

Veränderungen im Eintrag von Schadstoffen in die Umwelt

Hochauflösende geochemische Sedimentuntersuchung
in zwei Stauseen der Ruhr (Nordrhein-Westfalen)

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von
Annette Regier
aus Hamburg

Shaker Verlag
Aachen 2003

Berichterstatter: PD Dr. Lorenz Schwark
Prof. Dr. Detlev Leythaeuser

Tag der mündlichen Prüfung: 26.11.2002

Berichte aus der Umweltwissenschaft

Annette Regier

**Veränderungen im Eintrag von Schadstoffen
in die Umwelt**

Hochauflösende geochemische Sedimentuntersuchung
in zwei Stauseen der Ruhr (Nordrhein-Westfalen)

D38 (Diss. Universität zu Köln)

Shaker Verlag
Aachen 2003

Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Zugl.: Köln, Univ., Diss., 2002

Copyright Shaker Verlag 2003

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8322-2166-2

ISSN 0946-7173

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet : www.shaker.de • eMail:info@shaker.de

Kurzfassung

Datierte Sedimentkerne aus zwei Ruhr-Stauseen wurden auf den zeitlichen Verlauf ihrer Belastung mit organischen Schadstoffen untersucht. Es wurden die Gehalte von n-Alkanen, Biomarkern (Terpanen), PAK, PCB, Tensidbegleitstoffen (LAB, TPB, NP, Phosphat) und Fäkalsterolen (z.B. Koprostanol) bestimmt. Sie wurden durch Bleikonzentrationen und -isotopie ergänzt. Die durchgeführte organische Analytik beinhaltet Lösemittelextraktion, gefolgt von einer Flüssigchromatographie und einer Quantifizierung mittels GC/GC-MS.

Aus der chronologischen Entwicklung der Schadstoffbelastung in den Sedimenten lassen sich Rückschlüsse auf (1) Emissionsquellen, (2) Eintragspfade und (3) den Einfluß von Umweltschutzmaßnahmen ziehen. Es zeigt sich, daß Kohleverbrennung den Hauptanteil an PAK-Emissionen trägt. Über PAK-Ratios lässt sich der Straßenverkehr als weiterer Emittent identifizieren. Das gleiche gilt für die gesättigten Kohlenwasserstoffe, bei denen die n-Alkane hauptsächlich aus der Kohleverbrennung, die Terpene jedoch aus dem Verkehr stammen. Die PCB-Einträge sind zum einen an deren globale Nutzung, zum anderen an die regionale industrielle Entwicklung gekoppelt. Der Konzentrationsverlauf der abwasserbürtigen Tensidbegleitstoffe reagiert auf Veränderungen im Verbrauch und in der Abwasserreinigung. Eine Verbesserung der Klärleistung wird auch von der Entwicklung der Fäkalsterolzusammensetzung bestätigt.

Die für die einzelnen Stoffklassen ermittelten Responsefaktoren liegen im allgemeinen bei nur wenigen Jahren. Sie unterstützen die These, daß die Schadstoffe in den Sedimenten überwiegend auf lokale Einträge zurückzuführen sind, und Umweltregulierungsmaßnahmen erfolgreich zur Emissionsreduzierung beigetragen haben.

Abstract

Dated sediment cores from two reservoir lakes in the Ruhr River have been investigated to establish a chronology of contamination with organic pollutants. Concentrations of n-alkanes, biomarkers (terpenes), PAH, PCB, detergent derived compounds (LAB, TPB, NP, phosphate), and fecal sterols (e.g. coprostanol) have been determined. Supplementary lead concentrations and isotopic composition have been analysed. The analytical procedure includes solvent extraction, liquid-chromatography and GC/GC-MS quantification.

From the historical trend of sediment pollution (1) sources of contamination, (2) input pathways, and (3) the influence of environmental protection measurements can be deduced. Source apportionment for PAH based on the analysis of several PAH ratios identifies coal combustion as the mayor PAH source and traffic as another important factor. The same is true for the saturated hydrocarbon, where n-alkanes originate mainly from coal combustion and terpenes from traffic. PCB input can be coupled to global consumption as well as the economic situation in the surrounding industrial area. The concentration trends of detergent derived compounds in the sediment are influenced by consumption (detergent act) and waste water management (biological treatment). The latter is also documented by fecal sterol composition.

Response factors for the analysed compounds are of the order of a few years. They stress the interpretation of sediment pollution from mainly local sources and the effectiveness of environmental protection measurements on emission rates.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	V
Abbildungsverzeichnis	VII
Tabellenverzeichnis	XIV
Abkürzungsverzeichnis	XV
1 Einleitung	1
1.1 Zielsetzung	2
1.2 Untersuchungsgebiet	3
1.2.1 Ruhreinzugsgebiet	3
1.2.2 Stauseen	5
1.2.2.1 Harkortsee	6
1.2.2.2 Stauanlage Echthausen	8
1.2.3 Geologie des Einzugsgebiets	9
1.3 Schadstoffquellen	11
1.3.1 Abwasser	11
1.3.2 Oberflächenablauf	12
1.3.3 Atmosphärischer Eintrag	13
1.3.4 Natürliche Schadstoffquellen	14
1.4 Geschichte der Industrie im Untersuchungsgebiet	14
1.4.1 Kohlenförderung	14
1.4.2 Eisen und Stahlerzeugung	16
1.4.3 Blei-Zink-Erz-Förderung	17
1.4.4 Industriegeschichte im Einzugsgebiet des Harkortsees	18
1.4.5 Industriegeschichte im Einzugsgebiet der Stauanlage Echthausen	19
1.5 Gesetzliche Regelungen	19
1.5.1 Gewässerschutz	20
1.5.2 Schutz der Atmosphäre	21
1.5.3 Bodenschutz	23
1.5.4 Chemikaliengesetze	23
2 Analytische Methoden	24
2.1 Probenahme	24
2.2 Probenvorbereitung	24
2.3 Schliffpräparation	24
2.4 Bulkparameter	25
2.4.1 Trockensubstanz	25
2.4.2 Suszeptibilitätsmessungen	25
2.4.3 CNS-Analyse	25
2.5 Radiometrische Datierung	26
2.6 Organische Analyse	27
2.6.1 Extraktion	28
2.6.2 Chromatographische Trennung	28

2.6.2.1 NSO-Separator	28
2.6.2.2 MPLC	29
2.6.3 Derivatisieren.....	30
2.6.4 Gaschromatographische Analytik	30
2.7 Anorganische Analytik mit Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).....	33
2.8 Bleiisotopenbestimmung	34
2.9 Statistische Auswertung	34
3 Untersuchte geochemische Parameter.....	35
3.1 Sedimentologie und Elementaranalyse.....	35
3.1.1 Sedimentologie	35
3.1.2 Magnetische Suszeptibilität	35
3.1.3 Datierung	36
3.1.3.1 Markerhorizonte	36
3.1.3.2 Radiometrische Datierung.....	36
3.1.4 Redox-Parameter	38
3.1.5 Elementarzusammensetzung	38
3.2 Aliphatische und alicyclische Kohlenwasserstoffe	38
3.2.1 Struktur und Vorkommen.....	39
3.2.2 Quellenzuweisung	42
3.3 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe.....	44
3.3.1 Struktur	44
3.3.2 Eigenschaften und Verhalten in der Umwelt.....	46
3.3.3 PAK-Quellen	47
3.3.3.1 Verbrennung	47
3.3.3.2 Diagenese	49
3.3.3.3 Fossile Brennstoffe	50
3.3.3.4 Andere PAK-Quellen	50
3.3.4 Quellenanalyse	50
3.3.5 Toxizität	52
3.3.6 PAK in Sedimenten.....	52
3.4 Tensidbegleitstoffe	53
3.4.1 Alkylbenzole.....	53
3.4.1.1 Struktur.....	54
3.4.1.2 Verwendung	54
3.4.1.3 Darstellung	55
3.4.1.4 Abbauverhalten	56
3.4.1.5 Vorkommen in der Umwelt.....	56
3.4.2 Nonylphenole.....	57
3.4.2.1 Struktur und Toxizität	57
3.4.2.2 Verwendung	58
3.4.2.3 Abbauverhalten	58
3.4.2.4 Vorkommen in der Umwelt	59
3.4.3 Phosphat.....	59
3.4.3.1 Technische Anwendung in WRM	60
3.4.3.2 Verhalten in der Umwelt	60
3.5 Koprostanol und andere Sterole	60

3.5.1 Struktur und Vorkommen von Sterolen	61
3.5.2 Verhalten und Vorkommen in der Umwelt	62
3.6 Polychlorierte Biphenyle	64
3.6.1 Struktur.....	64
3.6.2 Eigenschaften	65
3.6.3 Darstellung	66
3.6.4 Verwendung	66
3.6.5 Toxizität.....	68
3.6.6 Metabolismus	69
3.6.7 Verhalten in der Umwelt.....	69
3.6.8 Entwicklung der PCB-Analytik.....	70
3.7 Blei und Bleiisotopie	71
3.7.1 Förderung.....	71
3.7.2 Verwendung	71
3.7.3 Quellen für Blei in der Umwelt.....	71
3.7.3.1 Verkehr	71
3.7.3.2 Bleibergbau	72
3.7.3.3 Industrielle Bleiquellen.....	73
3.7.3.4 Natürliches Blei.....	73
3.7.4 Toxizität.....	73
3.7.5 Bleiisotopie	73
4 Auswertung	76
4.1 Sedimentologie und Bulkparameter	76
4.1.1 Harkortseekern Nr. 7 (H07).....	76
4.1.1.1 Sedimentologie und Bulkparameter	76
4.1.1.2 Magnetische Suszeptibilität	79
4.1.1.3 Radiometrische Datierung	81
4.1.1.4 Redox-Parameter	82
4.1.1.5 Zusammenfassung	83
4.1.2 Harkortseekern Nr. 13 (H13).....	83
4.1.2.1 Sedimentologie und Bulkparameter	83
4.1.2.2 Magnetische Suszeptibilität	86
4.1.2.3 Radiometrische Datierung	87
4.1.2.4 Redox-Parameter	88
4.1.2.5 Zusammenfassung	89
4.1.3 Kern Korrelationen im Harkortsee.....	89
4.1.4 Echthausen Kern Nr. 2 (E02).....	91
4.1.4.1 Sedimentologie und Bulkparameter	91
4.1.4.2 Magnetische Suszeptibilität	93
4.1.4.3 Radiometrische Datierung	94
4.1.4.4 Redox-Parameter	95
4.1.4.5 Zusammenfassung	96
4.1.5 Zusammensetzung des organischen Materials.....	96
4.2 Aliphatische und alicyclische Kohlenwasserstoffe	98
4.2.1 Harkortsee.....	100
4.2.2 Stauanlage Echthausen	109

4.2.3 Zusammenfassung und Kernvergleich	112
4.3 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe.....	113
4.3.1 Harkortsee	118
4.3.2 Stauanlage Echthausen.....	128
4.3.3 Zusammenfassung und Kernvergleich	133
4.4 Tensidbegleitstoffe	136
4.4.1 Alkylbenzole.....	136
4.4.1.1 Harkortsee.....	138
4.4.1.2 Stauanlage Echthausen	139
4.4.1.3 Zusammenfassung.....	141
4.4.2 Nonylphenole (NP)	143
4.4.3 Phosphat.....	144
4.4.4 Zusammenfassung und Kernvergleich	145
4.5 Koprostanol und andere Sterole	146
4.5.1 Harkortsee	148
4.5.2 Stauanlage Echthausen.....	153
4.5.3 Zusammenfassung und Kernvergleich	154
4.6 Polychlorierte Biphenyle (PCB)	156
4.6.1 Harkortsee	158
4.6.2 Stauanlage Echthausen.....	166
4.6.3 Zusammenfassung und Kernvergleich	169
4.7 Blei und Bleisotopie	171
4.7.1 Harkortsee	173
4.7.2 Stauanlage Echthausen.....	176
4.7.3 Zusammenfassung und Kernvergleich	176
4.8 Zusammenfassung und Interpretation.....	177
5 Diskussion.....	189
6 Literatur.....	192
Anhang	

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung von Herrn Dr. Schwark und Herrn Prof. Dr. Leythaeuser im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 419 „Umweltprobleme eines industriellen Ballungsraumes - Naturwissenschaftliche Lösungsansätze und sozialwissenschaftliche Implikationen“. Herrn Dr. Schwark gilt mein besonderer Dank für die intensive Betreuung, sein stetiges Interesse am Fortgang der Arbeit und die hervorragende Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. Leythaeuser danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Brinkmann vom Ruhrverband in Herdecke und seinen Mitarbeitern sowie Herrn Peterwitz von der Gelsenwasser AG in Gelsenkirchen und den Mitarbeitern in der Wassergewinnungsanlage Echthausen für ihre Hilfsbereitschaft und ihre Geduld bei den zahlreichen Probenahmearaktionen. Danken möchte ich auch Herrn O'Daniel von der Aachener Siedlungs- und Wohnungsgesellschaft mbH, Köln, der uns freundlicherweise die Floßelemente für die Probenahme zur Verfügung gestellt hat.

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe „Organische Geochemie“ an der Universität zu Köln danke ich ganz herzlich für die gute Arbeitsatmosphäre.

Mein Dank gilt auch den vielen wissenschaftlichen Hilfskräften, die unermüdlich Proben extrahiert und getrennt haben und auch viele undankbare Tätigkeiten verrichten mußten.

Besonderen Dank möchte ich Renate Lösing, Dipl.-Chem.-Ing. Bianca Stapper und Dipl.-Chem.-Ing. Yassin Hardi aussprechen, die mich immer mit Rat und Tat unterstützt haben. Bei Dr. Klaus Zink und Dipl.-Geol. Guido Lüniger, die mir in vielen Diskussionen geologisch auf die Sprünge geholfen haben, bedanke ich mich herzlich. Dipl.-Geol. Guido Lüniger gilt zusätzlich mein Dank für die Hilfe bei den immerwährenden Computerproblemen. Dipl.-Geol. Guido Wiesenbergs möchte ich besonders für die Einblicke in seine Diplomarbeit „Der rezente Schadstoffeintrag in den Harkortsee (Nordrhein Westfalen) anhand der Oberflächensedimente seines Einzugsgebiets“ danken. Der größte Dank gebührt jedoch Dipl.-Geol. Hella Rüßkamp, die gemeinsam mit mir viele große Schwierigkeiten überwunden hat.

Des Weiteren möchte ich mich bei Dr. Gerd Weckwerth für die Datierung bedanken, bei Dr. Manfred Thönnessen für die Möglichkeit der Gerätenutzung, bei Dr. Brigitte Auer für die Bereitstellung von Probenahmegerätschaften, bei Dr. Markus Klein für einen Großteil der RFA-Messungen und bei Dipl.-Chem. Jens Rosenbaum (Uni-GH-Essen) für weitere RFA-Messungen und viele Hintergrundinformationen zum Einzugsgebiet.

Für die Möglichkeit, meine Doktorarbeit im Rahmen des SFB 419 durchführen zu können, bin ich sehr dankbar. Ein komplexes Thema wie die Umweltuntersuchung läßt sich nur interdisziplinär angehen. Deshalb danke ich den SFB-Mitarbeitern aus anderen beteiligten Instituten für die vielen Diskussionen, die meinen Blick für interdisziplinäre Lösungsansätze geschärft haben. Großen Dank schulde ich auch dem Organisationsteam des SFB, das sich immer aller Probleme angenommen hat.

Für die finanzielle Unterstützung habe ich der DFG zu danken, die durch die Bewilligung des SFB 419 die Arbeit erst möglich gemacht hat.

Für die kritische Durchsicht des Manuskriptes möchte ich Dr. Stefan Schrader, Dipl.-Chem.-Ing. Bianca Stapper und Wilfried Krause herzlich danken.

Zum Schluß möchte ich noch meinen Eltern, meiner Schwester und meinem Freund Stefan für ihre Geduld und Unterstützung danken, die zur Fertigstellung dieser Arbeit notwendig waren.

Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1: Ausschnitt aus dem Ruhrereinzugsgebiet mit der Lage größerer Talsperren. Die untersuchten Seen, Harkortsee und Stauanlage Echthausen, sind in den Ausschnittskarten (Abb. 3 und Abb. 4) im Detail dargestellt. Die gestrichelten Linien markieren die Wasserscheiden zwischen den Teileinzugsgebieten.
- Abb. 2: Jährliche Ruhrabflußmengen am Pegel Hattingen (Ruhrverband 1973-1997; Ruhrverband 1988).
- Abb. 3: Lage der Probenahmepunkte im Harkortsee.
- Abb. 4: Lage der Probenahmepunkte in der Stauanlage Echthausen.
- Abb. 5: Geologie des Ruhrereinzugsgebiets (Neumann-Mahlkau & Niehaus 1984).
- Abb. 6: Absatz von Autokraftstoffen in Deutschland in Millionen Litern (Mineralölwirtschaftsverband 1999).
- Abb. 7: Steinkohlenbergbau im Ruhrrevier nach Dieter (1995).
- Abb. 8: Steinkohlenförderung (—) und Haldenbestand (---) des Ruhrreviers (Lüftner 1996, Kommunalverband Ruhrgebiet 1994, Dege 1972, Adelshauser 1984).
- Abb. 9: Rohstahlerzeugung (—) in Nordrhein-Westfalen seit 1930 (Kommunalverband Ruhrgebiet 1994), spezifische Staubemission (■) und resultierende absolute Staubemissionen (---) (Eickelpasch et al. 1980).
- Abb. 10: Bleiförderung in (a) Ramsbeck (Bauer et al. 1979) / Meggen (Raack et al. 1950-1994) und (b) Deutschland (Metallgesellschaft AG 1938-1992).
- Abb. 11: Radioaktivität des Ruhrwassers bei Arnsberg als Wochendurchschnitt der β -Aktivität in Bq/l. Vergleich von 1962 und 1986 (Ruhrverband 1986).
- Abb. 12: Strukturen der untersuchten aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffe.
- Abb. 13: Strukturen ausgewählter PAK. *PAK der EPA-Liste, [†]PAK der TVO (EPA = US Environmental Protection Agency, TVO = deutsche Trinkwasserverordnung).
- Abb. 14: Relativer Anteil der PAK als Funktion der Zahl der Alkylkohlenstoffatome bei verschiedenen Temperaturen (Bjørseth & Ramdahl 1985).
- Abb. 15: Strukturen ausgewählter Alkylbenzole und Alkylbenzolsulfonate (*ein Isomer).
- Abb. 16: Zusammenhang von I/E und Abbaurate in einem Inkubationsexperiment bei aerober Durchmischung: O 25-28°C, 6 Tage; Δ 26-28°C, 6 Tage; □ 13-19°C, 32 Tage. Unter anaeroben Bedingungen: keine Veränderungen (Takada & Ishiwatari 1990).
- Abb. 17: Struktur eines Nonylphenolisomers. Im Vergleich dazu das Östrogen 17 β -Estradiol.
- Abb. 18: Biodegradation von Nonylphenolethoxylat in unterschiedlichen Milieus.
- Abb. 19: Strukturformeln der untersuchten Sterole.
- Abb. 20: Darstellung der allgemeinen Struktur und Nomenklatur der PCBs.
- Abb. 21: Strukturen der höher toxischen CBs und der strukturell ähnlichen Dioxine und Furane: 2,3,7,8-TCDD und 2,3,7,8-TCDF (TEF = Toxizitätsäquivalentfaktor).
- Abb. 22: Benzin-Verbrauch (verbleit, unverbleit) und Benzin-Blei-Emissionen in Deutschland (Hagner 1999).
- Abb. 23: Korngrößenverteilung, Trockengewicht (TG) und Aluminiumgehalt im Kern H07 (Jahresskala nicht linear).
- Abb. 24: Ergebnisse der CNS-Messungen am Kern H07: Gesamtkohlenstoff (TC), Carbonat, organischer Kohlenstoff (TOC), Schwefel und das molare C/N-Ratio. Der Kernabschnitt 60 bis 93 cm ist nicht dargestellt (Legende s. Abb. 23, Jahresskala nicht linear).

- Abb. 25: Korrelationen von TOC mit TC (a) und von TS (b) bzw. C/N (c) mit TOC für den Kern H07.
◆ Gesamter Kern, \triangle 0 - 10 cm, \diamond 10 - 38 cm, \blacktriangledown 38 - 93 cm.
- Abb. 26: Gesamt-Eisengehalt (Fe_P) und massennormierte Suszeptibilität (κ/m) in den Proben des Kerns H07, sowie der Beitrag der magnetischen (Fe_M) und der nichtmagnetischen (Fe_N) Fraktion (Jahresskala nicht linear).
- Abb. 27: Ergebnisse der radiometrischen Datierung (^{210}Pb , ^{137}Cs) und Identifikation von Markerhorizonten für den Kern H07. Die Sedimentationsrate (■) basiert auf den Cs-Altern.
- Abb. 28: Teufendiagramm der redoxsensitiven Elemente Eisen und Mangan, des Mn/Fe -Verhältnisses und der ^{210}Pb -Aktivität im Kern H07. Mögliche oxische Bereiche sind grau hinterlegt (Legende s. Abb. 23, Jahresskala nicht linear).
- Abb. 29: Trockengewicht (TG), Aluminiumgehalt und Glühverlust (LOI) im Kern H13 (Jahresskala nicht linear).
- Abb. 30: Ergebnisse der CNS-Messungen am Kern H13: Gesamtkohlenstoff (TC), Carbonat, organischer Kohlenstoff (TOC), Schwefel und das molare C/N-Ratio (Legende s. Abb. 29, Jahresskala nicht linear).
- Abb. 31: Korrelationen von TOC mit TC (a) und von TS (b) bzw. C/N (c) mit TOC für den Kern 13.
◆ Gesamter Kern, \triangle 0 - 13 cm, \diamond 13 - 47 cm, \blacktriangledown 47 - 70 cm.
- Abb. 32: Gesamt-Eisengehalt (Fe_P) und massennormierte Suszeptibilität (κ/m) in den Proben des Kerns H13, sowie der Beitrag der magnetischen (Fe_M) und der nichtmagnetischen (Fe_N) Fraktion (Jahresskala nicht linear).
- Abb. 33: Ergebnisse der radiometrischen Datierung und Identifikation von Markerhorizonten für den Kern H13: ^{210}Pb -Aktivität (—) und ^{137}Cs -Aktivität (-♦-). Die Sedimentationsrate (■) basiert auf dem Cäsium-modifizierten Altersmodell.
- Abb. 34: (a) Zusammenhang zwischen der kumulativen Trockenmasse und der ^{210}Pb -Aktivität beim C.F.C.S.-Modell (—), und des mit den Cs-Altern ermittelten Zusammenhangs (---). (b) ^{210}Pb -Aktivität in Abhängigkeit von der Tiefe mit der Ausgleichskurve (—) und das Cs-modifizierten Altersmodell (---).
- Abb. 35: Teufendiagramm der redoxsensitiven Elemente Eisen und Mangan, des Mn/Fe-Verhältnisses und der ^{210}Pb -Aktivität im Kern H13. Mn-Konzentrationen unterhalb der Nachweigrenze (+). Mögliche oxische Bereiche sind grau hinterlegt (Legende s. Abb. 29, Jahresskala nicht linear).
- Abb. 36: Korrelation von sieben Kernen aus dem Harkortsee mit Hilfe von (a) Suszeptibilität [$\mu SI/g$] und (b) Trockensubstanz [%]. Der Wechsel von grau und weiß hinterlegten Bereichen markiert ähnliche Sedimenthorizonte.
- Abb. 37: Trockengewicht (TG) und Aluminiumgehalt und Glühverlust (LOI) im Kern E02 (Jahresskala nicht linear).
- Abb. 38: Ergebnisse der CNS-Messungen am Kern E02: Gesamtkohlenstoff (TC), Carbonat, organischer Kohlenstoff (TOC), Schwefel und das molare C/N-Verhältnis (Legende s. Abb. 37, Jahresskala nicht linear).
- Abb. 39: Korrelationen von TOC mit TC (a) und von TS (b) bzw. C/N (c) mit TOC für den Kern E02.
◆ Gesamter Kern, \triangle 0 - 19 cm, \diamond 19 - 49 cm, \blacktriangledown 49 - 121 cm.
- Abb. 40: Gesamt-Eisengehalt (Fe_P) und massennormierte Suszeptibilität (κ/m) in den Proben des Kerns E02, sowie der Beitrag der magnetischen (Fe_M) und der nichtmagnetischen (Fe_N) Eisenfraktion. (Jahresskala nicht linear).
- Abb. 41: Ergebnisse der radiometrischen Datierung und Identifikation von Markerhorizonten für den Kern E02: ^{210}Pb -Aktivität (—) und ^{137}Cs -Aktivität (-♦-). Die Sedimentationsrate (■) basiert auf den Cs-Altern.
- Abb. 42: Teufendiagramm der redoxsensitiven Elemente Eisen und Mangan, des Mn/Fe-Verhältnisses und der ^{210}Pb -Aktivität im Kern E02. Mögliche oxische Bereiche sind grau hinterlegt (Legende s. Abb. 37, Jahresskala nicht linear).
- Abb. 43: Mittlere Zusammensetzung von Sediment und organischem Material im Harkortseekern H07.

- Abb. 44: Darstellung von Extraktausbeute und TOC in den drei Kernen H07, H13 und E02.
- Abb. 45: Korrelationen von Extraktausbeute in µg/g Trockensediment und TS bzw. TOC.
- Abb. 46: TIC sowie Ionenspuren m/z 85, 217 und 191 der Alkanfraktionen von zwei Proben aus dem Kern H13.
- Abb. 47: Ionenspuren m/z 85 (Probe 3) und m/z 191 (Probe 15) mit Peakzuweisungen, * = Diplopten, C₂₄/4 = tetracyclisches Diterpen.
- Abb. 48: Abhängigkeit gesättigter KW vom TOC im Kern H13: (a) n-Alkane (C₁₂ bis C₃₃), (b) Hopane { = Ts + Tm + C₂₉ + C₂₉Ts + C₃₀ + C₃₁(R+S) + C₃₂(R+S) + C₃₃(R+S) + C₃₄(R+S) + C₃₅(R+S)}, (c) Sterane (Summe m/z 217), (d) NKG.
- Abb. 49: Zusammensetzung der Alkane in den Sedimenten des Kerns H13. Belastungsstufen: I, V = natürlich, II, IV = belastet, III = hochbelastet.
- Abb. 50: Identifikation natürlicher und anthropogen belasteter Bereiche in den Sedimenten des Kerns H13. I, V = natürlich, II, IV = belastet, III = hochbelastet.
- Abb. 51: Bereich mit hoher anthropogener Belastung (III) im Kern H13.
- Abb. 52: Abschätzung anthropogener Einträge (A) der langkettigen n-Alkane und Hopane im Kern H13 (I, V = natürlich, II, IV = belastet, III = hochbelastet). Vergleich mit relevanten Emissionsquellen (Steinkohleverbrennung und Verkehr) und rechtlichen Maßnahmen.
- Abb. 53: Abhängigkeit gesättigter KW vom TOC im Kern H07: (a) n-Alkane (C₁₂ bis C₃₃), (b) Hopane { = Ts + Tm + C₂₉ + C₂₉Ts + C₃₀ + C₃₁(R+S) + C₃₂(R+S) + C₃₃(R+S) + C₃₄(R+S) + C₃₅(R+S)}, (c) Sterane (Summe m/z 217), (d) NKG.
- Abb. 54: Zusammensetzung der Alkane in den Sedimenten des Kerns H07. Belastungsstufen: I, V = natürlich, II, IV = belastet, III = hochbelastet. Das D/C₃₁-Hopan-Ratio ist mit zwei Konzentrationsskalen dargestellt. (--- Hiatus, unterhalb ist eine Datierung nicht möglich.)
- Abb. 55: Identifikation natürlicher und anthropogen belasteter Bereiche in den Sedimenten des Kern H07. I, V = natürlich, II, IV = belastet, III = hochbelastet. (--- Hiatus, unterhalb ist die Datierung nicht möglich.).
- Abb. 56: Identifikation des Kernbereichs mit hoher anthropogener Belastung (III) im Kern H07. (--- Hiatus, unterhalb ist eine Datierung nicht möglich.)
- Abb. 57: Abschätzung anthropogener Einträge (A) der langkettigen n-Alkane und Hopane im Kern H07 (I, V = natürlich, II, IV = belastet, III = hochbelastet, --- Hiatus, unterhalb ist eine Datierung nicht möglich). Vergleich mit relevanten Emissionsquellen (Steinkohleverbrennung und Verkehr) und rechtlichen Maßnahmen.
- Abb. 58: Abhängigkeit gesättigter KW vom TOC im Kern E02: (a) n-Alkane (C₁₂ bis C₃₃), (b) Hopane { = Ts + Tm + C₂₉ + C₂₉Ts + C₃₀ + C₃₁(R+S) + C₃₂(R+S) + C₃₃(R+S) + C₃₄(R+S) + C₃₅(R+S)}, (c) Sterane (Summe m/z 217), (d) NKG.
- Abb. 59: Zusammensetzung der Alkane in den Sedimenten des Kerns E02. Der grau hinterlegte Bereich entspricht dem anthropogen beeinflußten Bereich (II-IV) im Harkortsee.
- Abb. 60: Identifikation anthropogen belasteter Bereiche in den Sedimenten des Kerns E02.
- Abb. 61: Mögliche Lage eines anthropogen hochbelasteten Bereichs (III) im Kern E02, analog zu den Kernen H07 und H13.
- Abb. 62: Abschätzung anthropogener Einträge (A) der langkettigen n-Alkane und Hopane im Kern E02. Vergleich mit relevanten Emissionsquellen (Steinkohleverbrennung und Verkehr) und rechtlichen Maßnahmen.
- Abb. 63: Ionenspur nichtalkylierter Zwei- und Dreiring-Aromaten und Heteroaromaten mit m/z 128, 152, 154, 166, 168 und 184 (Kern H13, Probe 26; GC-Bedingungen s. 2.6.4).
- Abb. 64: Ionenspuren nichtalkylierter Drei- und Vierring-PAK mit m/z 178, 190, 202, 226 und 228 (Kern H13, Probe 26; GC-Bedingungen s. 2.6.4).
- Abb. 65: Ionenspuren nichtalkylierter Fünf- und Sechsring-PAK mit m/z 252 und 276 (Kern H13, Probe 26; GC-Bedingungen s. 2.6.4).

- Abb. 66: Ionenspuren der nichtalkylierten Fünfring-PAK mit m/z 278 (Kern H13, Probe 26; GC-Bedingungen s. 2.6.4).
- Abb. 67: Ionenspuren der Methyldibenzofurane (MDBF), Methyldibenzothiophene (MDBT) und Methylphenanthrene (MP) (Kern H13, Probe 26; GC-Bedingungen s. 2.6.4).
- Abb. 68: Ionenspur der Dimethylphenanthrene (DMP) und Ethylphenanthrene m/z 206 (Kern H13, Probe 26; GC-Bedingungen s. 2.6.4).
- Abb. 69: Gaschromatogramme zweier Aromatenfraktionen ($B[Fla] = B[b]Fla + B[j]Fla + B[k]Fla$; $B[Py] = B[e]Py + B[a]Py$; GC-Bedingungen s. 2.6.4).
- Abb. 70: Korrelation der PAK-Konzentration mit dem TOC in den drei Kernen H07, H13 und E02.
- Abb. 71: Konzentrationskurven verschiedener PAK-Summen, $B[a]Py$ und des aromatischen NKG im Kern H13.
- Abb. 72: PAK-Ratios zur Unterscheidung petrogen oder pyrogen dominierter Sedimentbereiche des Kerns H13.
- Abb. 73: PAK-Ratios zur Identifizierung verschiedener Eintragsquellen der PAK in den Sedimenten des Kerns H13 (I, V = natürlich, II, IV = belastet, III = hochbelastet).
- Abb. 74: PAK-Ratios zur Quantifizierung petrogener Emissionsquellen der PAK in den Sedimenten des Kerns H13 (I, V = natürlich, II, IV = belastet, III = hochbelastet).
- Abb. 75: C_0 normierte Darstellung der Alkylhomologen von Naphthalin und Phenanthren / Anthracen: C_1 (---), C_2 (···), C_3 (· – ·), C_4 (—) im Kern H13. Der graue Bereich entspricht dem Wert 1 und symbolisiert das unalkylierte Naphthalin bzw. Phenanthren+Anthracen.
- Abb. 76: Einteilung der Sedimentproben des Kerns H13 in petrogen und pyrogen dominierte Proben mit Hilfe der Verhältnisse P/A und Fla/Py (Budzinski et al. 1997).
- Abb. 77: Biogene PAK im Kern H13: Perylen, Reten, Pimanthren, Trimethyltetrahydrochrysene (Me_3THCh), Tetramethyloctahydrochrysene (Me_4OHCh).
- Abb. 78: Konzentrationskurven verschiedener PAK-Summen, $B[a]Py$ und des aromatischen NKG gegen im Kern H07 (--- Hiatus, unterhalb ist eine Datierung nicht möglich).
- Abb. 79: PAK-Ratios zur Unterscheidung petrogen oder pyrogen dominierter Sedimentbereiche des Kerns H07(--- Hiatus, unterhalb ist eine Datierung nicht möglich).
- Abb. 80: PAK-Ratios zur Identifizierung verschiedener Eintragsquellen der PAK in den Sedimenten des Kerns H07. (I, V = natürlich, II, IV = belastet, III = hochbelastet, --- Hiatus, unterhalb ist eine Datierung nicht möglich).
- Abb. 81: PAK-Ratios zur Quantifizierung petrogener Emissionsquellen der PAK in den Sedimenten des Kerns H07. (I, V = natürlich, II, IV = belastet, III = hochbelastet, --- Hiatus, unterhalb ist eine Datierung nicht möglich).
- Abb. 82: C_0 normierte Darstellung der Alkylhomologen von Naphthalin und Phenanthren / Anthracen: C_1 (---), C_2 (···), C_3 (· – ·), C_4 (—) im Kern H07. Der graue Bereich entspricht dem Wert 1 und symbolisiert das unalkylierte Naphthalin bzw. Phenanthren+Anthracen (--- Hiatus, unterhalb ist eine Datierung nicht möglich).
- Abb. 83: Einteilung der Sedimentproben des Kerns H07 in petrogen und pyrogen dominierte Proben mit Hilfe der Verhältnisse P/A und Fla/Py (Budzinski et al. 1997).
- Abb. 84: Biogene PAK im Kern H07: Perylen, Reten, Pimanthren, Trimethyltetrahydrochrysene (Me_3THCh), Tetramethyloctahydrochrysene (Me_4OHCh) (--- Hiatus, unterhalb ist eine Datierung nicht möglich).
- Abb. 85: Konzentrationskurven verschiedener PAK-Summen, $B[a]Py$, Phenanthren und des aromatischen NKG im Kern E02 (grau hinterlegter Bereich s. Text).
- Abb. 86: PAK-Ratios zur Unterscheidung petrogen oder pyrogen dominierter Sedimentbereiche des Kerns E02 (grau hinterlegter Bereich s. Text).
- Abb. 87: PAK-Ratios zur Identifizierung verschiedener Eintragsquellen der PAK in den Sedimenten des Kerns E02 (grau hinterlegter Bereich s. Text).

- Abb. 88: PAK-Ratios zur Quantifizierung petrogener Emissionsquellen der PAK in den Sedimenten des Kerns E02. (grau hinterlegter Bereich s. Text)
- Abb. 89: C_0 normierte Darstellung der Alkylhomologen von Naphthalin und Phenanthren / Anthracen C_1 (---), C_2 (···), C_3 (· · ·), C_4 (—) im Kern E02, der graue Bereich entspricht dem Wert 1 und symbolisiert das unalkylierte Naphthalin bzw. Phenanthren+Anthracen.
- Abb. 90: Einteilung der Sedimentproben des Kerns E02 in petrogen und pyrogen dominierte Proben mit Hilfe der Verhältnisse P/A und Fla/Py (Budzinski et al. 1997).
- Abb. 91: Biogene PAK im Kern E02: Perylen, Reten, Pimanthren, Trimethyltetrahydrochrysene (Me_3THCh), Tetramethyloctahydrochrysene (Me_4OHCh).
- Abb. 92: Diagramm zur Einteilung der PAK nach ihren Quellen in den Kernen H07, H13 und E02 nach Yunker et al. (2002).
- Abb. 93: Zusammenfassung der PAK-Konzentrationen in den Kernen H13, H07 und E02 (I, V = natürlich, II, IV = belastet, III = hochbelastet, H07: - - - Hiatus, unterhalb ist eine Datierung nicht möglich). Vergleich mit der Primärenergiegewinnung aus Steinkohle.
- Abb. 94: Zusammenfassung und Interpretation der NKG_{arom} -Konzentrationen in den Kernen H13, H07 und E02 (I, V = natürlich, II, IV = belastet, III = hochbelastet, H07: - - - Hiatus, unterhalb ist eine Datierung nicht möglich). Vergleich mit den möglichen Quellen Straßenverkehr ●, Eisen- und Stahlerzeugung ○ und rechtliche Maßnahmen.
- Abb. 95: Zusammenfassung der Konzentrationen biogener PAK in den Kernen H13, H07 und E02 (H07: - - - Hiatus, unterhalb ist eine Datierung nicht möglich).
- Abb. 96: Ionenfragmentogramme ($m/z = 246, 91, 105$) von TPB und LAB aus dem Kern H13 (Probe 35 bzw. 13).
- Abb. 97: Zusammenhang von TPB- (geschlossene) und LAB-Konzentration (offene Symbole) mit dem TOC in den drei untersuchten Kernen.
- Abb. 98: Konzentrationsprofile von TPB und LAB sowie Isomeren-Verhältnis (I/E) der LAB im Harkortseekern H13.
- Abb. 99: Konzentrationsprofile von TPB und LAB sowie Isomeren-Verhältnis (I/E) der LAB in den Harkortseekernen H07 und H13.
- Abb. 100: Konzentrationsprofile von TPB und LAB sowie Isomeren-Verhältnis (I/E) der LAB im Echthausenkern E02.
- Abb. 101: Vergleich der TPB und LAB Sedimentkonzentrationen im Kern H13 mit Tensidproduktionszahlen (Statistisches Bundesamt 1952-1999) und den Aniontensid-Konzentrationen als MBAS im Ruhrwasser an der Meßstelle „Zornige Ameise“, Essen (Ruhrverband 1973-1997) ◀ überregionale Maßnahmen, ◄ lokale Maßnahmen Harkortsee.
- Abb. 102: GC-Chromatogramme der Nonylphenole. Vergleich eines technischen Gemisches (Riedel-de Haën) mit einer Sedimentprobe aus dem Kern H07 (Nr. 28).
- Abb. 103: Konzentrationsverlauf der NP im Kern H13, H07 und E02. ◀ überregionale Maßnahmen, ◄ lokale Maßnahmen Harkortsee.
- Abb. 104: Vergleich der Phosphatgehalte in den Sedimentkernen H13 und E02 mit der Phosphatkonzentrationen im Ruhrwasser (Ruhrverband 1973-1997) und Phosphatverbrauchswerten (Neis 2001, Bayerisches Landesamt für Statistik und Datenverarbeitung 1998). ◀ überregionale Maßnahmen, ◄ lokale Maßnahmen Harkortsee.
- Abb. 105: Chromatogramm einer Alkohol-Sterolfraktion als TMS-Ether (GC-Bedingungen s. 2.6.4).
- Abb. 106: Zusammensetzung der Sterolfraktionen in ausgewählten Proben des Kerns H13.
- Abb. 107: Abhängigkeit des Koprostanolgehalts vom TOC für die Kerne (a) H07, (b) H13 und (c) E02. Im umrandeten Bereich liegen die Proben vom Top des jeweiligen Kerns.
- Abb. 108: Konzentrationsprofile der Sterole im Kern H13.
- Abb. 109: Koprostanol in $\mu\text{g/g}$ Sediment und die Koprostanolratios $5\beta/(5\beta+5\alpha)$, $27/(27+29)$ und K/E im Harkortseekern H13.

- Abb. 110: Konzentrationsprofile der Sterole im Kern H07.
- Abb. 111: Koprostanol in µg/g Sediment und die Koprostanolratios $5\beta/(5\beta+5\alpha)$, $27/(27+29)$ und K/E im Harkortseekern H07.
- Abb. 112: Konzentrationsprofile der Sterole im Kern E02.
- Abb. 113: Koprostanol in µg/g Sediment und die Koprostanolratios $5\beta/(5\beta+5\alpha)$, $27/(27+29)$ und K/E im Echthausenkern E02.
- Abb. 114: Ionenspuren der CB-Homologen im SIM mit Peakzuweisung (s. Anhang).
- Abb. 115: PCB-Gesamtkonzentrationen (Cl_3 - bis Cl_7 -CBs) in den Proben des Kerns H13. Die graue Fläche entspricht den Cl_3 - und Cl_4 -CBs.
- Abb. 116: Mustervergleich der Kongenerenzusammensetzung (in µg/g) ausgewählter Proben des Harkortseekerns H13.
- Abb. 117: Mustervergleich der Kongenerenzusammensetzung von Aroclorgemischen (in µg/g).
- Abb. 118: Graphische Darstellung der ersten zwei Faktoren der rotierten Ladungsmatrix der CBs aus den Sedimenten des Kerns H13: 3-CB ★, 4-CB △, 5-CB ◇, 6-CB □, 7-CB ○. Die kumulative Varianz beträgt 64%.
- Abb. 119: Graphische Darstellung der ersten zwei Faktoren der rotierten Faktorenwertematrix der Proben des Kerns H13: 1-11 △, 12 ★, 13-25 ▲, 26-32 ♦, 33-40 ▼, 41-65 ▽. Die kumulierte Varianz des ersten zwei Faktoren beträgt 64%.
Der kleine Kasten zeigt einen Überblick über alle Proben, der große Kasten eine Ausschnittsvergrößerung.
- Abb. 120: (a) Graphische Darstellung der ersten zwei Faktoren der rotierten Faktorenwertematrix der Proben des Kerns H13 und der Aroclor-Gemische. Dargestellte kumulierte Varianz 76%.
(b) Ausschnittsvergrößerung (1-11 △, 12 ★, 13-25 ▲, 26-32 ♦, 33-40 ▼, 41-65 ▽).
- Abb. 121: Homologenverteilung im Kern H13 (Teufenskala nicht linear).
- Abb. 122: PCB-Gesamtkonzentrationen (Cl_3 - bis Cl_7 -CBs) in den Proben des Kerns E02. Die graue Fläche entspricht den Cl_3 - und Cl_4 -CBs.
- Abb. 123: Graphische Darstellung der ersten zwei Faktoren der rotierten Ladungsmatrix der CBs aus den Sedimenten des Kerns E02: 3-CB ★, 4-CB △, 5-CB ◇, 6-CB □, 7-CB ○. Die kumulative Varianz beträgt 56%.
- Abb. 124: Graphische Darstellung der ersten zwei Faktoren der rotierten Faktorenwertematrix der Proben des Kerns E02: 1-21 △, 25-32 ▲, 33-39 ♦, 40-41 ▼, 44-121 ▽. Die kumulierte Varianz der ersten zwei Faktoren beträgt 56%.
- Abb. 125: Homologenverteilung im Kern E02 (Teufenskala nicht linear).
- Abb. 126: Gegenüberstellung von PCB-Konzentrationen in den untersuchten Sedimenten der Kerne H13 und E02 mit den PCB Produktionszahlen und gesetzlichen Regelungen in Deutschland. PCB-Gesamtkonzentrationen: Cl_3 - bis Cl_7 -CBs (—), Konzentration der Cl_3 - und Cl_4 -CBs (graue Fläche), Zuordnung der Belastungsbereiche s. Abb. 121 und 125. Produktionszahlen: Deutschland (1973-1980), OECD (1973-1977) und USA (1957-1978) (Lorenz & Neumeier 1983, Addison 1983).
- Abb. 127: Graphische Darstellung der Hauptkomponentenanalyse der CBs aus den Proben der Kerne H13 und E02. Die kumulative Varianz beträgt 54%.
(a) Rotierte Ladungsmatrix mit 3-CB ★, 4-CB △, 5-CB ◇, 6-CB □, 7-CB ○.
(b) Rotierte Faktorenwertematrix: offene Symbole E02; geschlossene Symbole H13 (Probe Nr. 12 rechts außerhalb des dargestellten Bereichs).
- Abb. 128: Blei-Gesamtkonzentration in den Kernen H13, H07 und E02 (--- Hiatus, unterhalb ist eine Datierung nicht möglich).
- Abb. 129: $^{206}_{207}\text{Pb}$ -Isotopensignale der untersuchten Proben im Harkortsee (H13), Auenlehm (H07), Stadtgartenteich Hagen und Stauanlage Echthausen (E02).
- Abb. 130: Isotopenzusammensetzung (a) einiger Luftproben deutscher Städte ♦ zusammengefaßt in der Ellipse und typischer Bleiquellen + (Grousset et al. 1994, Bollhöfer & Rosman 2001), Blei-

Zink-Erz bei Meggen □ (Doe 1970) und (b) der Sedimente des Harkortsees (H13) ●, der Stauanlage Echthausen (E02) △, des Auenlehms (H07) ☆, einer Probe aus einem Teich im Hagener Stadtgarten ○ und zum Vergleich ist die Ellipse städtischer Luftproben aus (a) ebenfalls dargestellt.

- Abb. 131: Gesamtbleikonzentration (Pb_P) —, Absolutkonzentrationen von Benzin-Blei (Pb_b) ◆ und geogenem Blei (Pb_g) + unter Verwendung des Zwei-Komponenten-Modells (a). Vergleich des Benzin-Bleis mit verkehrsbürtigen Bleiemissionen (Hagner 1999)(b), geogenes Blei (c) Kern H13.
- Abb. 132: Gesamtbleikonzentration (Pb_P) —, Absolutkonzentrationen von Benzin-Blei (Pb_b) ◆ und geogenem Blei (Pb_g) + unter Verwendung des Zwei-Komponenten-Modells für Kern E02 (a). Vergleich des Benzin-Bleis mit verkehrsbürtigen Bleiemissionen (Hagner 1999)(b). Vergleich des geogenen Bleis mit der Förderung in Ramsbeck (Bauer et al. 1979)(c).
- Abb. 133: Konzentrationsbereiche der untersuchten Schadstoffe in den Sedimenten der Kerne H13 (—), H07 (- - -) und E02 (- · -).
- Abb. 134: Zusammenfassung der Schadstoffkonzentrationen in den Sedimenten des Kerns H13. Die Meßpunkte sind durch eine handgezogene Trendkurve verbunden. Zum Vergleich sind Produktions-, Verbrauchs- oder Emissionswerte (—) und relevante gesetzliche Regelungen sowie lokale und globale Maßnahmen (—) integriert: ① 10.BImSchV (1978), ② PCB-Produktionsstop bei Monsanto, USA (1970), ③ BImSchG (1974), ④ BB und SF (KA Vorhalle, 1980), ⑤ TensidV (1977), ⑥ DetergV (1964 in Kraft getreten), ⑦ TK (KA Vorhalle, 1952), ⑧ Einführung des bleifreien Benzins (1985), ⑨ Bleigehalt im Benzin <0,15g/l (1976), ⑩ Bleigehalt im Benzin <0,4g/l (1972). Einordnung in gering belastete (I, V), mäßig belastete (II, IV) und hoch belastete (III) Sedimentbereiche.
- Abb. 135: Zusammenfassung der Schadstoffkonzentrationen in den Sedimenten des Kerns H07. Die Meßpunkte sind durch eine handgezogene Trendkurve verbunden. Zum Vergleich sind Produktions-, Verbrauchs- oder Emissionswerte (—) und relevante gesetzliche Regelungen sowie lokale und globale Maßnahmen (—) integriert: ① 10.BImSchV (1978), ② PCB-Produktionsstop bei Monsanto, USA (1970), ③ BImSchG (1974), ④ BB und SF (KA Vorhalle, 1980), ⑤ TensidV (1977), ⑥ DetergV (1964 in Kraft getreten), ⑦ TK (KA Vorhalle, 1952). Einordnung in gering belastete (I, V), mäßig belastete (II, IV) und hoch belastete (III) Sedimentbereiche.
- Abb. 136: Zusammenfassung der Schadstoffkonzentrationen in den Sedimenten des Kerns E02. Die Meßpunkte sind durch eine handgezogene Trendkurve verbunden. Zum Vergleich sind Produktions-, Verbrauchs- oder Emissionswerte (—) und relevante gesetzliche Regelungen sowie lokale und globale Maßnahmen (—) integriert: ① 10.BImSchV (1978), ② PCB-Produktionsstop bei Monsanto, USA (1970), ③ BImSchG (1974), ⑤ TensidV (1977), ⑥ DetergV (1964 in Kraft getreten), ⑧ Einführung des bleifreien Benzins (1985), ⑨ Bleigehalt im Benzin <0,15g/l (1976), ⑩ Bleigehalt im Benzin <0,4g/l (1972). Einordnung in gering belastete (V), mäßig bis hoch belastete (II-IV) Sedimentbereiche.
- Abb. 137: Biogene organische Verbindungen und Ratios sowie C/N-Ratios in den Kernen H13, H07 und E02.

Tabellenverzeichnis

- Tab. 1: Technischen Daten der untersuchten Stauseen (Kirsch et al. 1989)
- Tab. 2: Grenzwerte für Blei in Ottokraftstoffen, ¹⁾ Hagner (1999).
- Tab. 3: Eigenschaften der γ -Linien der für die Bleidatierung herangezogenen Nuklide.
- Tab. 4: Eluat-Fraktionen der Flüssigchromatographie und ihre Inhaltsstoffe.
- Tab. 5: Interne und externe Standards für die GC-Quantifizierung.
- Tab. 6: Übersicht über die verwendeten RFA-Meßprogramme.
- Tab. 7: Eigenschaften ausgesuchter PAK entnommen aus ^a Mackay & Collcott (1998), ^b Meharg et al. (1998).
- Tab. 8: Sterolverteilung in Fäkalien von Omnivoren (Mensch, Huhn, Schwein), Herbivoren (Rind, Schaf) und Karnivoren (Hund, Katze) aus Leeming et al. (1996)
- Tab. 9: Physiko-chemische Eigenschaften der CBs (Lang 1992, Sabljic 1987) * nur ein Isomer berücksichtigt.
- Tab. 10: Zusammensetzung technischer Aroclor und Clophen-Gemische (Die Angaben sind Durchschnittswerte).
- Tab. 11: Blei-Isotopenwerte verschiedener Luftproben und Bleiquellen. ¹⁾ Ewers & Schlipkötter (1984), ²⁾ Attendorn & Bowen (1997), ³⁾ Veysseyre et al. (2001), ⁴⁾ Krause et al. (1993), ⁵⁾ Chow & Earl (1972), ⁶⁾ Doe 1970, ⁷⁾ Wagner & Schneider (2002), ⁸⁾ Krahn & Baumann (1996), ⁹⁾ Monna et al. (2000), ¹⁰⁾ Véron et al. (1999).

Abkürzungsverzeichnis

AB	Alkylbenzole
ABS	Alkylbenzolsulfonate
AbwAG	Abwasserabgabengesetz
AbwV	Abwasserverordnung
AbwVwV	Rahmen-Abwasserverwaltungsvorschrift
amu	Atommasseneinheit
AP	Alkylphenole
APnEO	Alkylphenoxyethoxylate
BB	Belebungsbecken
BImSchG	Bundes-Immissionsschutzgesetz
BImSchV	Bundes-Immissionsschutzverordnung
BSTFA	N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid
CB	Chlorbiphenyl
C.F.C.S.	<i>constant flux constant sedimentation rate</i>
CIL	Cambridge Isotope Laboratories
CPI	Carbon preference index
C.R.S.	<i>constant rate of supply</i>
DCM	Dichlormethan
DetergG	Detergentiengesetz
DetergV	Detergentienverordnung
EPA	Umweltbehörde der USA (<i>Environmental Protection Agency</i>)
GC	Gaschromatographie
GfaV	Großfeuerungsanlagenverordnung
iD	Innendurchmesser
HC	<i>Hydrocarbons</i> (= KW)
HCl	Salzsäure
hm³	Mio. m³
HPLC	Hochdruckflüssigchromatographie (<i>high performance liquid chromatography</i>)
K _{ow}	Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
KA	Kläranlage
KVR	Kommunalverband Ruhrgebiet
KW	Kohlenwasserstoffe
LAB	Lineare Alkylbenzole
LAS	Lineare Alkylbenzolsulfonate
LOI	Glühverlust (<i>loss on ignition</i>)
MBAS	Methylenblauaktive Substanzen
MeOH	Methanol
MPLC	Mitteldruckflüssigchromatographie (<i>medium pressure liquid chromatography</i>)

MS	Massenselektiver Detektor
NKG	(gaschromatographisch) nichtauflösbares komplexes Gemisch
NP	Nonylphenole
NP2EO	Nonylphenoldiethoxylate
NPEC	Nonylphenolethoxyessigsäure
NPEO	Nonylphenolmonoethoxylate
NPnEO	Nonylphenol(poly)ethoxylate
OECD	Organisation für europäische wirtschaftliche Zusammenarbeit
OM	Organisches Material
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCA	Hauptkomponentenanalyse (<i>principle component analysis</i>)
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCT	Polychlorierte Terphenyle
PHöchstMengV	Phosphathöchstmengenverordnung
POPs	Persistente organische Schadstoffe (<i>persistent organic pollutants</i>)
PVC	Polyvinylchlorid
R ²	Bestimmtheitsmaß
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SIM	<i>single ion monitoring</i>
SF	Schlammfaulung
SKE	Steinkohleneinheit (1 SKE = 29 Mio. kJ = 8140 kWh)
TA	Technische Anleitung
TC	Gesamtkohlenstoff
TEF	Toxizitätsäquivalentfaktor (<i>toxicity equivalency factor</i>)
TEL	Tetraethylblei (<i>Tetraethyllead</i>)
TensV	Tensidverordnung
TG	Trockengewicht
TIC	Anorganischer Kohlenstoff
TK	Tropfkörper
TML	Tetramethylblei (<i>Tetramethyllead</i>)
TMS	Trimethylsilyl
TOC	Organischer Kohlenstoff
TPB	Tetrapropylenbenzole
TPS	Tetrapropylenbenzolsulfonate
TVO	Trinkwasserverordnung
UCM	(gaschromatographicly) unresolved complex mixture (= NKG)
VC	Vinylchlorid
WHD	Wasserhaushaltsgesetz
WRM	Wasch- und Reinigungsmittel
WRMG	Wasch- und Reinigungsmittelgesetz

1 Einleitung

Oberflächengewässer dienen in Gebieten mit geringem Grundwasseraufkommen der Trinkwassergewinnung und sind in urbanen Regionen zudem wichtige Naherholungsgebiete. Es ist deshalb ein vorrangiges Ziel von Politik und Gesellschaft, die Gewässer bei gleichzeitiger Nutzung zu schützen und sauber zu halten. Der gesetzliche Gewässerschutz begann 1957 mit dem Erlass des Wasserhaushaltsgesetzes. Im Laufe der Zeit kamen verschiedene allgemeine und spezielle Gesetze (z.B. das Detergentiengesetz) hinzu.

Gewässerschutz darf sich jedoch nicht nur auf das Wasser beziehen, sondern muß auch die biologische Vergesellschaftung mit einbeziehen, genauso wie die Sedimente, die das Gewässer in ihrer Eigenschaft als „Senken“ für viele Umweltschadstoffe entgiften können. Die Fixierung der Schadstoffe im Sediment ist jedoch nicht vollständig irreversibel. Deshalb ist ein verminderter Schadstoffeintrag der einzige Weg des nachhaltigen Gewässerschutzes.

Die Gütekasse II (gering belastet) wurde für alle Binnengewässer als Qualitätsziel (Hamm 1999) festgeschrieben. Der Belastungsgrad wird hierbei über biologische Parameter bestimmt, um einen ganzheitlichen Ansatz zu gewährleisten.

Für einen effektiven Gewässerschutz ist zunächst die Feststellung des Ist-Zustandes Voraussetzung. Um Prognosen über den Gewässerzustand in der Zukunft geben zu können, müssen als erstes die Prozesse verstanden werden, die zum Ist-Zustand geführt haben. Deshalb ist neben einer Bestandsaufnahme ein Blick in die Vergangenheit unabdingbar, um die bisherigen Immissionen zu quantifizieren.

Abgesehen von der Auswertung vorhandener Meßreihen, die meist nicht weiter als in das Jahr 1970 zurückreichen, haben sich Sedimentkern-Untersuchungen für diese Fragestellung sehr bewährt.

In ungestörter Abfolge sind Sedimente „Archive“ vergangener Gewässerverschmutzung (Züllig 1956, Müller 1981). Sie dokumentieren in zeitlicher Abfolge die Sedimentbelastung und damit den Eintrag der Schadstoffe ins Gewässer.

Die vorliegende Untersuchung stellt eine hochauflösende Chronologie der Sedimentbelastung der letzten 50 Jahre auf. Sedimente aus zwei Stauseen der Ruhr werden untersucht und die Konzentrationen verschiedener organischer Schadstoffe bestimmt. Die Untersuchung wird begleitet von einer sedimentologischen Beschreibung und der Auswertung von Bulkparametern. Zusätzlich geht die Isotopenzusammensetzung des Bleis in die Untersuchung ein. Sie soll helfen, den verkehrsbürtigen Eintrag zu quantifizieren.

Die Quellenzuweisung ist eins der Hauptziele dieser Arbeit. Hierfür ist es unerlässlich, Informationen über das Einzugsgebiet und mögliche Quellen im Umfeld zu sammeln, sowie die regionale historische Entwicklung der (Industrie-) Emissionen zu betrachten.

Eine Korrelation der Sedimentbelastung mit der Emissionsgeschichte, die u.a. von Gesetzgebung und Verbraucherverhalten bestimmt wird, hilft, effektive Maßnahmen von weniger effektiven zu differenzieren. Auf dieser Grundlage lässt sich die Effizienz zukünftiger Maßnahmen im Vorfeld abschätzen.

1.1 Zielsetzung

Ziel der Arbeit ist die Aufstellung einer Chronologie von Einträgen verschiedener Schadstoffe in die Sedimente von Stauseen eines hochbelasteten Industrieraums (1) sowie die Identifikation von Schadstoffquellen und Eintragspfaden (2). Der Einfluß von Umweltschutzmaßnahmen auf die Sedimentbelastung soll bestimmt werden (3) und, wenn möglich, sollen Responsefaktoren (d.h. Reaktionszeiten des sedimentären Archivs auf Emissionsänderungen) abgeleitet werden (4).

Als Untersuchungsgebiet wurde das Ruhreinzugsgebiet ausgewählt. Dieses ist besonders interessant, da es in den letzten 50 Jahren umfassenden Untersuchungszeitraum durch eine wechselvolle Industriegeschichte geprägt ist. Für die Untersuchungen werden datierte Sedimentkerne verwendet, die auf verschiedene organische Schadstoffe aus unterschiedlichen Schadstoffklassen analysiert werden. Diese breite Streuung ermöglicht es, besonders viele Schadstoffquellen und Eintragspfade abzudecken. Ziel der Arbeit ist nicht die exakte Bestimmung des Schadstoffinventars in den Sedimenten, sondern die Ableitung von Trends, um diese mit historischen Emissionsdaten vergleichen zu können.

Der Vergleich verschiedener Seen erlaubt es zudem, lokale und überregionale Einträge zu unterscheiden. Der Abgleich mit Emissionsdaten soll helfen, die am Sediment entwickelte Chronologie zu erklären, Emissionsquellen zu identifizieren und diese zu lokalisieren. Der Einfluß verschiedener äußerer Faktoren auf die Sedimentbelastung soll bestimmt werden.

Hierzu zählen:

- gesetzlichen Regelungen,
- technischen Neuerungen und
- das Konsumverhalten der Verbraucher.

Positive Auswirkungen auf Schadstoffemissionen sind für einige dieser Faktoren bereits durch Emissionsmessungen belegt und sollen auch für die Stauseesedimente abgeleitet werden. Die Effizienz von Umweltschutzmaßnahmen kann so rückblickend bewertet werden.

Immissionen sind wesentlich stärker als Emissionen vom Umweltverhalten der Schadstoffe abhängig. Die physiko-chemischen Eigenschaften der Schadstoffe und ihre biologische Abbaubarkeit bedingen ihre Verweilzeit in der Umwelt, die sich in den Sedimenten als „Responsefaktoren“ niederschlagen. Der Responsefaktor soll hier als Zeitversatz zwischen der Emission einer Verbindung und ihrer Fixierung im Sediment verstanden werden. Soweit möglich soll er für die untersuchten Verbindungen und für dieses Eintragsgebiet bestimmt werden.

1.2 Untersuchungsgebiet

Als Untersuchungsgebiet wurde das Ruhreinzugsgebiet gewählt. Es liegt in einer hoch-industriellen Region, in der Kohlenbergbau, Eisen- und Stahlerzeugung sowie andere metallverarbeitende Industriezweige vorherrschen.

1.2.1 Ruhreinzugsgebiet

Das 4486 km² große Einzugsgebiet der Ruhr liegt am Südrand des Ruhrgebietes, wird hauptsächlich vom Bergischen Land und dem Sauerland gebildet und gehört somit zum Rheinischen Schiefergebirge. Das Ruhreinzugsgebiet ist asymmetrisch (Abb. 1). Im Norden wird es durch die Ruhrhöhen (Haarstrang, Ardeyrücken) begrenzt. Die Hauptzuflüsse Möhne, Lenne und Volme fließen von Osten und Süden aus dem Sauerland und dem Bergischen Land kommend auf die Ruhr zu.

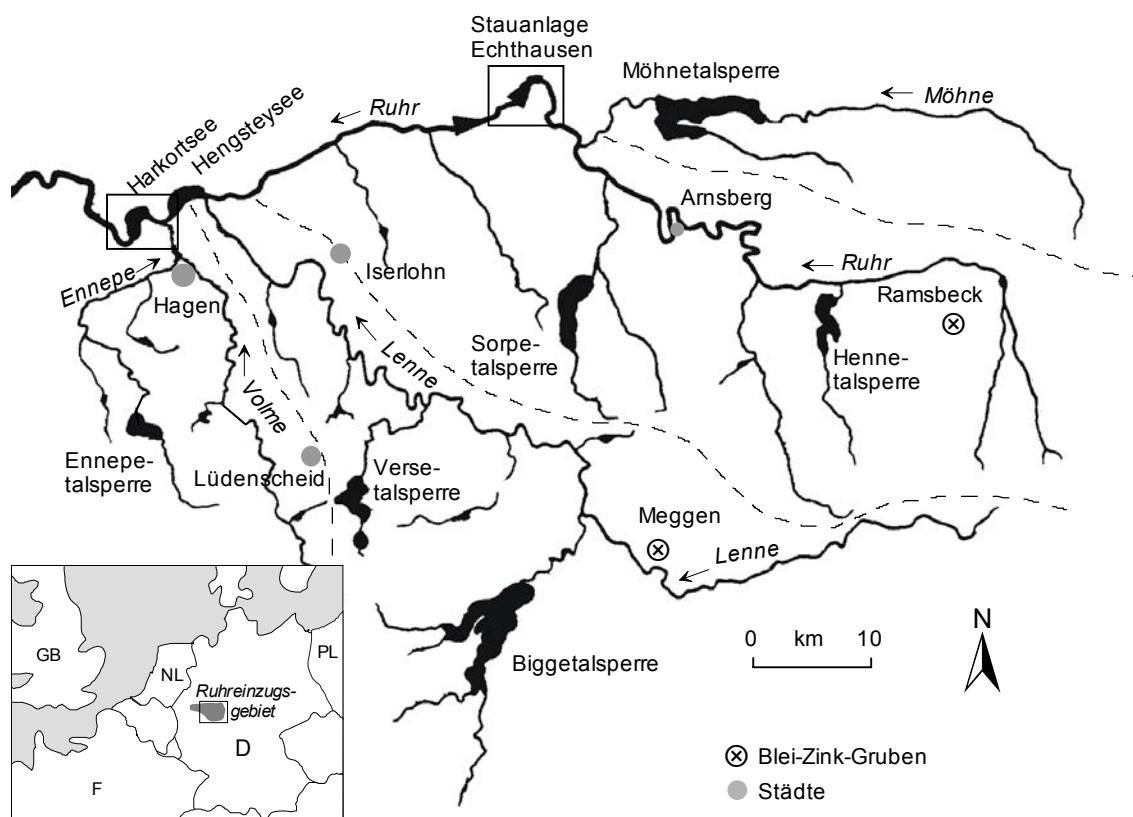


Abb. 1: Ausschnitt aus dem Ruhreinzugsgebiet mit der Lage größerer Talsperren. Die untersuchten Seen, Harkortsee und Stauanlage Echthausen, sind in den Ausschnittskarten (Abb. 3 und Abb. 4) im Detail dargestellt. Die gestrichelten Linien markieren die Wasserscheiden zwischen den Teileinzugsgebieten.

Fig. 1: Map of part of the Ruhr River catchment area with the locations of larger reservoir lakes. The lakes under investigation are Lake Harkort and Echthausen reservoir. Details are presented on separate maps (fig. 3 and fig. 4). Dotted lines mark watersheds between the different sub-catchment areas.

Das Ruhreinzugsgebiet untergliedert sich in die vier großen Teileinzugsgebiete: Ruhr, Möhne, Lenne und Volme.

Die Quelle der Ruhr befindet sich am Ruhrkopf bei Winterberg (674 m ü. NN). Bis zu ihrer Mündung in den Rhein bei Duisburg Ruhrort (17 m ü. NN) zeigt die 217 km lange Ruhr ein mittleres Gefälle von 3 %. Nach Gefälle, Fließgeschwindigkeit und Abflußschwankung ist sie ein typischer Mittelgebirgsfluß (Landesumweltamt NRW & Ministerium für Umwelt und Naturschutz 2000).

Die Möhne entspringt südlich der Stadt Brilon (570 m ü. NN) und mündet nach 63 km bei Neheim in die Ruhr. Das sehr harte und leicht alkalische Quellwasser ist geprägt von dem in Brilon anstehenden Massenkalk. Bei Flusskilometer 32 befindet sich die Staumauer, die die Möhne und die Heve zur Möhnetalsperre aufstaut. (Ruhrverband 1996). Das oberirdische Einzugsgebiet der Möhne beträgt 471 km².

Der größte Zufluß der Ruhr ist die Lenne mit einer Länge von 128 km und einem Einzugsgebiet von 1353 km². Sie mündet bei Hagen vor dem Hengsteysee in die Ruhr. Neben fünf kleineren Talsperren entwässern auch die Listertalsperre (errichtet 1912) und die Biggetalsperre (errichtet 1965) in die Lenne. Das Lennewasser ist im Vergleich zur Ruhr leicht sauer. Mitgeführte Salze fallen im alkalischen Ruhrwasser aus und werden im Hengsteysee sedimentiert (Ruhrverband 1988).

Die Volme entspringt in einem landwirtschaftlichen Gebiet südöstlich von Meinerzhagen (460 m ü. NN). Nach 49 km Länge mündet sie vor dem Harkortsee bei Hagen (90 m ü. NN) in die Ruhr. Im Volmeeinzugsgebiet von 427 km² befinden sich fünf weitere Talsperren (Landesumweltamt NRW & Ministerium für Umwelt und Naturschutz 2000) u.a. die Versetalsperre (errichtet 1952).

Flächenmäßig ist das Ruhreinzugsgebiet dominiert von Waldgebieten auf den Höhenzügen (Kirsch et al. 1989). In den Tälern entlang der Ruhr und ihrer Nebenflüsse haben sich viele, hauptsächlich metallverarbeitende Industriebetriebe angesiedelt. Die industrielle Nutzung der Ruhr lässt sich bis ins Mittelalter zurückverfolgen (Dabringhaus et al. 1992).

Der steigende Wasserverbrauch im Rahmen der Industrialisierung hat eine gezielte Wasserwirtschaft notwendig gemacht. Schon 1896 wurde die erste Talsperre im Ruhreinzugsgebiet in Betrieb genommen. Zu Spitzenzeiten (1918) wurden der Ruhr jährlich über 500 Mio. m³ Trink- und Brauchwasser entzogen. Zusätzlich mußte die Ruhr mit der Rückführung entsprechender Abwassermengen fertig werden. Die ersten Kläranlagen wurden Anfang des 20. Jahrhunderts errichtet. Um eine weitere Verbesserung der Wasserqualität zu erzielen, wurden seit 1928 fünf Ruhrstauteen (Flußkläranlagen) gebaut, die in erster Linie dem Abbau der Restverschmutzung dienen (Ruhrverband 1988).

