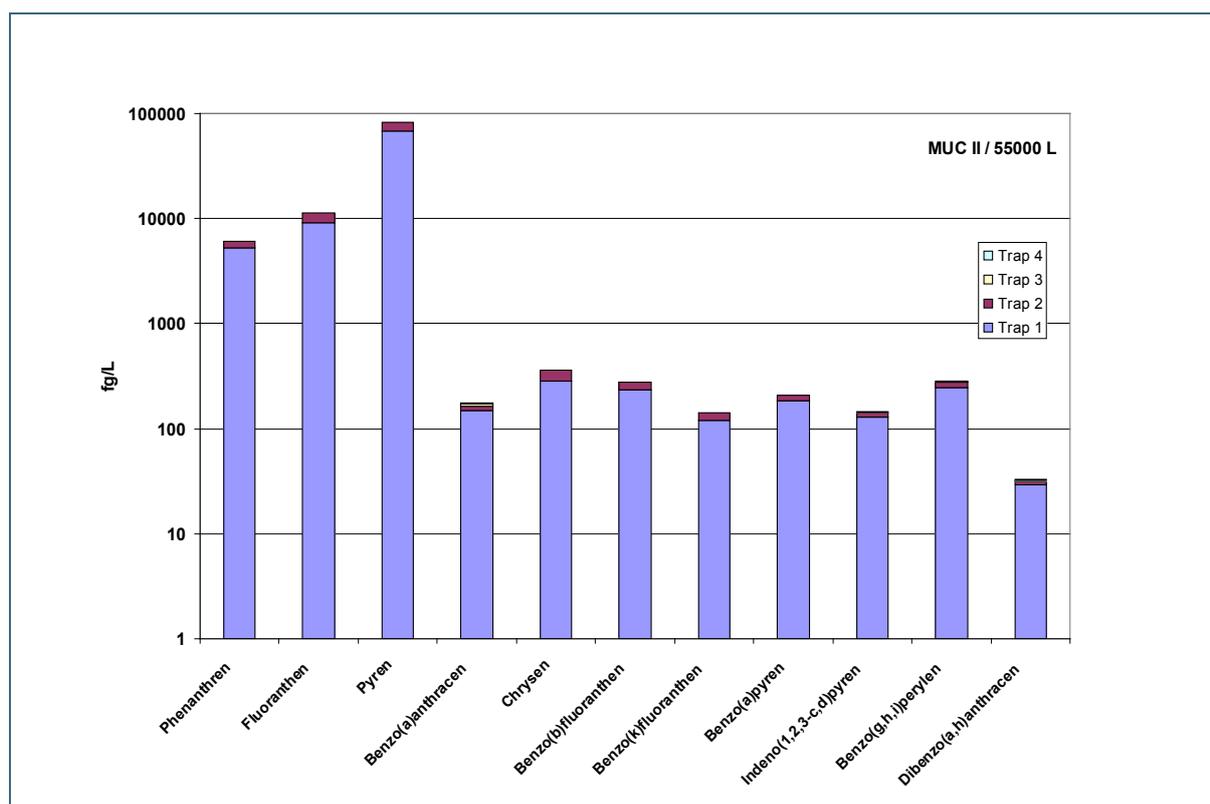


Abb. 9: Abscheidecharakteristik der PAH auf den Adsorberharz-Kartuschen bei einem Probenahmevolumen von 55 m^3 Quellwasser (Trap 1 = Master-Kartusche, Trap 2 = Backup-Kartusche)

Es kann gezeigt werden, dass die Konzentrationen der PAH auf der Backup-Kartusche deutlich unterhalb von 10 % der Masterkartusche liegen. Ähnliche Ergebnisse sind auch für die anderen Analyten zu beobachten und belegen, dass die Analyte im Wasser mit der etablierten Probenahmemethode erfasst werden können (Schramm et al., 2011; Schramm et al., 2009). Da die Durchflüsse an der hochalpinen Probenahmestelle deutlich niedriger liegen, kann angenommen werden, dass die Abscheidung unter diesen Bedingungen eher noch effektiver sein wird.

5.2 Probenahmemethodik: Umgebungstemperatur und Niederschlagsmessungen

Die Temperatur im Tunnelsystem liegt permanent oberhalb von 0°C und unterliegt nur schwachen Schwankungen. Die mittlere Temperatur in der Periode vom 26.04.2013 bis zum 25.10.2013 bewegte sich um $1,0 \pm 0,4$ °C, mit einer Maximaltemperatur von 2,1 °C und einem Minimum von 0,3 °C. Wie der Vergleich mit der Lufttemperatur auf dem Zugspitzgipfel zeigt (Abb. 10), ist ein schwaches Nachlaufen der Tunneltemperatur erkennbar.

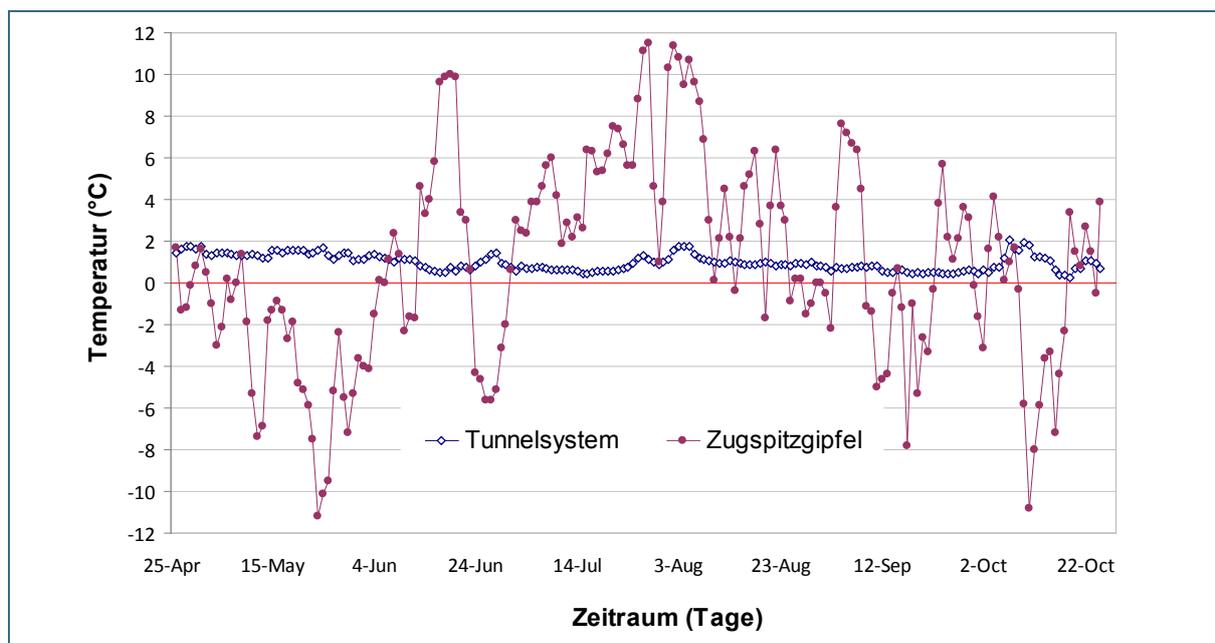


Abb. 10: Temperaturverlauf im Tunnelsystem und Verlauf der Lufttemperatur auf dem Zugspitzgipfel in der Periode vom 26.04. bis zum 25.10.2013

Der Niederschlag über dem Permafrostkörper (gemessen an der Messstelle Zugspitze vom Deutschen Wetterdienst) wurde in erster Näherung mit der Quellstärke der Probenahmestelle im Tunnelsystem verglichen (Abb. 11 oben). Aufgrund der langen Periode mit Schneebedeckung sowie des Wiedergefrierens des Permafrostkörpers zu Beginn des Winters (Krautblatter et al., 2009) kann ein direkter Zusammenhang zwischen Niederschlag und Quellstärke nicht unbedingt erwartet werden. Die Schüttung im Beobachtungszeitraum scheint im Wesentlichen auf die Sommermonate mit hohen Schwankungen beschränkt zu sein. Von November 2009 bis Ende April 2010 konnte fast kein Wasser im Tunnelsystem gesammelt werden (rote Pfeile in Abb. 11). Andererseits genügte offenbar ein kurzer Zeitraum (einige Tage) mit Temperaturen über 0°C Außentemperatur (Abb. 11 unten), dass sich eine Schüttung an der Messstelle einstellte. Dieser Befund ist nützlich für eine weitere Abschätzung geeigneter Probenahmekampagnen mit ausreichenden Sammelvolumina im Sommer sowie im Winter. Während der Winterperiode wurde die Messstelle mehrfach aufgesucht, ohne einen Probenwechsel vornehmen zu können.

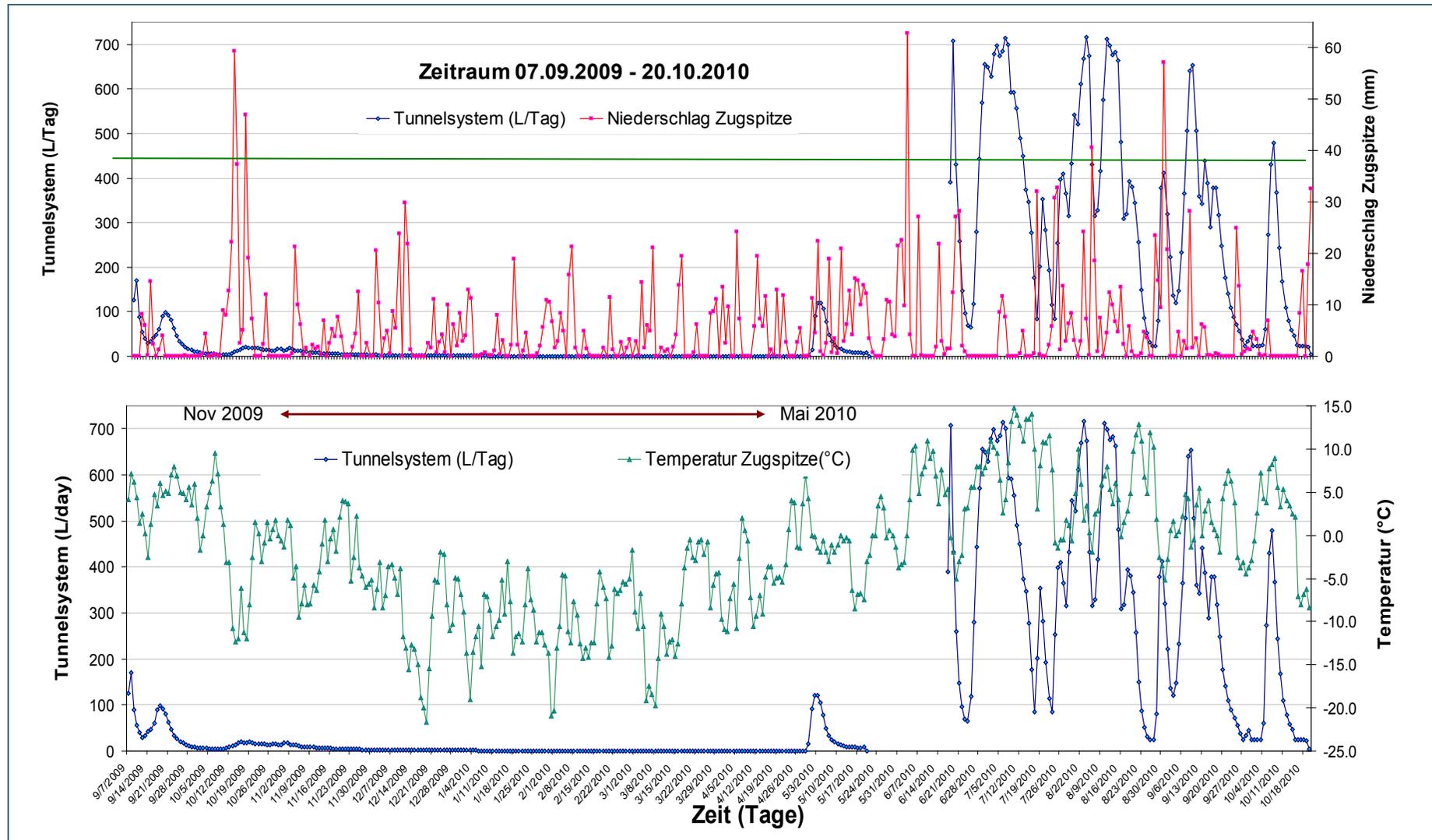


Abb. 11: Sammelvolumen (Tunnelprobenahme (L/Tag)) im Vergleich zu Niederschlagsmessungen und Umgebungstemperatur auf der Zugspitze für den Zeitraum vom 07.09.2009 bis zum 20.10.2010

Inzwischen ist eine Online-Beobachtung des Abflusses via Satellitenkommunikation möglich, um die Probenahmen noch besser auf die Sammelvolumina abstimmen zu können.

Seit September 2010 werden zwei Messstellen beprobt. Beide Messstellen zeigen keine Schüttung in den Wintermonaten. Die Tauperiode ist durch einzelne maximale Schüttungen charakterisiert. Die Schüttungen nehmen dann zum Herbst (bis zum November) ab (Abb. 12). Die Messstelle 2 zeigt dabei höhere Schüttungswerte in kürzerer Zeit. Dieser Unterschied zwischen den Messstellen ist in beiden Jahren während der warmen Jahreszeit zu beobachten. Die Umgebungstemperatur der Luft (Zugspitze) ist zum Vergleich in die Abbildung integriert. Die nasse Deposition auf der Zugspitze besteht zwischen Oktober und Mai im Wesentlichen aus Schneefall, wohingegen die Schüttungen im Tunnelsystem nach der Erwärmung der Luft über den Gefrierpunkt auftreten und nicht in direktem Zusammenhang mit der Art der Deposition stehen.

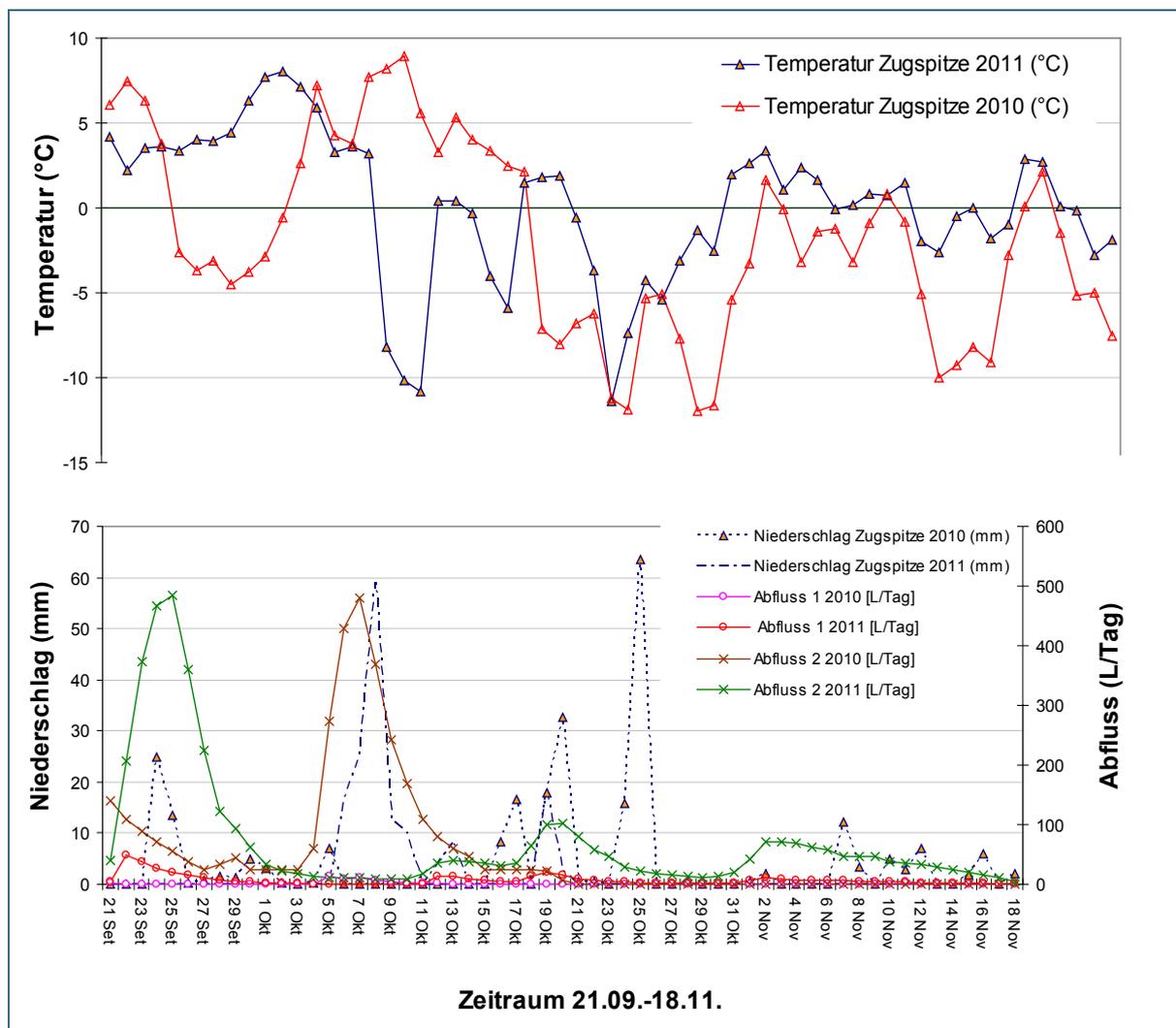


Abb. 12: Tunnelprobenahme von Abfluss 1 und Abfluss 2 (Sammelvolumina, L/Tag) für das Tunnelsystem an der Zugspitze im Vergleich zur Umgebungstemperatur (Abb. oben) und zu den Niederschlagsmessungen (Abb. unten) auf dem Zugspitzgipfel für den Zeitraum vom 21.09. bis zum 18.11. der Jahre 2010 und 2011

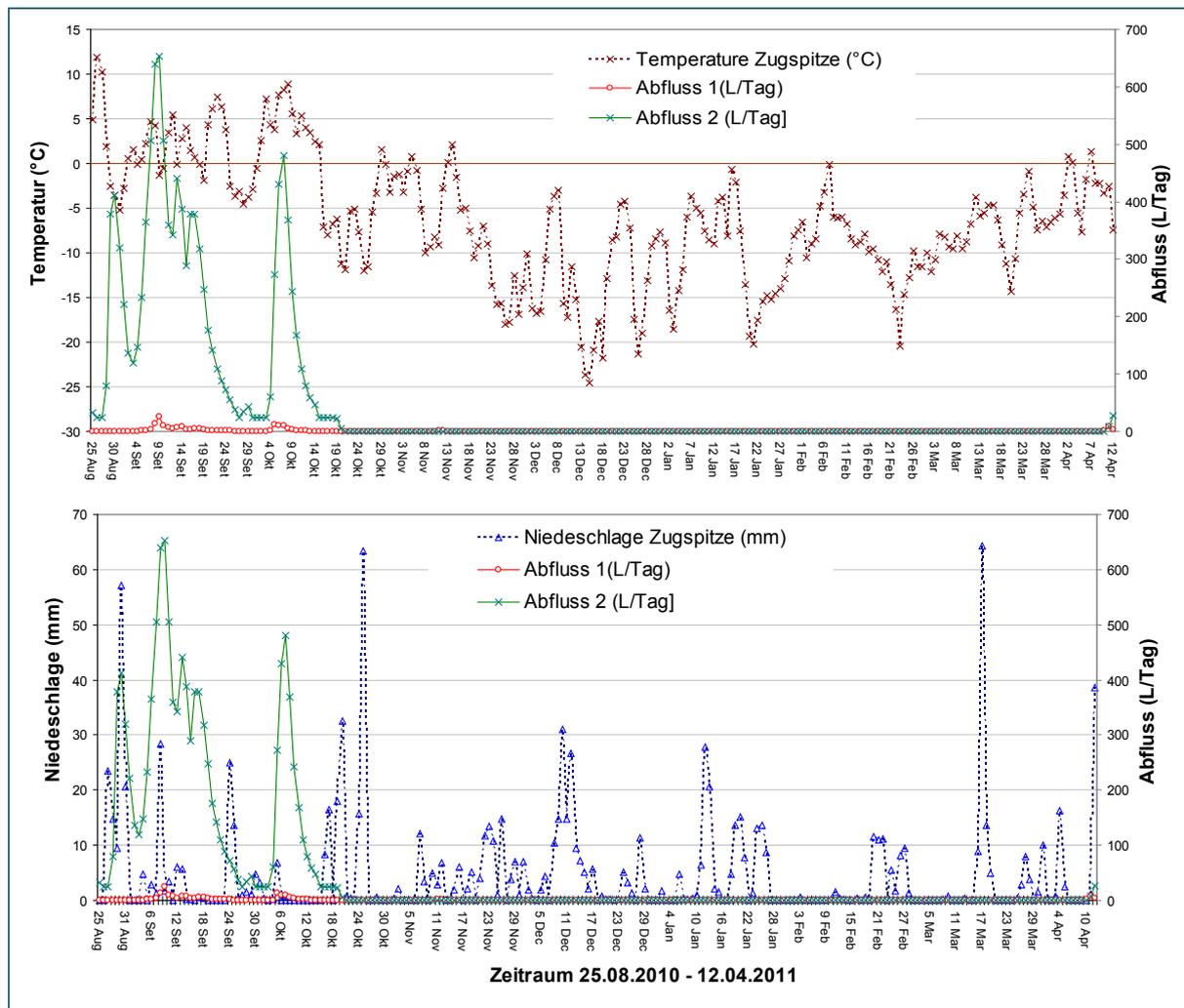


Abb. 13: Sammelvolumina (Tunnelprobenahme, L/Tag) für die Abfluss 1 und Abfluss 2 des Tunnelsystems an der Zugspitze im Vergleich zur Umgebungstemperatur (°C; Abb. oben) und zu den Niederschlagsmessungen (mm; Abb. unten) auf dem Zugspitzgipfel für den Zeitraum vom 25.08.2010 bis zum 12.04.2011

Die Schüttungsmuster beider Messstellen im Tunnel sind in Abbildung 13 über einen zusammenhängenden, vergleichbaren Zeitraum skizziert. Hier sieht man, dass die Volumina an der Messstelle 2 (Abfluss 2) höher sind als die der Messstelle 1 (Abfluss 1). Eine Ausnahme hierbei bildet der Winter 2012/2013 mit seinen sehr niedrigen Temperaturen. In den vorherigen Jahren schüttete die Messstelle 2 als erstes, gefolgt von der Messstelle 1. Im Winter 2012/2013 wurde es erstmals andersherum beobachtet (Abb. 14).

Schüttungen sind nur zu beobachten, wenn die Außentemperatur 0 °C übersteigt. Dieses Temperaturlimit ist in den Abbildungen als rote Linie gekennzeichnet. Das saisonale Schüttungsmuster blieb für beide Stellen über die vier Jahre hinweg konstant. Zusätzlich ist anzumerken, dass das Schüttungsmuster bei beiden Messstellen unterschiedlich hinsichtlich Zeit und Volumen ist, was auf verschiedene hydrodynamische Verhaltensmuster schließen lässt.

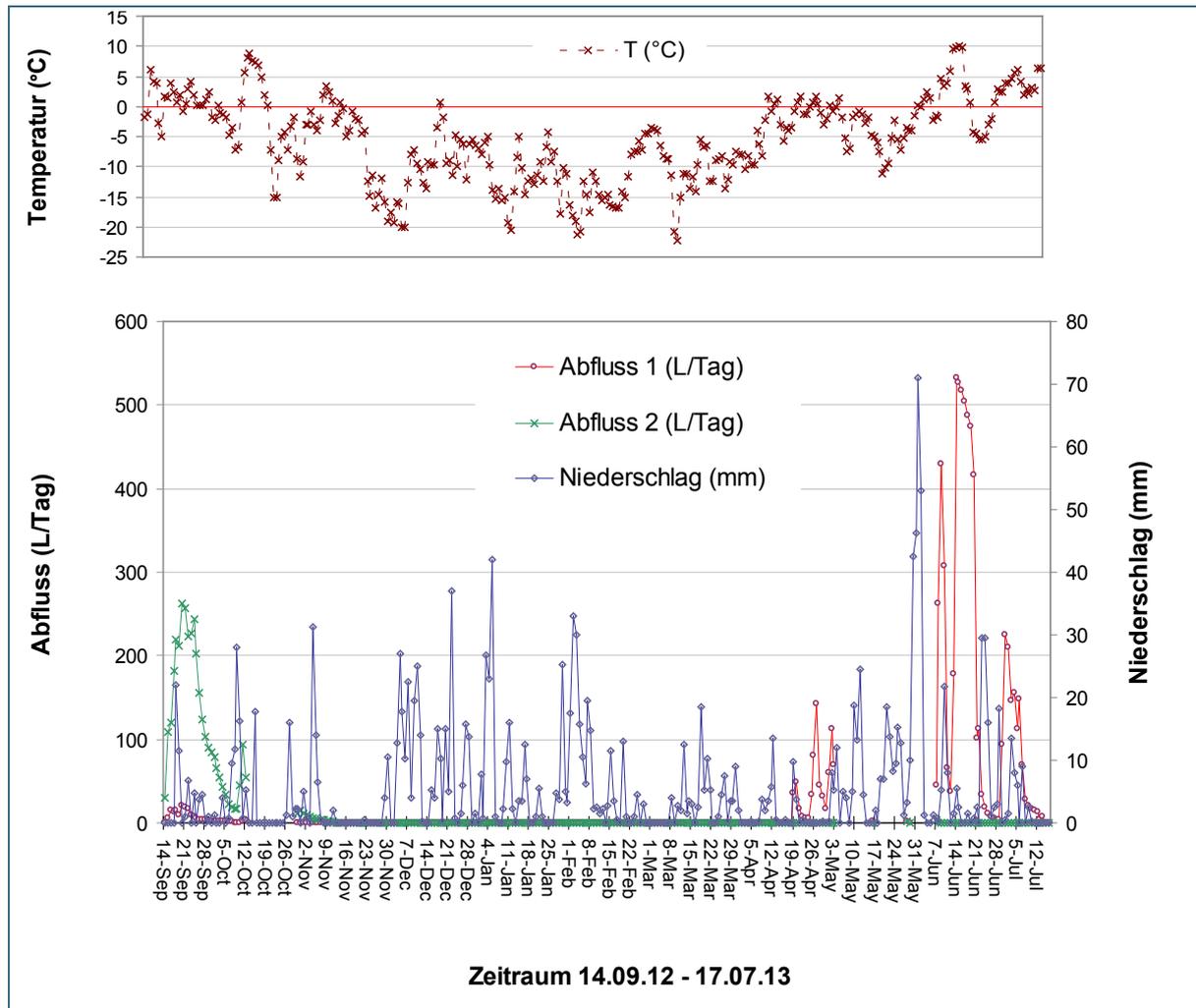


Abb. 14: Tunnelprobenahme (Sammelvolumina, L/Tag) Abfluss 1 und Abfluss 2 im Vergleich zur Umgebungstemperatur (Abb. oben) und Niederschlagsmessungen (Abb. unten) auf dem Zugspitzgipfel für den Zeitraum vom 14.09.2012 bis zum 17.07.2013

Die saisonale Ähnlichkeit der Schüttungsmuster der letzten vier Jahre wird in Abbildung 15 dargestellt. Die Abbildung beinhaltet sämtliche Winterperioden der Messstelle 1 seit ihrer Inbetriebnahme. Hierbei werden systematisch höhere Volumina bei Abfluss 2 als bei Abfluss 1 beobachtet.

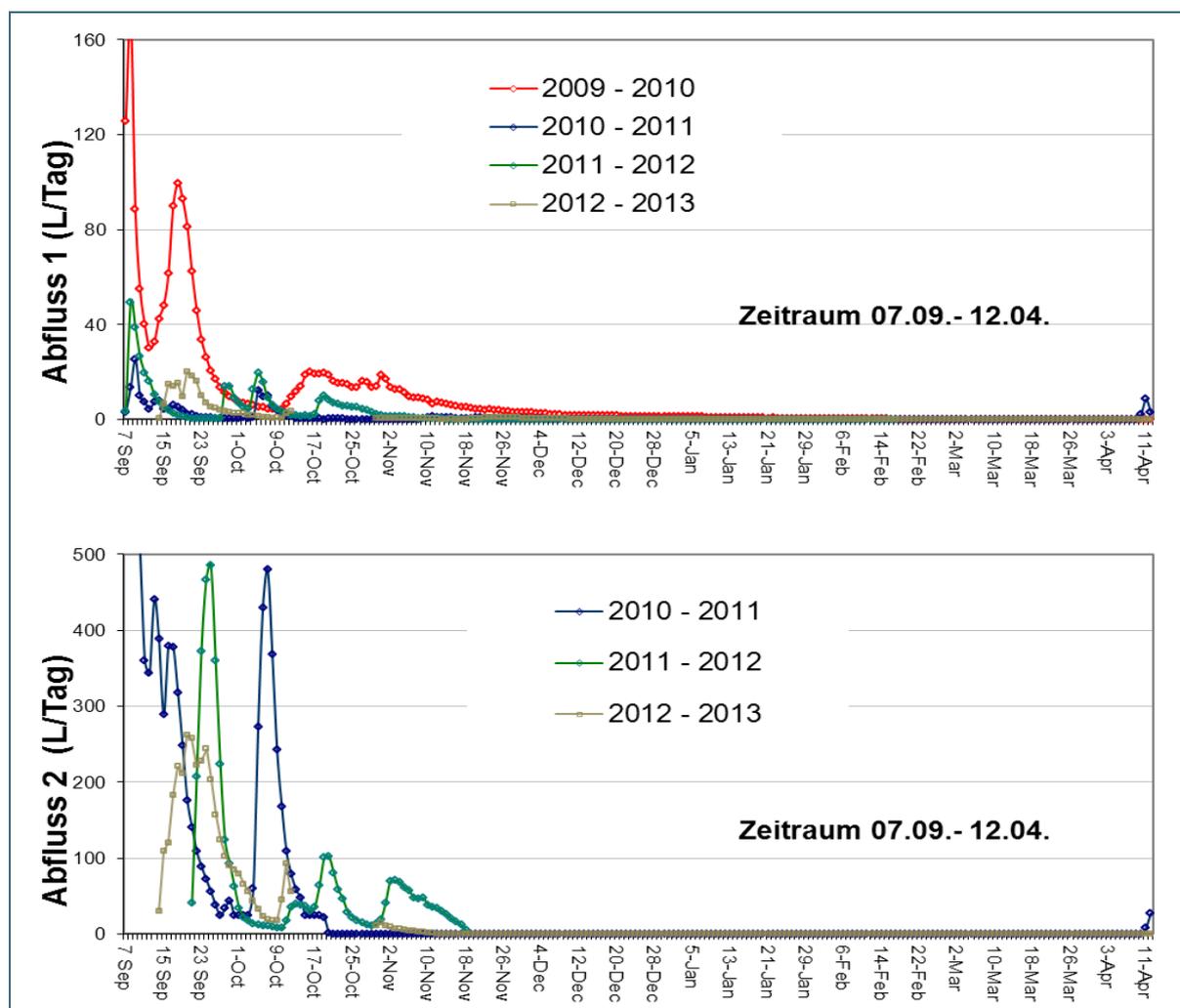


Abb. 15: Tunnelprobenahme (Sammelvolumina, L/Tag) Abfluss 1 (Abb. oben) und Abfluss 2 (Abb. unten) von September bis April der Jahre 2011 bis 2013

5.3 Probenahmemethodik für den Durchfluss am Partnachursprung

Zur Ermittlung des Probenahmenvolumens werden Online-Durchflussaufzeichnungen durchgeführt, u. a. um in dem schwierigen Probenahmeumfeld rechtzeitig auf Störungen reagieren zu können, da in diesem Fall evtl. der Bezug auf ein Probevolumen entfällt und damit die Probenergebnisse bestenfalls qualitativ interpretiert werden können. Die zeitaufgelösten Probenahmen sind in Abbildung 16 für die unterschiedlichen Zuleitungen aus Edelstahl und HDPPE dargestellt.

Die beiden Durchflusscharakteristika unterscheiden sich nur geringfügig und es werden in der dargestellten Probenahmeperiode 2064 L mit der Edelstahlkonfiguration und 2335 L mit der HDPPE-Zuleitung gesammelt. Die Durchflüsse nehmen über die Probenahmezeit schnell ab und konvergieren zum Probenahmeende gegen Null. Die Ursache dafür sind nennenswerte Mengen an feinem Residualton, die die Filtereinheit zusetzen. Ähnliche Erfahrungen an anderen Messstellen bestehen bislang nicht.