Heute befinden sich im Einzugsgebiet der Ruhr neben 14 Talsperren mit einem Stauvolumen von 474 Mio. m³ und den fünf Ruhrstauteen noch mehrere kleinere Stauanlagen, die hauptsächlich der Wassergewinnung dienen. Der Ruhr werden heute rund 350 Mio. m³ Wasser pro Jahr entnommen. Sie versorgt damit fast das gesamte Ruhrgebiet mit Trink- und Brauchwasser. Der starke Rückgang der Wasserentnahme ist auf den sinkenden Verbrauch des Bergbaus

zurückzuführen. Heute sind rund 300 Mio. Haushalte und Betriebe mit einem Abwasseraufkommen von ca. 400 Mio. m³/Jahr an ca. 100 Kläranlagen angeschlossen (Ruhrverband 1996).

Die Niederschläge im Ruhreinzugsgebiet liegen im Mittel bei 1040 mm, können jedoch auf 1400 mm ansteigen bzw. in Trockenjahren auf 640 mm zurückgehen. Alle neun bis elf Jahre gibt es eine besonders ausgeprägte Trockenperiode. Der Abfluß der Ruhr ist dadurch großen Schwankungen unterworfen. Der mittlere Abfluß an der Ruhrmündung von 79 m³/s geht in Trockenzeiten auf 3 m³/s zurück, bei Hochwasser steigt er auf über 2000 m³/s an (Bernhardt & Ziemons 1974).

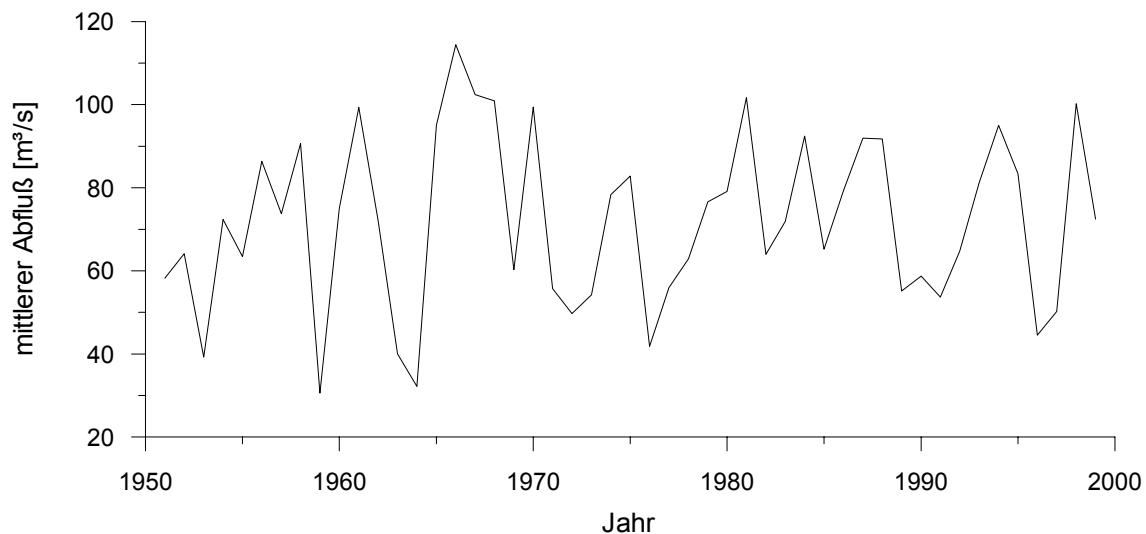


Abb. 2: Jährliche Ruhrabflußmengen am Pegel Hattingen (Ruhrverband 1973-1997; Ruhrverband 1988).
Fig. 2: Annual Ruhr discharge at water gauge Hattingen (Ruhrverband 1973-1997; Ruhrverband 1988).

Die Abflußmenge ist in Abb. 2 als Jahresmittel dargestellt. Sie hat in vielerlei Hinsicht Einfluß auf die Schadstoffkonzentration und -fracht. Zum einen verdünnt ein hoher Abfluß die Schadstoffkonzentration, zum andern ist die Schadstofffracht aufgrund des Reinigungseffektes des Regens auf das Einzugsgebiet nach einem regenreichen Zeitraum geringer.

Die Abflußmenge hat zudem Einfluß auf die Sedimentbildung. Hohe Flußraten führen zur Sedimentation größerer Sedimente und bei sehr starken Hochwässern (> 1000 m³/s) zu Resuspension (Imhoff et al. 1980).

1.2.2 Stauseen

Für die Auswahl der zu beprobenden Seen waren verschiedene (u.a. technische) Parameter ausschlaggebend. Zunächst mußte die Talsperre alt genug sein, um den geplanten Untersuchungszeitraum abzudecken. Außerdem schieden alle Sperren aus, bei denen Sedimentbaggerungen durchgeführt worden waren. Mehrere Talsperren waren zu Reparaturzwecken und in der Nachkriegszeit auf der Suche nach Blindgängern abgelassen worden. Auch diese

konnten nicht berücksichtigt werden. Um eine hochauflösende Untersuchung durchführen zu können, ist eine hohe Sedimentationsrate erforderlich, so daß Talsperren mit größeren Vorsperren ebenfalls ausgeschlossen werden mußten.

Zwei Talsperren, die die Anforderungen erfüllen, sind der Harkortsee und die Stauanlage Echthausen. Die technischen Daten der beiden Talsperren sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Name des Sees	Harkortsee	Stauanlage Echthausen
Jahr der Inbetriebnahme	1931	1942
gestautes Gewässer	Ruhr	Ruhr
Oberirdisches Einzugsgebiet davon Ruhr	km ²	3896 2116 (54%)
Möhne		1565
Lenne		1094 (70%)
Volme		471 (30%)
jährlicher Zufluß	hm ³	1353 (35%) 427 (11%)
Speicherraum (V)	hm ³	2189
Speicheroberfläche (Fl)	ha	3,2
mittlere Tiefe (V/Fl)	m	140,0
Stauziel	m ü. NN	2,3
Verweilzeit	h	4,2
jährliche Wasserentnahme	hm ³	89,30
Ruhr-km		143,70
		8
		26,1
		130

Tab. 1: Technischen Daten der untersuchten Staueseen (Kirsch et al. 1989).

Tab. 1: Technical data of the reservoir lakes under investigation (Kirsch et al. 1989).

1.2.2.1 Harkortsee

Der 1931 fertiggestellte Harkortsee wurde, wie auch der im Oberlauf gelegenen Hengsteysee, als Ruhrkläranlage konzipiert. Der Harkortsee dient der Feinreinigung von Ruhr- und Volmewasser. Durch den Betrieb des Pumpspeicherwerks Koepchen am Hengsteysee ist der Wasserstand des Harkortsees täglichen Schwankungen von ca. 50 cm unterworfen.

Die Fläche des Harkortsees beträgt 1,40 km² und füllt fast die gesamte vorherige Ruhraue aus. Die Ruhr fließt jedoch weiter in ihrem alten Bett durch den Harkortsee. Bei einer mittleren Tiefe von 2,3 m faßte er bei Vollstau 3,2 Mio. m³ Wasser. Der mittlere jährliche Zufluß beträgt 2189 Mio. m³. Somit ergibt sich eine Verweilzeit des Wassers von ca. zwölf Stunden. Im Harkortsee mischen sich Ruhr- und Volmewasser. Der Einfluß der Lenne, die in den Hengsteysee mündet, ist jedoch ebenfalls noch sehr groß.

Die Stauhaltung führt zu erhöhter Sedimentbildung, wodurch das Stauvolumen reduziert wird. Eine Sedimenträumung des Harkortsees war seit vielen Jahren geplant, ist jedoch erst kurz nach der Probenahme im Jahr 1999 begonnen worden.

Der Hengsteysee wurde bereits in den Jahren 1954 bis 1958 und 1989/90 ausgebaggert. Wegen der großen Nähe ist ein starker Einfluß auf den Harkortsee wahrscheinlich. Andere größere bauliche Maßnahmen im Oberlauf des Harkortsees waren der Bau der Versetalsperre 1952 und der Biggetalsperre 1965.



Abb. 3: Lage der Probenahmepunkte im Harkortsee.

Fig. 3: Location of sampling points in Lake Harkort.

Im Verlauf des Jahres 1999 wurden während zweier Probenahme-Termine elf Kerne an verschiedenen Stellen des Sees gezogen. Abb. 3 zeigt die Lage der Probenahmepunkte. Von den Kernen wurden zwei (H07 und H13) ausgewählt, die intensiver untersucht wurden. Die Kerne stammen alle aus den flacheren Bereichen der Talsperre (1 bis 2 m Wassertiefe), da die Strömung an den tieferen Stellen zu groß für eine Sedimentakkumulation ist. Die Kerne H07, H08 und H17 sind an der Prallhangseite entnommen und reichen bis in den Auenlehm aus der Zeit vor dem Einstau hinein. Im Kern H08 sind die Seesedimente nur von geringer Mächtigkeit. Es ist anzunehmen, daß er zu nah am inneren Durchfluß der Ruhr lag. Die Kerne H01, H05, H10 und H11 wurden am anderen Seeufer in der Nähe des Campingplatzes gezogen. Sie wurden nicht genauer untersucht.

Die Kerne H12, H13, H15 und H16 wurden vor dem Eingang zu einem kleinen Naturschutzgebiet genommen. Die Sedimentation auf dieser Seeseite (Gleithang) ist höher, und die Kerne reichen nicht ganz bis in den Auenlehm hinein. Die hohe Kompaktion des Lehms erschwert zudem die Beprobung dieser Sedimentschicht.

1.2.2.2 Stauanlage Echthausen

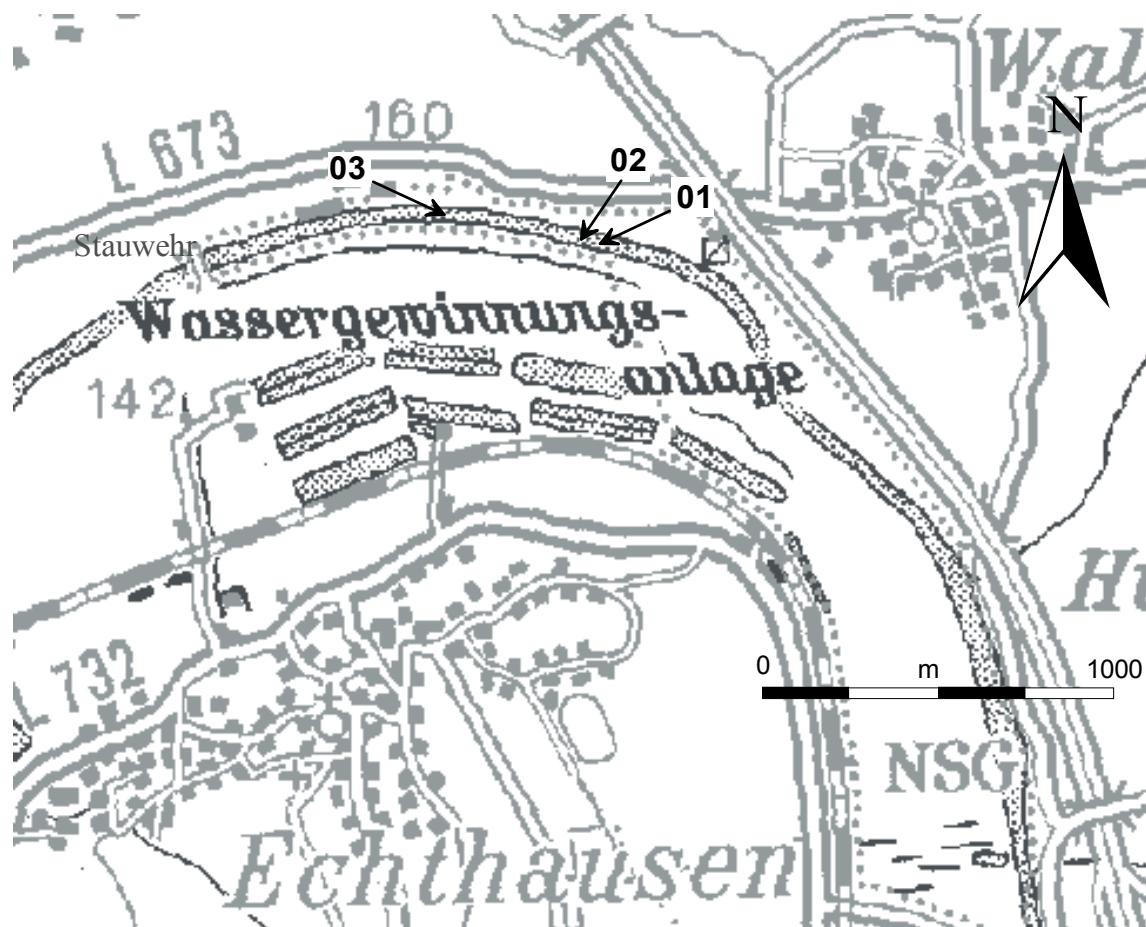


Abb. 4: Lage der Probenahmepunkte in der Stauanlage Echthausen.

Fig. 4: Location of sampling points in Echthausen reservoir.

Die Fläche der Stauanlage Echthausen beträgt $0,19 \text{ km}^2$. Bei einer mittlere Tiefe von 4,2 m füllte sie bei Einstau 0,8 Mio. m^3 Wasser. Der mittlere jährliche Zufluß beträgt 875 Mio. m^3 . Somit ergibt sich eine durchschnittliche Verweilzeit des Wassers von nur acht Stunden. Das Wasser der Stauanlage dient dem Wasserwerk der Gelsenwasser AG als Rohwasser. Es wird in der Nähe des Wehrs entnommen und in Sickerbecken gepumpt. Die Wasserentnahme beträgt ca. 25 Mio. m^3 pro Jahr.

Das Einzugsgebiet von $1566,5 \text{ km}^2$ Größe unterteilt sich in das Gebiet der Möhne mit 471 km^2 und das der Ruhr mit 1094 km^2 .

Die größten baulichen Veränderungen im Einzugsgebiet der Stauanlage Echthausen waren im Jahr 1949 die Demontage der alten Hennetalsperre und 1955 ihr Neubau.

In der Echthausener Talsperre wurden drei Kerne vom Südufer der Stauanlage genommen. Ihre Lage ist in Abb. 4 dargestellt. Auch hier war die Wassertiefe mit 50 bis 100 cm sehr gering.

1.2.3 Geologie des Einzugsgebiets

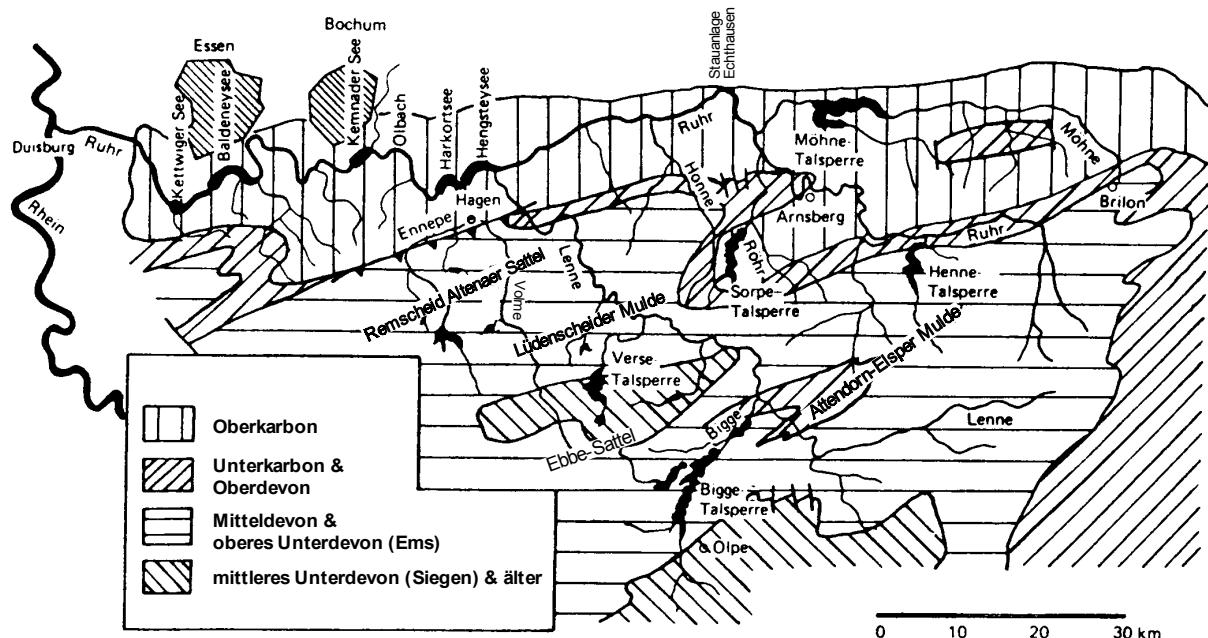


Abb. 5: Geologie des Ruhreinzugsgebiets (Neumann-Mahlkau & Niehaus 1984).

Fig. 5: Geology in the Ruhr catchment area (Neumann-Mahlkau & Niehaus 1984).

Das oben beschriebene Ruhreinzugsgebiet wird überwiegend von Gesteinen des Devons und Karbons aufgebaut (s. Abb. 5). Auf die geologische Entwicklung des Gebietes soll im Folgenden kurz eingegangen werden.

Die sedimentäre Überlieferung im Untersuchungsgebiet reicht bis in das Ordovizium zurück. Über die vordevonische Sedimentationsgeschichte ist allerdings nur sehr wenig bekannt. Gesteine des Ordoviziums und oberen Silurs treten in den Kernbereichen des Remscheid-Altenaer Sattels und des Ebbe-Sattels zutage (Walter 1992).

Vom Unter- bis zum Mitteldevon weisen Sandsteine und Tonschiefer der sogenannten rheinischen Fazies die größte Verbreitung im Rheinischen Schiefergebirge auf. Die Sedimentzufluss findet überwiegend aus einem nördlichen Liefergebiet, dem Old Red-Kontinent, statt (Franke et al. 1978). Im Bereich des Rheinischen Schiefergebirges findet sich in diesem Zeitraum ein flachmariner Sedimentationsraum. Durch Senkung kommt es zur Akkumulation mächtiger Flachwassersedimente. Vom Mitteldevon an bilden sich darin tiefere Becken, wie die

hemipelagischen Sedimente des Eifel (Wissenbacher-Schiefer) und des Givet (Styliolinen-Schiefer) zeigen (Bender et al. 1993). Im Übergang vom Mittel- zum Oberdevon (Givet und Frasne) geht die Zufuhr von klastischem Material aus dem Norden fast völlig zurück (Walliser 1981). Dies ermöglicht die Bildung von Plattform- und Riffkarbonaten, die den Schelfrand dieser Zeit auf einer Linie Attendorn - Brilon nachzeichnen (Krebs 1974). Vom Mitteldevon an ergibt sich durch synsedimentäre Längs- und Querstörungen eine weitere Gliederung des Ablagerungsraums in mehrere Teilbereiche. Die Störungen führen zu einer morphologischen Unterteilung des Beckens in Horst- und Grabenstrukturen und einer damit verbundenen starken Faziesdifferenzierung (Schönenberg & Neugebauer 1994). In den stärker abgesunkenen Beckenbereichen kommt es in Teilen zu Ablagerung mächtiger Ton- und Sandabfolgen, in anderen Teilen nur zu einer geringen hemipelagischen Sedimentation (Mayer & Stets 1980).

Weiterhin bieten die Störungen Aufstiegsbahnen für einen basischen Vulkanismus. Neben den basischen Vulkaniten kommt es infolge der Bildung synsedimentärer Störungszonen zu einer submarin-hydrothermalen Mineralisation (Werner 1988). Im Bereich der Lüdenscheider Mulde führt sie z.B. zur Anreicherung von Fe-Sulfiden sowie Zn und Pb, die in der Grube Hermannszeche und Galmei abgebaut wurden. Weiter südlich in der Nähe von Meggen bildet sich an der Grenze vom Mittel- zum Oberdevon ein pyritisches Blei-Zink- und Schwerspatlager.

In tonig-siltigen und tonig-kalkigen Sedimenten der Nuttlarer Mulde und des Briloner Sattels kommt es im Mitteldevon zu geringfügigen syndiagentischen, möglicherweise exhalativen Fe-Sulfid- und Zn-Anreicherungen in Vulkanoklastika.

Das Unterkarbon kann in zwei Faziesbereiche unterteilt werden (Arbeitsgemeinschaft für Dinantium Stratigraphie 1971). Die karbonatische Flachwasserfazies des „Kohlenkalkes“, reicht bis in den Bereich des Velberter Sattels hinein. Die Beckenfazies des „Kulm“, mit geringmächtigen dunklen Alaunschiefern und schwarzen Kieselschiefern, deutet auf eine hochpelagische Phase (Bender et al. 1993) hin. Spätestens seit dem Oberdevon weisen die turbiditischen Ablagerungen im südöstlichen Rheinischen Schiefergebirge auf ein südliches Liefergebiet, die Mitteldeutsche Kristallinschwelle, hin (Meischner 1971). Sie leiten in die Sedimentation der Kulm-Grauwacken über, die im östlichen Rheinischen Schiefergebirge ab dem oberen Unterkarbon auftreten. Unter Verdrängung der Kulm-Tonschiefer progradieren sie nach NW und erreichen im unteren Namur den nördlichen Außenrand des Rheinischen Schiefergebirges. Im unteren Oberkarbon war das Becken weitgehend aufgefüllt, so daß die rein marine Fazies in eine vorwiegend nicht-marine Fazies mit deltaisch-fluviatilen Abfolgen übergeht (Schönenberg & Neugebauer 1994). Es folgt die paralische Sedimentation im Vorland des rechtsrheinischen Schiefergebirges, die bis zum Westfal C anhält (Drozdzewski & Wrede 1994). Während dieser Molasse-Phase des Rhenohercynischen Beckens werden bis zu 5500 m mächtige Sedimentabfolgen abgelagert, die durch einen Wechsel zwischen randmarinen, tonig-sandigen Sedimenten und in paralischen Küstensümpfen gebildeten Torfen charakterisiert sind. Im Zuge der variscischen Orogenese kommt es im Verlauf des Oberkarbons vom Taunus im Süden bis

zum heutigen Nordrand des Schiefergebirges zur Hebung und Verfaltung der abgelagerten Sedimente.

Während der spätvariscischen Orogenese kommt es auch zur Bildung von Gangspalten in den Ablagerungen des Unteren Mitteldevons, die durch hydrothermale Gangvererzung (u.a. Bleiglanz und Zinkblende) gefüllt werden.

Seit dem Beginn des Perms bleibt die Sedimentation im Arbeitsgebiet auf wenige kleinere, in NE-SE gestreckte Senkungsräume beschränkt. So findet man in der Gegend von Menden überwiegend grobe Konglomerate, die sich aus Kalksteingeröllen und weiteren Gesteinsarten der Umgebung zusammensetzen. Auch in der Trias und während des Jura ist der rechtsrheinische Teil des Rheinischen Schiefergebirges, der ab dem mittleren Jura ein breites Kontinentalgebiet bildet, überwiegend Erosionsgebiet (Walter 1995). Ab der höheren Unterkreide kommt es zu einer Transgression, die jedoch nur knapp über den heutigen Nordrand des Schiefergebirges reicht.

Zur endgültigen Heraushebung des Untersuchungsgebietes zur heutigen Mittelgebirgslandschaft kommt es seit Ende des Miozäns. Sie führt zur Fixierung der bestehenden Flussysteme des Rheins, der Mosel und der Lahn, sowie ihrer Nebenflüsse (Walter 1995).

Im Quartär kommt es zu mehreren Kalt- und Warmzeiten. Das nordische Inlandeis erreichte jedoch nur im Drenthe-Stadium der Saale-Zeit das Untersuchungsgebiet (von Kamp 1998). In diesem Zeitraum wurde auch der heutige Ruhrverlauf festgelegt (Geographisches Institut der Ruhr-Universität Bochum & Kommunalverband Ruhrgebiet 1993). Der Wechsel von warmen und kalten Klimaabschnitten mit Erosions- und Akkumulationsphasen führt zur Ausbildung von Flussterrassen an Ruhr und Möhne. In diesem Zeitraum kommt es überwiegend zur Ablagerung von Frostschutt, Sanden und Löß. Im Holozän, das vor etwa 10 000 Jahren begann, lagerten sich in breiten Flusswäldern vor allem Auenlehme ab.

1.3 Schadstoffquellen

Verschiedene Quellen bringen über unterschiedliche Eintragswege Schadstoffe in das Gewässersystem. Man kann sie nach ihrer Emissionsausbreitung in direkte und indirekte (diffuse) Quellen unterteilen. Zu den direkten Einträgen zählen Einleitungen aus Punktquellen in gelöster oder partikulärer Form in wässrigen Medium (z.B. Abwasser). Die indirekten Einträge umfassen solche in wässriger Phase (z.B. Oberflächenablauf), sowie gasförmige oder partikuläre Emissionen in die Atmosphäre.

1.3.1 Abwasser

Industrielle Abwässer zeichnen sich durch besonders hohe Schadstoffkonzentrationen aus. Im Ruhreinzugsgebiet gibt es vor allem metallverarbeitende Betriebe (ca. 500), die heute fast ausschließlich Indirekteinleiter sind (Ruhrverband 1996), d.h. ihre meist vorgereinigten Abwässer passieren die kommunalen Kläranlagen.

Häusliche Abwässer enthalten eine Vielzahl verschiedener Schadstoffe. Einige von ihnen gelangen trotz Abwasserreinigung ins Gewässer. Vivian (1986) und Standley et al. (2000) fassen einige Abwasserinhaltsstoffe, die als Marker verwendet werden können, zusammen:

- ⇒ Tenside ⇒ magnetische Partikel
- ⇒ Tensidbegleitstoffe ⇒ Weichmacher
- (u.a. optische Aufheller, LAB)
- ⇒ Sterole ⇒ PAK
- ⇒ fäkale Koliforme und Streptokokken ⇒ PCB
- ⇒ Duftstoffe (u.a. Moschusketon) ⇒ Silikone
- ⇒ medizinische Wirkstoffe und Hormone ⇒ Gold, Silber
- ⇒ Koffein ⇒ Schwermetalle
- ⇒ Tomaten- und Melonensamen

Die meisten dieser Stoffe werden in den Kläranlagen zurückgehalten. Feststoffe und an Partikel gebundene Komponenten finden sich im Klärschlamm wieder. Andere Stoffe werden während des Klärprozesses abgebaut. Jedoch sind Fixierung und Abbau niemals vollständig. Die Rücklösung hydrophober Komponenten wird zudem von dem hohen Gehalt gelöster organischer Stoffe im Abwasser begünstigt.

1.3.2 Oberflächenablauf

Zum Oberflächenablauf zählen vor allem Abschwemmungen von **Straßen und bebauten Flächen**, soweit sie nicht kanalisiert abgeleitet einer Kläranlage zugeführt werden. Auf den Straßen angesammelter Staub besteht zum einen aus Abrieb von Autoreifen (u.a. 2-(4-morpholinyl)benzothiazol) und vom Straßenbelag (Asphaltstaub), aber auch aus atmosphärischer Deposition. Dazu kommen noch Motoröle und Schmierstoffe (Hopane, Sterane).

Zu den Schadstoffen im Ablauf von **landwirtschaftlichen Flächen** zählen vor allem Pestizide und Düngemittel. Bei den Pestiziden stellen besonders die „alten“ schlecht abbaubaren eine Gefahr dar. Hierzu zählen z.B. DDT und Lindan. Sie sind persistent, hydrophob und bioakkumulieren in der Nahrungskette, so daß sie eine große Retardationstendenz besitzen und unter Umständen erst nach Jahren ins Gewässer gelangen. Düngemittel, sowohl mineralische (u.a. Phosphate) als auch organische (Gülle), sind i.A. gut wasserlöslich. Der nicht von Pflanzen aufgenommene Anteil gelangt daher schnell ins Gewässer.

Die in gebrauchsfertigen Formulierungen von Pestiziden und Düngern enthaltenen Hilfsstoffe (u.a. Tenside), verhalten sich sehr unterschiedlich. Ihr Eintrag ist jedoch meist so gering, daß sie vernachlässigt werden können.

Für den landwirtschaftlichen Eintrag ist auch der Zeitpunkt der Aufbringung entscheidend. Außerhalb der Wachstumsperiode oder besonders im Winter bei gefrorenem Boden kommt es zu fast vollständiger Auswaschung.

1.3.3 Atmosphärischer Eintrag

Straßenverkehr

Einer der größten atmosphärischen Emittenten ist der Straßenerkehr. Die emittierten Schadstoffe besitzen unterschiedlich Aggregatzustände. So können sie gasförmig, als Aerosol oder adsorbiert an Partikeln (Ruß) in die Atmosphäre gelangen und dort transportiert werden.

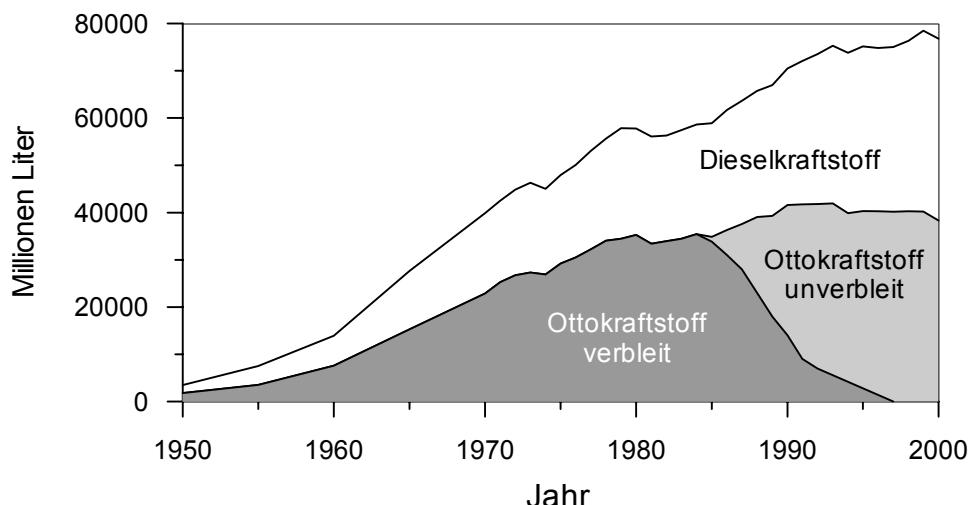


Abb. 6: Absatz von Autokraftstoffen in Deutschland in Millionen Litern (Mineralölwirtschaftsverband 1999).

Fig. 6: Sales of vehicle fuels in Germany in million litres (Mineralölwirtschaftsverband 1999).

Die wichtigsten verkehrsbürtigen Emissionen sind Verbrennungsgase (CO , CO_2 , NO_x , SO_2), Blei (- Halogenide), Ruß, Katalysator- (Pt, Pd) oder Bremsabrieb (Sb), unverbrannte Kraftstoffe (u.a. PAK, n-Alkane), Verbrennungs-Kohlenwasserstoffe (u.a. PAK), Schmieröle (Hopane) und der oben genannte Reifen- und Straßenabrieb. Die Emissionsmenge steigt mit dem Kraftstoffverbrauch, der in Abb. 6 dargestellt ist. Sie ist jedoch auch sehr stark von anderen Faktoren abhängig wie Kraftstoffzusammensetzung, Motorentechnik oder Katalysatorzustand.

Viele verkehrsbürtige Emissionen sind durch moderne Techniken und neue Gesetze zurückgegangen. Hierzu zählen vor allem CO und NO_x (Einführung des Katalysators), Blei (Reduktion des Benzinbleigehaltes), SO_2 (Schwefelreduktion im Diesel) und Ruß (emissionsarme Dieselmotoren).

Industrie und Kraftwerke

Industrie- und Kraftwerksemissionen machen in NRW den größten Teil der atmosphärischen Emissionen aus (Landesumweltamt NRW 2000). Je nach Industriezweig können die Emissionen sehr unterschiedlich sein und sollen hier nicht im Detail diskutiert werden. Mengenmäßig machen Emissionen von Verbrennungsprozessen (Kraftwerke, Stahlerzeugung, Müllverbrennung, u.a.) den größten Anteil aus. Ihr Spektrum reicht von dem Treibhausgas CO_2 über die karzinogenen PAK bis hin zu den hochtoxischen Dioxinen und ist abhängig vom

Brennstoff und verschiedenen technischen Parametern, wie z.B. der Verbrennungstemperatur. Moderne Anlagen besitzen komplexe Filtersysteme, die die Abgasmengen stark reduzieren.

Haushalte

Gasförmige Emissionen (CO, SO₂, NO_x, Staub, PAK) aus Haushalten stammen aus den Hausbrandanlagen, in denen Kohle, Öl oder Gas verfeuert wird. Diese Anlagen sind meist nicht mit Filtern ausgestattet. Heutige Anlagen besitzen jedoch durch moderne Technik einen hohen Wirkungsgrad und nur geringe Abgaswerte. Die Umstellung von Holz und Kohle auf Öl und Gas hat zudem die Emissionen stark reduziert. Allerdings ist im Ruhrgebiet der Kohleanteil beim Hausbrand wesentlich höher als im Bundesdurchschnitt. In den 70er Jahren waren es hier 23 bis 32%, im Vergleich zum Bundesgebiet (West) mit weniger als 10% (Jansen et al. 1983).

1.3.4 Natürliche Schadstoffquellen

Anorganische und einige der organischen Schadstoffe besitzen auch natürliche Quellen. Für die anorganischen Elemente bestimmen die anstehenden Gesteine eine geogene Hintergrundbelastung. Bei den organischen Schadstoffen muß man zwischen mehreren Quellen differenzieren. Petrogene Einträge stammen u.a. aus anstehenden Kohlenflözen (z.B. PAK, Alkane). Biogene Einträge können zum Beispiel tierische Exkreme bein (z.B. Fäkalsterole). Als Drittes können Schadstoffe diagenetisch im Sediment gebildet werden (z.B. Perylen).

Für Schwermetalle in der Ruhr haben Imhoff et al. (1980) eine Bilanzierung der anthropogenen und geogenen Einträge vorgenommen. Sie basiert auf der Summe von Zn, Ni, Cu, Cr, Cd, Pb und Hg. Hierbei wird von einem geogenen Anteil im Ruhrwasser von 41% ausgegangen. Der Kläranlagen-Anteil liegt bei 54% und der geschätzten Anteil aus diffusen Quellen bei 4%. Von der Gesamtfracht der Ruhr erreichen nur 59% die Ruhrmündung, 10% werden in die Einzugsgebiete von Emscher und Lippe gepumpt und ca. 31% werden im Sediment fixiert.

1.4 Geschichte der Industrie im Untersuchungsgebiet

Das Ruhreinzugsgebiet ist geprägt von Kohlenförderung und Metallindustrie. Sie sind verantwortlich für die hohen Umweltbelastungen in der Region. Diese Industriestruktur machte das Gebiet zudem besonders anfällig für die Krisen der Montanindustrie in der Nachkriegszeit.

1.4.1 Kohlenförderung

Die kohleführenden Schichten des Karbons reichen von der Ruhr in nördlicher Richtung bis in den Untergrund des Münsterlandes. Sie tauchen dabei immer tiefer unter das Deckgebirge ab. An den Hängen der mittleren Ruhr, wo die Flöze bis zur Oberfläche reichen (Lüftner 1996), begann die Kohlenförderung schon um 1300. Im Laufe der Jahrhunderte wanderte der Abbau nach Norden, und die im Süden gelegenen Zechen wurden aufgegeben (Abb. 7).

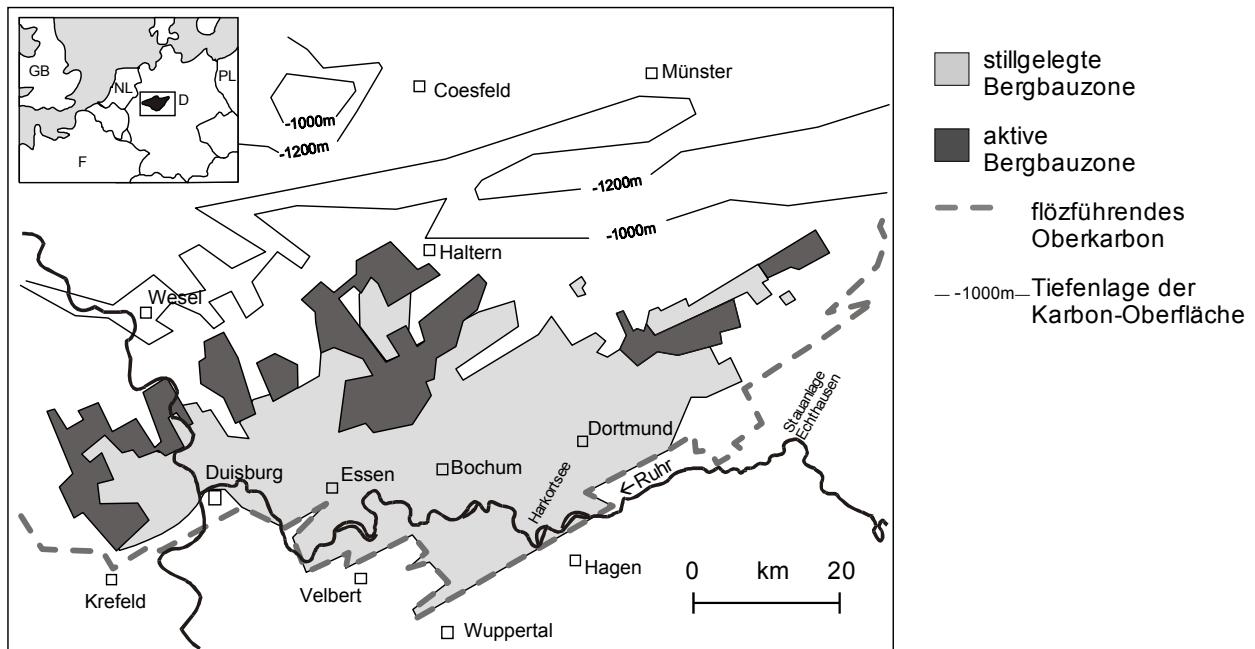


Abb. 7: Steinkohlenbergbau im Ruhrrevier nach Dieter (1995).

Fig. 7: Hard coal mining in the Ruhr Area (Dieter 1995).

Am Ende des Zweiten Weltkrieges kam die Kohlenförderung fast vollständig zur Erliegen. Sie erholte sich nach dem Krieg aber schnell wieder (s. Abb. 8), ging in der Folgezeit jedoch sukzessive zurück. Die Kohlenkrise 1954 war hauptsächlich durch die Absatzschwierigkeiten der Eisen- und Stahlindustrie hervorgerufen und schnell überwunden. Von 1957 bis 1969 kam es erneut zu einer Kohlenkrise, von der sich die Ruhrkohle wirtschaft nicht mehr vollständig erholen konnte. Die rückläufige Nachfrage ist vor allem auf die Umstellung von Kohle auf Heizöl und später Erdgas zurückzuführen. Zusätzlich führte günstige Steinkohle aus dem Ausland zu Absatzproblemen der deutschen Steinkohle. 1999 wurden nur noch 42 Mio. t Kohle von 69 000 Bergleuten in 11 Bergwerken gefördert. Zur Blütezeit 1958 waren es 305 000 Bergleute in 140 Zechen, die 122 Mio. t förderten.

Die Krisen in der Kohlewirtschaft zeigen sich besonders deutlich an den Haldenbeständen (s. Abb. 8), die in Normalzeiten praktisch nicht vorhanden waren (<1% der Förderung), in Krisenzeiten jedoch auf über 10% anwuchsen (Adelshauser 1984).

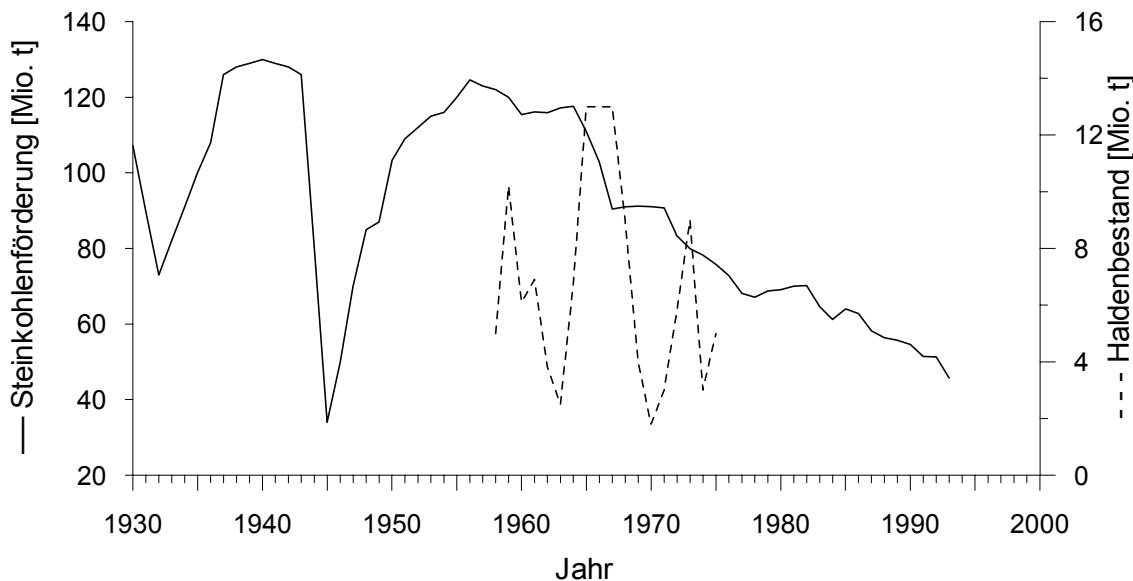


Abb. 8: Steinkohlenförderung (—) und Haldenbestand (---) des Ruhrreviers (Lüftner 1996, Kommunalverband Ruhrgebiet 1994, Dege 1972, Adelshauser 1984).

Fig. 8: Hard coal production (—) and slag heap storage (---) in the Ruhr Area (Lüftner 1996, Kommunalverband Ruhrgebiet 1994, Dege 1972, Adelshauser 1984).

1.4.2 Eisen und Stahlerzeugung

Das Sauerland verdankt seine Industriestruktur den Eisenerzvorkommen entlang der Lenne, die schon im 10. Jahrhundert ausgebeutet wurden (Dabringhaus et al. 1992). Heute ist die Förderung nicht mehr rentabel, aber die Täler des Sauerlandes werden weiter dominiert von Stahlerzeugung und metallverarbeitenden Betrieben. Sie sind nicht nur für den Eintrag diverser Schwermetalle verantwortlich, sondern durch den hohen Verbrauch an Kohle auch für den Eintrag von Verbrennungsprodukten (z.B. PAK).

Die Stahlkrisen der Nachkriegszeit beruhten vor allem auf Absatzschwierigkeiten, verursacht durch eine schlechte allgemeine Wirtschaftssituation, die insbesondere die Abnehmer wie Auto- und Bauindustrie schwer trafen. Hinzu kam die billige Konkurrenz aus dem Ausland, die zu einem anhaltend rückläufigen Trend in der Eisen- und Stahlindustrie seit Ende der 70er Jahre geführt hat.

Die Entwicklung der nordrhein-westfälischen Rohstahlerzeugung und die dabei emittierten Staubbmengen sind in Abb. 9 dargestellt. Die Senkungen der spezifischen Staubemissionen (kg Staub pro t Rohstahl) gehen den Regelungen des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (1974) voraus und führen zu einem drastischen Rückgang der Staubemissionen seit den 60er Jahren.

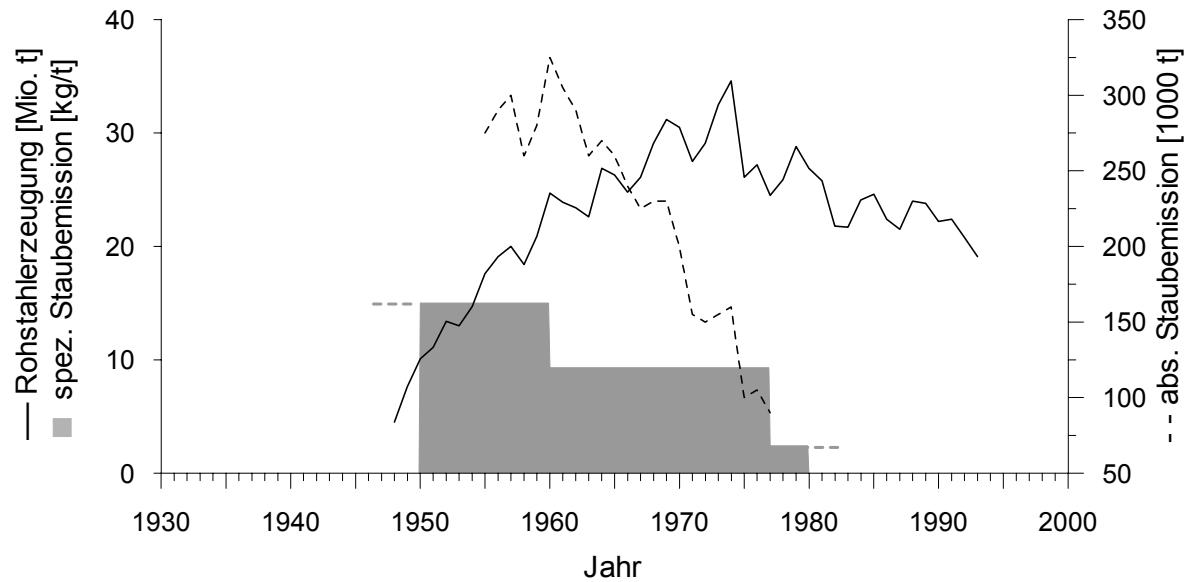


Abb. 9: Rohstahlerzeugung (—) in Nordrhein-Westfalen seit 1930 (Kommunalverband Ruhrgebiet 1994), spezifische Staubemission (■) und resultierende absolute Staubemissionen (---) (Eickelpasch et al. 1980).

Fig. 9: Steel production (—) in Northrhine-Westfalia since 1930 (Kommunalverband Ruhrgebiet 1994), specific dust emission (■) and resulting absolute dust emissions (---) (Eickelpasch et al. 1980).

1.4.3 Blei-Zink-Erz-Förderung

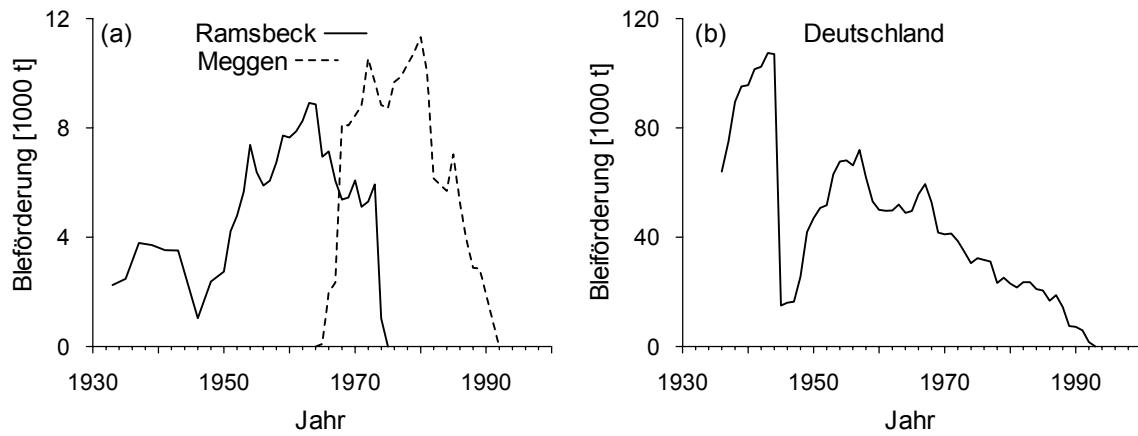


Abb. 10: Bleiförderung in (a) Ramsbeck (Bauer et al. 1979) / Meggen (Raack et al. 1950-1994) und (b) Deutschland (Metallgesellschaft AG 1938-1992).

Fig. 10: Lead production in (a) Ramsbeck (Bauer et al. 1979) / Meggen (Raack et al. 1950-1994) and in (b) Germany (Metallgesellschaft AG 1938-1992).

Nach dem starken Einbruch der Bleiförderung, der durch den Zweiten Weltkrieg ausgelöst wurde, erholte sich die Bleiproduktion schon bald wieder (s. Abb. 10), wobei sie vom Preisanstieg durch den „Korea-Boom“ profitierte (Wirtschaftsvereinigung Bergbau e.V. 1983). 1957 hatte der Bleibergbau die höchste Nachkriegsförderung erreicht. Doch bereits 1953

begann der Verfall der Preise, der bis in die 60er Jahre anhielt (Metallgesellschaft AG 1938-1992). Das hatte zur Folge, daß bis 1963 14 der vormals 21 Gruben stillgelegt wurden (Wirtschaftsvereinigung Bergbau e.V. 1983). Weitere Schließungen folgten: Maubacher Bleiberg (Düren) 1968, Ramsbeck (Sauerland) 1974, Lüderich (Bensberg) 1978, Rammelsberg (Harz) 1989, Meggen (Sauerland) 1992 und Bad Grund (Harz) 1992. Heute gibt es in Deutschland keine fördernde Blei-Erzgrube mehr.

1.4.4 Industriegeschichte im Einzugsgebiet des Harkortsees

Im Einzugsgebiet des Harkortsees, aber auch in seiner direkten Umgebung, gibt es viele verschiedene Schadstoffemittenten. Die hohe Belastung des Wassers, das in den Harkortsee fließt, wird besonders deutlich in den Ruhrwasserlängsuntersuchungen des Ruhrverbands. Sie zeigen, daß viele Parameter, insbesondere Schwermetalle, Eisen und Mangan, im Wasser der Ruhr nach Zufluß von Lenne und Volme stark ansteigen (Ruhrverband 1973-1997).

Verschiedene große und traditionsträchtige metallverarbeitende Betriebe hatten sich im Bereich Hagen an den Ufern von Lenne, Volme und Ennepe angesiedelt. Viele von ihnen mußten unter dem Druck der Wirtschaftskrisen in Kohle und Stahl ihre Werke schließen. Andere Industriezweige waren ebenfalls vertreten. Hierzu zählen Papier-, Textil- und Lebensmittelindustrie sowie eine Ziegelei. Hinzu kommen noch mehrere große Kraftwerke und die Varta Akkumulatorenfabrik.

Die Abwässer der Stadt werden zum Großteil in der Kläranlage Hagen Vorhalle gereinigt, die das geklärte Abwasser direkt in den Harkortsee entläßt.

Im größeren Umkreis sind weitere metall- und kunststoffverarbeitende Betriebe, Textil- und Elektroindustrie angesiedelt. Auch das ehemalige Blei-Zink-Bergwerk in Meggen und die Zechen des südlichen Ruhrgebiets müssen hierzu gezählt werden.

Auf einige der Betriebe soll hier kurz etwas detaillierter eingegangen werden.

Das **Cuno-Kraftwerk** steht am Nordufer des Harkortsees. Es ist ein Kohlekraftwerk, das bereits seit 1908 besteht. Es wurde nach dem Zweiten Weltkrieg modernisiert, und 1953 bzw. 1962 gingen zwei neue Heizblöcke ans Netz. Seit 1988 werden die Abgase durch Rauchgasentschwefelung und Entstaubung gereinigt. Ein weiteres großes Kohlekraftwerk steht in Werdohl-Elverlingsen an der Lenne.

Die **Akkumulatorenfabrik** der Varta AG wurde 1887 gegründet. Sie stellte u.a. Bleiakkumulatoren, Ni-Cd-Batterien und seit 1986 auch nickelhaltige Pasten her. Im Jahr 2000 wurde das Werk geschlossen. Die Abwässer wurden seit 1981 in einer betriebseigenen Abwasserbehandlungsanlage geklärt und zur Nachreinigung der Restbelastung (0,5 mg/l Cd) der Kläranlage Hagen Vorhalle zugeführt.

Die **Kläranlage Hagen-Vorhalle** besteht seit 1910. Zunächst als Emscherbrunnen konzipiert, wurde sie nach und nach modernisiert. 1952 kam eine Tropfkörperanlage, 1980 eine Belebungsanlage und 1979/80 zwei neue Faultürme sowie 1982 eine Phosphatfällung mit FeCl_2 .

hinzu. Der Klärschlamm, der früher als Dünger auf die Felder aufgebracht wurde, wird heute in der Deponie Enerke (Wetter) endgelagert. Während des laufenden Genehmigungsverfahrens für die Deponierung wurde der Klärschlamm auf dem Kläranlagengelände zwischengelagert (Ruhrverband 1988).

In **Meggen** (Lennestadt) wurde seit Mitte des 19. Jh. ein blei- und zinkhaltiges Schwefelkies-Schwerspatvorkommen abgebaut. 1992 wurde die Förderung eingestellt (Minister für Wirtschaft Mittelstand und Verkehr 1975). Seit 1967 besaß die Grube eine Grubenwasserbehandlungsanlage (Ruhrverband 1988), und 1971 kamen Schlammteiche hinzu. Diese nahmen die Schlämme der Flotationsanlage und Hydroxidschlämme der Grubenwasserfällanlage auf. Zur Vermeidung von Pyritoxidation war der pH-Wert in dem Teich herabgesetzt (Heide & Hasse 1997). Heute lagern hier noch 3,2 Mio. m³ Schlamm, der seit 1995 abgedeckt ist, und dessen Drainagewasser seit 1996 zurück gepumpt wird. Insbesondere die Blei- und Manganemissionen sind seit der Stilllegung des Bergwerks stark zurück gegangen (Ruhrverband 1997).

1.4.5 Industriegeschichte im Einzugsgebiet der Stauanlage Echthausen

In der direkten Umgebung der Stauanlage Echthausen sind keine Industriebetriebe zu finden. Das unterirdische Einzugsgebiet der Wassergewinnungsanlage wurde zudem 1985 zum Wasserschutzgebiet (1679 ha) erklärt.

Im gesamten Einzugsgebiet der Talsperre gibt es jedoch ebenfalls einige Industriebetriebe, auch wenn ihre Zahl im Vergleich zum Harkortsee gering ist.

Insbesondere ist die Förderung des in Ramsbeck vorkommenden Blei-Zink-Erzes zu nennen. Die Förderung wurde jedoch bereits 1974 eingestellt (Minister für Wirtschaft Mittelstand und Verkehr 1975). Zusätzlich gab es im Umkreis noch mehrere kleinere Gruben. Diese sind schon lange aufgegeben, aber ihr Grubenwasser und das Haldenmaterial belasten weiter die Ruhr und ihre Nebenflüsse (Ruhrverband 1997).

Des weiteren finden sich einige Kläranlagen im Oberlauf der Ruhr, insbesondere drei Kläranlagen in Neheim/Arnsberg.

Im größeren Umkreis der Stauanlage befindet sich das industrielle Zentrum Unna, in dem hauptsächlich Nichteisenmetalle verarbeitet werden (Jansen et al. 1983), und dessen Abwässer z.T. in die Kläranlage in Neheim eingeleitet werden.

1.5 Gesetzliche Regelungen

Verschiedene gesetzliche Regelungen in der Bundesrepublik Deutschland haben den Schutz der Umwelt zum Ziel. In diesem Abschnitt soll auf einige der für diese Untersuchung relevanten Gesetze und Verordnungen eingegangen werden. Vorbildfunktion für die deutsche Gesetzgebung haben häufig die rechtlichen Umsetzungen in den USA, die für die meisten Umweltgesetze die Vorreiterrolle übernommen haben. In anderen Fällen war die Umsetzung von EU-Richtlinien der Auslöser für die deutsche Gesetzgebung.

Vor 1970 war die „Interparlamentarische Arbeitsgemeinschaft für naturgemäße Wirtschaft“ die einzige politische Organisation, die sich für den Schutz der Umwelt einsetzte. Sie hatte zwar kaum Einfluß, aber ihre Grundsätze sind noch heute aktuell. Zwischen 1970 und 1974 wurde unter Einfluß aus den USA der Umweltschutz ein wichtiger Bestandteil der bundesdeutschen Politik. Zunächst war der Innenminister für Umweltangelegenheiten zuständig, da es noch kein eigenes Ministerium gab. Laut Grundgesetz war der Bund nur befugt, Rahmengesetze zu erlassen. 1972 wurde das Grundgesetz geändert, und die Länder gaben Teile ihrer Kompetenz ab. Nach der Ölkrise 1973 folgte eine Phase der Rezession, und andere Themen wurden wichtiger als der Umweltschutz. Mitte der 70er Jahre begann die Umweltschutz- und Protestbewegung „von unten“. Erst 1986, nach dem Reaktorunglück von Tschernobyl, wurde ein eigenes Ministerium für Umweltschutz gebildet. Umwelt stand bei der deutschen Bevölkerung nun hoch im Kurs. Anfang der 90er Jahre wurde der Schutz der Umwelt zu einem globalen Anliegen, und international wurden gemeinsame Ziele vereinbart. In Deutschland war jedoch seit dieser Zeit die Wiedervereinigung und deren Folgen Hauptthema, und die Umwelt geriet erneut ins Hintertreffen (Hoppe et al. 2000, Kloepfer 1998, Fritzler 1997).

Viele verschiedene Gesetze auf allen rechtlichen Ebenen, von EU-Recht bis zur Kommunalebene, haben eine Verbesserung der Gewässerqualität zum Ziel. Hinzu kommen Programme nationaler und internationaler Interessenkommissionen. Hier soll nur auf einige Gesetze eingegangen werden, die einen direkten Bezug zu oberirdischen Binnengewässern haben. Neben echten Gewässerschutzgesetzen gehören hierzu auch Gesetze, deren direkter Bezug die Atmosphäre, der Boden oder die Wirtschaft sind. Die Zusammenstellung der Gesetze soll bei weitem keine Vollständigkeit erreichen. Insbesondere werden neuere Gesetze und Gesetzesnovellen vernachlässigt, da sie keinen Einfluß mehr auf die hier untersuchten Sedimente nehmen konnten.

1.5.1 Gewässerschutz

Den Rahmen für das deutsche Gewässerschutzrecht liefert das **Wasserhaushaltsgesetz (WHG)**. Es regelt seit 1957 die „Benutzung“ von Gewässern inklusive dem Grundwasser. Unter Benutzung wird hier u.a. das „*Einleiten von Stoffen*“ verstanden. Seit 1976 wird nach §7a WHG eine Einleitung nur genehmigt, wenn „...Menge und Schädlichkeit des Abwassers so gering gehalten werden, wie dies bei Anwendung der jeweils in Betracht kommenden Verfahren nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik möglich ist.“ Dieser „Stand der Technik“ wird in der **Abwasserverordnung (AbwV, 1997)** und der **Rahmen-Abwasserverwaltungsvorschrift (AbwVwV, 1996)** präzisiert, in denen DIN-Vorschriften und Grenzwerte für die Einleitung festgelegt sind. In der **Abwasserherkunftsverordnung (AbwHerkV, 1987)** werden die Branchen definiert, die als „Herkunft“ des Abwassers berücksichtigt werden müssen. Das **Abwasserabgabengesetz (AbwAG)** von 1976 schreibt für Direkteinleiter eine Abgabe in Abhängigkeit von der „Schädlichkeit des Abwassers“ vor. Berechnet wird nach „Schadeinheiten“,

deren „Meßeinheit“ vom jeweiligen Schadstoff oder der Schadstoffgruppe abhängig ist (z.B. Phosphor 3 kg, Cadmium 100 g, Blei 500 g). Die Höhe der Abgabe pro Schadeinheit ist in den Jahren seit Einführung des Gesetzes stark gestiegen: von DM 12,- 1981 auf DM 90,- 1999. Die Kombination aus §7a WHG und dem AbwAG hat sich als effektives gesetzgeberisches Instrument erwiesen. Ewingmann et al. (1980) ermittelten, daß die „Zangenwirkung“ rund 75% der befragten Unternehmen und 65% der Gemeinden zur Verbesserung ihrer Abwasserbehandlungsmaßnahmen bewogen hat.

Die Indirekteinleitung wird in Nordrhein-Westfalen durch §59 **Landeswassergesetz (LWG)**, 1989) geregelt. Auch hier gilt die Anforderung nach dem „Stand der Technik“.

Zusätzlich zu den Bestimmungen über Abwassereinleitungen ist noch die EU-Richtlinie von 1975 über die **Qualitätsanforderungen an Oberflächenwasser für die Trinkwassergewinnung in den Mitgliedstaaten** (75/440/EWG) (Krämer 1991) relevant. Sie setzt Grenzwerte in drei Gewässerkategorien fest. Die Umsetzung erfolgt in Deutschland in Gesetzen auf Landesebene.

Die Bundesregierung hat 1971 in einem Umweltprogramm die Gewässergüte II (mäßig belastet) als Qualitätsziel festgesetzt. Heute ist dieses Ziel, zumindest in den alten Bundesländer, fast vollständig erreicht (Hamm 1999).

Spezielle Gesetze mit Relevanz für die vorliegende Untersuchung sind das **Gesetz über Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln** (1961) und die **Verordnung über die Abbaubarkeit von Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln** (1962). Diese fordern seit 1964 eine Abbaubarkeit anionischer Tenside von 80%. Gesetz und Verordnung wurden abgelöst vom **Wasch- und Reinigungsmittelgesetz (WRMG, 1975)**, der **Tensidverordnung (TensV, 1977)** und der neu hinzugekommenen **Phosphathöchstmengenverordnung (PHöchstMengV, 1980)**. In den neuen Regelungen wird auch für nichtionische Tenside eine Abbaubarkeit von 80% gefordert, und die Phosphathöchstmenge in Textilwaschmitteln in zwei Schritten (1981 und 1984) reduziert. In der Novelle der Tensidverordnung von 1986 wird die Abbaubarkeitsforderung für Tenside (anionische und nichtionische) von 80% auf 90% angehoben.

1.5.2 Schutz der Atmosphäre

Das **Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG)** aus dem Jahr 1974 ist das Herzstück des deutschen Immissionsschutzrechtes. Neben dem Schutz der Atmosphäre werden die Schutzzüter Mensch, Tier, Boden und Wasser explizit genannt. Das BImSchG wird ergänzt durch eine Reihe von Rechtsverordnungen, die das Gesetz präzisieren.

- In der **1. BImSchV**, der **Verordnung über Kleinfreuerungsanlagen**, von 1974 werden Höchstgrenzen festgelegt für Abgasverlust und Emissionen von nicht genehmigungspflichtigen Anlagen nach §4 BImSchG, wie z.B. Heizungsanlagen.
- Die **Großfeuerungsanlagenverordnung (GfaV, 13. BImSchV)** von 1983 legt Grenzwerte fest mit dem Ziel der Reduktion von Emissionen aus Feuerungsanlagen mit einer Leistung > 50 Megawatt in Bezug auf Staub, CO, NO_x, SO₂/SO₃ und Halogenverbindungen.
- Die Verordnung über die **Beschränkungen von PCB, PCT und VC (10. BImSchV)** wurde 1978 in Kraft gesetzt und 1989 durch die **PCB-, PCT-, VC-Verbotsverordnung** abgelöst (s. 1.5.4).
- In der **Verordnung über den Schwefelgehalt von leichtem Heizöl und Dieselkraftstoff (3. BImSchV, 1975, 1987 und 1994)** werden die maximal erlaubten Schwefelkonzentrationen sukzessive reduziert. In der ersten Stufe 1975 wird der Schwefelgehalt auf 0,55 Gew.-% gesenkt. In weiteren Stufen 1976, 1979, 1988 und 1996 werden die Schwefelgehalte weiter reduziert auf 0,5 Gew.-%, 0,3 Gew.-%, 0,2 Gew.-% bzw. 0,05 Gew.-%.

Die **Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft)**, Erstfassung 1964) enthält zusätzlich detaillierte Regelungen zur Verringerung der Emissionen aus industriellen Anlagen.

Ein weiteres Gesetz zur Reduktion atmosphärischer Emissionen ist das **Gesetz zur Verminderung von Luftverunreinigungen durch Bleiverbindungen in Ottokraftstoffen für Kraftfahrzeugmotoren** (Benzinbleigesetz), das den Bleigehalt im Benzin limitiert (s. Tab. 2). Die erste Fassung des Benzinbleigesetzes trat 1971 in Kraft. 1987 wurden die Grenzwerte verschärft. Von 1950 bis 1972 kann von einem mittleren Bleigehalt von 0,6 g/l ausgegangen werden (Hagner 1999). Seit 1985, mit Einführung des Katalysators, ist auch bleifreies Benzin (<0,013 g/l Pb) erhältlich. Seit 1988 ist bleihaltiges Normalbenzin (>0,013 g/l Pb) in Deutschland verboten.

In Kraft getreten am	Grenzwert	Geltungsbereich
vor 1972	Ø 0,6 g/l ¹⁾	
01.01.1972	0,400 g/l	alle Ottokraftstoffe
01.01.1976	0,150 g/l	alle Ottokraftstoffe
01.02.1988	0,013 g/l	Normalbenzin (<95 Oktan)

Tab. 2: Grenzwerte für Blei in Ottokraftstoffen, ¹⁾ Hagner (1999).

Tab. 2: Limiting values of lead in petrol, ¹⁾ Hagner (1999).

Die anderen Länder der EU zogen nach, so daß seit 1989 bleifreies Benzin europaweit angeboten wird.

1.5.3 Bodenschutz

Auch der Bodenschutz hat positive Auswirkung auf die Gewässerqualität. So wird in §1 als Zweck des **Bundes-Bodenschutzgesetzes** (BBodSchG, 1998) u.a. festgeschrieben „...schädliche Bodenveränderungen abzuwehren (...) sowie hierdurch verursachte Gewässerverunreinigungen zu sanieren...“.

Weitere Gesetze, die sich u.a. positiv auf die Gewässerqualität auswirken, sind das **Düngemittelgesetz** (1977) und die **Gülleverordnung** (1984), die eine Anwendung „nach guter fachlicher Praxis“, bzw. eine zeitliche Anwendungsbeschränkung vorschreiben.

1.5.4 Chemikaliengesetze

Von 1978 bis 1989 regelte die **10. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissions-schutzgesetzes** das Verbot von PCBs (polychlorierte Biphenyle), PCTs (polychlorierte Terphenyle) und VC (Vinylchlorid). Verboten war das Inverkehrbringen von PCBs, PCTs und Gemischen mit mehr als 0,1% dieser Stoffe und von VC als Treibgas in Deutschland und der EU. Ausnahmen waren geschlossene Systeme (z.B. in Transformatoren und Kondensatoren). 1989 trat eine neue Verordnung in Kraft, die **Verordnung zum Verbot von polychlorierten Biphenylen, polychlorierten Terphenylen und zur Beschränkung von Vinylchlorid**, die die Verordnung von 1978 außer Kraft setzte. PCBs werden hier als Biphenyle mit drei oder mehr Chloratomen definiert. Bei Gemischen wird die erlaubte Konzentration auf 50 ppm reduziert. Die Verordnung beinhaltet ein generelles Verbot von Herstellung, Inverkehrbringen und Verwendung. Ausgenommen ist der eingeschränkte Betrieb in geschlossenen Systemen, dabei ist jedoch nur noch die Nutzung vorhandener Systeme erlaubt. Neubefüllungen müssen immer mit PCB-freien Flüssigkeiten durchgeführt werden. Seit 1993 sind PCBs in der **Chemikalien-Verbotsverordnung** integriert. Sie beinhaltet ein vollständiges Verbot von Produktion und Anwendung der PCBs bis 1999. Die **PCB/PCT-Abfallverordnung** regelt seit 2000 die fachgerechte Entsorgung der Schadstoffe.

2 Analytische Methoden

Im Folgenden werden die angewandten analytischen Methoden beschrieben. Details, die spezifisch für einzelne Verbindungen sind, finden sich in den entsprechenden Kapiteln.

2.1 Probenahme

Die Probenahme erfolgt von einem Floß aus, das in der Mitte mit einer Öffnung versehen ist, durch die die Kerne genommen werden können. Die Kernentnahme wird mit einem selbstgebaute Kernrohr durchgeführt. Das aus Stahl bestehende Rohr verfügt über einen Plexiglasliner mit einem Durchmesser von 10 cm. Der Kopf der Rohrs ist abnehmbar und mit einer Ventilklappe versehen, die einen Kernverlust durch Herausrutschen des Sediments verhindern soll. Das Rohr wird an anschraubbaren Stangen ins Sediment gedrückt und mit einem Fallgewicht vorsichtig ins Sediment getrieben. Mit Hilfe einer Winde an einem Dreibein wird das Fallrohr wieder heraufgezogen. Der im Stahlrohr befindliche Plexiglasliner wird herausgenommen und an beiden Enden verschlossen. Bei dem Liner handelt es sich um ein längshalbiertes Plexiglasrohr, das mit Klebeband zusammengeklebt ist. So lassen sich die Kerne zur Aufbereitung einfach längs halbieren.

2.2 Probenvorbereitung

Der erste Schritt der Probenvorbereitung ist das Halbieren des Sedimentkerns. Hierzu werden die Deckel entfernt und das Klebeband, das die beiden Plexiglashalbschalen des Liners zusammenhält, aufgeschnitten. Zwei dünne Bleche werden zwischen die Halbschalen ins Sediment gedrückt und die zwei Hälften auseinandergeklappt. Nun werden die Bleche vorsichtig abgezogen.

Die zwei Halbkerne können jetzt sedimentologisch beschrieben und fotografiert werden. Während die eine Kernhälfte in Teilproben zerlegt wird, dient die andere zur Herstellung von Schliffen und für Rückstellproben.

Der Halbkern für die hochauflösende Analytik wird in ein bis zwei cm dicke Unterproben aufgeteilt. Diese Proben werden eingefroren und mindestens 48 Stunden in einer Gefriertrocknungsanlage (Lyovac GT2, Finn Aqua) getrocknet. Mit einer Siebmaschine (Retsch) wird im Trockensiebverfahren die Fraktion > 250 µm abgetrennt. Abgesehen von der Suszeptibilitätsmessung werden alle folgenden Analysen an der Feinfaktion (< 250 µm) durchgeführt.

2.3 Schliffpräparation

Für die Schliffpräparation werden 2*11 cm große Kästchen aus 1 mm starker Aluminiumfolie gefaltet. Diese werden überlappend in den halbierten Kern gedrückt. Das Sediment wird an der

offenen Unterseite des Kästchens mit einer gespannten Angelschnur abgeschnitten und das Schiffchen vorsichtig herausgehoben. Problematisch sind Sedimente mit hohem Pflanzenanteil, da sich größere Pflanzenreste nicht mit dem Aluschiffchen und der Angelschnur durchtrennen lassen und das Sedimentgefüge zerstören.

Die mit Sediment gefüllten Aluschiffchen werden mit flüssigem Stickstoff schockgefroren und in einer Gefriertrocknungsanlage getrocknet. In einem Exsikkator werden die Sedimentschiffchen abwechselnd evakuiert und mit Harz versetzt. Als Harz wird Araldit 2020 (Ciba), ein 2-Komponenten Epoxid-Harz, verwendet. Wenn das Sediment in den Schiffchen vollständig von Harz durchdrungen ist, müssen die Präparate bei Atmosphärendruck ca. eine Woche aushärten.

Die Präparate werden von der Alufolie befreit, angeschliffen und für Dünnschliffe auf 12*3,5 cm große Objektträger aufgeklebt, abgesägt und heruntergeschliffen. Man erhält so einen Dünn- und einen Anschliff (Merkt 1971).

2.4 Bulkparameter

2.4.1 Trockensubstanz

Die Trockensubstanz der Proben wird über Differenzwägung zwischen feuchtem und gefriergetrocknetem Material bestimmt.

2.4.2 Suszeptibilitätsmessungen

Die Suszeptibilität wird mit einer Kappabrücke KLY-2 (Geofyzika, Brno, C.R.) bei einer Meßfrequenz von 400Hz gemessen. Es werden hierfür 5 - 10 g Sediment in 40 ml-Schnappdeckelgläschen eingewogen und in diesen gemessen. Probemessungen haben gezeigt, daß die Suszeptibilität des Glases im Vergleich zur Probe unerheblich ist und daher vernachlässigt werden kann.

2.4.3 CNS-Analyse

Gesamt-Kohlenstoff (TC), organischer Kohlenstoff (TOC) und Schwefel (TS) werden mit dem Analysegerät CS-225 (LECO) bestimmt. Hierzu werden 100 mg Sediment in einem Verbrennungstiegel aus poröser Keramik eingewogen.

Die Bestimmung des TC- und TS-Gehaltes kann direkt erfolgen. Für TOC Messungen muß das Sediment im Tiegel mehrmals im Sandbad bei ca. 80°C mit Salzsäure (10% und 25%) entcarbonatisiert und anschließend neutralgewaschen werden. Allen Tiegeln müssen Eisenspäne und Wolfram (Lecocel) zur induktiven Kopplung und als Flußmittel zugesetzt werden. Vor jeder Meßreihe wird das Gerät mit einem Kohlenstoff- und Schwefelringstandard geeigneter Konzentration geeicht.

Der Tiegel wird in einem Hochfrequenz-Induktionsofen unter Sauerstoffzufuhr auf 2.500°C erhitzt. Kohlenstoff und Schwefel verbrennen zu CO₂ bzw. CO und SO₂. Die Gase werden in einer Wasserfalle mit Mg(ClO₄)₂ (Anhydron) getrocknet. Zunächst wird Schwefel als SO₂ mit IR-Absorption quantifiziert. Anschließend werden CO und SO₂ in einem Katalyserohr mit platiniertem SiO₂ bei 348°C zu CO₂ und SO₃ oxidiert. SO₃ wird in einer mit Cellulose gefüllten Schwefelfalle als H₂SO₄ gebunden. Kohlenstoff wird als CO₂ in der Meßzelle durch IR-Absorption bestimmt. Entcarbonisierte Proben enthalten noch Reste von Chlorid, das vor den Meßzellen in einer Chlorfalle (KJ und Sb) gebunden wird. Als Trägergas dient Sauerstoff.

Karbonat errechnet sich aus dem anorganischen Kohlenstoff (TIC), der aus der Differenz von TC und TOC bestimmt wird. Doppelmessungen sollen die Inhomogenität der Probe kompensieren.

Zur Stickstoffbestimmung wird der Elementar-Analysator vario EL von Elementar Analysensysteme GmbH, Hanau, verwendet.

Die Proben werden in Zinnschiffchen (4*4*11 mm) eingewogen, und diese zu kleinen Päckchen gefaltet. Neben den Proben werden auch Blindproben mitgemessen und bei jeder Meßreihe auf Sulfanilsäuren (C₆H₇NO₃S) geeicht. Die Einwaage beträgt 15 - 25 mg Probenmaterial bzw. 5 mg Standard.

Der Analysenablauf basiert auf einem oxidativen Aufschlußmethode bei 1150°C. Detektiert wird mit einer Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle. Als Trägergas dient Helium.

Zum Aufschluß wird das Zinnschiffchen mit der Probe mittels eines automatischen Probengebers in das mit Helium und Sauerstoff gefüllte Verbrennungsrohr eingeworfen. Bei der nun folgenden oxidativen Verbrennung entstehen aus den Elementen C, N und S die Oxidationsprodukte CO₂, NO, NO₂, SO₂ und SO₃. Die Schwefel- und Stickoxide werden im nachgeschalteten Cu-Reduktionsrohr (850°C) zu SO₂ und N₂ reduziert. Die entstandenen Gase CO₂, SO₂ und N₂ werden nach gaschromatographischen Prinzipien in U-förmigen Trennsäulen getrennt und nacheinander in die Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle gespült.

2.5 Radiometrische Datierung

Das Sediment wird radiometrisch mit Hilfe der γ -Emission der instabilen Isotopen ¹³⁷Cs und ²¹⁰Pb datiert. Diese Datierung wurde am Institut für Mineralogie und Geochemie der Universität zu Köln durchgeführt.

¹³⁷Cs lässt sich wegen der höheren Energie der Cs-Linie von 661,64 keV und wegen des geringeren Untergrundes mit einer höheren Empfindlichkeit messen als ²¹⁰Pb (46.5 keV). Eine Meßdauer von ein bis fünf Stunden auf einem p-type Detektor reicht, um eine genaue Messung für ¹³⁷Cs zu erhalten.

Die Messung von ²¹⁰Pb mit Hilfe der γ -Spektroskopie (46,5 keV) macht eine chemische Abtrennung und Anreicherung des Bleis überflüssig. Der Compton-Untergrund bei 46,5 keV ist jedoch so groß, daß die ²¹⁰Pb Messung bis zu fünf Tagen dauert. Ein koaxialer n-type Ge-

Detektor mit spezieller ^{210}Pb -freier Ausstattung ist notwendig. Zusätzlich schirmt eine ^{210}Pb -freie Blei- und Stahlabschirmung die Umgebungsstrahlung ab.

Das gemessene ^{210}Pb setzt sich aus einem atmosphärischen Anteil (excess, unsupported) und einem geogenen Anteil (supported) zusammen. Für die Datierung ist nur der atmosphärische Bleianteil ($^{210}\text{Pb}_{\text{atm}}$) relevant. Er errechnet sich aus der Differenz von Gesamtblei ($^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$) und geogenem Blei ($^{210}\text{Pb}_{\text{geo}}$).

$$^{210}\text{Pb}_{\text{atm}} = ^{210}\text{Pb}_{\text{tot}} - ^{210}\text{Pb}_{\text{geo}}$$

Der geogene Bleianteil befindet sich im Gleichgewicht mit seinen Vorläuferisotopen (s. Tab. 3) und kann über deren Aktivität ermittelt werden.

$$^{210}\text{Pb}_{\text{geo}} = 1/5 * (^{214}\text{Pb}_{(295\text{keV})} + ^{214}\text{Pb}_{(352\text{keV})} + ^{214}\text{Pb}_{(242\text{keV})} + ^{214}\text{Bi}_{(609\text{keV})} + ^{226}\text{Ra}_{(186\text{keV})})$$

Es werden die folgenden Linien zur Auswertung der Bleidatierung herangezogen:

Isotop	^{210}Pb	$^{226}\text{Ra}/^{235}\text{U}$	^{214}Pb	^{214}Pb	^{214}Pb	^{214}Bi
Energie [keV]	46,6	186	241,9	295,2	352	609,3
Nachweiswahrscheinlichkeit [%]	3	7,7	6,1	5,0	4,2	2,4
Isotopenhäufigkeit [%]	4	5,8	7,5	19,2	37,1	43

Tab. 3: Eigenschaften der γ -Linien der für die Bleidatierung herangezogenen Nuklide.

Tab. 3: Properties of the γ lines of nuclides used for lead dating.

Die gemessenen Zerfallsraten der Vorläuferisotopen müssen verschiedenen Korrekturen unterzogen werden, um Aktivitätswerte in Bq zu erhalten. Zunächst muß die Hintergrundstrahlung, die bei einer fünf- bis siebentägigen Messung bestimmt wird, abgezogen werden. Des weiteren muß die Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors auf theoretische 100% hochgerechnet werden. Sie wird mit Hilfe des Uranstandards („betafite“ = $(\text{Ca}, \text{U})_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6(\text{OH})$), dem verschiedenen Mengen Sediment zugemischt werden, bestimmt. Die Isotopenhäufigkeit muß ebenfalls auf theoretische 100% hochgerechnet werden. Details zur Altersbestimmung finden sich bei Weckwerth (2002).

2.6 Organische Analyse

Die organische Analytik basiert auf einer Lösemittelextraktion gefolgt von sequentieller Auf trennung des Extraktes in insgesamt acht Fraktionen. Die Quantifizierung erfolgt mit einem GC-FID oder einer GC-MS Kopplung.

Glasgeräte werden im Spülmittelbad (Mucasol, Merz) gereinigt, mit Leitungswasser und entionisiertem Wasser gespült und bei 50°C getrocknet. Zusätzlich werden sie mehrfach mit Dichlormethan (DCM) gespült. Filter und Glaswolle werden mit DCM im Soxhlet vorextrahiert.

Zum Aufkonzentrieren der Extrakte und Fraktionen steht ein Rotationsverdampfer (Labo Rota 300, Resona technics) und ein Turbovap 500 (Zymark) zur Verfügung.

Die benutzten Lösemittel (DCM, Chloroform, Aceton, Ameisensäure, Methanol (MeOH) und Hexan) für alle Extraktions- und Fraktionierungsschritte haben Suprasolv Qualität und stammen von der Firma Merck. Zusätzlich wird redestilliertes DCM verwendet. Alle Lösemittelflaschen werden vor Gebrauch am GC auf ihre Reinheit überprüft. Lösungsmittel zur Reinigung (DCM und Aceton) haben reinst Qualität und stammten ebenfalls von der Firma Merck.

2.6.1 Extraktion

Die Proben werden mit der ASE 200 (Accelerated Solvent Extractor, Dionex) extrahiert (Richter et al. 1996, Hubert et al. 2000, Saim et al. 1998, Heemken et al. 1997, Prange et al. 1999). Das Probenmaterial wird fast vollständig eingesetzt. Die Einwaage liegt zwischen 9 g und 53 g, bei zwei Proben des Auenlehms sogar bei 180 g bzw. 200 g. Die Extraktion wird mit DCM bei 75°C und 50 bar durchgeführt. Die Extraktionszeit beträgt 20 Minuten. Vorproben haben gezeigt, daß mit einem zweiten Extraktionsschritt keine nennenswerte Erhöhung der Extraktausbeute erzielt werden kann. Die Edelstahlzellen werden der Reihe nach mit einem Zellulosefilter (Dionex), etwas Glaswolle, einem zweiten Filter, dem Probenmaterial und einem abschließenden Filter gefüllt. Die Extrakte wurden mit aktiviertem Kupfer entschwefelt und abfiltriert. Zur Aktivierung des Kupfers wird Kupfergranulat (purum p.a., Fluka) mit konzentrierter Salzsäure (32%) 30 Minuten lang erhitzt, neutral gewaschen, mit Aceton getrocknet und mit DCM gereinigt.

Die entschwefelten Extrakte werden einrotiert, zur Trockne eingedampft und zurückgewogen.

2.6.2 Chromatographische Trennung

Die Extrakte werden sequentiell mit dem NSO-Separator und der MPLC (Medium Pressure Liquid Chromatography) in insgesamt acht Fraktionen aufgetrennt.

2.6.2.1 NSO-Separator

Mit dem NSO-Separator werden die Extrakte zunächst in sechs Eluate aufgetrennt: Neutralfraktion, Alkoholfraktion, intermediäres Eluat, hochpolare Fraktion, Carbonsäuren und Basen.

Die Proben werden in DCM gelöst und auf eine 5 ml Probenschleife gegeben. Pro Trennung werden maximal 70 mg aufgegeben. Der Extrakt wird über vier verschiedenen belegte Vorsäulen (10 cm, iD 1 cm) und eine Hauptsäule (25 cm, iD 1 cm) getrennt.

Zunächst wird mit DCM / MeOH (99:1) eluiert. Der Extrakt passiert drei Vorsäulen und die Hauptsäule, wobei auf der ersten Vorsäule (Kieselgel 100, desaktiviert: 8 cm, 0,063-0,2 mm; 1 cm, 0,2-0,5 mm) die hochpolaren Verbindungen zurückgehalten werden. Die zweite Vorsäule ist mit KOH belegt und fixiert Carbonsäuren, die dritte Säule ist mit HCl belegt und hält Basen in Form von Säurechloriden zurück. Die nichtpolaren (Fraktion 1) und geringpolaren (Fraktion 2) Verbindungen passieren die Vorsäulen und werden mit DCM/MeOH (99:1) von der Hauptsäule

(LiChrosorb Si60, Merck) eluiert. Der Schnitt zwischen den beiden Fraktionen wird bei 45 ml gemacht. Die intermediäre Fraktion (Fraktion 3) wird mit Chloroform/MeOH/Aceton (47:23:30 Gew.-%) von der Hauptsäule eluiert.

Die Vorsäulen wurden nun einzeln mit geeigneten Lösemitteln gespült, um die Fraktionen zu gewinnen. Die erste Vorsäule wird mit MeOH (Fraktion 4) und die zweite mit DCM / CH₃COOH (99:1) (Fraktion 5) eluiert. Die dritte Vorsäule wird mit MeOH eluiert, wobei das Eluat über eine weitere KOH-belegte Säule geleitet wird, um die freien Basen zurückzugewinnen (Fraktion 6). Tab. 4 faßt die Fraktionen zusammen.

Vorsäulen und Hauptsäule werden vor jeder Trennung mit DCM / MeOH (99:1) gereinigt und konditioniert. Nach Aufgabe der Probe verläuft die Trennung computergesteuert. Die Hauptsäule kann wiederverwendet werden, die Vorsäulen müssen nach jeder Trennung erneuert werden. Die Fraktionen werden in Rundkolben aufgefangen, einrotiert und zur Trockne eingedampft. Details zur Trennung finden sich unter (Willsch et al. 1997).

2.6.2.2 MPLC

Die Neutralfraktion (Fraktion 1) aus der NSO-Trennung wird in Hexan aufgenommen und über eine MPLC in drei Fraktionen aufgetrennt (s. Tab. 4). Jede Probe passierte hierbei eine Vorsäule und die Hauptsäule. Relativ polare Verbindungen wie Ketone, Aldehyde und Ester werden auf der Vorsäule (Kieselgel 100, desaktiviert: 8 cm, 0,063-0,2 mm; 1 cm, 0,2-0,5 mm) zurückgehalten. Gesättigte, ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe passieren die Vorsäule und werden erst auf der Hauptsäule (25 cm, aktiviertes Kieselgel) getrennt. Während der ersten 6 Minuten (48 ml) werden die „Aliphaten“ (Fraktion 1a) mit geringer Flußrate (8 ml/min) eluiert. Diese Fraktion enthält aliphatische und alicyclische gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Als zweites (8 Minuten: 96 ml) eluieren die Aromaten (Fraktion 1b) bei erhöhtem Fluß (12 ml/min) in umgedrehter Flußrichtung (Backflush). Diese Trennung läuft nach der Injektion, von einem HPLC Programmer 50 (Knauer) gesteuert, automatisch ab. Mittels zweier Detektoren, eines Refraktometers (Differential Refractometer, Knauer) für die „Aliphaten“ und eines UV-Detektors (LC Photometer, Knauer) für die Aromaten sowie eines Schreibers (Kipp Zonen), lässt sich der Verlauf der Trennung überprüfen.

Die polaren Verbindungen (Fraktion 1c) werden am Schluß manuell mit Hilfe eines Druckbehälters mit DCM / MeOH (97:3) von der Vorsäule eluiert. Diese können, anders als die Hauptsäule, nicht wiederverwendet werden.

Alle Fraktionen wurden einrotiert und zur Trockne eingedampft. Eine Beschreibung der Trennung findet man bei Radke et al. (1980).

Nr.	Fraktion	Komponenten
1	neutral	Aliphaten, Aromaten, Ketone, Ester, Aldehyde
1a	Aliphaten	Alkane, Alkene, Cycloalkane
1b	Aromaten	aromatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Schwefel- und Sauerstoffheterocyclen polychlorierte Biphenyle
1c	Hetero-Fraktion	Ketone, Ester, Aldehyde, Stickstoffaromatene
2	gering polare	n-Alkohole, Sterole, Phenole
3	intermediäre	?
4	hoch polare	Alkylbenzolsulfonate (LAS und TPS), Trialkylamine, Coffein
5	Säuren	Carbonsäuren
6	Basen	Amino- und Stickstoffaromatene (Willsch et al. 1997)

Tab. 4: Eluat-Fraktionen der Flüssigchromatographie und ihre Inhaltsstoffe.

Tab. 4: Chromatographic fractions of liquid chromatography and substances contained.

2.6.3 Derivatisieren

Alkohol- und Sterolfraktionen werden mit BSTFA (N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid, Fluka) derivatisiert. Im Mikroeinsatz eines 2ml-Schraubglases werden ca. 50 µl Probe (mit einer Konzentration von ca. 10 mg/ml) mit 50 µl BSFTA versetzt und 30 Minuten auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen können die Proben direkt auf dem GC gemessen werden.

2.6.4 Gaschromatographische Analytik

Drei der insgesamt acht Fraktionen aus der Flüssigchromatographie werden im Detail untersucht. Hierzu gehören die Fraktionen 1a, 1b und 2, die die „Aliphaten“, Aromaten und Alkohole enthalten. Die Gesamtkonzentration der Analyten soll ca. 10 mg/ml betragen. Diese wird an einigen Proben über einen GC-FID-Lauf bestimmt. Bei den verbleibenden Proben werden sie über die Extraktionsausbeuten vergleichend abgeschätzt. Den Fraktionen werden interne Standards zugegeben, so daß die Standardkonzentration in Abhängigkeit der Probenzusammensetzung 0,1 bis 1% der Analytikonzentration beträgt. Die verwendeten Standards sind in Tab. 5 aufgelistet.

Zur Quantifizierung der Verbindungen in den Fraktionen werden gaschromatographische Methoden, insbesondere die Kopplung von Gaschromatographie und Massenspektrometrie, (GC-MS) verwendet.

Die aliphatischen und aromatischen Fraktionen werden mit einer Kopplung aus HP5890 und HP5989A, im scan-mode gemessen. Das Aufgabesystem ist ein Splitinjektor im splitless Betrieb mit einem Splitfluß von 25 ml/min nach 2 Minuten. Als Trägergas wird Helium mit einem konstanten Fluß von 1,12 ml/min verwendet. Das Temperaturprogramm (70°C, 2 min, -140°C @ 10°C/min, -320°C @ 3°C/min) und die GC Bedingungen (Injektor 290°C, Transferline 330°C, scan range 50-550 amu mit 0,8 scans/s) sind bei beiden Fraktionen identisch, es werden jedoch unterschiedlich belegte Polysiloxan-Kapillarsäulen verwendet. Für die Aliphaten wird eine HP1 (1% Phenyl, 50 m Länge, 0,2 mm Durchmesser, 0,33 µm Filmdicke) mit einer 5 m-Vorsäule (0,32 mm) verwendet, für die Aromaten eine HP5TA bzw. DB5MS (5% Phenyl, 50 m Länge, 0,2 mm Durchmesser, 0,33 µm Filmdicke) ebenfalls mit einer 5 m-Vorsäule (0,32 mm).

Alkohole und Sterole werden mit einem HP5890 GC-FID mit konstantem Heliumfluß (0,9 ml/min) bestimmt. Das Temperaturprogramm (70°C, 2 min, -140°C @ 10°C/min, -320°C @ 3°C/min) und die GC Bedingungen (splitless, Splitfluß 25 ml/min, Injektor 290°C, Detektor 320°C) entsprechen der GC-MS Methode. Als Trennsäule wird eine 50 m HP5TA bzw. DB5MS (5% Phenyl, 0,2 mm Durchmesser, 0,33 µm Filmdicke) mit einer 5m-Vorsäule (0,32 mm) verwendet.

Die polychlorierten Biphenyle (PCBs) werden in der Aromatenfraktion mit einer Kopplung aus HP5890 und HP5971A mit einem split/splitless Injektionssystem (splitless, Splitfluß 25 ml/min) mit konstantem Helium Kopfdruck (3 PSI) gemessen. Zur Verbesserung der Nachweisgrenze wird der single-ion-monitoring Modus (SIM) mit den Massen 154, 188, 190, 212, 256, 258, 290, 292, 312, 324, 326, 360, 362, 394, 396, 428, 430, 462, 464, 498 und 500 amu (Verweilzeit 20 ms, 1,29 Zyklen/s) verwendet. Das Temperaturprogramm unterscheidet sich von den bisher beschriebenen GC-Methoden. Die GC-Bedingungen (Injektor 270°C, Transferline 330°C) und das Temperaturprogramm (70°C, 2 min, -150°C @ 10°C/min, -280°C @ 1,5°C/min, -320°C @ 20°C/min) sind speziell für die PCBs optimiert. Die verwendete Säule ist eine XLB (extreme low bleed) von J&W (30 m Länge, 0,32 mm Durchmesser, 0,25 µm Filmdicke) in Kopplung mit einer 5 m-Vorsäule (0,32 mm).

Die Substanzmengen in den Proben werden unter Zuhilfenahme interner und externer Standards berechnet.

Stoffklasse	Standard	Hersteller (Produkt-Nr.)
interne Standards		
Alkane	D ₅₀ -Tetracosan (n-C ₂₄ D ₅₀) D ₄ -Cholestan (1,2,3,4)	CIL (DML2209) T. Peakman, Universität Bristol (GB)
PAK/Aromaten	D ₁₀ Pyren	CIL (DML155)
Alkohole	D ₃₇ -Stearylalkohol (D ₃₇ C ₁₈ OH)	CIL (DML795)
Sterole	D ₄ -Cholestan (1,2,3,4)	T. Peakman, Universität Bristol (GB)
PCB	4,4'-Dibrombiphenyl	Supelco (48790-U)
externe Standards		
PAK (PAK-Mix 9)	Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Pyren, Fluoranthen, Benz[a]anthracen, Chrysen, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Benzo[a]pyren, Benzo[ghi]perylen, Indeno[1,2,3-cd]pyren, Dibenz[ah]anthracen	Dr. Ehrenstorfer (L209509)
PAK (PAK-Mix 36)	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen, Benzo[c]phenanthren, Cyclopenta[cd]pyren, Benzo[ghi]fluoranthen, Triphenylen, Benzo[jj]fluoranthen, Benzo[e]pyren, Perylen, Dibenz[ac]anthracen, Picen, Anthanthren, Coronen	Dr. Ehrenstorfer (L209536)
Nonylphenol	Nonylphenol (techn. Gemisch)	Riedel-de Haën (46018)
Sterole	Campesterol, Cholestanol, Sitosterol, Stigmasterol, Cholesterol, Epikoprostanol, Koprostanol	Fluka (21281, 26710, 85450, 85860), Sigma (C3292, C2882, C7578)
PCB-Mix	BZ-Nr.: 1, 5, 29, 50, 87, 154, 188, 201, 209	Ultrascientific (CB-681MN)
PCB	Aroclor 1016, Aroclor 1232, Aroclor 1242, Aroclor 1248, Aroclor 1254, Aroclor 1260	Supelco (90123R, 90125R, 90126R, 90127R, 90128R, 90129R)

Tab. 5: Interne und externe Standards für die GC-Quantifizierung.

Tab. 5: Internal and external standards used for GC quantification.

Responsefaktoren (RF), die es erlauben, aus der Peakfläche (F) im Fragmentionenstrom (Ion) auf die Peakfläche im Totalionenstrom (TIC) hochzurechnen, werden mit externen Standards (s. Tab. 5) oder geeigneten Chromatogrammen bestimmt.

$$RF = F_{TIC} / F_{\text{Ion}}$$

Die Quantifizierung erfolgt mit Hilfe interner Standards (s. Tab. 5) aus den auf den TIC hochgerechneten Peaks. Aus den errechneten Peakflächen von Analyt (F_A) und Standard (F_S) und der Standardmenge (M_S) wird die Analytmenge (M_A) berechnet.

$$M_A = F_A / F_S * M_S$$

2.7 Anorganische Analytik mit Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die RFA-Werte für Kern H13 und E02 wurden in der Mineralogie der Universität zu Köln gemessen, die des Kerns H07 im Fachbereich 7 der Uni-GH-Essen.

Für die RFA-Analyse werden Lithiumboratschmelztabletten verwendet. Das Probenmaterial muß fein aufgemörserzt und bei 105°C vollständig getrocknet werden. Ein Probenaliquot wird für die Glühverlustbestimmung in einen Porzellantiegel eingewogen und im Glühofen in 120 Minuten auf 1000°C erhitzt, dann 120 Minuten isotherm gehalten und nach Abkühlen erneut gewogen. Für die Schmelztabletten werden 600 mg Probe und ca. 3,6 g Flußmittel, Lithium-tetraborat (Spectromelt) eingewogen. Die genaue Menge an Flußmittel hängt vom Glühverlust des Flußmittels ab. Als Oxidationsmittel wird eine Spatelspitze Ammoniumnitrat zugegeben. Das Gemisch wird homogenisiert und in einem Platintiegel auf einer „Brennerstraße“ mit fünf Brennern erhitzt. Auf jedem Brenner muß die Probe mindestens sechs Minuten verbleiben. Auf den ersten drei Brennern wird sie sukzessive auf 1000°C erhitzt, so daß flüchtige Bestandteile entweichen. Danach wird die Probe auf den verbleibenden zwei Brennern bei 1000°C vollständig aufgeschmolzen. Sobald die Probe homogen ist und keine Gasblasen mehr enthält, kann sie in eine geschliffene Platinform abgegossen und im Luftstrom abgeschreckt werden.

	RFA (Köln)	RFA (Essen)
Hauptgruppe	Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, Si, Pb, P,	Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te
Nebengruppe	Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Hf	Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Hf, Ta, Hg
Lanthaniden/Actiniden	Ce, Nd / U	La / Th, U

Tab. 6: Übersicht über die verwendeten RFA-Meßprogramme.

Tab. 6: Summary of the RFA measurement programs.

Die Röntgenfluoreszenz wird am Röntgenspektrometer (PW 2400, Philips) mit dem Analysenprogramm „OxiQuant“ gemessen. Zur Kalibrierung werden rund 100 natürliche geowissenschaftliche Standards herangezogen.

Der Untersuchungsumfang variiert mit der verwendeten Methode bzw. dem verwendeten Meßprotokoll. Der Meßumfang ist in Tab. 6 zusammengefaßt.

2.8 Bleiisotopenbestimmung

An ausgewählter Proben wird die Isotopenzusammensetzung des Bleis bestimmt. Die Verteilung der stabilen Bleiisotope ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb wird am Activation Lab, Ontario Kanada gemessen.

2.9 Statistische Auswertung

Zur Bestimmung des Zusammenhangs zwischen zwei Variablen wird die lineare Regressionsanalyse mit der Methode der kleinsten Quadrate (least squares) verwendet. Zur quantitativen Angabe der Korrelation dient das Bestimmtheitsmaß R^2 , das Quadrat des Korrelationskoeffizienten.

Um die große Menge der untersuchten Variablen und Proben zu klassifizieren und Zusammenhänge aufzuspüren, wird die Faktorenanalyse verwendet. Hierfür wird das Computerprogramm SPSS 9.0 (SPSS Inc.) verwendet.

Die zu untersuchenden Werte (Konzentrationen oder molare Verhältnisse) werden in SPSS eingelesen und die Faktorenanalyse durchgeführt. Hierbei werden die Werte zunächst durch Subtraktion des Mittelwertes normiert und durch Division durch die Standardabweichung standardisiert (z-Transformation). Die Pearson-Korrelationskoeffizienten werden berechnet und die Diagonalelemente der Matrix (Kommunalität) bestimmt. Zur Extraktion wird die Hauptkomponentenanalyse verwendet, die auf der Korrelationsmatrix basiert. Die Eigenwerte und Eigenvektoren werden bestimmt, wobei Werte <1 nicht berücksichtigt werden. Die Faktoren-(Komponenten-)ladung entspricht dem Korrelationskoeffizienten zwischen Variable und Faktor (Komponente).

Zur orthogonalen Rotation der Vektoren wird Kaisers Varimax Methode verwendet. Hierbei wird iterativ ein neuer Satz Komponentenachsen bestimmt, so daß möglichst viele Werte-Projektionen maximal oder null werden (Davis 1986, Flury & Riedwyl 1983, Hartung & Elpelt 1984). Die Interpretation der ermittelten Faktoren muß nun von Hand vorgenommen werden. Je höher die Faktorenladung einer Variable ist, desto besser wird sie von dem Faktor beschrieben. Bei der Darstellung der Proben in dem Faktorenoordinatensystem können die Faktorenladungen genauso wie bei den Variablen interpretiert werden.

3 Untersuchte geochemische Parameter

3.1 Sedimentologie und Elementaranalyse

3.1.1 Sedimentologie

Die Kernbeschreibungen werden an feuchten Kernen direkt nach dem Aufschneiden und mit Hilfe von Dünnschliffen vorgenommen. Am Kern sieht man bereits größere Sedimentwechsel. Mit Hilfe der Dünnschliffe lassen sich kleinere Strukturen erkennen und die Korngröße abschätzen.

Zur Unterstützung der Kernbeschreibung werden verschiedene Korngrößenproxies herangezogen. Hierzu zählen Trockengewicht, Aluminiumgehalt und LOI (loss on ignition, Glühverlust). Weitere Screeningparameter wie Kohlenstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalt können Aufschluß über das Sedimentationsgeschehen geben.

Das relative Trockengewicht (TG [%] = Trockengewicht/Naßgewicht*100) ist abhängig von der Sedimentzusammensetzung. Sandige Sedimente speichern weniger Wasser als tonige Sedimente. Das relative TG ist daher proportional zum Sandgehalt.

Das Aluminium-Silicium-Verhältnis wird hier als prozentualer Aluminium-Anteil bestimmt: $Al/(Si+Al)*100$ und kann zur Abschätzung des Tongehalts verwendet werden.

Der Gesamt-Kohlenstoffgehalt (TC) des Sediments setzt sich aus organischem (TOC) und anorganischem Kohlenstoff (TIC) zusammen. Letzterer wird zur Berechnung des Carbonatgehaltes herangezogen.

Die Schwefel- und Stickstoffgehalte können Informationen zu Einträgen und Ablagerungsbedingungen liefern. So gibt das molare C_{org}/N -Verhältnis Auskunft über die Art des organischen Materials. Terrestrische Pflanzen haben ein höheres C/N-Verhältnis (>20) als Algen (<10) (Silliman et al. 1996, Meyers & Ishiwatari 1993). Niedrige C/N-Verhältnisse können ein Indiz für Algenblüten und damit eutrophe Bedingungen sein.

Schwefel kann im Sediment in verschiedenen Formen vorkommen: in organischen Schwefelverbindungen, elementar (Metabolismusprodukt), in Pyrit oder anderen Metallsulfiden.

3.1.2 Magnetische Suszeptibilität

Die magnetische Suszeptibilität (κ) ist ein Maß für die Magnetisierbarkeit. Sie lässt sich schnell als Screeningparameter messen. In der Rezent- und Umweltgeologie haben sich Magnetikmessungen insbesondere für die Quellenzuweisung von Schwermetallen (Chan et al. 1998b, Charlesworth & Lees 1997) und Kernkorrelationen (Dearing et al. 1998, Lees et al. 1998b, Lees et al. 1998a, Thompson et al. 1975) etabliert.

Diamagnetische Minerale zeigen im Magnetfeld eine schwache negative Magnetisierung (-10 µSI), paramagnetische eine schwach positive (100-1000 µSI) und ferrimagnetische Minerale, wie Magnetit, eine starke positive Magnetisierung (10 000-100 000 µSI) (Holleman et al. 1985, Thompson & Oldfield 1986).

Hauptquelle der Suszeptibilität in rezenten Sedimenten sind Eisenminerale. Die stark magnetische Fraktion enthält zumeist feinkörnigen Magnetit (Fe_3O_4) aus anthropogenen Quellen. Die schwachmagnetische Fraktion besteht im Allgemeinen aus Eisenhydroxiden (Fe(OH)_3), Hämatit (Fe_2O_3), Goethit (FeO(OH)) oder Tonmineralen aus natürlichen Quellen (Georgeaud et al. 1997).

3.1.3 Datierung

3.1.3.1 Markerhorizonte

Im Ruhreinzugsgebiet stellt die „Möhne-Lage“ einen wichtigen Markerhorizont dar. 1943 wurde die Staumauer der Möhnetalsperre von einer Bombe getroffen und zerstört. Eine Flutwelle ergoß sich über das gesamte Ruhrtal bis zur Mündung in den Rhein. Neumann-Mahlkau & Niehaus (1984) haben in den Sedimenten des Baldeneysees bei Essen Ablagerungen gefunden, die sich eindeutig auf die Möhne-Katastrophe zurückführen lassen.

3.1.3.2 Radiometrische Datierung

Es gibt eine Vielzahl radiometrischer Datierungsmöglichkeiten. Die gängigsten für rezente Sedimente sind die Datierungen mit ^{210}Pb und ^{137}Cs . Die ^{210}Pb -Datierung liefert relative Alter, die über das Absolutalter mindestens einer Schicht einhängt werden. Hierfür können die Sedimentoberfläche oder andere datierte Markerhorizonte verwendet werden. Mit Hilfe von ^{137}Cs erhält man Absolutalter für einige dieser Markerhorizonte. Diese Datierung beruht auf dem anthropogenen Ausstoß von radioaktiven Isotopen, z.B. bei den Kernwaffentests in den 60er Jahren und beim Reaktorunfall von Tschernobyl im Jahr 1986. Die geringe Empfindlichkeit der Bleidatierung und der relativ große Einfluß von sedimentologischen und physiko-chemischen Prozessen auf die ^{210}Pb -Konzentration im Sediment macht die alleinige Verwendung dieser Methode sehr unsicher. Bei der Kombination beider Methoden erhält man relativ gute Ergebnisse, die jedoch ungestörte Ablagerungen voraussetzen.

Cäsium-Datierung

Das zur Datierung verwendete ^{137}Cs ist ein radioaktives Isotop ($t_{1/2} = 30,3 \text{ J}$), das keine natürliche Quelle hat. Es wurde bei mehreren globalen Ereignissen in die Atmosphäre entlassen und aus dieser wieder ausgewaschen, so daß es jetzt in Böden und Sedimenten nachweisbar ist. Zu diesen Ereignissen zählen u.a. die oberirdischen Atomwaffentests, die über mehrere Jahre in den frühen 60ern durchgeführt wurden. Hierbei verteilte sich die Radioaktivität in Deutschland nahezu gleichmäßig. Der Reaktorunfall von Tschernobyl im April 1986 setzte

ebenfalls große Mengen an radioaktivem Material frei. Die zu dieser Zeit vorherrschende Wetterlage führte dazu, daß die Aktivität des Aerosols in Mittel- und Westdeutschland nur ein Bruchteil der in Süddeutschland gemessenen Radioaktivität besaß. Die Ruhr mit ihrem großen Einzugsgebiet war von beiden Eintragsereignissen betroffen. Abb. 11 zeigt die Messungen der β -Aktivität im Ruhrwasser bei Arnsberg. Die Meßergebnisse von 1986 weisen im Vergleich zu 1962 eine geringere mittlere Belastung auf, jedoch mit hohen Maxima.

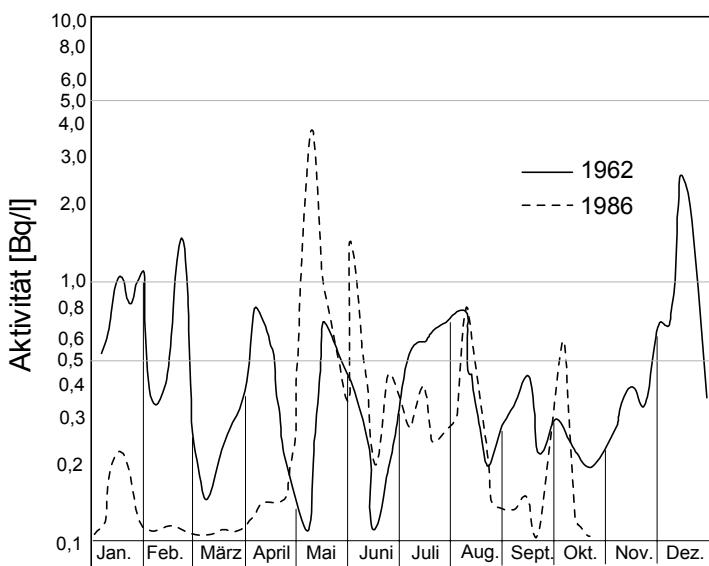


Abb. 11: Radioaktivität des Ruhrwassers bei Arnsberg als Wochendurchschnitt der β -Aktivität in Bq/l. Vergleich von 1962 und 1986 (Ruhrverband 1986).

Fig. 11: Radioactivity of Ruhr water at Arnsberg as weekly average of the β -activity in Bq/l. Comparison of 1962 and 1986 (Ruhrverband 1986).

Die Cs-Eintragspeaks im Sediment sind oft nicht sehr scharf, da auch noch Jahre nach der Emission ^{137}Cs über Auswaschung ins Sediment gelangt.

Blei-Datierung

^{210}Pb ist ein natürliches Nuklid, das aus der ^{238}U -Zerfallsreihe stammt. Für ^{210}Pb im Sediment gibt es zwei Quellen. Das geogene ^{210}Pb (supported) stammt aus dem Zerfall von ^{226}Ra (Halbwertszeit 1600 J). Es befindet sich mit ^{226}Ra und mit dem Tochterisotop ^{222}Rn im Gleichgewicht.

Das atmosphärische ^{210}Pb (unsupported oder excess), das aus der Atmosphäre eingetragen wird, stammt ebenfalls aus der ^{238}U -Zerfallsreihe. Ein Element der Zerfallsreihe, das ^{222}Rn , ist flüchtig und gast zum Teil aus. Es gelangt mit einer Rate von ca. 42 Atomen $\text{min}^{-1} \text{cm}^{-2}$ Landfläche in die Atmosphäre (Schönbürg 1987). Hier zerfällt es über kurzlebige Zwischenstufen zu ^{210}Pb . Dieses ist mit einer Halbwertszeit von 22,26 Jahren langlebig genug, um durch Trocken- oder Naßdeposition aus der Atmosphäre ausgetragen zu werden. In der Atmosphäre hat ^{210}Pb eine Verweilzeit von ca. 10 Tagen. Dieser Anteil des ^{210}Pb wird zur Datierung herangezogen. Es gibt einen gleichmäßigen „Niederschlag“ von ^{210}Pb , der in das Sediment eingebaut wird. Die Radioaktivität, bedingt durch den atmosphärischen ^{210}Pb -Anteil, nimmt mit dem Alter des Sediments exponentiell ab und kann somit zur Datierung herangezogen werden.

Blei wird als Summe aus geogenem und atmosphärischem Blei bestimmt. Um den atmosphärischen Anteil zu erhalten, muß der geogene Anteil über die im Gleichgewicht befindlichen Mutterisotope getrennt bestimmt und von der Summe abgezogen werden.

Verschiedene Modelle wurden entwickelt, um die Sedimentationsraten aus den Meßwerten zu errechnen. Das C.F.C.S.-Modell (constant flux constant sedimentation rate) geht von einer konstanten Sedimentationsrate und einem konstanten Eintrag von ^{210}Pb aus. Die Sedimentationsrate (r) läßt sich einfach bestimmen, wenn die kumulative Trockenmasse (m) gegen den Logarithmus der ^{210}Pb -Aktivität (C) aufgetragen wird. Man erhält die Gerade:

$$m = -\frac{k}{r} * \ln C + \frac{k}{r} \ln C_0$$

mit der Steigung $-k/r$, wobei k die Zerfallskonstante ist. Für ^{210}Pb hat k den Wert -0,03114 (= $\ln 2/22,26$).

Das zweite Modell, das C.R.S.-Modell (constant rate of supply), berücksichtigt schwankende Sedimentationsraten. Die gemessene Aktivität wird hierfür über die gesamte Tiefe integriert. Bei konstanten Sedimentationsraten ist das C.R.S.-Modell äquivalent zum C.F.C.S.-Modell.

3.1.4 Redox-Parameter

Alle Elemente kommen in verschiedenen Redoxstufen vor. Allerdings lassen sich nur wenige als Redox-Parameter in der Geologie verwenden. Hierzu gehören u.a. die Metalle Eisen, Mangan, Nickel, Vanadium, Chrom, Arsen, Molybdän und Kupfer (Sholkovitz 1985, Huerta-Diaz et al. 1998, Schaller et al. 1997b, Schaller et al. 1997a, Song & Müller 1995).

In dieser Arbeit werden nur Eisen und Mangan untersucht, wobei insbesondere das Verhältnis Mn/Fe von Interesse ist (Davison 1985).

3.1.5 Elementarzusammensetzung

Neben Gesamtkohlenstoff (TC), organischem Kohlenstoff (TOC), Stickstoff und Schwefel, wurden auch verschiedene andere Elemente quantitativ bestimmt. Einige wenige sollen in dieser Untersuchung, die sich ausschließlich mit organischen Schadstoffen beschäftigt, zur Unterstützung der Sedimentologie ausgewertet werden. Hierzu zählen: Aluminium, Silicium, Eisen und Mangan (s. 4.1).

Des weiteren werden die Ergebnisse der Blei- (s. 4.7) und Phosphormessungen (s. 4.4.3) diskutiert, die eng mit den Einträgen organischer Verbindungen verknüpft sind.

3.2 Aliphatische und alicyclische Kohlenwasserstoffe

In den Sedimenten der Talsperren wurden folgende Verbindungen aus der Gruppe der aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffe (KW) untersucht:

- n-Alkane von C_{12} bis C_{35} ,

- aliphatische Isoprenoide (Pristan und Phytan),
- Hopane und Hopene,
- Sterane,
- tricyclische Diterpane und
- NKG = durch Gaschromatographie nicht auflösbares komplexes KW-Gemisch.

Nahezu alle Verbindungen der Substanzklassen können natürlich gebildet werden oder aus anthropogenen Quellen stammen. Hierzu werden vor allem Kontaminationen aus fossilen Brennstoffen (Mineralöle, Kohle und deren Raffinationsprodukte) gezählt.

3.2.1 Struktur und Vorkommen

n-Alkane kommen vor allem in Blattwachsen terrigener Pflanzen und in verschiedenen Algen vor. Sie können zusätzlich durch den Abbau von Alkoholen und Fetten aus denselben Quellen im Sediment diagenetisch gebildet werden. Algen besitzen überwiegend kurzkettige n-Alkane, mit 15, 17 oder 19 C-Atomen. Blattwachse bestehen aus langkettigen n-Alkanen (C_{25} - C_{40}). Dieser Unterschied in der Zusammensetzung der n-Alkane ermöglicht eine Abgrenzung allochtoner und autochtoner natürlicher Quellen.

Bei den beiden natürlichen Quellen überwiegen die n-Alkane mit ungerader Kettenlänge. Ein hoher CPI (carbon preference index) von durchschnittlich 3 bis 10 gibt dieses Verhalten quantitativ wieder (Eglinton & Hamilton 1967, Bray & Evans 1961).

n-Alkane aus fossilen Brennstoffen stammen zwar ursprünglich aus denselben natürlichen Quellen, die Zusammensetzung hat sich jedoch durch die thermische Reifung und Biodegradation verändert. Diese n-Alkane sind geprägt von einer ausgeglichenen Zusammensetzung. Sie zeigen einen CPI von ≈ 1 . Die Kettenlänge der n-Alkane in den fossilen Brennstoffen ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Hierzu zählen Ablagerungsmilieu, Reife und Biodegradation (Peters & Moldowan 1993). Bei den Raffinationsprodukten ist vor allem der Destillationsschnitt maßgebend. Benzin zeigt typische n-Alkanverteilungen von C_4 bis C_{12} (IARC 1989) und Diesel von C_{16} bis C_{26} (Simoneit 1984). Das Muster der n-Alkan-Verteilung kann somit bereits Aufschluß über eine mögliche Quelle der n-Alkane geben.

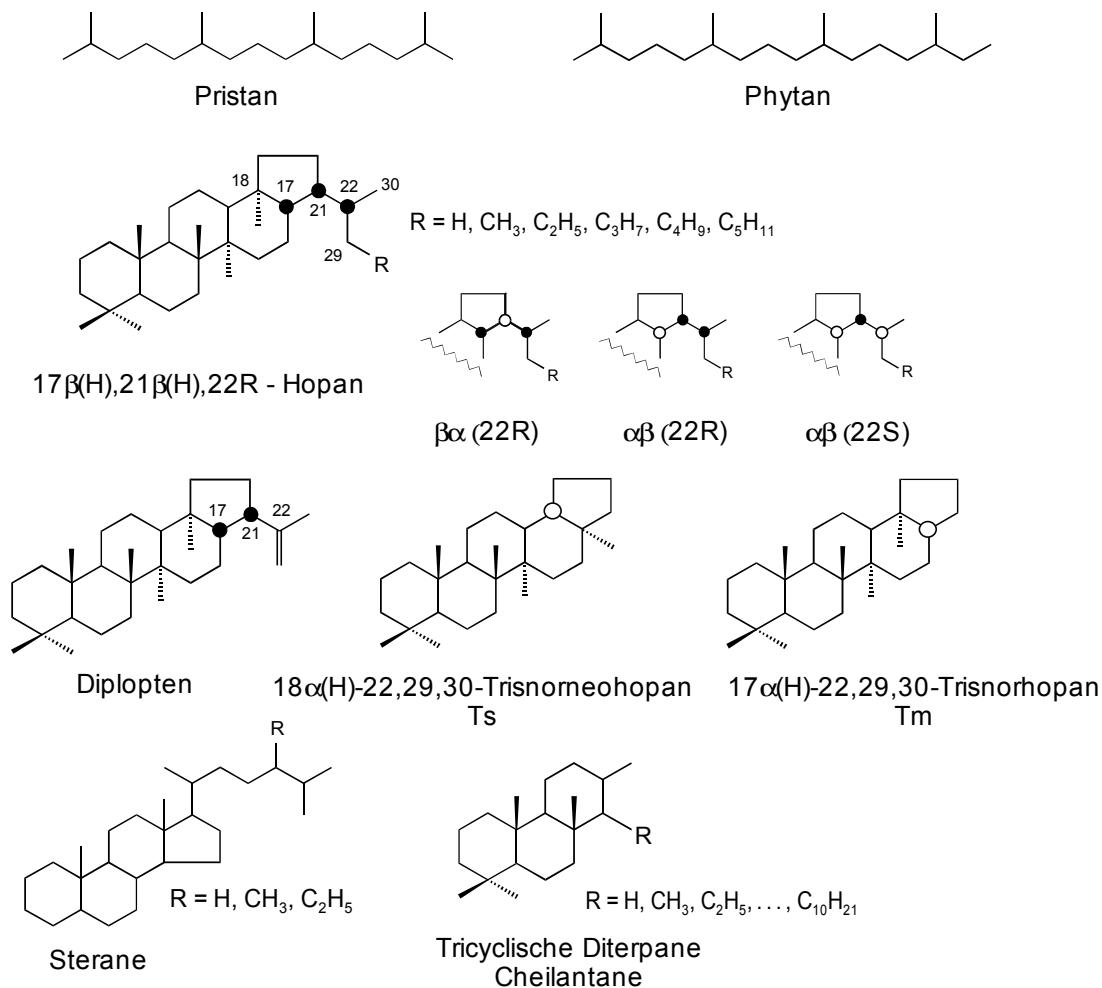


Abb. 12: Strukturen der untersuchten aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffe.

Fig. 12: Structures of aliphatic and alicyclic hydrocarbons.

Die **aliphatischen Isoprenoide** (s. Abb. 12) Pristan (Norphytan, 2,6,10,14-Tetramethylpentadecan) und Phytan (2,6,10,14-Tetramethylhexadecan) sind überwiegend Abbauprodukte des Phytols, einer Chlorophyllseitenkette. Aerober Abbau führt dabei zu Pristan, anaerober zu Phytan. Das Pristan/Phytan-Verhältnis kann somit als Redoxparameter für das Ablagerungsmilieu verwendet werden. Diese Verwendung ist jedoch Einschränkungen unterworfen, da es noch andere Pristan-Quellen gibt, z.B. den Abbau von Tocopherol (Vitamin E). Weiterhin führt die zunehmende Reife zu einer Anhebung des Verhältnisses. In fossilen Brennstoffen sind Pristan und Phytan gegenüber den n-Alkanen angereichert, da sie Degradationsprozesse besser überstehen (Peters & Moldowan 1993). Sie sind deshalb gute Indikatoren anthropogener Einträge.

Die technische Anwendung von Pristan in Schmiermitteln, Transformatorenölen und Antikorrosionsmitteln (Falbe & Regitz) spielt in Umweltproben im Allgemeinen keine Rolle.

Hopane (s. Abb. 12) sind Abbau- und Diageneseprodukte funktionalisierter Hopanoide, wie dem Bakteriohopantetrol. Dieses dient in Bakterien als Bestandteil der Zellmembran.

Streng genommen wird nur das C₃₀-Homologe (R=H) als Hopan bezeichnet. Höhere Homologen (R = CH₃, C₂H₅, ...) werden Homohopane genannt. Bei Verlust einer oder mehrerer Methylgruppen des Hopans entstehen die Nor-, Bisnor- oder Trisnorhopane. Die Neohopane besitzen eine Methylgruppe an Position C-17 statt an C-18.

Die biologische Konfiguration der Hopane ist 17β(H), 21β(H), 22R. Die Stereochemie des biologischen Vorläufermoleküls wird während der Diagenese verändert. Es werden Hopane mit 17α(H), 21β(H)- und 17β(H), 21α(H)- Konformation gebildet. Letztere werden als Moretane bezeichnet. Zusätzlich kommt es zu Epimerisierung an der C-22 Position. Die 22R-Konformation des Vorläufermoleküls wird in S-Konformation umgewandelt. In rezenten Sedimenten kommen natürliche Hopane der ββ, αβ und βα-Serie vor, jedoch nur das R-Epimer. Die weitaus höchste Konzentration zeigt dabei das 17α(H), 21β(H), 22R-C₃₁ Homohopan (Quirk et al. 1984). Ein spezielles Hopan, das insbesondere in rezenten Sedimenten vorkommt, ist das Diplopten (Hop-22(29)-en). Es kann als natürlicher Eintragsindikator verwendet werden (Barrick & Hedges 1981, Volkman et al. 1992).

In fossilen Brennstoffen kommen R- und S-Epimere der αβ und βα Hopane vor. Der Anteil des S-Epimers nimmt mit der Reife zu. Beim Homohopan liegt das Gleichgewicht bei 60% 22S. Das Vorhandensein der S-Epimere kann somit als Zeichen einer Kontamination gedeutet werden. Fossile Brennstoffe enthalten zudem relativ hohe Konzentrationen an Hopanen, die stabiler gegen Degradation und thermische Beanspruchung sind als die meisten anderen aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffe. Hauptkomponente ist im Allgemeinen das C₃₀-αβ-Hopan. Das Vorkommen von Hopanen in Raffinationsprodukten hängt vom Destillationsschnitt ab. Hopane besitzen einen hohen Siedepunkt und reichern sich daher im Schweröl (Schmieröl) an (Simoneit 1984). Aber auch andere Erdölprodukte enthalten Hopane. Hierzu gehören Asphalt und Teer, aber auch Autoreifen (Rogge et al. 1993a). Besonders hohe Hopankonzentrationen sind in Motorölen anzutreffen. Diese werden „entwachst“, d.h. die langkettigen n-Alkane werden entfernt, um die Viskosität des Öls zu senken (Stout et al. 2002).

Die tricyclischen **Diterpane** (s. Abb. 12), die auch als 13β(H),14α(H)-Cheilanthane bezeichnet werden, kommen im Allgemeinen von C₁₉ bis C₃₀ vor und stammen von Lipiden aus Algen oder Bakterien ab. In unreifem organischen Material sind alle vier Isomere (αα, αβ, βα, und ββ) zu finden, wobei βα und αα dominieren. Mit der Reife nimmt der Anteil des βα-Isomers zu.

Die **Sterane** (s. Abb. 12) sind tetracyclische KWs, die häufig zu den Triterpanen gezählt werden. Sie sind Abbauprodukte der Sterole und stammen in rezenten Sedimenten aus Kontaminationen durch fossile Brennstoffe oder deren Raffinationsprodukte (s. Hopane). In fossilen Brennstoffen werden sie als Fazies- und Reifeindikator verwendet.

Der **NKG** besteht aus verzweigten und cyclischen Alkanen (Simoneit et al. 1980), die während der Reifung, aber insbesondere bei starker Biodegradation entstehen. Die große Zahl dieser Verbindungen macht es unmöglich, sie mittels eindimensionaler Gaschromatographie aufzulösen. Die Retentionszeit des NKG gibt Aufschluß über die Art der Kontamination (Simoneit et al. 1980, Schulz 1994).

3.2.2 Quellenzuweisung

Bei der Quellenanalyse der aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffe in anthropogen beeinflußten Sedimenten, geht es weniger um die Unterscheidung allochtoner und autochtoner Einträge, sondern eher um die Abgrenzung natürlicher und anthropogener Quellen. Die Kontaminationen stammen dabei von fossilen Brennstoffen oder nicht verbrannten Anteilen, die bei Verbrennungsprozessen emittiert werden. N-Alkane, Sterane und Hopane lassen sich in Emissionen von Kraftwerken (Rogge et al. 1997), Kohleverbrennung (Oros & Simoneit 2000), Verkehr (Rogge et al. 1993b) u.a. nachweisen.

Verschiedene Quotienten, die zur Differenzierung der KW-Quellen dienen können, sind in der Literatur zu finden. Sie sind im Allgemeinen zur Charakterisierung von Erdölen und Muttergesteinen entwickelt worden. Diejenigen, die zur Reifebestimmung verwendet werden, können auch zur Unterscheidung von rezenten (natürlichen) und fossilen (anthropogenen) Quellen herangezogen werden.

Der oben bereits erläuterte CPI kann für die langkettigen (CPI_{lang}) und die kurzkettigen n-Alkane (CPI_{kurz}) getrennt berechnet werden. Je höher der CPI, desto höher der Anteil rezenten (ungerader) n-Alkane. Reifes organisches Material (OM) erreicht von wenigen Ausnahmen abgesehen Minimalwerte von ≈ 1 . Technische Erdölprodukte werden meist aus Ölen verschiedener Herkunft zusammengemischt, wodurch eine gemittelte und konstante molekulare Zusammensetzung erreicht wird.

Die hier verwendeten CPIs sind Modifikationen nach Bray & Evans (1961):

$$CPI_{lang} = \frac{1}{2} * \left(\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} \right)$$

$$CPI_{kurz} = \frac{1}{2} * \left(\frac{C_{15} + C_{17} + C_{19} + C_{21} + C_{23}}{C_{14} + C_{16} + C_{18} + C_{20} + C_{22}} + \frac{C_{15} + C_{17} + C_{19} + C_{21} + C_{23}}{C_{16} + C_{18} + C_{20} + C_{22} + C_{24}} \right)$$

Das Pristan-Phytan-Verhältnis wird meistens als ein Indikator für die Redoxbedingungen des Ablagerungsmilieus verwendet, wird jedoch auch von der Reife beeinflußt.

$$Pr/Ph = \frac{\text{Pristan}}{\text{Phytan}}$$

Das Verhältnis der isoprenoiden Alkane zu den n-Alkanen kann als Degradationsindikator verwendet werden. Der relative Anteil der stabileren Isoprenoide nimmt mit dem mikrobiellen Abbaugrad zu. Hier dienen die Ratios als weiterere Indikatoren für den Eintrag fossiler Brennstoffe.

$$\text{Pr}/\text{n-C}_{17} = \frac{\text{Pr istan}}{\text{n-Heptadecan}} \quad \text{und} \quad \text{Py}/\text{n-C}_{18} = \frac{\text{Phy tan}}{\text{n-Octadecan}}.$$

Das Verhältnis des stabileren $18\alpha(\text{H})$ -22,29,30-Trisnorhopan (Ts) zum weniger stabilen $17\alpha(\text{H})$ -22,29,30-Trisnorhopan (Tm) ist ein Reifeindikator, der hier ebenfalls als Maß für den Eintrag fossiler Brennstoffe steht (Peters & Moldowan 1993).

$$\frac{\text{Ts}}{\text{Ts} + \text{Tm}} = \frac{18\alpha(\text{H}) - 22,29,30 - \text{Trisnorhopan}}{18\alpha(\text{H}) - 22,29,30 - \text{Trisnorhopan} + 17\alpha(\text{H}) - 22,29,30 - \text{Trisnorhopan}}$$

Der Anteil der C_{35} -Homohopane an der Gesamtmenge der $\alpha\beta$ -Homohopane (Peters & Moldowan 1993) kann als Ablagerungsparameter für Muttergestein und als Reifeparameter verwendet werden.

$$\text{C}_{35}-\text{Hopan-Index} = \frac{5 * \text{C}_{35}(\text{R} + \text{S})}{\text{C}_{31}(\text{R} + \text{S}) + \text{C}_{32}(\text{R} + \text{S}) + \text{C}_{33}(\text{R} + \text{S}) + \text{C}_{34}(\text{R} + \text{S}) + \text{C}_{35}(\text{R} + \text{S})}$$

Der Diplopten-Index (D/C_{31} -Hopan) setzt das nur in rezenten Sedimenten vorhandene Diplopten zur Summe der R- und S-Isomere des $17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})$ - C_{31} -Homohopans ins Verhältnis, um den relativen Eintrag zu quantifizieren.

$$\text{D/C}_{31}-\text{Hopan} = \frac{2 * \text{Diplopten}}{\text{C}_{31}(\text{R} + \text{S})}$$

Das Verhältnis des $\alpha\beta$ -30-Norhopans zum $\alpha\beta$ -Hopan kann eine Abgrenzung von Kontaminationen aus Kohle und Mineralölprodukten ermöglichen, da das Norhopan in Kohlen relativ angereichert ist.

$$\text{29/30-Hopan} = \frac{17\alpha, 21\beta - 30 \text{Norhopan}}{17\alpha, 21\beta - \text{Hopan}}$$

Das Verhältnis von tricyclischen Diterpanen und Hopanen ermöglicht eine Klassifizierung der Quelle des OM (Peters & Moldowan 1993), kann aber auch als Reifeparameter verwendet werden. Bei den für das Ratio verwendeten Diterpanen handelt es sich um die C_{28} und C_{29} Homologen als Summe der 22R und 22S-Isomere.

$$\text{Diterpan/Hopan} = \frac{C_{28} \text{ Diterpan(R + S)} + C_{29} \text{ Diterpan(R + S)}}{\sum C_{29} - C_{33} \alpha\beta\text{Hopan (R + S)}}$$

3.3 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Die Gruppe der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) umfaßt mehr als 100 Verbindungen. Es sind voll vollständig aromatisierte, kondensierte Benzolringe, deren kleinster Vertreter das Naphthalin ist. Einige der PAK enthalten neben den sechsgliedrigen Ringen einen oder mehrere fünfgliedrige Ringe. Zudem gibt es PAK mit gesättigten C-C-Bindungen.

Zu der Gruppe der PAK werden aus Gründen der Nachweisbarkeit meist die Verbindungen von Naphthalin ($C_{10}H_8$) bis Coronen ($C_{24}H_{12}$) gezählt, sie geht jedoch noch weit darüber hinaus. Die Gruppe umfaßt somit eine große Spanne von Molekülmassen.

Die PAK werden als karzinogen eingestuft. Der wichtigste Vertreter dieser Klasse ist das Benzo[a]pyren. Es wird in vielen Untersuchungen als Leitsubstanz verwendet.

Nur wenige PAK haben technische Bedeutung, z.B. Naphthalin oder Chrysen (Roth 1996a). Jedoch können PAK auch als Bestandteile von Kreosot, Teer, Pech oder Asphalt durch deren Verwendung in die Umwelt eingetragen werden. Als ihre Haupteintragswege gelten jedoch unvollständige Verbrennungsprozesse.

3.3.1 Struktur

Abb. 13 gibt eine Übersicht über die wichtigsten PAK-Vertreter.

Die im Folgenden beschriebenen wiederkehrenden Strukturelemente haben Einfluß auf die Stabilität der PAK und damit auf deren Bildungs- und Abbauwahrscheinlichkeiten.

Es werden ortho- (cata-) und perikondensierte Ringsysteme unterschieden. Orthokondensiert bedeutet, daß C-Atome zu maximal zwei Ringen gehören können. Bei perikondensierten Systemen gehört mindestens ein C-Atome zu drei Ringen, wie z.B. beim Pyren (Harvey 1998, Falbe & Regitz).

Zudem unterscheidet man lineare und gewinkelte PAK. Die gewinkelten Verbindungen besitzen eine größere Anzahl von Resonanzstrukturen und sind deshalb stabiler als die linearen Isomere (Harvey 1998, Vollhard 1990).

Fünfgliedrige Ringe in den PAK (z.B. in Fluoranthren oder Indeno[1,2,3-cd]pyren) sind gespannt, was zu einer verringerten Stabilität führt (Yunker et al. 1993).

Ringsysteme mit ungerader Anzahl von C-Atomen (z.B. Fluoren) können nicht vollständig konjugiert sein. Sie haben ein höheres H/C-Verhältnis und eine geringere Stabilität.

Gewinkelte PAK weisen sogenannte „Bay-Regionen“ (Phenanthren) oder „Fjord-Regionen“ (Benzo[b]phenanthren) auf. Fjord-Regionen führen zu Spannungen, die die sonst planaren

Moleküle aus der Ebene zwingen und dadurch die Stabilität schwächen. Benzo[b]phenanthren z.B. ist um 31° aus der Ebene herausgedreht (Harvey 1998).

Alkylsubstituenten können theoretisch jedes der H-Atome in den PAK ersetzen. Die Stabilität der Isomere ist jedoch je nach Substitutionsmuster unterschiedlich, bis hin zum Verlust der Aromatizität (Harvey 1998). So führt eine Alkylgruppe an einer Bay-Region zu Torsion, die die Stabilität verringert.

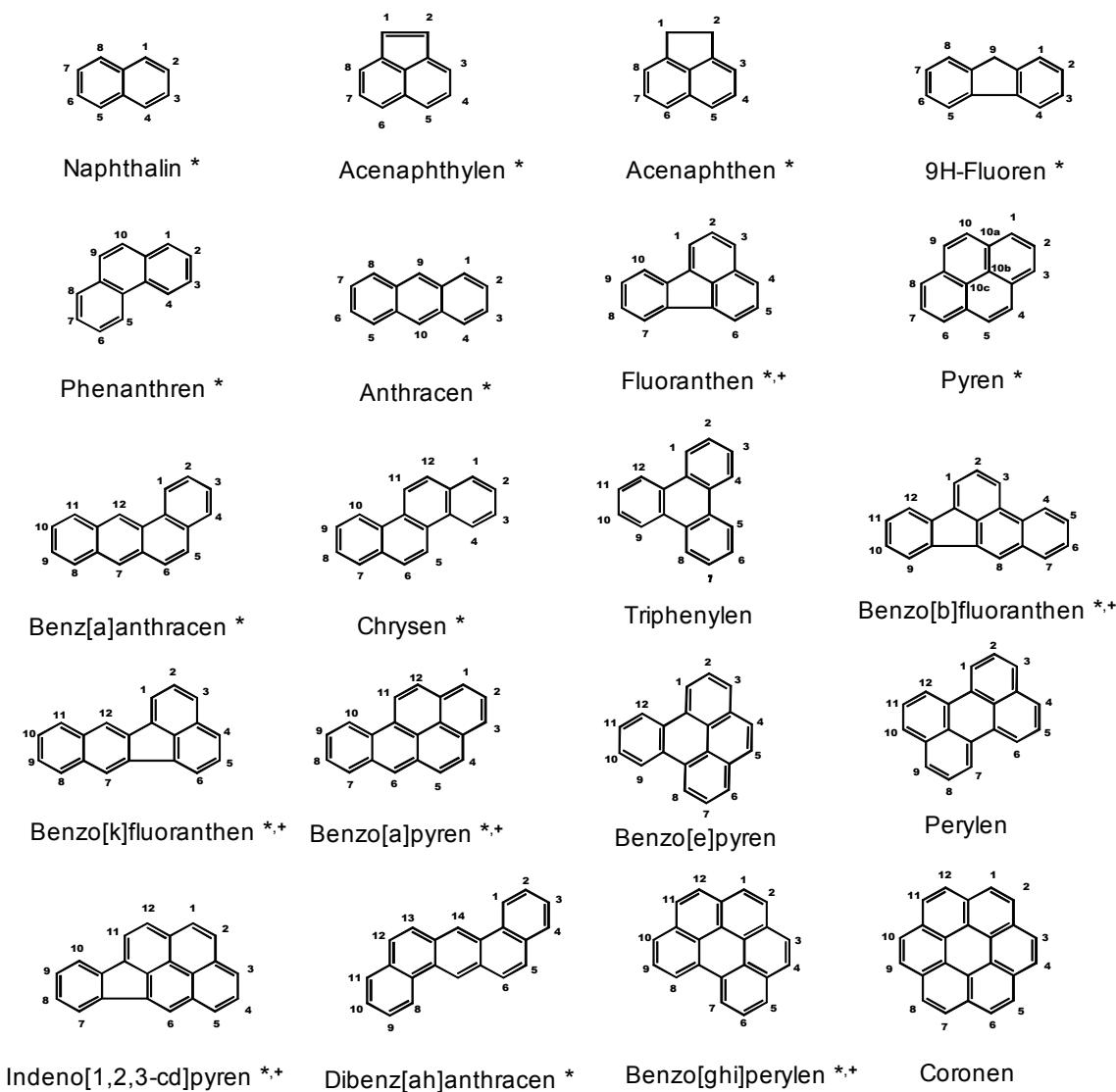


Abb. 13: Strukturen ausgewählter PAK. * PAK der EPA-Liste, ⁺PAK der TVO (EPA = US Environmental Protection Agency, TVO = deutsche Trinkwasserverordnung).