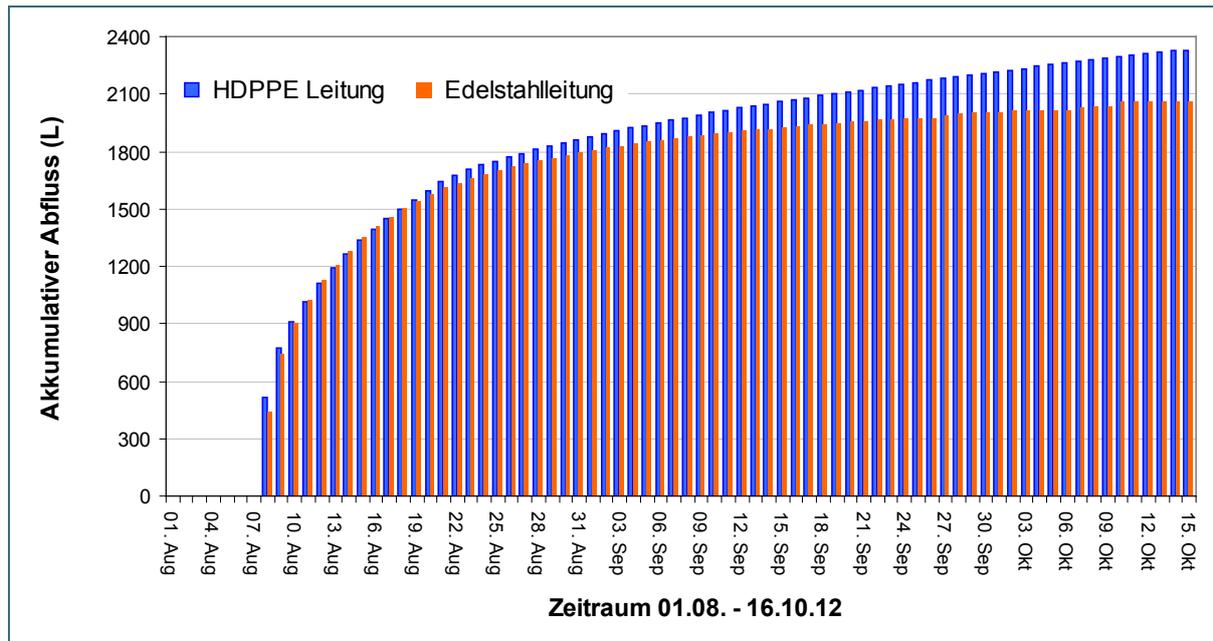


Abb. 16: Probenahmevolumina für die HDPPE- und die Edelstahlleitung am Partnachursprung für den Probenahmezeitraum vom 01.08. bis zum 16.10.2012

5.4 Wasserparameter im Partnachursprung und im Sickerwasser des Tunnelsystems

Die physikalisch-chemischen Parameter im Partnachursprung (Partnach) und im Sickerwasser des Tunnelsystems (Abfluss 1 und Abfluss 2) sind in Tabelle 3 dargestellt. Die Parameter wurden erfasst, um Informationen zum Systemzustand zu erfassen und damit Einflüsse auf das Verhalten der Substanzen erkennen zu können. Insbesondere der Sauerstoffgehalt des Quellwassers gibt Hinweise auf einen möglichen mikrobiellen Abbau und die Aerobizität der Perkolationsstrecken in der Fazies.

Die gemessenen Leitfähigkeitswerte entsprechen den für natürliche Oberflächen- und Untergrundgewässer erwarteten Werten. Werte für nicht-kontaminierte Gewässer bewegen sich im Bereich von 50 bis 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (McCallum et al., 2012; Ravbar et al., 2012). Dies bedeutet, dass die Leitfähigkeit, welche die Partnach mit etwa 100 bis 160 $\mu\text{S}/\text{cm}$ aufweist, sich am unteren Bereich der erwarteten Werte bewegt (Weijs et al., 2013). Damit wurden niedrige Leitfähigkeiten an beiden Grundwasserabflüssen gemessen. Die basischen pH-Werte stimmen mit dem Umstand überein, dass sich die Probenahmestationen in einem Karstgebiet befinden, in welchem Calcit- oder Dolomitgestein in Lösung geht, was den pH-Wert im Wasser auf etwa 8,3 bis 8,8 erhöht. Die pH-Werte im Sickerwasser des Tunnelsystems der Zugspitze sind höher als die für den Partnachursprung. Dies beruht möglicherweise auf der höheren Verweilzeit, welche sich das infiltrierte Wasser im Kalk- und Dolomitgestein befindet. Dadurch werden höhere Mengen an gelöstem Gestein angereichert als Oberflächenwasser. Zum Abschluss deuten die Mengen an gelöstem Sauerstoff auf ein Untergrundwassersystem hin, in welchem überwiegend aerober biologischer Abbau stattfindet.

Tab. 3: Wasserparameter für den Partnachursprung und das Sickerwasser des Zugspitztunnels

Partnachursprung					
Datum	Leitfähigkeit ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	Wassertemperatur ($^{\circ}\text{C}$)		
22.05.2013	141	8,26	3,7		
26.07.2013	111	8,32	3,6		
30.08.2013	135	8,36	3,8		
17.10.2013	144	8,34	3,8		
Zugspitztunnel					
Datum	Abfluss	Leitfähigkeit ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	Wassertemperatur ($^{\circ}\text{C}$)	Sauerstoffgehalt (mg/L) / Sauerstoffsättigung (%)
26.04.2013	1	169	8,37	1,9 ^a	7,85
	2	keine Schüttung	-	-	-
16.05.2013	1	153	8,47	3,2	7,35
	2	149	8,52	3,9	7,17
07.06.2013	1	152	8,20	1,8	5,80
	2	keine Schüttung	-	-	-
10.06.2013	1	113	-	1,7	11,17
	2	140	-	2,3	8,70
02.08.2013	1	152	8,65	1,8	9,05 / 89,8
	2	133	8,86	1,9	11,25 / 98
03.09.2013	1	162	7,67	1,9	8,20 / 80,3
	2	148	8,12	1,4	8,81 / 85,0
17.09.2013	1	135	-	0,7	9,75 / 89,5
	2	138	-	1,4	10,22 / 100,9
25.10.2013	1	158	7,94	2,4	10,20 / 104,3
	2	156	8,45	1,5	9,60 / 94,3
13.01.2014	1	keine Schüttung	-	-	-
	2	252	8,19	2,8	7,38 / 77,2

^a geschätzter Wert

5.5 Ergebnisse und Interpretation der isotopehydrologischen Untersuchungen

Die Messergebnisse der Isotopenuntersuchungen sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Tab. 4: Isotopensignaturen für das Sickerwasser des Zugspitztunnels

Probenbezeichnung	Tritium ³ H (TU)	Deuterium ² H (‰)	Sauerstoff ¹⁸ O (‰)	Deuterium-Exzess (‰)
Abfluss 1 10.11.2009	9,2 ± 0,7	11,70 ± 0,12	78,7 ± 0,2	14,9
Abfluss 1 01.10.2011	10,8 ± 0,7	12,03 ± 0,12	82,3 ± 0,2	13,9
Abfluss 1 23.05.2012	9,1 ± 0,7	13,82 ± 0,12	99,4 ± 0,2	11,2
Abfluss 2 23.05.2012	8,9 ± 0,7	12,66 ± 0,11	89,1 ± 0,1	12,2
Abfluss 2 23.05.2012	9,0 ± 0,7	12,77 ± 0,11	89,6 ± 0,2	12,5
Abfluss 2 07.06.2013	7,0 ± 0,7	14,56 ± 0,11	101,4 ± 0,5	15,1
Abfluss 2 10.07.2013	8,6 ± 0,7	13,80 ± 0,10	96,4 ± 0,5	14,0
Abfluss 1 25.10.2013	8,2 ± 0,7	12,50 ± 0,09	86,5 ± 0,4	13,6

Der im Sickerwasser (Abfluss 1) des Stollens unterhalb des Permafrostbodens der Zugspitze gemessene Tritiumgehalt für zwei verschiedene Jahreszeiten (Herbst und Frühling) liegt zwischen $8,2 \pm 0,7$ TU und $10,8 \pm 0,7$ TU. Es bestehen drei Erklärungsmöglichkeiten für diesen Tritium-Wertebereich:

- 1) Das gesamte Sickerwasser ist sehr jung. Es kann dann höchstens zwei Jahre alt sein, da die Konzentration dem aktuellen Tritiumgehalt im Niederschlag von 8 bis 10 TU entspricht.
- 2) Es handelt sich um Sickerwasser aus der Zeit zwischen etwa 1975 und 1980. Die im damaligen Niederschlag enthaltene Tritiumkonzentration lag bei ca. 80 bis 60 TU. Der Zerfall von Tritium (Halbwertszeit 12,4 Jahre) führte dann zu der gemessenen Konzentration.
- 3) Das Sickerwasser ist durch mehrmaliges Auftauen und Einfrieren von Niederschlägen aus verschiedenen Jahren gemischt. Es enthält Komponenten mit teilweise zerfallenem Tritium (nach 1960) sowie eine Komponente mit sehr jungen Niederschlägen. Zusätzliche Komponenten können älter sein als 50 Jahre (d. h. vor dem Bombenpeak) und kein Tritium enthalten.

Die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^2\text{H}$ -Werte der Sickerwasserprobe (Abfluss 1) im Herbst 2009 (Abb. 17, rotes Dreieck) liegen über der Niederschlagsgeraden für den mitteleuropäischen Raum. Die schwarzen Dreiecke stellen Messwerte des Niederschlags auf der Zugspitze in den Jahren 2004 und 2005 dar, die am Institut für Grundwasserökologie des Helmholtz Zentrums München gemessen wurden. Sie zeigen die deutlich verschiedenen Isotopenkonzentrationen zwischen Sommer- und Winterniederschlägen. Der Niederschlag der Sommermonate zeigt eine deutlich leichtere Isotopensignatur als der Niederschlag im Winterhalbjahr.

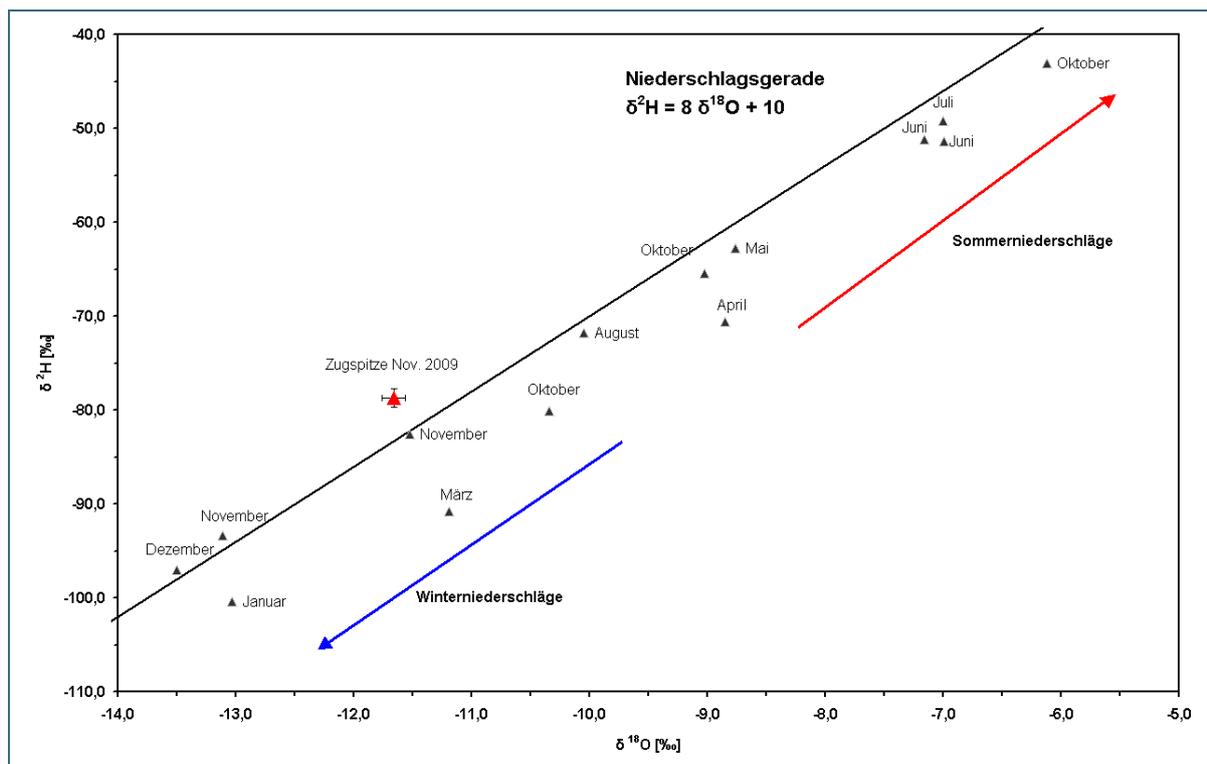


Abb. 17: $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}$ -Diagramm mit der Niederschlagsgeraden (Meteoric Water Line) auf der Zugspitze, dem Messwert der Sickerwasserprobe (Abfluss 1) des Tunnelsystems an der Zugspitze im Jahr 2009 (▲) und den Niederschlagsmessungen von 2004 und 2005 (▲) auf dem Zugspitzgipfel

Die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^2\text{H}$ -Werte der Sickerwasserprobe (Abfluss 1, Herbst-Probenahme) liegen im mittleren Bereich der jahreszeitlichen Schwankungen und deuten auf eine Mischung von Niederschlägen aus verschiedenen Jahreszeiten hin. Alternativ könnte es sich um Wasser aus einem Herbst- bzw. Frühjahrsereignis handeln.

Abbildung 18 zeigt die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^2\text{H}$ -Werte beider Messstellen und Probenahmeperioden im Vergleich zur Niederschlagsgeraden auf der Zugspitze. Die Niederschlagsgerade an der Zugspitze wurde vom Institut für Grundwasserökologie des Helmholtz Zentrums München (Stumpp, 2014) zur Verfügung gestellt und gilt für dieselben Zeiträume in denen auch die Abflüsse 1 und 2 im Tunnelsystem untersucht wurden. Grundsätzlich sieht man, dass die Isotopenzusammensetzung im Bereich der Isotopenzusammensetzung der Niederschläge liegt. Es unterscheiden sich jedoch die Deuteriumwerte zwischen den beiden Messstellen deutlich während vergleichbarer Sammelperioden. Im Frühling 2012 ist der $\delta^2\text{H}$ -Wert der Messstelle 1 deutlich niedriger. Es kann festgestellt werden, dass sich die Daten aus Herbst und Winter im oberen rechten Bereich der Grafik und die Sommerproben eher im unteren Bereich der Grafik lokalisieren und das unabhängig vom Jahr der Probenahme.

Alle Daten des Tunnelwassers weichen kaum von der Niederschlagsgeraden der Zugspitze ab. Diese Befunde legen nahe, dass das Perkulationswasser im Tunnelsystem aus rezenten, zeitnahen Niederschlagsereignissen herrührt. In den Sommerperioden sind jedoch Unterschiede von $\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$ zwischen Abfluss 1 und 2 zu beobachten. Diese weichen von der Niederschlagsgeraden ab, sodass der Einfluss von Schmelzwasser aus dem Permafrostkörper in der wärmeren Jahreszeit sichtbar erscheint. In Verbindung mit den Daten der Tritiumbestimmung liegt es nahe, dass die Perkulationswasser hauptsächlich aus rezenten, jungen Niederschlägen bestehen, die leicht durch Schmelzwasser des Frostkörpers beeinflusst sein können (s. a. Erklärungsmöglichkeit 1) und 3) für den Tritiumgehalt).

Ungewöhnlich sind die Deuteriumexzesswerte von +15,1‰ oder von +14,9‰. Üblicherweise werden negative Werte bestimmt, d. h., der Datenpunkt liegt oberhalb der Niederschlagsgeraden. Sofern es sich um kein Artefakt handelt, könnten unmittelbare anthropogene Einflüsse zu diesen Werten geführt haben (z. B. undichte Leitungen oder Beschneidungssysteme). In allen Proben und allen Sammelperioden war der Deuteriumexzess positiv. $\delta^2\text{H}$ -Werte sind gewöhnlich im Winter höher als im Sommer (Froehlich et al., 2002). Diese Tatsache spiegelt sich auch in den Werten für die Messstelle 1 wider (Tab. 4).

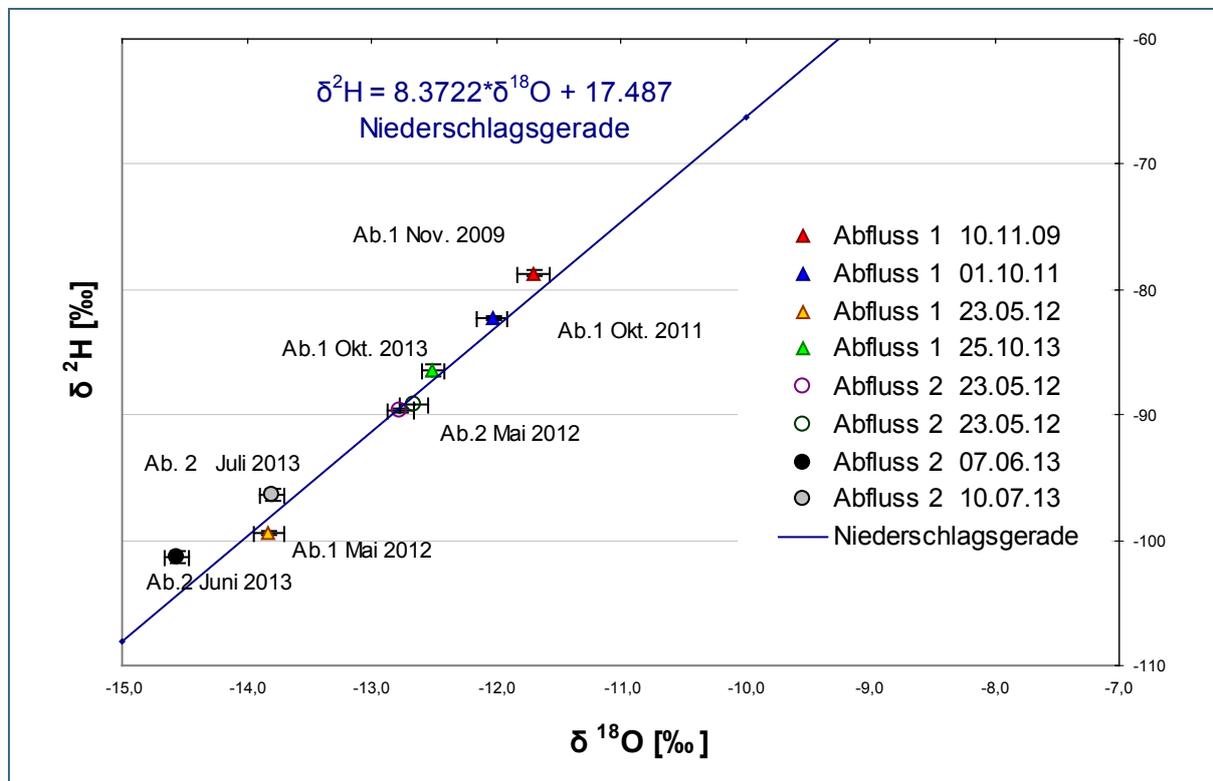


Abb. 18: $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}$ -Diagramm mit der Niederschlagsgeraden für die Zugspitze und den Messwerten der Sickerwasserproben für die Abflüsse des Tunnelsystems an der Zugspitze (Abfluss 1 für die Jahre 2009 und 2011 bis 2013, Abfluss 2 für die Jahre 2012 und 2013)

Fazit der Isotopenanalysen

Das beprobte Sickerwasser im Stollen der Zugspitze weist einen Tritiumwert auf, der mit verschiedenen Szenarien erklärt werden kann. Sofern keine Mischung vorliegt, müsste es sich ausschließlich um junges Wasser (maximal drei Jahre) oder um Niederschläge aus den 1970er bis 1980er Jahren handeln. Die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^2\text{H}$ -Werte liegen im mittleren Bereich der jahreszeitlichen Schwankungen und können durch eine Mischung von Niederschlägen aus verschiedenen Jahreszeiten entstanden sein oder aus einem Herbst- bzw. Frühjahrsereignis stammen. Die ungewöhnlichen, positiven Deuteriumexzesse von +14,9 ‰ und +15,1 ‰ könnten evtl. von anthropogenen Einflüssen stammen.

5.6 Ergebnisse für die untersuchten POP

5.6.1 Ergebnisse für das Tunnelsystem im Fels der Zugspitze

Auf Grundlage der erworbenen Erfahrungen aus den ersten Probenahmen werden neue Ergebnisse für Probenahmen über 5 m³ nach Februar 2012 bis zum Oktober 2013 diskutiert. Aufgrund verschiedener technischer Ursachen gibt es keine Endergebnisse für den Zeitraum von Februar 2012 bis Ok-

tober 2012 für das Tunnelsystem. Ergebnisse, die von Proben mit niedrigen Volumina kommen, "verfälschen" die Ergebnisse, was eigentlich auf hohe Konzentrationen von Schadstoffen in der Probe hinweist. Jedoch liegen diese hohen Konzentrationen in den Niedrigwasserflüssen vor und bedeuten nicht unbedingt hohe Verschmutzungsfrachten im Grundwasser. Aufgrund dessen werden die neuen Ergebnisse als Schadstoffmasse pro Probenahme statt als Volumenkonzentration angegeben. Aufgrund seines höheren Volumens wird für die Darstellung der Schadstoffmasse pro Probenahme lediglich Abfluss 2 betrachtet. Dies gilt für alle hier behandelten Schadstoffgruppen.

5.6.1.1 PCDD/F

Die Wiederfindungen der ^{13}C -markierten Probenahmestandards sind in Abbildung 19 dargestellt. Insgesamt liegen die Wiederfindungen nahe 100 % und sinken leicht mit steigender Wasserlöslichkeit der Kongenere. Ein Weitertransport in die Backup-Kartusche konnte folglich kaum beobachtet werden. Aufgrund dieses Befundes kann die Probenahme als quantitativ angesehen werden, obgleich insgesamt die Wasserlöslichkeiten der gewählten Probenahmestandards niedrig sind und dahingehende Verluste nicht nahe liegen.

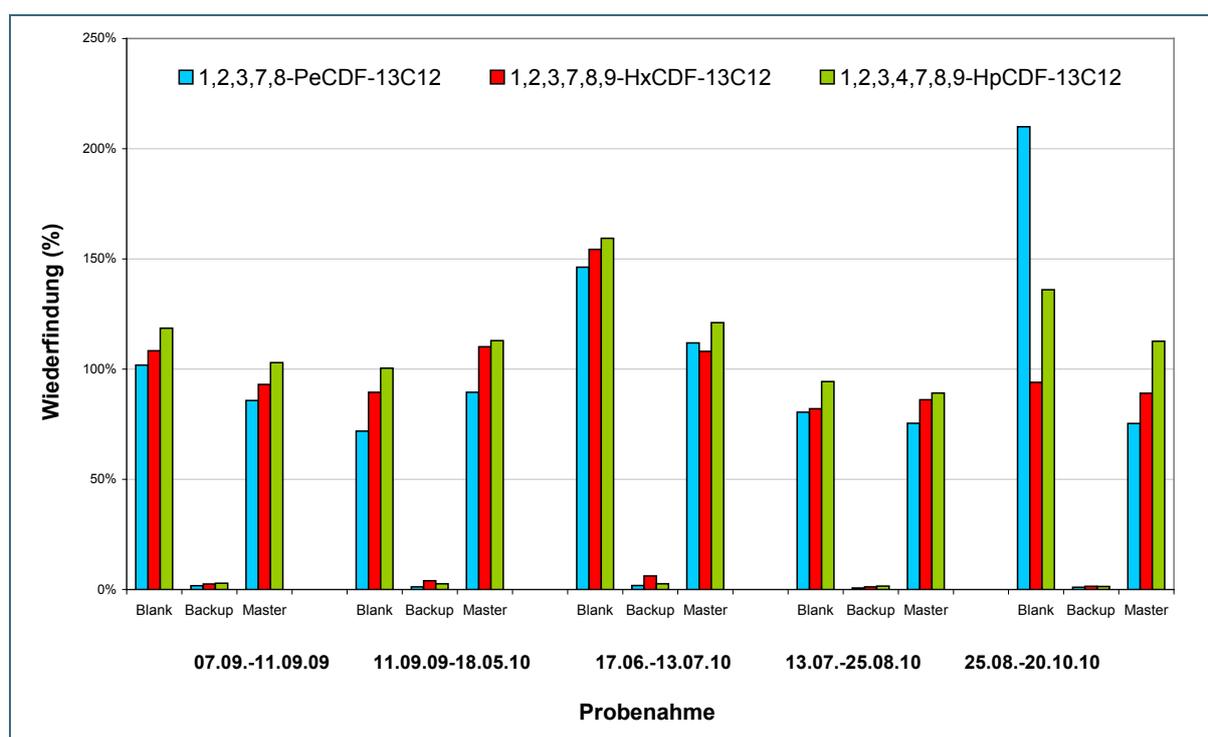


Abb. 19: Wiederfindungen (in %) der $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF-Probenahmestandards in Kartuschen des Tunnelsystems an der Zugspitze in den Sommer- und Winterperioden für Abfluss 1 vom 07.09. bis zum 18.05.2010 und für Abfluss 2 vom 17.06. bis zum 20.10.2010

Die Backup-Kartuschen zeigen eine ähnliche Homologenverteilung wie die Probe-Kartuschen. Auf den Backup-Kartuschen wurden im Durchschnitt 16 % der gesamten Schadstoffe wiedergefunden. Deswegen müssen die Backup-Kartuschen für die PCDD/F-Diskussion berücksichtigt werden.

Die Homologenverteilungen der letzten Beobachtungszeiträume für den Abfluss 2 ist in Abbildung 20 dargestellt. Auch hier wird ein deutlicher Unterschied in der Abscheidung zwischen Master- und Backup-Kartuschen belegt. Dieser ist jedoch nicht so ausgeprägt wie bei den Probenahmestandards. Im Quellwasser werden vorwiegend HpCDD und OCDD gefunden, jedoch zugleich auch Anteile der stärker wasserlöslichen TCDD/F und PCDD/F. Dies entspricht einer deutlichen Verschiebung eines typischen Immissionsmusters (TCDD zu OCDD ansteigend, TCDF zu OCDF abfallend). Muster ver-

gleichbarer Zeiträume finden sich auch im Niederschlag (Abb. 21), wo für die PCDF jedoch keine deutliche allgemeine Abnahme von TCDF zu OCDF zu beobachten ist.

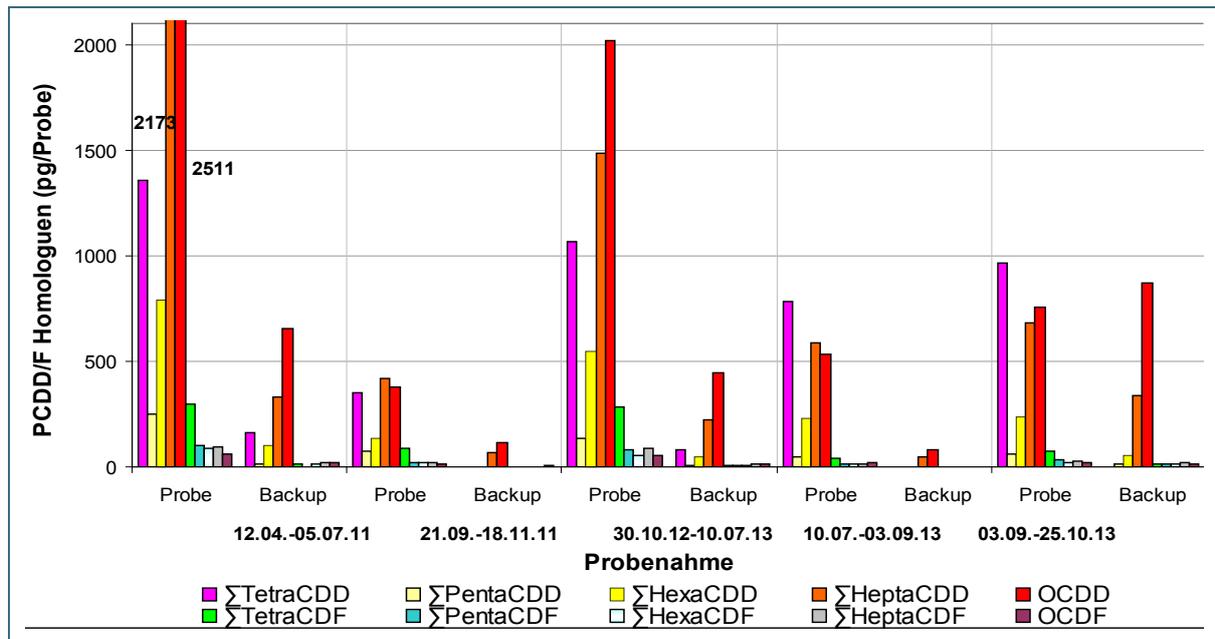


Abb. 20: Homologenverteilung der PCDD/F (in pg/Probe) im Tunnelsystem für den Abfluss 2 für die Probenahmezeiträume 12.04.05.07.2011, 21.09.18.11.2011, 30.10.2012-10.07.2013, 10.07.03.09.2013 und 03.09.25.10.2013

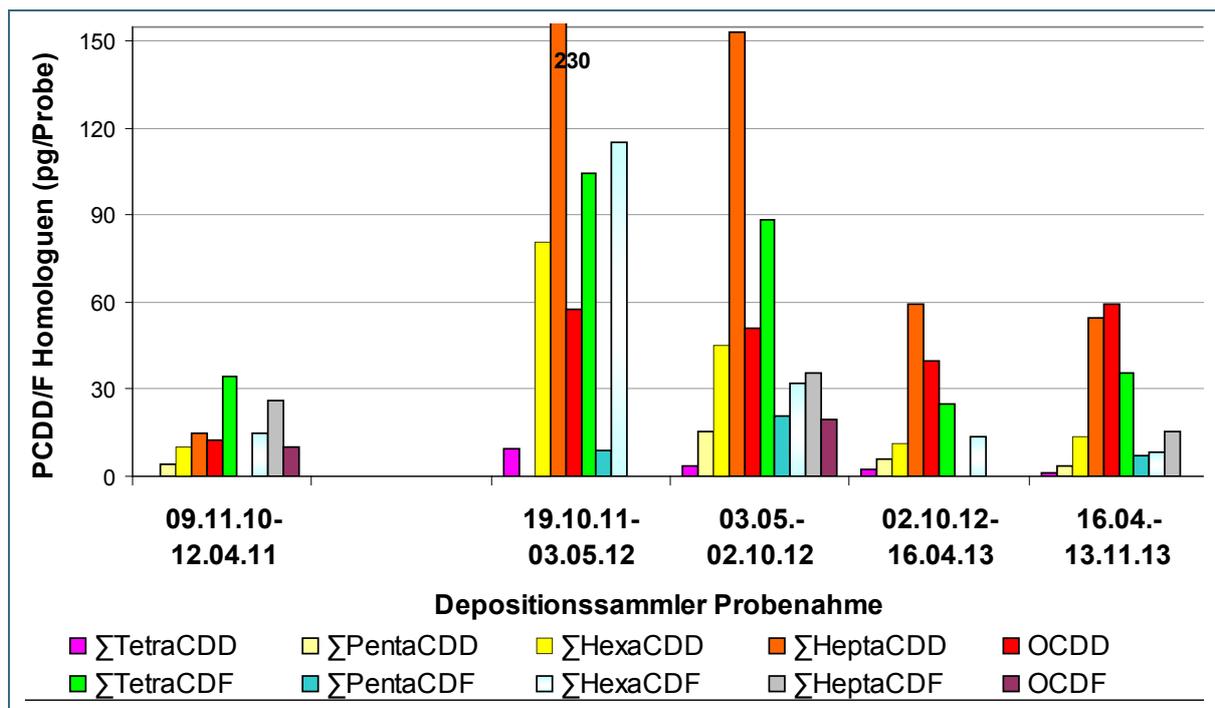


Abb. 21: Homologenverteilung der PCDD/F (in pg/Probe) im Depositionssammler auf der Zugspitze für die Probenahmezeiträume 09.11.2010-12.04.2011, 19.10.2011-03.05.2012, 03.05.02.10.2012, 02.10.2012-16.04.2013 und 16.04.13.11.2013

Vergleicht man die Daten in TEQ-Einheiten (Toxizitätsäquivalent-Einheiten) für den Zeitraum Juni 2010 bis Oktober 2013, so ergeben sich sehr niedrige Belastungen des Quellwassers im pg/m^3 -Bereich (Abb. 22). Jedoch kommen diese Belastungen aufgrund des Transportes der wasserlöslichen Kongenere, aber auch der kaum wasserlöslichen Hepta- und Octa-Kongenere zustande. Das bedeutet, dass offenbar auch partikel-sorbierte Anteile des Niederschlages durch die Klüfte des anstehenden Kalksteins transportiert werden können und somit auch in derartigen Gesteinsformationen grundwasser-sergänglich zu sein scheinen. Ferner scheint auch hier ein Konzentrationseffekt vorzuliegen, da die Konzentrationen im Winterhalbjahr auch für diese Substanzgruppe höher ausfallen.

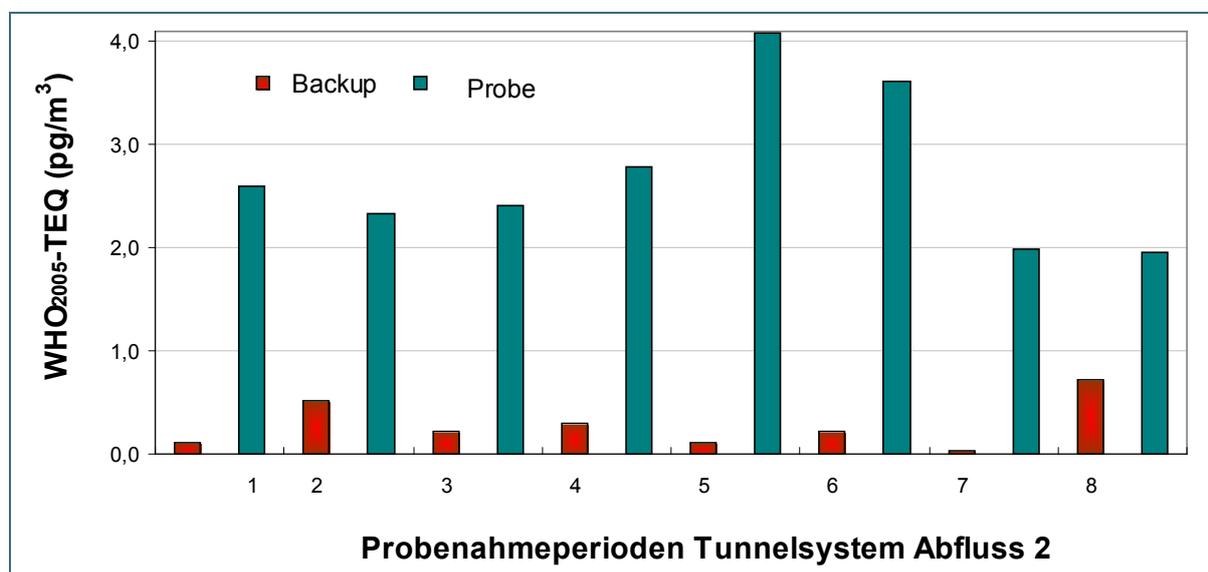


Abb. 22: Toxizitätsäquivalente (WHO-TEQ-Werte, in pg/m^3) für den Abfluss 2 des Tunnelsystems an der Zugspitze in den Sommer- und Winterperioden. Probenahmezeiträume: 1: 17.06.13.07.2010, 2: 13.07.-25.08.2010, 3: 25.08.20.10.2010, 4: 12.04.05.07.2011, 5: 21.09.18.11.2011, 6: 30.10.2012/10.07.2013, 7: 10.07.03.09.2013, 8: 03.09.25.10.2013

In Abbildung 23 sind die ermittelten Konzentrationen für die PCDD/F für den Abfluss 2 dargestellt. Die PCDD-Homologen sind wesentlich dominanter und haben sowohl in Probe- und Backup-Kartuschen einen Anteil von mehr als 90 % in allen analysierten Zeiträumen. Ähnliche Gehalte, die auf eine Dominanz von PCDD in Vergleich zu PCDF hinweisen, wurden auch in Proben des Abflusses 2 (Abb. 20) und im Depositionssammler (Abb. 21) bestimmt.