Fig. 13: Structures of selected PAH. * PAH of the EPA list, ⁺PAH of the TVO (EPA = US Environmental Protection Agency, TVO = German drinking water ordinance).

3.3.2 Eigenschaften und Verhalten in der Umwelt

PAK sind hydrophob und mittelflüssig. Mit zunehmender Molekülmasse steigt die Hydrophobie, und die Flüchtigkeit nimmt ab. Diese Eigenschaften bedingen, daß PAK an Partikeln adsorbieren oder auf ihnen kondensieren. Dies gilt sowohl für Staubpartikel in der Atmosphäre als auch für Sedimentpartikel (organisches Material und Tone).

Die strukturellen Unterschiede der PAK haben nicht nur Auswirkungen auf die Stabilität, sondern auch auf andere physiko-chemische Eigenschaften. So nimmt z.B. die Löslichkeit exponentiell mit Anzahl und Länge der Alkylseitenketten ab (Eganhouse & Gossett 1990, Laflamme & Hites 1978). Einige physiko-chemische Eigenschaften der PAK sind in Tab. 7 zusammengefaßt.

Verbindung	Dampfdruck ^a [Pa]	Wasser- löslichkeit ^a [mg/l]	log K _{ow} ^a	Henry Konstante ^a Pa m ³ mol ⁻¹
Naphthalin	10,4	31	3,37	43,01
1-Methylnaphthalin	8,84	28	3,87	
2,3-Dimethylnaphthalin	1,0	2,5	4,40	
1,4,5-Trimethylnaphthalin	0,68	2,1	5,00	
Acenaphthylen	4			
Acenaphthen	0,3	3,8	4,00	12,17
Fluoren	9,0 E-2	1,9	4,18	7,87
Phenanthren	2,0 E-2	1,1	4,57	3,24
Anthracen	1,0 E-3	4,5 E-2	4,54	3,96
Fluoranthen	1,23 E-3	0,26	5,22	1,04
Pyren	6,0 E-4	0,13	5,18	0,92
Benz[a]anthracen	2,8 E-05	1,1E-2	5,91	0,58
Chrysene	8,32 E-7	2 E-3	5,75	1,22 E-2
Benzo[b]fluoranthen	6,66 E-5 ^b		6,04 ^b	1,22 ^b
Benzo[k]fluoranthen	7,86 E-9 ^b		6,06 ^b	3,87 ^b
Benzo[a]pyren	7,0 E-07	3,8 E-3	6,04	4,6 E-2
Benzo[ghi]perylene	1,39 E-8 ^b		6,50 ^b	1,44 E-2 ^b
Indeno[1,2,3-cd]pyren	1,33 E-9 ^b		6,58 ^b	6,90 E-3 ^b
Dibenz[ah]anthracen	3,7 E-10	6 E-4	6,75	1,7 E-4

Tab. 7: Eigenschaften ausgesuchter PAK aus ^a Mackay & Collcott (1998), ^b Meharg et al. (1998).

Tab. 7: Properties of selected PAH from ^a Mackay & Collcott (1998), ^b Meharg et al. (1998).

PAK sind in der Umwelt relativ persistent, jedoch nicht vollständig stabil. In der Atmosphäre können sie Reaktionen wie Oxidation oder elektrophile Substitution unterliegen, was zum Teil zu den noch toxischeren Oxo- und Nitro-PAK führt (Nikolaou et al. 1984, Cauwenberghe 1985).

Ihre Tendenz zu adsorbieren „schützt“ sie vor diesem photolytischen Abbau nur zum Teil. Zu den besonders reaktiven PAK zählt u.a. das Benzo[a]pyren (Schulz et al. 1991).

In Sedimenten und Böden können PAK auch von Bakterien metabolisiert werden. Besonders in hochkontaminierten Bereichen entwickeln sich Mikroorganismenpopulationen, die auch die höheren PAK metabolisieren können. Je nach Verbindung und dem aktiven Enzymsystem kommt es zur Bildung polarer Metaboliten oder zur vollständigen Mineralisation (Cerniglia 1990, Neilson & Allard 1997). Wegen ihrer relativ guten Metabolisierbarkeit zeigen die PAK auch nur geringe Tendenz in der Nahrungskette zu bioakkumulieren.

Der geringe Dampfdruck und die schlechte Wasserlöslichkeit führen zu der hohen Geoakkumulationstendenz der PAK, die sich in Böden und Sedimenten anreichern. In die Atmosphäre gelangen die PAK hauptsächlich durch direkte Emissionen. Der größte Teil (70-90%) liegt bereits in adsorbierteter Form vor (Nikolaou et al. 1984). Je größer das Ringsystem ist, desto größer ist der adsorbierte Anteil. Die Aufenthaltszeit dieser PAK in der Atmosphäre ist abhängig von der Größe der Partikel, an die sie adsorbiert sind. Sie können dann über Trocken- oder Naßdeposition wieder ausgetragen werden (Morselli & Zappoli 1988). Bei Partikeln $\leq 5 \mu\text{m}$ beträgt die Verweilzeit ca. eine Woche.

3.3.3 PAK-Quellen

PAK stammen aus unterschiedlichen Emissionsquellen:

- Verbrennungsprozesse (natürliche und anthropogene),
- fossile Brennstoffe,
- diagenetische Prozesse,
- andere PAK-Quellen.

3.3.3.1 Verbrennung

Der Verbrennung werden 90% der PAK-Kontaminationen zugeschrieben. Jedoch sind die PAK, die aus Verbrennungsprozessen stammen, nicht nur pyrosynthetischen Ursprungs. Tancell et al. (1995a) und Tancell et al. (1995b) ermittelten in Emissionen aus Dieselmotoren mit Hilfe von ^{14}C markiertem Benzo[a]pyren, daß nur ca. 20% aus der Pyrosynthese, jedoch 80% aus dem Brennstoff selber entstammen und somit den Verbrennungsprozeß „überleben“. Dieser Anteil macht aber nur einen Bruchteil (ca. 5%) der im Brennstoff enthaltenen PAK aus. Die Werte unterscheiden sich für die verschiedenen PAK in Abhängigkeit ihrer kinetischen Stabilität ganz erheblich.

Der Bildungsmechanismus der PAK bei der Verbrennung ist noch ungeklärt. Es deutet jedoch vieles auf einen radikalischen Mechanismus unter Bildung von Ethylen und Butadien hin.

Die PAK-Zusammensetzung bei Hochtemperaturprozessen enthält große Mengen an hochmolekularen PAK und kinetischen Isomeren (Simpson et al. 1996). Die weniger stabilen linearen PAK (u.a. Anthracen) und PAK mit fünfgliedrigen Ringen (u.a. Fluoranthen) werden

erst bei hohen Temperaturen in größeren Mengen gebildet. Bei mittleren Temperaturen werden die thermodynamisch stabileren Isomere bevorzugt gebildet. Das wird deutlich durch das Anthracen-Phenanthren-Verhältnis (A/P), das bei 300K 2%, bei 700K 12% und bei 1000K 18% beträgt (Budzinski et al. 1995). Auch die Bildung von alkylierten PAK ist temperaturabhängig, wie Abb. 14 zeigt. Die Verbrennungstemperatur ihrerseits ist u.a. abhängig von dem verwendeten Brennstoff und der Art der Brennkammer. Daraus resultieren unterschiedliche Quellsignaturen für die verschiedenen Verbrennungsquellen.

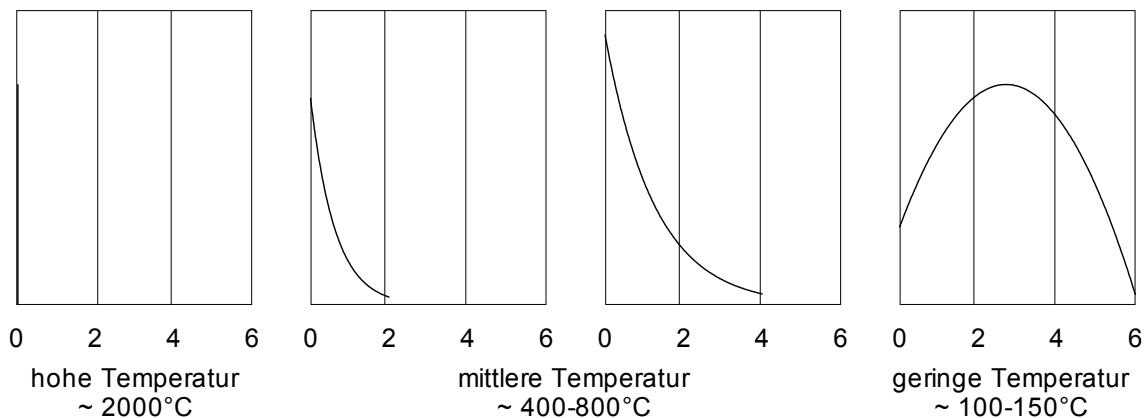


Abb. 14: Relativer Anteil der PAK als Funktion der Zahl der Alkylkohlenstoffatome bei verschiedenen Temperaturen (Bjørseth & Ramdahl 1985).

Fig. 14: Relative abundance of PAH as function of the alkyl chain length at different temperatures (Bjørseth & Ramdahl 1985).

Verkehr

Verkehr zählt zu den Hauptemittenten von PAK. Die Unterschiede in den Emissionsraten der verschiedenen Fahrzeugtypen sind sehr groß. Dieselfahrzeuge emittieren mehr PAK, was mit dem höheren Rußausstoß zusammenhängt. Bei Autos mit Otto-Motoren muß zwischen Wagen ohne Katalysator und mit Katalysator unterschieden werden, letztere emittieren 90% weniger PAK. Auch der Bleigehalt des Benzins hat indirekt Einfluß auf die PAK-Emission. Als Ersatz des Antiklopfmittels Bleitetraethyl wurde verschiedentlich der Aromatengehalt im Benzin erhöht, was dann zu erhöhten Emissionen führte (Howsam & Jones 1998). Doch nicht nur in der Emissionsmenge unterscheiden sich die verschiedenen Fahrzeugtypen, sondern auch das PAK-Muster der Emission ist unterschiedlich. So emittieren Dieselfahrzeuge mehr Benzo[a]pyren als Benziner (Stenberg 1985).

Zu PAK-Freisetzungen kommt es auch durch Verlust von Motorenöl. Motoröle reichern in hohem Maße im Treibstoff enthaltene und pyrolytisch gebildete PAK an (Grimmer et al. 1981, Rogge et al. 1993a, Rogge et al. 1993b).

Hausbrand

Der größte Beitrag an den PAK-Emissionen wird in den meisten Untersuchungen dem Hausbrand zugeschrieben. Durch die geringeren Verbrennungstemperaturen werden insbesondere bei Kohlen- und Holzfeuerung höhere PAK-Mengen emittiert (Mastral & Callén 2000). Die Umstellung auf Öl und Gas als Heizstoff seit Anfang der 60er Jahre hat zu einem Rückgang der Emissionen aus dieser Quelle geführt (Witt & Trost 1999).

Stromerzeugung

Global gesehen gehören Kraftwerke zur Energiegewinnung zu den geringeren PAK-Emittenten. Wegen der hohen Temperaturen, dem hohen Wirkungsgrad und den relativ guten Filtern gehen die Emissionen weiter zurück. Lokal kann ein Kraftwerk jedoch sehr wohl zur Erhöhung der Emissionen führen.

Industrie

PAK-Emissionen aus der Industrie sind in Konzentration und Zusammensetzung sehr unterschiedlich in Abhängigkeit der Art des Betriebes. Besonders hoch sind die Emissionen aus Aluminiumverhüttung, Roheisen- und Rohstahlerzeugung, Koksherstellung sowie der angeschlossenen Kohlechemie (IARC 1983, IARC 1984a, IARC 1984b, IARC 1985). Eine weitere PAK-Quelle ist die Müllverbrennung.

Natürliche Quellen

Natürliche Verbrennungsprozesse wie Waldbrände können in unseren Breiten als PAK-Quellen weitestgehend ausgeschlossen werden.

3.3.3.2 Diagenese

Bei Tieftemperaturprozessen wie der Diagenese werden hauptsächlich alkylsubstituierte PAK gebildet, die auf biologischen Vorläufern beruhen. Sie werden durch Defunktionalisierung und Aromatisierung aus den biologischen Vorläufermolekülen gebildet (Simoneit 1998, Tan & Heit 1981, Wakeham et al. 1980).

Zu den biogenen PAK, die häufig in lakustrinen Sedimenten anzutreffen sind, gehören Pimanthren (1,7-Dimethylphenanthren), Reten (1-Methyl-7-isopropylphenanthren) und alkylierte Tetra- und Octahydrochrysene (Wakeham et al. 1979, Hazai et al. 1989, Wakeham et al. 1980, Tan & Heit 1981, Simoneit 1998), die aus Abietinsäure bzw. pentacyclischen Triterpenoiden höherer Pflanzen gebildet werden. Ihre Bildungsschemata werden von Simoneit 1998 diskutiert. Man findet außerdem Perylen, ein nicht substituierter PAK-Vertreter. Seine Vorläuferverbindungen sind bisher nicht bekannt (Tan & Heit 1981, Silliman et al. 2000, Hites et al. 1980). Es wird vermutet, daß es keinen eindeutigen Vorläufer gibt, sondern daß Perylen in Abhängigkeit von den Diagenesebedingungen gebildet wird (Tan & Heit 1981, Silliman et al. 1998).

3.3.3.3 Fossile Brennstoffe

Bei der Bildung fossiler Brennstoffe, folgt auf die Diagenese die Katagenese und Metagenese. Die fortschreitende Defunktionalisierung, Dealkylierung und Aromatisierung führt zu den thermodynamisch stabileren Isomeren. Fossile Brennstoffe enthalten zudem erhöhte Konzentrationen an alkylierten PAK.

Die PAK aus fossilen Brennstoffen können sowohl aus anthropogenen als auch geogenen Quellen stammen. Im Einzugsbereich der Ruhr gibt es mehrere kleine Flöze, die an der Oberfläche ausbeßen, so daß Kohle durch Erosion in die Gewässersedimente gelangen kann. Durch die große menschliche Bergbauaktivität haben die Emissionen jedoch so sehr zugenommen, daß man den geogenen Anteil vernachlässigt werden kann.

3.3.3.4 Andere PAK-Quellen

Neben den oben aufgeführten PAK-Quellen, können PAK auch durch die Verwendung von PAK-haltigen Produkten emittiert werden wie z.B. Holzschutzmittel auf Kreosotbasis oder Teer, Teerpappen oder ähnliches. PAK gelangen aber auch über das Abwasser in die Umwelt.

3.3.4 Quellenanalyse

Die Quellenanalyse stützt sich hauptsächlich auf Unterschiede in den relativen Gehalten der einzelnen PAK-Vertreter in den Emissionen. Die komplexe Zusammensetzung der PAK und die relativ geringen Unterschiede in den PAK-Mustern der einzelnen Quellen machen die Quellenzuweisung schwierig. Zusätzlich wird sie dadurch erschwert, daß Abbaureaktionen oder Unterschiede in Löslichkeit und Flüchtigkeit das Muster verändern.

Zudem lassen sich Ergebnisse aus unterschiedlichen Medien und mit unterschiedlichen Probennahmetechniken nicht unbedingt vergleichen. Insbesondere bei der Identifikation von Quellen ist die Probenahme abhängig von verschiedenen Faktoren. Hierzu zählen unter anderem die Wegstrecke / der Zeitraum zwischen Emissionsort und Probenahmeort, die Temperatur, die untersuchte Korngröße und die Beprobungsdauer.

Für die Quellenanalyse werden hauptsächlich PAK-Verhältnisse, deren Bedeutung der Literatur entnommen ist, und Alkylhomologen-Verteilungen herangezogen:

Das Verhältnis von Phenanthren (P) zu Anthracen (A) wird in verschiedenen Variationen verwendet. Anthracen ist das weniger stabile kinetische Produkt und wird erst bei hohen Temperaturen gebildet. Im Folgenden wird sowohl das Verhältnis **P/A** als auch das Verhältnis **A/(A+P)** zur Unterscheidung von Verbrennungs-PAK ($A > 10\%$) und PAK aus fossilen Brennstoffen ($A < 10\%$) verwendet (Budzinski et al. 1997, Mitra et al. 1999).

Das PAK-Muster wird in allen Proben von den Isomeren Fluoranthen (Fla) und Pyren (Py) dominiert. Das Verhältnis der Isomere wird häufig als Indikator für pyrogene oder petrogene Einträge herangezogen, wobei das Fluoranthen bei pyrogener Bildung überwiegt. Hier soll

sowohl das **Fla/Py**-Verhältnis als auch das **Fla/(Fla+Py)**-Verhältnis verwendet werden. Die Trennung zwischen petrogen und pyrogen liegt beim Fla/Py-Ratio bei 1 und entsprechend einem Fla/(Fla+Py)-Ratio von 0,5. (Masclet et al. 1987, Gogou et al. 1996, Mitra et al. 1999).

B[a]A/228, der Anteil des Benz[a]anthracens (B[a]A) an der Summe der Isomere der Masse 228 (Benz[a]anthracen (B[a]A), Chrysen (Chr), Triphenylen (Tri), Benzo[c]phenanthren (B[c]P) und Benzo[b]anthracen (B[b]A)) ist ebenfalls ein Indikator, der verwendet werden kann, PAK aus Verbrennungsprozessen und aus fossilen Brennstoffen zu unterscheiden (Yunker et al. 2002). Meist wird er als B[a]A/Chr verwendet (Dickhut et al. 2000, Masclet et al. 1987).

Ratios aus den Isomeren Indeno[1,2,3-cd]pyren (IP) und Benzo[ghi]perylen (B[ghi]Per), beide mit der Masse 276, werden oft als Indikator zur Quellenanalyse verwendet (Yunker et al. 2002, Gogou et al. 1996, Schulz et al. 1991). **IP/(IP+BghiPer)** wird hier zur Abgrenzung verschiedener Verbrennungsquellen (Holz/Kohle oder Mineralöl) herangezogen.

Der Anteil der alkylierten PAK ist abhängig von der Bildungstemperatur. Höhere Homologe kommen nur in unbehandelten fossilen Brennstoffen vor, nicht aber in Verbrennungsprodukten. Das Maximum bei Verbrennungsprodukten liegt bei den unalkylierten, seltener bei den einfach alkylierten PAK. Das Verhältnis **C₀-(C₀- +C₁-(P+A))** des unalkylierten Phenanthrens und Anthracens (C₀) zu den einfach alkylierten Verbindungen (C₁) kann als Indikator für Verbrennung (>0,5), beziehungsweise fossile Brennstoffe (<0,5) gewertet werden (Yunker et al. 2002).

Dasselbe gilt für die Isomere Pyren und Fluoranthen mit der Masse 202. Das **C₀-(C₀- +C₁-(Py+Fla))**-Verhältnis wird in gleicher Weise verwendet (Yunker et al. 2002).

Das Dimethylphenanthrenverhältnis **1,7/(1,7+2,6)-DMP** (Yunker et al. 2002) grenzt vor allem Holzverbrennung von anderen PAK-Quellen ab. Das 1,7-DMP (Pimanthren) gilt als typisches Produkt der Verbrennung von Weichholz (Yunker et al. 2002, Brenner et al. 1995), hat aber auch einen diagenetischen Bildungspfad (Simoneit 1998).

Das Verhältnis der methylierten Dibenzothiophene (MDBT) und der methylierten Dibenzofurane (MDBF) **MDBT/MDBF** kann als Indikator für Kohle- oder Mineralöleintrag verwendet werden. In Ruhrkohlen liegt das Ratio bei 1,5 bis 3,5 (Radke et al. 2000), bei Ölen liegt es bedingt durch die anaeroben Bildungsbedingungen weitaus höher.

Das **Perylenratio** (6*Per / Σ (m/z 276)), welches das Verhältnis von Perylen zur Summe aller sechs Isomere mit der Masse 276 angibt, kann als ein Maß für den relativen Eintrag diagenetisch gebildeter PAK verwendet werden.

Das Verhältnis von B[a]Py zu B[e]Py wird häufig verwendet, um den Eintrag von Verbrennungs-PAK zu quantifizieren und Verbrennungsquellen zu differenzieren (Yunker et al. 1996, Radke et al. 2000, Gogou et al. 1996, Baek et al. 1992). Es ist zusätzlich beeinflußt von Photolyse, da B[a]Py wesentlich reaktiver ist als B[e]Py, und kann deshalb nur mit Vorbehalten ausgewertet werden. Hier wird das **B[a]Py/(B[a]Py+B[e]Py)**-Verhältnis verwendet.

Das Methylphenanthren-Phenanthren-Ratio (**MP/P**) kann als Indikator fossiler Brennstoffe verwendet werden (Gogou et al. 1996, Takada et al. 1991, Prahl & Carpenter 1983) und ist ähnlich dem inversen $C_0^-/(C_0^- + C_1^-(P+A))$.

Der **MPI 1** ist das Verhältnis von 3- und 2-Methylphenanthrenen zu den gespannten 1- und 9-Methylphenanthrenen (Radke et al. 1982, Gogou et al. 1996). Letztere kommen in reifem organischem Material nur in geringem Maße vor. Daher nimmt der MPI 1 mit der Reife zu.

$$\text{MPI 1} = \frac{1,5 * (3 - \text{MP} + 2 - \text{MP})}{1 - \text{MP} + 9 - \text{MP} + \text{P}}$$

Ähnlich verhält es sich mit dem Methyldibenzothiophen-Ratio (**MDR**), dem Verhältnis von 4-MDBT zu 1-MDBT. Das 4-MDBT ist gespannt, und das Ratio nimmt mit der Reife ab (Radke 1987).

Das Verhältnis von Tetramethylnaphthalinen zu Phenanthren (**Me₄Na/P**) wird als Marker für fossile Brennstoffe, wie z.B. Kohlen oder Mineralöle verwendet (Schulz et al. 1991, Hagemann et al. 1989).

3.3.5 Toxizität

Die akute Toxizität alkylierter oder unsubstituierter PAK ist gering. Die karzinogene Wirkung der PAK wurde bereits 1775 von Percival Pott bei Schornsteinfegern entdeckt und dem Kontakt mit Ruß zugeschrieben (Franck & Stadelhofer 1988). Später wurde sie in epidemiologischen Studien und Tierversuchen belegt. Die Aufnahme in den Körper erfolgt überwiegend über den Atmungsapparat (kontaminierte Luft und (Zigaretten-)Rauch) oder über die Nahrung (geräuchertes/verbranntes Essen oder kontaminiertes Trinkwasser), seltener über Hautkontakt z.B. mit Ruß, Teer oder Öl.

Die karzinogene und mutagene Wirkung der PAK ist sehr unterschiedlich. Als besonders karzinogen gelten: Benzo[a]pyren, Benzo[k]fluoranthren, Benz[a]anthracen, Indeno[1,2,3-cd]pyren und Dibenz[ah]anthracen. Über die genaue Einstufung gibt es jedoch Unklarheiten. Die Toxizitätsdaten können nur aus Tierversuchen und anschließenden Modellrechnungen gewonnen werden. Je nach Versuchsbedingungen, verwendetem Modell und dem Expositionspfad (oral, dermal, inhalativ) können sich die Ergebnisse unterscheiden.

Gewisse Strukturelemente scheinen für die karzinogenen Wirkung von Bedeutung zu sein. Hierzu zählt z.B. die Bay-Region (Berndt 1996), die in allen oben erwähnten PAK vorkommt.

3.3.6 PAK in Sedimenten

Verschiedene Untersuchungen beschäftigen sich mit PAK in unterschiedlichen Umweltkompartimenten aller Regionen der Erde. PAK sind inzwischen ubiquitär verteilt und auch in Sedimenten der Arktis nachweisbar (Yunker et al. 1996). Global macht der natürliche Eintrag von PAK nur einen geringen Betrag aus. Der Betrag der einzelnen anthropogenen Quellen an

der Kontamination ist dabei von besonderem Interesse. Neben dem Verkehr (Takada et al. 1991) sind das auch Ölförderung, Holzfeuer (Yunker et al. 2002), Petrochemie (Budzinski et al. 1997), Abwasser (Eganhouse & Gossett 1990), Kohlekraftwerke (Hites et al. 1977, Simcik et al. 1996) oder Müllverbrennung (Zimmermann et al. 2000, Gonzalez-Vila et al. 1988).

3.4 Tensidbegleitstoffe

Tenside sind waschaktive Substanzen, die vor allem in Wasch- und Reinigungsmitteln (WRM) Verwendung finden (49%), aber auch in vielen anderen technischen Bereichen hauptsächlich als Emulgatoren eingesetzt werden (z.B. Textil-, Leder-, Papier- Farbenindustrie, Bergbau, chemische Industrie, Pflanzenschutzmittel) (Beratergremium für Umweltrelevante Altstoffe der GDCh 1997). Von ökotoxikologischem Interesse sind Tenside vor allem wegen ihrer hohen Verbrauchszyhlen, so daß sie in großen Mengen über das Abwasser in Oberflächengewässer gelangen und inzwischen ubiquitär verteilt sind.

Wasch- und Reinigungsmittel (WRM) bestehen aus einer Vielzahl verschiedener Detergentien und Hilfsstoffe, deren Verhalten in der Umwelt sehr unterschiedlich ist. Die Inhaltsstoffe technischer WRM lassen sich nach ihrer Funktion in Wirkstoffgruppen zusammenfassen. Bei ihnen handelt es sich um die Tenside (10-20%), Gerüststoffe (20-50%), Bleichmittel (10-30%), Hilfsstoffe (0,3-2%) und Füllstoffe (0-20%). Ihr Anteil ist über die Jahrzehnte relativ konstant geblieben. Die Zusammensetzung der einzelnen Wirkstoffgruppen hat sich jedoch erheblich verändert.

Wichtige Bestandteile der WRM, die auch in der Umweltanalytik von großem Interesse sind, sind u.a. die Alkylbenzolsulfonate, die am häufigsten verwendeten anionischen Tenside, Nonylphenolethoxylate, nichtionische Tenside, die heute nur noch wenig Verwendung finden, Phosphate, die Härtebilder fixieren, sowie optische Aufheller (Stoll et al. 1997) und Borate.

In dieser Arbeit werden drei Bestandteile bzw. Begleitstoffe von Waschmitteln untersucht:

1. Alkylbenzole, die als Kontaminationen in WRM vorkommen,
2. Nonylphenole, die Abbauprodukte der nichtionischen Tenside (NPnEO) sind, und
3. Phosphat, das als Gerüststoff (Builder) Bestandteil der WRM ist.

Diese Verbindungen können als Proxies für Tensideinträge aufgefaßt werden und sollen deshalb in diesem Abschnitt zusammen behandelt werden.

3.4.1 Alkylbenzole

Alkylbenzole sind Zwischenprodukte, die bei der Synthese der Alkylbenzolsulfonate entstehen und noch im Endprodukt als Kontamination zu finden sind. Ihr Auftreten in der Umwelt spiegelt die Verwendung dieser Tenside wider.

3.4.1.1 Struktur

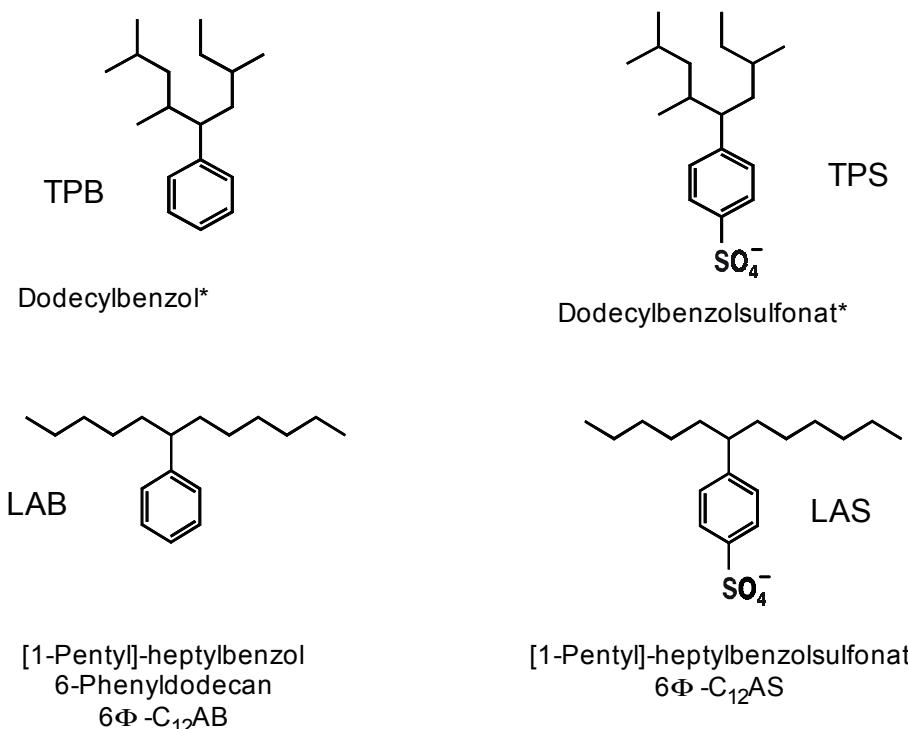


Abb. 15: Strukturen ausgewählter Alkylbenzole und Alkylbenzolsulfonate (*ein Isomer).

Fig. 15: Structures of selected alkylbenzenes and alkylbenzenesulfonates (*one Isomer).

Die Strukturen von je einem Isomer der untersuchten Alkylbenzole (AB) und der zugehörigen Alkylbenzolsulfonate (ABS) sind in Abb. 15 dargestellt.

3.4.1.2 Verwendung

Die Geschichte der Alkylbenzole ist eng verknüpft mit der technischen Entwicklung der Alkylbenzolsulfonate. Synthetische Tenside werden seit 1930 produziert. Ihr Durchbruch kam jedoch erst nach dem 2. Weltkrieg mit den Alkylbenzolsulfonaten (ABS). Bei ihnen handelt es sich um anionische Tenside, die die bisher verwendeten Seifen als waschaktive Substanzen vom Markt verdrängten (Kim & Rejmankova 2001, Jakobi et al. 1987).

Zunächst wurden einfach und preisgünstig herstellbare Tetrapropylenbenzolsulfonate (TPS) verwendet. Diese werden wegen ihrer schlechten Abbaubarkeit als „harte“ Tenside bezeichnet. Sie führten im Sommer 1959 zu Schaumbergen auf Seen und Flüssen (Malz 1989, McGucken 1991). Als Gegenmaßnahme wurde Anfang der 60er Jahre das erste Detergentiengesetz (1961) und die entsprechende Verordnung (1962) erlassen. Sie schreiben eine Abbaubarkeit von 80% für anionische Tenside vor. Dieser Richtwert wurde in der Gesetzesnovelle 1975/77 auf nichtionische Tenside ausgeweitet und 1986 auf 90% heraufgesetzt (McGucken 1991, Jakobi et al. 1987).

Da TPS jedoch nur eine Abbaubarkeit von unter 30% (Ströbele 1964, Husmann et al. 1963) besitzen, mußten Ersatzstoffe gesucht werden. Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) erfüllen die Anforderungen an Waschleistung und Abbaubarkeit (>95%) (Schöberl et al. 1988) und haben seit den frühen 60er Jahren die TPS vollständig ersetzt.

Der Verbrauch an Tensiden stieg nach dem Krieg stark an und lag 1997 bei über 200 000 t. Davon entfallen etwa 17% auf die LAS. Auch wenn Tenside in vielen Bereichen Anwendung finden, werden 46% der anionischen Tenside (1997) für Haushaltswasch- und -reinigungsmittel verwendet (TEGEWA 2001).

Neben der Tensidsynthese finden Alkylbenzole auch Einsatz in anderen Bereichen. Lineare Alkylbenzole werden als Schmiermittel und Isolationsmittel in der Elektroindustrie verwendet (Holt et al. 1992, Klamann et al. 1981). Tetrapropylenbenzole finden sich z.B. als Zusatzstoffe in PVC. Im Vergleich zum Tensideinsatz sind die anderen Anwendungen jedoch nur von lokalem Interesse.

3.4.1.3 Darstellung

Alkylbenzole werden aus Olefinen (oder Chlorparaffinen) und Benzol hergestellt. Sie dienen hauptsächlich zur Synthese von Alkylbenzolsulfonaten. Trotz guter Umsetzung liegt ihr Gehalt im Endprodukt noch bei 1 bis 2% (CCOHS 1996). Alkylbenzole für die TPS-Produktion sind Tetrapropylenbenzole mit einer verzweigten C₁₂-Seitenkette. LAS-Zwischenprodukte sind lineare Alkylbenzole (LAB) mit einer unverzweigten Alkankette, die meist eine Kettenlänge von 10 bis 14 aufweist. Von den 31 möglichen Isomeren und Homologen werden jedoch nur 26 realisiert, da ausschließlich sekundäre Alkylbenzole gebildet werden. Die Isomerenverteilung hängt dabei vom Produktionsprozeß und dem verwendeten Katalysator (HF, AlCl₃, H₂SO₄) ab (Jakobi et al. 1987, Falbe & Hasserodt 1978).

Der I/E Wert ist ein Maß für die Isomeren-Zusammensetzung der LAB und wird nach folgender Formel berechnet:

$$I/E = \frac{5\Phi - C_{12} + 6\Phi - C_{12}}{2\Phi - C_{12} + 3\Phi - C_{12} + 4\Phi - C_{12}}$$

Er beschreibt das Verhältnis der internen Isomere (I) mit einem Phenylring an Position 5 oder 6 zu den externen Isomeren (E) mit einem Phenylring an den Positionen 2, 3 oder 4.

Seit den 50er Jahren findet in Deutschland hauptsächlich ein HF-katalysiertes Verfahren Anwendung (Ströbele 1964), das zu einer ausgeglichenen Isomerenverteilung (d.h. I/E ≈ 1) führt (Olson 1960). Bei der Verwendung von AlCl₃ und H₂SO₄ als Katalysator werden bevorzugt 2-Phenylalkane (2Φ-AB) gebildet (Keim & Röper 1985), so daß ein I/E Werte von ≈ 0,4 resultiert.

3.4.1.4 Abbauverhalten

Während des Reinigungsprozesse in der Kläranlage werden LAB schnell abgebaut. Jedoch ist ihre Abbaugeschwindigkeit geringer als die der LAS, wodurch das LAB/LAS-Verhältnis zunimmt (Takada & Ishiwatari 1987). Wegen ihrer hydrophoben Eigenschaften werden die LAB zusätzlich durch Adsorption an Schwebstoffe aus dem Abwasser entfernt. Es wird angenommen, daß der Abbau der LAB zu über 95% in der Kläranlage stattfindet (Takada & Ishiwatari 1987), aber auch im Sediment finden weitere Abbaureaktionen statt (Eganhouse et al. 1983).

Die Isomerenzusammensetzung der LAB ändert sich im Laufe des Abbauprozesses. Die externen Isomere (E) werden während des mikrobiellen Abbaus schneller metabolisiert als die internen Isomere (I) (Takada & Ishiwatari 1987, Takada & Ishiwatari 1990, Bayona et al. 1986). Dadurch verschiebt sich das I/E-Verhältnis zu höheren Werten, wobei die Isomerenzusammensetzung aus dem technischen LAB-Gemisch den Anfangswert vorgibt.

Takada & Ishiwatari (1990) haben in einem Inkubationsexperiment den in Abb. 16 dargestellten numerischen Zusammenhang zwischen I/E-Wert und dem LAB-Abbaugrad unter aeroben Bedingungen ermittelt. Unter anaeroben Bedingungen konnte kein Abbau festgestellt werden.

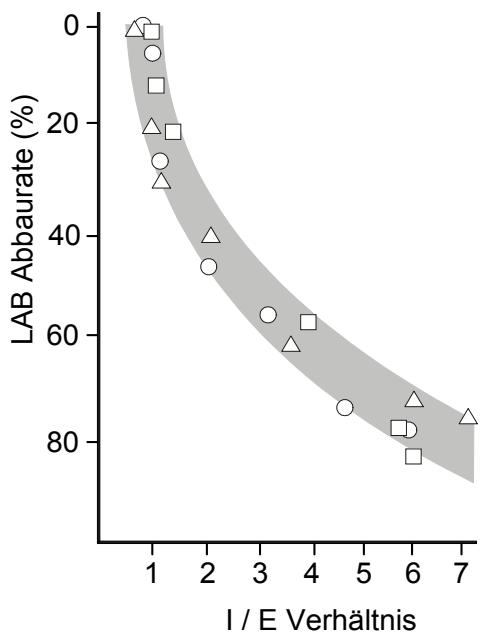


Abb. 16: Zusammenhang von I/E und Abbaurate in einem Inkubationsexperiment bei aerober Durchmischung:
 ○ 25-28°C, 6 Tage;
 △ 26-28°C, 6 Tage;
 □ 13-19°C, 32 Tage.
 Unter anaeroben Bedingungen:
 keine Veränderungen
 (Takada & Ishiwatari 1990).

Fig. 16: Relationship between I/E ratios and degradation rate in an incubation experiment at aerobic mixing:
 ○ 25-28°C, 6 days;
 △ 26-28°C, 6 days;
 □ 13-19°C, 32 days.
 Under anaerobic conditions: no alterations
 (Takada & Ishiwatari 1990).

Verschiedene Studien an Sedimentproben legen eine Übertragbarkeit des Laborexperiments auf natürliche Systeme nahe (Bayona et al. 1986, Takada & Ishiwatari 1987, Ishiwatari et al. 1983, Eganhouse et al. 1983).

3.4.1.5 Vorkommen in der Umwelt

Das Verhalten der LAB in der Umwelt wird von ihren physiko-chemischen Eigenschaften bestimmt. Sie sind schlecht wasserlöslich (4 - 35 nmol/l) und haben einen geringen Dampfdruck (0,006 - 0,42 Pa). Beide Parameter nehmen mit der Kettenlänge weiter ab. Zudem neigen sie zur Geoakkumulation. Der log K_{ow}, der hierfür als Näherungsmaß verwendet werden kann, liegt

für die C₁₀-AB zwischen 6,90 und 7,06, der für die C₁₄-AB zwischen 9,16 und 9,25 und ist auch von der Stellung des Benzolrings abhängig (E>I) (Sherblom et al. 1992).

Verschiedene Arbeiten haben das Verhalten der LAB in Sedimenten und ihren Eintrag aus Kläranlagen untersucht (Takada & Ishiwatari 1985, Ishiwatari et al. 1983, Eganhouse et al. 1983, Eganhouse 1986, Eganhouse & Kaplan 1988).

Sedimentkernuntersuchungen an der kalifornischen Küste in der Nähe des Ablaufs der Kläranlage von Los Angeles zeigen anschaulich den Übergang von TPB zu LAB (Eganhouse & Kaplan 1988, Eganhouse 1986, Eganhouse et al. 1983). Vergleiche mit Fluss- und Küstensedimenten aus Tokyo zeigen, daß diese einen höheren Abbaugrad besitzen, was auf eine zweite Klärstufe, die in Los Angeles fehlt, zurückgeführt wird. Untersuchungen der LAB-Zusammensetzung in den Sedimenten vom Bostoner Hafen (Gustafsson et al. 2001) machen deutlich, daß sich Laborexperimente wegen der unkontrollierbaren Randbedingungen nicht eins zu eins auf natürliche Systeme übertragen lassen.

Nur wenige Arbeiten befassen sich mit LAB Gehalt in Lebewesen, z.B. Muscheln (Serrazanetti et al. 1997).

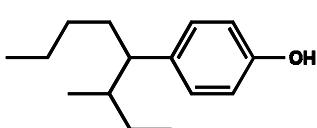
3.4.2 Nonylphenole

Nonylphenole (NP) werden als Ausgangsstoff für die Synthese von Nonylphenolethoxylaten (NPnEO), einem nichtionischen Tensid, und von Phenolharzen verwendet. Der Schwerpunkt liegt dabei mit über 80% auf der Tensidsynthese (Leisewitz 1999).

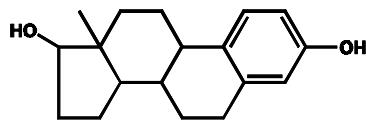
Vor allem jedoch werden Nonylphenole beim anaeroben Abbau der oben genannten Tenside zurückgebildet. Diese machen den Hauptteil der Nonylphenole in der Umwelt aus.

3.4.2.1 Struktur und Toxizität

Abb. 17 zeigt nur ein Nonylphenolisomer. Es gibt jedoch eine Vielzahl von Isomeren, die sich aus der verzweigten Seitenkette herleiten. NP sind für aquatische Lebewesen akut toxisch (Schöberl et al. 1988). Sie sind jedoch vor allem wegen ihrer strukturellen Ähnlichkeit zum Östrogen 17 β -Estradiol (s. Abb. 17) von ökotoxikologischem Interesse. Sie gelten als Xeno-hormon, und ihre östrogene Wirkung ist in Zell- und Tierversuchen bewiesen (Markey et al. 2001, Knörr 2001). Diese ist zwar drei bis fünf Größenordnungen kleiner als die des Estradiols, wegen der großen eingetragenen Menge jedoch nicht unerheblich (Knörr 2001).



4-Nonylphenol
NP



17 β -Estradiol

Abb. 17: Struktur eines Nonylphenolisomers. Im Vergleich dazu das Östrogen 17 β -Estradiol.

Fig. 17: Structure of a nonylphenolisomer. Comparison with the estrogene 17 β -estradiol.

Eine hormonelle Wirkung auf den Menschen ist wahrscheinlich, konnte aber bisher nicht einwandfrei bewiesen werden.

3.4.2.2 Verwendung

Nonylphenolethoxylate werden seit ca. 50 Jahren produziert. Sie werden aus Alkylphenol und Ethylenoxid hergestellt. Das technische Gemisch besteht zu 85% aus para- und zu 10% aus ortho-Isomeren mit 4 bis 20 Ethoxygruppen (Knörr 2001).

Mit einer Weltproduktion von 500.000 t (Field & Reed 1999) gehören die Alkylphenolethoxylate zu den meist verwendeten Tensiden. Nonylphenolethoxylate haben daran einen Anteil von mehr als 80%.

Nonylphenolethoxylate zeichnen sich durch geringe Sensitivität gegenüber Ionen, gute Sorptionseigenschaften, geringe Schaumbildung und eine gute emulgierende Wirkung aus (de Voogt et al. 1997). Sie sind besonders geeignet für die Reinigung synthetischer Textilien (Hartig 1975).

Außer in Detergentien finden NP Verwendung als Emulgatoren und Befeuchter in der Industrie, im Haushalt und in der Landwirtschaft.

Seit 1977 sind die nichtionischen Tenside ebenfalls in der Tensidverordnung erfaßt. 1988 vereinbarte die Industrie einen freiwilligen Verzicht auf NPnEO in Haushaltsreinigern und ersetzte sie durch Alkoholethoxylate. In industriellen Anwendungen werden NPnEO jedoch weiterhin verwendet (Kreißelmeier).

3.4.2.3 Abbauverhalten

Es werden zwei Abbaupfade für NPnEO postuliert (s. Abb. 18). Während aerober Abwasserbehandlung werden Zwischenprodukte mit kürzeren Ethoxyseitenketten gebildet (NPEO und NP2EO). Sie können aerob zu Carboxylaten oxidiert (Jonkers et al. 2001, Di Corcia et al. 2000) oder anaerob zum persistenten Nonylphenol (NP) abgebaut werden (Rogers 1996, Giger et al. 1984).

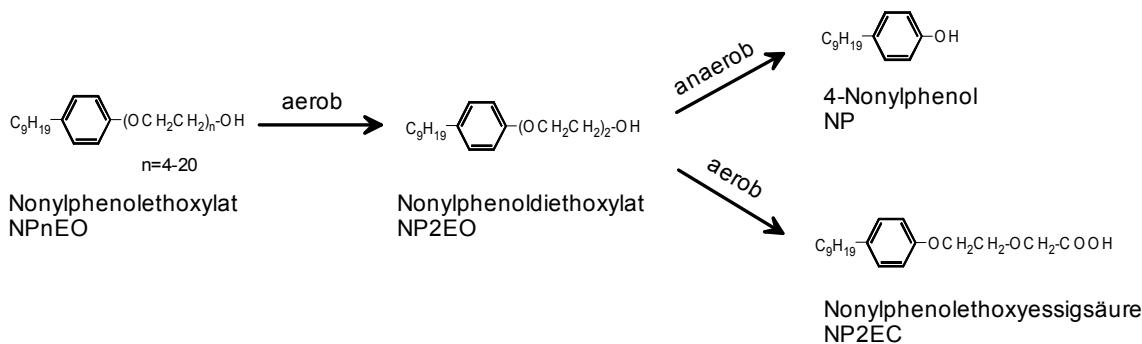


Abb. 18: Biodegradation von Nonylphenolethoxylat in unterschiedlichen Milieus.

Fig. 18: Biodegradation of nonylphenolethoxylate in different milieus.

Der Primärabbau der NPnEO liegt bei 76 bis 93% (Holt et al. 1992). Problematisch ist der Endabbau, der nur bei 5 bis 10% liegt (Berth & Jeschke 1988). Das Beispiel Nonylphenol macht deutlich, daß der in den Gesetzen vorgeschriebe Primärabbau keine ausreichende Forderung sein kann, der Endabbau bis zur vollständigen Mineralisierung muß die Zielsetzung sein.

3.4.2.4 Vorkommen in der Umwelt

Nonylphenole sind persistent und neigen zur Geoakkumulation ($\log K_{ow} = 4,48$) sowie zu Bioakkumulation (Isobe et al. 2001, Keith et al. 2001) mit Bioakkumulationsfaktoren bei Fischen zwischen 1,3 und 1300 (Knörr 2001).

Nonylphenole und die Ethoxylate werden in verschiedenen Studien in Sedimenten (de Voogt et al. 1997, Isobe et al. 2001) und Klärschlamm (Giger et al. 1984, Field & Reed 1999) nachgewiesen.

In der Bucht von Tokyo, die auch intensiv auf LAB und LAS untersucht wurden, zeigt die Untersuchung eines Sedimentkerns ein Maximum der Nonylphenole zwischen 1970 und 1980, während die Produktion weiter anstieg. Dies zeigt die Möglichkeiten der effektiven Eliminierung der NP aus dem Abwasser, vorangetrieben durch gesetzliche Regelungen. Es wurden auch NP in der Atmosphäre nachgewiesen, in die sie wahrscheinlich durch Ausgasen aus kontaminiertem Wasser gelangen. Sie adsorbieren schnell an atmosphärischen Partikeln und sedimentieren mit diesen (Dachs et al. 1999). Dieses Phänomen ist somit eher als ein lokales Problem anzusehen.

3.4.3 Phosphat

Ein weiterer Inhaltsstoff der WRM ist das Phosphat. Er wird als Gerüststoff (Builder) zugesetzt und dient dazu, die Erdalkaliionen Calcium und Magnesium zu binden.

Phosphor ist mit 0,09% in der Erdkruste kein seltenes Element, wirkt jedoch in der Biosphäre limitierend. Es kommt in der Natur in Form von Phosphaten vor, bei denen es sich meistens um

Calciumphosphate handelt. Phosphate haben verschiedene technische Anwendungen, werden jedoch vor allem in Waschmitteln und Düngemitteln verwendet.

3.4.3.1 Technische Anwendung in WRM

Schon in den 30er Jahren wurde erkannt, daß Phosphat den Waschvorgang unterstützt. Pentanatriumtriphosphat ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), ein besonders effektiver Gerüststoff, wurde seit 1940 verwendet (Alder 1997). Triphosphat ist ein starker Komplexbildner, vergleichbar mit EDTA, jedoch preiswerter. In der Kläranlage wird Triphosphat zu Mono- und Diphosphat hydrolysiert (Hollemann et al. 1985, Environmental Resources Ltd. 1977), so daß die hier unerwünschte Komplexierungseigenschaft verloren geht.

Die anthropogenen eingetragenen Phosphormengen beliefen sich 1975 auf 103,5 kt. Davon kamen 40% aus WRM, 27% aus Fäkalien, 17% aus der Landwirtschaft und 13% aus der Industrie. Bis 1987 waren die Emissionen auf 68,1 kt reduziert (17% aus WRM, 26,1% aus der Landwirtschaft und 17,6% aus der Industrie) (Hartje 1985, Umweltbundesamt 1989).

3.4.3.2 Verhalten in der Umwelt

Die große eingetragene Phosphormenge führte in vielen stehenden Gewässern zu Eutrophierung ($>35 \text{ mg P/m}^3$). Um den Phosphor-Eintrag in die Gewässer zu reduzieren, wurden 1975 das Wasch- und Reinigungsmittelgesetz und die zugehörige Phosphathöchstmengenverordnung (1980) erlassen. In zwei Stufen, 1981 und 1984, wurde der Phosphatgehalt in (Textil-)Waschmitteln reduziert. Heute sind in Deutschland fast alle Waschmittel phosphatfrei. Gesetz und Verordnung beziehen sich jedoch nur auf Textilreiniger. Geschirrspülmittel z.B. können auch heute noch Phosphat enthalten. Phosphat-Ersatzstoffe sind u.a. Zeolithe und Polycarboxylate.

Auch wenn einige stehende Gewässer heute noch immer mit Eutrophierung zu kämpfen haben, ist die Phosphatkonzentration im Flußwasser drastisch zurückgegangen. Zum einen wegen der Reduktion von Phosphat im Waschmittel, des weiteren wegen der besseren Reinigungsleistung in Kläranlagen (Phosphatfällung). Sie wurde durch den Gesetzgeber forciert. Das Abwasserabgabengesetz (1976) oder die Abwasserverordnung (1997) zwingen die kommunalen Einleiter durch mengenbezogene Abgaben zur Reduktion der Phosphateinträge. Als drittes ist der geringere Einsatz phosphathaltiger Düngemittel zu nennen (Düngeverordnung).

3.5 Koprostanol und andere Sterole

Eine weitere Verbindung, die über Abwasser ins Gewässer eingetragen wird, ist das Koprostanol. Es ist ein im menschlichen und tierischen Verdauungstrakt gebildetes Sterol, das über Fäkalien ausgeschieden wird und so ins Abwasser gelangt. Sterole sind natürliche Verbindungen, die in der Tier- und Pflanzenphysiologie wichtige Aufgaben haben. Die wichtigsten Sterole sind im Folgenden aufgeführt und in Abb. 19 dargestellt.

3.5.1 Struktur und Vorkommen von Sterolen

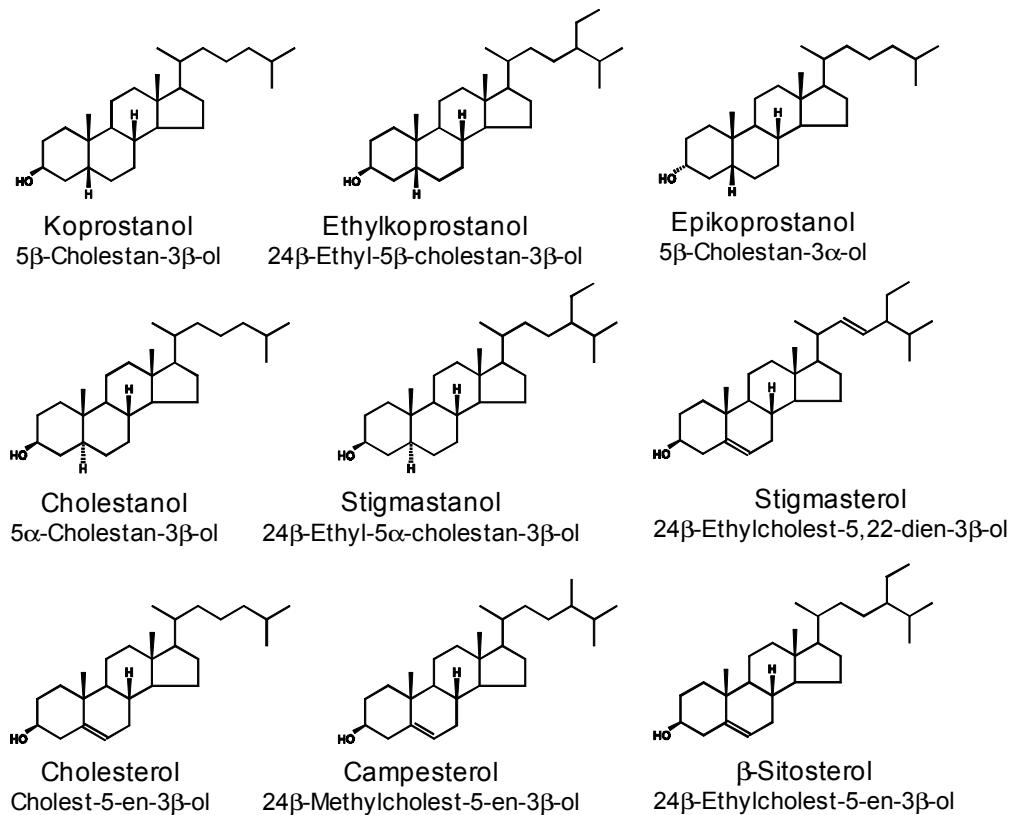


Abb. 19: Strukturformeln der untersuchten Sterole.

Fig. 19: Structures of analysed sterols.

Cholesterol (Cholest-5-en-3 β -ol) ist das wichtigste Zooesterol. Es wird im menschlichen und tierischen Körper hauptsächlich in der Leber gebildet. Phytosterole sind β -**Sitosterol** (24 β -Ethylcholest-5en-3 β ol) und **Stigmasterol** (24 β -Ethylcholest-5,22-dien-3 β -ol) sowie in geringen Mengen **Campesterol** (24 β -Methyl-cholest-5en-3 β ol) und Cholesterol (Steglich et al. 1997). **Cholestanol** (5 α -Cholestan-3 β -ol) und **Stigmastanol** (24 β -Ethyl-5 α -cholestan-3 β -ol) sind 5 α -Stanole, die durch bakterielle Hydrierung der Doppelbindung von Δ^5 -Sterolen (Cholesterol bzw. Sitosterol) entstehen. **Koprostanol** (5 β -Cholestan-3 β -ol), **Epikoprostanol** (5 β -Cholestan-3 α -ol) und **Ethylkoprostanol** (24-Ethyl-5 β -cholestan-3 β -ol) sind ebenfalls Hydrierungsprodukte der Δ^5 -Sterole, werden jedoch fast ausschließlich von Darmbakterien im Verdauungstrakt höherer Tiere gebildet (Gaskell & Eglinton 1975; Grimalt et al. 1990). Koprostanol ist das Sterol mit der höchsten Konzentration in den Fäkalien von Menschen und omnivoren Tieren. Epikoprostanol wird beim Menschen nur in geringen Mengen < 1% (Leeming et al. 1996) gebildet. Hauptsächlich wird es von Meeressäugern ausgeschieden. Herbivore Tiere hingegen bilden überwiegend Ethylkoprostanol. Alle Fäkalien enthalten jedoch auch erhebliche Mengen, an Δ^5 -

Sterolen und 5α -Stanolen. Je nach Gattung und Ernährungsweise ist, wie aus Tab. 8 hervorgeht, die Zusammensetzung der Fäkalsterole unterschiedlich.

Sterole [$\mu\text{g/g}$]	C27				C29		Ratios		
	$5\beta\text{-}3\beta\text{-ol}$	$5\alpha\text{-}3\beta\text{-ol}$	Δ^5	$5\beta\text{-}3\alpha\text{-ol}$	$5\beta\text{-}3\beta\text{-ol}$	Δ^5	$5\beta/5\beta+5\alpha$	$27/27+29$	K/E
Huhn	12 \pm 7	12 \pm 4	219 \pm 41	1 \pm 1	58 \pm 5	331 \pm 17	$\sim 0,50$	$\sim 17\%$	~ 12
Schwein	353 \pm 76	45 \pm 13	127 \pm 27	25 \pm 8	334 \pm 45	139 \pm 10	$\sim 0,88$	$\sim 51\%$	~ 14
Mensch	3432 \pm 636	70 \pm 15	290 \pm 26	52 \pm 19	1245 \pm 263	121 \pm 15	$\sim 0,98$	$\sim 73\%$	~ 66
Rind	213 \pm 72	69 \pm 24	201 \pm 53	15 \pm 6	1847 \pm 41	187 \pm 34	$\sim 0,76$	$\sim 10\%$	~ 14
Schaf	170 \pm 27	49 \pm 6	111 \pm 11	16 \pm 3	246 \pm 69	196 \pm 56	$\sim 0,78$	$\sim 41\%$	~ 11
Katze	397 \pm 167	41 \pm 7	750 \pm 108	3 \pm 2	97 \pm 32	240 \pm 70	$\sim 0,91$	$\sim 80\%$	~ 132
Hund	8 \pm 3	71 \pm 25	1569 \pm 664			274 \pm 50	$\sim 0,10$		

Tab. 8: Sterolverteilung in Fäkalien von Omnivoren (Mensch, Huhn, Schwein), Herbivoren (Rind, Schaf) und Karnivoren (Hund, Katze) aus Leeming et al. (1996).

Tab. 8: Sterol distribution of fecals from omnivores (man, chicken, pig), herbivores (cattle, sheep) and carnivores (dog, cat) from Leeming et al. (1996).

3.5.2 Verhalten und Vorkommen in der Umwelt

Koprostanol ist unter anaeroben Bedingungen relativ persistent und übersteht die Frühdiagenese und selbst eine Abwasserbehandlung durch Chlorierung (Venkatesan et al. 1986). Es ist hydrophob und neigt zu Akkumulation im Sediment. Die Wasserlöslichkeit von Koprostanol dürfte vergleichbar mit der von Cholesterin sein, die bei nur 26 ppb liegt (McCalley et al. 1981, Saad & Higuchi 1965). Koprostanol und die anderen Sterole sind nicht toxisch. Das ökologische Interesse an Koprostanol beruht einzig auf seiner Funktion als Indikator für den Abwassereintrag und den damit verbundenen hygienischen Problemen. Neben dem Auszählen von Enterobakterien, hat sich die Bestimmung von Koprostanol als Klärschlamm- und Abwassermarker etabliert und wird bei Vivian 1986) und Walker et al. 1982) zusammenfassend dargestellt.

Koprostanol lässt sich in den meisten lakustrinen und marinen Sedimenten nachweisen. Die Untersuchungen beschäftigen sich hauptsächlich mit marinen Oberflächensedimenten, in denen Koprostanol als Indikator für Abwassereintrag (Fattore et al. 1996, Sherblom & Kelly 1993) oder Klärschlammverklappung (Hatcher et al. 1977, Hatcher & McGillivray 1979, Chan et al. 1998a) verwendet wird. Arbeiten über lakustrine Koprostanolvorkommen sind seltener (Marvin et al. 2001, Writer et al. 1995). Zudem lässt sich Koprostanol auch in tierischem Gewebe, wie z.B. in Muscheln (Sherblom & Eganhouse 1990) nachweisen. Aufgrund ihrer Persistenz lässt sich die historische Eintragsentwicklung der Sterole in Sedimentkernen gut dokumentieren (Maldonado et al. 1999, Hatcher & McGillivray 1979). In einem Sedimentkern des Bodensees konnte Müller (1979) ab ca. 1800 Koprostanol nachweisen.

Ungeklärte Abwässer bzw. Klärschlamm sind die Hauptquelle von Koprostanol in urbanen Gebieten. Koprostanolkonzentrationen und -ratios variieren dabei zwischen verschiedenen Kläranlagen stark, in Abhängigkeit von den Abwasserbeiträgen z.B. aus Haushalten oder Industrie und den Klärprozessen (Murtaugh & Bunch 1967, Vivian 1986, Hatcher et al. 1977). Durch die Abwasserbehandlung verringert sich die Koprostanolkonzentration des Abwassers hauptsächlich durch Adsorption an den Klärschlamm, in dem es sich anreichert. Während der Klärschlammfaulung kann es zudem durch Fäkalbakterien *in vitro* zur Bildung von Koprostanol und Epikoprostanol kommen, wie mit ¹⁴C markiertem Cholesterol nachgewiesen werden konnte (Parmentier & Eyssen 1974, McCalley et al. 1981).

Zusätzlich zum Abwasser können Sterole auch durch direkten Fäkaleintrag aquatischer Lebewesen (Säugetiere oder Vögel) bzw. über Gülle-Abschwemmungen von landwirtschaftlichen Flächen ins Gewässer gelangen. Eine genaue Analyse der komplexen Sterolzusammensetzung ist für eine Quellenzuweisung notwendig. Hierfür können Ergebnisse aus Untersuchungen in Kläranlagen (Murtaugh & Bunch 1967, Eganhouse et al. 1988) und von tierischen Fäkalien (Leeming et al. 1996, Murtaugh & Bunch 1967) (u.a. von marinen Säugern (Sherblom et al. 1997, Venkatesan et al. 1986)) herangezogen werden.

Die Sterole sind in der Umwelt verschiedenen diagenetischen und mikrobiellen Umsetzungsprozessen unterworfen. Unter anoxischen Bedingungen wird Cholesterol diagenetisch zu den 5 α - und 5 β -Stanolen (Cholestanol und Koprostanol) (Gaskell & Eglinton 1975) reduziert. Die Umwandlung kann direkt durch Hydrierung der Doppelbindung erfolgen oder über die dazugehörigen Ketone (Grimalt et al. 1990, Walker et al. 1982). Das 5 α -Stanol wird hierbei bevorzugt gebildet, da es das thermodynamisch stabilere Isomer ist (Grimalt et al. 1990). Die Stanole selbst werden im aeroben Milieu schnell abgebaut (Walker et al. 1982). Unter anaeroben Bedingungen zeigen sie jedoch Langzeitstabilität. Selbst in Sedimenten aus dem späten Holozän (3500 Jahre vor heute) konnten Koprostanol und Epikoprostanol nachgewiesen werden (Venkatesan et al. 1986).

Absolutkonzentrationen von Koprostanol sind nur bei gleichbleibender Sedimentation für die Quantifizierung des Abwassereintrags geeignet. Verdünnung oder zusätzliche Quellen können die Werte beeinflussen. Als aussagekräftiger haben sich Relativgehalte erwiesen. Diese Quotienten sind verhältnismäßig unempfindlich gegenüber sedimentologischen und diagenetischen Einflüssen.

Verschiedene Ratios finden in der Literatur Verwendung: Koprostanol in Prozent des Gesamtsterolgehalts (Hatcher & McGillivray 1979), Koprostanol/Cholesterol (Marvin et al. 2001), Koprostanol/ Σ C27-Sterole oder Cholesterol/ Σ Sterole (Standley et al. 2000). In dieser Arbeit werden die Koprostanol-Ratios, 5 β /(5 β +5 α) und 27/(27+29), sowie das Koprostanol-Epikoprostanol-Verhältnis (K/E) verwendet.

Mit dem Koprostanol -(Cholestanol-) Ratio der 3 β -ol Sterole lässt sich der Abwassereintrag quantifizieren.

$$\frac{5\beta}{5\beta + 5\alpha} = \frac{5\beta - C_{27}\Delta^0}{5\beta - C_{27}\Delta^0 + 5\alpha - C_{27}\Delta^0}$$

Er wird von Grimalt et al. 1990), Standley et al. 2000) und Chan et al. 1998a) verwendet. Grimalt et al. 1990) definieren für diesen Quotienten Wertebereiche für unbelastete (0,1 bis 0,3) und belastete Regionen (> 0,7).

Zur Unterscheidung von Fäkalien, die vom Menschen oder von herbivoren Tieren stammen, haben Leeming et al. 1997) den 27/(27+29)-Ratio der 5 β -Stanole entwickelt, der den unterschiedlichen Gehalten an Ethylkoprostanol in Fäkalien Rechnung trägt.

$$\frac{27}{27 + 29} = \frac{5\beta - C_{27}\Delta^0}{5\beta - C_{27}\Delta^0 + 5\beta - C_{29}\Delta^0} * 100$$

Werte größer 73% bedeuten menschliche Fäkalien, Werte kleiner 38% herbivore Fäkalien. Die Mischungsreihe berechnet sich über:

$$x [\%] = \left(73\% - \left[\frac{27}{27 + 29} \right] \right) * \frac{100\%}{73\% - 38\%} = \left(73\% - \left[\frac{27}{27 + 29} \right] \right) * 2,86 .$$

Fäkalien carnivorer Tiere werden zwar in dem menschlichen Anteil miterfaßt, spielen jedoch im allgemeinen mengenmäßig keine Rolle.

Das Koprostanol-Epikoprostanol-Verhältnis (Marvin et al. 2001) dient ebenfalls der Abgrenzung menschlicher und tierischer Fäkaleinträge.

$$\frac{K}{E} = \frac{\text{Koprostanol}}{\text{Epikoprostanol}}$$

Dieses Verhältnis ist besonders geeignet, Fäkalien mariner Säuger zu identifizieren. Tabelle 8 zeigt aber, daß es auch im Lakustrinen zur Abgrenzung herbivorer Fäkalien von omnivoren und carnivorren Fäkalien verwendet werden kann.

3.6 Polychlorierte Biphenyle

Polychlorierte Biphenyle (PCB) gehören zu den POPs (persistent organic pollutants) und werden zu den prioritären Schadstoffen gezählt. Seit den 70er Jahren wurden Anwendung und Produktion der PCBs sukzessive eingeschränkt, bis hin zum vollständigen Verbot der PCBs 1999.

3.6.1 Struktur

Abb. 20 zeigt die Struktur der PCBs. Das Grundgerüst besteht aus zwei Phenylringen, die über eine frei drehbare Einfachbindung verbunden sind. Die zehn Wasserstoffatome sind teilweise

oder vollständig durch Chlor substituiert ($C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$, $n \leq 10$). Die Gruppe der PCBs umfaßt insgesamt 209 Einzelverbindungen, die sogenannten Kongenere, mit Molmassen von 189 bis 499 g. Die Kongenere werden systematisch durchnumeriert und sind durch die von Ballschmiter & Zell (1980) eingeführten Nummern (BZ-Nr.) eindeutig definiert. Im Anhang C findet sich die von der IUPAC leicht modifizierte Zuordnung, die Frame (1997a) entnommen ist.

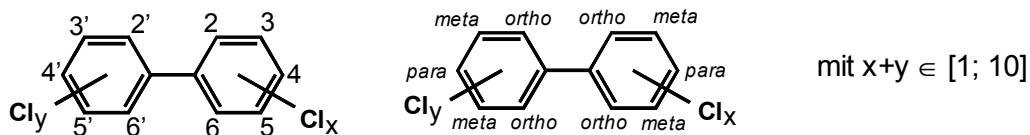


Abb. 20: Darstellung der allgemeinen Struktur und Nomenklatur der PCBs.

Fig. 20: General structure and nomenclature of PCBs.

Im Folgenden werden einzelne Kongenere mit CB (Chlorbiphenyl) und die technischen Gemische mit PCB bezeichnet.

3.6.2 Eigenschaften

Chlorierungsgrad	Schmelzpunkt	Wasserlöslichkeit [ppb]	Dampfdruck	$\log K_{ow}$
1	25-78	1200-6000	1120-612	3,9-4,59*
2	24-149	56-1100	133-2,53	4,04-5,00*
3	44-78	130-410	12-117	
4	83-180	4,6-92	0,3-11,4	
5	77-125	1-21	0,08-2,13	
6	79-150	0,36-1,80	0,2-0,7	6,34-8,18*
7	99-122	0,63-2,00	0,13-0,24	
8	159*	0,22*		
9	183*	0,018*		
10	306	0,0013		

Tab. 9: Physiko-chemische Eigenschaften der CBs (Lang 1992, Sabljic 1987) * nur ein Isomer berücksichtigt.

Tab. 9: Physico-chemical properties of CBs (Lang 1992, Sabljic 1987) * only one isomer considered.

PCB-Gemische sind viskose Flüssigkeiten. Mit steigendem Chlorgehalt nehmen Viskosität, Dichte, Fettlöslichkeit, Persistenz und Akkumulationstendenz zu, während Wasserlöslichkeit, Flüchtigkeit und Reaktivität abnehmen. Einige physiko-chemische Eigenschaften sind in Tab. 9 zusammengefaßt.

3.6.3 Darstellung

Technische PCB-Gemische mit ca. 20 bis 70% Chlor (Blanz 1996) werden durch katalytische Chlorierung von Biphenyl mit entsprechenden Mengen elementarem Chlor dargestellt. Insgesamt werden bei der technischen Darstellung nur ca. 130 der 209 möglichen Kongenere gebildet, jede einzelne Mischung enthält nur ca. 70 CBs. Die übrigen Kongenere werden wegen sterischer Hinderungen bei der Darstellung nicht realisiert. Einige von ihnen können jedoch durch mikrobielle Dechlorierung gebildet werden.

Gew.-% Cl	Aroclor	Clophen	Cl / Molekül	Hauptkomponenten
21	1221		1	Cl ₁
32	1232		2	Cl ₁ -Cl ₃
41	1242 (1016)	A30	3	Cl ₂ -Cl ₄
48	1248	A40	4	Cl ₃ -Cl ₅
54	1254	A50	5	Cl ₄ -Cl ₆
60	1260	A60	6	Cl ₅ -Cl ₇
62	1262		7	Cl ₆ -Cl ₈
68	1268		8	Cl ₈ -Cl ₁₀

Tab. 10: Zusammensetzung technischer Aroclor und Clophen-Gemische (die Angaben sind Durchschnittswerte).

Tab. 10: Composition of technical Aroclor and Clophen mixtures (average values).

Zu den größten Herstellern für PCBs gehörten die Firmen Monsanto (USA) mit der „Aroclor“-Serie und Bayer (Deutschland) mit der „Clophen“-Serie. Es wurden verschiedenen technische Gemische mit unterschiedlichem Chlorierungsgrad für die spezifischen Anwendungen produziert. Die systematische Nomenklatur der Aroclorserie ist 4-stellig. Die ersten zwei Ziffern sind „12“ für die Anzahl von C-Atomen im Biphenyl, die dritte und vierte Ziffer bezeichnen den Chlorierungsgrad in Gewichtsprozent. Eine Ausnahme bildet das Aroclor 1016, das eine ähnliche Zusammensetzung wie Aroclor 1242 besitzt. Die Clophen-Nummern enthalten die durchschnittliche Chlorzahl pro Molekül. Die genaue Zusammensetzung unterscheidet sich je nach Herstellungsmethode und von Charge zu Charge z.T. erheblich (Lang 1992). Tab. 10 faßt die verschiedenen Aroclor- und Clophen-Gemische zusammen.

3.6.4 Verwendung

PCBs besitzen verschiedene technisch nutzbare Eigenschaften. Sie sind thermisch stabil und chemikalienresistent. Sie besitzen flammhemmende Wirkung und einen niedrigen Dampfdruck. Ihre hohe Dielektrizitätskonstante, zusammen mit den anderen Eigenschaften, bedingte ihre Verwendung als Isolierflüssigkeit in Transformatoren und Kondensatoren. Insbesondere die flammhemmenden Eigenschaften machen sie als Hydraulikflüssigkeit im Bergbau fast unentbehrlich.

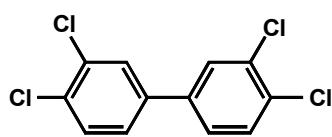
Neben den aufgeführten Anwendungen in geschlossenen Systemen fanden sie auch Verwendungen in vielen offenen Systemen, wie z.B. in Pestiziden, Pigmenten, als Einbettungsmittel, Textilhilfsmittel und als Weichmacher in Lacken und Klebstoffen.

Die Homologenzusammensetzung der PCBs war dabei für die verschiedenen Anwendungen unterschiedlich. In Hydraulikflüssigkeiten wurden meist die niedrigchlorierten PCBs (z.B. Clophen A40) verwendet (Breitung & Schumacher 1996). Für Transformatorenöle waren höherchlorierte PCBs in Verwendung (Aroclor 1254 und 1260) (Bedard & May 1996, Breitung & Schumacher 1996), denen jedoch oft Trichlorbiphenyle beigemischt wurde, um die Viskosität zu senken (Klamann et al. 1981).

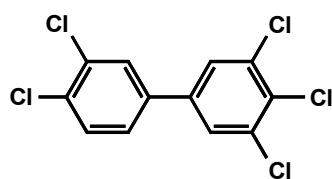
PCBs wurden seit 1929 in großen Mengen industriell hergestellt. Ihre kumulative Weltproduktion wurde 1984 auf 1,2 Mio. t geschätzt, mit einem Produktionsmaximum Ende der 60er Jahre (Tanabe 1988).

Erste Erkenntnisse über das Umweltverhalten von PCBs konnten Mitte der 60er Jahre gesammelt werden (Jensen 1966, Jensen 1972), nachdem die Analytik ausreichend nachweisstark war. Nur wenig später wurden auch die Auswirkungen von PCBs auf den Menschen deutlich. 1968 wurden in Japan mehr als 1000 Menschen durch PCB-kontaminiertes Reisöl vergiftet („Yusho“-Krankheit) (Schulz 1990, Umeda 1972). Ein weiterer Vorfall ereignete sich 1979 in Taiwan („Yu-Cheng“-Krankheit) (Giger 1992). Nachdem die negative Auswirkungen der PCBs auf Umwelt und Menschen deutlich geworden waren, wurde 1970 die erste Produktionsreduzierung durch einen freiwilligen Produktionsverzicht der Firma Monsanto eingeleitet, gefolgt 1972 von einer Selbstbeschränkung des deutschen Herstellers Bayer (Lorenz & Neumeier 1983). Gesetzliche Regelungen folgten in den USA, der EU und Deutschland. In Deutschland wurde zunächst im Rahmen des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (BImSchG, 1974) und der EU-Richtlinie (76/769/EWG, 1976) die PCB-Anwendung auf geschlossene Systeme beschränkt (10. BImSchV, 1978). Die nachfolgende Regelungen (PCB-, PVT-, VC-VerbV, 1989; ChemVerV, 1993) schränkten Produktion bzw. Gebrauch weiter ein, bis zum vollständigen Verzicht bis 1984 bzw. Ende 1999. Zusätzliche Regelungen zur Beseitigung kontaminierte Abfälle sind u.a. die Klärschlammverordnung (1992) und die PCB/PCT-Abfallverordnung (2000).

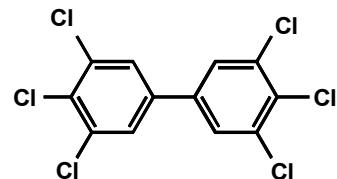
3.6.5 Toxizität



3,3',4,4'-Tetrachlorbiphenyl
BZ: 77



3,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl
BZ: 126

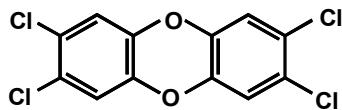


3,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl
BZ: 169

TEF= 0,0005

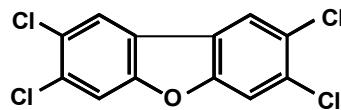
TEF= 0,1

TEF= 0,01



2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin
2,3,7,8-TCDD

TEF=1,0



2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran
2,3,7,8-TCDF

TEF=0,1

Abb. 21: Strukturen der höher toxischen CBs und der strukturell ähnlichen Dioxine und Furane: 2,3,7,8-TCDD und 2,3,7,8-TCDF (TEF = Toxizitätsäquivalentfaktor).

Fig. 21: Structures of the higher toxic CBs and of the structurally similar dioxines and furanes: 2,3,7,8-TCDD and 2,3,7,8-TCDF (TEF = toxicity equivalency factor).

Die Toxizität der CB Kongenere ist sehr unterschiedlich und beruht hauptsächlich auf der strukturellen Ähnlichkeit zu 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo[1,4]dioxin (2,3,7,8-TCDD) (Abb. 21). Zu den hoch toxischen Kongeneren zählen vor allem die 20 koplanaren non-ortho CBs (BZ: 77, 126, 169) und mono-ortho CBs (Tanabe et al. 1987). Ihre Toxizität wird oft als TEF (Toxizitätsäquivalentfaktor) relativ zu TCDD (TEF=1) angegeben (Ahlborg et al. 1994, Kannan 2000).

Teile der den PCB-Gemischen zugeschriebenen Toxizität gehen nicht von den PCBs selber aus, sondern von produktionsbedingten Nebenprodukten (Kohler et al. 1992, Roth 1996b). Dazu gehören vor allem polychlorierte Dibenzofurane. Zudem werden die PCBs verdächtigt, krebsfördernd zu sein (McKusick 1986, IARC 1978).

Gefahren für die Umwelt gehen weniger von der Produktion als von unsachgemäßer Entsorgung der PCBs aus. Bei der Verbrennung von PCBs unterhalb von 1000°C werden z.B. die hoch toxischen polychlorierten Dibenzodioxine und -furane gebildet (Falbe & Regitz 1998, Rossberg et al. 1986).

3.6.6 Metabolismus

Nicht nur die Toxizität der CBs ist sehr unterschiedlich, sondern auch ihre Metabolisierbarkeit. Eine wichtige Umsetzung im Sediment oder Klärschlamm ist die anaerobe Dechlorierung, die die CBs nicht vollständig metabolisiert, sondern das Verteilungsmuster zugunsten der geringer chlorierten CBs verschiebt (Lake et al. 1990).

Aerober Abbau von PCBs bedarf einer zusätzlichen Kohlenstoffquelle (Kometabolismus), z.B. eines Kohlenwasserstoffs, und endet meist mit der chlorierten Benzoësäure (Adriaens et al. 1990). Die Abbaurate nimmt dabei mit dem Chlorierungsgrad ab, wobei spezielle Chlorierungsmuster (z.B. 2,2') besondere Persistenz zeigen.

Ein wichtiger Abbaumechanismus in komplexen Organismen ist die Hydroxylierung durch das Enzymsystem (Cytochrom P450). Die gebildeten Moleküle sind leicht polar und können leicht ausgeschieden werden. Die drei Subsysteme PB (Phenobarbitaltyp), MC (Methylcholanthrentyp) und der gemischte Typ reagieren mit CBs, die vicinale Wasserstoffatome besitzen: meta-para (PB-Typ), ortho-meta (MC-Typ) oder beides (gemischter Typ) (Kannan et al. 1995, Kannan et al. 1994, Bruhn et al. 1995, Boon et al. 1992). Andere Strukturmerkmale können zusätzlich geschwindigkeitsbestimmend sein (Jensen & Sundström 1974, Kannan et al. 1995). CBs ohne vicinale H-Atome sind praktisch inert (Kannan et al. 1994, Kannan et al. 1995). Hierzu zählt u.a. das CB 153 (2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl), das deshalb gerne als Referenz-CB verwendet wird. Welches der enzymatischen Subsysteme aktiv ist, hängt von der Art des Organismus ab.

3.6.7 Verhalten in der Umwelt

Das CB-Muster aus Umweltproben ist meist eine Kombination mehrerer technischer Gemische aus verschiedenen Quellen, überprägt von mikrobieller Dechlorierung. Auf Grund ihrer Lipophilie und ihrer Persistenz neigen PCBs zu Akkumulation in Sedimenten und in Organismen, in denen sie sich hauptsächlich im Fettgewebe anreichern. Die Bioakkumulations-tendenz der einzelnen Kongenere nimmt mit dem Chlorierungsgrad zu, ist jedoch auch vom Organismus abhängig.

Untersuchungen zeigen, daß PCBs in allen Kompartimenten der Erde zu finden sind, in der Atmosphäre (Hillery et al. 1997), den Sedimenten (Müller et al. 1999, Blanz et al. 1999, Vanier et al. 1996, Latimer et al. 1990, Gunkel et al. 1995), in Schwebstoffen (Schulz-Bull et al. 1998, Schulz-Bull et al. 1995, Blanz et al. 1999, Breitung & Schumacher 1996), dem Wasser (Schulz-Bull et al. 1995, Schulz 1990, Schulz-Bull et al. 1998) und marin Organismen (Müller et al. 1999, Stalling et al. 1985, Kannan et al. 1995, Bruhn et al. 1995, Boon et al. 1992, McFarland & Clarke 1989) sowie dem Menschen (Kannan et al. 1994). PCBs sind ubiquitär in der Umwelt verteilt, von anthropogen stark beeinflußten Regionen bis hin zu entlegenen Gebieten, z.B. dem

Atlantik (Schulz 1990, Schulz-Bull et al. 1998). Besonders intensiv wurde die Ostsee untersucht (Schulz-Bull et al. 1995, Blanz et al. 1999, Blanz et al. 1997, Schulz 1990).

Untersuchungen von Sedimentkernen spiegeln die Entwicklung des PCB-Gebrauchs wider. So zeigen Kerne aus dem Saint Lawrence River, USA, (Vanier et al. 1996) und dem Esthwaite Lake, UK, (Gevao et al. 1997) eine Maximalkonzentration um das Jahr 1980. Bei einem Gebrauchsmaximum zwischen 1965 und 1975 ergibt das eine Retardationszeit im Einzugsgebiet von 5-10 Jahren. In den Sedimenten der Ostsee wurden die Maximalkonzentrationen am Top der Kerne gefunden, was auf die längere PCB-Verwendung in den osteuropäischen Staaten zurückgeführt wird (Blanz et al. 1999, Blanz et al. 1997).

Die Kongenerenzusammensetzung in Umweltproben hängt von verschiedenen Faktoren ab. Proben mit Kontaminationen aus direkten Einträgen zeigen die Quellensignatur. Entfernte Immissionen haben meist „überarbeitete“ Kongenerenmuster. Ursächlich hierfür sind vor allem die Unterschiede in Wasserlöslichkeit und Flüchtigkeit der verschiedenen Kongenere (Vanier et al. 1996). Bei atmosphärischem Transport kann Photolyse ebenfalls das Muster verändern (Pagni & Sigman 1997). Fixierung in Böden und Flußsedimenten führt zudem zu Eintragsverzögerung, so daß sich die PCB-Belastungen nicht direkt auf die historische Entwicklung von Produktion und Verwendung zurückführen läßt.

Auch wenn heute die Produktion von PCBs in der westlichen Welt vollständig eingestellt wurde, wird geschätzt, daß erst etwa ein Drittel der PCBs in die Umwelt gelangt sind (Tanabe 1988). Zudem wirken Boden und Sedimente als sekundäre Quellen. Sie geben vorher angereicherte PCBs an die Atmosphäre ab, so daß kein Rückgang der atmosphärischen Belastung festzustellen ist (Hillary et al. 1997).

3.6.8 Entwicklung der PCB-Analytik

Die Analytik der PCBs ist eng verknüpft mit der Entwicklung der Kapillar-GC-Säulen seit den 80er Jahren. Doch auch heute ist es noch nicht möglich, alle 209 Kongenere auf einer GC-Säule zu trennen. 1984 gelang Mullin et al. 1984) erstmals die Synthese aller einzelnen Kongenere und die Aufstellung ihrer Retentionsfolge. Inzwischen gibt es fast für jede GC-Säule eine Retentionsfolge (Frame 1997b, Frame 1997c, Frame et al. 1996, Lautamo et al. 1998). Als Detektoren werden meist Elektroneneinfangdetektoren (ECD) oder Massenselektive Detektoren (MS) verwendet. Der höheren Empfindlichkeit des ECD steht die Möglichkeit des MS gegenüber, durch massenselektive Detektion mehr Kongenere aufzutrennen. Eine vollständige Trennung aller Kongenere läßt sich durch 2-dimensionale GC erreichen (Schulz 1990, Kannan et al. 1991, Schulz-Bull et al. 1995, Duinker & Schulz-Bull 1999, Kannan et al. 1995).

Eine Vortrennung auf spezieller Aktivkohle (Boon et al. 1992, Krokos et al. 1997, Schulz 1990) ermöglicht die vorherige Abtrennung der koplanaren Kongenere.

3.7 Blei und Bleiisotopie

Das Schwermetall Blei gehört zu den am häufigsten untersuchten Umweltschadstoffen. Die Geschichte der Bleiverwendung und der damit einhergehenden Umweltverschmutzung geht bis in die Römerzeit zurück.

3.7.1 Förderung

Bleierze kommen fast überall auf der Welt vor. Die größte Förderung findet jedoch auf dem amerikanischen Nord- und Südkontinent statt. Hierbei sind insbesondere Kanada und die USA zu nennen. Ebenfalls hohe Mengen werden in Australien gefördert (Metallgesellschaft AG 1938-1992). In Deutschland findet trotz noch vorhandener Lagerstätten keine Förderung mehr statt (s. 1.4.3).

3.7.2 Verwendung

Die Anwendungsmöglichkeiten von Bleiprodukten und -verbindungen sind vielfältig, sowohl im technischen als auch im häuslichen Bereich. Der Hauptteil des Bleis geht in die Produktion von Batterien (40%) und Antiklopfmittel (10%). Zudem findet es in Farben, Chemikalien, Rohren, im Strahlenschutz, als Gewichte und in Legierungen Anwendung (Ewers & Schlipköter 1984). Ein Großteil des Bleibedarfs wird aus Recycling gedeckt. Dieses Sekundärblei machte 1995 45% des in Deutschland produzierten Raffinadebleis aus (Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe 1996).

3.7.3 Quellen für Blei in der Umwelt

Die unterschiedliche Verwendung von Blei bedeutet auch, daß Blei aus vielen verschiedene Quellen in die Umwelt gelangen kann. Der größte Anteil des anthropogenen Bleis wird von der Industrie, Müllverbrennung, Stahlerzeugung, Kohlekraftwerken, Abfall und Abwasser emittiert. Bis vor kurzem stammte jedoch der überwiegende Anteil anthropogenen Bleis aus dem Straßenverkehr, d.h. durch die Verwendung von Tetraethylblei in verbleiten Kraftstoffen. In der Bundesrepublik Deutschland waren das 1978 ca. 65% von insgesamt 11 500 t atmosphärischer Bleiemissionen (Ewers & Schlipköter 1984).

3.7.3.1 Verkehr

Blei in der Form von Tetraethylblei (TEL) bzw. Tetramethylblei (TML) dient in Kraftstoffen als Antiklopfmittel (Radikalfänger). Diese Eigenschaft wurde 1921 von Thomas Midgley in den Laboratorien von General Motors entdeckt und schon bald kommerziell eingesetzt (Thomas 1995). Wenig später zählte Tetraethylblei bereits zu den zehn meistverkauften Chemikalien (Nriagu 1990).

Vergiftungen bei Arbeitern in der TEL-Produktion machten die Toxizität schnell deutlich. Ernsthafte Bedenken in Bezug auf die Umweltverträglichkeit von Tetraethylblei kamen aber erst Mitte der 60er Jahre auf.

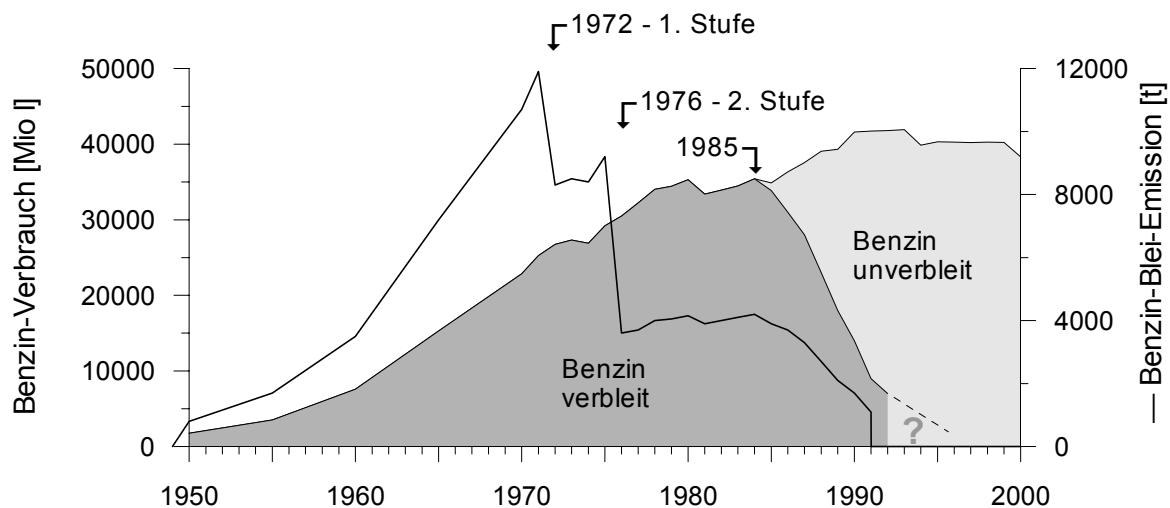


Abb. 22: Benzin-Verbrauch (verbleit; unverbleit) und Benzin-Blei-Emissionen in Deutschland (Hagner 1999).

Fig. 22: Petrol consumption (leaded; unleaded) and petrol derived lead emissions in Germany (Hagner 1999).

In der Bundesrepublik Deutschland wurde seit 1972 der Bleigehalt des Benzins schrittweise auf 0,4 g/l (1972) und 0,15 g/l (1976) reduziert (Benzinbleigesetz). Mit der Einführung des Katalysators 1985 kam auch das bleifreie Benzin ($\leq 0,013$ g/l) auf den Markt, und seit 01.02.1988 ist verbleites Normalbenzin in Deutschland verboten.

Die Bleireduktionen im Kraftstoff von 1972 und 1976 haben zu einer erheblichen Verminderung des Bleigehaltes in der Luft geführt (Abb. 22). Die Einführung des bleifreien Benzins 1985 brachte jedoch wegen des zunächst geringen Marktanteils nur eine langsame Verbesserung (Hagner 1999).

In den anderen europäischen Ländern wurden entsprechende Maßnahmen erst mit einigen Jahren Verzögerung durchgesetzt. Die EU-Richtlinien zum Grenzwert des Bleigehaltes in der Luft (82/884/EWG) und über den Bleigehalt im Benzin (85/210/EWG) geben seit 1982 bzw. 1985 EU-weite Grenzwerte vor.

3.7.3.2 Bleibergbau

Der Deutsche Bleibergbau ist heute vollständig zum Erliegen gekommen. Die zwei Bleibergwerke im Einzugsgebiet der Ruhr, die Gruben Ramsbeck und Meggen, stellten 1974 bzw. 1992 ihre Förderung ein (s. 1.4.3).

3.7.3.3 Industrielle Bleiquellen

Viele industrielle Prozesse emittieren Blei. Neben der Blei-, Zink- und Kupferverhüttung sind dies auch die Eisen- und Stahlerzeugung. Auch Kohleverbrennung im Allgemeinen setzt Blei frei. Die Ruhrkohle hat z.B. einen Bleigehalt von bis zu 0,1% (auf Aschebasis) (Vereinigung der Freunde der Mineralogie und Geologie 1962). In industriellen Gebieten beschränkt sich die Immission nicht nur auf atmosphärische Einträge. Insbesondere durch den hohen Anteil metallverarbeitender und Galvanikbetriebe sind direkte Einträge über die Flüsse wahrscheinlich. Im Fall des Harkortsees kommt noch eine Batteriefabrik im näheren Umkreis hinzu, die u.a. Bleiakkumulatoren hergestellt hat. Die Abwässer der Fabrik wurden vor ihrer Schließung im Jahre 2000 zur Nachreinigung in die Kläranlage Hagen Vorhalle geleitet.

3.7.3.4 Natürliches Blei

Der Anteil an Blei aus natürlichen Quellen in den Sedimenten ist abhängig vom Einzugsgebiet und den Bleigehalten der anstehenden Gesteine. Im Ruhreinzugsgebiet sind durch die Bleierzlagerstätten, die von den Flüssen des Einzugsgebiets z.T. angeschnitten werden (Ruhrverband 1997), die Hintergrundwerte für Blei erhöht.

3.7.4 Toxizität

Tetraethylblei ist akut toxisch. Es wirkt auf das zentrale Nervensystem und verursacht u.a. epileptische Krämpfe und später Lähmungen und Parkinsonismus. Triethylblei-Ionen, ein Abbauprodukt, können nach Alkylierung carzinogen wirken. (Falbe & Regitz 1998). Nur ca. 1-2% des von Kraftfahrzeugen emittierten Bleis liegen in Form von Tetraalkylblei vor (Clevenbergen et al. 1986). Der Hauptteil wird als Bleihalogenide emittiert (Ewers & Schlipköter 1984). Für die Umwelttoxikologie ist deshalb die Toxizität des Bleis selbst von Interesse. Akute Bleivergiftungen sind selten, da die Resorption von Blei im Gegensatz zu TEL nur sehr gering ist. Die Toxizität von Blei beruht hauptsächlich auf chronischer Vergiftung, bei der Blei das Calcium in Knochen ersetzt und in Haaren und Zähnen gespeichert wird. Blei blockiert freie Thiolgruppen, insbesondere von Enzymen der Porphyrinsynthese. Die Bleikrankheit äußert sich durch Müdigkeit, Kopfschmerzen, Koliken und Muskelschwäche. Bei Kindern treten Störungen der mentalen Entwicklung auf (Falbe & Regitz 1998).

Die Schwellenwerte der chronischen Toxizität von Blei sind umstritten. In der EU gelten <350 µg/l (Alloway & Ayres 1996) als unbedenklich. In Westeuropa liegen die Werte jedoch seit längerem weit darunter (in Deutschland 1996 bei <50 µg/l (Hagner 1999)).

3.7.5 Bleiisotopie

Blei kommt in vier stabilen Isotopen vor, die radiogenen Isotopen ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb und das nicht radiogene ^{204}Pb . Die radiogenen Isotopen stammen aus den Zerfallsreihen von ^{238}U (^{206}Pb) mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2}=4,5 \cdot 10^9$ Jahren, ^{235}U (^{207}Pb) mit $t_{1/2}=7,0 \cdot 10^8$ Jahren und

^{232}Th (^{208}Pb) mit $t_{1/2}=1,4 \cdot 10^{10}$ Jahren (Attendorn & Bowen 1997). Wegen der geringeren Halbwertszeit von ^{235}U , nimmt das $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ -Verhältnis mit dem geologischen Alter des Bleis ab. Blei, das in verbleiten Kraftstoffen Verwendung fand, stammte meist aus präkambrischen Lagerstätten in Australien oder Kanada und ist somit sehr viel älter als das in Europa vorkommende Blei. Typische $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ Isotopenwerte für verbleites Benzin liegen zwischen 1,04 und 1,10. Die Werte unterscheiden sich jedoch nach Land und Hersteller, zudem war die Zusammensetzung nicht immer konstant.

Für natürliches Blei liegt das Bleiisotopenverhältnis $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ bei $1,20 \pm 0,15$. Dieser Wert gilt als europäischer Mittelwert (Moor et al. 1996). Die Isotopensignatur des Bleis aus den Lagerstätten Meggen bzw. Ramsbeck werden mit $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,17$ und $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_7 = 2,45-2,46$ (Doe 1970, Wagner & Schneider 2002) angegeben.

Ein Großteil des Bleis, das in Deutschland technische Anwendung findet, wird aus wechselnden Quellen importiert. Zusätzlich werden bis zu 40% durch Recycling zurückgewonnen (Ewers & Schlipköter 1984), so daß eine eindeutige Isotopensignatur für „Industrieblei“ schwer zu bestimmen ist. In Tab. 11 und Abb. 130 sind einige Isotopenwerte aus der Literatur zusammengefaßt.

Die Bleiisotopie wird häufig in Untersuchungen über die Bewegung von Luftmassen (Monna et al. 1997, Véron & Church 1997, Bollhöfer & Rosman 2001, Bollhöfer & Rosman 2000, Grousset et al. 1994, Hamester et al. 1994), aber auch in Untersuchungen von marinem (Gobeil et al. 1995, Ritson et al. 1999) und lakustrinen Ablagerungen (Monna et al. 2000, Moor et al. 1996, Farmer et al. 1996, Farmer et al. 1997, Kober et al. 1999, Croudace & Cundy 1995), Böden (Hansmann & Köppel 2000, Bacon et al. 1996), Torfmooren (Dunlap et al. 1999, Shotyk et al. 2001, Marcantonio et al. 1998, Shotyk et al. 1998) sowie Pflanzen (Rosman et al. 1998, Kunert et al. 1999) verwendet.

Isotopen Ratio	$\frac{206}{204}$	$\frac{206}{207}$	$\frac{207}{204}$	$\frac{208}{207}$	$\frac{208}{204}$	$\frac{208}{206}$
natürliche Zusammensetzung ¹⁾	15,95	1,04	15,27	2,31	35,34	2,22
obere Erdkruste ²⁾	17,21	1,09	15,79		37,43	2,175
natürliches Blei, Frankreich ³⁾		1,2		2,47		
Kohle, Europa ³⁾		1,183		2,453		2,074
Benzin, Deutschland ⁴⁾		1,10				
Benzin, München ⁵⁾	18,2	1,16				
Lagerstätte „Broken Hill“, Australien (Präkambrium) ⁶⁾	16,007- 16,120	1,04	15,40- 15,54	2,32	35,675- 36,06	2,22- 2,24
Lagerstätte „Meggen“, Sauerland (Mittleres Oberdevon) ⁶⁾	18,37- 18,42	1,17	15,70- 15,74	2,46	38,60- 38,62	2,10
Lagerstätte „Ramsbeck“, Sauerland ⁷⁾	18,206- 18,354	1,17	15,616- 15,646	2,45	38,138- 38,336	2,09
Lagerstätte „Rammelsberg“, Harz (Mitteldevon) ⁶⁾	18,15	1,17	15,58	2,45	38,21	2,11
Ruhrcarbon (variscische Erzgänge) ⁸⁾	18,208- 18,437	1,18	15,591- 15,703	2,45	38,252- 38,562	2,09
Harz ⁹⁾	18,242- 18,564	1,167- 1,187			38,087- 38,679	2,0841- 2,0961
Bleiverhüttung, Frankreich ¹⁰⁾	17,632- 17,653	1,134- 1,132		2,41		2,126- 2,128
Fe-Mn-Verhüttung ¹⁰⁾	17,208- 17,368	1,106- 1,117		2,39		2,141- 2,158
Stahlerzeugung, Frankreich ¹⁰⁾	18,525- 19,344	1,179- 1,223		2,42- 2,45		2,004- 2,053

Tab. 11: Blei-Isotopenwerte verschiedener Luftproben und Bleiquellen. ¹⁾ Ewers & Schlipköter (1984), ²⁾ Attendorn & Bowen (1997), ³⁾ Veysseyre et al. (2001), ⁴⁾ Krause et al. (1993), ⁵⁾ Chow & Earl (1972), ⁶⁾ Doe 1970, ⁷⁾ Wagner & Schneider (2002), ⁸⁾ Krahn & Baumann (1996), ⁹⁾ Monna et al. (2000), ¹⁰⁾ Véron et al. (1999).

Tab. 11: Lead isotope values of selected air samples and lead sources, ¹⁾ Ewers & Schlipköter (1984), ²⁾ Attendorn & Bowen (1997), ³⁾ Veysseyre et al. (2001), ⁴⁾ Krause et al. (1993), ⁵⁾ Chow & Earl (1972), ⁶⁾ Doe 1970, ⁷⁾ Wagner & Schneider (2002), ⁸⁾ Krahn & Baumann (1996), ⁹⁾ Monna et al. (2000), ¹⁰⁾ Véron et al. (1999).

4 Auswertung

In die Auswertung fließen die Ergebnisse der Detailuntersuchung an drei ausgewählten Kernen ein. Es werden hierfür zwei Kerne aus dem Harkortsee ausgesucht (Kerne H13 und H07) sowie ein weiterer Kern aus der Stauanlage Echthausen (Kern E02).

Die untersuchten Parameter werden in diesem Kapitel einzeln oder in Gruppen für die verschiedenen Kerne dargestellt. Gemeinsamkeiten oder Unterschiede zwischen den Kernen werden aufgezeigt und diskutiert.

Zur einfacheren Übersicht werden einzelne Proben durch ihre fortlaufende Nummer charakterisiert. Weitere Anhaltspunkte geben Teufen- und Jahresangaben. Eine Tabelle im Anhang A faßt diese Informationen zusammen.

Konzentrationsangaben sind in $\mu\text{g/g}$ angegeben. Sie beziehen sich auf das Trockengewicht des Sedimentanteils $<250\mu\text{m}$.

4.1 Sedimentologie und Bulkparameter

Die Sedimentologie soll an drei ausgewählten Kernen, die im Detail untersucht wurden, diskutiert werden. Verschiedene Bulk- oder Screeningparameter geben zusätzlichen Aufschluß über die Sedimentzusammensetzung.

Für den Harkortsee wird eine Kernkorrelation von sieben der elf Kerne durchgeführt.

4.1.1 Harkortseekern Nr. 7 (H07)

Der Kern H07 (R 25 97 570, H 56 96 662) stammt vom Prallhang an der Nordwestseite des Harkortsees (s. Abb. 3) und reicht bis in den Auenlehm aus der Zeit vor dem Einstau hinein.

4.1.1.1 Sedimentologie und Bulkparameter

Kernbeschreibungen werden an feuchten Kernen direkt nach dem Aufschneiden und mit Hilfe von Dünnschliffen vorgenommen. Am Kern sieht man größere Sedimentwechsel. Am Dünnschliff lassen sich kleinere Strukturen erkennen und die Körnung abschätzen. Man erkennt kleine Kohlepartikel und Pflanzenreste. Das Sediment besteht hauptsächlich aus Feinsand und Schluff mit eingeschaltenen Sand- und Pflanzenlagen. Das Kernprofil des Kerns H07 ist in Abb. 23 dargestellt.

Am Harkortseekern H07 wird die Verteilung in die drei Korngrößenklassen Grobsand, Feinsand und Ton/Schluff vorgenommen. In Abb. 23 sind die Parameter für den Kern H07 zusammengefaßt. Das Trockengewicht und die Sedimentzusammensetzung (Al, Si) werden als zusätzliche Parameter dargestellt.

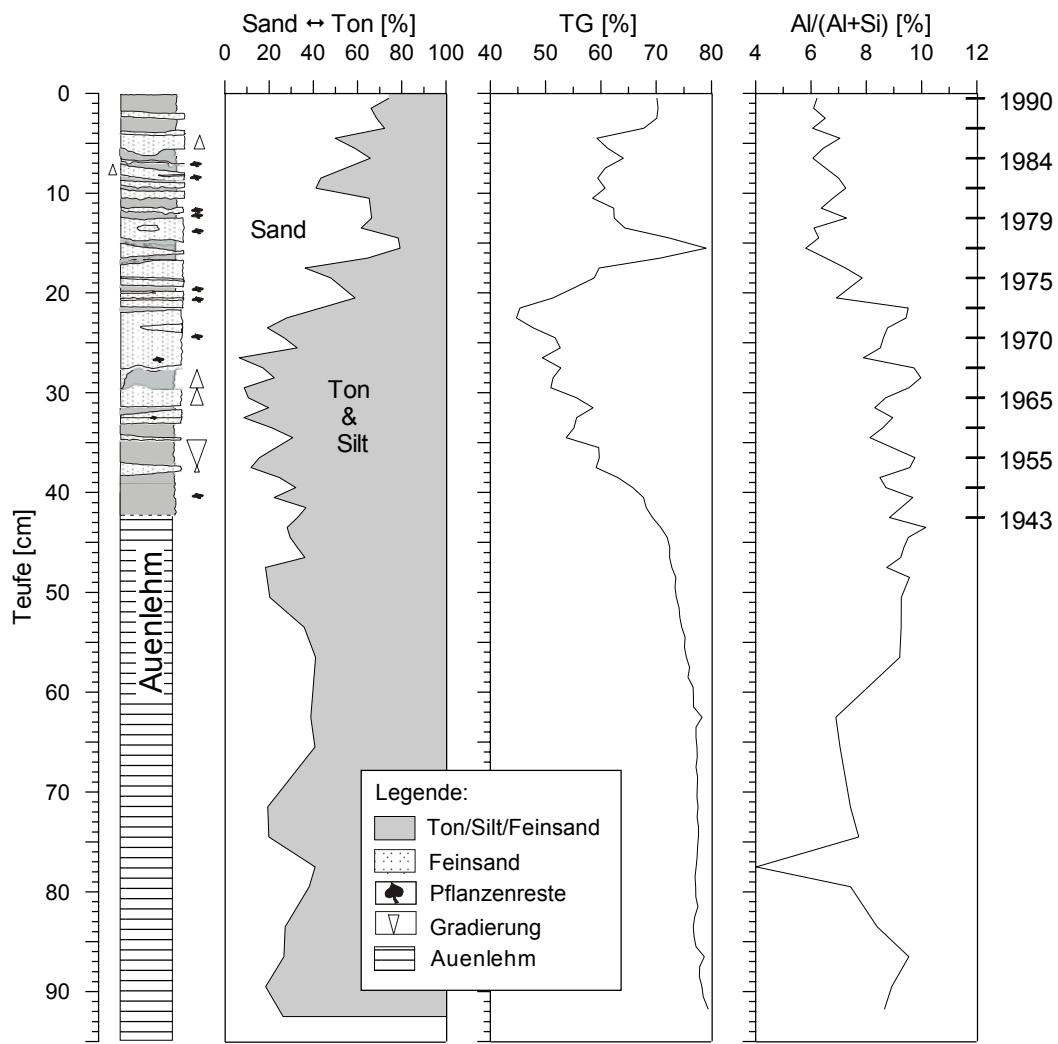


Abb. 23: Korngrößenverteilung, Trockengewicht (TG) und Aluminiumgehalt im Kern H07 (Jahresskala nicht linear).

Fig. 23: Grain size distribution, dry weight (TG) and aluminium content in core H07 (non linear time scale).

Die Korngrößenanalyse von H07 zeigt Sandgehalte zwischen 7 und 80%, der Ton- und Schluffgehalt liegt zwischen 20 und 93%. Der Anteil der Grobfraktion ist meist kleiner 1% und wird hier vernachlässigt. Die oberen 22 cm zeigen einen fast dreimal so hohen Sandgehalt wie die unteren Proben. Die Trockengewichte schwanken zwischen 40 und 80%. Sie korrelieren im oberen Bereich (0 bis 40 cm) mit den Sandgehalten. Im Übergangsbereich von Seesedimenten zu Auenlehm (40 bis 50 cm) steigt das Trockengewicht an und bleibt im unteren Bereich (50 bis 92 cm) wegen der hohen Kompaktion im Auenlehm konstant hoch. Ein außerordentlich hohes Trockengewicht zeigt die Probe 16 bei 15,5 cm. Man sieht auch im Schliff an dieser Stelle eine besonders grobkörnige Lage. Der relative Al-Gehalt spiegelt bis 50 cm relativ gut den Ton- und Schluff-Anteil wider. In den oberen cm des Kerns schwankt er um 6 bis 7%. Unterhalb 15,5 cm steigt der Al-Gehalt langsam an auf Werte um 8 bis 10%. Unterhalb von 50 cm wurden nur noch wenige Messungen durchgeführt.

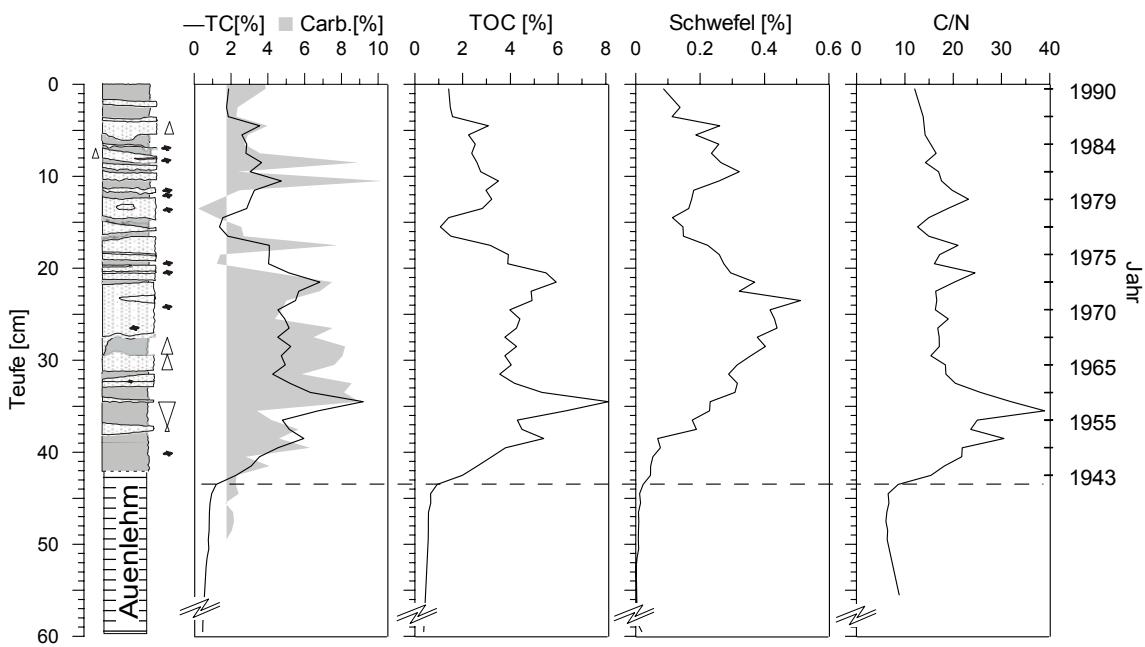


Abb. 24: Ergebnisse der CNS-Messungen am Kern H07: Gesamtkohlenstoff (TC), Carbonat, organischer Kohlenstoff (TOC), Schwefel und das molare C/N-Ratio. Der Kernabschnitt 60 bis 93 cm ist nicht dargestellt (Legende s. Abb. 23, Jahresskala nicht linear).

Fig. 24: Results of the CNS measurements in core H07: Total carbon (TC), carbonate, organic carbon (TOC), sulphur and molare C/N-ratio. The core section 60 to 93 cm is not shown (legend s. fig. 23, non linear time scale).

Abb. 24 zeigt weitere am Kern H07 gemessene Bulkparameter. Der Gesamtkohlenstoffgehalt liegt in den obersten 5 cm bei nur 2%. Darunter steigen die Werte auf 3 bis 5% an. Nach einem lokalen Minimum von 1% bei 15,5 cm (Sandlage) steigen die Werte wieder an und liegen zwischen 17 und 33 cm bei Werten von 4 bis 6%. Der Maximalwert von fast 10% wird bei 35 cm erreicht. Darunter fallen die Werte wieder langsam ab und gehen unterhalb von 44,5 cm auf unter 1% zurück. Der Kurvenverlauf des organischen Kohlenstoffs ähnelt dem des Gesamtkohlenstoffs. Abb. 25(a) zeigt, daß beide Parameter gut korrelieren.

Auch die Schwefelgehalte sind an der Sedimentoberfläche mit 0,1% sehr gering. Sie steigen auf 0,3% (9,5cm) an. Das folgende lokale Minimum von 0,1% liegt beim Schwefel einen Zentimeter (14,5 cm) oberhalb vom Kohlenstoffminimum (15,5 cm). Die Werte steigen langsam wieder an und erreichen das Maximum von 0,5% bei 23,5 cm. Zum Auenlehm hin fallen die Werte wieder und bleiben unterhalb von 45 cm konstant um null. Teilt man den Kern in drei Abschnitte, 0 bis 10 cm, 10 bis 38 cm und 38 cm bis zur Basis, erhält man für den oberen und unteren Abschnitt gute Korrelationen ($R^2 = 0,86$ bzw. $0,88$). Der mittlere Abschnitt (s. Abb. 25(b)) zeigt keine Korrelation ($R^2 = 0,17$). Dieser Bereich liegt in der Zeit der höchsten Schadstoffeinträge zwischen dem Zweitem Weltkrieg und dem Anfang der 80er Jahre. Das Bestimmtheitsmaß (R^2) der Gesamtkorrelation beträgt nur 0,44.

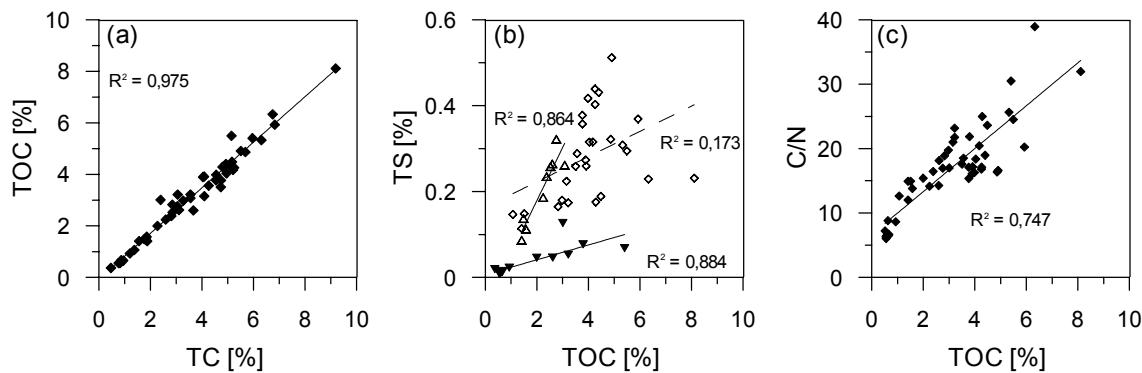


Abb. 25: Korrelationen von TOC mit TC (a) und von TS (b) bzw. C/N (c) mit TOC für den Kern H07.
 ◆ Gesamter Kern, △ 0 - 10 cm, ◇ 10 - 38 cm, ▼ 38 - 93 cm.

Fig. 25: Correlation of TOC with TC (a) as well as of TS (b) and C/N (c) with TOC for core H07.
 ◆ Total core, △ 0 - 10 cm, ◇ 10 - 38 cm, ▼ 38 - 93 cm.

Der Carbonatgehalt korreliert etwas besser mit dem TC. Er zeigt ebenfalls hohe Werte (4 bis 9%) zwischen 20 und 40 cm. Oberhalb von 20 cm sind die Werte geringer (0 bis 4%), jedoch finden sich bei 8,5 cm, 10,5 cm und 17,5 cm drei Lagen mit extrem hohen Carbonatgehalten (7-10%).

Die molaren C/N-Werte liegen zwischen 6 und 38 und zeigen ein Maximum bei 35,5 cm. Ihr Teufen-Verlauf ist dem des Kohlenstoffs (TC und TOC) sehr ähnlich. Dies bestätigt auch die gute Korrelation von C/N zu TOC ($R^2 = 0,75$). Die Werte beginnen am Top des Kerns mit 10, steigen langsam an auf 25 bei 12,5 cm und zeigen ein Minimum von 13 bei 15,5 cm. Zwischen 18 und 33 cm liegen die Werte zwischen 15 und 20. Das Maximum von 39 liegt bei 35,5 cm, ein zweites, kleineres Maximum liegt bei 38,5 cm. Darunter geht das C/N-Verhältnis auf Werte um 6 zurück. Hohe C/N-Werte weisen auf verstärkten Eintrag terrestrischer Pflanzen hin, geringe C/N-Werte deuten auf autochtones organisches Material oder stark biodegradiertes terrestrisches Pflanzenmaterial hin.

4.1.1.2 Magnetische Suszeptibilität

Die dimensionslose Suszeptibilität (κ) in SI wird in dieser Untersuchung auf die Einwaage (m) normiert (κ/m). In Abb. 26(a) und 26(b) ist der Gesamteisengehalt und die auf die Masse normierte magnetische Suszeptibilität der Sedimente dargestellt. Der Unterschied im Kurvenverlauf dieser beiden Parameter ist auffällig und deutet wahrscheinlich auf zwei unterschiedliche Eisenquellen hin. In der Tat enthalten die Sedimente des Harkortsees z.T. erhebliche Mengen an remanent-magnetischen Mineralen, die sich mit einem Magneten abtrennen lassen ($\kappa/m = 7940 \mu\text{SI/g}$). Das verbleibende Material ($\kappa/m = 6,8 \mu\text{SI/g}$) ist hauptsächlich diamagnetisch. Aus dem großen Unterschied in der Suszeptibilität zwischen der remanent-magnetischen und der nichtmagnetischen Fraktion (~1000:1) ergibt sich, daß die Variation der Suszeptibilität fast vollständig auf den Eintrag remanent-magnetischer Partikel zurückzuführen ist. Eine RFA-

Untersuchung der magnetischen Fraktion im Harkortsee hat gezeigt, daß sie zu 32% aus Eisen besteht.

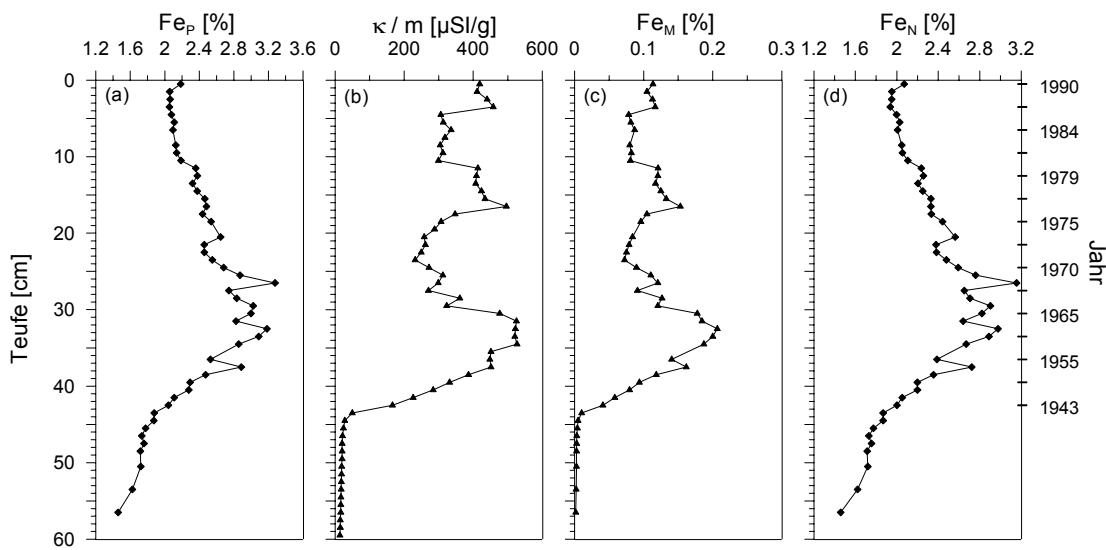


Abb. 26: Gesamt-Eisengehalt (Fe_P) und massennormierte Suszeptibilität (κ/m) in den Proben des Kerns H07, sowie der Beitrag der magnetischen (Fe_M) und der nichtmagnetischen (Fe_N) Fraktion (Jahresskala nicht linear).

Fig. 26: Total iron concentration (Fe_P), mass normalized susceptibility (κ/m) in the samples of core H07, and contributions of magnetic (Fe_M) and nonmagnetic (Fe_N) fractions (non linear time scale).

Nimmt man an, daß sich die Zusammensetzung des magnetischen Materials nicht ändert, kann die magnetische Suszeptibilität als direktes Maß für den Eiseneintrag aus dieser Quelle verwendet werden. Mit der Suszeptibilität des magnetischen Materials von $(\kappa/m)_M = 7940 \mu SI/g$ und einem Eisengehalt von $[Fe]_M = 32,3\%$, sowie der Suszeptibilität des nichtmagnetischen Materials von $(\kappa/m)_N = 6,8 \mu SI/g$ und der Suszeptibilität der Sedimentprobe $(\kappa/m)_P$ mit einem Eisengehalt von $[Fe]_P$ ergibt sich der Anteil des magnetischen Eisens x_M zu:

$$x_M = \frac{\left(\frac{\kappa}{m}\right)_P - \left(\frac{\kappa}{m}\right)_N}{\left(\frac{\kappa}{m}\right)_M - \left(\frac{\kappa}{m}\right)_N} .$$

Der Eisengehalt der nicht-magnetischen Fraktion $[Fe]_N$ berechnet sich über:

$$[Fe]_N = \frac{[Fe]_P - x_M * [Fe]_M}{1 - x_M} .$$

Im Kern H07 nimmt $[Fe]_N$ Werte zwischen 0,2 und 2,2% an.

Die Konzentrationen des magnetischen $[Fe_M]_P$ und nichtmagnetischen Eisens $[Fe_N]_P$ in den Sedimentproben lässt sich über folgende Formeln ermitteln:

$$[\text{Fe}_M]_P = x_M * [\text{Fe}]_P \quad \text{bzw.}$$

$$[\text{Fe}_N]_P = x_N * [\text{Fe}]_P.$$

Abb. 26(c) und 26(d) zeigen die errechneten Eisenkonzentrationen aus magnetischer und nicht-magnetischer Fraktion. Obwohl die magnetische Fraktion fast die vollständige Suszeptibilität beinhaltet, trägt sie nur wenig zur Eisenkonzentration der Sedimente bei.

4.1.1.3 Radiometrische Datierung

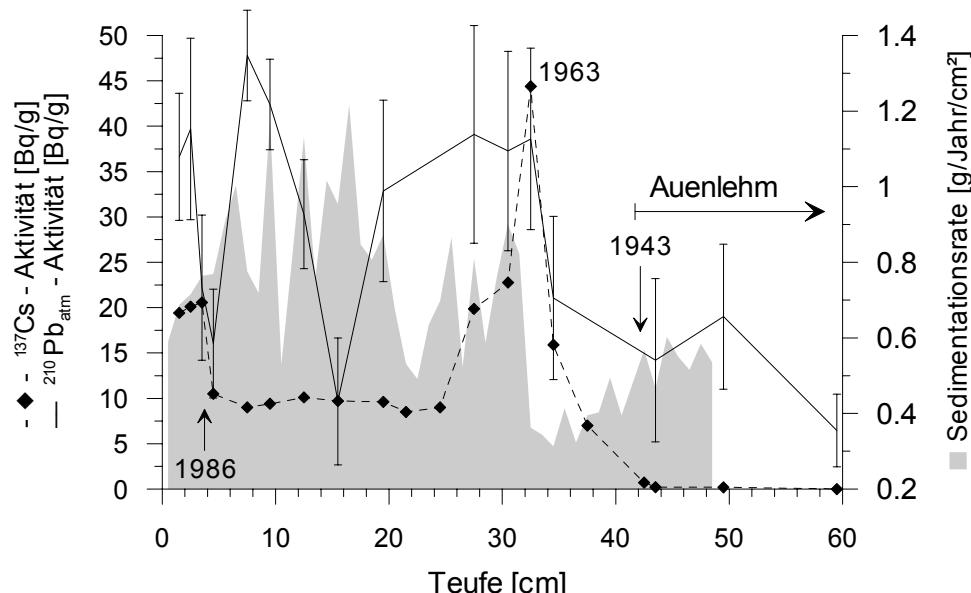


Abb. 27: Ergebnisse der radiometrischen Datierung (²¹⁰Pb, ¹³⁷Cs) und Identifikation von Markerhorizonten für den Kern H07. Die Sedimentationsrate (■) basiert auf den Cs-Altern

Fig. 27: Results of radiometric dating (²¹⁰Pb, ¹³⁷Cs) and identification of event layers for core H07. Sedimentation rate (■) based on the cesium ages.

Die Ergebnisse der radiometrischen Datierung vom Kern H07 sind in Abb. 27 dargestellt. Die ¹³⁷Cs-Kurve zeigt einen schlanken symmetrischen Peak bei einer Teufe von 32 cm mit einer Schulter zum Top. Dieser Peak kann den Atomwaffentests zugeordnet werden, und das Maximum wird auf 1963 datiert. Der andere Peak in den obersten 3 cm ist Folge des Reaktorunglücks von Tschernobyl 1986. Dieser Peak ist oben abgeschnitten, was auf Erosion oder Verlust bei der Probenahme hindeutet. Unterhalb von 50 cm ist kein ¹³⁷Cs mehr nachweisbar.

Die Bleiaktivität zeigt keine exponentielle Abnahme mit der Teufe, wie es bei ungestörten Sedimenten der Fall wäre, sondern schwankende Werte, die z.T. mit großen Fehlern behaftet sind. Es besteht die Möglichkeit, daß ²¹⁰Pb mobilisiert wurde und in andere Kernabschnitte migriert ist. Dadurch sind die Bleiwerte zu unsicher, so daß sie für die Datierung vernachlässigt werden. Für die Auswertung werden nur die beiden ¹³⁷Cs-Peaks herangezogen (4,5 cm = 1986 und 31,5 cm = 1963). Die Alter zwischen den Bezugswerten werden linear interpoliert. Der

sichtbare Übergang vom Auenlehm zum Seesediment bei 42,5 cm Teufe könnte sowohl dem Datum des Aufstaus (1931) als auch dem Möhne-Ereignis (1943) zugeordnet werden. Obwohl sich im Kern keine „Möhnelage“ findet, ist 1943 das wahrscheinlichere Datum. Der sichtbare Übergang vom Auenlehm zum Seesediment ist sehr abrupt. Ein Hiatus, hervorgerufen durch die erosiven Kräfte der Flutwelle, ist anzunehmen.

Die resultierende Sedimentationsrate in cm/Jahr liegt zwischen 0,5 und 1,2 bzw. zwischen 0,3 und 1,2 g/Jahr/cm² (s. Abb. 27).

4.1.1.4 Redox-Parameter

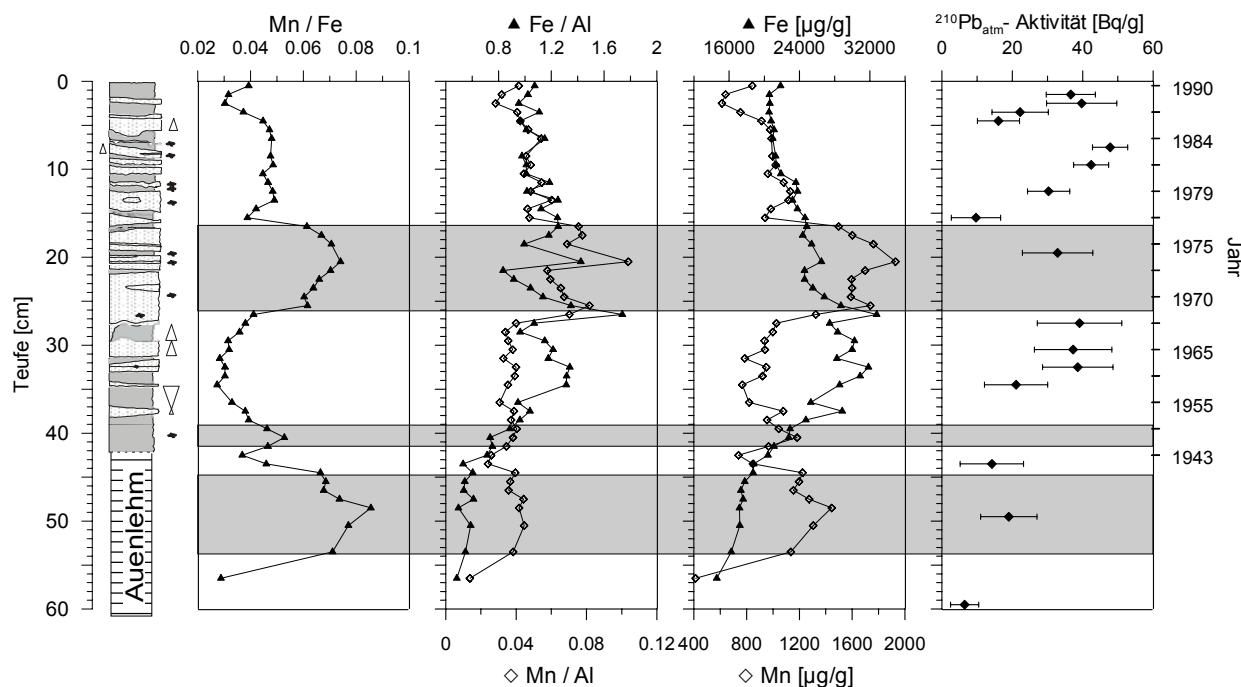


Abb. 28: Teufendiagramm der redoxsensitiven Elemente Eisen und Mangan, des Mn/Fe -Verhältnisses und der ^{210}Pb -Aktivität im Kern H07. Mögliche oxische Bereiche sind grau hinterlegt (Legende s. Abb. 23, Jahresskala nicht linear).

Fig. 28: Depth profile of the redox sensitive elements iron and manganese, the Mn/Fe-ratio and the ^{210}Pb -activity in core H07. Potential oxic sections are shaded grey (legend s. fig. 23, non linear time scale).

Abb. 28 zeigt die redoxsensitiven Elemente Eisen und Mangan als Konzentrationswerte und als Aluminium-normierte Werte. Sowohl Eisen als auch Mangan sind in ihrer reduzierten Form löslicher als in der oxidierten Form. Im Sediment bildet sich ein Gradient vom anoxischen zum oxischen Bereich aus, wo die Metalle als Oxyhydroxide ausfallen (Boyle 2001). Besonders geeignet zur Identifikation der Redoxbedingungen ist das Mn/Fe-Verhältnis, das in oxischen Bereichen höhere Werte zeigt. Es fällt auf, daß das Mn/Fe-Verhältnis vor allem von der Mangan-Konzentration geprägt ist, die sich stark von den Aluminum-normierten Gehalten unterscheidet.

Es ist jedoch nicht eindeutig, daß die Mn- und Eisengehalte durch Redoxbedingungen beeinflußt sind oder ein Eintragssignal widerspiegeln.

Die ^{210}Pb -Werte zeigen eine gewisse Beeinflussung durch die Eisen- und Mangangehalte. Oberhalb der Bereiche mit hohen Mn/Fe-Werte zeigt ^{210}Pb jeweils ein Minimum. Boyle (2001) und Sakata (1985) weisen dieses Verhalten des Bleis nicht einer Redoxreaktion sondern der Abwesenheit von Adsorptionsstellen an Oxyhydroxiden zu.

4.1.1.5 Zusammenfassung

Der Kern H07 stammt vom Prallhang des Harkortsees. Von den insgesamt 93 cm Länge handelt es sich nur bei den oberen 42 cm um Seesedimente, die angesammelt wurden, nachdem der See aufgestaut wurde. Die unteren 51 cm bestehen aus Auenlehm, der vor dem Aufstau abgelagert wurde. Dieses Material ist sehr homogen, fein und hell. Zudem hat der Kern in diesem Abschnitt eine sehr feste Konsistenz mit einem geringen Wassergehalt. Fast alle Parameter nehmen in diesem Bereich einen extremen und relativ konstanten Wert an. Trotz der schwankenden ^{210}Pb -Werte scheinen die Sedimente abgesehen vom Top des Kerns relativ ungestört zu sein.

4.1.2 Harkortseekern Nr. 13 (H13)

Der Kern H13 (R 25 97 939, H 56 95 466) wurde vor dem kleinen Naturschutzgebiet am südlichen Westufer des Harkortsees gezogen (s. Abb. 3). Die Sedimentation auf dieser Seeseite (Gleithang) ist höher als beim Kern H07 von der Prallhangseite. Deshalb reicht dieser Kern, der eine Länge von 70 cm aufweist, nicht bis in den Auenlehm hinein. Die Datierung lässt jedoch vermuten, daß die Seesedimente vollständig gewonnen wurden.

4.1.2.1 Sedimentologie und Bulkparameter

Die Korngrößenverteilung, die am Schliff ermittelt werden kann, ist in Abb. 29 dargestellt. Abgesehen von den obersten 13 cm, die sandig sind mit größeren Partikeln, ist der Kern eher feinkörnig, hauptsächlich mit Korngrößen im Schluffbereich. Es kommt immer wieder zu Einschaltungen von Sandlagen mit einer Mächtigkeit von 0,1 bis 1 cm. Der hohe Sandgehalt geht einher mit im Schliff gut sichtbaren Partikeln unterschiedlicher Herkunft. Man erkennt Pflanzenreste (z. B. Äste und Samen), Kohlestückchen und Schlackepartikel. Diese Zusammensetzung lässt sich auch in den Streupräparaten der abgesiebten Grobfraktion der Einzelproben ($>250\text{ }\mu\text{m}$) wiederfinden.

Für den Kern H13 liegt keine Korngrößenfraktionierung vor. Trockengewicht, Sedimentzusammensetzung (Al und Si) und LOI (loss on ignition, Glühverlust) sollen hierfür als Proxies verwendet werden. Abb. 29 zeigt einen Teufenplot von Trockensubstanz, Aluminiumgehalt und Glühverlust im Vergleich zu einer schematischen Sedimentsäule für den Kern H13. Das Trockengewicht zeigt ein gegenläufiges Verhalten zum Aluminiumgehalt und dem Glühverlust.

Letztere verlaufen parallel. Das Bestimmtheitsmaß der Korrelation (R^2) beträgt 0,770. Die hohen Trockengewichte und geringen LOI-Werte und Aluminiumgehalte in den obersten 13 cm des Kerns bestätigen die sandige Zusammensetzung dieses Abschnitts. Das Trockengewicht zeigt zunächst einen Anstieg bis 6 cm und fällt danach ab. Im Teufenintervall von 8 bis 15 cm geht die Trockensubstanz zurück, und der Al-Gehalt sowie der LOI steigen an. Von 15 bis 70 cm schwanken die Werte um einen konstanten Wert. Die Schwankungen lassen sich recht gut durch Sedimentwechsel erklären, wie der Vergleich mit der lithologischen Säule zeigt.

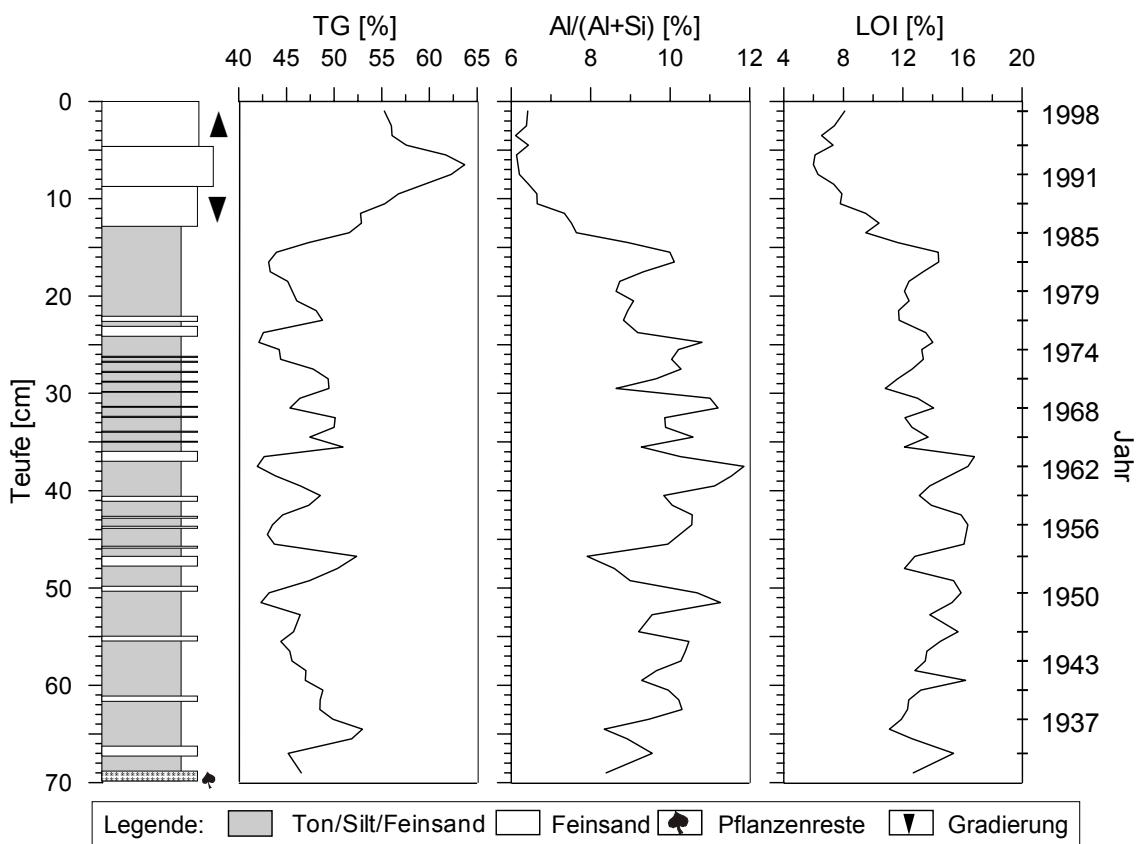


Abb. 29: Trockengewicht (TG), Aluminiumgehalt und Glühverlust (LOI) im Kern H13 (Jahresskala nicht linear).

Fig. 29: Dry weight (TG), aluminium content and loss on ignition (LOI) in core H13 (non linear time scale).