Das Verteilungsmuster im Abfluss 2 bleibt über die analysierten Perioden unverändert und zeigt eine Dominanz von HpCDD-Homologen und OCDD. Darauf wurde bereits auch in den ersten Probenahmen von Abfluss 2 hingewiesen.

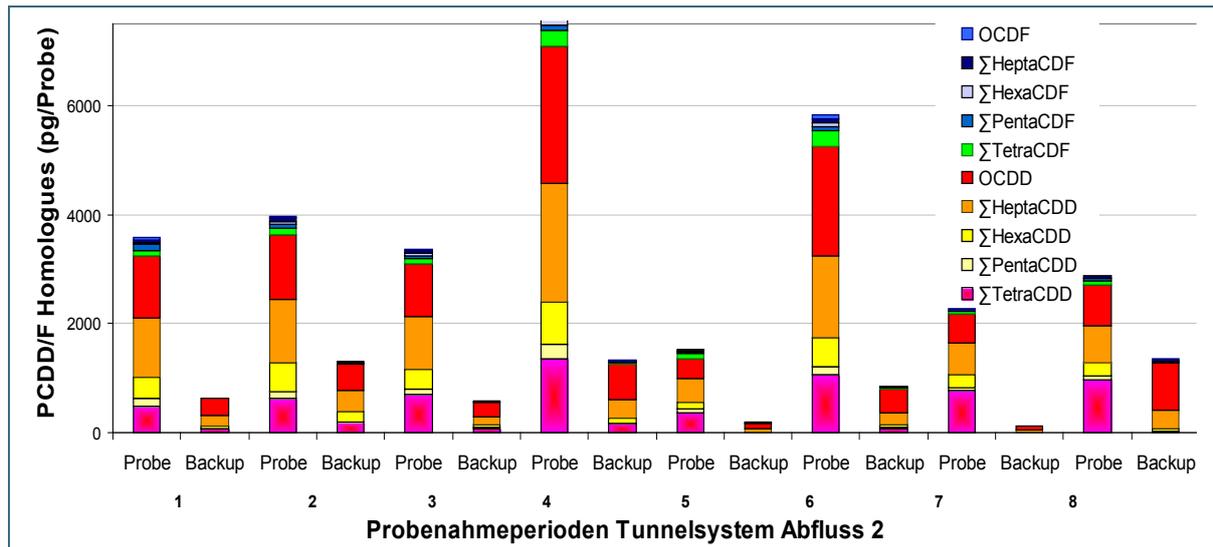


Abb. 23: Konzentrationen der PCDD/F-Homologen (in pg/Probe) im Abfluss 2 des Tunnelsystems an der Zugspitze. Probenahmeperioden: 1: 17.06.13.07.2010, 2: 13.07.25.08.2010, 3: 25.08.20.10.2010, 4: 12.04.05.07.2011, 5: 21.09.18.11.2011, 6: 30.10.2012/10.07.2013, 7: 10.07.03.09.2013, 8: 03.09.-25.10.2013

Während die PCDD im Grundwasser des Tunnels etwa 90 % des gesamten PCDD/F-Werte ausmachen, ist die Verteilung der PCDD/F-Homologen im Oberflächengewässer der Partnach nicht so extrem ausgeprägt. Der prozentuale Anteil der PCDD in der Partnach ist kleiner als 70 %. Dies zeigt deutlich eine Anreicherung der PCDD-Fraktion im Grundwasser. Die resultierende Verteilung kann auf mehrere Prozesse und unterschiedliche Eigenschaften der PCDD und PCDF zurückgeführt werden. Die unterschiedliche Gas-Partikel-Verteilung der PCDD/F-Homologen kann den Abbau von niedrig chlorierten Dioxinen und Furanen aufgrund ihrer höheren Verfügbarkeit in der Gasphase im Vergleich zu HpCDD/F und OCDD/F begünstigen. Darüber hinaus ist der Photoabbau der HpCDF- und OCDF-Kongenere vermutlich leichter als der der HpCDD- und OCDD-Kongenere (Isoasaari et al., 2001 und 2005). Nach der Abscheidung wird der Aerosol-Wasser-Verteilungskoeffizient von PCDD/F-Kongenere entscheidend für deren Bioverfügbarkeit (Sobek et al., 2013). Die unterschiedlichen Möglichkeiten zur Desorption oder Absorption der wasserunlöslichen organischen Fraktion von Aerosolen oder die Okklusion in nicht-austauschbaren Teilen von Aerosolen sind nur einige der Wege, die in der wässrigen Phase existieren. Höher chlorierte Dioxine und Furane scheinen offenbar bevorzugt durch trockene Deposition mit Aerosolen transportiert zu werden (Sobek et al., 2013). Dies stimmt mit der Verteilung von PCDD/F im Filter und in der Proben-Kartusche in der Partnach überein, wo die Mehrzahl der hoch chlorierten Dioxine und Furane im Filter und nicht in der Proben-Kartusche akkumuliert ist. Die Proben-Kartusche enthält vorzugsweise die gelösten PCDD/F-Verbindungen (siehe 5.6.2.1).

5.6.1.2 PCB

Für die non-ortho PCB lagen die Messwerte nahe oder unterhalb der Nachweisgrenze, sodass für die Diskussion der Ergebnisse nur die Daten der Indikator- und mono-ortho PCB herangezogen werden. Die Feldblindwerte sind für die PCB nicht zu vernachlässigen. Jedoch liegen deren Werte unter 10 % der Messwerte der Indikator-PCB und der mono-ortho PCB. Die Konzentrationen der Indikator-PCB (in pg/m^3) sind im Winterhalbjahr höher aufgrund der niedrigen Schüttungen der Quelle im Tunnel (Abb. 24).

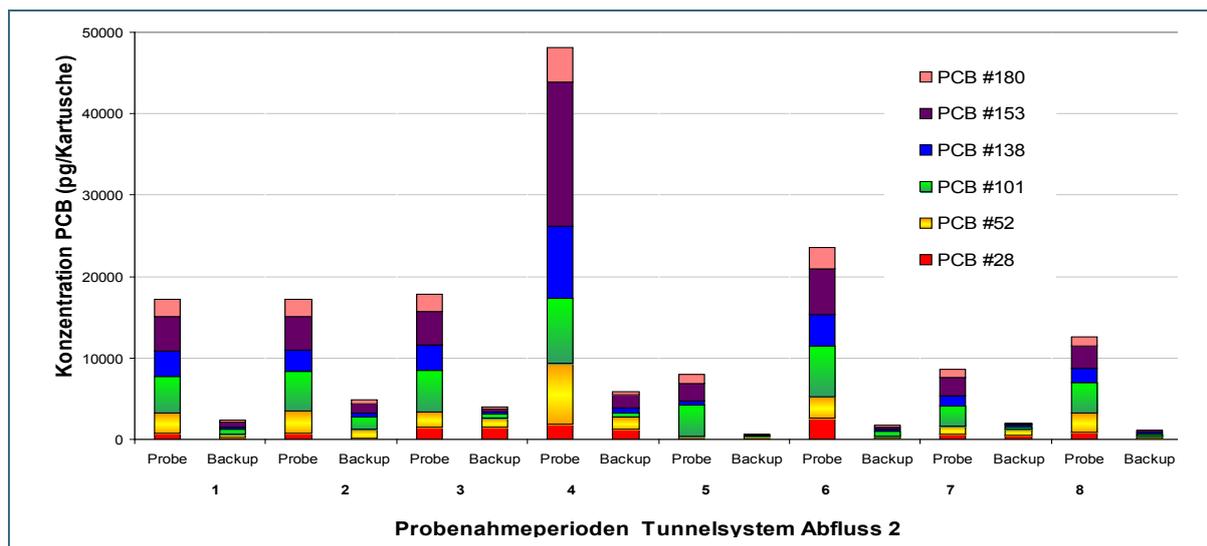


Abb. 24: Konzentrationen der Indikator-PCB (in pg/m^3) im Abfluss 2 des Tunnelsystems an der Zugspitze. Probenahmezeiträume: 1: 17.06.13.07.2010, 2: 13.07.25.08.2010, 3: 25.08.20.10.2010, 4: 12.04.-05.07.2011, 5: 21.09.18.11.2011, 6: 30.10.2012/10.07.2013, 7: 10.07.03.09.2013, 8: 03.09.25.10.2013

Betrachtet man die Frachten in den Kartuschen, ändert sich das Muster der PCB analog zu ihrem Molekulargewicht. PCB mit niedrigem Molekulargewicht überwiegen zu Beginn der Sommerperiode (12.04.05.07.2011), wogegen die schwereren PCB in ihren Frachten relativ konstant auftreten (Abb. 25).

Aufgrund der physikalisch-chemischen Eigenschaften der PCB ist einerseits eine bessere Mobilität im Wasser, andererseits jedoch auch eine verstärkte Verdampfung nach Deposition auf der Oberfläche des Wassereinzugsgebietes zu erwarten. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften Wasserlöslichkeit und Dampfdruck nehmen mit steigendem Molekulargewicht um Größenordnungen ab (Beyer et al., 2002). Bei 25 °C variieren Wasserlöslichkeit und Dampfdruck von 10^{-1} mg/L bzw 10^{-6} atm für Tri-PCB bis 10^{-6} mg/L bzw 10^{-12} atm für Deca-PCB, wobei der steigende Dampfdruck das Muster der PCB wesentlich zugunsten der höher chlorierten PCB ändern kann, aber dieser Effekt gegenläufig zur zunehmender Wasserlöslichkeit der gering chlorierten PCB ist.

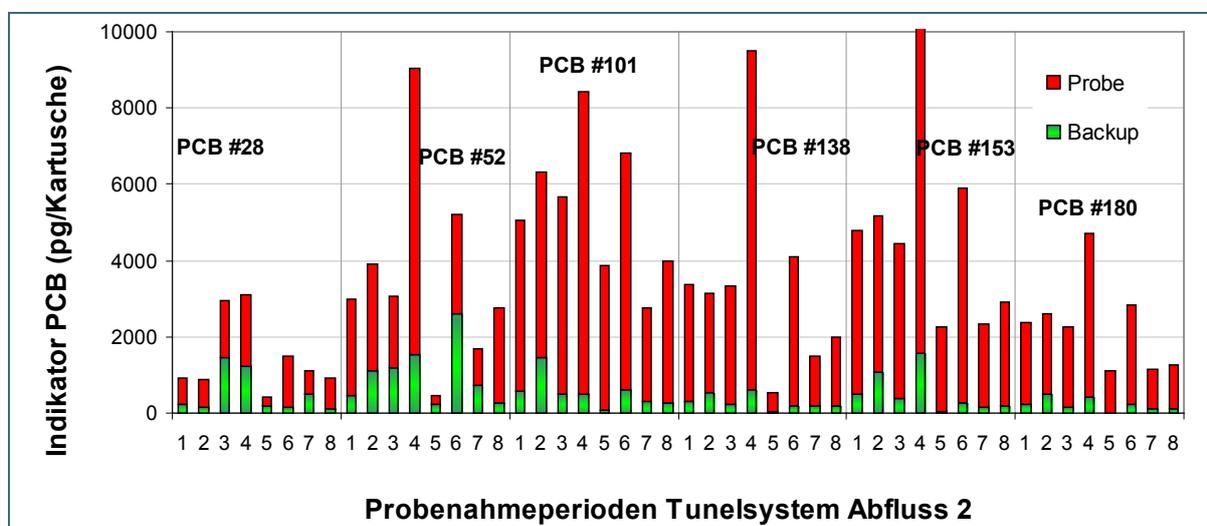


Abb. 25: Akkumulierte Mengen der Indikator-PCB in Backup- und Probe-Kartuschen im Abfluss 2 des Tunnelsystems an der Zugspitze. Probenahme-perioden: 1: 17.06.13.07.2010, 2: 13.07.25.08.2010, 3: 25.08.20.10.2010, 4: 12.04.05.07.2011, 5: 21.09.18.11.2011, 6: 30.10.2012/10.07.2013, 7: 10.07.-03.09.2013, 8: 03.09.25.10.2013

Besonders im Sommer dominiert die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes über den Temperatureffekt zur Wasserlöslichkeit. Somit wird ein verminderter Transport der leichter flüchtigen PCB im Quellwasser zu erwarten sein. Die stärker partikelgebundenen und weniger flüchtigen PCB hingegen werden offenbar wie die PCDD/F in adsorbierter Phase durch das Anstehende transportiert. Infolgedessen ist zu erwarten, dass bei gleichbleibender Deposition auch die Perkolationsfrachten eher saisonunabhängig ausfallen. Dieser Trend wird für die mono-*ortho*-PCB beobachtet. Abbildung 26 zeigt, dass die weniger flüchtigen mono-*ortho* PCB in den Quellwasserproben weniger Schwankungen unterliegen als die flüchtigeren mono-*ortho* PCB.

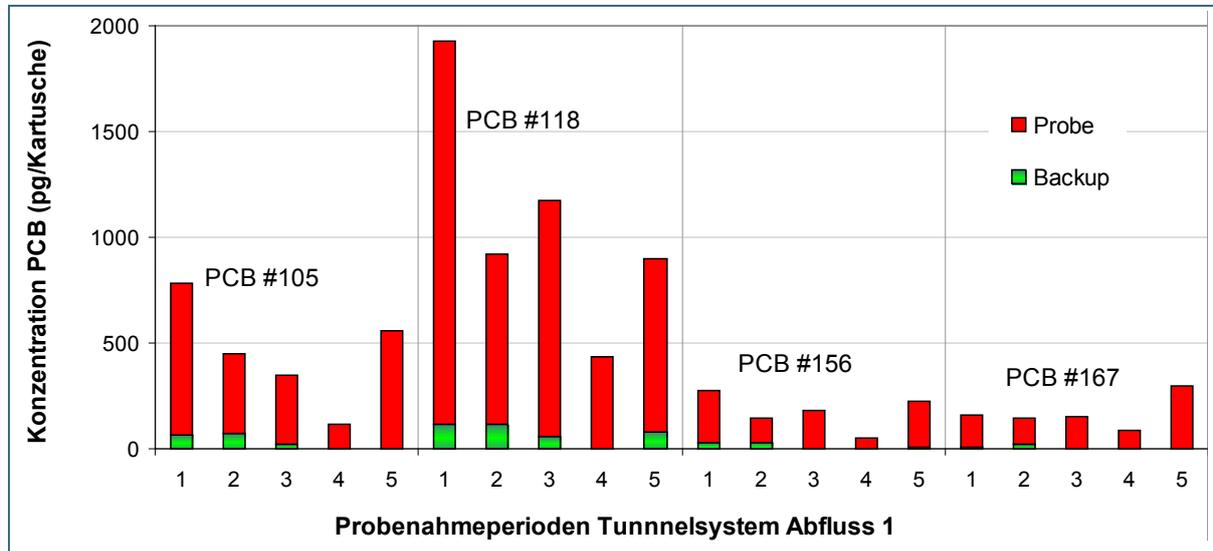


Abb. 26: Akkumulierte Mengen (in pg/Kartusche) ausgewählter mono-*ortho* PCB in Backup- und Probe-Kartuschen im Abfluss 1 des Tunnelsystems an der Zugspitze. Probenahmeperioden: 1: 07.09.-11.11.2009, 2: 11.11.2009/18.05.2010, 3: 25.08.2010/12.04.2011, 4: 21.09.2011/03.02.2012, 5: 30.10.2012/10.07.2013

Die Indikator-PCB, die in höheren Konzentrationen vorlagen, zeigten auch höhere Mengen in den Backup-Kartuschen, vor allem wenn zudem hohe Sammelvolumina vorlagen (Probenahmeperioden 4 und 6, Abb. 25). Im Falle der mono-*ortho* PCB sind die Backup-Werte im Vergleich zur Probe niedriger, was durchaus auch im Zusammenhang mit einer stärkeren Affinität zum XAD-2-Adsorberharz stehen kann und als ein interessanter anwendungsrelevanter Aspekt weiter beobachtet werden soll.

Das Verteilungsmuster bleibt für die neuen Probenahmeperioden gleich. Dies ist in Abbildung 27 für die Indikator-PCB im Abfluss 2 dargestellt.

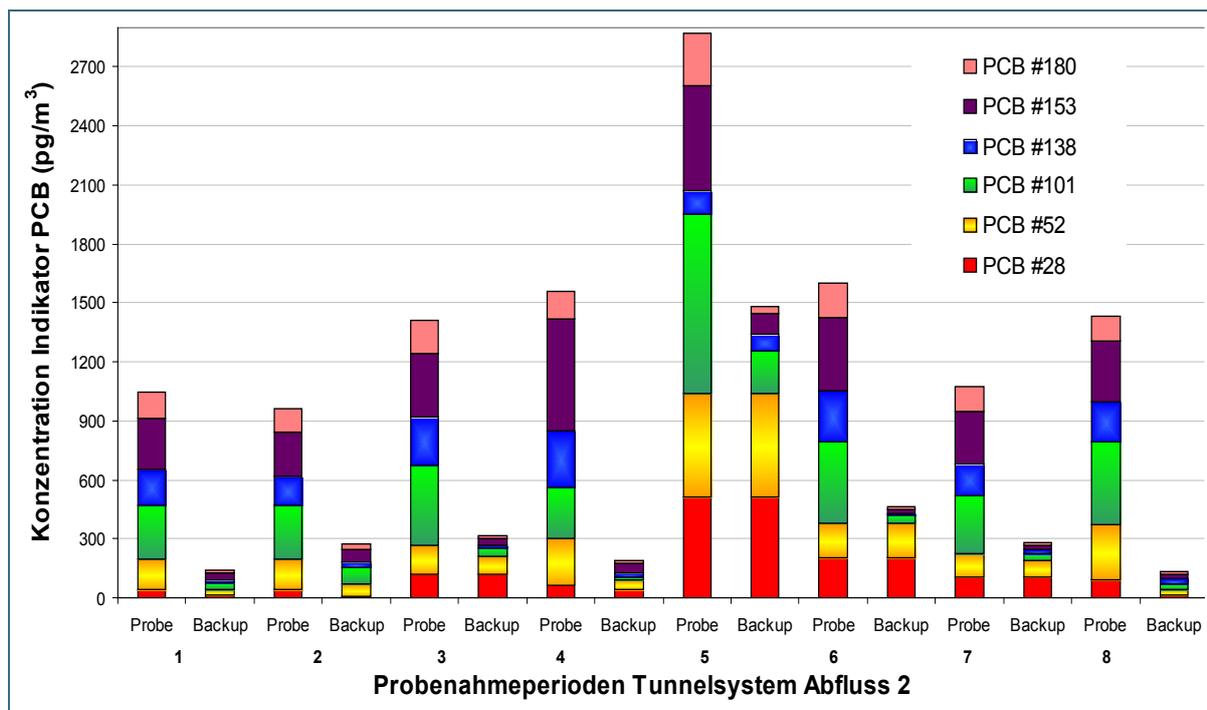


Abb. 27: Konzentrationen an Indikator-PCB (in pg/Kartusche) im Abfluss 2 des Tunnelsystems an der Zugspitze. Probenahmeperioden: 1: 17.06.13.07.2010, 2: 13.07.25.08.2010, 3: 25.08.20.10.2010, 4: 12.04.-05.07.20011, 5: 21.09.18.11.2011, 6: 30.10.2012.10.07.2013, 7: 10.07.03.09.2013, 8: 03.09.25.10.2013

Vergleicht man die Verteilung der Indikator-PCB von Grundwasser und Oberflächengewässer der Partnach, wird ein unterschiedliches Muster beobachtet (Abb. 28). Dies ergibt eine ungefähre Vorstellung vom allgemeinen Muster der Indikator-PCB auf der Zugspitze.

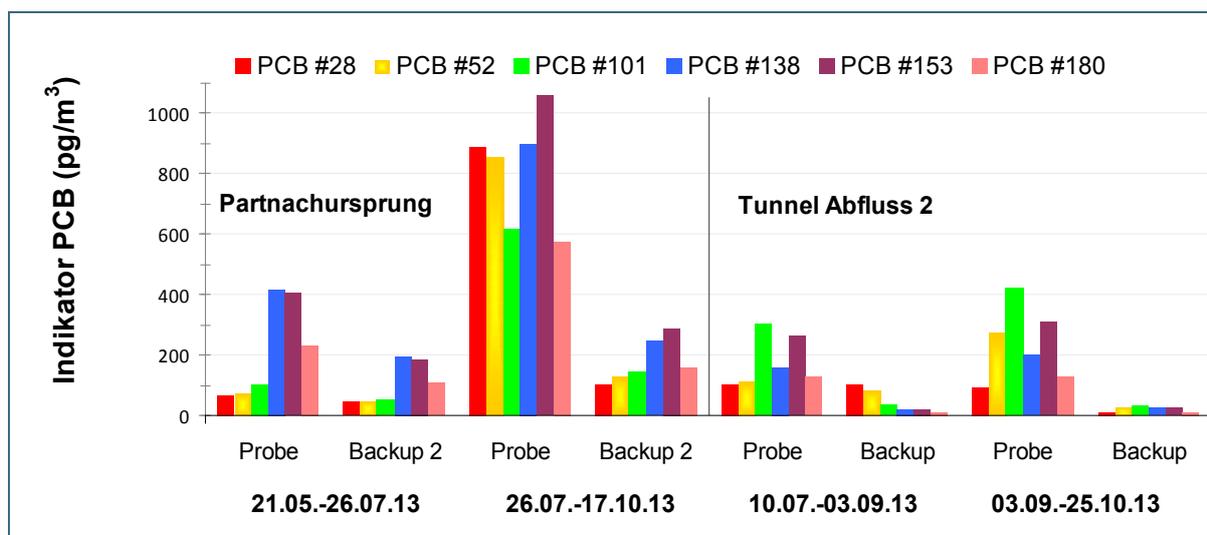


Abb. 28: Konzentrationen an Indikator-PCB (in pg/m³) in der Partnach (Edelstahlleitung) für die Probenahmezeiträume 21.05.26.07.2013 und 26.07.17.10.2013) und im Abfluss 2 des Tunnelsystems an der Zugspitze für die Probenahmezeiträume 10.07.03.09.2013 und 03.09.25.10.2013

Die Konzentrationen der Indikator-PCB scheinen im Tunnelwasser niedriger zu sein als im Oberflächengewässer. Diese Tendenz muss in weiteren Probenahmeperioden überprüft werden.

5.6.1.3 OCP

Die Feldblindwerte für diese Stoffgruppe können vernachlässigt werden. Deshalb sind sie auch nicht in die graphischen Darstellungen einbezogen worden. Die Messwerte der Backup-Kartusche sind für die niedrigen Probenahmeholumina (Winterperioden) sehr niedrig. Jedoch sind für die hohen Probenahmeholumina bzw. Flussraten in den Sommerperioden deutliche Anteile der Analyte noch auf der zweiten Kartusche gefunden worden. Deshalb werden für alle Ergebnisse die Gehalte der Master- und der Backup-Kartusche zusammengefasst. Die Gehalte in den Backup-Kartuschen spiegeln auch die Quantität der Abscheidung insgesamt wider.

Im Allgemeinen zeigen sich in allen Messperioden ähnliche Tendenzen für alle Pestizide. So wurden die höchsten Konzentrationen in der zweiten Periode vom 11.11.2009 bis zum 18.05.2010 mit den niedrigsten Sammelvolumina gefunden (Abfluss 1). Die Abbildungen 29 und 30 zeigen die Ergebnisse für die α -, β -, γ - and δ -Konformere des HCH. Die Messperioden 2 und 7 des Abflusses 2 zeigen, dass die Backup-Kartusche noch einen substantziellen Beitrag zum Gesamtergebnis für diese gut wasserlöslichen Verbindungen liefert. Andererseits treten die höchsten Frachten durch das Anstehende aufgrund der hohen Probenahmeholumina in den Sommermonaten auf. Abbildung 31 zeigt die absolut transportierten Massen für die wichtigsten OCP. γ -HCH, PeCB, HCB, *cis*-HCE, Dieldrin und Endrin stellen 90 % der Massenanteile aller OCP in allen Probenahmeperioden dar. Endosulfansulfat wurde in diese Pestizidgruppe als persistentes Transformationsprodukt und neuartiges POP integriert und seit 2011 analysiert (in grün, Abb. 31).

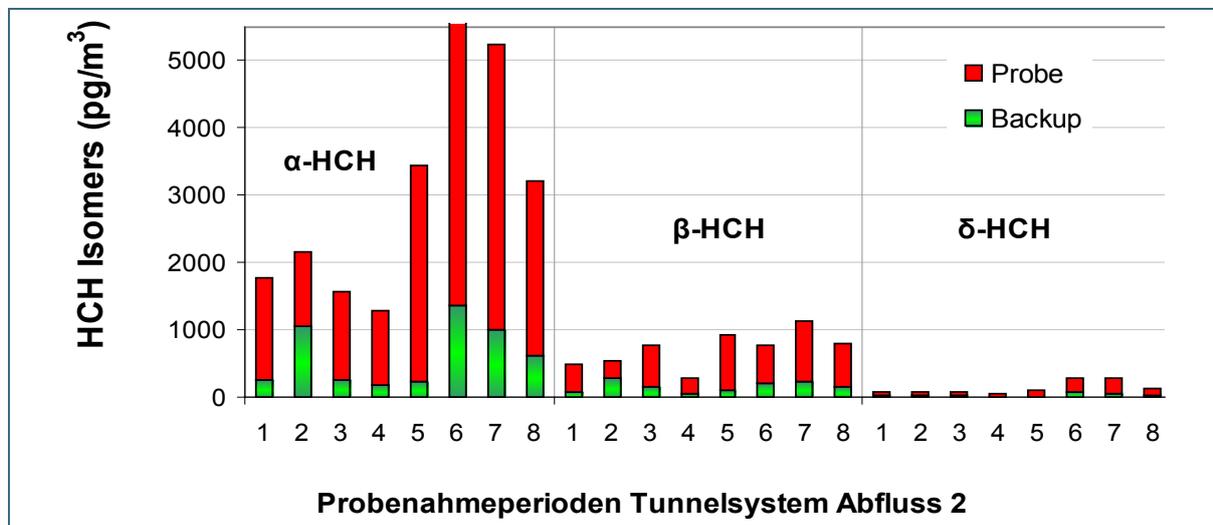


Abb. 29: Konzentrationen der α -, β - und δ -HCH-Isomere (pg/m³) in den Backup- und Probekartuschen im Abfluss 2 des Tunnelsystems an der Zugspitze. Probenahmeperioden: 1: 17.06.13.07.2010, 2: 13.07.-25.08.2010, 3: 25.08.20.10.2010, 4: 12.04.05.07.2011, 5: 21.09.18.11.2011, 6: 30.10.2012.10.07.2013, 7: 10.07.03.09.2013, 8: 03.09.25.10.2013

Von den Pestiziden γ -HCH, PeCB, HCB, *cis*-HCE, Dieldrin und Endrin ist Dieldrin mit 50 % Massenanteil die dominanteste Verbindung (siehe auch Tab. 5). γ -HCH ist eine Substanz, die stärker saisonalen Einflüssen unterliegt, wobei die prozentualen Unterschiede auf den physikalisch-chemischen Eigenschaften wie Wasserlöslichkeit und Dampfdruck beruhen. Möglicherweise sind die Unterschiede auch auf verbleibende zeitverzögerte Anwendungsmuster zurückzuführen. Tabelle 5 zeigt jedoch deutlich die niedrigen prozentualen Anteile in den Sommerperioden, was einem zeitnahen Einfluss von Anwendungsmustern im Frühjahr/ Sommer widerspricht.

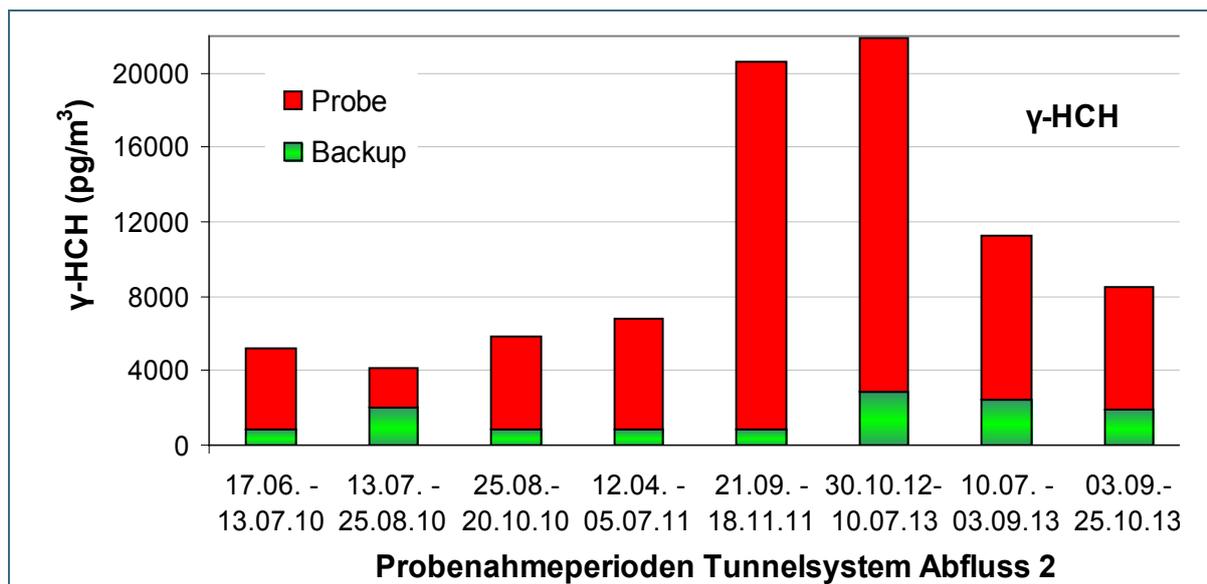


Abb. 30: Konzentrationen des γ -HCH (pg/m^3) im Abfluss 2 des Tunnelsystems an der Zugspitze. Probenahmeperioden: 1: 17.06.13.07.2010, 2: 13.07.25.08.2010, 3: 25.08.20.10.2010, 4: 12.04.05.07.2011, 5: 21.09.18.11.2011, 6: 30.10.2012-10.07.2013, 7: 10.07.03.09.2013, 8: 03.09.25.10.2013

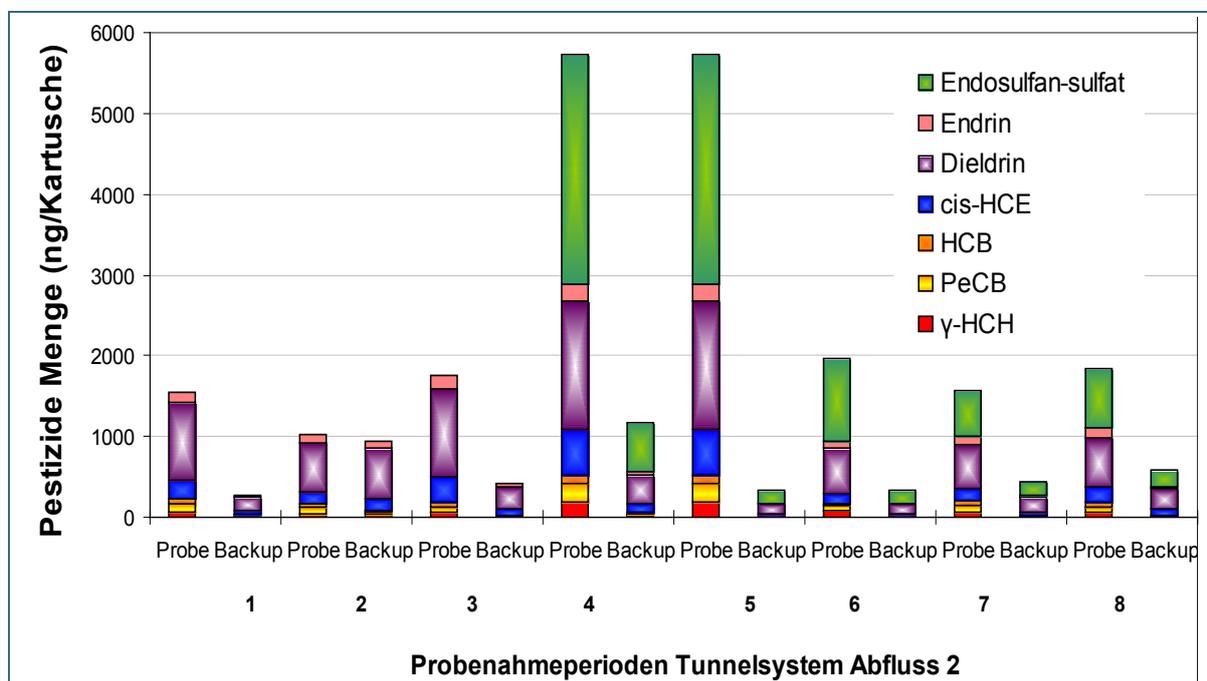


Abb. 31: Absolute Mengen ausgewählter OCP pro Probenahmekartusche (ng/Kartusche) für den Abfluss 2 des Tunnelsystems an der Zugspitze. Probenahmeperioden: 1: 17.06.13.07.2010, 2: 13.07.25.08.2010, 3: 25.08.20.10.2010, 4: 12.04.05.07.2011, 5: 21.09.18.11.2011, 6: 30.10.2012-10.07.2013, 7: 10.07.-03.09.2013, 8: 03.09.25.10.2013

Trans-Heptachlorepoxyd war die einzige Substanz, die in keiner Periode im Quellwasser bestimmbar war. Ferner wurden Mirex, Aldrin, Heptachlor und die DDD nur in sehr geringen Mengen gefunden. Dieser Befund beruht auf zwei Faktoren: Zum einen kommen diese Substanzen bereits im Niederschlag vor und sind somit der Immission untergeordnet. Zum anderen ist deren Wasserlöslichkeit sehr gering, sodass eine hohe Retardation der Stoffe zu erwarten ist.