Die Ergebnisse der CNS-Messungen für den Kern H13 sind in Abb. 30 zusammengestellt. Der Gesamtkohlenstoffgehalt geht vom Top zur Basis zunächst von 4 auf 2% zurück und steigt dann schnell auf 7% (bei 16,5 cm) an. Der weitere Anstieg ist langsamer und großen Schwankungen unterworfen. Unterhalb einer Tiefe von 45 cm geht der TC leicht zurück. Der Kurvenverlauf des organischen Kohlenstoffs ähnelt dem des Gesamtkohlenstoffs. Abb. 31(a) zeigt, daß beide gut korrelieren.

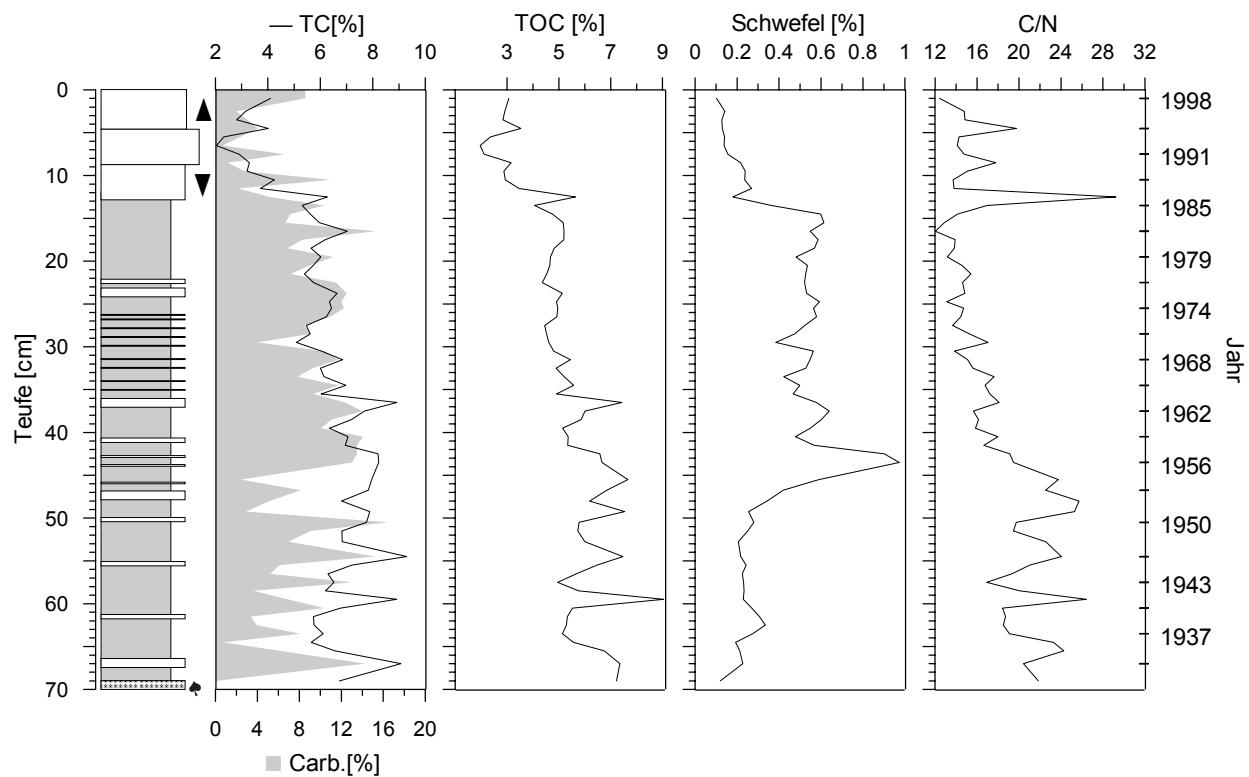


Abb. 30: Ergebnisse der CNS-Messungen am Kern H13: Gesamtkohlenstoff (TC), Carbonat, organischer Kohlenstoff (TOC), Schwefel und das molare C/N-Ratio (Legende s. Abb. 29, Jahresskala nicht linear).

Fig. 30: Results of the CNS measurements in core H13: Total carbon (TC), carbonate, organic carbon (TOC), sulphur and molare C/N-ratio (legend s. fig. 29, non linear time scale).

Auch für den Kern H13 zeigt der Teufenplot (Abb. 30) eine geringe Übereinstimmung von Schwefel und TOC. Die Schwefelkurve lässt sich, wie beim Kern H07, in drei Abschnitte unterteilen. Die Schwefelkonzentrationen von 0 bis 13 cm und von 47 bis 70 cm sind gering (0,10 bis 0,28%). Zwischen 13 und 47 cm sind sie gleichbleibend hoch: zwischen 0,36 und 0,64%. Bei 42 bis 44 cm zeigt sich zudem eine starke Schwefelerhöhung auf fast 1%. Auch im Diagramm TS gegen TOC (Abb. 31(b)) lassen sich diese drei Kern-Abschnitte erkennen. Der obere Bereich ist definiert durch geringe TS- und geringe TOC-Gehalte. Der untere Bereich hat geringe TS- aber hohe TOC-Konzentrationen. Im Mittelteil finden sich die größten Variationen und die höchsten Werte für beide Parameter. Nur im mittleren Abschnitt zeigt sich ein Zusammenhang von TS und TOC ($R^2=0,609$). Anders als beim Kern H07 ist für den oberen und unteren Abschnitt keine Korrelation zwischen TS und TOC festzustellen.

Auch die Carbonatkurve (Abb. 30) zeigt diese Dreiteilung. Geringe Werte (0 bis 4%) im oberen Bereich, in der Mitte hohe und relativ konstante Werte (8 bis 14%) und im unteren Bereich stark schwankende Werte (0 bis 18%).

Die C/N-Kurve (Abb. 30) zeichnet in vielen Bereichen die TOC-Kurve nach. Es gibt jedoch auch einige Abweichungen, wodurch sich die schlechte C/N-TOC-Korrelation erklärt ($R^2=0,456$, Abb.

31(c)). Interessant sind insbesondere die drei Peaks bei 4,5 cm, 8,5 cm und 12,5 cm, bei denen das C/N-Verhältnis überproportional hoch ist.

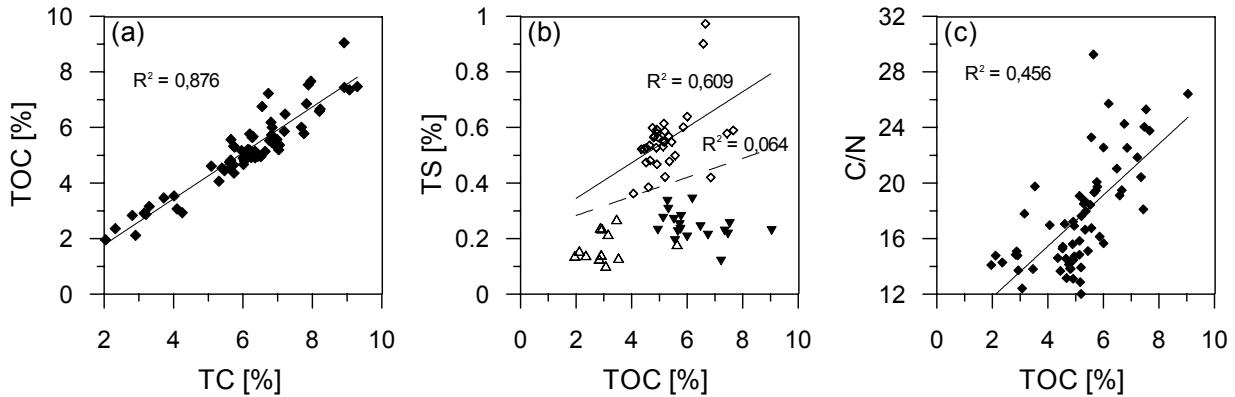


Abb. 31: Korrelationen von TOC mit TC (a) und von TS (b) bzw. C/N (c) mit TOC für den Kern 13.
◆ Gesamter Kern, △ 0 - 13 cm, ◇ 13 - 47 cm, ▼ 47 - 70 cm.

Fig. 31: Correlation of TOC with TC (a) as well as of TS (b) and C/N (c) with TOC for core 13. ◆ Total core, △ 0 - 13 cm, ◇ 13 - 47 cm, ▼ 47 - 70 cm.

Die C/N-Kurve (Abb. 30) zeichnet in vielen Bereichen die TOC-Kurve nach. Es gibt jedoch auch einige Abweichungen, wodurch sich die schlechte C/N-TOC-Korrelation erklärt ($R^2=0,456$, Abb. 31(c)). Interessant sind insbesondere die drei Peaks bei 4,5 cm, 8,5 cm und 12,5 cm, bei denen das C/N-Verhältnis überproportional hoch ist.

4.1.2.2 Magnetische Suszeptibilität

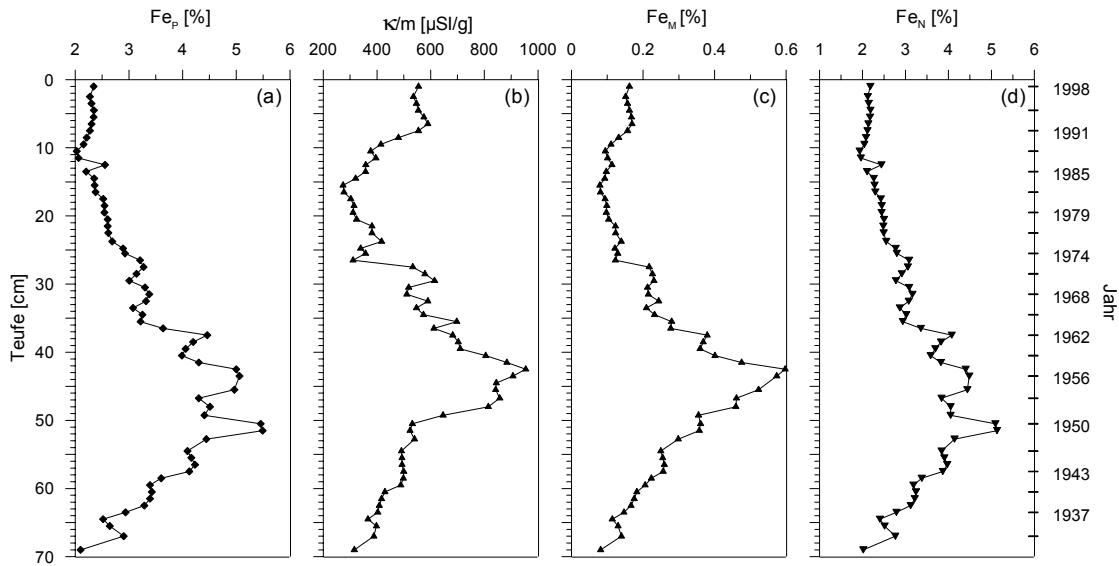


Abb. 32: Gesamt-Eisengehalt (Fe_P) und massennormierte Suszeptibilität (κ/m) in den Proben des Kerns H13, sowie der Beitrag der magnetischen (Fe_M) und der nichtmagnetischen (Fe_N) Fraktion (Jahresskala nicht linear).

Fig. 32: Total iron concentration (Fe_P), mass normalised susceptibility (κ/m) in the samples of core H13, and contributions of magnetic (Fe_M) and nonmagnetic (Fe_N) fractions (non linear time scale).

Die Eisen- und Suszeptibilitätskurven von Kern H13 (Abb. 32) nehmen einen ähnlichen Verlauf wie die von Kern H07. Auch hier beträgt der magnetische Eisenanteil nur ca. 10% des Gesamteisens. Die Suszeptibilitätswerte des Sediments sind in diesem Fall sogar noch höher als in Kern H07.

4.1.2.3 Radiometrische Datierung

Die Datierung des Kerns H13 macht weniger Probleme als die des Kerns H07. Die ^{137}Cs -Peaks sind scharf und die ^{210}Pb -Aktivität nimmt exponentiell ab, ist jedoch großen Schwankungen unterworfen (Abb. 33).

Mit Hilfe der ^{137}Cs -Markerhorizonte 1963 und 1986 ergibt sich bei konstanter Sedimentationsrate eine Sedimentakkumulation von 1 cm/Jahr oder im Mittelwert 0,54 g/Jahr/cm² (0,4-0,8 g/Jahr/cm²). Bei konstanter Sedimentationsrate wird die Basis des Kerns auf 1931 datiert, dem Jahr des Aufstaus, und die Sedimentoberfläche wird auf 1998 datiert, dem Jahr vor der Beprobung. Wegen der randlichen Lage des Kerns ist ein Hiatus, verursacht durch die Möhne-Katastrophe, weniger wahrscheinlich.

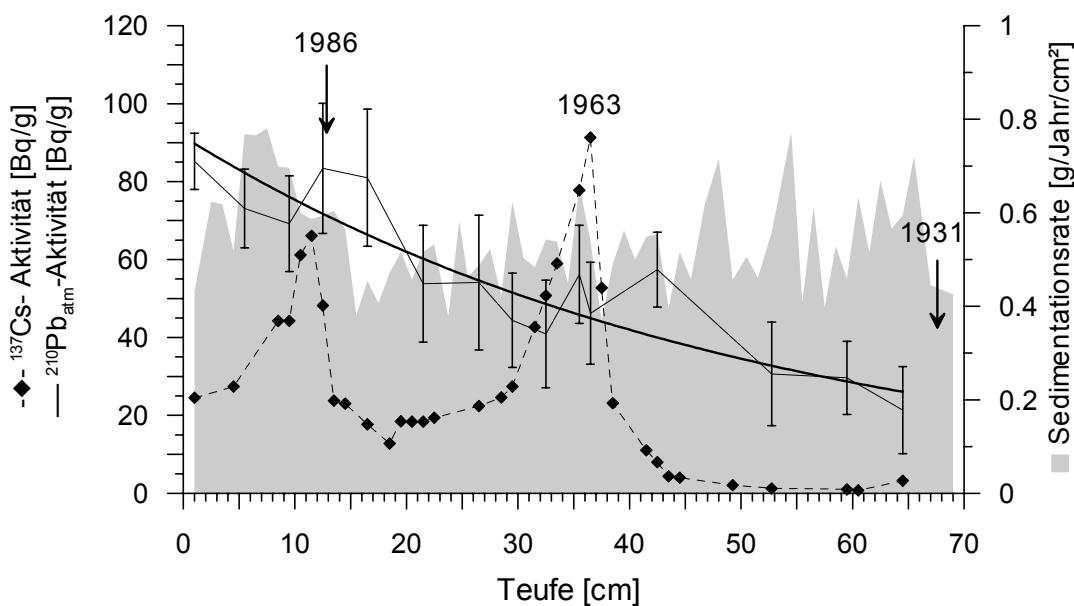


Abb. 33: Ergebnisse der radiometrischen Datierung und Identifikation von Markerhorizonten für den Kern H13: ^{210}Pb -Aktivität (—) und ^{137}Cs -Aktivität (-◆-). Die Sedimentationsrate (■) basiert auf dem Cäsium-modifizierten Altersmodell.

Fig. 33: Results of radiometric dating and identification of events layers for core H13: ^{210}Pb -activity (—) and ^{137}Cs -activity (-◆-). Sedimentation rate (■) based on the cesium modified age model.

Die Berechnung der Sedimentationsrate mit Hilfe des oben beschriebenen C.F.C.S.-Modells (s. Abb. 34(a)) liefert höhere Sedimentationsraten. Die mittlere Sedimentationsrate liegt hier bei 0,68 g/Jahr/cm² oder 1,35 cm/Jahr. Die beiden ^{137}Cs -Markerhorizonte lassen sich mit diesem Sedimentationsmodell nicht erklären. Wahrscheinlich sind die relativ großen Schwankungen der ^{210}Pb -Aktivität hierfür verantwortlich. Bedingt durch die relativ geringe Meßwertdichte

verbessern die Ergebnisse des C.R.S.-Modells die Datierung nicht. Alle folgenden Altersangaben für Kern H13 basieren auf einer Datierung, die einer Kombination von Cäsiumaltern und Bleidatierung resultiert.

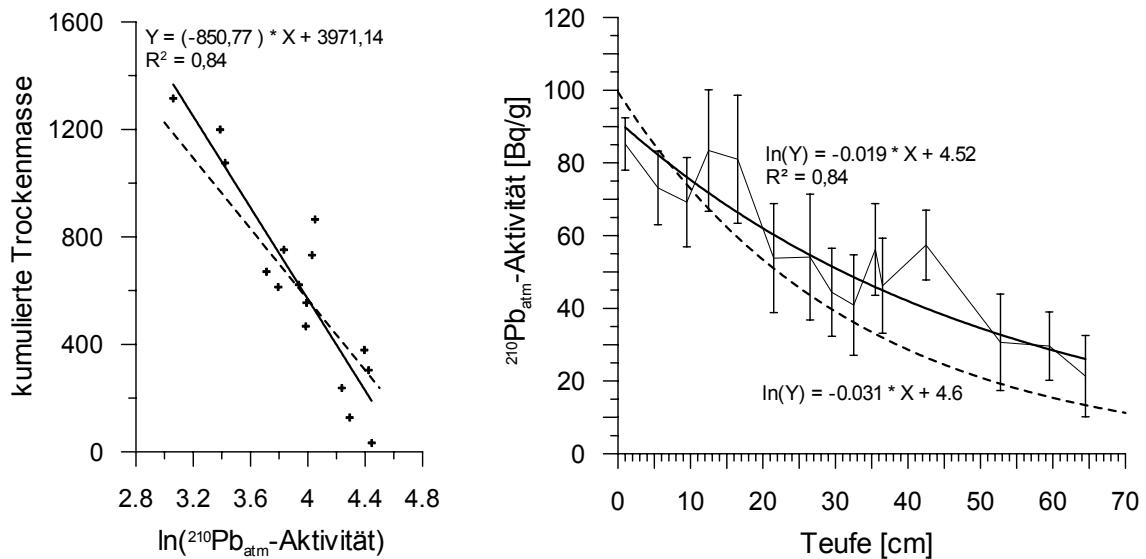


Abb. 34: (a) Zusammenhang zwischen der kumulativen Trockenmasse und der ^{210}Pb -Aktivität beim C.F.C.S.-Modell (—) und des mit den Cs-Altern ermittelten Zusammenhangs (---). (b) ^{210}Pb -Aktivität in Abhängigkeit von der Teufe mit der Ausgleichskurve (—) und das Cs-modifizierten Altersmodell (---).

Fig. 34: (a) Relation between the cumulative dry mass and the ^{210}Pb -activity with the C.F.C.S. model (—), and with the Cs-modified age model (---). (b) ^{210}Pb -activity in relation to depth with linear regression curve (—), and the Cs-modified age model (---).

4.1.2.4 Redox-Paramete

Die Mangan- und Eisenkonzentrationen im Kern H13 sind in Abb. 35 dargestellt. Sie zeigen einen etwas anderen Verlauf als beim Kern H07. Die Meßwerte für Mangan liegen häufig unterhalb der Nachweisgrenze. In diesen Fällen dient die Nachweisgrenze als Näherung für den Meßwert. Es fällt ein breiter Bereich mit relativ hohen Mangangehalten zwischen 15 und 30 cm auf. Zusätzlich gibt es zwei Peaks bei 37 und bei 43 cm. Anders als beim Kern H07 gibt es hier eine große Ähnlichkeit der Mangankonzentration und des normierten Manganwertes. Das Mn/Fe-Verhältnis wird ebenfalls vom Mangangehalt dominiert. Die Bereiche mit erhöhtem Mn/Fe-Verhältnis sind grau hinterlegt. Auch hier ist anzunehmen, daß die Werte eher den Eintrag als die Redoxbedingungen widerspiegeln.

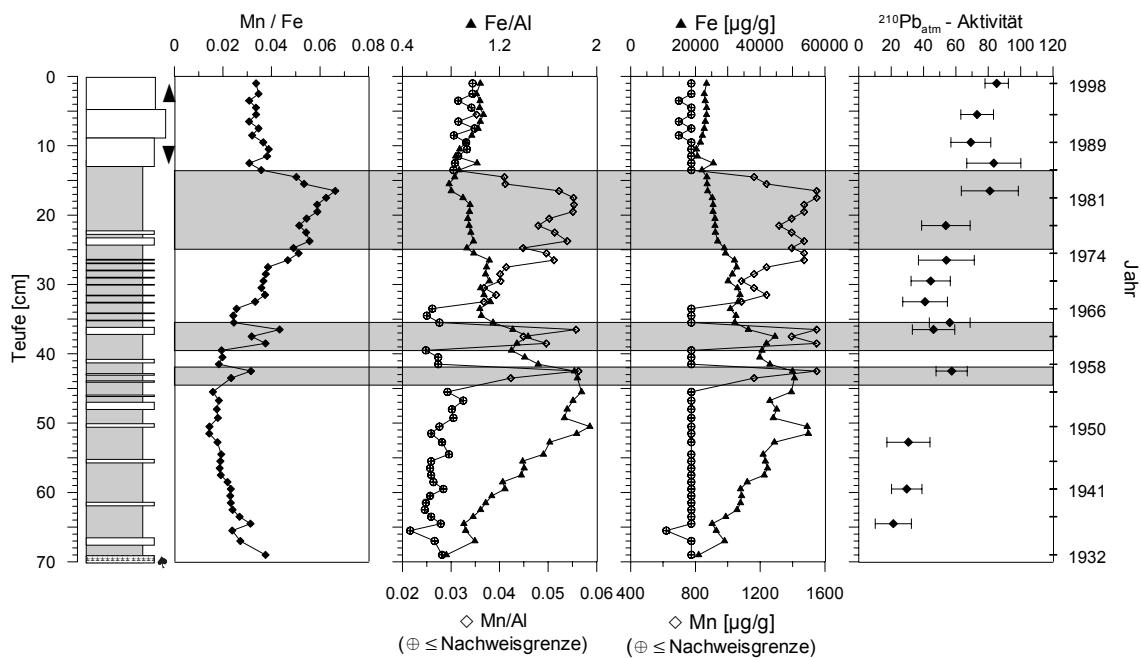


Abb. 35: Teufendiagramm der redoxsensitiven Elemente Eisen und Mangan, des Mn/Fe-Verhältnisses und der ^{210}Pb -Aktivität im Kern H13. Mn-Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze (\oplus). Mögliche oxische Bereiche sind grau hinterlegt (Legende s. Abb. 29, Jahresskala nicht linear).

Fig. 35: Depth profile of the redox sensitive elements iron and manganese, the Mn/Fe-ratio and the ^{210}Pb -activity in core H13. Mn-concentration below the determination level (\oplus). Potential oxic sections are shaded grey (legend s. fig. 29, non linear time scale).

Bei der Bleidatierungskurve ist der Einfluß vom Eisen- und Mangangehalt nicht eindeutig zu erkennen. Es gibt leicht erniedrigte Werte oberhalb und erhöhte Werte innerhalb der grau hinterlegten Zonen, diese sind jedoch einige cm nach oben verschoben.

4.1.2.5 Zusammenfassung

Die Sedimente des 70 cm lange Kerns H13 entstammen der Seesedimentation nach Aufstau des Harkortsees. Ein Übergang von den Seesedimenten zum Auenlehm ist nicht erkennbar. Der Auenlehm deutet sich jedoch an der Basis des Kerns durch entsprechende Werte in den Bulkparametern an. Die Bleidatierung liefert bei Annahme einer konstanten Sedimentationsrate relativ gute Werte, so daß auch die Werte zwischen den Cäsiumaltern und den Randwerten (Aufstau und Probenahme) gut datierbar sind. Eine „Möhnelage“ ist auch in diesem Kern nicht zu erkennen. Der Kern liegt in einem sehr randlichen Bereich des Sees, in dem es wahrscheinlich zu keiner Sedimentation der für Hochwasserereignisse typischen größeren Partikel gekommen ist.

4.1.3 Kern Korrelationen im Harkortsee

Die zwei Kerne des Harkortsees zeigen einen vergleichbaren generellen Verlauf. Der Kern H07 vom Nordrand (Prallhang) ist 93 cm lang, wobei die Hälfte des Kerns bis in den Auenlehm

reicht. Der Kern vom Südufer (H13) ist 70 cm lang. Er endet am Übergang zum Auenlehm, der aufgrund seiner festeren Konsistenz nur schwer zu gewinnen ist. In den Abb. 36(a)+(b) sind die Korrelationen zwischen sieben der im Harkortsee gewonnenen Kerne mit Hilfe der Parameter Suszeptibilität und Trockenmasse dargestellt um zu zeigen, inwieweit die Kerne korrelieren, d.h. vergleichbar sind, und somit die an den zwei Kernen ermittelten Daten repräsentativ sind.

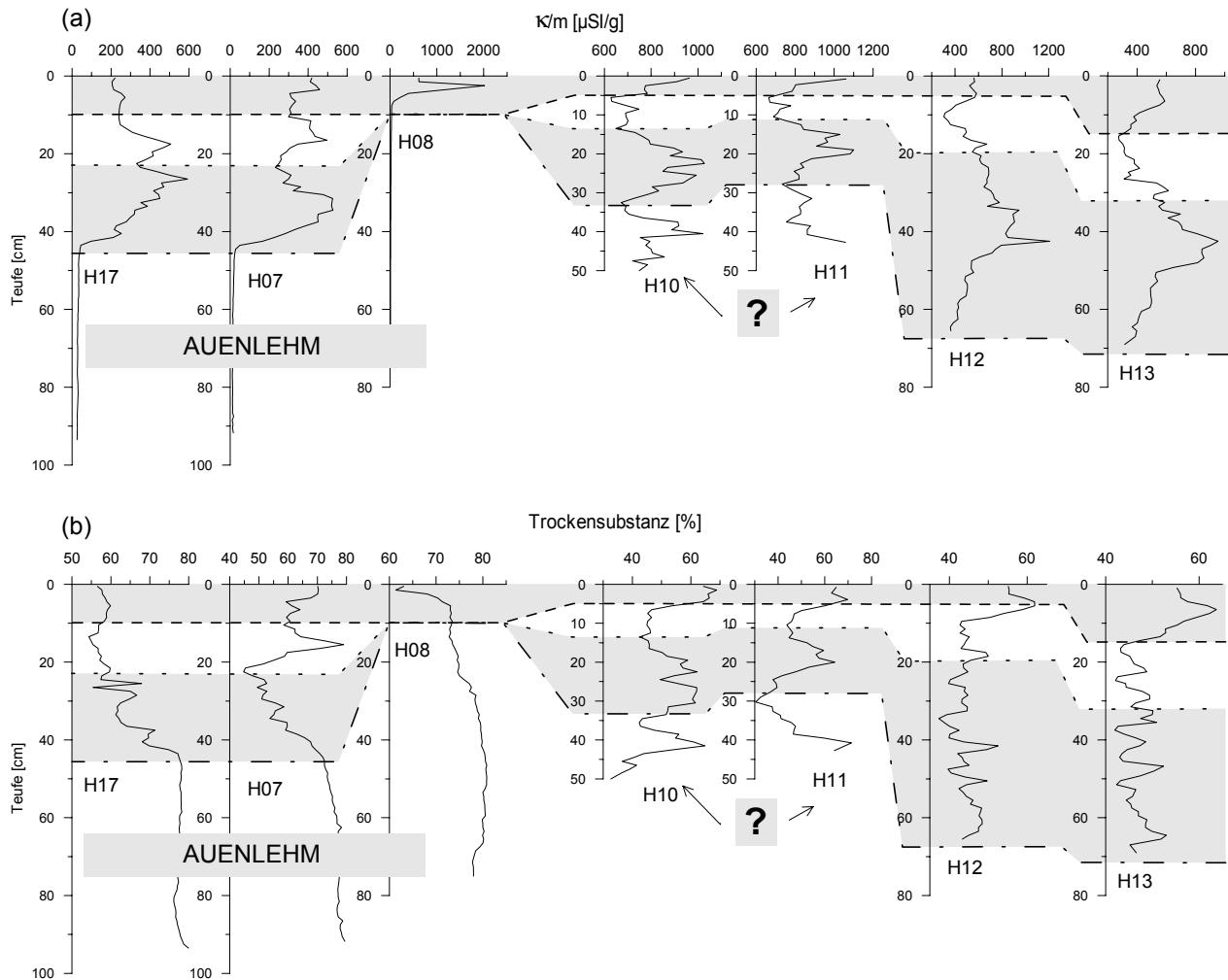


Abb. 36: Korrelation von sieben Kernen aus dem Harkortsee mit Hilfe von (a) Suszeptibilität [$\mu\text{SI/g}$] und (b) Trockensubstanz [%]. Der Wechsel von grau und weiß hinterlegten Bereichen markiert ähnliche Sedimenthorizonte.

Fig. 36: Correlation of seven cores from Lake Harkort using (a) susceptibility [$\mu\text{SI/g}$] and (b) dry weight [%]. Grey and white shaded areas mark similar sedimentary horizons.

Es zeigt sich, daß trotz ausgeprägter Unterschiede in den Suszeptibilitäts-Teufenplots auch verschiedene gemeinsame Strukturen in den Kurven zu erkennen sind. Insbesondere bei Kernen, die nah beieinander genommen wurden, wie H07 und H17 vom Prallhang, H10 und H11 vor dem Campingplatz sowie H12 und H13 vor dem Naturschutzgebiet, zeigt sich ein gemeinsames Muster. Der Kern H08 besteht fast ausschließlich aus Auenlehm. Der untere Bereich von H10 und H11 ist dominiert von Pflanzenresten und läßt sich keiner Zone in den anderen Kernen (H07, H13) zuweisen, was auf ein lokales Ereignis hindeutet.

Der Vergleich von Abb. 36(a) und 36(b) zeigt, daß sich das relative Trockengewicht für eine Kernkorrelationen über größere Distanzen hinweg nicht eignet. Benachbarte Kerne zeigen jedoch auch hier einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf.

4.1.4 Echthausen Kern Nr. 2 (E02)

In der Stauanlage Echthausen wurden drei Kerne gezogen. Von diesen wurde der 120 cm lange Kern E02 (R 34 24 233, H 57 08 426) im Detail untersucht. Er stammt von der Gleithangseite des Stausees (s. Abb. 4).

4.1.4.1 Sedimentologie und Bulkparameter

Die Sedimentparameter des Kerns E02 sind in Abb. 37 zusammengefaßt. Das Trockengewicht zeigt, von der Oberfläche gesehen, zunächst relativ hohe Werte, die nur geringen Schwankungen unterworfen sind. In 21,5 cm Tiefe zeigt sich der Maximalwert von 70% in einer Sandlage. Die restlichen fast 100 cm weisen eher geringe Trockengewichtswerte auf, jedoch zeigen sich immer wieder erhebliche Spitzen bis über 60%, die gut mit den größeren Lagen korrelieren.

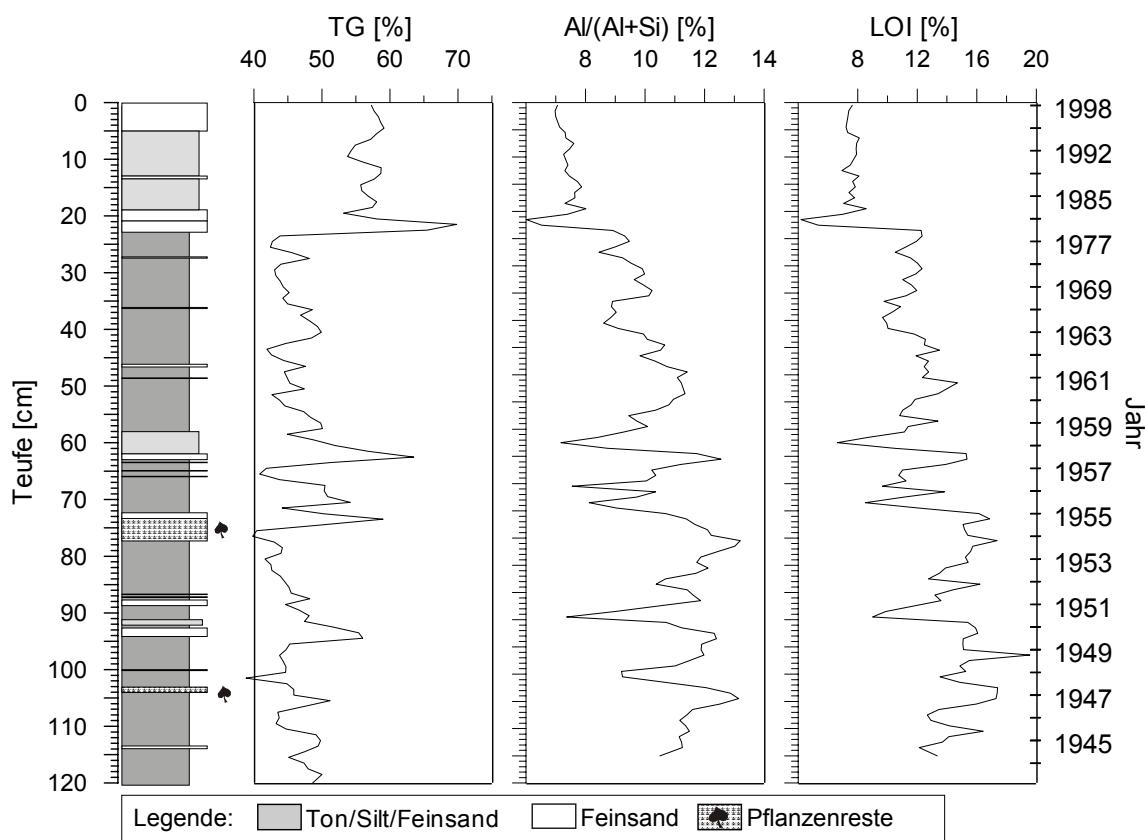


Abb. 37: Trockengewicht (TG) und Aluminiumgehalt und Glühverlust (LOI) im Kern E02 (Jahresskala nicht linear).

Fig. 37: Dry weight (TG) and aluminium content and loss on ignition (LOI) in core E02 (non linear time scale).

Der Aluminiumanteil und der LOI verlaufen gegenläufig zur Trockensubstanz und zeichnen deren Verlauf sehr gut nach. Der Al-Gehalt erreicht sein Minimum von 6% bei 21,5 cm und sein Maximum von 13,5% bei 109 cm. Der LOI liegt zwischen 4 und 19%.

Die Kurven von Gesamtkohlenstoff (TC) und organischem Kohlenstoff (TOC) verlaufen auch beim Kern E02 parallel (Abb. 37). Die oberen 20 cm zeigen gleichbleibend geringe Werte. Nach einem Minimum bei 21,5 cm (Sandlage) in beiden Kurven gibt es einen scharfen Anstieg. Danach steigen die Werte bis zu einer Teufe von 50 cm langsamer an. Unterhalb von 50 cm ist ebenfalls ein langsamer Anstieg zu erkennen, die Werte sind jedoch großen Schwankungen unterworfen. Dabei handelt es sich wie beim TG und LOI um Schwankungen aufgrund von Sedimentwechseln. Anders als bei den Harkortseekernen korrelieren hier TOC und LOI sehr gut.

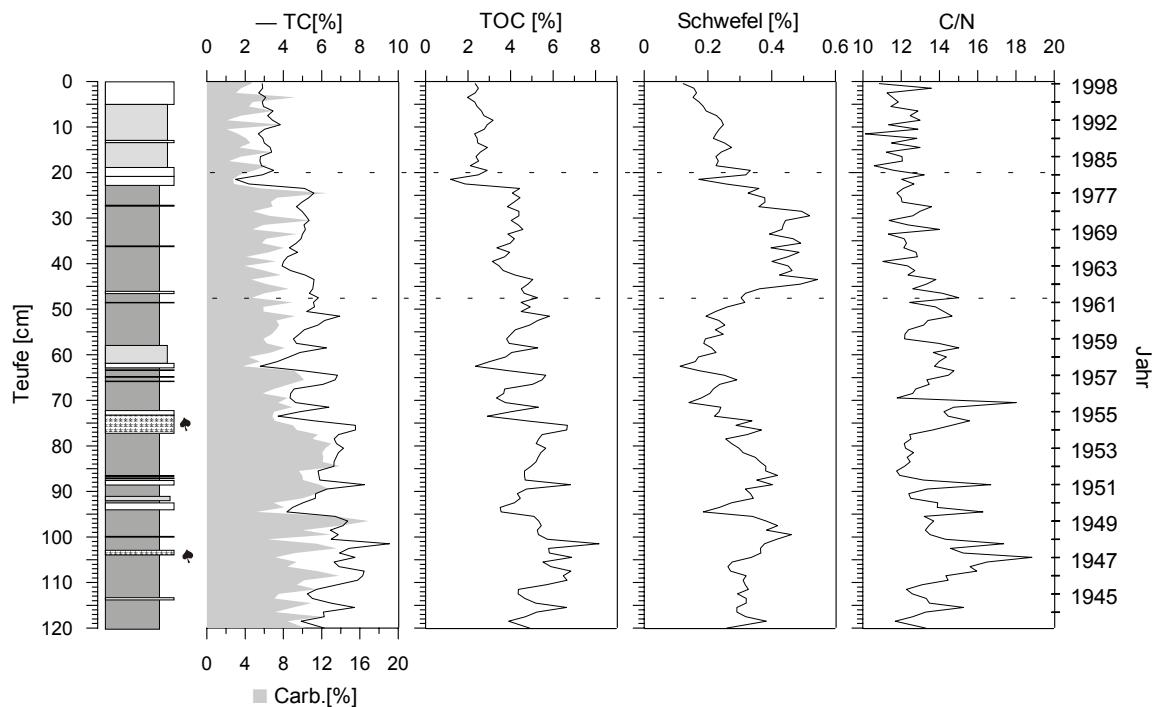


Abb. 38: Ergebnisse der CNS-Messungen am Kern E02: Gesamtkohlenstoff (TC), Carbonat, organischer Kohlenstoff (TOC), Schwefel und das molare C/N-Verhältnis (Legende s. Abb. 37, Jahresskala nicht linear).

Fig. 38: Results of the CNS measurements in core E02: Total carbon (TC), carbonate, organic carbon (TOC), sulphur and molare C/N ratio (legend s. fig. 37, non linear time scale).

Der Carbonatgehalt steigt mit der Sedimentteufe langsam von ca. 1 auf 8% an. Die Kurve ist jedoch vielen kleineren Schwankungen unterworfen.

Der C/N-Wert zeigt bei diesem Kern eine schlechte Korrelation zum TOC ($R^2 = 0,33$, s. Abb. 39), wie man auch am Teufenplot (Abb. 38) erkennen kann. Das C/N-Verhältnis ist somit nicht nur vom Kohlenstoff dominiert.

Der Schwefelgehalt zeigt auch bei diesem Kern keine Korrelation zum TOC. Besonders hohe Werte bis 0,5% finden sich im Sedimentabschnitt 19 bis 49 cm. Der Kern konnte auch hier in drei Bereiche unterteilt werden. Jedoch zeigt keiner dieser Bereiche eine gute Korrelation zwischen TOC und TS.

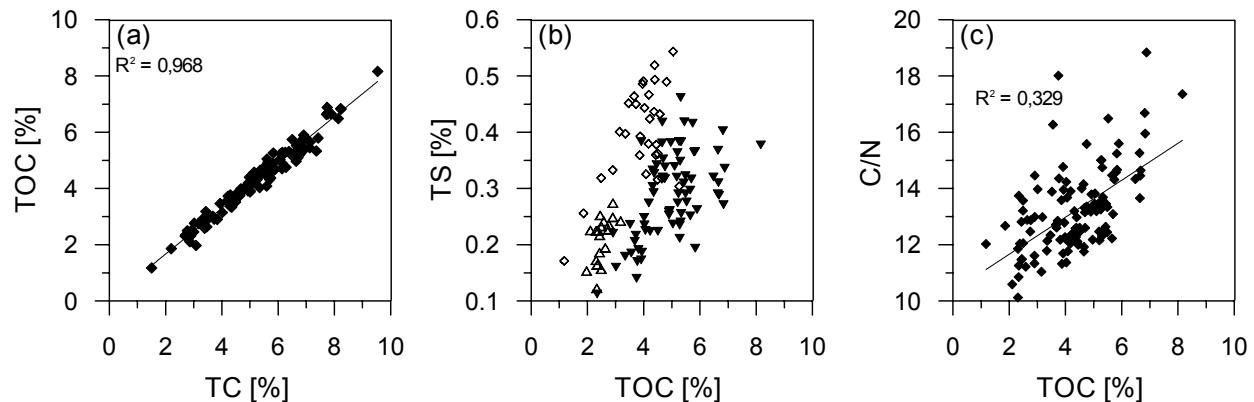


Abb. 39: Korrelationen von TOC mit TC (a) und von TS (b) bzw. C/N (c) mit TOC für den Kern E02.
◆ Gesamter Kern, △ 0 - 19 cm, ◇ 19 - 49 cm, ▽ 49 - 121 cm.

Fig. 39: Correlation of TOC with TC (a) as well as of TS (b) and C/N (c) with TOC for core E02.
◆ Total core, △ 0 - 19 cm, ◇ 19 - 49 cm, ▽ 49 - 121 cm.

4.1.4.2 Magnetische Suszeptibilität

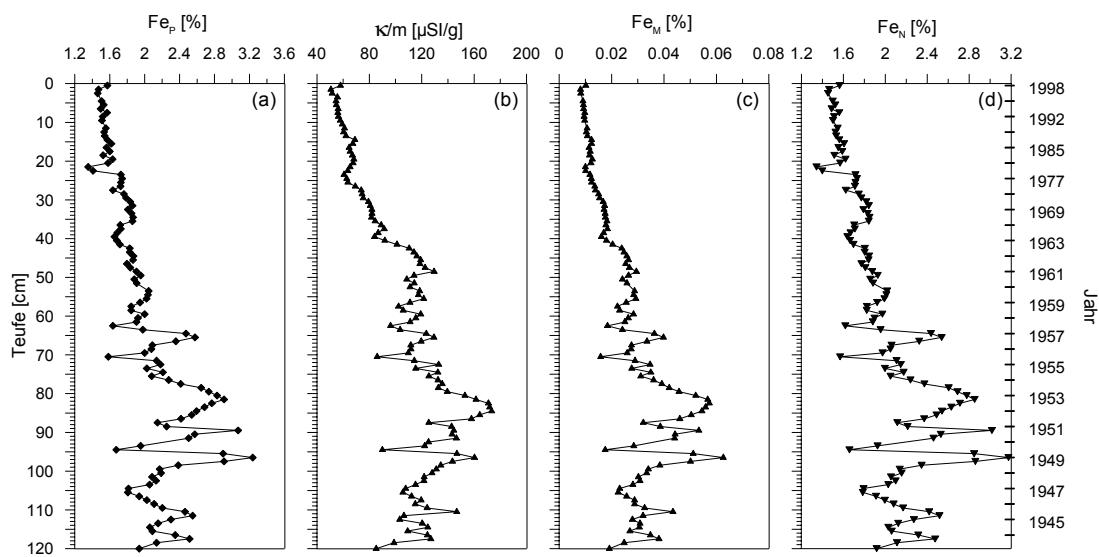


Abb. 40: Gesamt-Eisengehalt (Fe_P) und massennormierte Suszeptibilität (κ/m) in den Proben des Kerns E02, sowie der Beitrag der magnetischen (Fe_M) und der nichtmagnetischen (Fe_N) Eisenfraktion. (Jahresskala nicht linear).

Fig. 40: Total iron (Fe_P), mass normalised susceptibility (κ/m) in the samples of core E02, and contributions of magnetic (Fe_M) and nonmagnetic (Fe_N) fractions (non linear time scale).

Der Eisenanteil in Echthausen ist insgesamt geringer als der in den Sedimenten vom Harkortsee. Auch die Suszeptibilität beträgt nur maximal ein Drittel. Beide Parameter steigen von der Sedimentoberfläche zur Basis langsam an (Abb. 40). Unterhalb von 60 cm sind sie dabei großen Schwankungen unterworfen.

Anders als bei den Harkortseekernen zeigt der Echthausenkern einen fast ähnlichen Kurvenverlauf von Eisengehalt und magnetischer Suszeptibilität. Die Kurven sind jedoch nicht vollständig parallel. Das Bestimmtheitsmaß R^2 beträgt 0,762. Dieses Ergebnis wird durch die Berechnung der magnetischen Fraktion bestätigt. Ihr Anteil beträgt nur ca. 2%. Bei dieser Berechnung muß jedoch bedacht werden, daß die Zusammensetzung des magnetischen Materials an einer Probe des Harkortsees bestimmt wurde und es nicht garantiert ist, daß dieselbe Zusammensetzung auch für Echthausen gilt.

4.1.4.3 Radiometrische Datierung

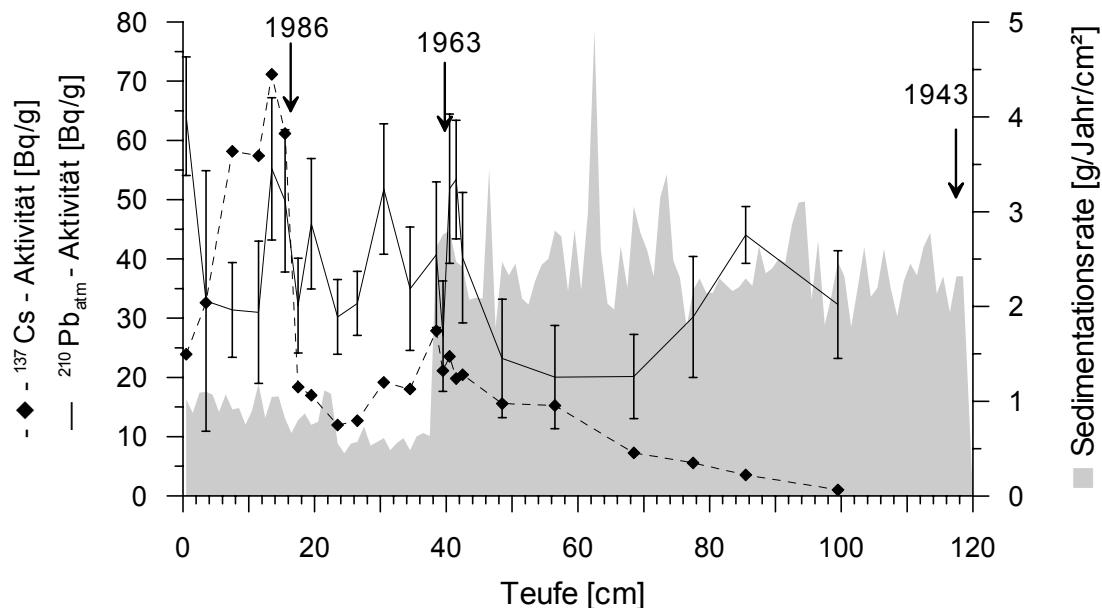


Abb. 41: Ergebnisse der radiometrischen Datierung und Identifikation von Markerhorizonten für den Kern E02: ^{210}Pb -Aktivität (—) und ^{137}Cs -Aktivität (-◆-). Die Sedimentationsrate (■) basiert auf den Cs-Altern.

Fig. 41: Results of radiometric dating and identification of events for core E02: ^{210}Pb -activity (—) and ^{137}Cs -activity (-◆-). Sedimentation rate (■) based on the cesium ages.

Die Ergebnisse der radiometrischen Datierung von Kern E02 sind in Abb. 41 dargestellt. Beim Kern E02 zeigen die Werte der ^{210}Pb Kurve zu große Schwankungen für eine Auswertung. Zudem gestaltete sich auch die Cs-Datierung schwierig. Der Tschernobyl-Peak ist verhältnismäßig breit und tält nach oben. Die untere Flanke ist jedoch scharf, so daß die Probe Nr. 16 bei 15,5 cm auf 1986 datiert werden kann. Die Probe 39 bei 38,5 cm markiert das Cs-Aktivitätsmaximum des Atomwaffen-Peak und wird auf 1963 datiert. Der Atomwaffen-Peak ist jedoch nur sehr klein und nach unten „verschmiert“. ^{137}Cs läßt sich noch bis zu einer Tiefe von über 80 cm

nachweisen. Es ist möglich, daß es im unteren Bereich zu Cs-Auswaschung in tiefere Schichten gekommen ist und das ^{137}Cs -Eintragsmaximum nicht mit dem heute erkennbaren Maximum der ^{137}Cs -Aktivität übereinstimmt. Es könnte deshalb sein, daß 1963 einige cm weiter unten zu suchen ist. Die Sedimentoberfläche wird auf 1998, die unterste Probe auf 1943 (Möhnekatastrophe) festgesetzt. Die Festsetzung der unteren Zeitmarke lässt sich sedimentologisch nicht belegen. Es ist wegen der Nähe zur Möhnetalsperre von einem erosiven Ereignis auszugehen. Die Teufen-Zeit-Zuweisung wird zwischen diesen Fixpunkten linear interpoliert. Die Sedimentationsraten, die sich ergeben, liegen zwischen 0,5 und 1,0 g/Jahr/cm² bzw. zwischen 1 und 1,25 cm/Jahr für den Bereich bis 39 cm. Darunter ergibt sich eine Sedimentationsrate von 4 cm/Jahr bzw. 1,8 bis 4,9 g/Jahr/cm². Durch die lineare Interpolation zwischen den Zeitmarken 1986 und 1963 zum einen und 1963 und 1943 zum anderen kommt es zu einer sehr scharfen Stufe bei 38,5 cm (=1963), bei der sich die Sedimentationsrate mehr als verdoppelt. Die Datierung unterhalb 38 cm muß mit Vorsicht genossen werden.

4.1.4.4 Redox-Parameter

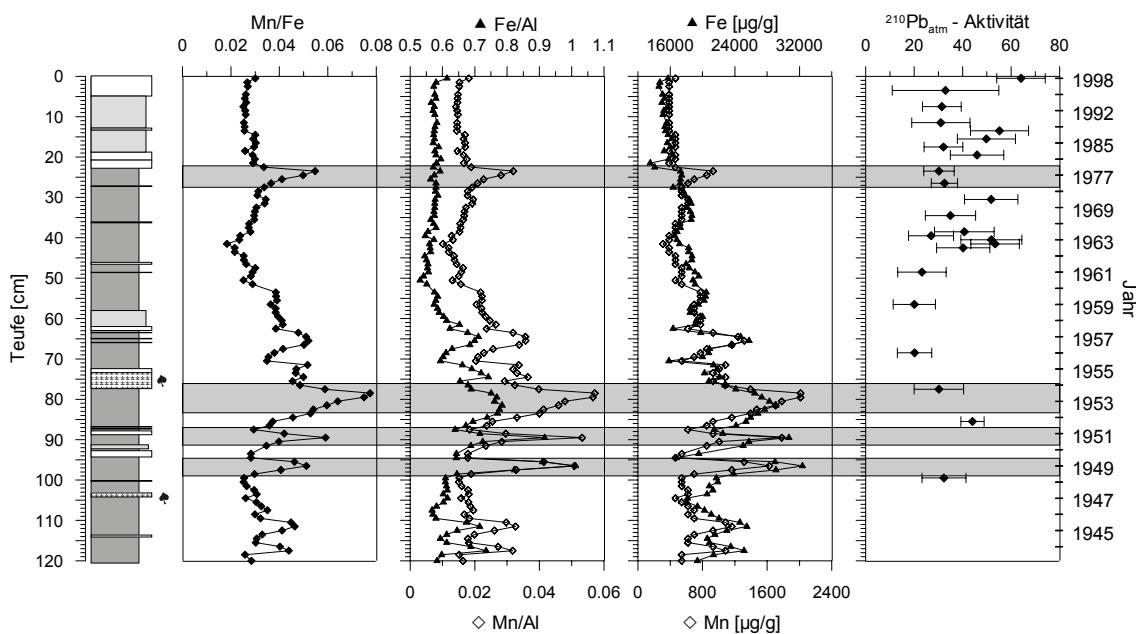


Abb. 42: Teufendiagramm der redoxsensitiven Elemente Eisen und Mangan, des Mn/Fe-Verhältnisses und der ^{210}Pb -Aktivität im Kern E02. Mögliche oxische Bereiche sind grau hinterlegt (Legende s. Abb. 37, Jahresskala nicht linear).

Fig. 42: Depth profile of the redox sensitive elements iron and manganese, the Mn/Fe-ratio and the ^{210}Pb -activity in core E02. Potential oxic sections are shaded grey (legend s. fig. 37, non linear time scale).

Beim Kern E02 zeigen die Eisen- und Mangankonzentrationen ein sehr ähnliches Verhalten (Abb. 42). Das Mn/Fe-Verhältnis weist vier schmale Bereiche mit erhöhten Werten auf, die jeweils direkt unterhalb einer Sandlage auftreten. In diesem Fall sind die Werte wahrscheinlich

durch die Redoxbedingungen bestimmt und nicht eintragsdominiert. Ein Einfluß auf die chaotisch verlaufende ^{210}Pb -Aktivität läßt sich jedoch nicht erkennen.

4.1.4.5 Zusammenfassung

Insgesamt scheinen die Sedimente der Stauanlage Echthausen weniger anthropogen beeinflußt zu sein, als die des Harkortsees. Insbesondere die Eisen- und Suszeptibilitätswerte zeigen eine gute Korrelation, so daß man von nur einer Eintragsquelle ausgehen kann.

Anders als bei den Harkortseekernen ist beim Kern E02 für die meisten Bulkparameter ein langsamer, aber stetiger Rückgang von der Basis zum Top hin zu verzeichnen. Ein „Bauch“, wie er bei den Harkortseekernen zu erkennen ist, zeigt sich hier nicht.

4.1.5 Zusammensetzung des organischen Materials

Die über den ganzen Kern gemittelte Sedimentzusammensetzung ist für die drei Kerne sehr ähnlich. Beispielhaft ist die Zusammensetzung des Kerns H07 dargestellt. Die aus der RFA stammenden Werte SiO_2 und Al_2O_3 sollen nur zur ungefähren Abschätzung der Sedimentzusammensetzung dienen. Der Carbonatgehalt wird aus der Differenz von TC und TOC errechnet. Das organische Material (OM) macht ca. 7% des Sediments aus und wird über folgende Formel aus dem TOC (Meyers & Teranes 2001) berechnet:

$$\text{OM} = 2 * \text{TOC}.$$

Es unterteilt sich in extrahierbares und in nicht-extrahierbares Material. Das extrahierbare Material, der Extrakt, bildet nur einen Bruchteil (<10%) des organischen Materials.

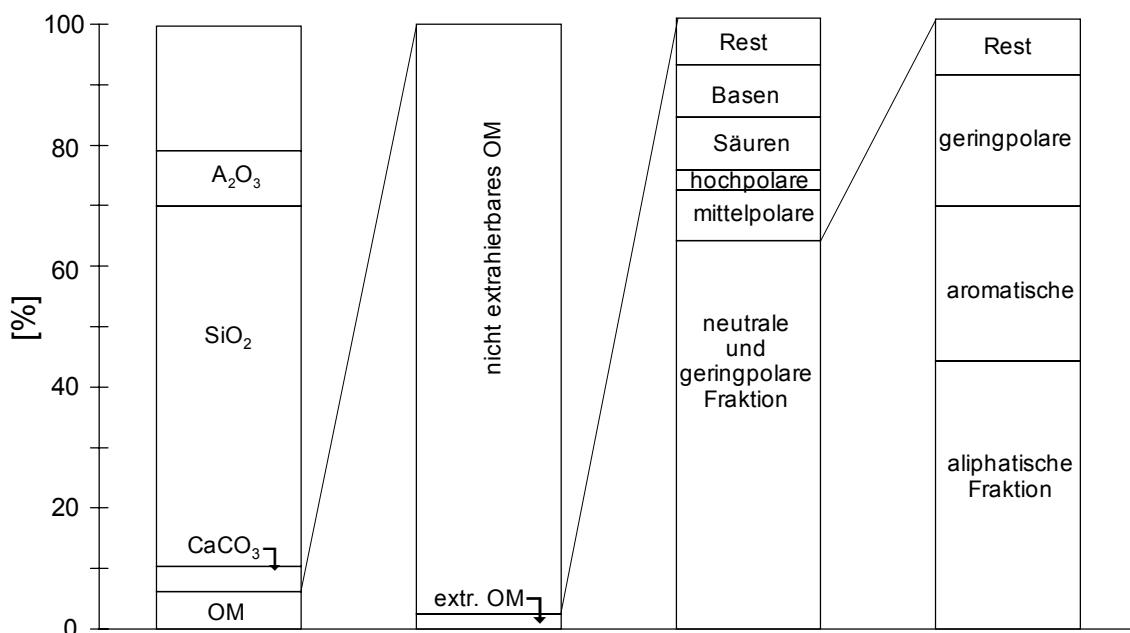


Abb. 43: Mittlere Zusammensetzung von Sediment und organischem Material im Harkortseekern H07.

Fig. 43: Average composition of the sediment and the organic matter in core H07 of Lake Harkort.

Der Extrakt besteht zu über 60% aus neutralen und schwach polaren Komponenten. Bei den neutralen Verbindungen überwiegen die Aliphaten. Die Zusammensetzung ist über die Tiefe relativ gleichbleibend. Nur der Anteil der Aromaten nimmt in den unteren Seesedimenten zu Lasten der Aliphaten und der schwachpolaren Verbindungen leicht zu. Abb. 43 faßt diese Ergebnisse zusammen.

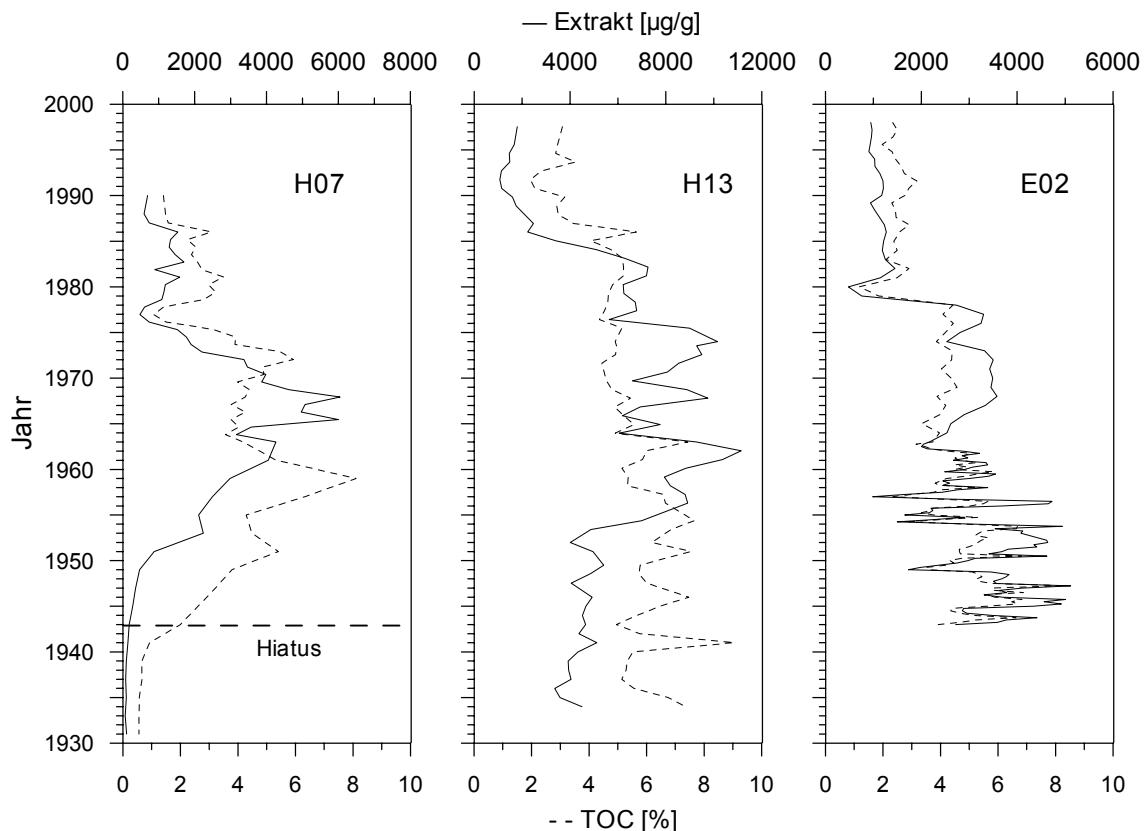


Abb. 44: Darstellung von Extraktausbeute und TOC in den drei Kernen H07, H13 und E02.

Fig. 44: Representation of extraction yield and TOC in the three cores H07, H13 and E02.

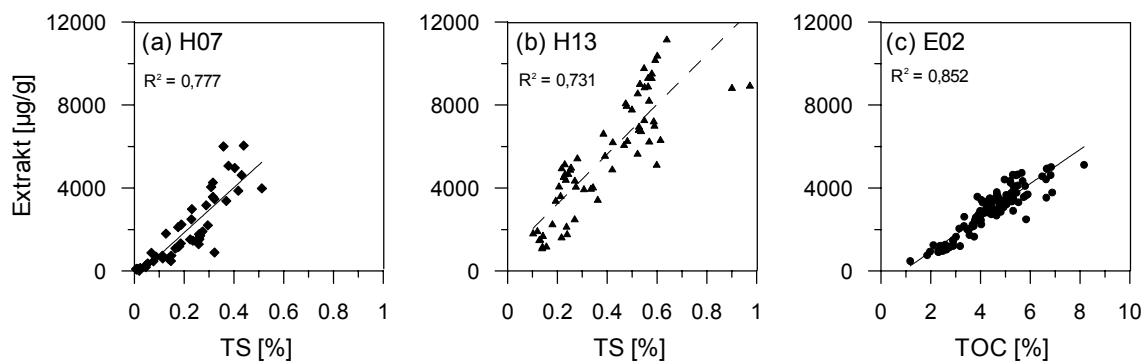


Abb. 45: Korrelationen von Extraktausbeute in µg/g Trockensediment und TS bzw. TOC.

Fig. 45: Correlation of extraction yield in µg/g dry weight with TS or TOC.

Abb. 44 zeigt für die drei untersuchten Kerne die zeitliche Entwicklung der Extraktgehalte. Zum Vergleich ist der TOC zusätzlich dargestellt. Bei den Harkortseekernen fällt auf, daß die Extraktausbeuten keine Korrelation zum TOC zeigen ($R^2=0,4710$ (H07) bzw. $0,161$ (H13)). Dagegen weisen sie eine gute Korrelation zum Schwefelgehalt auf (Abb. 45(a) und 45(b)).

In den Echthausensedimenten findet sich dagegen eine gute Korrelation der Extraktausbeute zum TOC, jedoch eine schlechte Korrelation zum Schwefelgehalt ($R^2=0,227$, nicht dargestellt).

4.2 Aliphatische und alicyclische Kohlenwasserstoffe

Die Fraktion der „Aliphaten“ nach Abtrennung durch NSO-Separator und MPLC enthält die aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffe. Diese Fraktion enthält nicht nur Alkane sondern auch Alkene, von denen jedoch nur eine Verbindung (Diplopten) ausgewertet wird. Im Folgenden sollen die untersuchten aliphatischen und alicyclischen KW deshalb unter dem Begriff „Alkane“ zusammengefaßt werden.

Abb. 46 zeigt den Totalionenstrom (TIC) und die Ionenspuren m/z 85, 217 und 191 zweier ausgewählter Proben des Kerns H13.

Die n-Alkane und Isoprene werden aus der Ionenspur m/z 85 bestimmt. Die tri- und tetracyclischen Diterpane werden, wie die Hopane über die Masse 191 quantifiziert. Die Sterane werden nur als Summe über das Ion m/z 217 bestimmt. Das chromatographische nicht auflösbare komplexe Gemisch (NKG) wird aus dem TIC integriert. Die Quantifizierung der aliphatischen Verbindungen und des NKG wird mit Hilfe des internen Standards n-C₂₄D₅₀, die der alicyclischen Verbindungen mit Hilfe des D₄-Cholestans durchgeführt (s. 2.6.4).

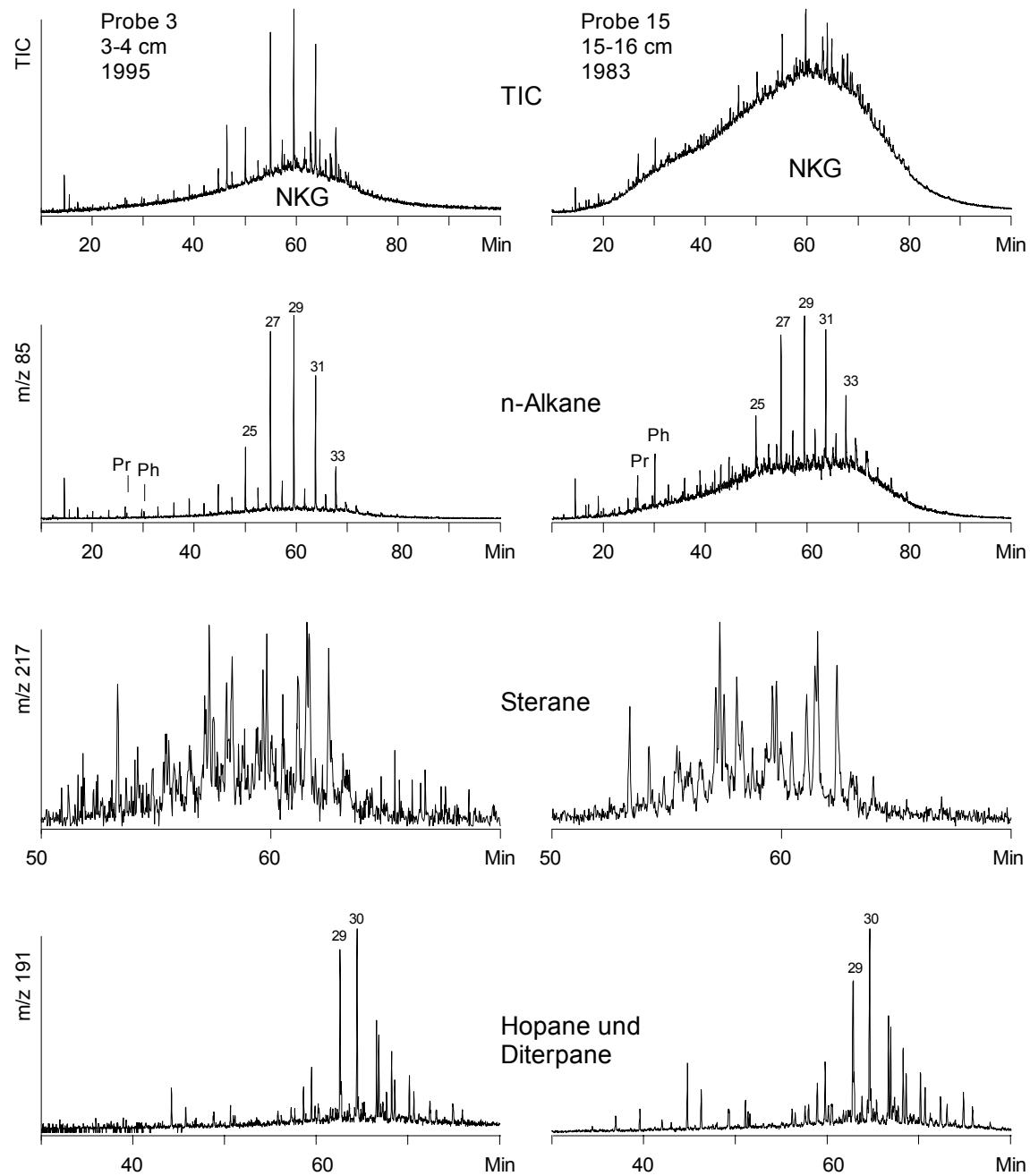


Abb. 46: TIC sowie Ionenspuren m/z 85, 217 und 191 der Alkanfraktionen von zwei Proben aus dem Kern H13.

Fig. 46: TIC and fragmentograms m/z 85, 217 and 191 of the alkane fractions from two samples of core H13.