Die Pestizide, die im Verbindungsmuster der ersten Perioden dominant sind, bleiben unabhängig von der Jahreszeit in beiden Abflüssen gleich. In diese Pestizid-Liste wird Endosulfansulfat als neuartiger POP aufgenommen. Endosulfansulfat ist die am häufigsten vorkommende Verbindung aller analysierten Pestizide, die rund 40 % der gesamten OCP-Konzentration in beiden Abflüssen ausmacht (Abb. 31). Endosulfansulfat ist wasserlöslicher und persistenter als die α - and β -Endosulfanisomere. Es entsteht in der Umwelt durch Oxidation von α - and β -Endosulfan (Sutherland et al., 2004). β -Endosulfan ist persistenter und weniger flüchtig als α -Endosulfan. Daher werden für das β -Isomer im Oberflächengewässer höhere Konzentrationen erwartet. Diese Erwartung wurde durch die Messwerte bestätigt (Abb. 32). In dieser Abbildung ist auch die prozentuale Pestizidverteilung in der Partnach dargestellt. Dieselben Pestizide dominieren die Musterverteilung in beiden natürlichen Gewässern. Es wird jedoch eine Erhöhung des Anteils von solchen Verbindungen beobachtet, die durch Abbauprozesse im Grundwasser entstehen wie beispielsweise Endosulfansulfat und PeCB.

Tab. 5: Prozentualer Anteil vorherrschender OCP (%) der gesamten OCP-Probenahme in den Abflüssen 1 und 2 des Tunnelsystems

Nr.	Probenahmeperiode	Y-HCH	PeCB	HCB	cis-HCE	Dieldrin	Endrin	Endosulfansulfat	Andere OCP
Abfluss 1									
1	07.09.2009-11.11.2009	8,6	4,4	2,7	13,3	54,4	7,8	-	8,8
2	11.11.2009-18.05.2010	40,2	6,6	2,9	7,0	27,5	3,5	-	12,4
3	25.08.2010-12.04.2011	30,3	7,7	7,1	8,2	26,9	1,4	-	18,4
4	21.09.2011-03.02.2012	10,2	5,2	3,1	3,8	15,9	0,8	55,3	5,7
5	30.10.2012-10.07.2013	7,8	15,1	8,1	7,3	22,0	1,5	27,5	10,8
Abfluss 2									
1	17.06.2010-13.07.2010	6,3	11,9	5,4	12,0	48,9	6,7	-	8,8
2	13.07.2010-25.08.2010	4,3	5,7	3,6	14,3	55,9	7,9	-	8,4
3	25.08.2010-20.10.2010	3,4	7,1	4,4	13,5	55,2	8,2	-	8,1
4	12.04.2011-05.07.2011	3,1	3,9	1,9	9,5	26,8	3,6	48,0	3,2
5	21.09.2011-18.11.2011	4,0	3,1	1,5	5,9	28,0	3,5	50,9	3,1
6	30.10.2012-10.07.2013	10,8	6,3	3,6	9,6	34,2	4,3	24,7	6,6
7	10.07.2013-03.09.2013	4,3	4,1	3,5	8,8	32,5	5,4	34,3	7,1
8	03.09.2013-25.10.2013	3,0	3,7	2,7	10,2	30,9	6,3	37,7	5,3

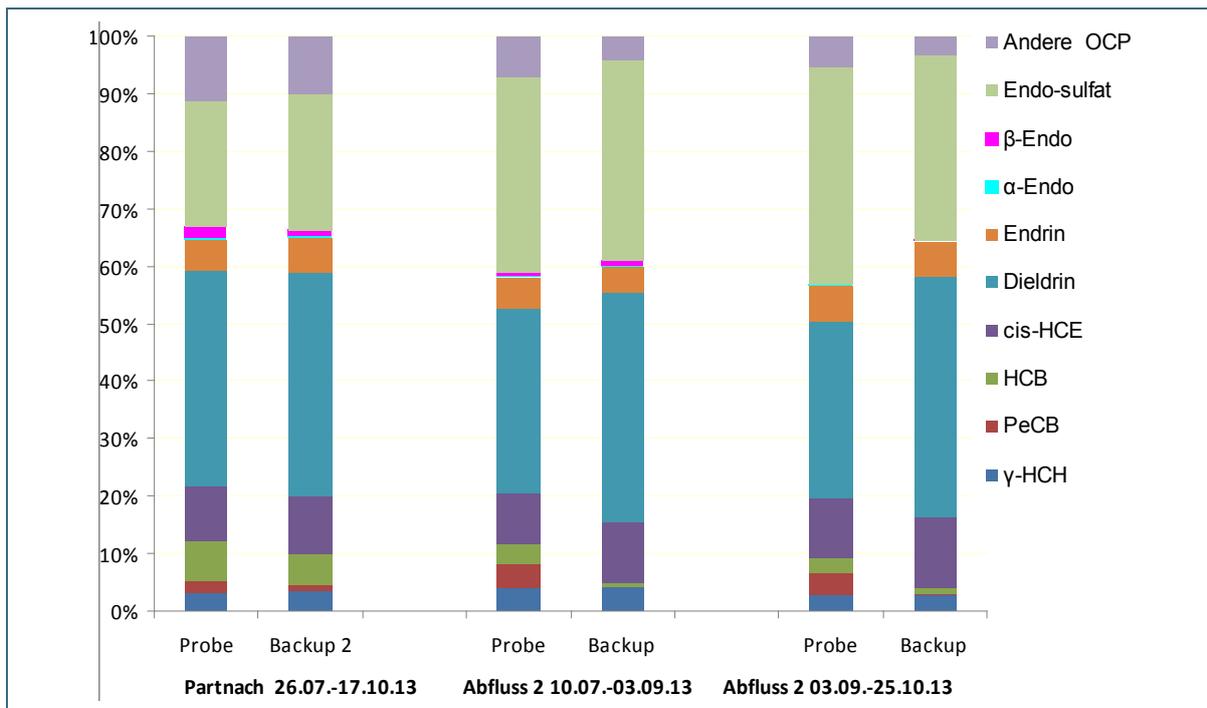


Abb. 32: Anteil ausgewählter OCP (%) in der Partnach (Edelstahlleitung) für den Probenahmezeitraum vom 26.07. bis zum 17.10.2013 und im Tunnelsystem an der Zugspitze (Abfluss 2) für die Probenahmezeiträume vom 10.07. bis zum 03.09.2013 und vom 03.09. bis zum 25.10.2013

Saisonale Fluktuationen in der Pestizidmenge werden lediglich für γ -HCH (Lindan), das dominante HCH-Isomer, während der untersuchten Perioden in beiden Abflüssen beobachtet. Dies wurde bereits für die Probenahmeperioden des Abflusses 2 dargestellt (Abb. 30). Abbildung 33 zeigt die Schwankungen der Lindan-Masse für Abfluss 2 für alle Perioden, für die Volumina größer als 5 m³ analysiert wurden.

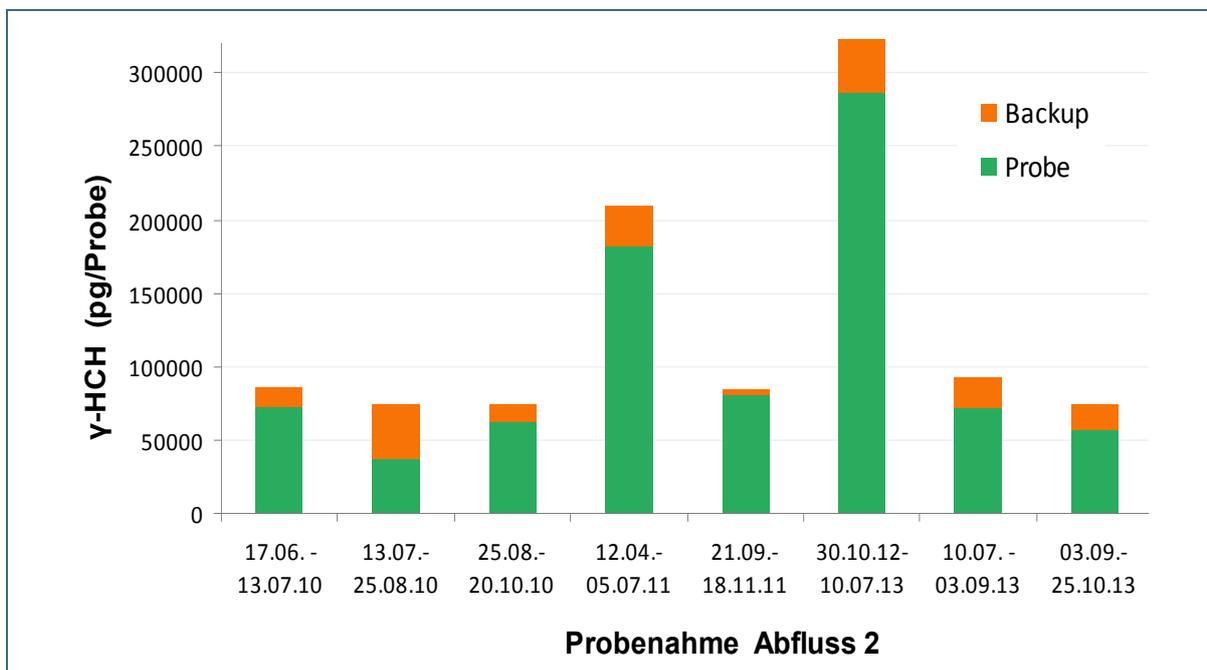


Abb. 33: Absolute Mengen des γ -HCH (pg/Probe) in den Backup- und Probekartuschen im Abfluss 2 des Tunnelsystems an der Zugspitze für den Zeitraum Juni 2010 bis Oktober 2013

5.6.1.4 Untersuchungen mit Virtuellen Organismen auf SPMD-Basis

Das aquatische System, generiert durch Schneeschmelze und Niederschläge an der Zugspitze, begünstigt einen Stoffaustausch unter laminaren Flussbedingungen. Darüber hinaus beträgt die Temperatur des Wassers um die 0 °C (das Triolein in den SPDM erstarrt bei 4 °C) und die mangelnde Bewegung des Wassers begünstigt anaerobe Bedingungen. Im Gegensatz zu den SPMD an der Partnach entwickelte sich beim Tunnelsystem während der Probenahme fast kein Biofilm. All diese Faktoren ergeben, dass die Passivsammler an der Zugspitze sehr unterschiedlich bezüglich des Massentransfers von Verbindungen reagieren als die an der Partnach. Abbildung 34 zeigt die Verteilung einiger ausgewählter Pestizide in den SPMD, welche sich an beiden Standorten angereichert haben. In allen Probenahmesystemen sind die Pestizide dargestellt, welche mehr als 4 % der passiven Probenahme ausmachen. Die übrigen Pestizide werden als "Andere OCP" zusammengefasst. Die Gesamtmenge der angereicherten Pestizide betrug für eine Probenahmedauer von 31 Tagen 5910 pg/Probe. Dieser Wert liegt innerhalb des Wertebereichs der Pestizide, welche an der Partnach angereichert wurden (4400 pg/Probe für eine 14-tägige Probenahme und 7800 pg/Probe für eine Probenahmeperiode von 47 Tagen). Da keine Daten für den Aktivsammler und die Deposition für den Zeitraum der SPMD-Probenahme vorliegen, werden die saisongleichen Daten des Vorjahres zum Vergleich verwendet. Die ermittelten Konzentrationen für die auf dem Zugspitzplatt exponierten SPMD unterscheiden sich deutlich von den Konzentrationen am Standort Partnach. Obwohl die akkumulierte OCP-Menge in den SPMD an der Partnach und auf dem Zugspitzplatt ähnlich sind, liegt eine ganz andere Verteilung der Pestizide vor (Abb. 34). Die Abbildung weist auf die Existenz unterschiedlicher vorherrschender Prozesse in Wassersystemen hin.

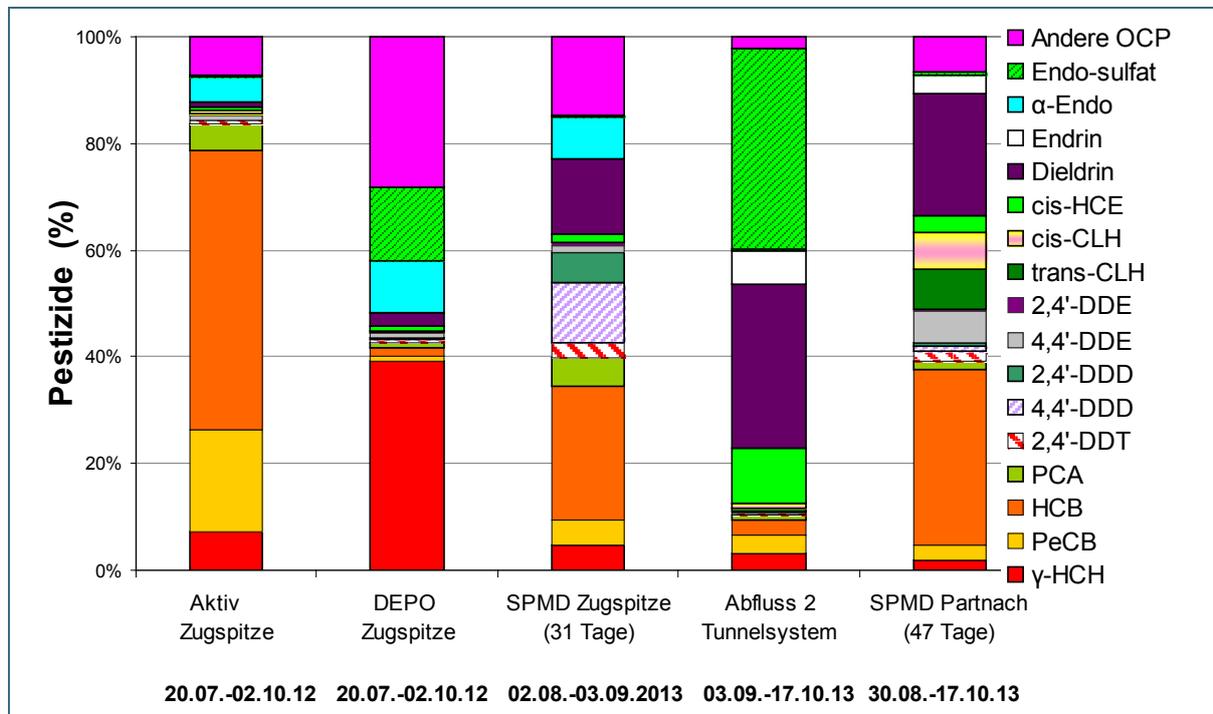


Abb. 34: OCP-Muster (%) für den Aktivsammler (Aktiv) und den Depositionssammler (DEPO) auf der Zugspitze (Probenahmezeitraum 20.07.02.10.2012), für die Probe-Kartusche des Abflusses 2 des Tunnelsystems an der Zugspitze (Probenahmezeitraum 03.09.17.10.2013), die SPMD auf der Zugspitze (Probenahmezeitraum 02.08.03.09.2013) sowie die SPMD für die Partnach (Probenahmezeitraum 30.08.17.10.2013)

Vergleicht man die zwei wichtigsten Eintragsquellen von OCP in das Zugspitz-System (Immission und Deposition) mit den untersuchten Grund- und Oberflächenwässern, wird deutlich, dass ein hohes Umwandlungspotential nach dem Eintrag auf die Oberfläche existiert. Das heißt, dass Pestizide (z. B. PeCB, HCB und PCA), die die Hauptkomponenten in den Immissions- und Depositionproben sind, eine deutliche Abnahme in den *in situ* untersuchten Wassersystemen zeigen. Dabei wird eine deutliche Steigerung von Metaboliten (z. B. Endosulfansulfat) und besser wasserlöslichen Pestiziden (z. B. Dieldrin) beobachtet.

5.6.1.5 PAH

Im Folgenden werden die Ergebnisse für die PAH für den Probenahmezeitraum Juni 2010 bis Oktober 2013 diskutiert. Lediglich für die niedermolekularen PAH werden frühere Probenahmezeiträume (September 2009 bis Mai 2010) mit einbezogen. Die Feldblindwerte und die Durchbrüche in die Backup-Kartusche haben in allen Fällen kaum einen Einfluss auf die erzielten Messwerte.

Naphthalin ist eine Ausnahme. Dieser Vertreter aus der Gruppe der US EPA² PAH ist erfahrungsgemäß immer mit besonderer analytischer Unsicherheit verbunden. Die Flüchtigkeit von Naphthalin und dessen Vorkommen in vielen analytischen Reagenzien ist eine wesentliche Ursache für dieses Problem. Somit sind die Daten für Naphthalin mit besonderer Vorsicht zu betrachten.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der PAH wie Dampfdruck, Wasserlöslichkeit, Molekulargewicht und Diffusion ändern sich um Größenordnungen in Abhängigkeit von der Molekülgröße bzw. der Anzahl der aromatischen Ringe. Hochmolekulare PAH weisen niedrige Dampfdrücke, Wasserlöslichkeiten, aber auch geringere Diffusionskonstanten auf. Sie sind jedoch durch hohe Verteilungskoeffizienten in Biota und in Wasser suspendierten Partikeln und Aerosolen charakterisiert. Dagegen kommen die niedermolekularen PAH in der Gasphase vor. Sie haben jedoch aufgrund der Wasserlöslichkeit auch ein hohes Transportpotential in gelöster Phase. Partikelgebundener Transport ist für niedermolekularen PAH im Gegensatz zu den hoch-molekularen PAH in der Gasphase und im Wasser eher nicht zu erwarten.

In Abbildung 35 sind die Ergebnisse der eher wasserlöslichen PAH (Menge pro Probenahmekartusche) und in Abbildung 36 die der hochmolekularen PAH (Volumenkonzentrationen) dargestellt. Phenanthren, Fluoranthen und Pyren dominieren erwartungsgemäß in der Wasserphase und in den gesammelten Niederschlagsproben.

Die in den Kartuschen abgeschiedenen Mengen sind im Spätherbst (07.09.11.11.2009) am höchsten und fallen dann in den Kälteperioden des Winters bis zum Frühjahr (11.11.2009/18.05.2010) rapide ab. Eigentlich wäre eine Zunahme der Konzentrationen im emissionsintensiven Winterhalbjahr zu erwarten, sofern der Transport durch das Anstehende zeitnah erfolgen würde. Aufgrund der geringen Wasserführung wurden für die PAH in den Winterperioden höhere Konzentrationen ermittelt (Abb. 36). Ferner waren über den gesamten Beobachtungszeitraum die hochmolekularen PAH detektierbar, obwohl die Substanzen schlecht wasserlöslich sind. Somit müssen dafür neben der Wasserlöslichkeit andere Transportmechanismen eine Rolle spielen. Wie bereits für PCB festgestellt wurde, sind die Backup-Werte in den Sommermonaten aufgrund der durch hohe Durchflussraten bedingten verminderten Retardation in den Proben-Kartuschen erhöht (Abb. 35).

² US EPA: United States Environmental Protection Agency

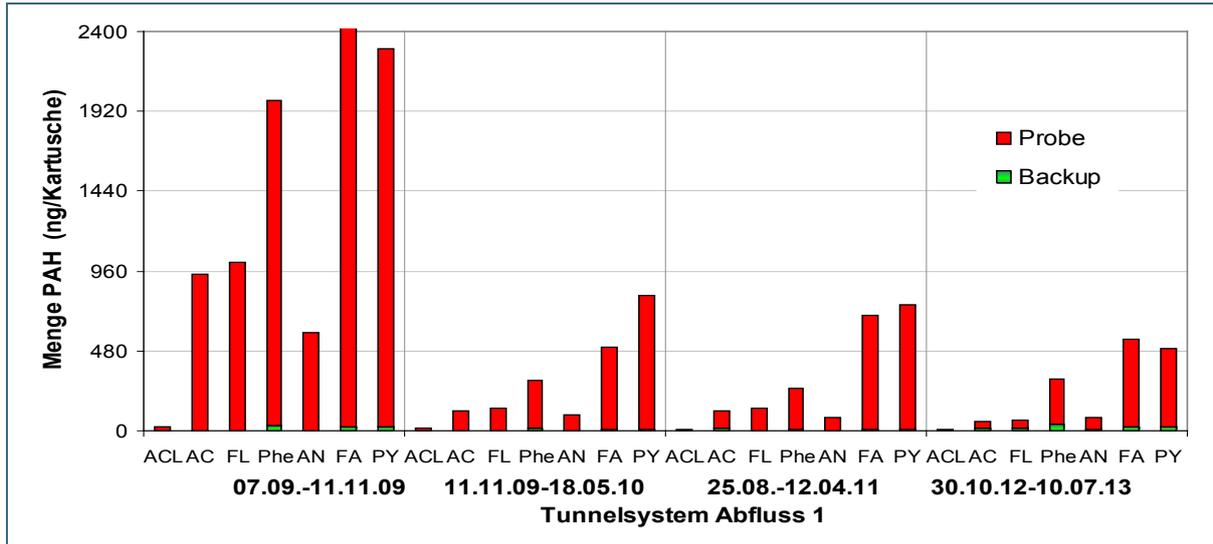


Abb. 35: Absolute Mengen an niedermolekularen PAH pro Probenahmekartusche (ng/Kartusche) im Abfluss 1 des Tunnelsystems an der Zugspitze für die Probenahmezeiträume 07.09.11.11.2009, 11.11.2009-18.05.2012, 25.08.12.04.2011 und 30.10.2012-10.07.2013

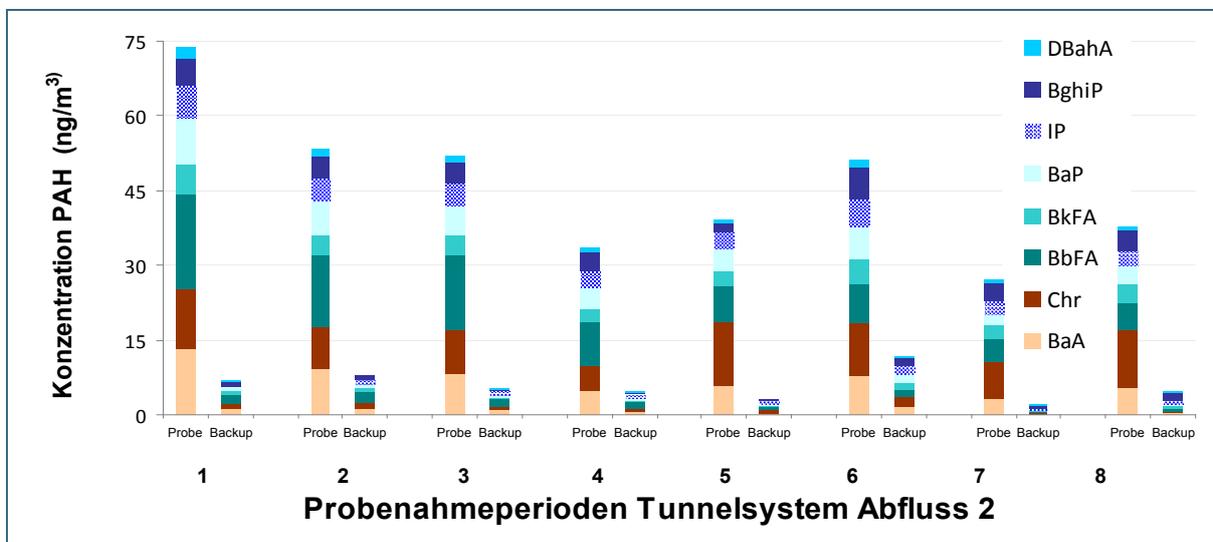


Abb. 36: Konzentration an hochmolekularen PAH (ng/m^3) in den Backup- und Probe-Kartuschen im Abfluss 2 des Tunnelsystems an der Zugspitze für die Probenahmeperioden: 1: 17.06.13.07.2010, 2: 13.07.-25.08.2010, 3: 25.08.20.10.2010, 4: 12.04.05.07.2011, 5: 21.09.18.11.2011, 6: 30.10.2012-10.07.2013, 7: 10.07.03.09.2013, 8: 03.09.25.10.2013

PAH mit niedrigen bis mittleren Molekulargewichten sind die vorherrschenden Verbindungen in der Probe. Dazu gehören, wie bereits für Abfluss 1 erwähnt, Phenanthren, Fluoranthren und Pyren sowie Acenaphthylen. Die Konzentrationen für PAH mit niedrigen, mittleren und hohen Molekulargewichten sind für Abfluss 2 dargestellt (Abb. 37). Die unterschiedliche Verteilung der PAH ist durch unterschiedliche Farbtöne visualisiert. Die PAH-Verteilung scheint während des Jahres ähnlich zu bleiben und es kann kein Anstieg der PAH-Konzentration in der Winterperiode für Abfluss 2 erkannt werden. Dies wurde zuvor bereits für Abfluss 1 beobachtet (Abb. 35).

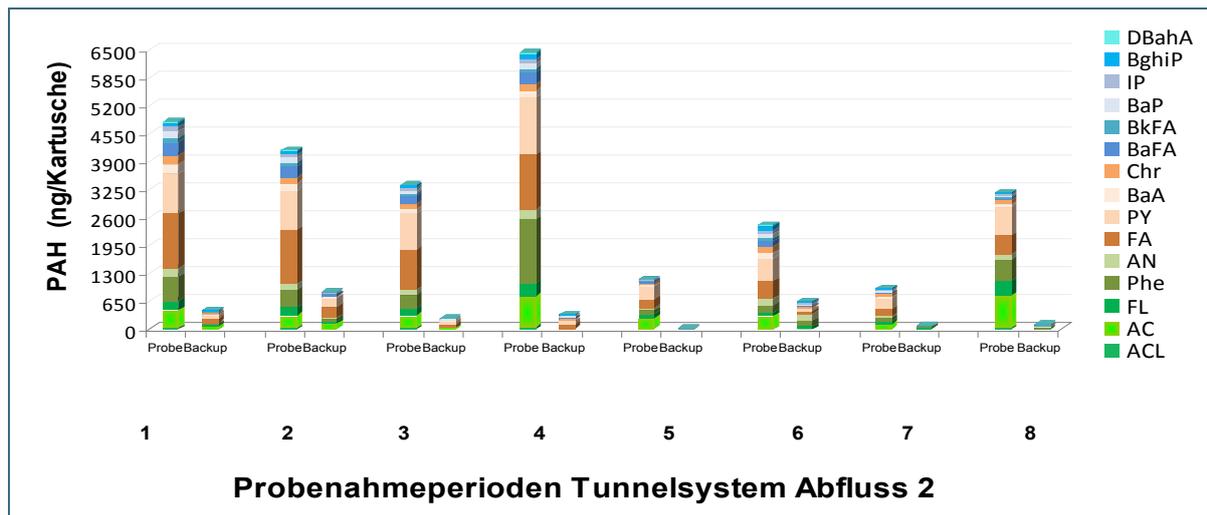


Abb. 37: Absolute PAH-Mengen pro Probenahmekartusche (ng/Kartusche) in den Backup- und Probe-Kartuschen Abfluss 2 des Tunnelsystems an der Zugspitze für die Probenahmezeiträume 1: 17.06.-13.07.2010, 2: 13.07.25.08.2010, 3: 25.08.20.10.2010, 4: 12.04.05.07.2011, 5: 21.09.18.11.2011, 6: 30.10.2012.10.07.2013, 7: 10.07.03.09.2013, 8: 03.09.25.10.2013. Die PAH sind in Abhängigkeit von ihren Molekulargewichten in unterschiedlichen Farbtönen dargestellt: Niedrige (Grüntöne), mittlere (Brauntöne) und hohe (Blautöne) Molekulargewichte.

Die unterschiedliche Musterverteilung für PAH mit niedrigen, mittleren und hohen Molekulargewicht weist auf Prozesse hin, in denen der Transport der am besten löslichen Verbindungen dominant aber nicht der einzige implizierte Prozess ist. Der Transport durch Abscheideprozesse und die weitere Verlagerung in der an Partikel gebundenen Fraktion wurden für hochmolekulare PAH nachgewiesen. Hochmolekulare PAH wurden im Grundwasser im Bereich von 12 % (als Anteil an der Gesamtprobe) detektiert.

5.6.2 Ergebnisse für den Partnachursprung

Die Ergebnisse der ersten Probenahmeperiode, die einen Zeitraum vom 08.08.2012 bis zum 17.10.2013 mit einer winterlichen Pause vom 11.11.2012 bis zum 21.05.2013 umfasst, sind nachfolgend für das Probenahmesystem mit der HDPPE-Leitung sowie der Edelstahlleitung dargestellt. Beide Systeme bestehen aus einem Filter, einer Proben-Kartusche (Probe), einer Backup2-Kartusche (Backup 2) und einer Backup1-Kartusche (Backup 1), die in Reihe geschaltet sind.

5.6.2.1 PCDD/F

Diese Substanzgruppe wies sehr niedrige Konzentrationen in der Partnach im Vergleich zu verschiedenen anderen natürlichen Gewässern auf. In Bezug auf den wasserlöslichen Anteil der PCDD/F (Backup- und Probe-Kartuschen an der Partnach) sind für die WHO₂₀₀₅-TEQ-Werte kleiner als 1 pg/m³ detektiert worden, während z. B. in der Ostsee wasserlösliche Anteile von WHO₂₀₀₅-TEQ von 9 ± 2 pg/m³ zu finden sind (Sobek et al., 2013). Filteranteile des Partnach-wasser, die die partikelgebundenen Anteile der PCDD/F im Wasser charakterisieren, erreichen maximal ein WHO₂₀₀₅-TEQ Wert von 7 pg/m³. Die WHO₁₉₉₈-TEQ-Werte für die PCDD/F bei Hochwasser in der Elbe schwankten sogar zwischen 100 und 14700 pg/m³ (Addeck et al., 2012).

Die Summenkonzentration der PCDD/F lag unter 700 pg/m³ für die 69-tägige Sammelperiode im Spätsommer/Herbst 2012. Dieser Konzentrationsbereich von etwa 400 bis 1200 pg/m³ wurde bei allen Probenahmekampagnen gefunden. Im Muster der PCDD/F-Konzentrationen dominieren die hochchlorierten Verbindungen, wobei OCDD die höchsten Gehalte aufweist, gefolgt von den HpCDD/F und OCDF (Abb. 38). Ähnliche Muster wurden auch für andere natürliche und weitestgehend anthropogen

unbeeinflusste Wasserproben wie für See- und Flusswasser, aber auch für Sedimente gefunden. Im Vergleich dazu sind die PCDD/F-Muster der Sickerwasserproben aus dem Tunnelsystem und der Gesamtdeposition am Schneefernerhaus auch durch die Dominanz der HpCDD/F und OCDD gekennzeichnet.

Der Großteil der PCDD/F wurde für beide Probenahmesysteme auf dem Filter gefunden. Dies belegt die Tatsache, dass derartige, schwer wasserlösliche Verbindungen vorwiegend partikelassoziiert sind (Castro-Jiménez et al., 2012). 96 % der PCDD/F wurden zusammen auf dem Filter und der Probe detektiert. Vernachlässigbar waren die Konzentrationen auf den Backup-Kartuschen. Somit erfolgte auch für die PCDD/F eine quantitative Probenahme. Die Ergebnisse für PCDD/F zeigen einen deutlichen Unterschied zwischen HDPPE- und Stahlleitung. Ähnlich wie für die PAH, OCP und PCB wird eine Tendenz zur stärkeren Adsorption von stark lipophilen Vertretern der entsprechenden Substanzgruppe beobachtet.

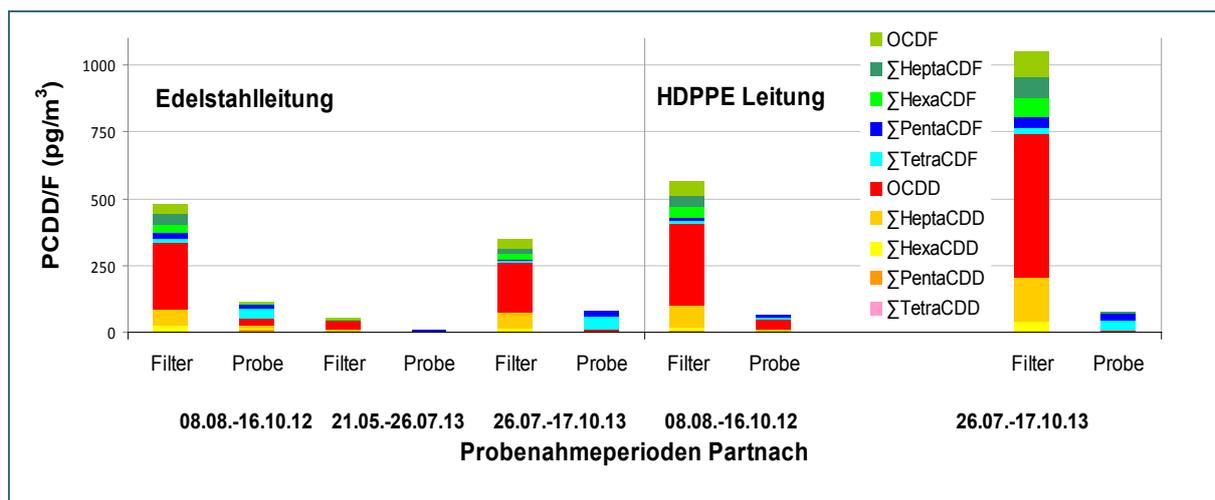


Abb. 38: Konzentrationen von PCDD/F-Homologen (pg/m^3) für das HDPPE- und Edelstahlleitungssystem an der Partnach für die Probenahmeperioden: 08.08.16.10.2012, 21.05.26.07.2013 und 26.07.17.10.2013

Abbildung 39 zeigt die Massenverteilung für beide Probenahmeeinrichtungen (Edelstahl- und HDPPE-Leitung) am Partnachpegel.

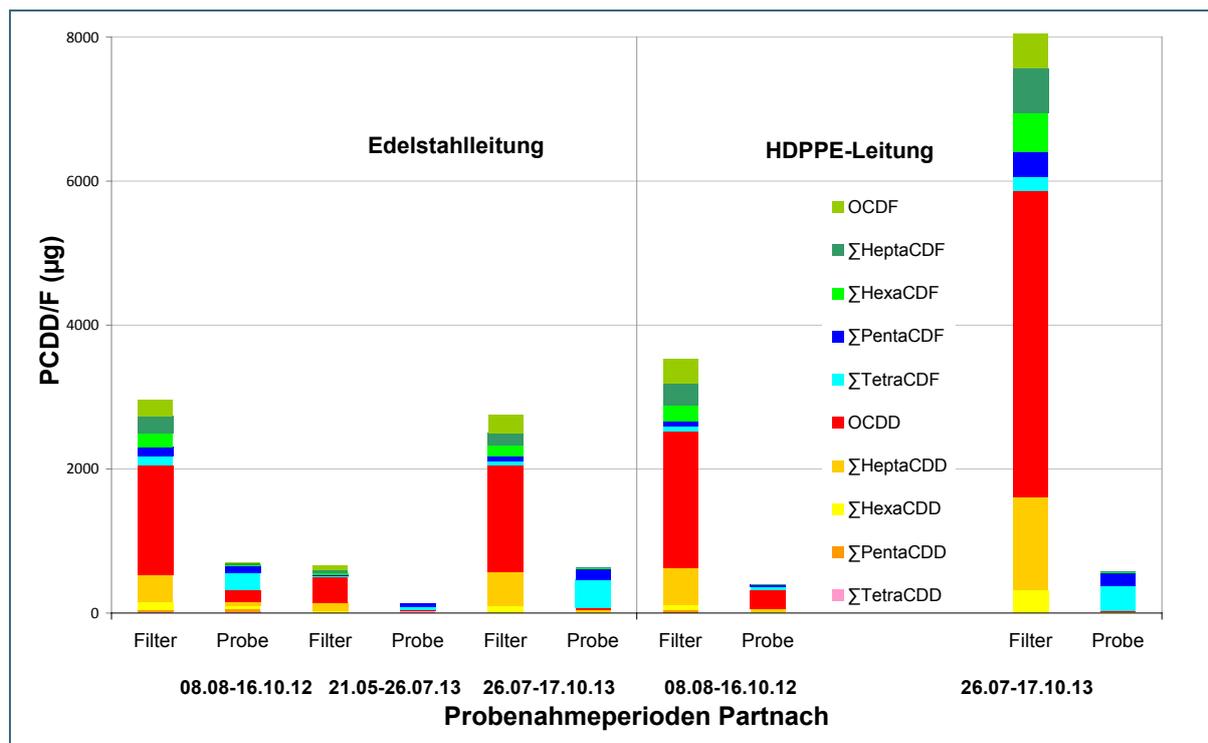


Abb. 39: Akkumulierte Menge von PCDD/F-Homologen (μg) für das HDPPE- und Edelstahlleitungssystem am Partnachpegel für die Probenahmeperioden: 08.08.16.10.2012, 21.05.26.07.2013 und 26.07.17.10.2013

Die PCDD/F-Muster in der Probe zeigen eine Zunahme der Konzentrationen der PCDD-Homologen mit dem Chlorierungsgrad und einer Abnahme mit dem Chlorierungsgrad für die PCDF-Homologe. Diese Muster gleichen denen der Immissionsmuster, die in alpinen Hintergrundgebieten feststellbar sind (Levy et al., 2007). Dieser Befund belegt eindeutig den Eintrag der PCDD/F durch nasse und trockene sowie gasförmige Deposition als den Haupteintragspfad in das alpine Einzugsgebiet der Partnach. Auf dem Filter dominieren die hochchlorierten PCDD/F und belegen deren vorwiegende Verteilung zugunsten der Aerosolfraktion. Zudem ist auch für die Partnach sowie für die Wasserproben im Tunnel belegt, dass diese Aerosole auch substanziiell durch das Anstehende transportiert werden und sowohl Quellwasseraustritte als auch mit hoher Wahrscheinlichkeit Grundwasserleiter erreichen können (Abb. 23).

5.6.2.2 PCB

Die Konzentrationen der Indikator-PCB aus beiden Probenahmesystemen sind in Abbildung 40 dargestellt. Die Backup-Kartuschen enthalten weniger als 15 % der Gesamt-PCB und vorwiegend niedermolekulare PCB mit höherer Wasserlöslichkeit. Demnach ist auch für die PCB eine quantitative Abscheidung erzielt worden. Hochmolekulare PCB wurden vorwiegend in der Probe und auf dem Filter abgeschieden, wobei die Gehalte der hochmolekularen PCB dominieren. Vergleicht man wiederum Stahl- und HDPPE-Leitung, so sind auch die höhermolekularen, lipophileren PCB durch die HDPPE-Leitung angereichert worden. Jedoch ist für die stärker wasserlöslichen PCB 28 und PCB 52 kein Unterschied zwischen den beiden Leitungssystemen feststellbar.

Die Konzentrationen der mono-*ortho* PCB sind sehr niedrig und liegen teilweise im Bereich der Bestimmungsgrenze. Die non-*ortho* PCB 81, 126 und 169 wurden nicht detektiert. Die maximale Konzentration von PCB 77 lag bei 40 fg/L.

Die Gesamt-PCB-Konzentration lag bei etwa 4,8 pg/L für das HDPPE-System und bei etwa 13,4 pg/L für die Stahlleitung in der ersten Probenahmeperiode. Dieser Konzentrationsbereich wurde auch in den Folgeperioden ermittelt (Abb. 40).

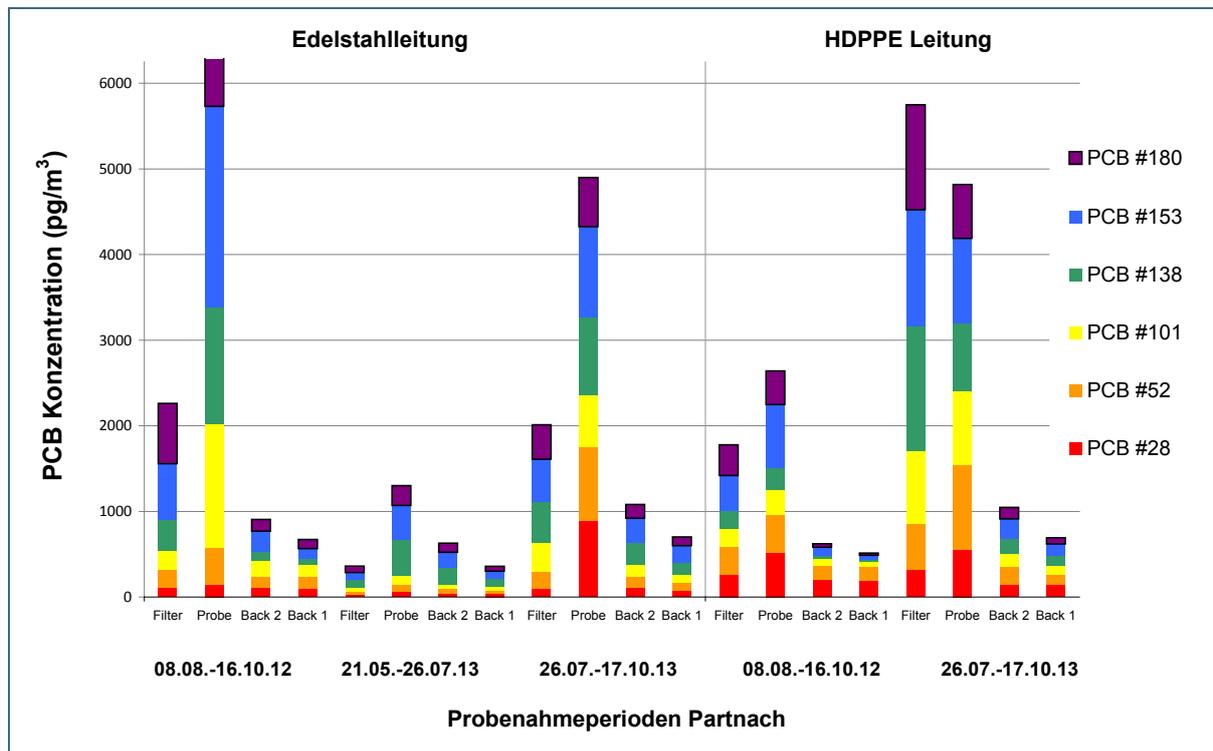


Abb. 40: Konzentrationen der Indikator-PCB (pg/m³) für das HDPPE- und Edelstahlleitungssystem an der Partnach für die Probenahmeperioden 08.08.16.10.2012, 21.05.26.07.2013 und 26.07.17.10.2013

5.6.2.3 OCP

Die OCP-Konzentrationen für das Edelstahlleitung-System lagen in derselben Größenordnung oder waren höher als die für die HDPPE-Leitung. Die HCH- und Endosulfan-Konzentrationen waren dabei für beide Zuleitungen vergleichbar. Dagegen wurden Substanzen mit aromatischen, chlorierten Ringssystemen (DDT, HCB, PeCB, PCA) sowie die mit Dicyclopentadien-Ringsystem (*cis*-HCE, Chlordan-Isomere, Dieldrin, Endrin) im Edelstahlleitungssystem in höheren Konzentrationen gefunden. In der ersten Sammelperiode vom 08.08.2012 bis zum 16.10.2012 waren die Pestizidkonzentrationen für die Edelstahlleitung etwa 30 % höher als die für die HDPPE-Leitung (Abb. 41). Dieses Phänomen zwischen den Systemen konnte in der dritten Probenahmeperiode nicht mehr beobachtet werden. Die prozentuale Verteilung der OCP zwischen Filter, Probe und Probenbackup war jedoch sehr ähnlich (Abb. 41), wobei die OCP-Abscheidung im Wesentlichen mittels Probe und Backup 2 gelang. Backup 1-Gehalte lagen unter 10 % der Gesamtgehalte. Die Konzentrationen auf dem Filter lagen im Bereich der Bestimmungsgrenzen, sodass die Backup 1- und die Filter-Konzentrationen nicht in die weiteren Betrachtungen der Ergebnisse einbezogen wurden.

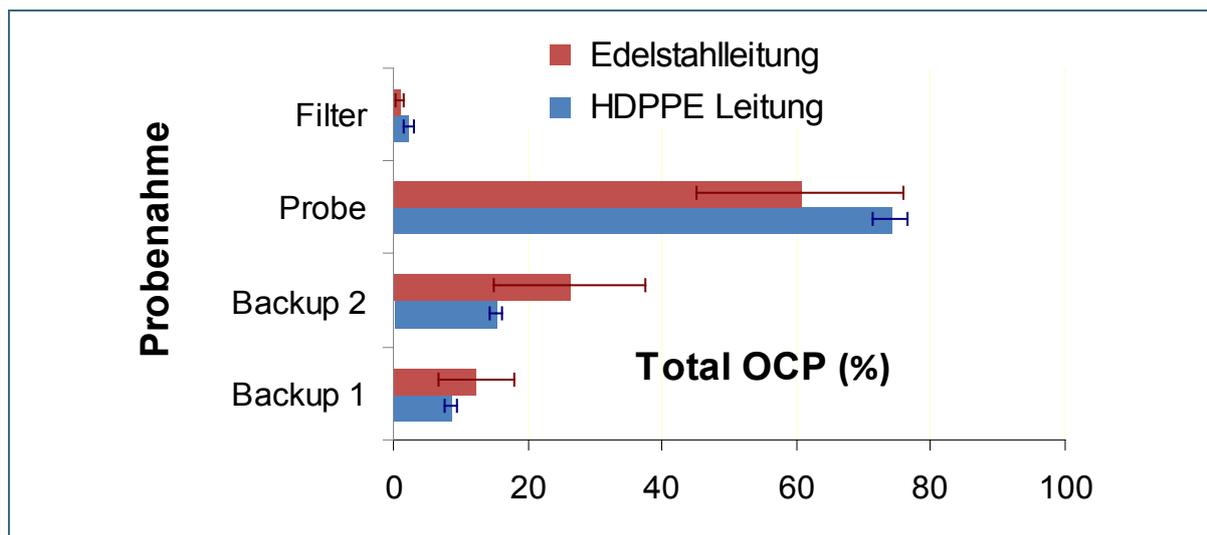


Abb. 41: Prozentuale Verteilung der OCP zwischen Filter-, Probe-, Backup 2- und Backup 1-Kartusche für die Edelstahl- und HDPPE-Leitung an der Partnach. Es sind die Mittelwerte von drei Probenahmeperioden für die Edelstahlleitung und zwei Probenahmeperioden für die HDPPE-Leitung dargestellt.

Die Pestizide Heptachlor, *trans*-Heptachlorepoxid und Mirex konnten in den Wasserproben nicht detektiert werden. Octachlorstyrol, Metoxychlor und Aldrin lagen mit ihren Konzentrationen im Bereich der Bestimmungsgrenze. Andererseits machen Dieldrin und Endosulfansulfat über 60 % aller am Partnachursprung untersuchten Pestizidkonzentrationen, die bei etwa 50 pg/L liegen, aus. Mehr als 80 % des Gesamtgehaltes entfallen auf HCB, Dieldrin, Endrin, *cis*-HCE, γ -HCH und Endosulfansulfat (Abb. 42). In Abbildung 42 ist das Verteilungsmuster in der Luft am Standort Zugspitze vom Herbst 2012 im Vergleich zu den bislang erfassten mittleren Mustern im Partnachwasser dargestellt. Das Muster weist wichtige Änderungen in der Zusammensetzung der am häufigsten auftretenden OCP auf.

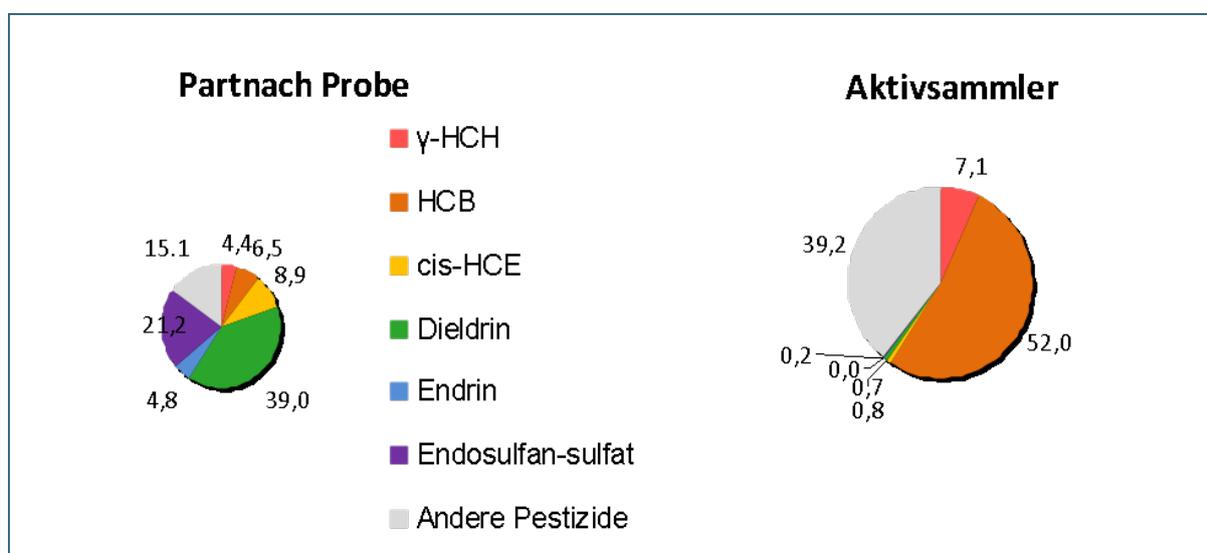


Abb. 42: Prozentuale Verteilung der OCP (%) in der Probe-Kartusche der Edelstahlleitung an der Partnach (Mittelwert von drei Probenahmeperioden vom 08.08.2012 bis zum 17.10.2013; Abb. links) und in der Master-Kartusche des Aktivsammlers am Standort Zugspitze (vom 27.11.2012; Abb. rechts)

Darüber hinaus wurde festgestellt, dass z. B. Endosulfansulfat und Dieldrin im Wasser der Partnach dominanter sind als in der Luft und dass z. B. Hexachlorbenzol ein gegenläufiges Verhalten aufweist.

Studien zu Pestiziden in Oberflächengewässern des türkischen Teils des mittleren Schwarzen Meeres oder dem australischen Ästuar des Brisbane-Flusses weisen ebenso Dieldrin, *cis*-HCE und γ -HCH als dominante Kontaminanten aus (Geyikçi und Büyükgüngör, 2011; Mueller et al., 2011). Jedoch waren die Konzentrationen an Dieldrin etwa vierzigmal höher (etwa 2000 ng/m³). Ferner waren die Untersuchungsgebiete dieser beiden Studien in der Nähe anthropogener Aktivitäten. In anthropogenen bzw. landwirtschaftlich unbeeinflussten Oberflächen- und Grundwasser des San Juan und Javal Flusses in den Anden Argentiniens wurden etwa 10 pg/L Dieldrin gefunden (Baudino et al., 2003). Dieser Wert für Dieldrin liegt in derselben Größenordnung wie in der Partnach (19 pg/L).

Der Vergleich der abgeschiedenen Massen der Pestizide aus den drei Sammelperioden Sommer bis Frühherbst des Edelstahl-Sammelsystems ergibt ähnliche Werte für die Zeiträume vom 08.08. bis zum 17.10.2012 und vom 26.07. bis zum 17.10.2013, jedoch deutlich niedrigere Werte für den Zeitraum vom 21.05. bis zum 26.07.2013 (Abb. 43).

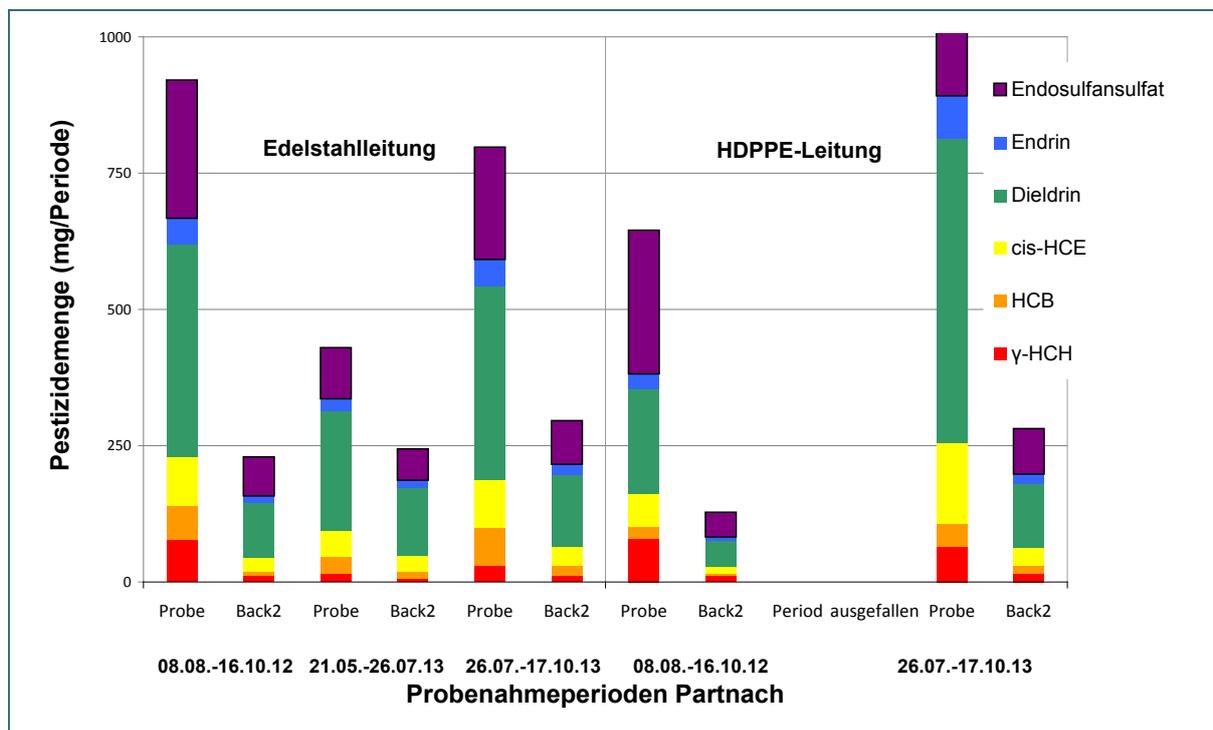


Abb. 43: Absolute Mengen ausgewählter OCP pro Probenahmeperiode (mg/Periode) für die Edelstahl- und HDPPE-Leitung (jeweils Summe aus Probe- und Backup 2-Kartusche) an der Partnach

5.6.2.4 Probenahme mit Virtuellen Organismen (SPMD) für die Bestimmung der OCP

Die Probenahme erfolgte an der Mini-Talsperre unter turbulenten Flussbedingungen. Trotzdem entwickelte sich während der beiden Expositionsperioden ein deutlicher Biofilm. Die akkumulierten Beträge der Pestizide sind für acht Verbindungen der untersuchten Pestizide dominierend. Abbildung 44 stellt für beide Zeiträume die absoluten Massen an Pestiziden pro SPMD dar. Viele davon sind aus der Wasserprobenahme an der Partnach in den Pestizid-Mustern bereits als dominant bekannt und zwar γ -HCH, HCB, *cis*-HCE und Dieldrin.

Obwohl sich *trans*-CLH und die DDT-Verbindungen durch eine sehr geringe Wasserlöslichkeit auszeichnen und keine dominanten Komponenten im Kartuschenmuster der Aktivprobenahmen waren, erlangen sie aufgrund ihrer Lipophilie sichtbare Bedeutung für die Probenahme mittels SPMD.

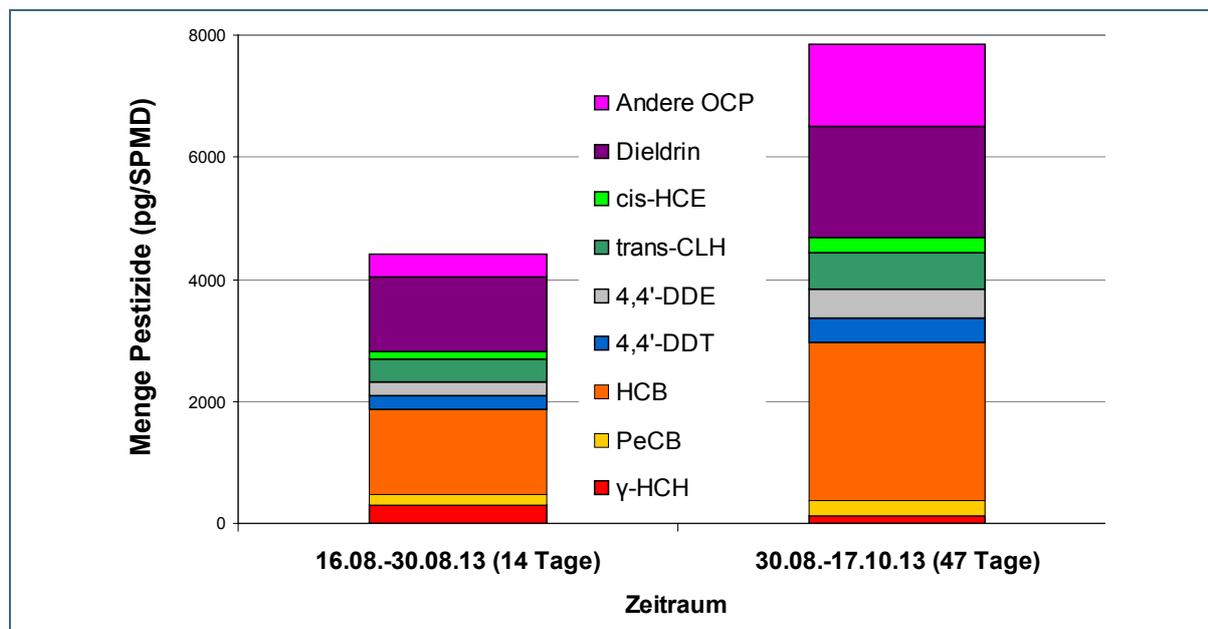


Abb. 44: Absolute Mengen ausgewählter OCP pro SPMD (pg/SPMD) für zwei Probenahmeperioden (16.08.-30.08.2013 und 30.08.17.10.2013) in der Partnach

Ein direkter Vergleich der Zeiträume mit der Wasserprobenahme ist aufgrund fehlender direkt überlappender Probenahmeperioden nicht möglich. Jedoch ist für die SPMD zu beobachten, dass die kumulierten Mengen aller detektierten OCP für eine Zeitspanne von dreimal der Expositionszeit (14 bzw 47 Tage.) in etwa das Doppelte (4400 pg/Probe bzw 7800 pg/Probe) betragen (Abb. 44). Dies bedeutet, dass einige Pestizide bereits den nicht-linearen Bereich der Akkumulationskinetik erreicht haben. Zu dieser Gruppe scheinen Lindan und PeCB zu gehören. 4,4'-DDT und 4,4'-DDE scheinen im Gegenteil noch im linearen Bereich der Akkumulationskinetik zu liegen. Vergleicht man etwa die Zusammensetzung der Pestizide in den Master-Kartuschen der Aktivsammler am Standort Zugspitze Ende Sommer bis Anfang Herbst (20.07.02.10.2012) mit den SPMD-Mustern, ist für beide Probenahmesystemen ein unterschiedliches Muster zu beobachten. Zuvor wurde eine Musterverschiebung von einigen Pestizid-Verbindungen beim Übergang von der Atmosphäre in die aquatische Umwelt beobachtet. Dies war z. B. der Fall für Endosulfansulfat, dessen Quantität im unterirdischen Wassersystem deutlich erhöht ist. Jedoch konnte das für die SPMD nicht beobachtet werden. Andererseits wurden die beiden DDT im Passivsammler angereichert. Abbildung 45 zeigt die Pestizidmuster für die aktive Probenahme (Immission) an der UFS Schneefernerhaus auf der Zugspitze (Master-Kartusche), die Wasserprobenahme an der Partnach (Probe-Kartusche) und die SPMD an der Partnach.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die SPMD im Vergleich zur Immission und Wasserprobenahme sehr unterschiedliche OCP-Muster aufweisen.

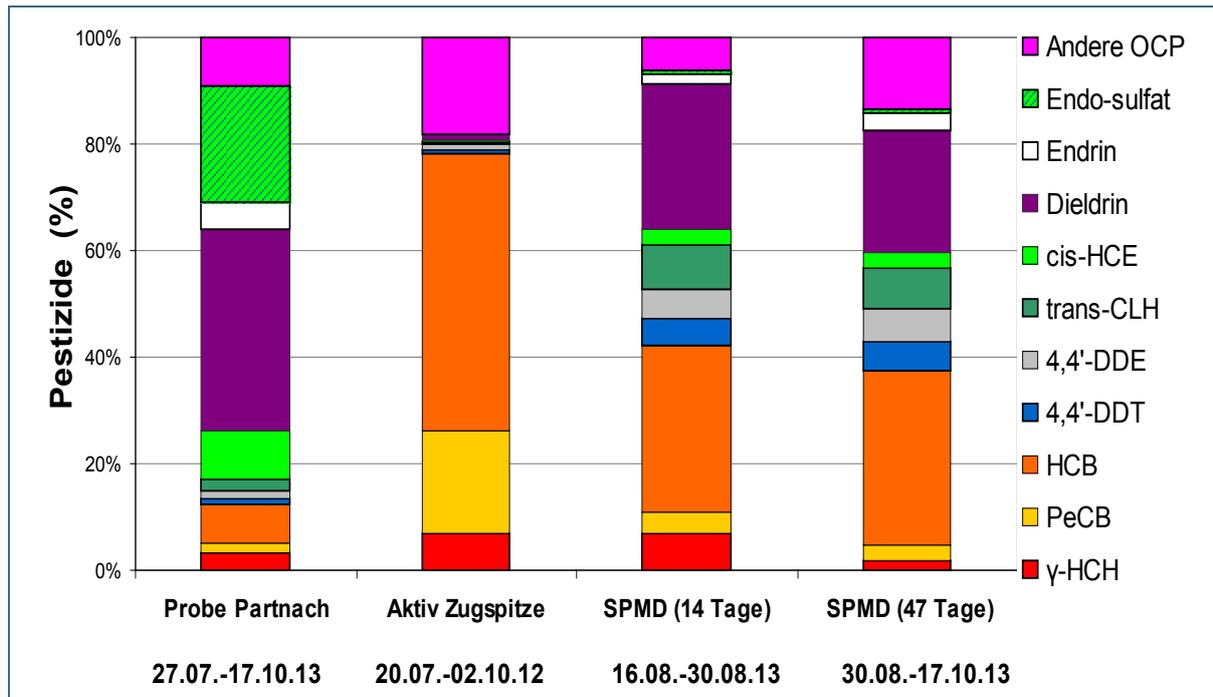


Abb. 45: Verteilungsmuster der OCP (%) für die Probe-Kartusche der Edelstahlleitung an der Partnach für den Probenahmezeitraum 26.07.17.10.2013, die SPMD in der Partnach für die Probenahmeperioden vom 16.08. bis zum 30.08.2013 und vom 30.08. bis zum 17.10.2013 und die Master-Kartusche des Aktivsammlers am Standort Zugspitze für den Probenahmezeitraum vom 20.07. bis zum 02.10.2012

5.6.2.5 PAH

Die Abscheidung der PAH im Probenahmesystem wird bestimmt durch die Verteilung zwischen suspendierten Partikeln und Wasser. Die PAH mit hoher Affinität zu Partikeln, also die höher kondensierten Komponenten wie z. B. BaP werden vorwiegend auf dem Filter nachgewiesen. Die stärker wasserlöslichen Verbindungen verteilen sich erwartungsgemäß zwischen gelöster und partikulärer Phase (Abb. 46). Die Gehalte in den Backup-Kartuschen sind deutlich niedriger als in der Probe und auf dem Filter (< 10 %) und werden nicht in die Berechnungen und Diskussionen einbezogen.

Allgemein sind auch die PAH-Konzentrationen aus der Edelstahlleitung höher als aus dem HDPPE-Material. Dabei werden die Unterschiede mit steigendem Molekulargewicht deutlicher. Das heißt, dass das HDPPE-Material die hochmolekularen PAH offenbar stärker retardiert. Die PAH mit niedrigem Molekulargewicht und damit auch niedrigerem Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{ow} -Wert) und höherer Wasserlöslichkeit weisen für beide Materialien ähnliche Konzentrationen auf. Offenbar begünstigt die zunehmende Anzahl an Benzolringen im Molekül die Affinität bzw. Adsorption am HDPPE-Material aus der gelösten Phase. Dieses Material kann die Ergebnisse, wie geschildert, verfälschen. Zudem ist damit zu rechnen, dass auch Memoryeffekte auftreten können, sobald die Konzentrationen in der gelösten Phase deutlich abfallen und es zur Desorption kommt. Das scheint für die letzte Probenahmeperiode mit der HDPPE-Leitung eingetreten zu sein.

Das Muster für die PAH mit niedrigem, mittlerem und hohem Molekulargewicht weist keine einzelnen dominanten Verbindungen auf (Abb. 46). Vergleicht man die Gehalte der Partnach am Ursprung mit Daten verschiedener europäischer Flüsse und Trinkwasserreservoirs, ergibt sich eine ähnliche Belastungssituation auf dem Niveau einer gewöhnlichen Trinkwasserquelle (Manoli und Samara, 1999).

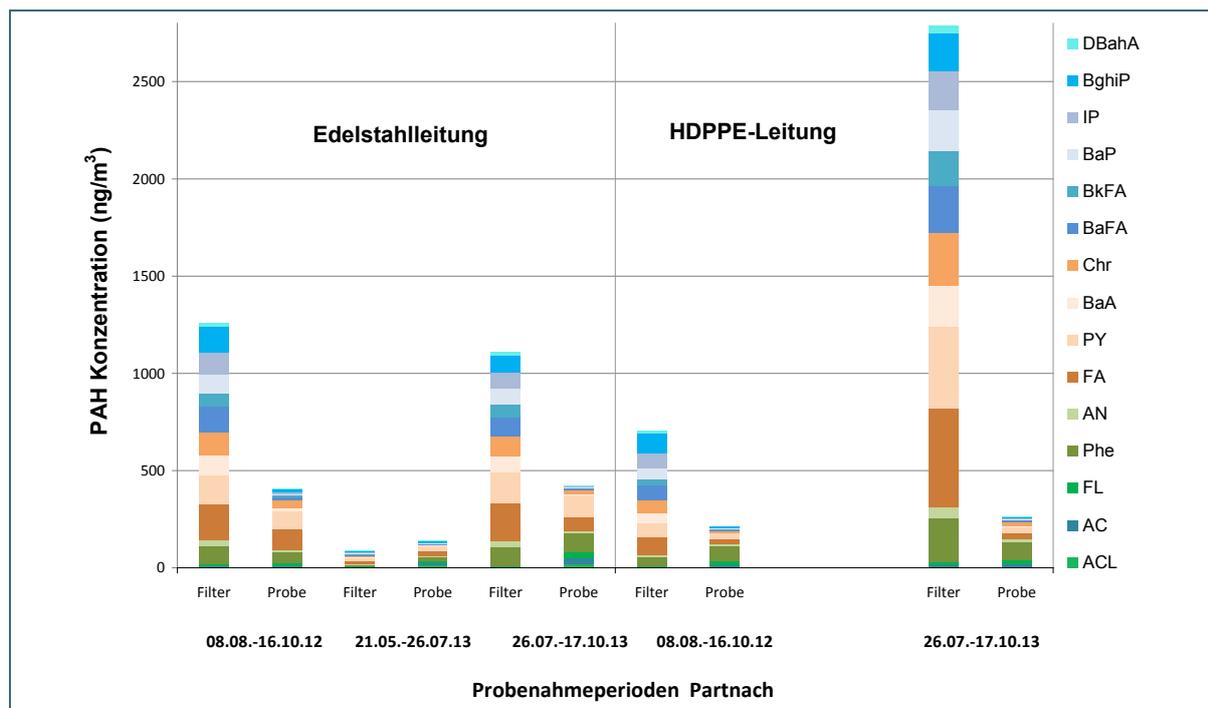


Abb. 46: Vergleich der PAH-Konzentrationen für Probe-Kartusche und Filter (ng/m^3) für das Edelstahl- und HDPPE-Leitungssystem an der Partnach für die Probenahmeperioden: 08.08.16.10.2012 (HDPPE, Edelstahlleitung), 21.05.26.07.2013 (HDPPE), 26.07.17.10.2013 (HDPPE, Edelstahlleitung). Die niedermolekularen PAH sind in grünen, 4-Ring-PAH in braunen und 5- bis 6-Ring-PAH in blauen Farben dargestellt.