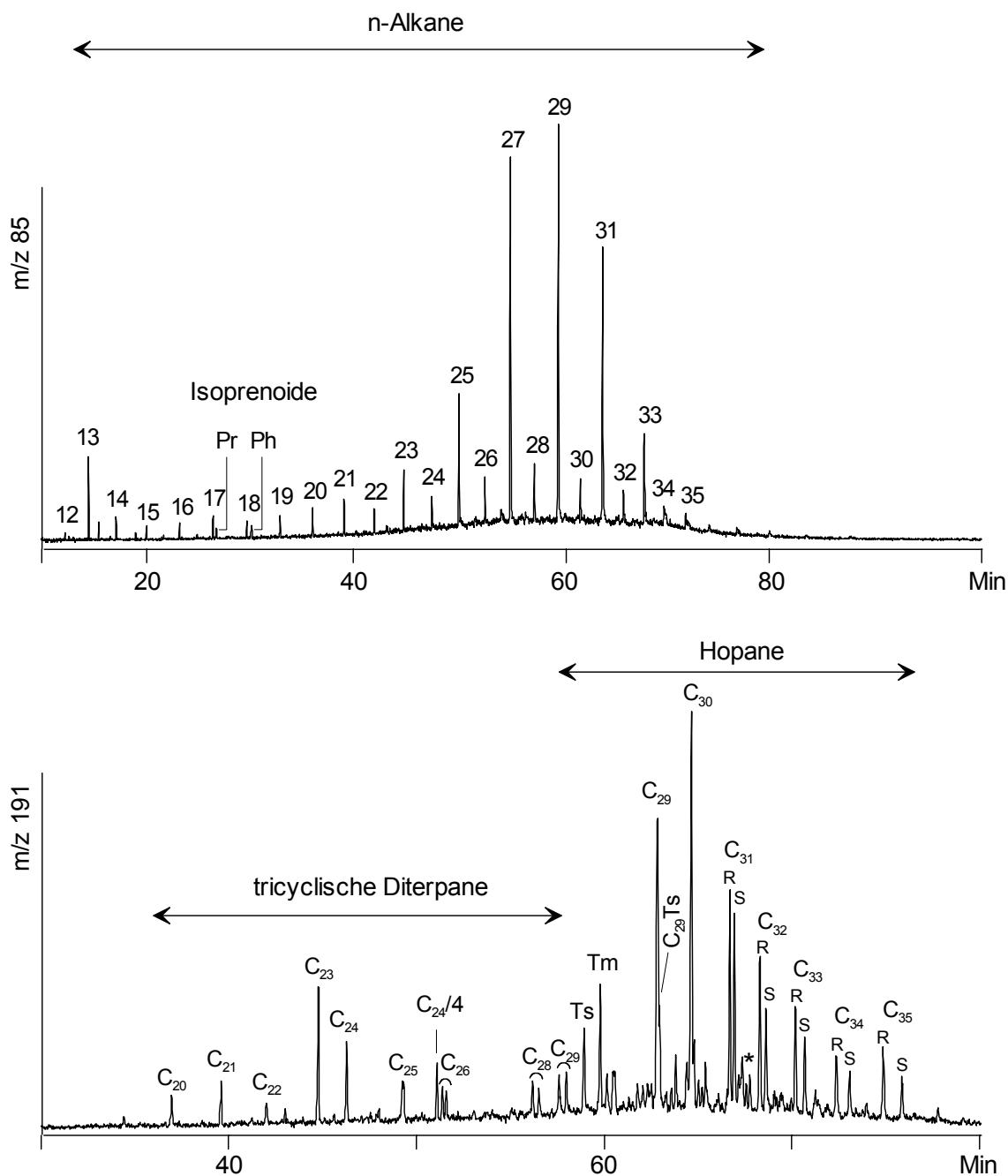


Abb. 47: Ionenspuren m/z 85 (Probe 3) und m/z 191 (Probe 15) mit Peakzuweisungen, * = Diplopten, $C_{24}/4$ = tetracyclisches Diterpen.

Fig. 47: Fragmentogram m/z 85 (sample 3) and m/z 191 (sample 15) with peak identification, * = diploptene, $C_{24}/4$ = tetracyclic diterpene.

4.2.1 Harkortsee

Die Verteilung der n-Alkane in den Sedimenten des Kerns H13 reicht von C_{12} bis C_{33} , in einigen Proben sogar bis C_{39} , und wird dominiert von den ungeradzahligen langkettigen n-Alkanen. Das Maximum liegt bei n- C_{29} . Alle Proben zeigen einen „Hump“ (NKG), der im mittleren Kernab-

schnitt das Chromatogramm dominiert (s. Abb. 46). Das Maximum des Humps liegt ebenfalls bei C₂₉. Die Konzentration der n-Alkane (n-C₁₂ bis n-C₃₃) liegt zwischen 4 und 24 µg/g, die der Hopane (Ts+ Tm+ C₂₉+ C₂₉Ts+ C₃₀+ C₃₁ bis C₃₅ Homohopane (R+S)) bei 2 bis 47 µg/g, die der Sterane zwischen 2 und 32 µg/g und die des NKG bis 4500 µg/g. Die drei Verbindungsklassen zeigen nur eine geringe Korrelation mit dem TOC ($R^2 = 0,09-0,32$, s. Abb. 48). Hopan-, Steran- und NKG-Gehalte sind in den Proben am Top des Kerns (Ellipse) nur sehr gering und grenzen sich von den restlichen Proben klar ab.

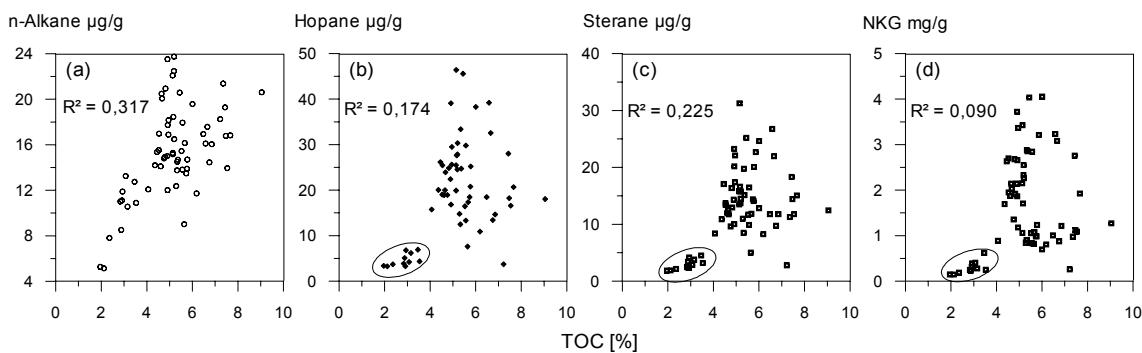


Abb. 48: Abhängigkeit gesättigter KW vom TOC im Kern H13: (a) n-Alkane (C₁₂ bis C₃₃), (b) Hopane { = Ts + Tm + C₂₉ + C₂₉Ts + C₃₀ + C₃₁(R+S) + C₃₂(R+S) + C₃₃(R+S) + C₃₄(R+S) + C₃₅(R+S)}, (c) Sterane (Summe m/z 217), (d) NKG.

Fig. 48: Correlation of saturated HC with TOC in core H13: (a) n-Alkanes (C₁₂ to C₃₃), (b) hopanes { = Ts + Tm + C₂₉ + C₂₉Ts + C₃₀ + C₃₁(R+S) + C₃₂(R+S) + C₃₃(R+S) + C₃₄(R+S) + C₃₅(R+S)}, (c) steranes (sum m/z 217), (d) UCM.

Erste Anhaltspunkte über die Einträge gesättigter Kohlenwasserstoffe aus natürlichen und anthropogenen Quellen liefert die Zusammensetzung der n-Alkane. Die n-Alkan-Konzentration des Kerns H13 ist von der Kernbasis bis Anfang der 80er Jahre hoch und großen Schwankungen unterworfen (s. Abb. 49). Sie geht dann zurück und erreicht ein Minimum Anfang der 90er Jahre, um danach steil zum Top hin anzusteigen. Die NKG-Konzentration ist vor 1950 noch gering, steigt dann schnell an und bleibt bis Mitte der 80er Jahre hoch. Sie zeigt dabei Maximalwerte Ende der 50er sowie Anfang und Ende der 60er Jahre. Das Minimum erreicht die NKG-Konzentration Anfang der 90er Jahre, steigt danach aber leicht wieder an. Steran- und Hopankonzentrationen zeigen einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf. Die Kurven sind bereits an der Basis des Kerns relativ hoch, steigen jedoch bis 1960 langsam weiter an. In den darüberliegenden Sedimenten geht die Konzentration zurück. Sie zeigt Mitte der 80er Jahre eine Stufe und bleibt in den jüngeren Sedimenten gering.

Der Verlauf der NKG-Konzentration kann bereits als erster Indikator des anthropogenen Eintrags verstanden werden. Sie korreliert zudem gut mit der Hopan- und Sterankonzentration ($R^2 = 0,813$ bzw. 0,644), die ebenfalls aus anthropogenen Quellen stammen.

Der Diploptenindex (D/C₃₁-Hopan), der den relativen Anteil natürlicher Einträge besser wiedergibt als die Diploptenkonzentration, zeigt in der untersten Probe sehr hohe Werte. Zwischen

1934 und 1986 sind sie gleichbleibend gering, und nach 1986 steigen sie langsam zum Top des Kerns hin an.

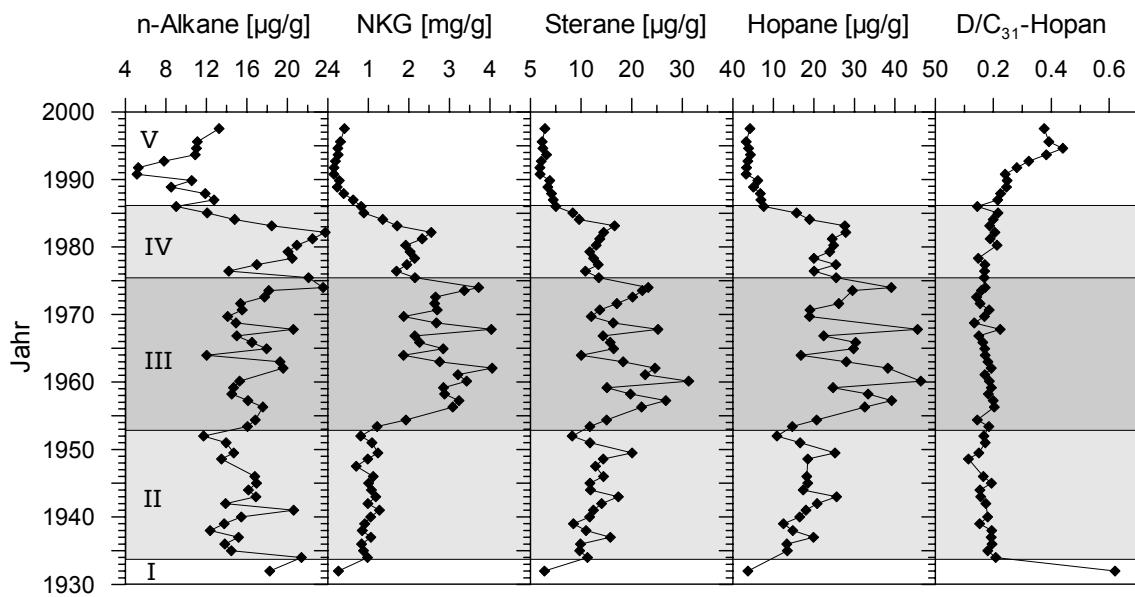


Abb. 49: Zusammensetzung der Alkane in den Sedimenten des Kerns H13. Belastungsstufen: I, V = natürlich, II, IV = belastet, III = hochbelastet.

Fig. 49: Composition of alkanes in the sediments of core H13. Contamination levels: I, V = natural, II, IV = polluted, III = highly polluted.

Es lassen sich in dem Sedimentkern drei Bereiche abgrenzen. Der obere Bereich entspricht den in Abb. 48 eingekreisten Proben. Der untere Bereich ist der Übergang zum weniger belasteten Auenlehm, dessen Existenz durch die geringe anthropogene Beeinflussung bestätigt wird.

Das Verhältnis aus n-Alkanen zu NKG (Abb. 50) macht den relativen Anteil natürlicher Einträge zu anthropogenen Einträgen noch deutlicher. Im Zusammenspiel mit den anderen dargestellten Biomarker-Ratios lässt sich ein weiterer Kernabschnitt (III) definieren, der durch besonders hohe Mengen an biodegradiertem organischen Material auffällt. Der Bereich zwischen Anfang der 50er Jahre und Mitte der 70er Jahre ist gekennzeichnet durch besonders hohe Hopan/n-Alkan-, Pr/C₁₇- und Py/C₁₈-Verhältnisse sowie durch ein geringes Ts/(Ts+Tm)-Ratio. Auch der CPI_{lang}, der C₃₅-Hopan-Index und das Pristan-Phytan-Verhältnis helfen bei der Abgrenzung der unterschiedlichen Kontaminationsbereiche.

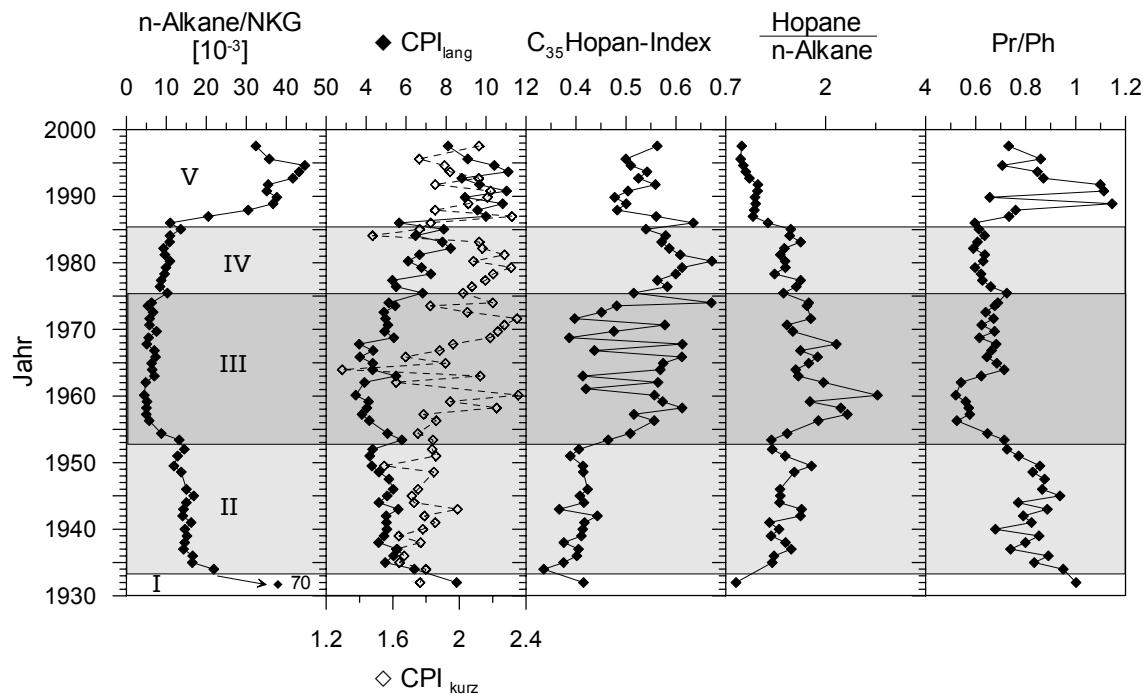


Abb. 50: Identifikation natürlicher und anthropogen belasteter Bereiche in den Sedimenten des Kerns H13. I, V = natürlich, II, IV = belastet, III = hochbelastet.

Fig. 50: Identification of natural and anthropogenic polluted sections in the sediment core H13. I, V = natural, II, IV = polluted, III = highly polluted.

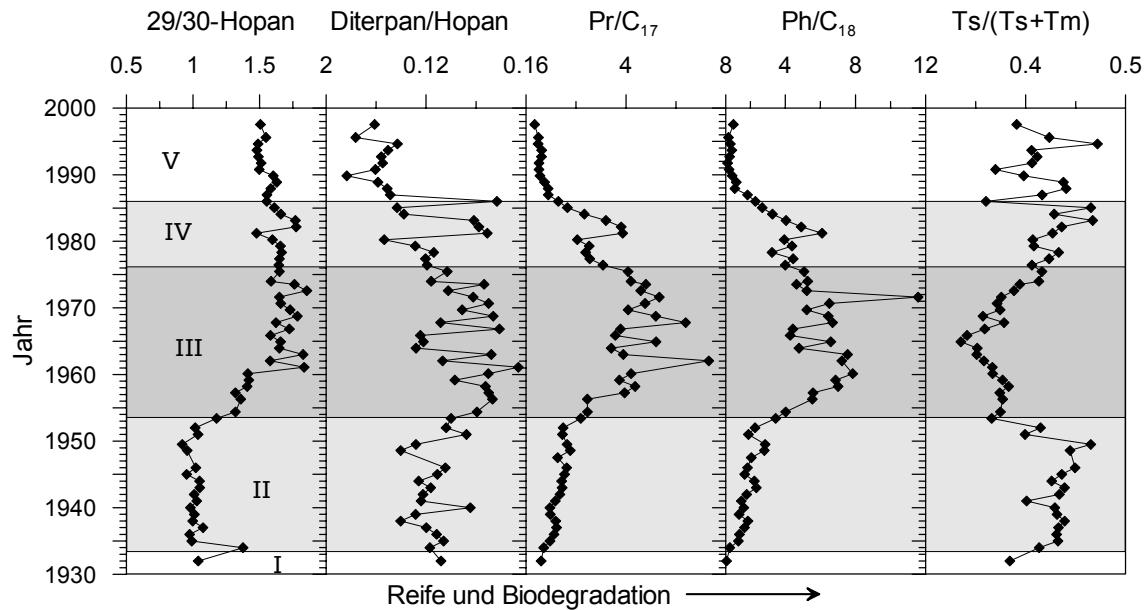


Abb. 51: Bereich mit hoher anthropogener Belastung (III) im Kern H13.

Fig. 51: Identification of the anthropogenic highly polluted sections (III) in the sediments of core H13.

Diese Ratios deuten auf Kontamination mit der hochsiedenden Mineralölfraktion hin, die auf dem Weg zwischen Emission und Immission starker Biodegradation ausgesetzt war. Eine mögliche Quelle für diese hochmolekularen Verbindungen ist im Schmieröl zu suchen, wie es in

Motoren verwendet wird. Das bei der Fahrt verlorene Öl sammelt sich auf der Straße, wird bei Regen abgespült und kann so ins Gewässer gelangen. Die Ölmengen, die bei der Fahrt verloren gehen, sind heutzutage nur noch gering, und das ablaufende Regenwasser wird heute zentral gesammelt und den Kläranlagen zugeführt. Diese Maßnahmen haben wahrscheinlich zu dem festgestellten Rückgang der Biomarkereinträge geführt, während das Verkehrsaufkommen weiter ansteigt. Als weitere Quelle der Biomarker sind industrielle Prozesse, bei denen Schmieröle freigesetzt werden, nicht auszuschließen.

Der zentrale Bereich der Kontamination (III) läßt sich auch in der Abb. 51 gut erkennen. Er liegt zwischen Mitte der 50er Jahre und Mitte der 70er Jahre.

Der CPI der langkettigen n-Alkane (C_{24} - C_{32}) ist im ganzen Kern größer vier, was auf einen großen terrigenen Einfluß hindeutet. Er steigt zum Top hin auf Werte von zehn an. Dieser Anstieg ist auf den Rückgang des anthropogenen Eintrags zurückzuführen. Der CPI der kurzkettigen n-Alkane (C_{14} - C_{24}) zeigt keine Trends, sondern große Schwankungen um den Wert zwei. Der Beitrag autochthonen natürlichen organischen Materials ist nur gering, so daß die anthropogenen Einflüsse dominieren.

Der Anteil der anthropogenen (A) und natürlichen Einträge (N) läßt sich über den CPI_{lang} abschätzen. Nimmt man für die anthropogenen Einträge einen CPI_{lang} von 1 an und zusätzlich, daß die geradzahligen n-Alkane ausschließlich aus dieser Quelle stammen, so errechnet sich der anthropogene Anteil (A) über:

$$A = A_{gerade} + A_{ungerade}$$

$$A_{gerade} = (C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32})$$

$$A_{ungerade} = \frac{(C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30}) + (C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32})}{2}$$

$$A = 1,5 * (C_{24} + C_{32}) + 2 * (C_{26} + C_{28} + C_{30})$$

und der natürliche Anteil, der näherungsweise nur aus ungeraden n-Alkanen besteht, ergibt sich zu:

$$N = N_{ungerade} = Alkane_{ungerade} - A_{ungerade}$$

$$N = (C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31}) - \frac{1}{2} * (C_{24} + C_{32}) - (C_{26} + C_{28} + C_{30})$$

$$A[\%] = A / (A + N)$$

$$N[\%] = N / (A + N)$$

Diese Rechnung kann nur als grobe Schätzung aufgefaßt werden, da die Ergebnisse auf der Annahme beruhen, daß der CPI_{lang} der anthropogenen Alkane konstant ist und den Wert eins hat. Das entspricht nicht immer den Tatsachen, kann aber als Näherung so angenommen

werden. Der anthropogene Anteil wird bei dieser Rechnung etwas überschätzt. Den Eintrag kurzkettiger n-Alkane, wie sie z.B. in Diesel oder Benzin enthalten sind, erfaßt die Rechnung nicht. Der natürliche Anteil entspricht dem von (Simoneit 1989) definierten Wachsalkan-Anteil.

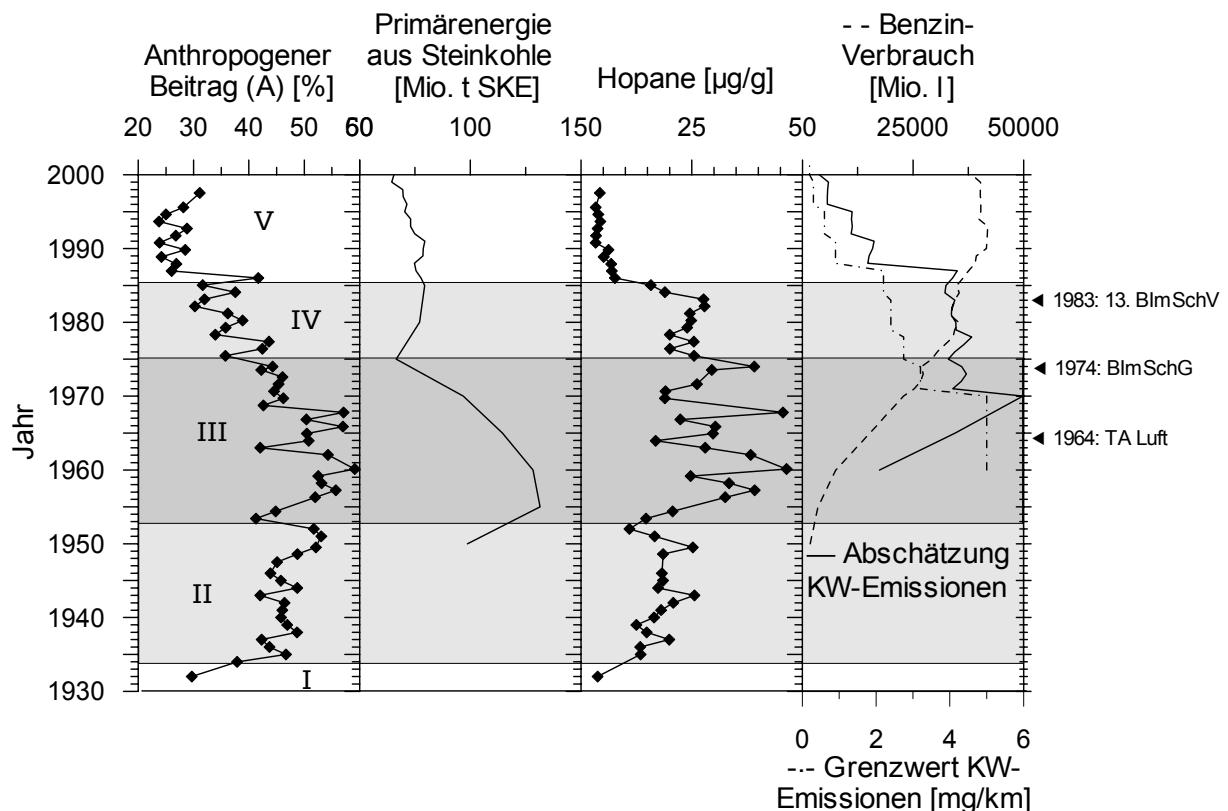


Abb. 52: Abschätzung anthropogener Einträge (A) der langkettigen n-Alkane und Hopane im Kern H13 (I, V = natürlich, II, IV = belastet, III = hochbelastet). Vergleich mit relevanten Emissionsquellen (Steinkohleverbrennung und Verkehr) und rechtlichen Maßnahmen.

Fig. 52: Estimation of anthropogenic input (A) of longchain n-alkanes and hopanes in core H13 (I, V = natural, II, IV = polluted, III = highly polluted). Comparison with relevant emission sources (hard coal combustion and traffic) and legislation.

Abb. 52 faßt die Ergebnisse für den H13 zusammen. Der Vergleich der abgeschätzten anthropogenen Einträge von langkettigen n-Alkanen mit der Energiegewinnung aus Steinkohle weist eine relativ gute Korrelation auf, was auf Kohleverbrennung als Hauptquelle dieser Verbindungen hinweist.

Für die Hopane, die hauptsächlich aus Schmierstoffen stammen, ist der Verkehr die wahrscheinlichste Quelle. Vergleicht man die Konzentrationskurve mit dem Treibstoffverbrauch in Deutschland (hier nur als Benzin) erkennt man als gemeinsames Element nur den Anstieg zu Beginn der 50er Jahre. Während Verkehr und Treibstoffverbrauch immer weiter ansteigen, gehen die Hopankonzentrationen bereits Mitte der 60er Jahre zurück. Als Begründung für diesen Rückgang sind technische Verbesserungen der Motoren zu nennen, die hauptsächlich aus den verschiedenen Abgasnormen resultieren. Aus dem Treibstoffverbrauch und den

Grenzwerten lässt sich eine sehr grobe Abschätzung der KW-Emissionen errechnen, deren Kurvenverlauf eine gute Übereinstimmung mit den Hopankonzentrationen zeigt. Für Emissionen aus Diesel-Pkw und Lkw sehen die Kurven vergleichbar aus und sind daher nicht dargestellt. Auch ein Einfluß der anderen aufgeführten Gesetze (s. Abb. 52) auf die Konzentrationen der Alkane deutet sich an, wie z.B. das BImSchG.

Die Sedimente des Kerns H07 zeigen geringere Konzentrationen an Hopanen und Steranen als die des Kerns H13. Die Konzentrationen von n-Alkanen und NKG sind vergleichbar. Die Korrelation mit dem TOC (s. Abb. 53) ist etwas besser. Auch beim Kern H07 zeigen Alkanverteilung und der NKG ihr Maximum bei C₂₉.

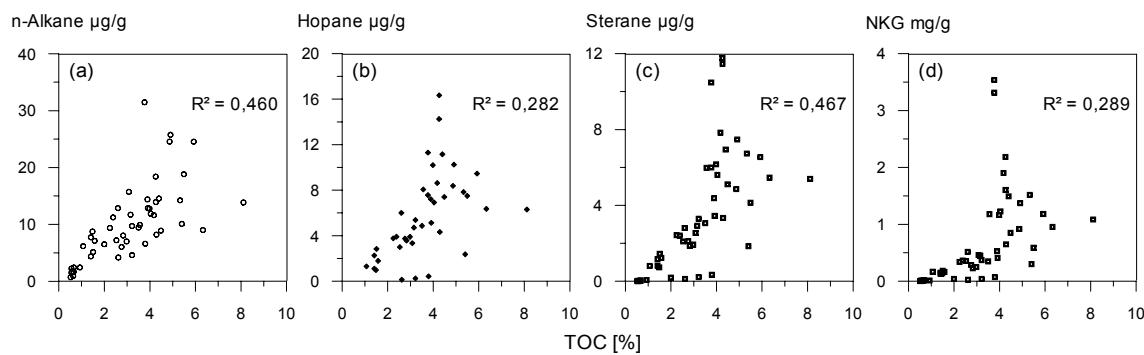


Abb. 53: Abhängigkeit gesättigter KW vom TOC im Kern H07: (a) n-Alkane (C₁₂ bis C₃₃), (b) Hopane { = Ts + Tm + C₂₉ + C₂₉Ts + C₃₀ + C₃₁(R+S) + C₃₂(R+S) + C₃₃(R+S) + C₃₄(R+S) + C₃₅(R+S)}}, (c) Sterane (Summe m/z 217), (d) NKG.

Fig. 53: Correlation of saturated HC with TOC in core H07: (a) n-Alkanes (C₁₂ to C₃₃), (b) hopanes { = Ts + Tm + C₂₉ + C₂₉Ts + C₃₀ + C₃₁(R+S) + C₃₂(R+S) + C₃₃(R+S) + C₃₄(R+S) + C₃₅(R+S)}}, (c) steranes (sum m/z 217), (d) UCM.

Wie beim Kern H13 zeigt der zeitliche Kurvenverlauf der Stoffgruppen beim Kern H07 die gleichen belasteten Bereiche (Abb. 54). An der Basis des Kerns wird der Übergang vom unbelasteten Auenlehm zu den Seesedimenten durch den Anstieg der n-Alkan-Konzentration und den Rückgang des D/C₃₁-Hopan-Verhältnisses deutlich.

Die Konzentrationen von NKG, Steranen und Hopanen zeigen erst Anfang der 50er Jahre einen Anstieg, der die untere Grenze des Belastungsbereichs (III) markiert.

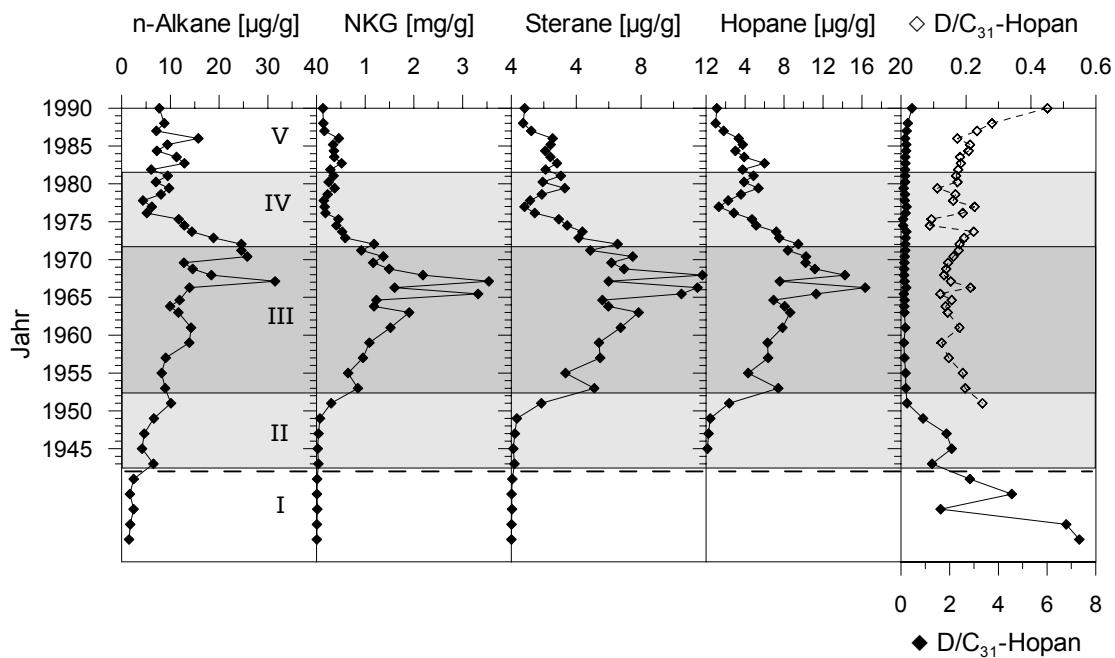


Abb. 54: Zusammensetzung der Alkane in den Sedimenten des Kerns H07. Belastungsstufen: I, V = natürlich, II, IV = belastet, III = hochbelastet. Das $\text{D/C}_{31}\text{-Hopane}$ -Ratio ist mit zwei Konzentrationsskalen dargestellt. (- - - Hiatus, unterhalb ist eine Datierung nicht möglich.)

Fig. 54: Composition of alkanes in the sediments of core H07. Contamination levels: I, V = natural, II, IV = polluted, III = highly polluted. The $\text{D/C}_{31}\text{-hopane}$ ratio is represented with two different scales. (- - - Hiatus, below dating is not possible)

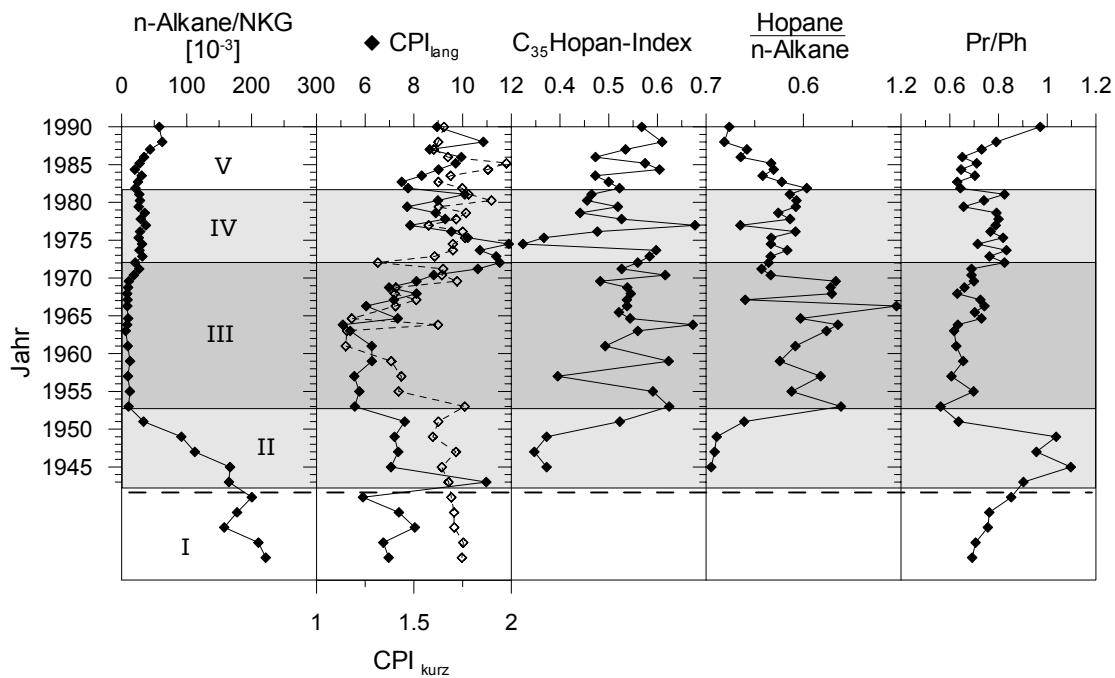


Abb. 55: Identifikation natürlicher und anthropogen belasteter Bereiche in den Sedimenten des Kerns H07. I, V = natürlich, II, IV = belastet, III = hochbelastet (- - - Hiatus, unterhalb ist eine Datierung nicht möglich).

Fig. 55: Identification of natural and anthropogenic polluted sections in the sediment core H13. I, V = natural, II, IV = polluted, III = highly polluted (- - - Hiatus, below dating is not possible).

Der Diploptenindex (Abb. 54) und das n-Alkan/NKG-Verhältnis (Abb. 55) zeigen neben dem unbelasteten Bereich an der Basis auch am Top des Kerns nach 1982 einen Bereich mit geringer Schadstoffbelastung. Mit Hilfe des CPI_{lang}, des Hopan/n-Alkan- und des Pr/Ph-Verhältnisses lässt sich, analog zum Kern H13, der belastete Abschnitt erneut in drei Bereiche unterteilen. Der Bereich II ist beim Kern H07 nur gering ausgebildet.

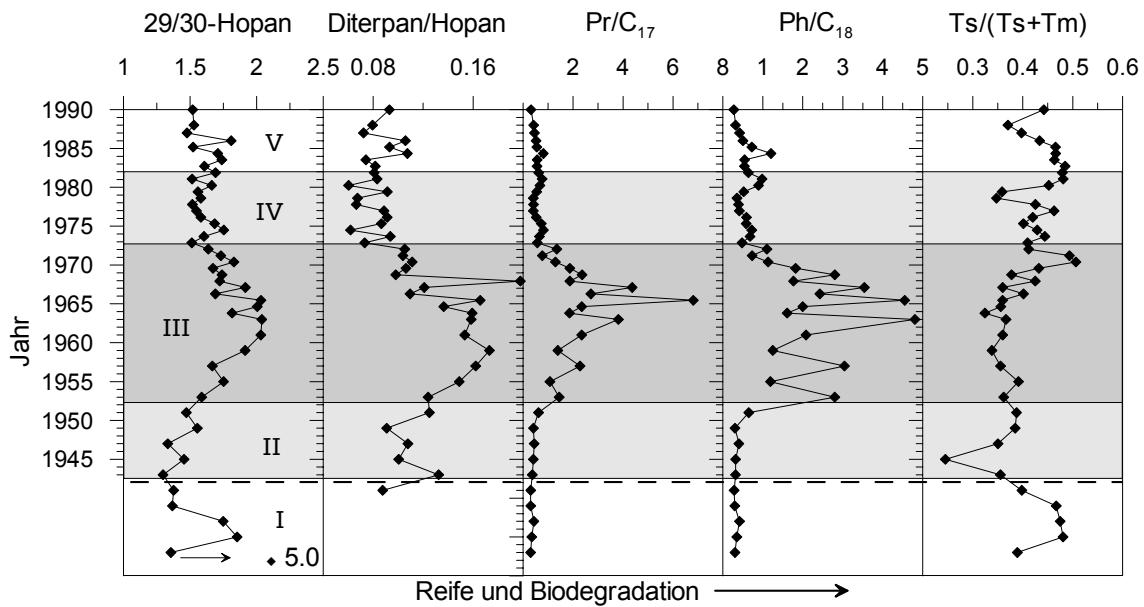


Abb. 56: Identifikation des Kernbereichs mit hoher anthropogener Belastung (III) im Kern H07.
(- - - Hiatus, unterhalb ist eine Datierung nicht möglich.)

Fig. 56: Identification of the anthropogenic highly polluted sections (III) in the sediments of core H07.
(- - - Hiatus, below dating is not possible)

Der Bereich mit hoher Belastung (III) wird durch die Parameter Pr/C₁₇ und Py/C₁₈, die in Abb. 56 dargestellt sind, besonders gut deutlich.

Wie der Kern H13 zeigt auch der Kern H07 eine gut Korrelation der über den CPI_{lang} abgeschätzten anthropogenen Einträge (A) und der Primärenergie-Erzeugung aus Steinkohle. Die Biomarkerverteilung deutet auch hier auf den Eintrag biodegraderter Schmieröle aus dem Verkehr hin.

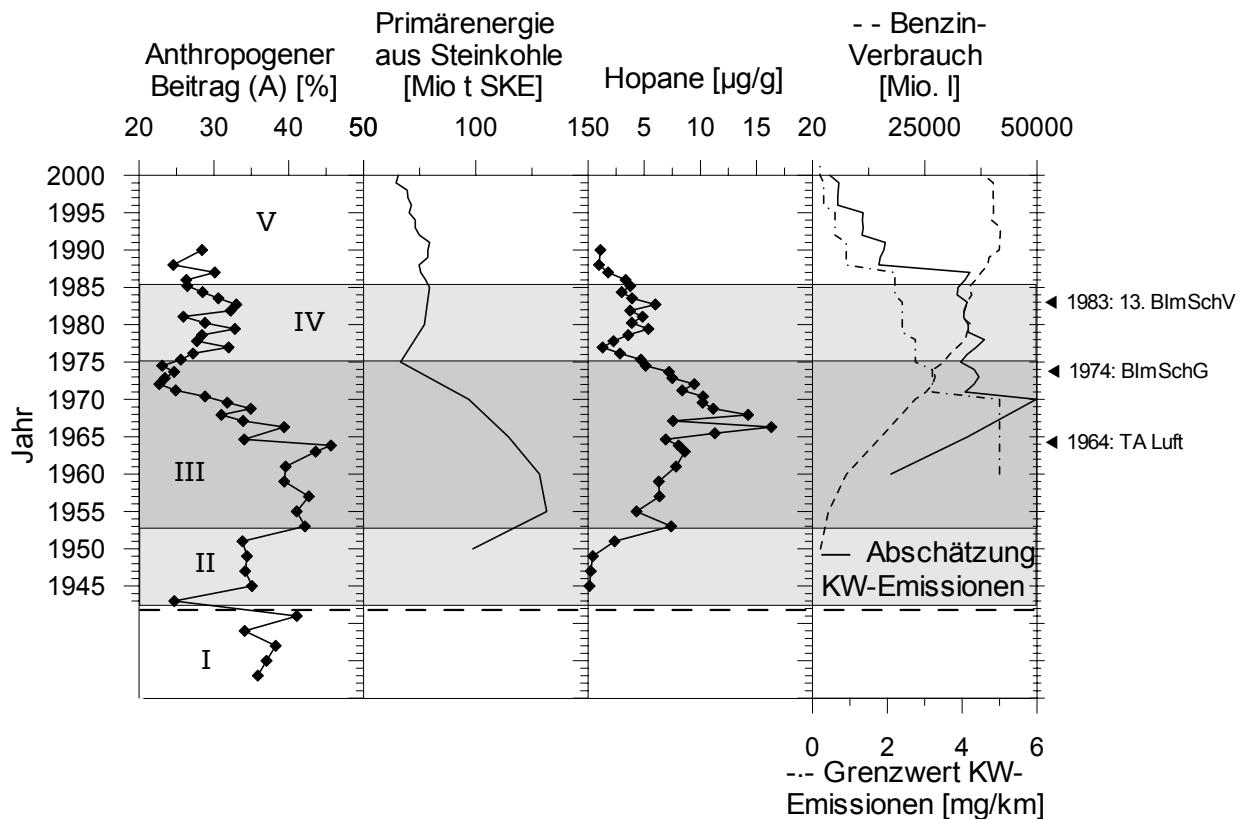


Abb. 57: Abschätzung anthropogener Einträge (A) der langkettigen n-Alkane und Hopane im Kern H07 (I, V = natürlich, II, IV = belastet, III = hochbelastet, - - - Hiatus, unterhalb ist eine Datierung nicht möglich). Vergleich mit relevanten Emissionsquellen (Steinkohleverbrennung und Verkehr) und rechtlichen Maßnahmen.

Fig. 57: Estimation of anthropogenic input (A) of longchain n-alkanes and hopanes in core H07 (I, V = natural, II, IV = polluted, III = highly polluted, - - - Hiatus, below dating is not possible). Comparison with relevant emission sources (hard coal combustion and traffic) and legislation.

4.2.2 Stauanlage Echthausen

Die Sedimentproben des Kerns E02 zeigen bei Hopanen und Steranen ähnliche Konzentrationen wie beim Kern H07. Die Konzentration des NKG ist nur etwa ein Drittel. Die n-Alkan-Konzentrationen sind jedoch fast doppelt so hoch. Die Korrelation aller Alkanklassen mit dem TOC ist sehr gut (Abb. 58). R^2 liegt zwischen 0,568 und 0,739. Dies deutet auf einen an die organische Matrix gebundenen Eintrag hin.

Beim Kern E02 ist eine eindeutige Abgrenzung zwischen kontaminierten und nicht kontaminierten Bereichen mit Hilfe der Konzentrationen nicht möglich. Die Konzentrationen von n-Alkanen, NKG, Steranen und Hopanen nehmen von der Basis bis zum Top kontinuierlich ab.

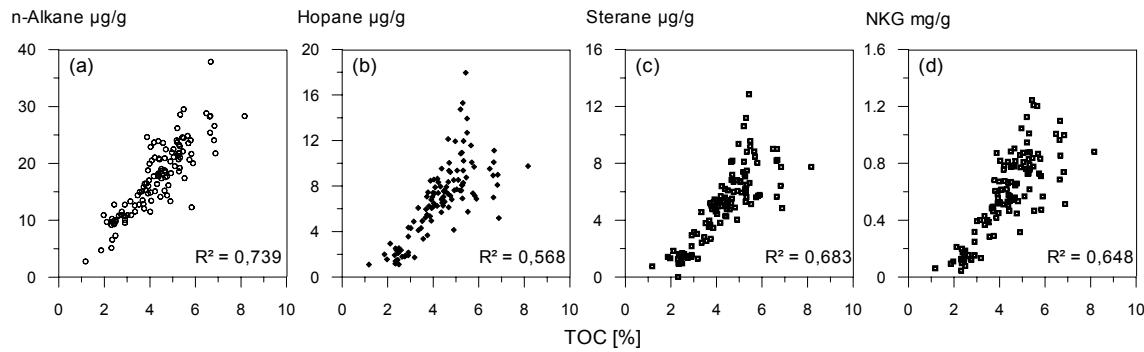


Abb. 58: Abhängigkeit gesättigter KW vom TOC im Kern E02: (a) n-Alkane (C_{12} bis C_{33}), (b) Hopane {= $Ts + Tm + C_{29} + C_{29}Ts + C_{30} + C_{31}(R+S) + C_{32}(R+S) + C_{33}(R+S) + C_{34}(R+S) + C_{35}(R+S)$ }, (c) Sterane (Summe m/z 217), (d) NKG.

Fig. 58: Correlation of saturated HC with TOC in core E02: (a) n-Alkanes (C_{12} to C_{33}), (b) hopanes {= $Ts + Tm + C_{29} + C_{29}Ts + C_{30} + C_{31}(R+S) + C_{32}(R+S) + C_{33}(R+S) + C_{34}(R+S) + C_{35}(R+S)$ }, (c) steranes (sum m/z 217), (d) UCM.

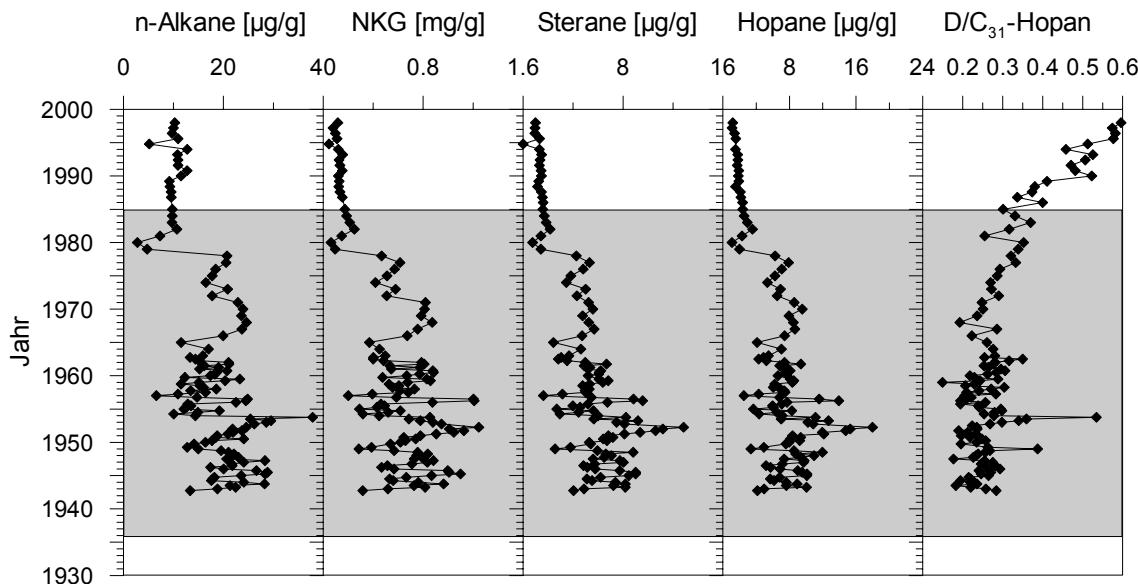


Abb. 59: Zusammensetzung der Alkane in den Sedimenten des Kerns E02. Der grau hinterlegte Bereich entspricht dem anthropogen beeinflussten Bereich (II-IV) im Harkortsee.

Fig. 59: Composition of alkanes in the sediments of core E02. The grey shaded area represents the anthropogenic influenced core sections (II-IV) of Lake Harkort.

Diplopten-Index und n-Alkan/NKG-Verhältnis zeigen nur am Top einen natürlich dominierten Bereich, aber nicht an der Basis des Kerns.

Das Pristan/Phytan-Verhältnis (Abb. 60) und die in Abb. 61 dargestellten Biomarker-Ratios zeigen einen Bereich von 1945 bis Anfang der 60er Jahre, der durch eine Biomarkerverteilung definiert ist, die der des hochbelasteten Bereichs (III) der Harkortseekerne ähnlich ist, jedoch zeitlich nicht korreliert.

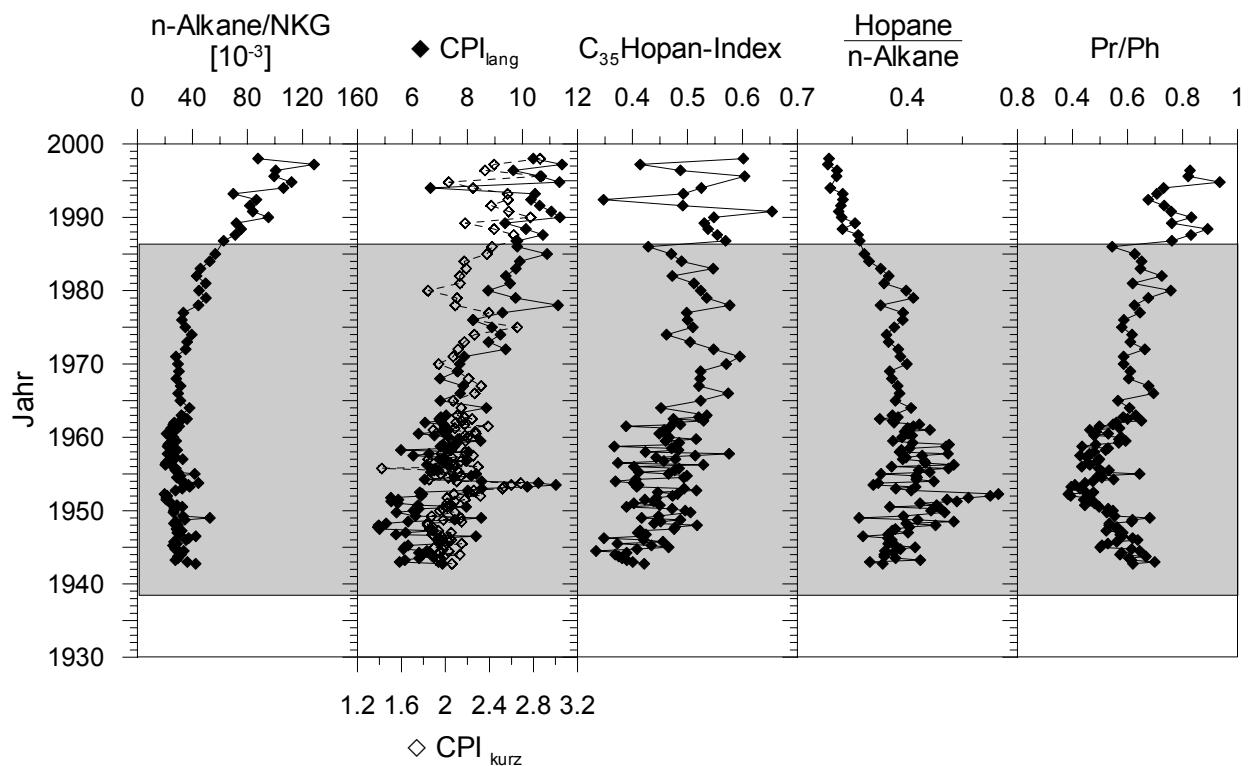


Abb. 60: Identifikation anthropogen belasteter Bereiche in den Sedimenten des Kerns E02.

Fig. 60: Identification of anthropogenic polluted sections in the sediment of core E02.

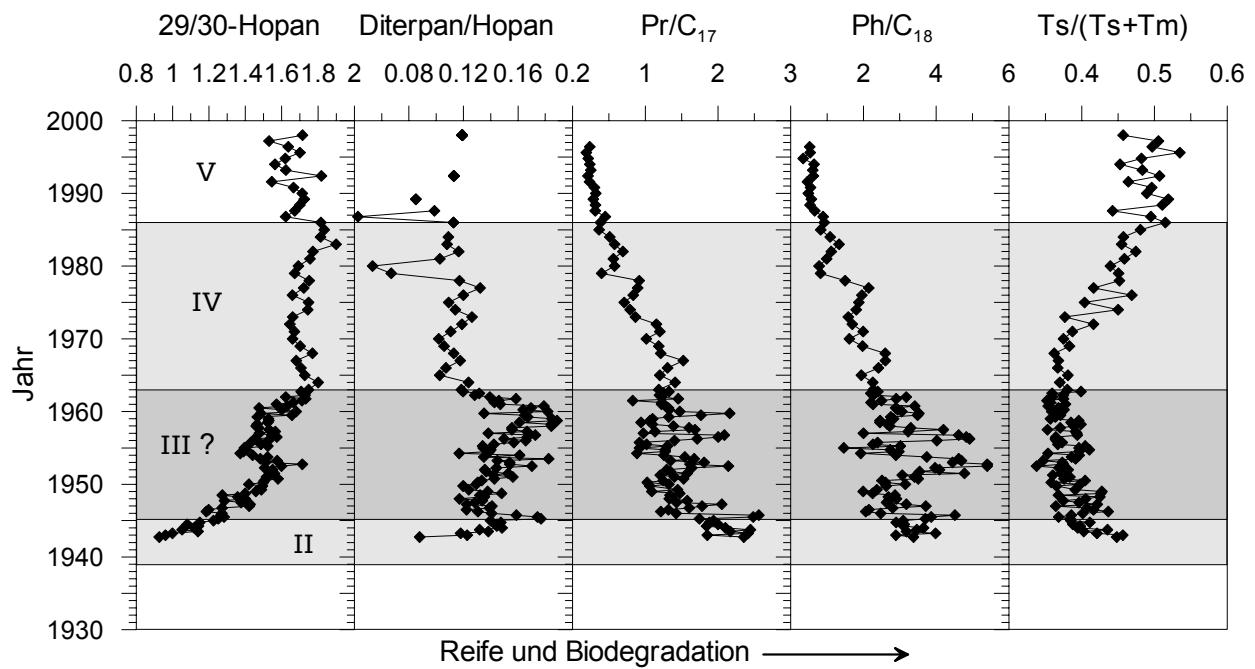


Abb. 61: Mögliche Lage eines anthropogen hochbelasteten Bereichs (III) im Kern E02, analog zu den Kernen H07 und H13.

Fig. 61: Potential position of anthropogenic highly polluted section (III) in core E02, in analogy to the cores H07 and H13.

Der über den CPI_{lang} abgeschätzte anthropogene Eintrag in die Sedimente des Kerns E02 (Abb. 62) ist vergleichbar mit den Harkortseekernen. Er resultiert wahrscheinlich ebenfalls aus der Verbrennung von Steinkohle. Für einen Eintrag von Biomarkern aus dem Verkehr gibt es in Echthausen keine Beweise. Die Belastungen mit Alkanen sind zudem vergleichsweise gering. Der dunkelgraue Bereich, der eine mögliche höhere Belastung anzeigen, findet keine Entsprechung in den dargestellten Emissionsquellen. Für den Konzentrationsverlauf der Alkane ist wahrscheinlich die Sedimentzusammensetzung und insbesondere der TOC verantwortlich

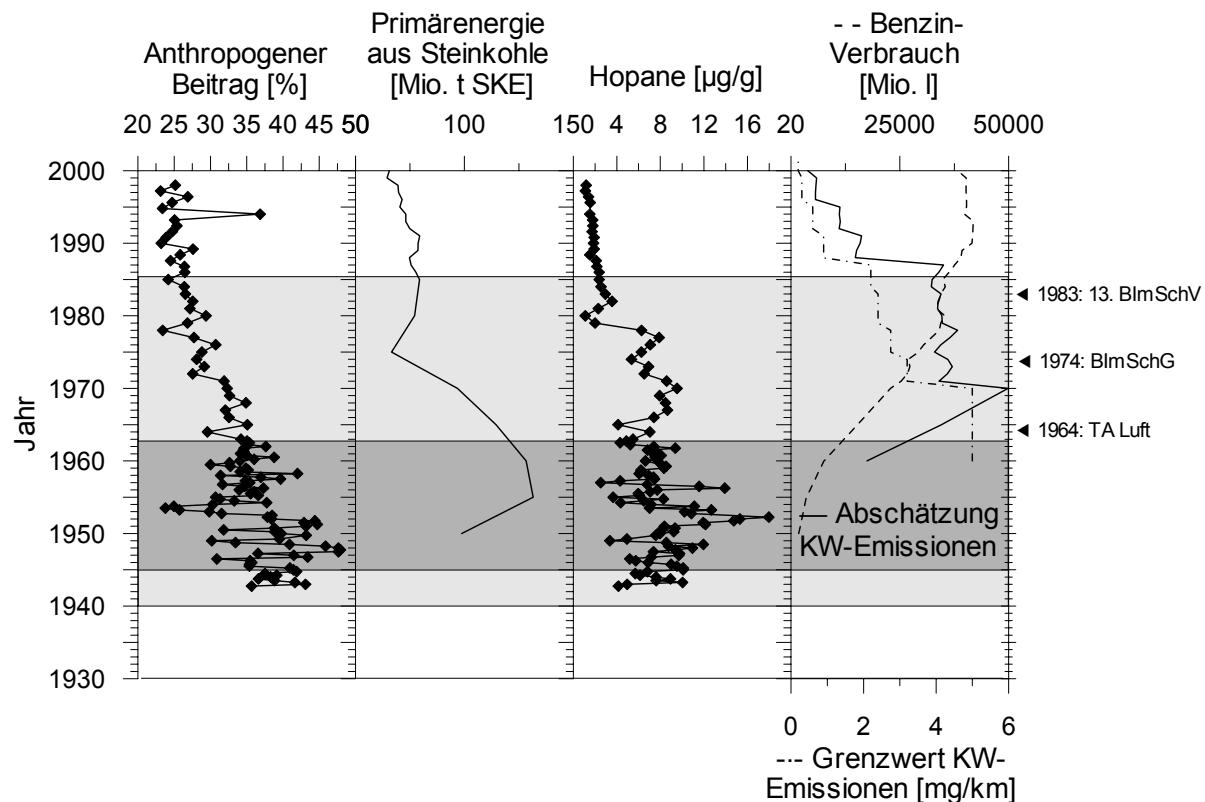


Abb. 62: Abschätzung anthropogener Einträge (A) der langkettigen n-Alkane und Hopane im Kern E02. Vergleich mit relevanten Emissionsquellen (Steinkohleverbrennung und Verkehr) und rechtlichen Maßnahmen.

Fig. 62: Estimation of anthropogenic input (A) of longchain n-alkanes and hopanes in core E02. Comparison with relevant emission sources (hard coal combustion and traffic) and legislation.

4.2.3 Zusammenfassung und Kernvergleich

Alle drei Kerne enthalten größere Mengen an Alkanen aus gemischten Quellen. Die als Biomarker bezeichneten Hopane und Sterane sowie die Verbindungen des NKG stammen aus anthropogenen Quellen. Die n-Alkane können sowohl natürlichen als auch anthropogenen Ursprungs sein. Der Anteil der beiden Quellen an ihrem Eintrag ins Gewässer lässt sich über den CPI_{lang} abschätzen. Der natürliche Anteil liegt dabei zwischen 50 und 80% (bzw. zwischen 40 und 80% bei H13), der anthropogene Anteil entsprechend bei 20 bis 50% (bzw. 60%).

Die Konzentrationen der verschiedenen Alkanklassen und die Biomarker-Ratios deuten auf einen nicht konstanten Eintrag aus mindestens zwei anthropogenen Quellen hin. Der älteste Bereich, der bei den Harkortseekernen durch den Auenlehm abgedeckt wird, kann als wenig anthropogen belastet eingestuft werden. Dieser Kernabschnitt kann beim Echthausen-Kern nicht identifiziert werden. Der Kern E02 beginnt an der Basis direkt mit den mittelbelasteten Sedimenten, deren Basis beim Kern H13 auf 1934 datiert ist. Beim Kern H07 ist der Übergang von Zone I zu II wahrscheinlich durch das „Möhne-Ereignis“ erosiv abgeschnitten. In dem Bereich II liegen erhöhte n-Alkan-Konzentrationen vor. D/C₃₁-Hopan-Ratio und n-Alkan/NKG-Verhältnis weisen geringere Werte als im Bereich I auf. Diese unspezifische Belastung ist wahrscheinlich auf Kohleverbrennung zurückzuführen. Der hochbelastete Bereich beginnt bei den Harkortseekernen um das Jahr 1953 und endet um 1975. Das Maximum der Belastung liegt Mitte der 60er Jahre. Die Biomarkerverteilung deutet in diesem Abschnitt auf Kontamination mit hochmolekularen biodegradierten Mineralölprodukten hin. Der durch den Verkehr emittierte Schmierölanteil kann als Hauptquelle für die Belastung angenommen werden. Ein industrieller Beitrag ist jedoch auch nicht auszuschließen. Dieser Kontaminationsbereich (III) lässt sich im Kern E02 nicht eindeutig belegen und kann nur im Bereich 1945 bis 1963 vermutet werden. Es schließt sich ein Sedimentbereich an, der durch rückgängige Einträge aus allen Quellen definiert ist. Er reicht bei den Harkortseekernen bis Mitte der 80er Jahre. Die Sedimente am Top des Kerns sind nur gering belastet, wie die geringen Konzentrationen und die Indikatoren für natürliche Einträge (D/C₃₁-Hopan und n-Alkane/NKG) beweisen. Dieser Übergang kann auch beim Kern E02 erkannt werden.

Die unterschiedlich starke Korrelation der Alkane mit dem TOC in den drei Seen deutet auf verschiedene Transportmechanismen hin. Beim Kern E02 überwiegt der Anteil der an organische Matrix gebundenen Alkane.

Im Sediment der Harkortseekerne konnten geringe Mengen an Kohlepartikeln nachgewiesen werden. Sie tragen auch zu der Alkan-Belastung bei, sind jedoch mit Biomarkern nicht nachweisbar.

4.3 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

In der vorliegenden Arbeit werden die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) von Naphthalin (C₁₀H₈) bis zum Coronen (C₂₄H₁₂) untersucht. Drei- und mehrkernige kondensierte Heteroaromaten mit Sauerstoff oder Schwefelatomen werden in dieser Gruppe mitberücksichtigt. Im Anhang B finden sich die Strukturen aller untersuchten PAK.

Die PAK sind in der Aromatenfraktion nach MPLC zu finden. Diese Fraktion enthält neben den aromatischen Kohlenwasserstoffen auch Dibenzothiophene und -furane, ebenso wie Benzo-naphtho- oder Dinaphthothiophene und -furane.

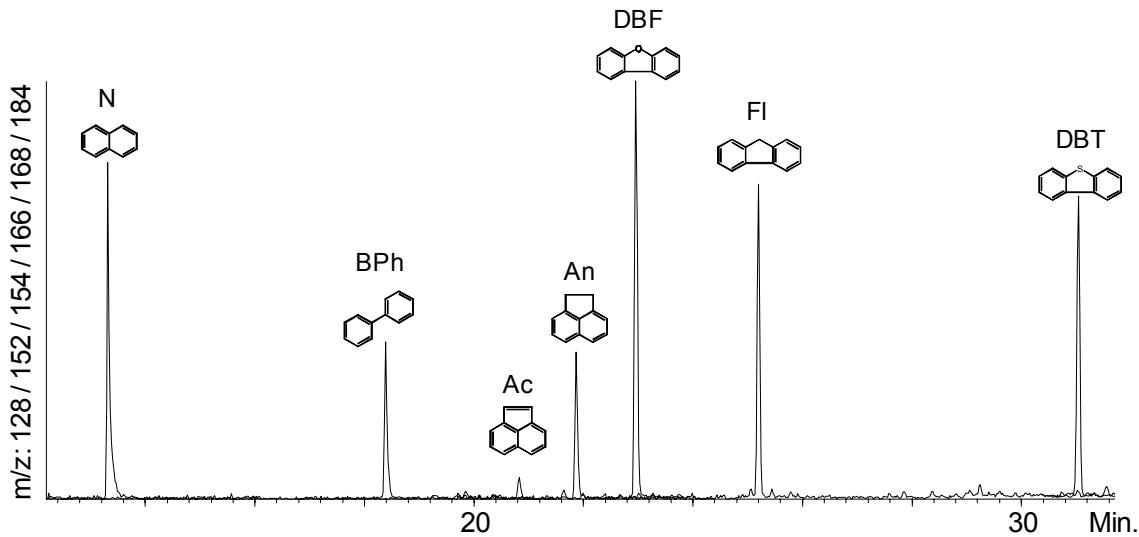


Abb. 63: Ionenspur nichtalkylierter Zwei- und Dreiring-Aromaten und Heteroaromatens mit m/z 128, 152, 154, 166, 168 und 184 (Kern H13, Probe 26; GC-Bedingungen s. 2.6.4).

Fig. 63: Fragmentogram of non alkylated two- and three-ring PAH and heteroaromatics with m/z 128, 152, 154, 166, 168 and 184 (core H13, sample 26; GC conditions s. 2.6.4).

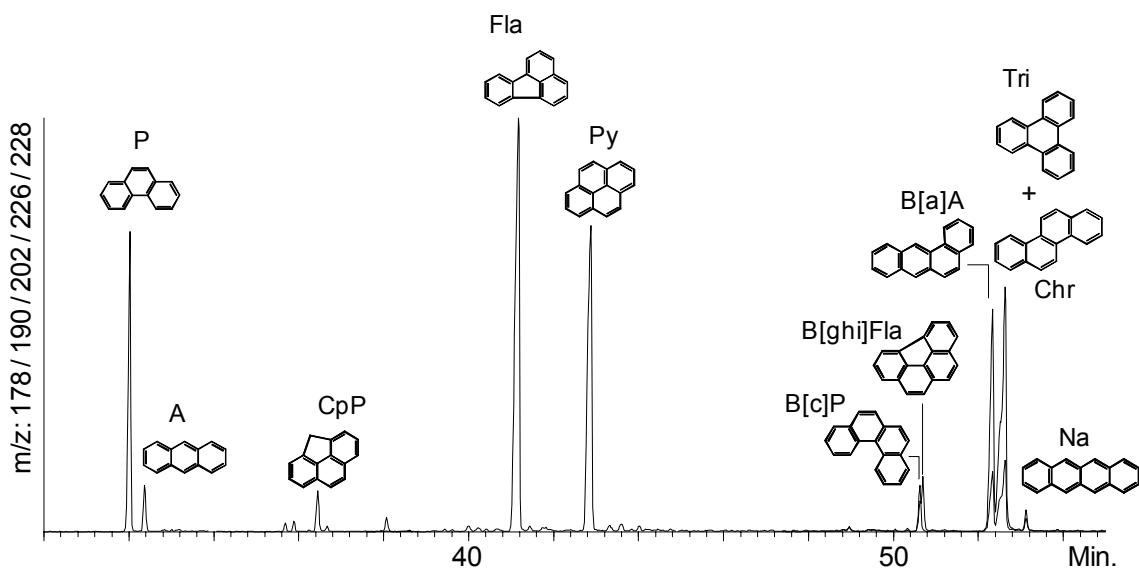


Abb. 64: Ionenspuren nichtalkylierter Drei- und Vierring-PAK mit m/z 178, 190, 202, 226 und 228 (Kern H13, Probe 26; GC-Bedingungen s. 2.6.4).

Fig. 64: Fragmentogram of non alkylated tree- and four-ring PAH with m/z 178, 190, 202, 226 and 228 (core H13, sample 26; GC conditions s. 2.6.4).