Die absoluten Mengen pro Probenahmeperiode für die einzelnen PAH sind in Abbildung 47 dargestellt. Sie sind erwartungsgemäß kohärent mit den Konzentrationen in den betreffenden Perioden (vgl. Abb. 46 und 47).

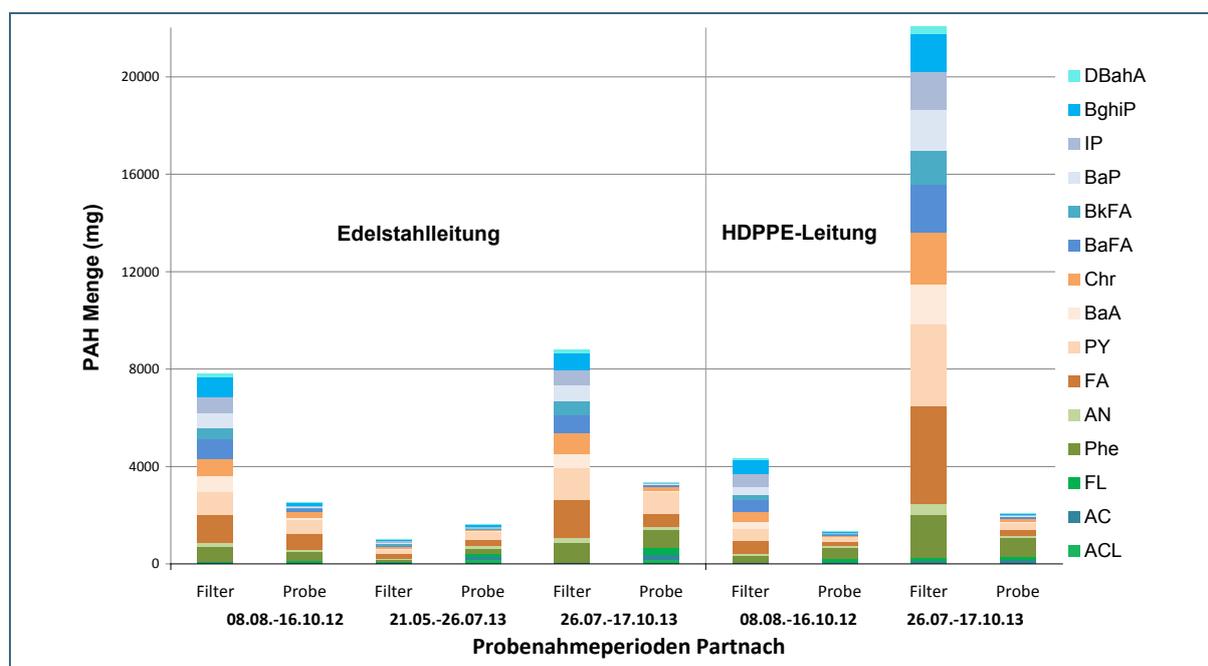


Abb. 47: Vergleich der PAH-Mengen in Proben-Kartusche und Filter (mg/Probenahmeperiode) aus der HDPPE- und Edelstahlleitung an der Partnach für die Probenahmeperioden 08.08.16.10.2012, 21.05.26.07.2013 und 26.07.17.10.2013. Niedermolekulare PAH sind in grünen, 4-Ring-PAH in braunen und 5-6 Ring-PAH in blauen Farben dargestellt.

5.6.2.6 Probenahme Virtuelle Organismen (SPMD) für die Bestimmung der PAH

Einige Blindwerte von PAH-Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht, insbesondere Naphthalin, wiesen Werte auf, die den Qualitätsicherungsstandards nicht genügen. Daher musste auf einen alle PAH berücksichtigenden prozentualen Vergleich verzichtet werden. Abbildung 48 zeigt die PAH-Akkumulation an beiden Standorten der Probenahme (Partnach und Zugspitzplatt) für die PAH, deren Werte den Laborqualitätsstandards entsprechen.

Während der längeren Probenahmeperiode (47 Tage) wurden an der Partnach geringere Mengen an PAH akkumuliert als während des kürzeren Zeitraums (14 Tage). Die Verteilungsmuster sind für die Partnach für beide Zeiträume ähnlich, mit einer leichten Abnahme für die längere Periode. Dies belegt, dass einige PAH bereits den nicht-linearen Bereich (Fünf- und Sechs-Ring-PAH) oder einen stationären Zustand (Vier-Ring-PAH) der Akkumulationskinetik an der Partnach erreicht haben. Zudem unterscheidet sich das PAH-Verteilungsmuster an der Partnach von dem für die Zugspitze. Die SPMD-Probenahmen an der Partnach und auf der Zugspitze erfolgten jedoch unter unterschiedlichen Strömungsbedingungen (Partnach: turbulent, Zugspitze laminar), die unterschiedliche Verteilungsmustern verursachen.

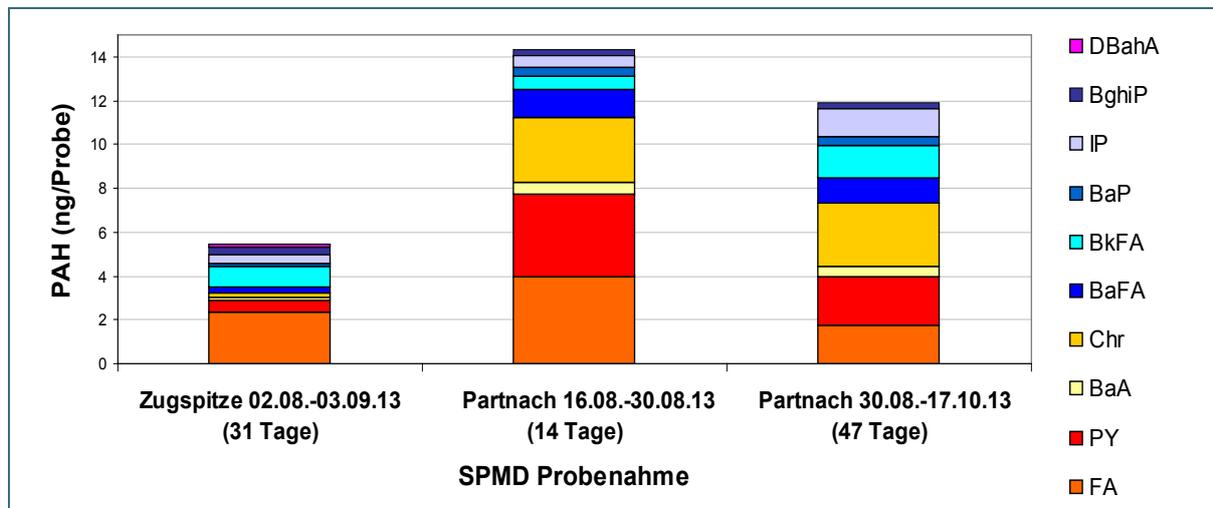


Abb. 48: Absolute PAH-Mengen pro SPMD (ng/Probe) für die Probenahme an der Partnach und auf der Zugspitze. Probenahmeperioden: 02.08.03.09.2013 (Zugspitzplatt), 16.08.30.08.2013 und 30.08.-17.10.2013 (Partnach)

5.6.2.7 Zusammenfassung der Ergebnisse für den Partnachursprung

Die Konzentrationen der von August bis Oktober 2012 (Gesamtdauer 68 Tage) gesammelten Proben sind für die untersuchten Stoffgruppen OCP, PAH, PCB und PCDD/F insgesamt sehr niedrig im Vergleich zu Befunden von anderen natürlichen Gewässern. Dies wurde auch in den aktuellen Probenahmeperioden 2013 bestätigt. Zudem werden im Sommer niedrigere Gehalte vorgefunden als im Herbst. Dies könnte in Zusammenhang mit den höheren Sommertemperaturen stehen, die höhere Dampfdrücke verursachen und demzufolge ein Massenverlust für die analysierten Substanzen in dem untersuchten System entsteht. Die Gehalte liegen im Bereich hochwertiger Trinkwässer und einige Verbindungen liegen unterhalb der sehr niedrigen Bestimmungsgrenzen. Andererseits sind jedoch viele Schadstoffe selbst in dem untersuchten hochalpinen Hintergrund bestimmbar. Sie erreichen diese Regionen durch den Ferntransport in der Gasphase und gebunden an Aerosole, werden schließlich dort durch nasse und trockene Deposition deponiert und passieren das Anstehende bis zu dem untersuchten Quellaustritt der Partnach.

Ein Vergleich der beiden Probenahmesysteme HDPPE- und Stahlleitung zeigt für einige stärker lipophile Substanzen deutliche Unterschiede. Lipophile Substanzen adsorbieren offenbar an der

HDPPE-Leitung und somit kommt es vermutlich zu einer Anreicherung einiger Schadstoffe (z. B. HCB, PCB und DDT) an diesem Material. Deshalb ist das Edelstahlsystem besser geeignet, die Konzentrationen im Wasser abzubilden. Weitere Probenahmen werden vor dem Hintergrund dieses Befundes zeigen, ob es zu einer Sättigung des Polymermaterials kommt und werden deshalb parallel weiter geführt.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die Probenahmestrategie, das heißt der Einsatz eines Sammel-systems bestehend aus in Reihe geschaltetem Filter gefolgt von einer Proben- und zwei Backup-Kartuschen, sehr gut geeignet ist. Für jede Stoffgruppe ist eine quantitative Probenahme der Einzelkomponenten selbst mit einer großen Variation an Stoffeigenschaften möglich.

5.6.3 Vergleich der Ergebnisse von Quellwasser und Depositionssammler

Ein direkter zeitlicher Vergleich zwischen Niederschlagsmessungen an der UFS Schneefernerhaus und im Tunnelsystem ist aufgrund der zeitlichen Verzögerung durch die Wasserpassage in das Tunnelsystem, das Einzugsgebiet der Quelle (bislang noch nicht bekannt) sowie aufgrund der unterschiedlichen Probenahmeperioden nicht möglich. Jedoch ist eine Betrachtung von Tendenzen und des Verhaltens der Substanzen (Retardation, Abbau, Vorkommen etc.) durchaus sinnvoll. Dazu wurden verwandte Sammelperioden betrachtet (Tab. 7).

Tab. 6: Übersicht über die Probenahmeperioden für Depositionssammler und Tunnelsystem an der UFS Schneefernerhaus (Zugspitze). Verwandte Sammelperioden sind fett gedruckt.

Depositionssammler			Tunnelsystem		
Probenahmeperiode	Dauer (Tage)	Probenahmevolumen (L/Periode)	Probenahmeperiode	Dauer (Tage)	Probenahmevolumen (L/Periode)
17.06.200908.10.2009	113	36,9	07.09.2009-11.11.2009	65	2158
08.10.200918.01.2010 18.01.201020.04.2010	194	59,7	11.11.2009-18.05.2010	188	1109
20.04.201026.07.2010	97	49,0	18.05.2010-17.06.2210* 17.06.2010-13.07.2010	30 26	- 13577
26.07.201009.11.2010	106	38,9	13.07.2010-25.08.2010 25.08.2010-20.10.2010	99	30374
09.11.201012.04.2011	154	36,5	20.10.2010-12.04.2011	174	36,0
12.04.201114.07.2011	93	34,6	12.04.2011-05.07.2011	85	30405
14.07.201119.10.2011	97	36,9	05.07.2011-21.09.2011* 21.09.2011-18.11.2011	75 57	- 4131
19.10.201108.02.2012	112	63,8	18.11.2011-23.05.2012*	-	-
08.02.201203.05.2012	85	20,5			
03.05.201220.07.2012	78,0	27,2	23.05.2012-30.10.2012*	-	-
20.07.2012-02.10.2012	74,0	29,7			
02.10.201216.01.2013 16.01.201316.04.2013	106 90	45,0 20,0	30.10.2012-10.07.2013	224	15140

* Probenahmeperiode fiel aus.

Auffällig sind die Unterschiede in den generierten Volumina für die unterschiedlichen Sammeltechniken. Der Oberflächenniederschlag liegt über ein Jahr gesehen in der gleichen Größenordnung. Dagegen hängen die Volumina nach Gesteinspassage im Wesentlichen von den Umweltbedingungen, v. a. von der Temperatur und z. T. auch von der Einstrahlung (Daten nicht abgebildet), ab. Diese Abhängigkeiten wurden bereits in Abschnitt 5.2. diskutiert.

5.6.3.1 OCP

Das Vorkommen der Substanzen nach Retardation im Gesteinskörper und möglicherweise die Interaktion mit dem Permafrostkörper ist für ausgewählte Pestizide in Abbildung 49 für die Probenahmeperioden von Herbst bis Frühling dargestellt. Alle Pestizide weisen niedrigere Konzentrationen im Tunnelquellwasser als im Niederschlag auf. Weitere Prozesse wie Volatilisierung oder Abbauvorgänge der Substanzen treten erwartungsgemäß vorwiegend in den Sommermonaten während der Gesteinspassage auf. Im Falle der HCH tritt das γ -Konformer mit der höchsten Wasserlöslichkeit und mit den höchsten Konzentrationen im Vergleich zu α -HCH und β -HCH auf (Abb. 49).

Insofern Eigenschaften wie Dampfdruck und Stabilität der Isomere für die Untergrundpassage relevant sind, sollte auch β -HCH ebenso transloziert werden. Jedoch ist dieses Konformer das planarste der HCH und könnte somit besondere adsorptive Eigenschaften aufweisen. In der Tat sind auch der Dampfdruck und die Abbaubarkeit vom β -HCH wesentlich niedriger als die der anderen Isomere. Aufgrund seiner Planarität und seines hohen Biokonzentrationsfaktors (BCF) der höchste im Vergleich zu den anderen HCH (Willet et al., 1998) weist β -HCH andere Eigenschaften auf. Die $\log K_{ow}$ -Werte der α -, β - und γ -Isomere sind mit 3,80, 3,81 und 3,72 sehr ähnlich (Xiao et al., 2004). Somit beruht der hohe BCF des β -HCH offenbar auf Interaktionen mit Molekülen und Oberflächen sowie dessen Stabilität und ist nicht allein durch die Fettlöslichkeit begründet.

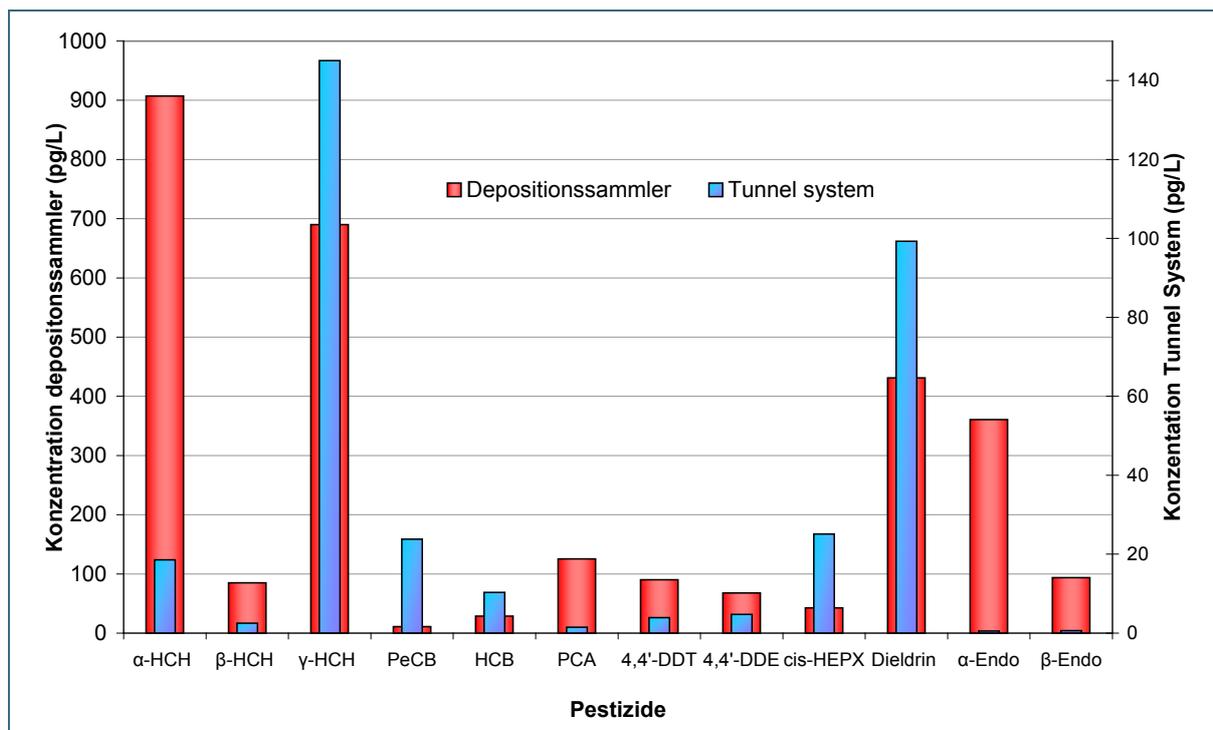


Abb. 49: Gemittelte Konzentrationen (pg/L) ausgewählter OCP in den Depositionssammlern auf der UFS Schneefernerhaus und im Quellwasser des Tunnelsystems (Abfluss 1) an der Zugspitze für die Zeiträume vom 08.10.2009 bis zum 20.04.2010 (Deposition) und vom 11.11.09 bis zum 18.05.2010 (Tunnelsystem)

Dieldrin, *cis*-HCE, PeCB, und HCB sind Substanzen mit relativ guter Wasserlöslichkeit im Vergleich zu anderen Pestiziden (Shen and Wania, 2005). Dadurch werden diese Komponenten relativ gut mit dem Sickerwasser durch das anstehende Gestein bzw. deren Klüfte transportiert. Die Endosulfan-Isomere folgen diesem Trend nicht und sind sehr wahrscheinlich aufgrund ihrer Neigung zur Oxidation zu Endosulfansulfat unter aeroben Bedingungen oder zu Endosulfandiol unter anaeroben Bedingungen umgesetzt worden. Dies wurde in weiteren Messungen bestätigt (Abb. 50).

Das Pestizidmuster für die beiden wässrigen Systeme Depositionssammler und Tunnelsystem (Abfluss 2) sind für ausgewählte Sommer- und Winterperioden in Abbildung 50 dargestellt. Die Ergebnisse sind als prozentuale Pestizidanteile dargestellt, um die Unterschiede in den Probevolumina herauszumitteln. Die stabilen Substanzen mit hohen Wasserlöslichkeiten werden auch in hohen Anteilen beobachtet. Jedoch sind aufgrund der hohen Abflussmengen, der Umweltbedingungen und der Stoffeigenschaften einige Veränderungen zu beobachten. Die hohen Sommertemperaturen verursachen eine erhöhte Verdampfung von der Oberfläche, sodass weniger Substanz für die Untergrundpassage zur Verfügung steht. Speziell γ -HCH zeigt eine Verringerung des im Quellwasser berechneten Anteils (siehe γ -HCH-Anteil in der Sommerperiode 12.04.05.07.2011 in Abb. 51). Berechnet man jedoch die Frachten der einzelnen Substanzen in den Untergrund, so werden in den Sommermonaten deutlich höhere Mengen an Pestiziden in den Untergrund bzw. mit dem Quellwasser transportiert. Das gilt insbesondere für die besser wasserlöslichen Komponenten Dieldrin, *cis*-HCE, PeCB und HCB (Abb. 31).

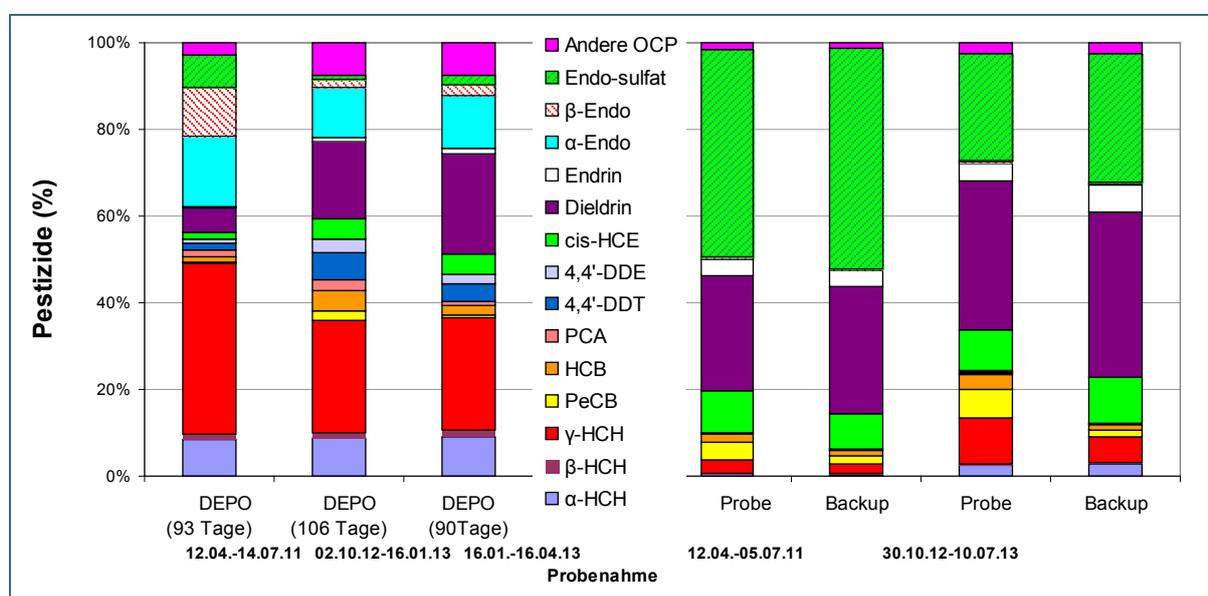


Abb. 50: Verteilungsmuster der OCP (%) für die Deposition auf der UFS Schneefernerhaus für die Probenahmezeiträume 12.04.14.07.2011, 02.10.2012-16.01.2013 und 16.01.16.04.2013 und das Quellwasser (Abfluss 2) des Tunnelsystems an der Zugspitze für die Probenahmezeiträume vom 12.04.05.07.2011 und 30.10.2012-10.07.2013

5.6.3.2 PAH

Die vier in Abbildung 51 dargestellten PAH werden mit hohen Konzentrationen in den Sommer- und Winterniederschlägen detektiert und repräsentieren einen größeren Bereich an Eigenschaften wie Wasserlöslichkeit, Dampfdruck sowie unterschiedlichste prozentuale Massenanteile in Partikel- und Gasphase.

Die Wasserlöslichkeit und der Dampfdruck der PAH sind negativ mit der Anzahl der aromatischen Ringe korreliert. PHE kommt unter Normalbedingungen fast ausschließlich in der Gasphase (1,9 % Partikelanteil) vor. FA und PY liegen bei etwa 19,1 % bzw. 29,6 % Partikelanteil. BbFA liegt fast aus-

schließlich (92,3 % Partikelanteil) adsorbiert vor (Horstmann und McLachlan, 1998). PHE als wasserlöslichstes und flüchtigstes PAH war allerdings nicht das dominanteste PAH. FA und PY kamen mit den höchsten Konzentrationen aufgrund ihrer niedrigeren Dampfdrücke (niedrige Henry-Konstante) im Quellwasser vor. Möglicherweise haben hier auch Bioabbauvorgänge während der Untergrundpassage einen Einfluss. Die Deposition der PAH schwankt in dieser Höhenlage in den Winter- und Sommerperioden interessanterweise wenig, obwohl im Winter wenn auch eher in Talgrundnähe die PAH-Konzentrationen für die Immission deutlich höher liegen, jedoch mit der Höhe über Talgrund dann deutlich abnehmen.

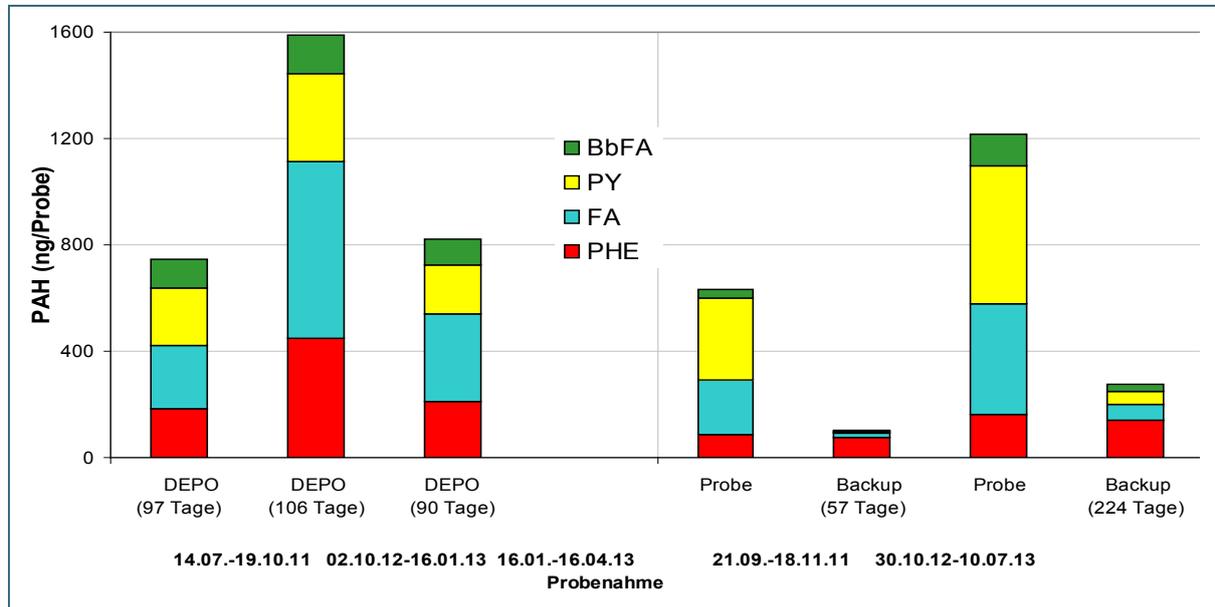


Abb. 51: PAH-Konzentrationen (ng/Probe) für die Depositionssammler auf der UFS Schneefernerhaus für die Probenahmezeiträume 14.07.19.10.2011, 02.10.2012-16.01.2013 und 16.01.16.04.2013 und das Quellwasser (Abfluss 2) des Tunnelsystems an der Zugspitze für die Probenahmezeiträume 21.09.-18.11.2011 und 30.10.2012-10.07.2013

6 Zusammenfassung und Fazit

Die hier untersuchten Stoffgruppen PCDD/F, PCB, OCP und PAH wurden sowohl auf der Zugspitze als auch an der Partnach erfolgreich beprobt und überwacht. Auf der Zugspitze wurde von September 2009 bis Oktober 2013 Mischwasser im Tunnelsystem an zwei Stellen beprobt.

Diese Probenahmen wurden mit physikalischen Parametern des untersuchten Wassers sowie mit Immissions- und Depositionsdaten auf der Zugspitze ergänzt. Bei beiden beprobten Tunnelwässern handelt es sich möglicherweise mit seiner Isotopencharakterisierung um junges Wasser (maximal drei Jahre). Die Belastung der Wässer ist niedrig aber detektierbar, z. B. liegen PCDD/F-Werte von den Proben-Kartuschen des Abflusses 2 in einem Bereich von $2,7 \pm 0,8$ WHO₂₀₀₅-TEQ pg/m³ und für PCB bei $0,02 \pm 0,02$ WHO₂₀₀₅-TEQ pg/m³.

An der Partnach wurden zwei Probenahmesysteme im Sommer 2012 installiert, die jährlich die Partnach von Frühling bis zum Herbst überwachen. Die untersuchten Stoffgruppen OCP, PAH, PCB und PCDD/F sind insgesamt auch niedrig im Vergleich zu Werten von anderen natürlichen Gewässern mit saisonalen Schwankungen, die im Sommer die niedrigsten Werte aufweisen. Die Probenahme mit virtuellen Organismen bestätigen den Konzentrationsbereich der analysierten Stoffe.

7 **Ausblick und weitere Arbeiten**

Es wurden zwei Messstellen zur Untersuchung der POP in alpinem Quellwasser etabliert. Um saisonale Einflüsse, den Einfluss des Permafrostkörpers, den Zusammenhang zwischen Oberflächendeposition und Schüttung, Trendanalysen und Klimaänderungen interpretieren zu können, sind weitere Untersuchungen erforderlich. Auch die Isotopenanalysen sollen weiter durchgeführt werden, um den Einfluss des Permafrostkörpers auf die Wasserqualität zu beobachten.

Technisch ist nun eine Fernüberwachung der Messstellen eingerichtet, um die erforderlichen Probenahmevolumina optimal abgreifen und auf Störungen sofort reagieren zu können. Allerdings ist die Zugänglichkeit der Messstelle Partnachursprung im Winter limitiert, sodass selbst bei Störungsindikation aus Sicherheitsgründen nicht interveniert werden kann. Da jedoch voraussichtlich die Zugänglichkeit der Messstelle mit der Schmelzperiode überlappt, ist ein potientielles Auftreten der für den Skibetrieb relevanten Chemikalien auch in dieser Periode wahrscheinlich.

8 Literatur

ADDECK, A., CROES, K., VAN LANGENHOVE, K., ELSKENS, M., BAEYENS, W. (2012): Dioxin analysis in water by using a passive sampler and CALUX bioassay *Talanta*, **88**: 7378

BEHRENS, H., DROST, W., FRITZ, P., GEYER, S., GRAF, W., MALOSZEWSKI, P., RAUERT, W., SCHUHBECK, S., TRIMBORN, P., WEISE, S., WOLF, M., HEBERT, D., NITZSCHE, O. (1996): Methodische Beiträge zur Geschützteitsbewertung von Grundwasserreservoirien im klüftig-porösen Festgestein (Sandstein) Abschlussbericht zum Teilprojekt Fr 726/6-1 (Tracerhydrologie) des DFG-Forschungsvorhabens „Grundwasserschutz“, Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Neuherberg, TU Bergakademie Freiberg, Freiberg

BEYER, A., WANIA, F., GOUIN, T., MACKAY, D., MATTHIES, M. (2002): Selecting internally consistent physicochemical properties of organic compounds *Environ. Toxicol. Chem.*, **21**(5): 941953

BOGDAL, C., SCHMID, P., ZENNEGG, M., ANSELLMETTI, F. S., SCHERINGER, M., HUNGERBÜHLER, K. (2010): Release of legacy pollutants from melting glaciers: model evidence and conceptual understanding *Environ. Sci. Technol.*, **44**(11): 40634069

CASTRO-JIMÉNEZ, J., EISENREICH, S. J., MARIANI, G., SKEJO, H., UMLAUF, G. (2012): Monitoring atmospheric levels and deposition of dioxin-like pollutants in sub-alpine Northern Italy *Atmosph. Environ.*, **56**: 194202

ÇOK, I., DONMEZ, M. K., UNER, M., DEMIRKAYA, E., HENKELMANN, B., SHEN, H., KOTALIK, J., SCHRAMM, K.-W. (2009): Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and polychlorinated biphenyls levels in human breast milk from different regions of Turkey *Chemosphere*, **76**(11): 15631571

FROELICH, K., GIBSON, J. J., AGGARWAL, P. K. (2002): Deuterium excess in precipitation and its climatological significance In: Study of environmental change using isotope techniques, C&S Papers Series 13/P, S. 5465, Vienna, Austria (International Atomic Energy Agency)

GEYİKÇI, F., BÜYÜKGÜNGÖR, H. (2011): Monitoring of organochlorine pesticides in the surface waters from Mid-Black Sea Region, Turkey *Environ. Monit. Assess.*, **173**: 127137

INGERSON, E., PEARSON, F. J., JR. (1964): Estimation of age and rate of motion of groundwater by the ¹⁴C method In: Recent researches in the fields of atmosphere, hydrosphere and nuclear geochemistry, S. 263283, Tokyo (Editorial Committee for Sugawara Volume)

ISOSAARI, P., TUHKANEN, T., VARTIAINEN, T. (2001): Use of olive oil for soil extraction and ultraviolet degradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans *Environ. Sci. Technol.*, **35**(6): 12591265

ISOSAARI, P., LAINE, O., TUHKANEN, T., VARTIAINEN, T. (2005): Photolysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans dissolved in vegetable oils: influence of oil quality *Sci. Total Environ.*, **340**(1-3): 111

KRAUTBLATTER, M., VERLEYS DONK, S., FLORES-OROZCO, A., KEMNA, A. (2009): A step towards temperature-referenced ERT: laboratory-calibrated ERT of seasonal changes in permafrost rock walls at the Zugspitze (German/Austrian Alps) *Geoph. Res. Abstracts*, **11**, EGU2009-7924, Vienna (EGU General Assembly Vienna)

KRAUTBLATTER, M., VERLEYS DONK, S., FLORES-OROSCO, A., KEMNA, A. (2010): Temperature-calibrated imaging of seasonal changes in permafrost rock walls by quantitative electrical resistivity tomography (Zugspitze, German/Austrian Alps) *J. Geophys. Res.*, **115**: 20032012

- LEVIN, I., KROMER, B., SCHOCH-FISCHER, H., BRUNS, M., MÜNNICH, M., BERDAU, D., VOGEL, J. C., MÜNNICH, K. O. (1994): $\delta^{14}\text{CO}_2$ record from Vermont In: Trends: A Compendium of Data on Global Change, Oak Ridge, Tenn., U.S.A (Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy)
<http://cdiac.ornl.gov/trends/co2/cent-verm.html>
- LEVY, W., HENKELMANN, B., PFISTER, G., KIRCHNER, M., JAKOBI, G., NIKLAUS, A., KOTALIK, J., BERNHÖFT, S., FISCHER, N., SCHRAMM, K.-W. (2007): Monitoring of PCDD/Fs in a mountain forest by means of active and passive sampling Environ. Res., **105**(3): 300306
- MAŁOSZEWSKI, P., ZUBER, A. (2001): Lumped-parameter models In: Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle, No. 39, Vol. VI: S. 535, Paris
- MANOLI E., SAMARA C. (1999): Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis Trends Anal. Chem., **18**(6): 417428
- MCCALLUM, L., COOK, P. G., BERHANE, D., RUMPF, C., MCMAHON, G. A. (2012): Quantifying groundwater flows to streams using differential flow gaugings and water chemistry J. Hydrol., **416-417**: 118132
- MUELLER, J. F., MORTIMER, M. R., O'BRIEN, J., KOMAROVA, T., CARTER, S. (2011): A cleaner river: long term use of semipermeable membrane devices demonstrate that concentrations of selected organochlorines and PAHs in the Brisbane River estuary, Queensland have reduced substantially over the past decade Mar. Pollut. Bull., **63**(5-12): 7376
- MÜNNICH, K. O. (1959): Messungen des C^{14} -Gehaltes von hartem Grundwasser Naturwissenschaften, **44**(2): 3239
- PIEKARZ, A. M., PRIMBS, T., FELD, J. A., BAROFSKY, D. F., SIMONICH, S. (2007): Semivolatile fluorinated organic compounds in Asian and western U.S. air masses Environ. Sci. Technol., **41**(24): 82488255
- RAVBAR, N., BARBERÁ, J. A., PETRIČ, M., KOGOVŠEK, J., ANDREO, B. (2012): The study of hydrodynamic behaviour of a complex karst system under low-flow conditions using natural and artificial tracers (the catchment of the Unica River, SW Slovenia) Environ. Earth Sci., **65**(8): 22592272
- SCHRAMM, K.-W., FISCHER, N., HENKELMANN, B. (2009): PCDD/F and PCB analysis of drinking water in the attomole range Organohal. Comp., **71**: 708711
<http://www.dioxin20xx.org/pdfs/2009/09-146.pdf>
- SCHRAMM, K.-W., LEVY, W., FISCHER, N., HENKELMANN, B. (2011): PCDD/F in alpine spring water Organohal. Comp., **73**: 10611064
<http://www.dioxin20xx.org/pdfs/2011/2505.pdf>
- SCHRAMM K.-W., WANG, J., BI, Y., TEMOKA, C., PFISTER, G., HENKELMANN, B., SCHERB, H. (2013): Chemical- and effect-oriented exposomics: Three Gorges Reservoir (TGR) Environ. Sci. Pollut. Res. Int., **20**(10): 70577062
- SHEN, L., WANIA, F. (2005): Compilation, evaluation, and selection of physical-chemical property data for organochlorine pesticides J. Chem. Eng. Data, **50**(3): 742768
- SMETHIE, W. M., SOLOMON, D. K., SCHIFF, S. L., MATHIEU, G. G. (1992): Tracing groundwater flow in the Borden Aquifer using krypton-85 J. Hydrol., **130**: 279297
- SOBEK, A., ARP, H. P. H., WIBERG, K., HEDMAN, J., CORNELISSEN G. (2013): Aerosol-water distribution of PCDD/Fs and PCBs in the Baltic Sea region Environ. Sci. Technol., **47**(2): 781789

Stumpp, C. (2014): Persönliche Mitteilung, Institut für Grundwasserökologie, Helmholtz Zentrum München

SUTHERLAND, T. D., HORNE I., WEIR, K. M., RUSSELL, R. J., OAKESHOTT, J. G. (2004): Toxicity and residues of endosulfan isomers Rev. Environ. Contam. Toxicol., **183**: 99113

UMWELTFORSCHUNGSSTATION SCHNEEFERNERHAUS (UFS) (2011): Wissenschaftliche Resultate 2009 / 2010

http://www.schneefernerhaus.de/fileadmin/web_data/bilder/pdf/UFS-Resultate2010.pdf

UMWELTFORSCHUNGSSTATION SCHNEEFERNERHAUS (UFS) (2012): Workshop zur Hydroklimatologie von Gebirgsräumen 2012

<http://www.geo.uni-augsburg.de/lehrstuehle/phygeo/forschung/UFS/>

WANG, J., BI, Y., PFISTER, G., HENKELMANN, B., ZHU, K., SCHRAMM, K.-W. (2009): Determination of PAH, PCB, and OCP in water from the Three Gorges Reservoir accumulated by semipermeable membrane devices (SPMD) Chemosphere, **75**(8): 1119127

WEIJS, S. V., MUTZNER, R., PARLANGE, M. B. (2013): Could electrical conductivity replace water level in rating curves for alpine streams? Water Resour. Res., **49**(1): 343351

WILLET, K., ULRICH, E., HITES, R. (1998): Differential Toxicity and Environmental Fates of Hexachlorocyclohexane Isomers Environ. Sci. Technol., **32**(15): 21972207

XIAO, H., LI, N. Q., WANIA, F. (2004): Compilation, evaluation, and selection of physical-chemical property data for alpha-, beta-, and gamma-hexachlorocyclohexane J. Chem. Eng. Data, **49**: 173185

III. Zusammenfassung und medien- sowie chemikalien- übergreifende Betrachtung

K.-W. Schramm^{1,2}, M. Kirchner³

¹ Molecular EXposomics (MEX), Helmholtz Zentrum München GmbH, Ingolstädter Landstraße 1, D-85764 Neuherberg

² Department für Biowissenschaftlichen Grundlagen, Technische Universität München, Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung und Landnutzung, Weihenstephaner Steig 23, D-85350 Freising - Weihenstephan

³ Kooperationsgruppe Comprehensive Molecular Analytics (CMA), Helmholtz Zentrum München GmbH, Ingolstädter Landstraße 1, D-85764 Neuherberg

1 Einleitung

Im vorliegenden Projekt wurden im Zugspitzgebiet die Immission und die Deposition etablierter persistenter organischer Schadstoffe (POP) und neuartiger POP, sogenannte „emerging“ POP sowie deren Gehalt in Quellwässern (Tunnelsystem Zugspitze, Partnachquelle) untersucht. Während im Bereich der Immission und Deposition die Messungen für die etablierten POP bereits im Projekt MONARPOP (Offenthaler et al., 2009) an der Umweltforschungsstation Schneefernerhaus (UFS) in 2005 begonnen wurden und die Probenahmen im Zugspitztunnel im POPALP-Projekt in 2009 (Kirchner et al, 2011; Schramm et al., 2011) anliefen, erfolgten die Untersuchungen an der Partnachquelle erst zu Beginn des EMPOP-Projektes im Jahr 2011.

Da Daten der Immissions- und Depositionsmessungen für die etablierten POP aus nunmehr acht Jahren vorliegen, liefert ein entsprechender Vergleich relevante Ergebnisse. Gleichzeitige Immissions- und Depositionsmessungen werden kontinuierlich weltweit nur an wenigen Messstationen erfasst. Allerdings musste aufgrund der geringen Konzentrationen einiger POP in der Luft und in der Deposition die Probenahmedauer für etwa drei Monate durchgeführt werden. Dies erfolgte in Anlehnung an internationale Arbeitsanweisungen (UBA, 2004).

Im Allgemeinen ist für die POP aufgrund von Wash-out- und Rain-out-Prozessen (nasse Deposition) nur ein schwacher Zusammenhang zwischen den Immissionskonzentrationen und Depositionsraten für die einzelnen Messperioden zu erwarten, da die Perioden zwangsläufig wenigstens drei Monate umfassen müssen und der zeitliche Verlauf von Immission und Deposition innerhalb der Messperioden variieren kann. Trotz des kaum zu erwartenden parallelen Verlaufs ist ein abnehmender Trend bei einigen Substanzen sowohl in der Luft als auch in der Deposition feststellbar. Die Messreihen stellen im internationalen Umfeld einen wichtigen Datensatz für „Alpine Reinluftgebiete“ dar, der obendrein auch dokumentiert, dass die politischen Maßnahmen zur Vermeidung von Emissionen der in der Stockholm-Konvention aufgelisteten POP zumindest teilweise in Mitteleuropa greifen.

Zwischen den an der UFS deponierten POP und deren Gehalt im Quellwasser des Zugspitztunnels ist ein zeitlich versetzter Zusammenhang wahrscheinlich. Auch wenn die POP permanent deponiert werden, ist deren Transport durch den Fels im Winter und in den Bereichen mit Permafrost nahezu unterbrochen und setzt erst, außerhalb möglicher verbleibender Felsbereiche mit Eis, nach der Schneeschmelze im Frühsommer wieder ein. Je nach Verweilzeit der POP im Fels haben auch biologische Abbauvorgänge und Umwandlungen während der Untergrundpassage einen Einfluss auf deren Gehalt im Quellwasser.

Die Ergebnisse von der Partnachquelle beschreiben das gesamte Einzugsgebiet, das als ein großes Schnee- und Regenlysimeter verstanden werden kann. Die Messungen an der UFS haben dagegen einen lokalen Bezug zur Grenzfläche zwischen Permafrostkörper und anstehendem Karstgestein. Infolge der großen Quellenferne (Alpenvorland o. ä.) und der höhenbedingten großen Durchmischung der Atmosphäre sind die Ergebnisse an der UFS jedoch für den nordalpinen Bereich repräsentativ.

2 Matrixübergreifender Vergleich der untersuchten Stoffgruppen

Für eine vergleichende Bewertung aller Bereiche, d. h. Immission, Deposition, Wasser nach Felspassage und Quellwasser an der Partnach, kommt angesichts der geringen Überschneidung der Messprogramme nur ein kurzer Zeitraum vom Spätsommer 2012 bis zum Frühjahr 2013 in Frage (Tab. 1).

Tab. 1: Übersicht über die für die medienübergreifende Diskussion relevanten Probenahmezeiträume für die einzelnen Probenahmearten

Probenahmeart	Probenahmezeitraum
Immission und Deposition	20.07.2012-02.10.2012
Wasser nach Felspassage (Tunnelsystem Zugspitze)	30.10.2012-10.07.2013
Quellwasser Partnach	08.08.2012-16.10.2012

Für einen Vergleich bietet sich eine Gegenüberstellung der Konzentrationsbereiche als Boxplot-Darstellung für die Einzelstoffe einer Stoffgruppe (PAH, OCP, PCDD/F, PCB) an. Da sich die in Teil I ermittelten Ergebnisse zu den POP für die Konzentrationen und Einträge in Luft und Wasser in ihren Einheiten unterscheiden, wurden die Einzelstoffe auf die Summe der Konzentrationen der einzelnen Stoffgruppen bezogen oder z. T. als Prozentualwerte angegeben. Ziel war es, die Muster der Stoffe untereinander von (Luft, Deposition) und nach der Passage im Untergrund (Fels, Partnach) vergleichen zu können. Für die Ergebnisse der Felspassage (Probe + Backup) wurden der vom Eiskörper weiter entfernte Abfluss 1 und für das Quellwasser (Filter + Probe + Backup1 + Backup2) der Abfluss 2 (Edelstahlleitung) als Vergleichswerte zu den Depositionsraten und den Konzentrationen in der Luft herangezogen.

2.1 PAH

Für alle gemessenen Einzelsubstanzen der Immission und Deposition ist das Verteilungsmuster in (Abb. 1) dargestellt. Die Schwankungsbreite bei den Verbindungen mit mehr als drei aromatischen Ringen (höhermolekulare PAH) nimmt sowohl bei der Immission als auch bei der Deposition mit zunehmender Ringanzahl weiter ab. Bei der Deposition dominieren abgesehen von Naphthalin die drei wasserlöslichsten PAH Phenanthren (PHE), Fluoranthen (FA) und Pyren (PY), die am leichtesten durch Niederschläge ausgewaschen werden (Motelay-Massei et al., 2007) mit im Mittel mehr als 50 % am Gesamtanteil. Vergleicht man die beiden Boxplot-Darstellungen, so ergeben sich Ähnlichkeiten im Verhältnis der Einzelsubstanzen innerhalb der beiden Gruppen der nieder- und höhermolekularen PAH zueinander und der Schwankungsbreite der auftretenden Konzentrationen bzw. Depositionsraten. Bei der Immission dominieren eher die niedermolekularen PAH (zwei und drei Benzolringe), während die höhermolekularen PAH (mehr als drei Benzolringe) geringere Konzentrationen ($< 10 \text{ pg/m}^3$) aufweisen. Die Depositionsraten liegen für die meisten PAH in einem Bereich zwischen 10 und $100 \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$. Somit sollte die Deposition der niedermolekularen PAH eher gasförmig, der der hochmolekularen PAH partikelförmig (trocken und nass) erfolgen.

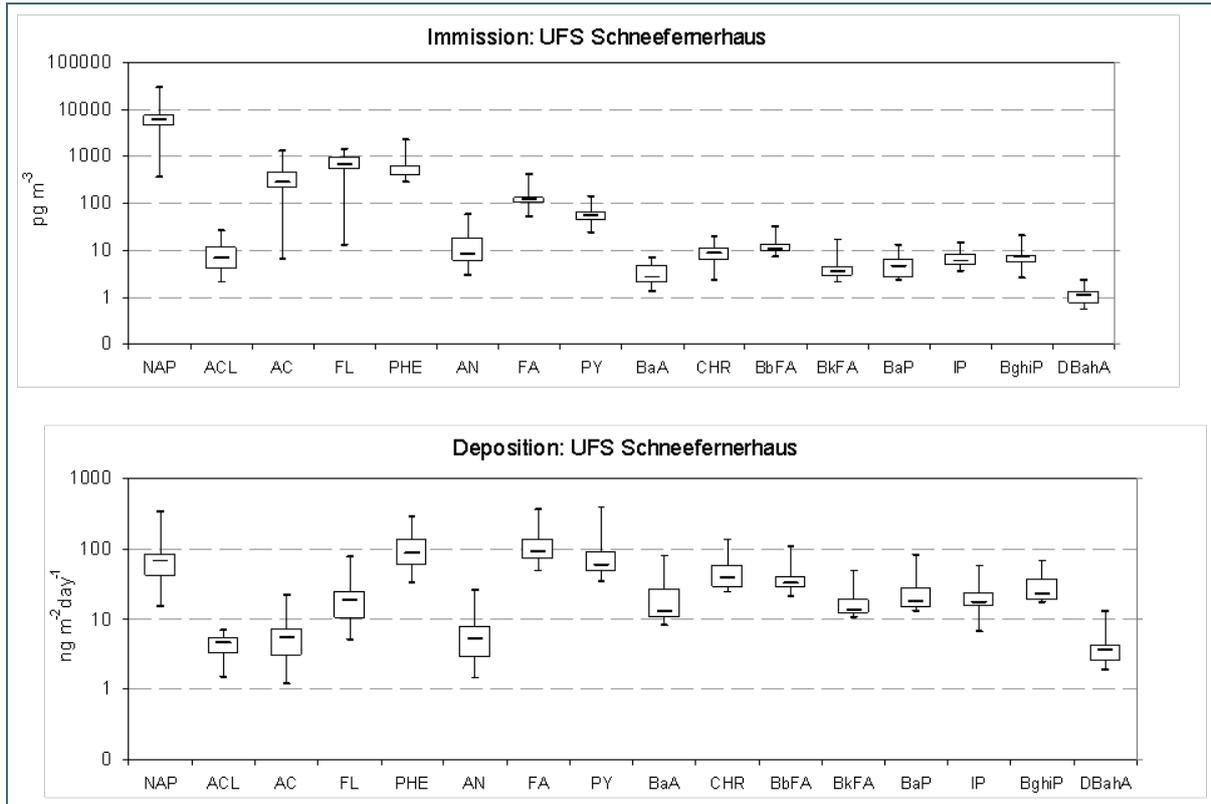


Abb. 1: Gegenüberstellung der gemittelten Immissionskonzentrationen (oben) und Depositionsraten (unten) der untersuchten PAH auf der UFS Schneefernerhaus auf der Zugspitze für den Zeitraum 2005 bis 2013

Ein korrelativer Zusammenhang zwischen Immissionskonzentrationen und Depositionsraten ist somit aufgrund der stoffspezifischen und damit unterschiedlichen Verteilungs- und Umwandlungsprozesse in der Atmosphäre nicht zwingend. Lediglich für die Gruppe der niedermolekularen aromatischen Verbindungen deutet sich qualitativ eine Ähnlichkeit der Verläufe bzw. der Verhältnisse an, wenn die Konzentrationen in der Luft und die Einträge korreliert werden ($p < 0,05$) (Abb. 2).

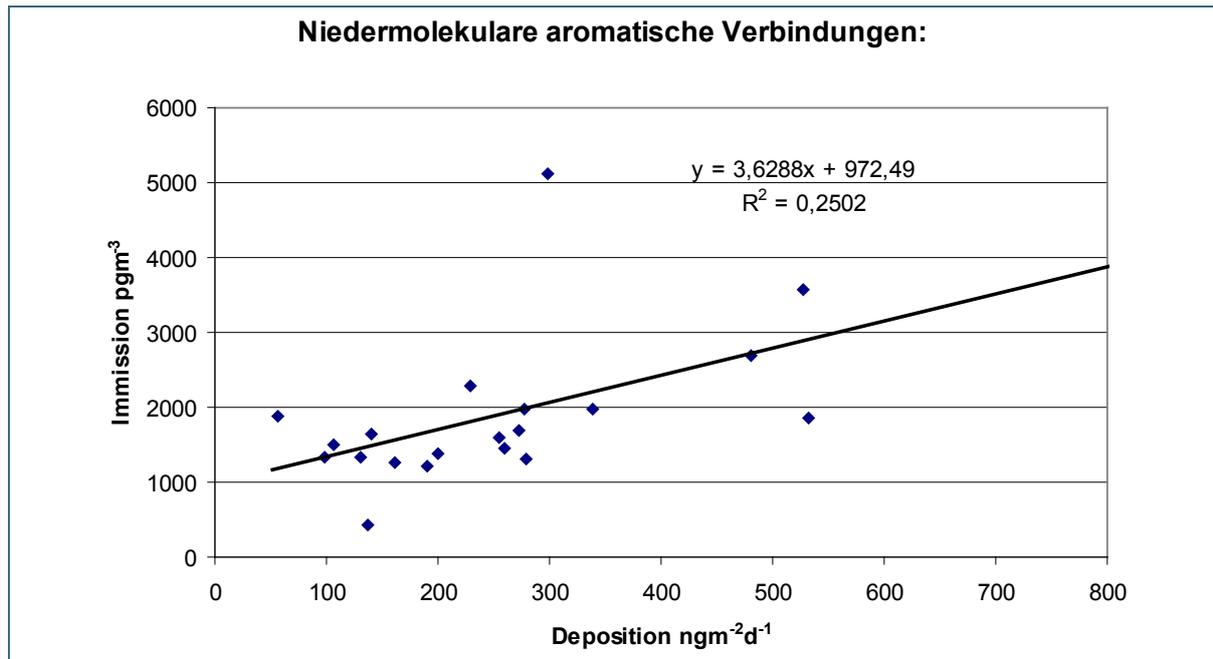


Abb. 2: Vergleich der Immissions- und Depositionsmesswerte für die niedermolekularen PAH (Summe aus ACL, AC, FL, PHE, AN, FA, PY) für die Messperioden zwischen 2005 und 2013 an der UFS Schneefernerhaus auf der Zugspitze. NAP wird nicht dargestellt, da um ein bis zwei Größenordnungen höhere Konzentrationen gemessen wurden.

Berechnet man den Quotienten von Deposition und Immission, so erhält man eine Art generalisierte Depositionsgeschwindigkeit (overall deposition velocity, v_d), die jedoch nicht mit der trockenen Depositionsgeschwindigkeit für Gase und Aerosole gleichgesetzt werden kann, da auch gelöste Anteile und somit die nasse Deposition enthalten sind (Abb. 3). Die generalisierte Depositionsgeschwindigkeit liegt für die an der UFS gemessenen PAH im Bereich von 0,05 und 7 cm/s. Odabasi et al. (1999) errechneten für eine aerosolbasierte Depositionsgeschwindigkeit ähnliche Werte ($6,7 \pm 2,8$ cm/s). Die für die UFS ermittelten Depositionsgeschwindigkeiten, die mit der Anzahl der aromatischen Ringe zunehmen, korrelieren qualitativ mit den Beobachtungen von Chang et al. (2003) für urbane, suburbane und Industriegebiete in Taiwan. Das Verhältnis von gasförmigem zu aerosolgebundenem Anteil verschiebt sich bei höheren Temperaturen (> 0 °C), die auf der UFS meist nur im Sommerhalbjahr vorkommen, mehr und mehr in Richtung gasförmigem Anteil. Aufgrund der langen Sammelzeiten und der Einbeziehung verschiedener Depositionspfade ergibt sich jedoch keine gesicherte Korrelation zwischen der generalisierten Depositionsgeschwindigkeit und der Temperatur.

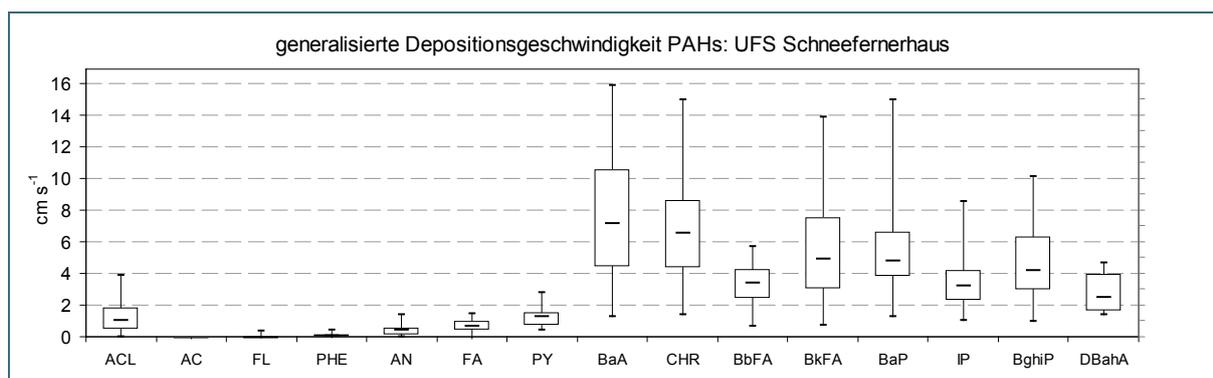


Abb. 3: Darstellung der gemittelten, über die Eintragspfade Auswaschung, gasförmige und partikuläre Deposition generalisierten Depositionsgeschwindigkeiten der einzelnen der PAH für den Probenahmezeitraum 2005 bis 2013

Der Vergleich zwischen den vier Probenahmearten Immission, Deposition und Quellwasser an der UFS sowie Quellwasser der Partnach ist in Abbildung 4 dargestellt. Das Verhältnis zwischen niedermolekularen (LW) und höhermolekularen (HW) PAH ändert sich zwischen der Luft- und der Wasserphase entscheidend. Gründe hierfür sind Unterschiede in der Verteilung zwischen Wasser- und Gasphase (LW > HW) und der Affinität an die Partikelphase (LW < HW), wobei die Wasserlöslichkeit mit der Anzahl der aromatischen Ringe bzw. dem Molekulargewicht abnimmt (LW > HW). Die Verteilungsmuster der Stoffe für die Deposition und die Quellwässer an der UFS und der Partnach ähneln sich untereinander, unterscheiden sich jedoch deutlich von den Mustern für Immission. PHE liegt unter Normalbedingungen fast ausschließlich in der Gasphase vor. FA und PY liegen zu etwa 20 bis 30 % und Benzo(b)fluoranthen (BbFA) fast ausschließlich an Partikel adsorbiert vor.

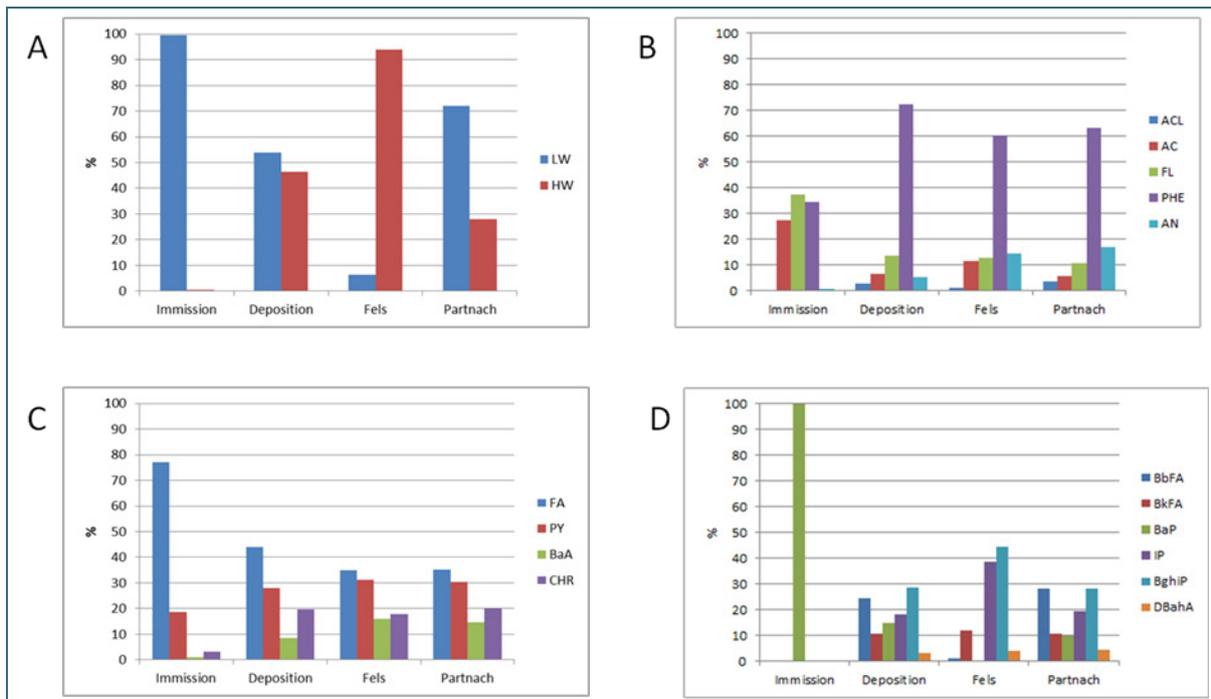


Abb. 4: Verteilungsmuster der einzelnen PAH für die Immission, Deposition und in den Quellwässern im Tunnelssystem an der Zugspitze (im Fels) und in der Partnach gemittelt über den Zeitraum 2005 bis 2013. A: Vergleich der Summe der niedermolekularen (LW) und hochmolekularen (HW) PAH, B: niedermolekulare PAH, C: mittelmolekulare PAH, D: hochmolekulare PAH

Vorhandene jahreszeitliche Unterschiede im Felsquellwasser, d. h. höhere Konzentrationen im Winter, sind für niedrigere Abflussvolumina zu beobachten. Immission und Deposition zeigen erstaunlich geringe jahreszeitliche Unterschiede. Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass die Probenahmeorte von möglichen Emissionsquellen (Alpenvorland o. ä.) weit entfernt sind.

Das Verteilungsmuster der PAH im Partnachwasser und im Quellwasser des Zugspitztunnels unterscheidet sich qualitativ nur wenig von anderen Quellen, was auf die relativ geringen Einträge der PAH durch die Aktivitäten auf dem Zugspitzplatt hinweist. Auch im Vergleich mit anderen europäischen Flüssen und Trinkwasserreservoirs ergibt sich für die Partnachquelle für die PAH eine ähnliche Belastungssituation auf dem Niveau einer gewöhnlichen Trinkwasserquelle.

2.2 OCP und Endosulfan

Relativ gering ist die Ähnlichkeit der Verteilungen der OCP-Konzentrationen für die Immission und die Deposition (Abb. 5). So umfassen die Medianwerte der Konzentrationen einen Bereich über zwei bis drei Zehnerpotenzen, während bei der Deposition die Schwankungsbreite mehr als drei Zehnerpotenzen beträgt. Auch die Schwankungsbreiten während der einzelnen Messzeiträume differieren deutlich.

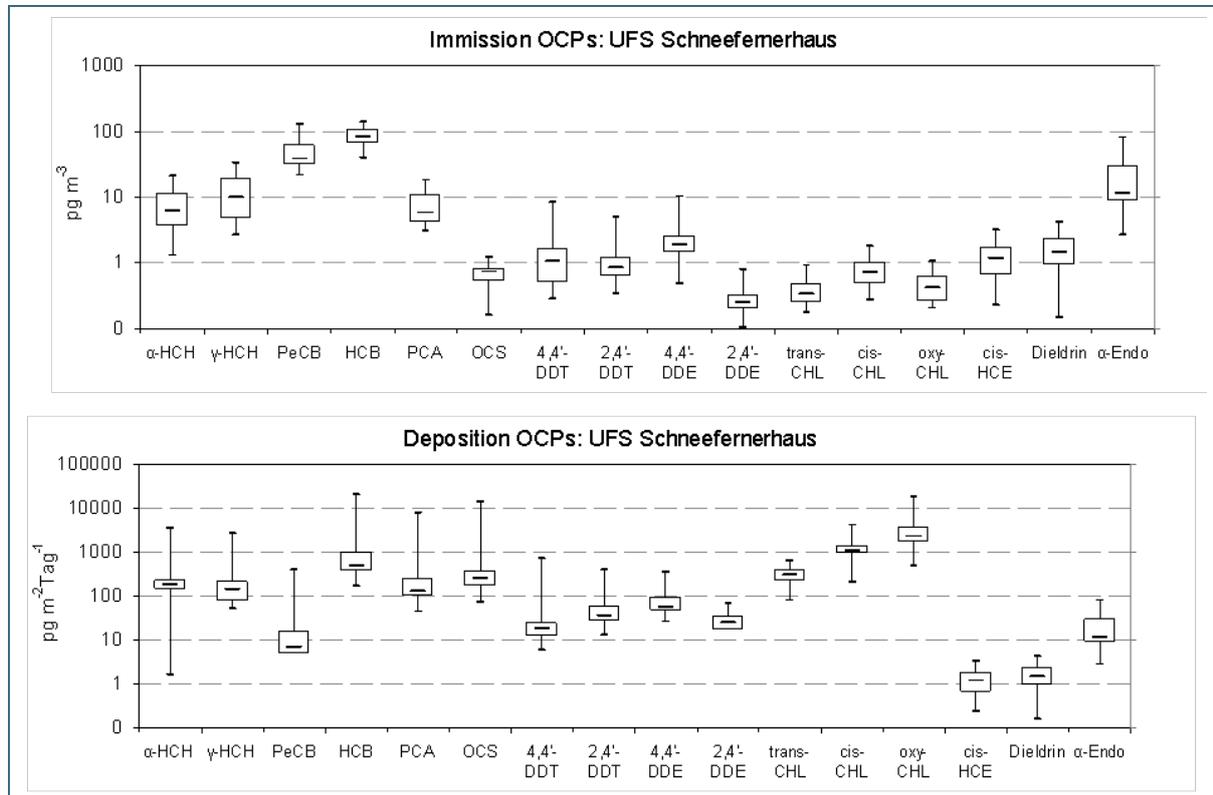


Abb. 5: Gegenüberstellung der Immissionskonzentrationen (oben) und Depositionsraten (unten) ausgewählter OCP gemittelt über den Probenahmezeitraum 2005 bis 2013

Ein Zusammenhang zwischen den Immissions- und Depositionsmustern ist für die einzelnen OCP nicht gegeben. 4,4'-DDT zeigt allerdings in den gleichen Perioden (Sommer/Herbst 2006 und 2009) höhere Werte, während auch in den übrigen Messperioden die zeitlichen Verläufe nur wenig voneinander abweichen (Abb. 6). Für 2,4'-DDT und die DDT-Umwandlungsprodukte 4,4'-DDE und 2,4'-DDE ragt in ähnlicher Weise die Periode Sommer/Herbst 2006 aus dem Verlauf heraus.

Die für die OCP ermittelten generalisierten Depositionsgeschwindigkeiten umfassen einen Wertebereich von 0,03 bis ca. 1 cm/s. Für ausgewählte OCP sind diese in Abbildung 7 dargestellt. Die Ergebnisse können als plausibel bezeichnet werden. So gehen beispielsweise Gioia et al. (2005) von Depositionsgeschwindigkeiten von 0,2 bis 0,5 cm/s für z. T. ländliche Gebiete an der Ostküste der USA aus. Weitere an der UFS erfasste OCP weisen allerdings errechnete Werte von < 0,1 cm/s auf.

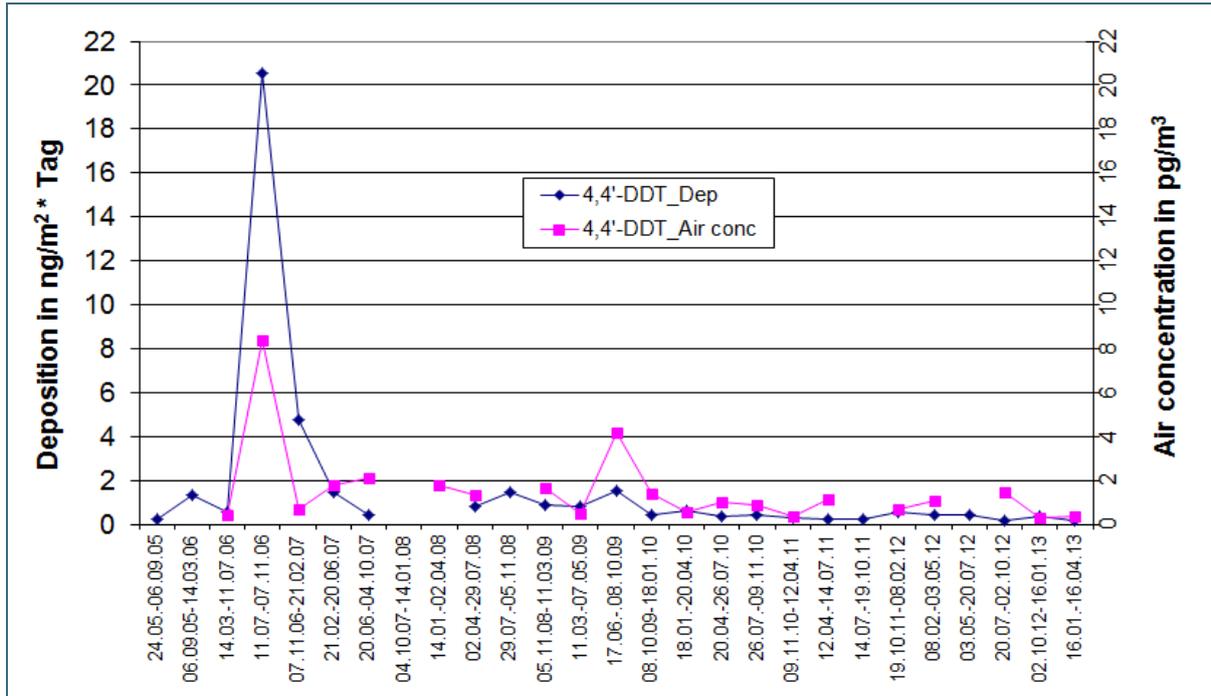


Abb. 6: Zeitlicher Verlauf der Immissionskonzentrationen (air concentration) und Depositionsraten von 4,4'-DDT an der UFS Schneefernerhaus für den Probenahmezeitraum 2005 bis 2013

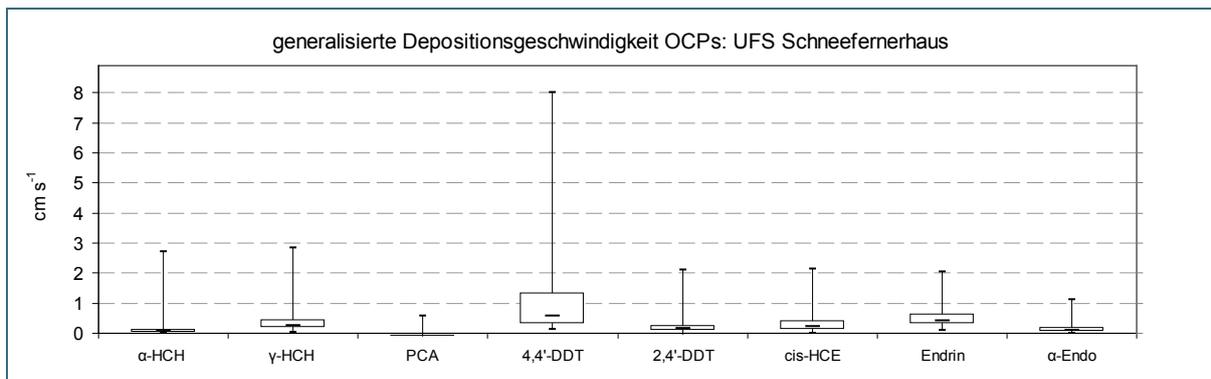


Abb. 7: Darstellung der über alle Eintragspfade generalisierten Depositionsgeschwindigkeiten ausgewählter OCP auf der UFS Schneefernerhaus gemittelt über den Probenahmezeitraum 2005 bis 2013

Wird die wässrige Phase im Felsquellwasser an der UFS und in der Partnachquelle in die Betrachtung integriert, ergeben sich je nach Substanz oder Substanzgruppe Veränderungen im Verteilungsmuster (Abb. 8). Endosulfansulfat, das in der Luft kaum detektiert wird und aus den Endosulfanen gebildet wird, gewinnt durch seine bessere Wasserlöslichkeit und seine Persistenz bereits in der Deposition an Bedeutung und weist sowohl nach der Felspassage im UFS-Quellwasser als auch im Partnachquellwasser erhebliche Konzentrationen im Vergleich zu den Ausgangssubstanzen α - und β -Endosulfan auf. Ebenfalls dominant erscheint auch Dieldrin, das im Abfluss einen höheren Massenanteil besitzt.

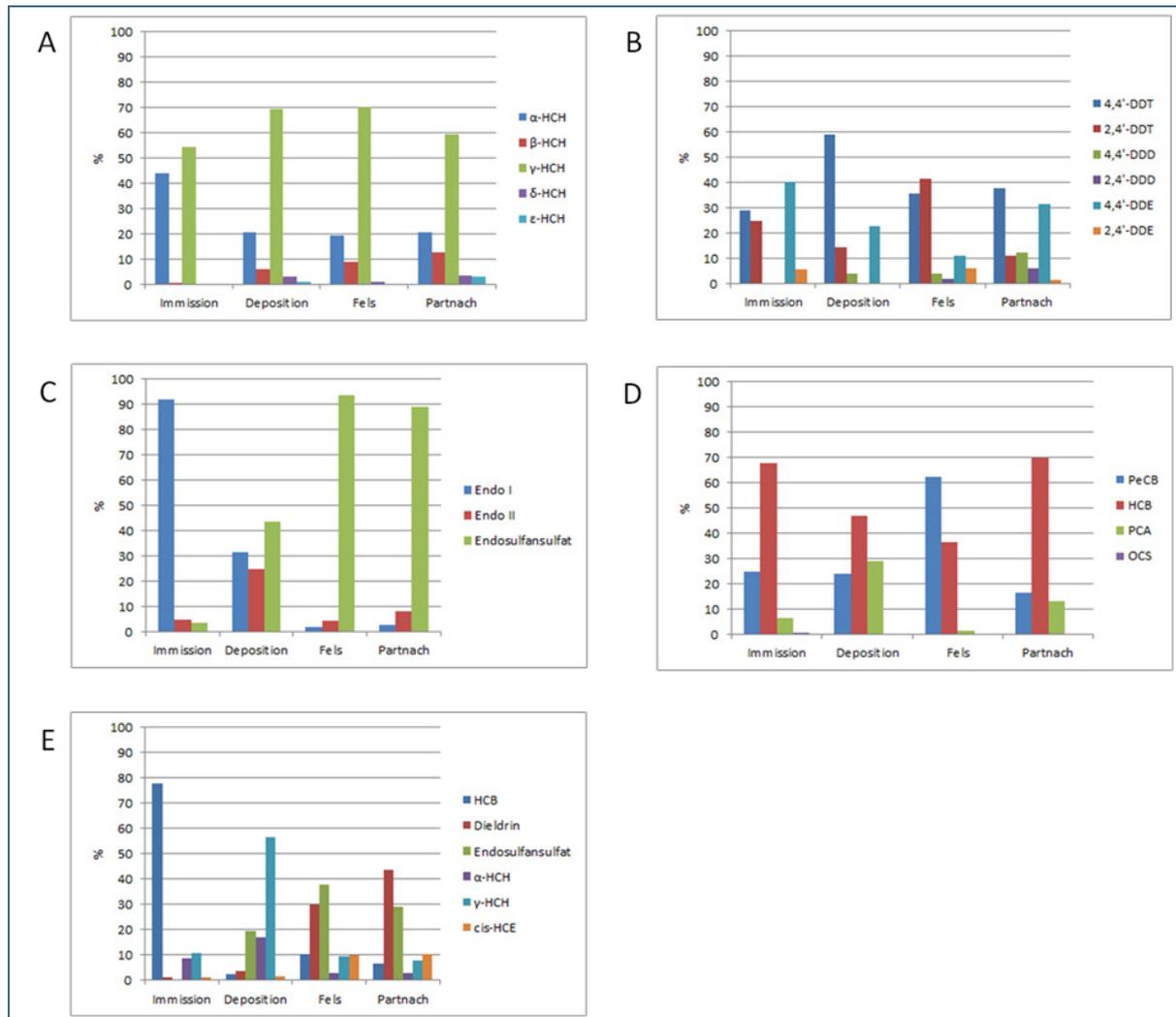


Abb. 8: Verteilungsmuster der OCP-Einzelsubstanzen für die Immission und die Deposition auf der UFS Schneefernerhaus und in den Quellwässern im Tunnelsystem der Zugspitze (Fels) und in der Partnach. A: HCH-Isomere, B: DDX (DDT, DDE, DDD), C: Endosulfane und Endosulfansulfat, D: weitere OCP, E: ausgewählte OCP. Probenahmezeiträume für die Immission und Deposition: 20.07.02.10.2012, das Zugspitz-Quellwasser: 30.10.2012/10.07.2013, das Partnachquellwasser: 08.08.16.10.2012

Im Vergleich zu quellennäheren Gewässern sind die Konzentrationen meist als gering zu bezeichnen. Als Hauptquellregion für die Schadstoffe kommen für das Endosulfan das Mittelmeergebiet und einige Länder in den Subtropen und Tropen (z. B. Indien) in Frage.

2.3 PCDD/F

Die Messwerte für die PCDD/F für die Immission ($0,0310 \text{ fg/m}^3$) und die Deposition ($0,560 \text{ pg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$) umfassen einen weiten Bereich (Abb. 9). Bei den Konzentrationswerten liegt eine erhebliche Streuung der Messwerte in den verschiedenen Messperioden vor, während die Einträge (Deposition) im Bulk-Niederschlag deutlich weniger variieren. Möglicherweise glättet die im Jahresgang wenig variierende Niederschlagsmenge die Ergebnisse. Ein Zusammenhang zwischen Immission und Deposition ist für die einzelnen PCDD- und PCDF-Kongenere nur in Ansätzen gegeben. Wegen der starken Schwankung bei den Immissionswerten und der Tatsache, dass die Werte der Deposition in der zweiten Hälfte des Untersuchungszeitraums z. T. unterhalb den Bestimmungsgrenzen lagen, wurde auf die Berechnung der Depositionsgeschwindigkeiten verzichtet.

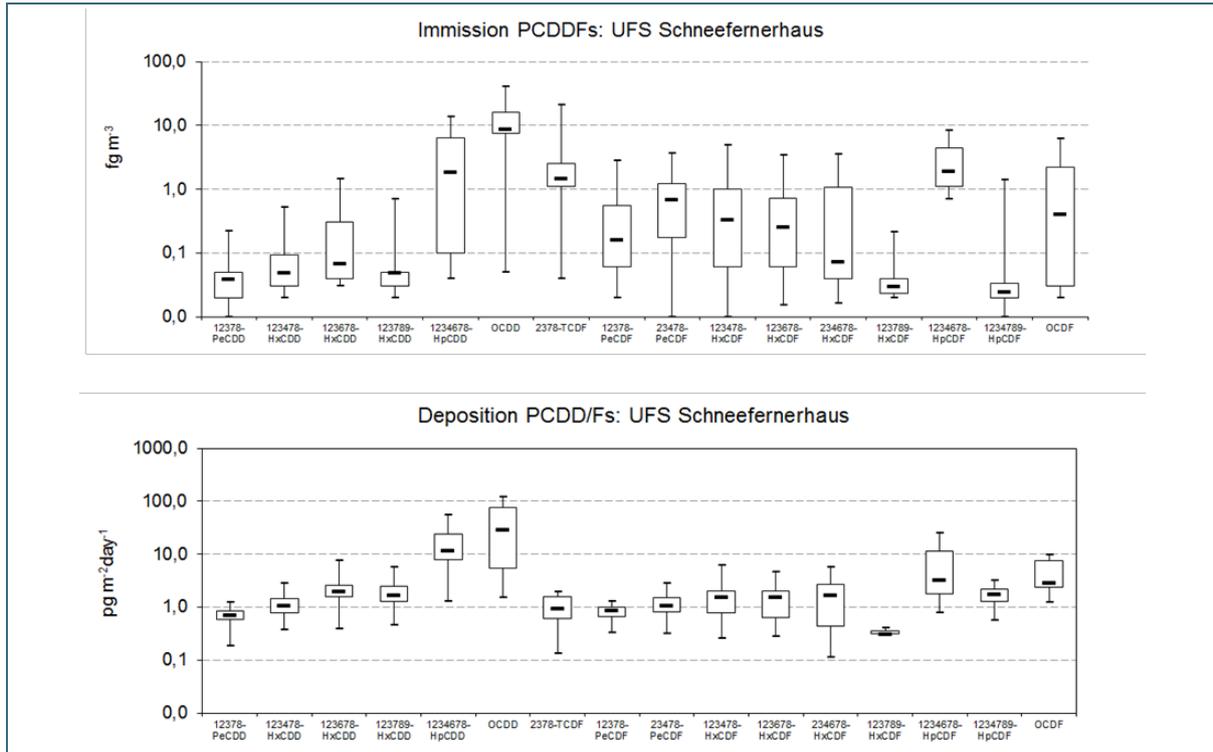


Abb. 9: Gegenüberstellung der Immissionskonzentrationen (oben) und Depositionsraten (unten) ausgewählter PCDD/F-Kongener auf der UFS Schneefernerhaus gemittelt über den Probenahmezeitraum 2005 bis 2013

Für den Vergleich von Immission und Deposition mit den Ergebnissen für die Quellwässer (UFS-Felsquelle, Partnachquelle) wurde der Messzeitraum in der zweiten Jahreshälfte 2012 (20.07.-02.10.2012) ausgewählt (Abb. 10). Diese entspricht hinsichtlich der Konzentrationsverteilung der einzelnen Dioxine und Furane allerdings nicht den mittleren Ergebnissen über die acht Jahre, da einerseits die Konzentrationen für die Immission und die Deposition z. T. zurückgegangen sind, andererseits sich das Verhältnis zwischen PCDD und PCDF zu den der PCDF verschoben hat. Während im Vergleichszeitraum 2012/2013 die Immission von PCDD nur ein Neuntel der PCDF beträgt, verschiebt sich das Verhältnis PCDF:PCDD bei der Deposition, in der Partnach und im Grundwasser des Tunnelsystems (UFS, Fels) mehr und mehr zu den PCDD.

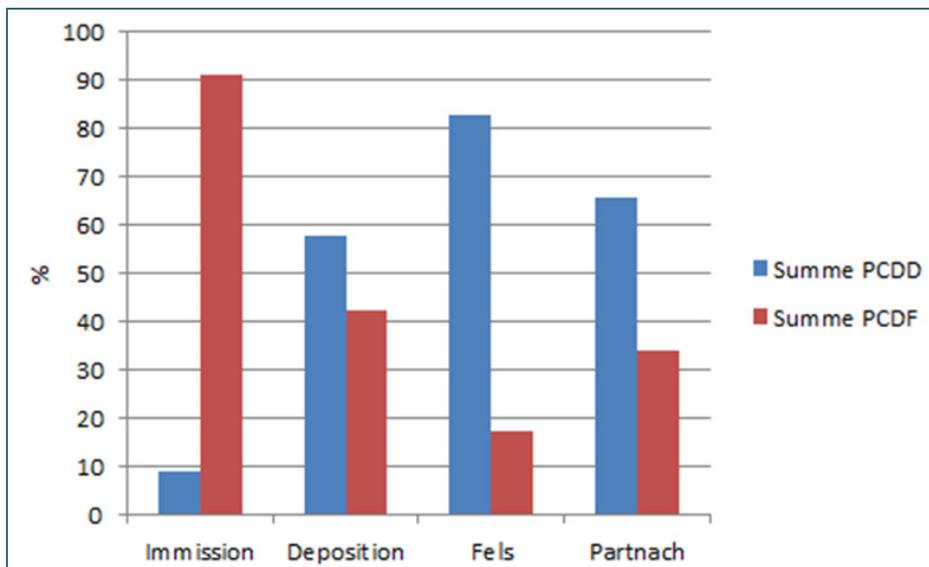


Abb. 10: Verteilung der PCDD und PCDF (Summe der Homologen, in %) für die Immission und Deposition auf der UFS Schneefernerhaus, im Felsquellwasser des Tunnelsystems der Zugspitze und im Quellwasser der Partnach. Probenahmezeiträume für die Immission und Deposition: 20.07.-02.10.2012, das Zugspitze-Quellwasser (Fels): 30.10.2012/10.07.2013, das Quellwasser der Partnach: 08.08.-16.10.2012

2.3 PCB

Die Boxplot-Darstellungen für die Immission und Deposition für die PCB zeigen einen deutlichen Zusammenhang der Verteilungsmuster mit den niedrigsten Werten für das PCB 126 und PCB 81 (Abb. 11). Die höchsten Konzentrationen für die Immission und die Deposition sind für die Indikator-PCB festzustellen. Da vielfach für die PCB-Kongenere 81, 123, 126 und 169 die Konzentrationen in der Luft unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen und somit für die Diskussion nicht berücksichtigt wurden, wurde auf eine Berechnung der Depositionsgeschwindigkeiten verzichtet.

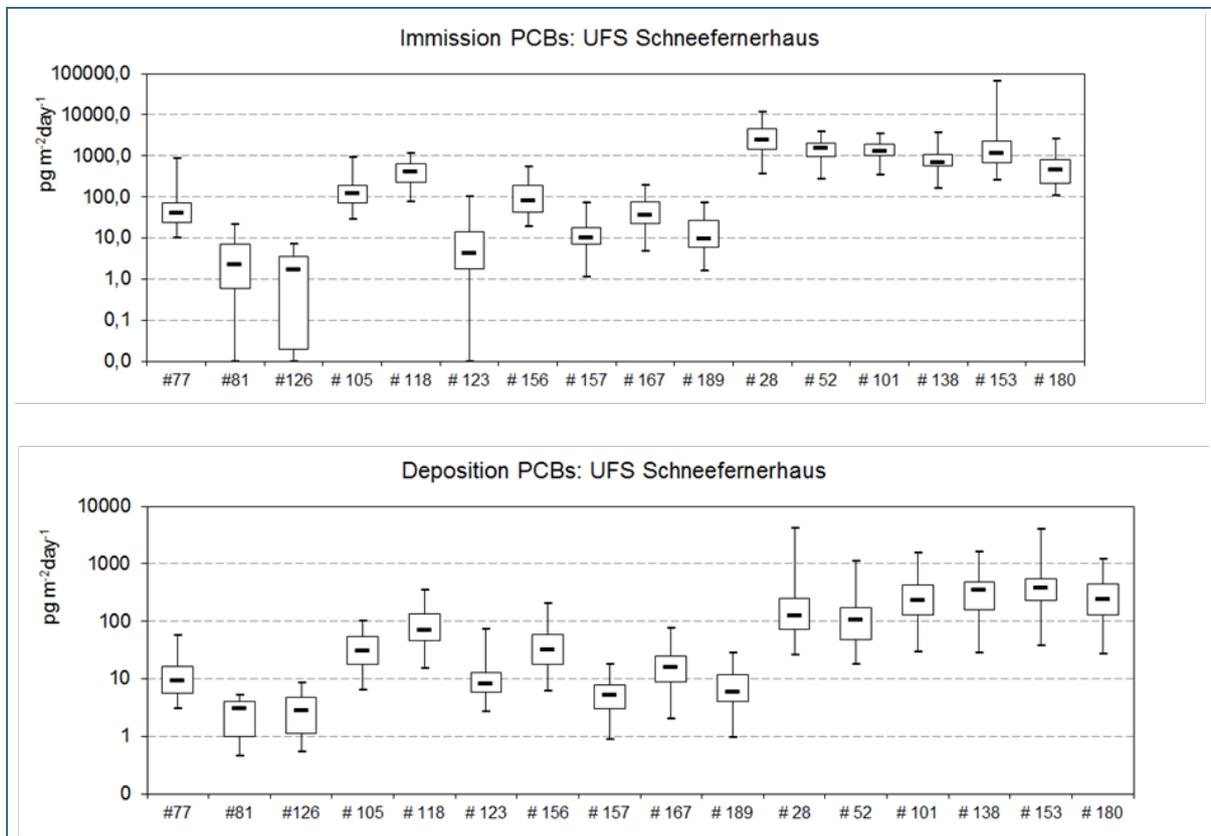


Abb. 11: Gegenüberstellung der Immissionskonzentrationen (oben) und Depositionsraten (unten) der PCB auf der UFS Schneefernerhaus gemittelt über den Probenahmezeitraum 2005 bis 2013

Während innerhalb der Gruppe der mono-*ortho*-PCB und der Indikator-PCB trotz häufigen Unterschreitens der Bestimmungsgrenze hinsichtlich der prozentualen Verteilung kaum Unterschiede zwischen den einzelnen Matrizes zu verzeichnen sind, verschiebt sich das Verhältnis für die Quellwässer aufgrund der wesentlich besseren Bestimmungsgrenzen eindeutig zu den Indikator-PCB (Abb. 12).

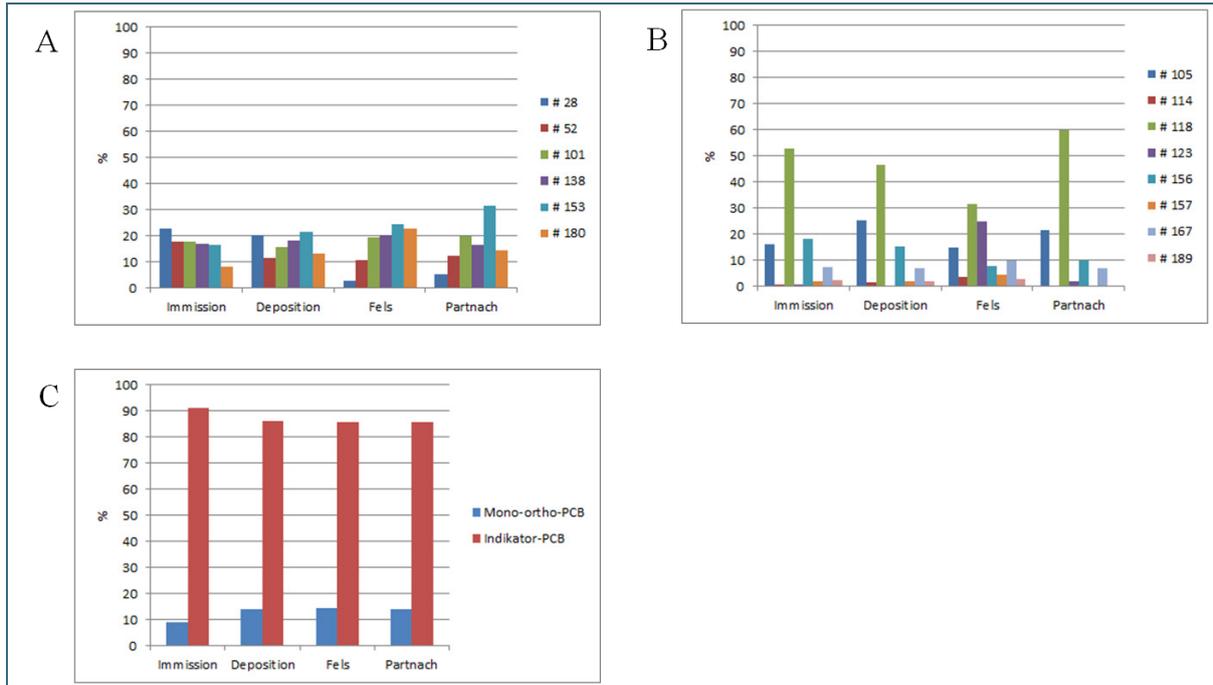


Abb. 12: Verteilungsmuster der Indikator- und mono-ortho-PCB (in %) für die Immission und Deposition auf der UFS Schneefernerhaus, in den Quellwässern des Tunnelsystems der Zugspitze (Fels) und der Partnach. A: Indikator-PCB, B: mono-ortho-PCB, C: Summe der einzelnen Indikator- und mono-ortho-PCB. Probenahmezeiträume für die Immission und Deposition: 20.07.02.10.2012, das Zugspitz-Quellwasser 30.10.2012/10.07.2013 und das Quellwasser der Partnach: 08.08.16.10.2012

Aufgrund der luftmassenspezifischen Probenahme konnte ermittelt werden, dass Unterschiede bei den vier Trajektorien (Nordost, Nordwest, Süd, undefiniert) auftreten. Als Hauptemissionsgebiet wird der Bereich Nordost (vom Untersuchungsgebiet aus gesehen) identifiziert.

3 Trendverhalten

Für die einzelnen Stoffgruppen konnten aufgrund der Messreihe von 2005 bis 2013 Aussagen zum möglichen Trend abgeleitet werden. Die Angaben zum linearen Trend sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Es zeigt sich, dass Konzentrationen bzw. Mengen einiger OCP z. T. deutlich abnehmen. Dabei nehmen die Immissionskonzentrationen stärker ab als die Depositionsraten. Die deutlichsten Abnahmen ($p < 0,001$ bzw. $0,05$) sowohl für die Immission als auch die Deposition sind für die Endosulfane und in geringerem Umfang auch für PeCB zu erkennen. Aussagen zum Trend von Endosulfansulfat, insbesondere im Wasser, werden erst in einigen Jahren möglich sein. Es muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass für die meisten Substanzen kein Trend erkennbar ist.

Für die zeitlichen Trends der PAH ergibt sich Folgendes: Die Konzentration der niedermolekularen PAH nehmen in der Luft nur geringfügig ab, während hochmolekulare Verbindungen, z. T. sogar signifikant, zunehmen. Bei der Deposition ergibt sich dagegen für die meisten PAH ein Rückgang, auch wenn dieser nur für Acenaphthylen und Fluoren statistisch signifikant ist.

Für die PCB-Konzentrationen ist für die Immission kein einheitlicher zeitlicher Trend erkennbar. Die PCB-Kongenere 28 und 123 nehmen signifikant ab, während die PCB-Kongenere 114, 138 und 180 signifikant zunehmen. Insgesamt scheinen die Depositionen tendenziell rückläufig zu sein, wenn man von der Messperiode zwischen Oktober 2011 und Mai 2012, in der hohe Werte auftraten, absieht. Die PCB-Kongenere 126, 153 und 180 sind signifikant rückläufig. Somit zeigt das PCB 180 für die Immission und die Deposition ein entgegengesetztes Verhalten.

Die Immissionsmessungen für die PCDD/F zeigen, dass die PCDD stärker abnehmen als die PCDF. Lediglich für das 2,3,7,8-TCDF wurde eine signifikante Zunahme beobachtet. Für die Deposition ist die Abnahme bei wenigstens einem Drittel der gemessenen PCDD/F signifikant.

Tab. 2: Übersicht über das berechnete Trendverhalten von Einzelsubstanzen (PCDD/F, PCB, OCP, PAH). rot: signifikante lineare Zunahme ($p < 0,05$), gelb: signifikante lineare Abnahme ($p < 0,05$), grün: deutliche lineare Abnahme ($p < 0,001$)

	2378-TCDD	12378-PeCDD	123478-HxCDD	123678-HxCDD	123789-HxCDD	1234678-HpCDD	OCDD	Summe TCDD	Summe PeCDD	Summe HxCDD
PCDD/F_Imm										
PCDD/F_Dep						- (**)	- (**)	- (*)		- (*)
	Summe HpCDD	2378-TCDF	12378-PeCDF	23478-PeCDF	123478-HxCDF	123678-HxCDF	234678-HxCDF	123789-HxCDF	1234678-HpCDF	1234789-HpCDF
PCDD/F_Imm		+ (*)			- (*)	- (*)	- (*)		- (**)	
PCDD/F_Dep	- (**)						- (*)		- (*)	
	OCDF	Summe TCDF	Summe PeCDF	Summe HxCDF	Summe HpCDF	Summe PCDD	Summe PCDF	Summe PCDD/F	Summe 2378-Isomere	TEQ (ITEF)
PCDD/F_Imm		+ (*)				- (*)				
PCDD/F_Dep	- (*)		- (**)			- (**)	- (*)	- (**)	- (**)	- (**)
	#77	#81	#126	#169	#105	#114	#118	#123	#156	#157
PCB_Imm						+ (*)		- (*)		
PCB_Dep			- (*)							
	#167	#189	TE-PCB (WHO)	#28	#52	#101	#138	#153	#180	Ind-PCB
PCB_Imm				- (*)			+ (*)		+ (*)	
PCB_Dep								- (*)	- (*)	- (*)
	alpha-HCH	beta-HCH	gamma-HCH	deka-HCH	epsilon-HCH	PeCB	HCB	PCA	OCS	4,4'-DDT
OCP_Imm						- (*)				
OCP_Dep			- (**)			- (*)				
	2,4'-DDT	4,4'-DDD	2,4'-DDD	4,4'-DDE	2,4'-DDE	trans-CHL	cis-CHL	oxy-CHL	HC	cis-HCE
OCP_Imm	- (*)									
OCP_Dep										- (*)
	trans-HCE	Aldrin	Dieldrin	Endrin	alpha-Endo	beta-Endo	Methoxychlor	Mirex		
OCP_Imm					- (*)	- (*)				
OCP_Dep		- (*)		- (*)	- (**)	- (**)				
	NAP	ACL	AC	FL	PHE	AN	FA	PY	BaA	CHR
PAH_Imm										
PAH_Dep		- (*)		- (*)						
	BbFA	BkFA	BaP	IP	BghiP	DBahA			Zunahme p<0,05	
PAH_Imm		+ (*)		+ (*)	+ (*)				Abnahme p<0,05	
PAH_Dep									Abnahme p<0,001	

4 Ausblick

Generell sollen die Untersuchungen in allen Bereichen (Luft, Wasser) insbesondere zur Ressourcenschonung hochwertiger Trinkwasserreservoirs und deren hintergrundbedingten Belastung durch diffuse Einträge weitergeführt werden. Die Ergebnisse für das Endosulfansulfat und für einige bromierte Flammschutzmittel sowie für Dechloran Plus belegen eindrucksvoll die Notwendigkeit, zusätzliche POP in die Untersuchungen einzubeziehen.

Derzeit besteht Entwicklungsbedarf hinsichtlich der der Probengenerierung für die Deposition, insbesondere in Hinblick auf die Durchlässigkeitsbeiwerte neuer Adsorbentien für die neuartigen („emerging“) POP. Die derzeit am Markt zur Verfügung stehenden Materialien erwiesen sich sowohl im Hinblick auf die Durchlässigkeit als auch die Reinheit als wenig geeignet.

Im Rahmen des Virtuellen Alpen-Observatoriums (VAO-II) konnte über das Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) seitens des HMGU ein Antrag zur Fortsetzung der POP-Messungen an der UFS in Zusammenarbeit mit den alpinen Observatorien in Österreich, Italien und der Schweiz eingereicht werden. Mit der Bewilligung des Antrags kann gewährleistet werden, dass die Immissions- und Depositionsuntersuchungen bis 2017 weitergeführt werden können. Somit besteht die Möglichkeit, die POP an dem alpinen bayerischen Standort Schneefernerhaus weiter zu verfolgen

5 Literatur

CHANG, K.-F., FANG, G.-C., LO, C., BAI, H. (2003): Estimating PAH dry deposition by measuring gas and particle phase concentrations in ambient air *Aerosol Air Qual. Res.*, **3**(1): 4151

GIOIA, R., OFFENBERG, J. H., GIGLIOTTI, C. L., TOTTEN, L. A., DU, S., EISENREICH, S. J. (2005): Atmospheric concentrations and deposition of organochlorine pesticides in the US Mid-Atlantic region *Atmos. Environ.*, **39**(12): 23092322

KIRCHNER, M., JAKOBI, G., LEVY, W., KOCS, G., HENKELMANN, B., PFISTER, G., BERNHÖFT, S., FISCHER, N., SCHRAMM, K.-W., HANGEN, E., KÖRNER, W., KRONAWITTER, H. (2011): Erfassung von persistenten organischen Schadstoffen im Alpenraum POPALP, Teil Boden, Nadeln, Deposition und Luft – Forschungsbericht, Helmholtz Zentrum München, Neuherberg, Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU), Augsburg

http://www.lfu.bayern.de/umweltqualitaet/umweltbeobachtung/schadstoffe_luft/projekte/doc/schlussbericht_popalp.pdf

MOTELAY-MASSEI, A., OLLIVON, D., GARBAN, B., TIPHAGNE-LARCHER, K., ZIMMERLIN, I., CHEVREUIL, M. (2007): PAH in the bulk atmospheric deposition of the Seine river basin: Source identification and apportionment by ratios, multivariate statistical techniques and scanning electron microscopy *Chemosphere*, **67**(2): 312321

ODABASI, M., SOFUOGLU, A., VARDAR, N., TASDEMIR, Y., HOLSEN, T. M. (1999): Measurement of dry deposition and air-water exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons with the water surface sampler *Environ. Sci. Technol.*, **33**(3): 426434

OFFENTHALER, I., BASSAN, R., BELIS, C., GARO-STACH, I., GANZ, S., IOZZA, S., JAKOBI, G., KAISER, A., KIRCHNER, M., KNOTH, W., KRÄUCHI, N., LEVY, W., MOCHE, W., NURMI-LEGAT, J., RACCANELLI, S., SCHRAMM, K.-W., SCHRÖDER, P., SEDEVI, I., SIMONČIČ, P., STAUDINGER, M., THANNER, G., UHL, M., VILHAR, U., WEISS, P. (2009): MONARPOP 2009 Technical Report

http://www.monarpop.at/downloads/MONARPOP_Technical_Report.pdf

SCHRAMM, K.-W., HENKELMANN, B., FISCHER, N., LEVY, W. (2011) Erfassung von persistenten organischen Schadstoffen im Alpenraum POPALP, Teil Quellwasser Forschungsbericht, Helmholtz Zentrum München, Neuherberg, Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU), Augsburg

http://www.lfu.bayern.de/umweltqualitaet/umweltbeobachtung/schadstoffe_luft/projekte/doc/schlussbericht_popalp_quellwasser.pdf

UMWELTBUNDESAMT (2004): Qualitätssicherungs-Handbuch des UBA-Messnetzes Texte 28/04

<http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/2766.pdf>