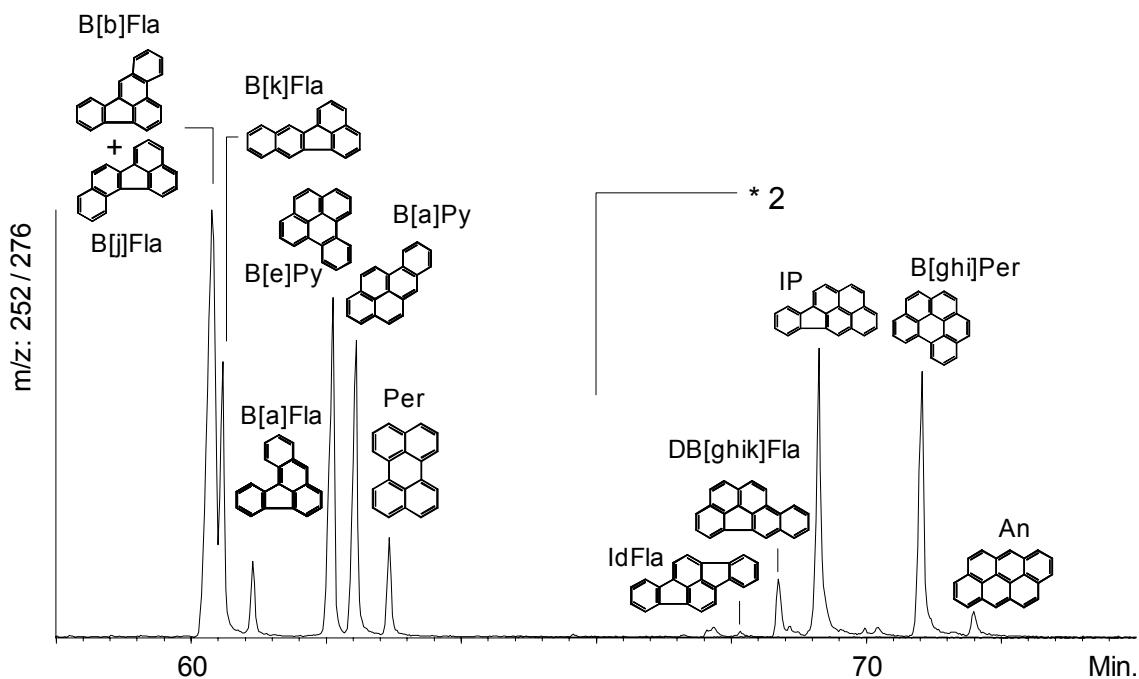


Abb.65: Ionenspuren nichtalkylierter Fünf- und Sechsring-PAK mit m/z 252 und 276 (Kern H13, Probe 26; GC-Bedingungen s. 2.6.4).

Fig.65: Fragmentogram of non alkylated five- and six-ring PAH with m/z 252 and 276 (core H13, sample 26; GC conditions s. 2.6.4).

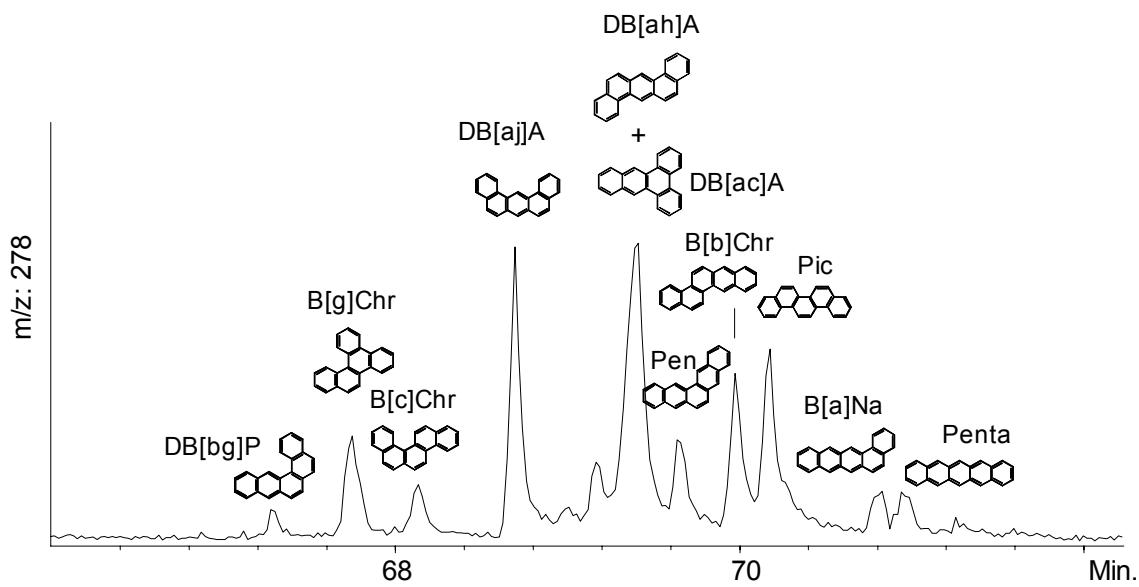


Abb. 66: Ionenspuren nichtalkylierter Fünfring-PAK mit m/z 278 (Kern H13, Probe 26; GC-Bedingungen s. 2.6.4).

Fig. 66: Fragmentogram of non alkylated five-ring PAH with m/z 278 (core H13, sample 26; GC conditions s. 2.6.4).

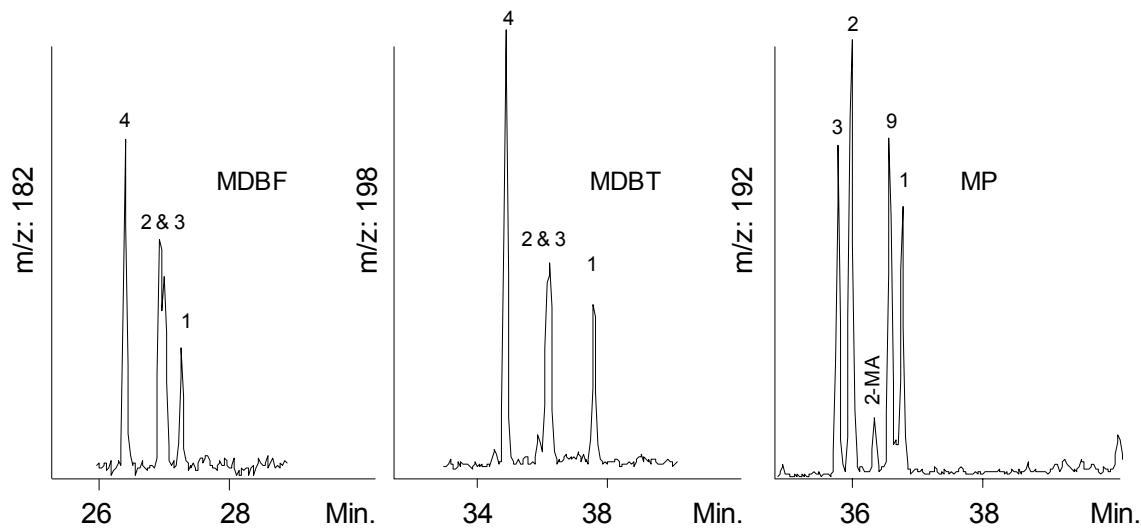


Abb. 67: Ionenspuren der Methyldibenzofurane (MDBF), Methyldibenzothiophene (MDBT) und Methylphenanthrene (MP) (Kern H13, Probe 26; GC-Bedingungen s. 2.6.4).

Fig. 67: Fragmentogram of methyldibenzofuranes (MDBF), methyldibenzothiophenes (MDBT) and methylphenanthrenes (MP) (core H13, sample 26; GC conditions s. 2.6.4).

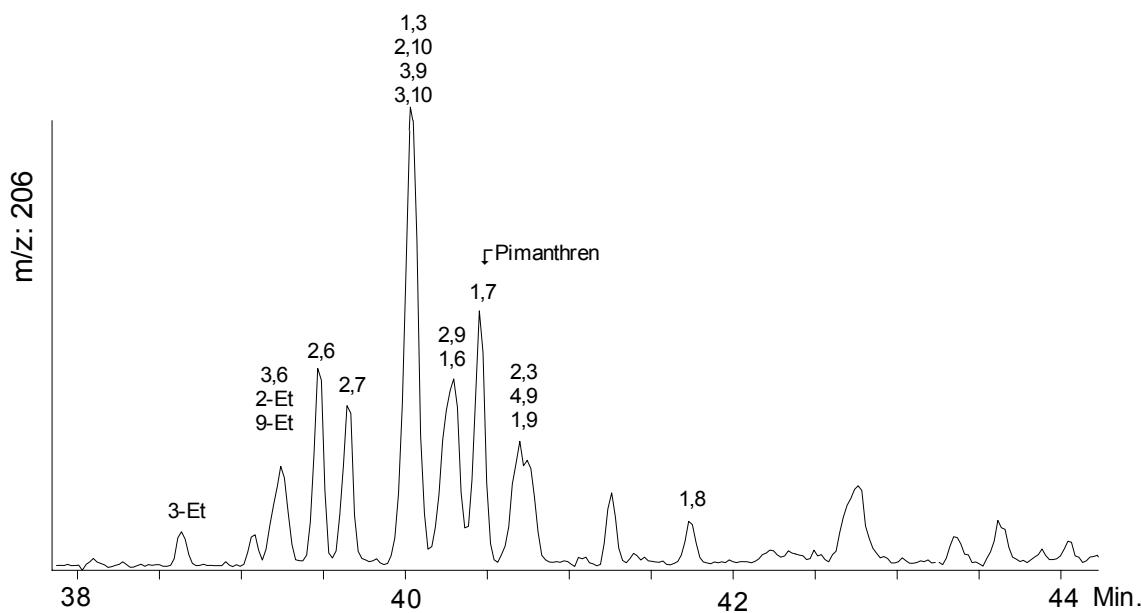


Abb. 68: Ionenspur der Dimethylphenanthrene (DMP) und Ethylphenanthrene m/z 206 (Kern H13, Probe 26; GC-Bedingungen s. 2.6.4).

Fig. 68: Fragmentogram of dimethylphenanthrenes (DMP) and ethylphenanthrenes m/z 206 (core H13, sample 26; GC conditions s. 2.6.4).

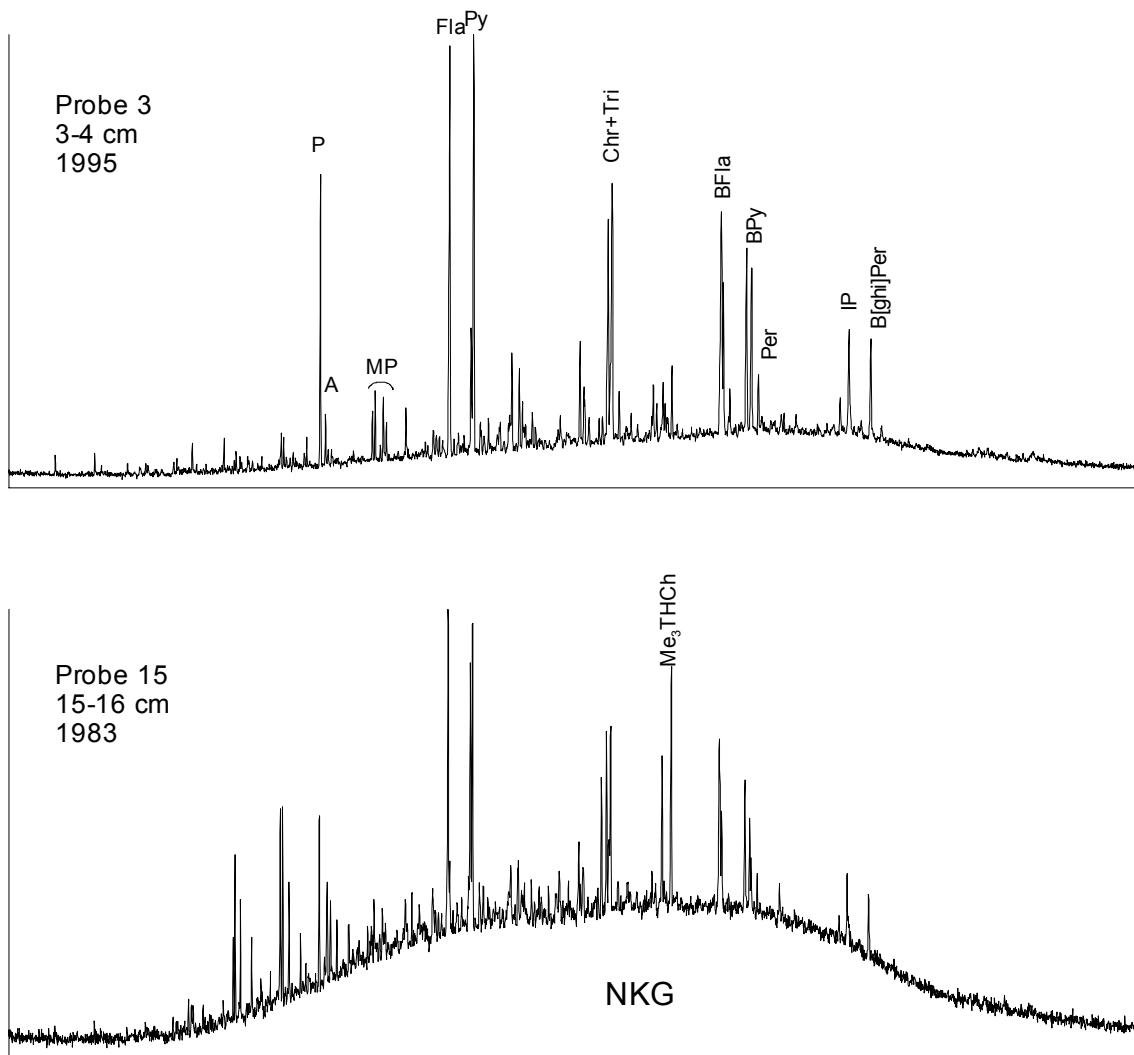


Abb. 69: Gaschromatogramme zweier Aromatenfraktionen ($\text{BF}_{\text{a}} = \text{B}[\text{b}]\text{Fla} + \text{B}[\text{j}]\text{Fla} + \text{B}[\text{k}]\text{Fla}$; $\text{BP}_{\text{y}} = \text{B}[\text{e}]\text{Py} + \text{B}[\text{a}]\text{Py}$; GC-Bedingungen s. 2.6.4).

Fig. 69: GC chromatograms of two aromatic fractions ($\text{BF}_{\text{a}} = \text{B}[\text{b}]\text{Fla} + \text{B}[\text{j}]\text{Fla} + \text{B}[\text{k}]\text{Fla}$; $\text{BP}_{\text{y}} = \text{B}[\text{e}]\text{Py} + \text{B}[\text{a}]\text{Py}$; GC conditions s. 2.6.4).

Zur Identifizierung und Quantifizierung wird eine GC-MS-Kopplung im Scan-mode verwendet. Isomere PAK lassen sich über das Spektrum nicht differenzieren, deshalb werden die meisten PAK über den Vergleich mit externen Standards identifiziert. Die nicht in den Standards vorhandenen PAK werden anhand einer der Literatur entnommenen Elutionsfolge (Nishioka et al. 1986, Poirier & Das 1984, Wise 1985, Lee & Vassilaros 1979, Mössner et al. 1999, Poster et al. 1998) zugeordnet. Abb. 63 bis Abb. 68 zeigen die Peak-Zuweisungen der wichtigsten PAK und Alkyl-PAK. Die GC-Bedingungen sind im Kapitel 2.6.4. beschrieben.

Die Konzentrationen der PAK in den drei Kernen variieren stark. Sie liegen in den Seesedimenten zwischen 5 und 120 µg/g. Die Auenlehmsedimente des Kerns H07 zeigen Werte um 0,1 µg/g bei einem TOC < 1%.

Die PAK sind häufig mit dem organischen Material assoziiert. Alle drei Kerne weisen eine relativ gute Korrelation der PAK mit dem TOC ($R^2 = 0,57-0,84$, s. Abb. 70) auf.

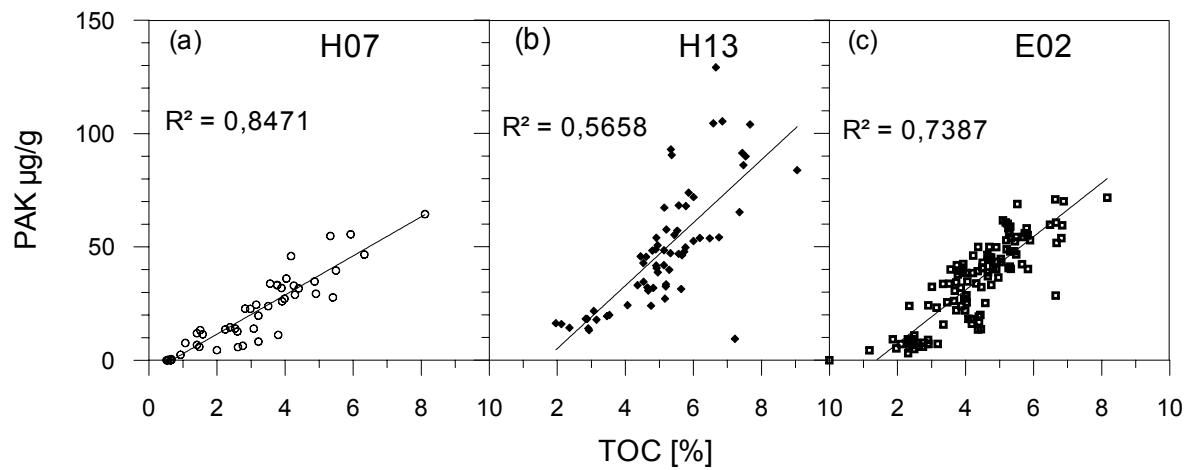


Abb. 70: Korrelation der PAK-Konzentration mit dem TOC in den drei Kernen H07, H13 und E02.

Fig. 70: Correlation of PAH concentration with TOC in the three cores H07, H13 and E02.

4.3.1 Harkortsee

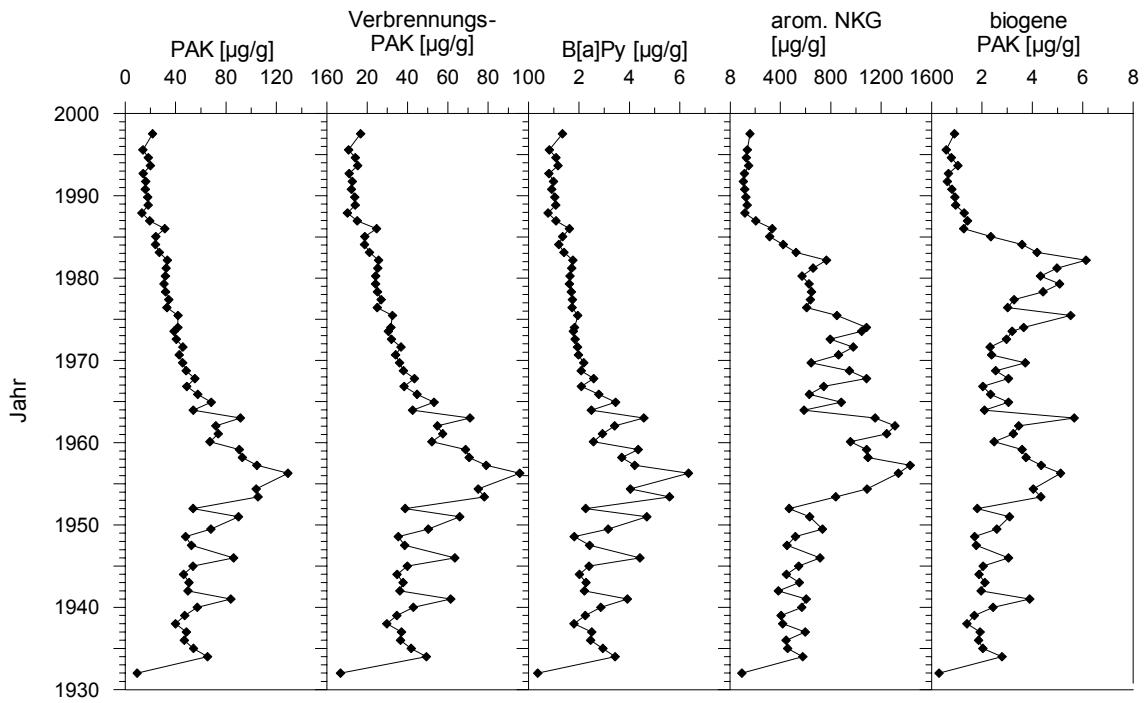


Abb.71: Konzentrationskurven verschiedener PAK-Summen, B[a]Py und des aromatischen NKG im Kern H13.

Fig. 71: Concentration profiles of various PAH sums, B[a]Py, and aromatic UCM for core H13.

Abb. 71 zeigt den Konzentrationsverlauf der PAK, der Verbrennungs-PAK (Summe von Py, Fla, B[a]A, Chr, B[b]Fla, B[j]Fla, B[k]Fla, B[a]Py, B[e]Py, IP und B[ghi]Per) (Takada et al. 1991, Prahl

& Carpenter 1983) und des Benzo[a]pyrens im Kern H13. Die drei Parameter zeigen einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf, so daß auf eine gemeinsame Quelle geschlossen werden kann. Die Werte steigen von der Basis des Kerns bis zum Jahr 1956 an. Einzelne Maxima zeigen sich in den Jahren 1941, 1946 und 1951. Nach 1956 gehen die Konzentrationen zunächst schnell, dann langsamer zurück. Geringe Konzentrationsanstiege erkennt man 1963 und 1986. Das chromatographisch nicht auflösbare komplexe Gemisch der aromatischen Verbindungen (arom. NKG) und die Summe der biogenen PAK (Perylen, Reten, Pimanthren, Tetra- und Octahydro-chrysene) zeigen einen anderen Kurvenverlauf und stammen somit nicht aus derselben Quelle. Das NKG zeigt erhöhte Werte zwischen 1953 und 1985 mit Maximalwerten in den Jahren 1957 und 1962. Die Korrelation mit dem NKG der Alkane ist sehr gut ($R^2 = 0,8$). Die Kurve der biogenen Aromaten verläuft bis Anfang der 60er Jahre relativ parallel zur Kurve der Gesamt-PAK. Während die PAK ab den 60er Jahren zurückgehen, steigen die Konzentrationen der biogenen Aromaten an und erreichen ein Maximum um 1982. Danach gehen auch hier die Konzentrationen zurück und liegen nach 1985 um 1 µg/g.

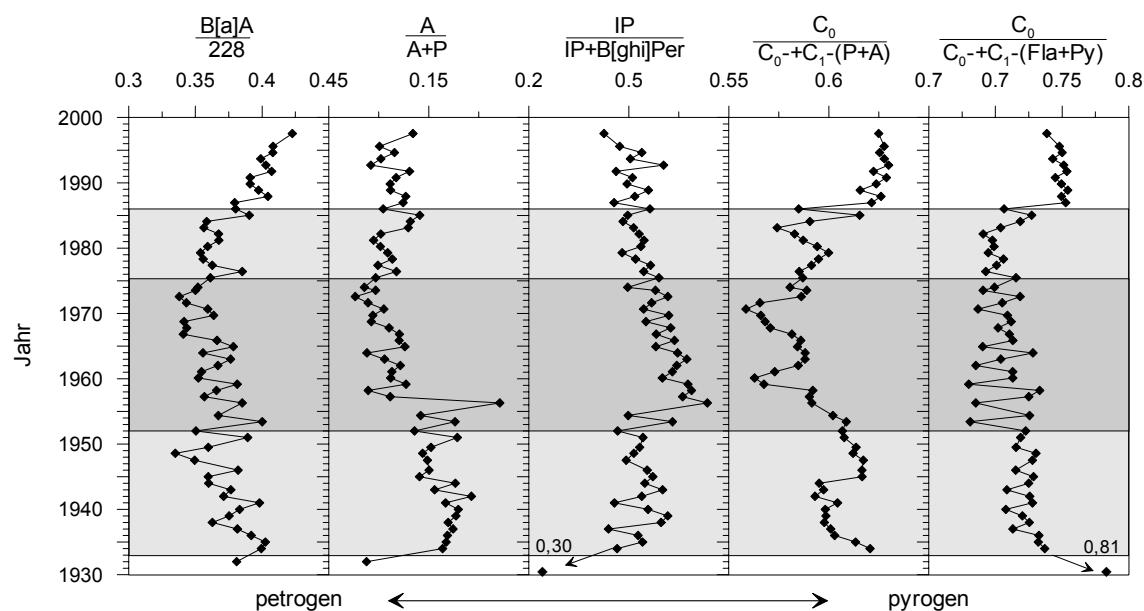


Abb. 72: PAK-Ratios zur Unterscheidung petrogen oder pyrogen dominierter Sedimentbereiche des Kerns H13.

Fig. 72: PAH ratios for differentiation of petrogenic or pyrogenic dominated sediment sections in core H13.

Die PAK-Ratios, die in Abb. 72 dargestellt sind, eignen sich zur Differenzierung von petrogenen und pyrogenen Einträgen. Im gesamten Kernbereich liegen die Werte der dargestellten Ratios in dem für Verbrennungsprozesse typischen Bereich. Zwei Zonen grenzen sich von den restlichen Proben (grau hinterlegt) ab. Dies ist zum einen die unterste Probe, die schon im Auenlehm liegt, und die Proben Mitte der 80er Jahre und jünger.

Mit Hilfe der in Abb. 73 und Abb. 74 dargestellten Ratios lässt sich, wie schon bei den Alkanen, ein weiterer Bereich abgrenzen. Es ergeben sich insgesamt fünf Bereiche, die denen der Alkane entsprechen. Auch die Deutung lässt sich übertragen: Bereich I entspricht dem Auenlehm. Bereich II ist mäßig belastet, und die Einträge stammen hauptsächlich aus Kohlenfeuerung. Die Zone III wird durch petrogene Einträge überprägt. Alkylierte PAK überwiegen (MP/P, C₄N/P, MDBT/DBT). Die Werte des MDBT/MDBF-Ratios weisen auf den Eintrag von Mineralölprodukten hin. Die sich anschließende IV. Zone zeigt zurückgehende Konzentrationen des aromatischen NGKs, und verschiedene Ratios (B[a]Py/(B[a]Py+B[e]Py), MDR, MPI 1, MP/P, MDBT/MDBF) weisen auf einen Rückgang der petrogenen Emissionen hin. Der Sedimentabschnitt V ist als gering belastet anzusehen. Die geringen Einträge sind erneut pyrogen dominiert.

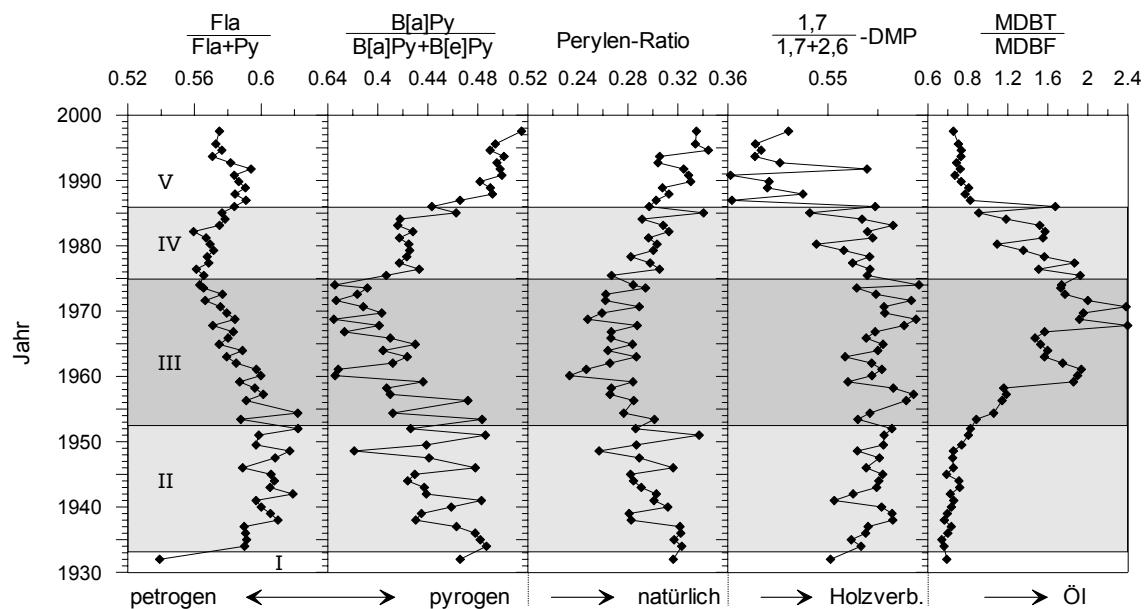


Abb. 73: PAK-Ratios zur Identifizierung verschiedener Eintragsquellen der PAK in den Sedimenten des Kerns H13 (I, V = natürlich, II, IV = belastet, III = hochbelastet).

Fig. 73: PAH ratios for identification of various emission sources for PAH in the sediments of core H13 (I, V = natural, II, IV = polluted, III = highly polluted).

Die Alkylhomologendiagramme für die Naphthaline und Phenanthrene (Abb. 75) zeigen in dem als Belastungszone III definierten Bereich stark erhöhte Anteile von alkylierten PAK. Für Naphthaline liegt das Maximum bei den Tetramethyl-Homologen, für die Phenanthrene bei den Trimethyl-Homologen.

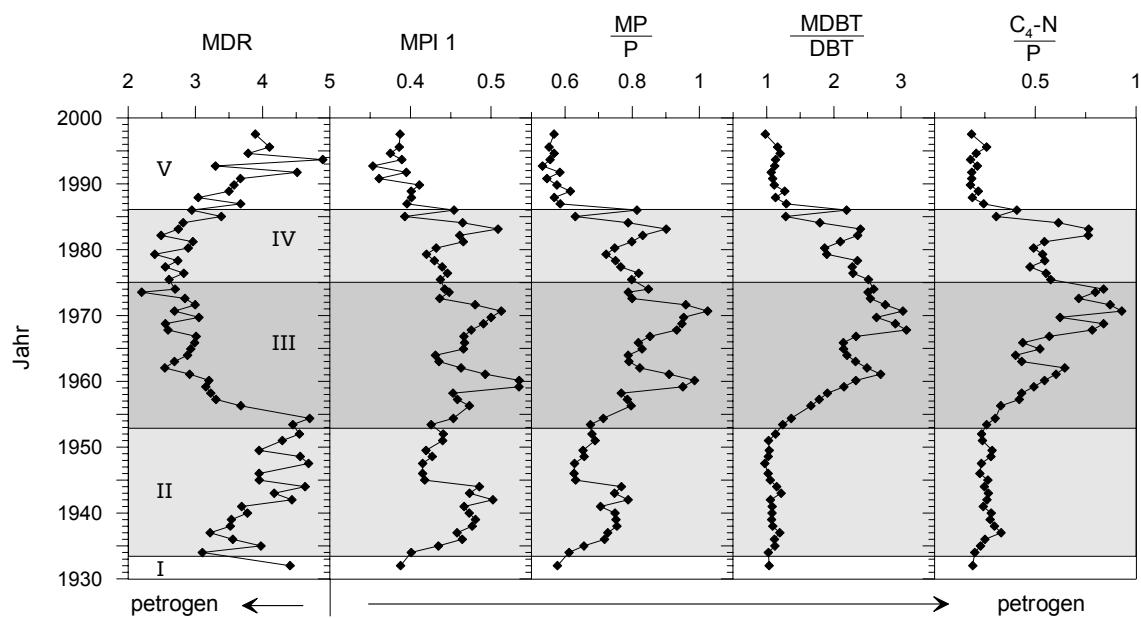


Abb. 74: PAK-Ratios zur Quantifizierung petrogener Emissionsquellen der PAK in den Sedimenten des Kerns H13 (I, V = natürlich, II, IV = belastet, III = hochbelastet).

Fig. 74: PAH ratios for quantification of petrogenic emission sources for the PAH in the sediments of core H13 (I, V = natural, II, IV = polluted, III = highly polluted).

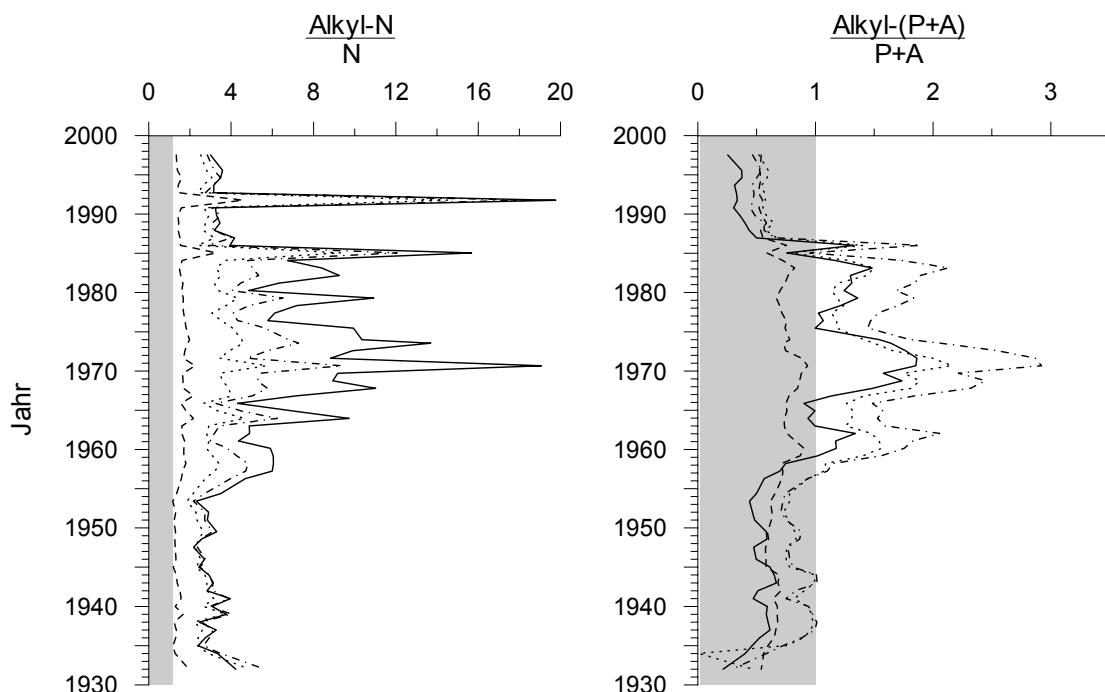


Abb. 75: C₀ normierte Darstellung der Alkylhomologen von Naphthalin und Phenanthren / Anthracen: C₁ (---), C₂ (···), C₃ (· · ·), C₄ (—) im Kern H13. Der graue Bereich entspricht dem Wert 1 und symbolisiert das unalkylierte Naphthalin bzw. Phenanthren+Anthracenes.

Fig. 75: C₀ normalised alkyl homologue plot of naphthalenes and phenanthrenes / anthracenes: C₁ (---), C₂ (···), C₃ (· · ·), C₄ (—) in core H13, the grey shaded area represents the value 1 and symbolises the non alkylated parent compounds.

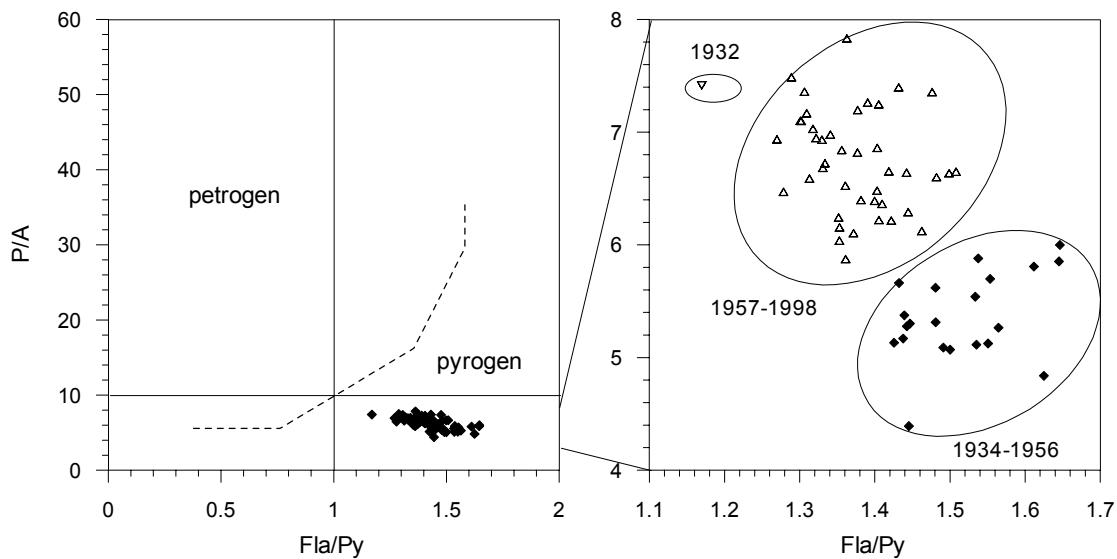


Abb. 76 : Einteilung der Sedimentproben des Kerns H13 in petrogen und pyrogen dominierte Proben mit Hilfe der Verhältnisse P/A und Fla/Py (Budzinski et al. 1997).

Fig. 76 : Identification of petrogenic and pyrogenic dominated sediment samples for core H13 using P/A and Fla/Py ratios (Budzinski et al. 1997).

Trägt man P/A gegen Fla/Py auf (Abb. 76), lassen sich petrogene Quellen von pyrogenen Quellen besonders anschaulich differenzieren. Die Proben des Kerns H13 liegen alle im pyrogenen Bereich, können jedoch noch weiter in drei Bereiche unterteilt werden. Die unterste Probe von 1932 ist am stärksten petrogen geprägt. Die anschließenden Proben von 1934 bis 1956 liegen am weitesten auf der pyrogenen Seite. Die Proben von 1957 bis zum Top (1998) haben dann wieder einen etwas größeren Anteil petrogener PAK.

Die biogenen PAK sind in Abb. 77 dargestellt. Das nicht-alkylierte Perylen, aber auch die alkylierten Phenanthrene, Reten und Pimanthren, zeichnen den Verlauf der PAK nach. Sie stammen somit ebenfalls aus Verbrennungsquellen, hauptsächlich Kohleverbrennung. Einen anderen Verlauf zeigen die Konzentrationen der Trimethyltetrahydrochrysene (Me_3THCh) und der Tetramethyloctahydrochrysene (Me_4OHCh). Diese zeigen untereinander einen vergleichbaren Kurvenverlauf, der von dem der anderen PAK abweicht. Ihre Maxima liegen in den Jahren 1975, 1979 und 1982.

Die Zeit-Konzentrationskurven verschiedener PAK-Summen für den Kern H07 sind in Abb. 78 dargestellt. Wie beim Kern H13 verlaufen PAK-Konzentration, Verbrennungs-PAK und B[a]Py-Konzentration parallel. Die Konzentration des aromatischen NKG zeigt ebenfalls Ähnlichkeiten, jedoch weist sie zwischen 1960 und 1970 erhöhte Werte auf. Die Konzentrationen der biogenen PAK zeigen besonders hohe Werte zwischen 1970 und 1975, die mit ebenfalls erhöhten PAK-Werten zusammenfallen.

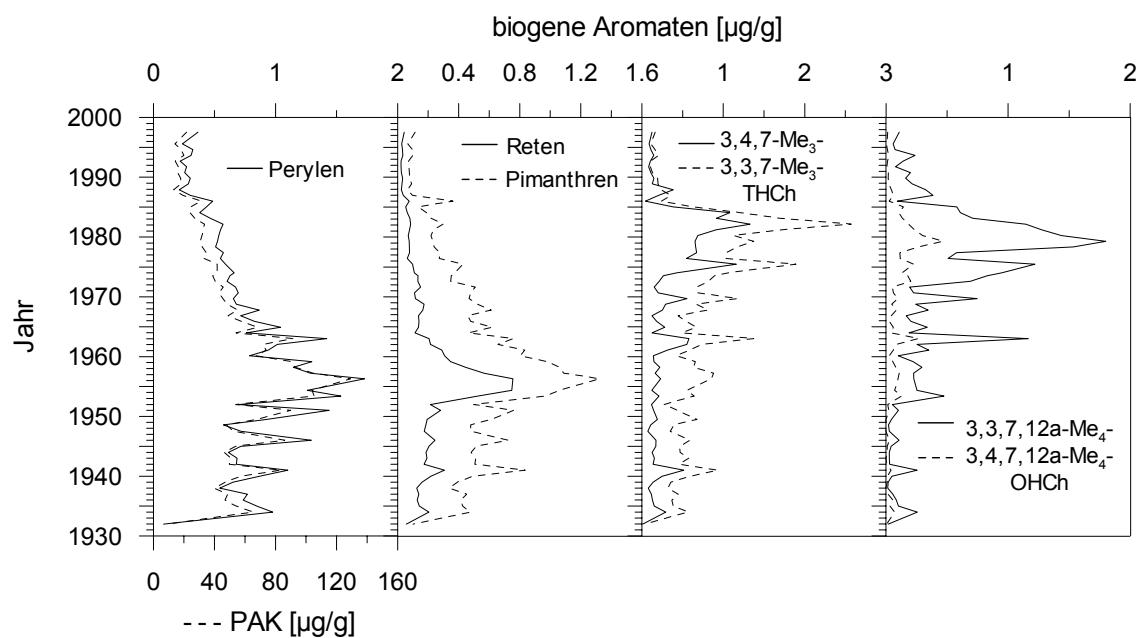


Abb. 77: Biogene PAK im Kern H13: Perylen, Reten, Pimanthren, Trimethyltetrahydrochrysene (Me_3THCh), Tetramethyloctahydrochrysene (Me_4OHCh).

Fig. 77: Biogene PAH in core H13: perylene, retene, pimanthrene, trimethyltetrahydrochrysenes (Me_3THCh), and tetramethyloctahydrochrysenes (Me_4OHCh).

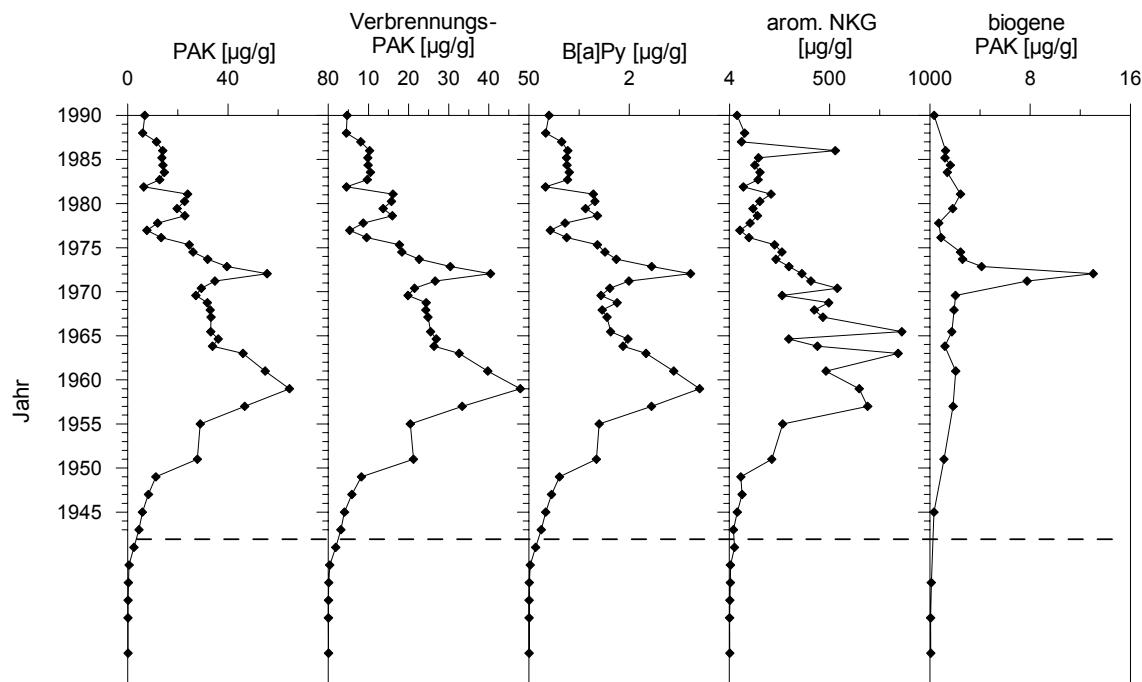


Abb. 78: Konzentrationskurven verschiedener PAK-Summen, B[a]Py und des aromatischen NKG im Kern H07 (- - Hiatus, unterhalb ist eine Datierung nicht möglich).

Fig. 78: Concentration profiles of various PAH sums, B[a]Py, and aromatic UCM for core H07 (- - Hiatus, below dating is not possible).

Der im Auenlehm gelegene Bereich (vor dem Hiatus) zeichnet sich durch geringe Konzentrationen aus (I), aber auch durch geringe Werte der Ratios $B[a]A/228$, $A/(A+P)$, $C_0/(C_0+C_1-(Py+Fla))$, $B[a]Py/(B[a]Py+B[e]Py)$ (Abb. 79). Das Perylen-Ratio ist in diesem Bereich sehr hoch (Abb. 80). Alles deutet auf natürliche und unbelastete Sedimente hin.

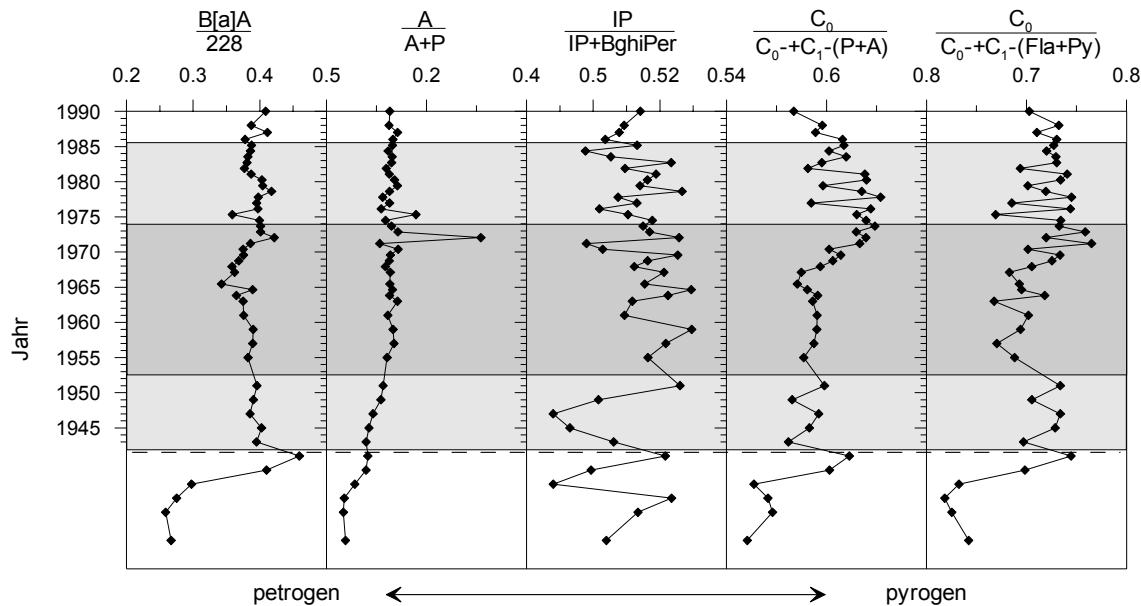


Abb. 79: PAK-Ratios zur Unterscheidung petrogen oder pyrogen dominierter Sedimentbereiche des Kerns H07(- - - Hiatus, unterhalb ist eine Datierung nicht möglich).

Fig. 79: PAH ratios for differentiation of petrogenic or pyrogenic dominated sediment sections in core H07(- - - Hiatus, below dating is not possible).

Es lassen sich wie beim Kern H13 dieselben fünf Bereiche erkennen. Diese stimmen auch mit den für die Alkane definierten Bereichen überein. Der Bereich mit höheren Einträgen aus petrogenen Quellen liegt in diesem Kern zwischen 1953 und 1975 (Abb. 81). Das wird auch durch die Alkylhomologendiagramme der Naphthaline und Phenanthrene bestätigt (Abb. 82).

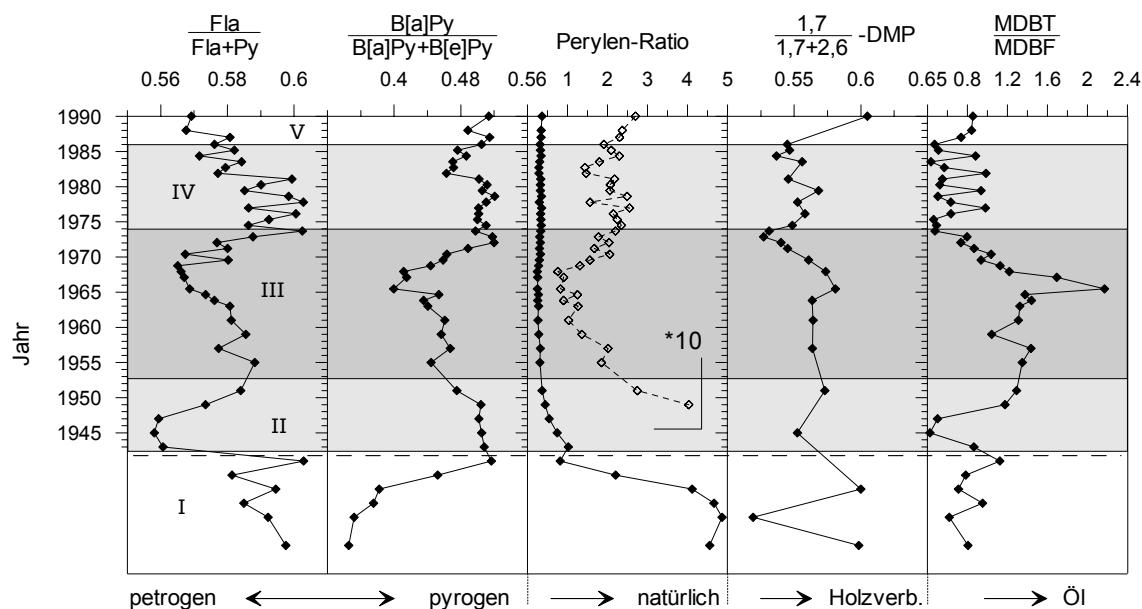


Abb. 80: PAK-Ratios zur Identifizierung verschiedener Eintragsquellen der PAK in den Sedimenten des Kerns H07 (I, V = natürlich, II, IV = belastet, III = hochbelastet, - - - Hiatus, unterhalb ist eine Datierung nicht möglich).

Fig. 80: PAH ratios for identification of various emission sources for PAH in the sediments of core H07 (I, V = natural, II, IV = polluted, III = highly polluted, - - - Hiatus, below dating is not possible).

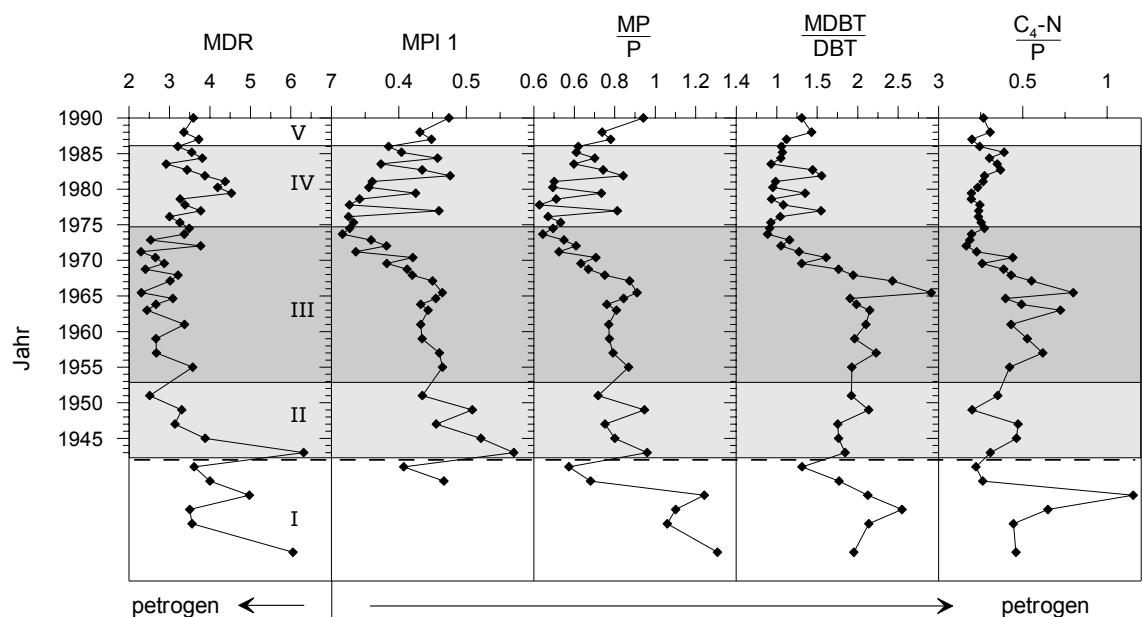


Abb. 81: PAK-Ratios zur Quantifizierung petrogener Emissionsquellen der PAK in den Sedimenten des Kerns H07 (I, V = natürlich, II, IV = belastet, III = hochbelastet, - - - Hiatus, unterhalb ist eine Datierung nicht möglich).

Fig. 81: PAH ratios for quantification of petrogenic emission sources for the PAH in the sediments of core H07 (I, V = natural, II, IV = polluted, III = highly polluted, - - - Hiatus, below dating is not possible).

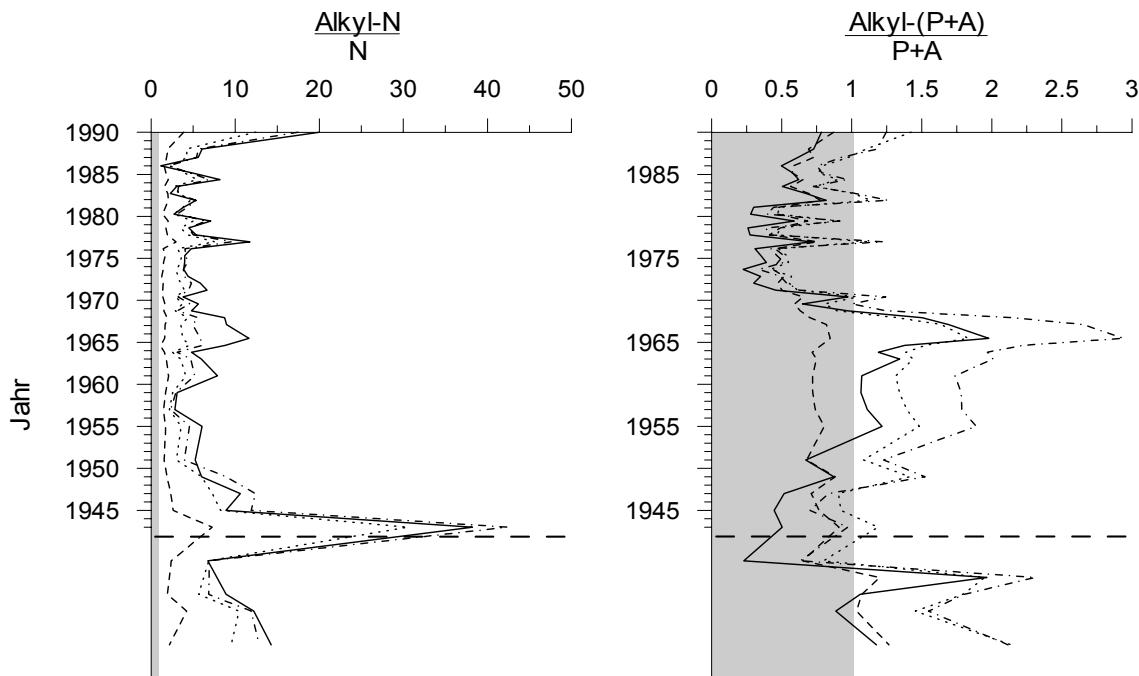


Abb. 82: C_0 normierte Darstellung der Alkylhomologen von Naphthalin und Phenanthren / Anthracen: C_1 (---), C_2 (· · ·), C_3 (· - ·), C_4 (—) im Kern H07. Der graue Bereich entspricht dem Wert 1 und symbolisiert das unalkylierte Naphthalin bzw. Phenanthren+Anthracen (--- Hiatus, unterhalb ist eine Datierung nicht möglich).

Fig. 82: C_0 normalised alkyl homologue plot of naphthalenes and phenanthrenes / anthracenes: C_1 (---), C_2 (· · ·), C_3 (· - ·), C_4 (—) in core H07, the grey shaded area represents the value 1 and symbolises the non alkylated parent compounds. (--- Hiatus, below dating is not possible).

Die Alkylhomologenverteilung der Naphthaline wird dominiert von den höher alkylierten Homologen. Den Maximalwert erreichen alle alkylierten Naphthaline im Jahr 1944. Die Alkylphenanthrene sind nur in dem petrogen kontaminierten Bereich und im Auenlehm höher konzentriert als das nichtalkylierte Phenanthren und Anthracen. Das Maximum liegt wie beim Kern H13 bei den dreifach alkylierten Phenanthrenen.

Auch die Proben des Kerns H07 liegen im P/A - Fla/Py - Diagramm im pyrogenen Bereich. Eine Ausnahme bilden die Proben vor 1943, die schon im Auenlehm liegen.

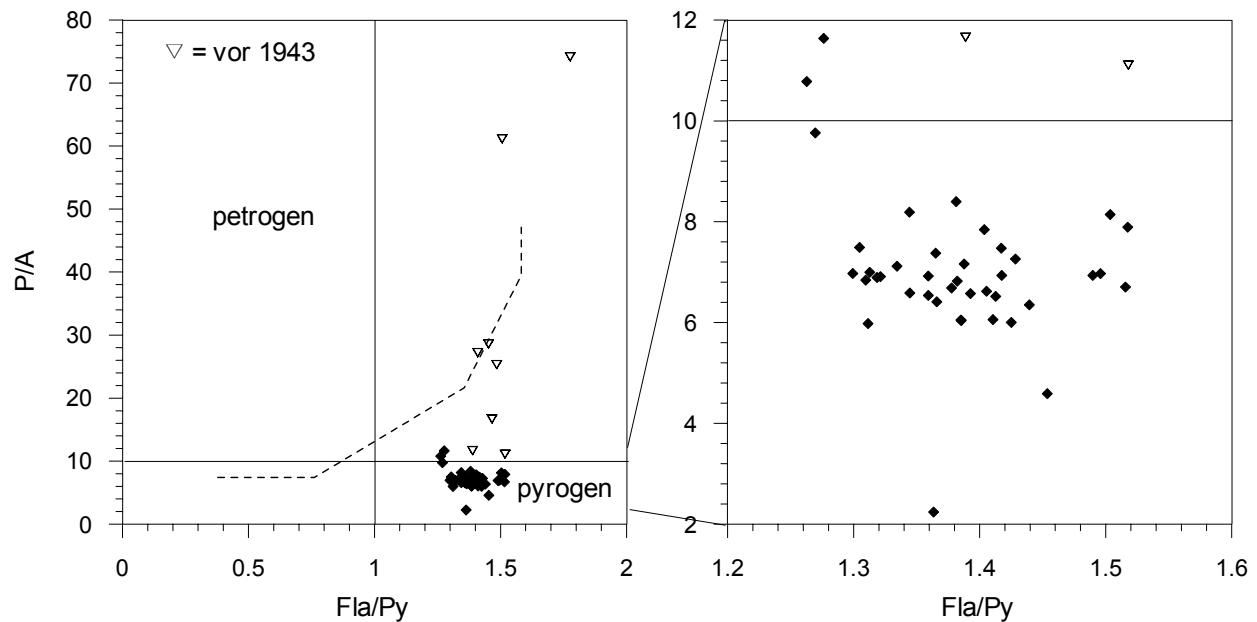


Abb. 83 : Einteilung der Sedimentproben des Kerns H07 in petrogen und pyrogen dominierte Proben mit Hilfe der Verhältnisse P/A und Fla/Py (Budzinski et al. 1997).

Fig. 83 : Identification of petrogenic and pyrogenic dominated sediment samples for core H07 using P/A and Fla/Py ratios (Budzinski et al. 1997).

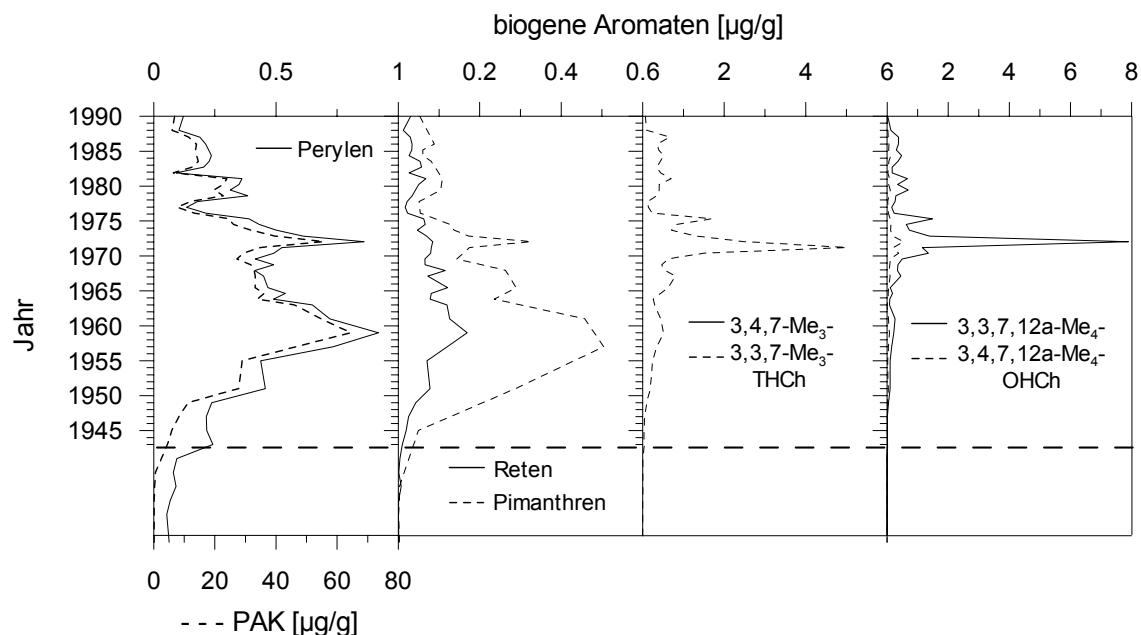


Abb. 84: Biogene PAK im Kern H07: Perylen, Reten, Pimanthren, Trimethyltetrahydrochrysene (Me_3THCh), Tetramethyloctahydrochrysene (Me_4OHCh) (--- Hiatus, unterhalb ist eine Datierung nicht möglich).

Fig. 84: Biogene PAH in core H07: perylene, retene, pimanthrene, trimethyltetrahydrochrysenes (Me_3THCh), and tetramethyloctahydrochrysenes (Me_4OHCh) (--- Hiatus, below dating is not possible).

Die biogenen PAK: Perylen, Reten und Pimanthren zeigen einen Verlauf, der dem der Gesamt-PAK entspricht. Die Tetra- und Octahydrochrysene zeigen ein abweichendes Verhalten. Sie weisen um das Jahr 1972 sehr hohe Werte auf. Diese sind auch für die hohen Werte der Summe der biogenen PAK verantwortlich. Abgesehen von diesem Maximum ist der Verlauf der Kurven ähnlich wie beim Kern H13.

4.3.2 Stauanlage Echthausen

Die Konzentrationskurven von PAK, Verbrennungs-PAK, B[a]Py und aromatischen NKG sind sehr ähnlich (Abb. 85). Es zeigen sich drei Bereiche unterschiedlicher PAK-Konzentration. Der Bereich von der Basis bis Anfang der 60er Jahre zeigt vergleichsweise hohe Konzentrationen, der folgende Bereich bis 1980 weist mittlere Konzentrationen auf, während in den jüngsten Proben nur geringe PAK-Konzentrationen vorkommen. Das aromatische NKG zeigt jedoch positive Abweichungen zwischen 1975 und 1980. Die biogenen PAK sind von der maximalen Konzentration im Jahr 1953 dominiert.

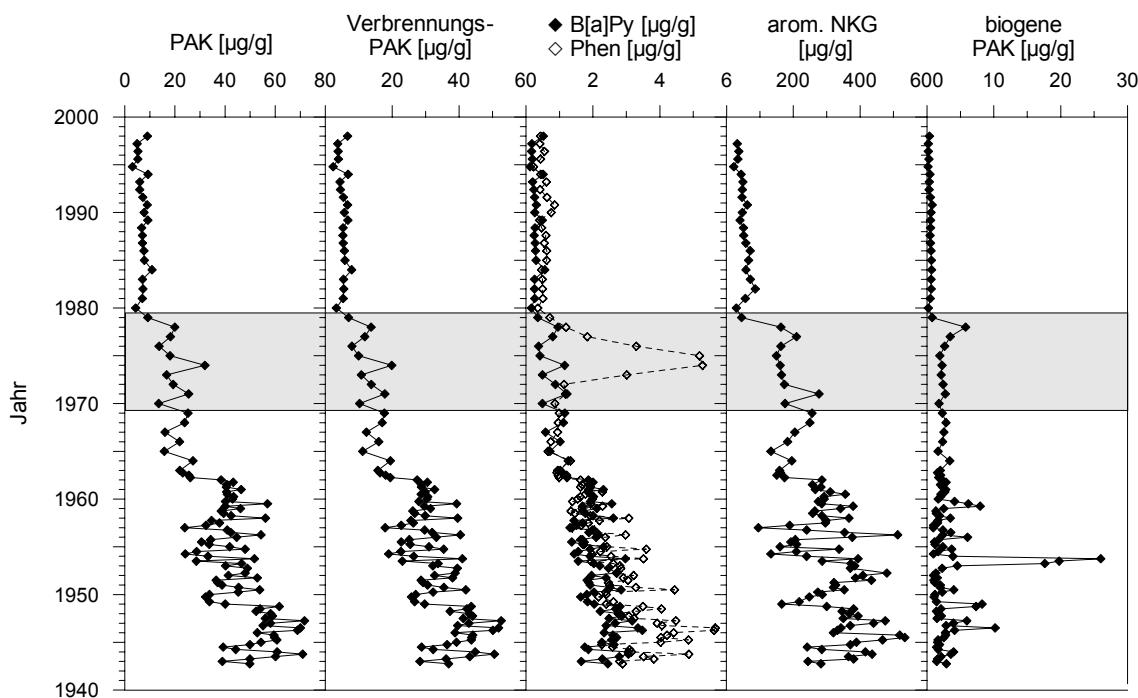


Abb. 85: Konzentrationskurven verschiedener PAK-Summen, B[a]Py, Phenanthren und des aromatischen NKG im Kern E02 (grau hinterlegter Bereich s. Text).

Fig. 85: Concentration profiles of various PAH sums, B[a]Py, phenanthrene, and aromatic UCM for core E02 (grey shaded area s. text).

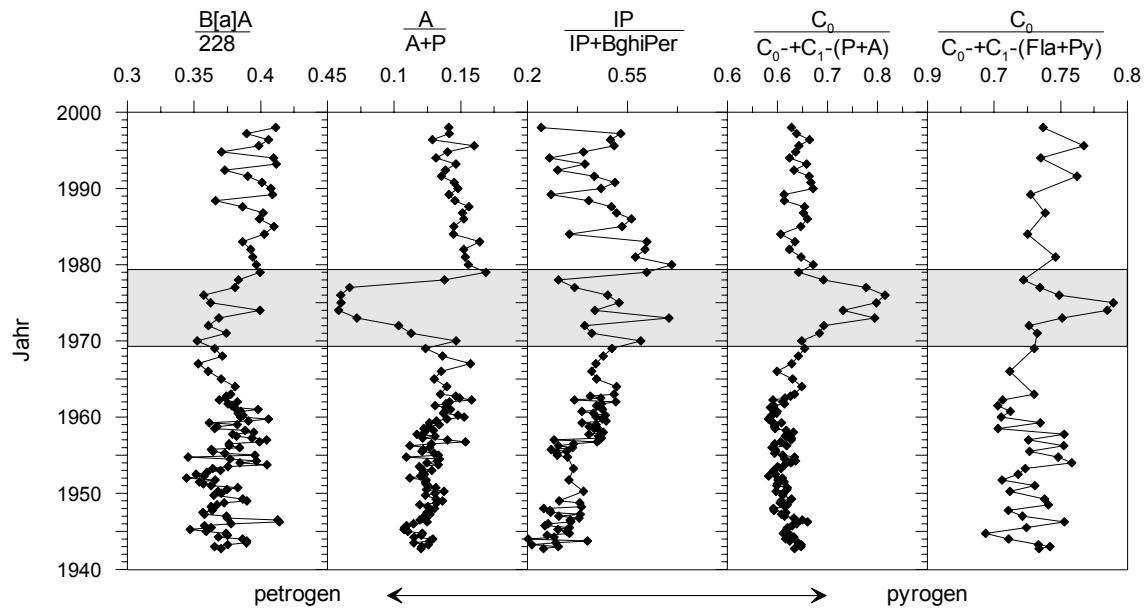


Abb. 86: PAK-Ratios zur Unterscheidung petrogen oder pyrogen dominierter Sedimentbereiche des Kerns E02 (grau hinterlegter Bereich s. Text).

Fig. 86: PAH ratios for differentiation of petrogenic or pyrogenic dominated sediment sections in core E02 (grey shaded area s. text).

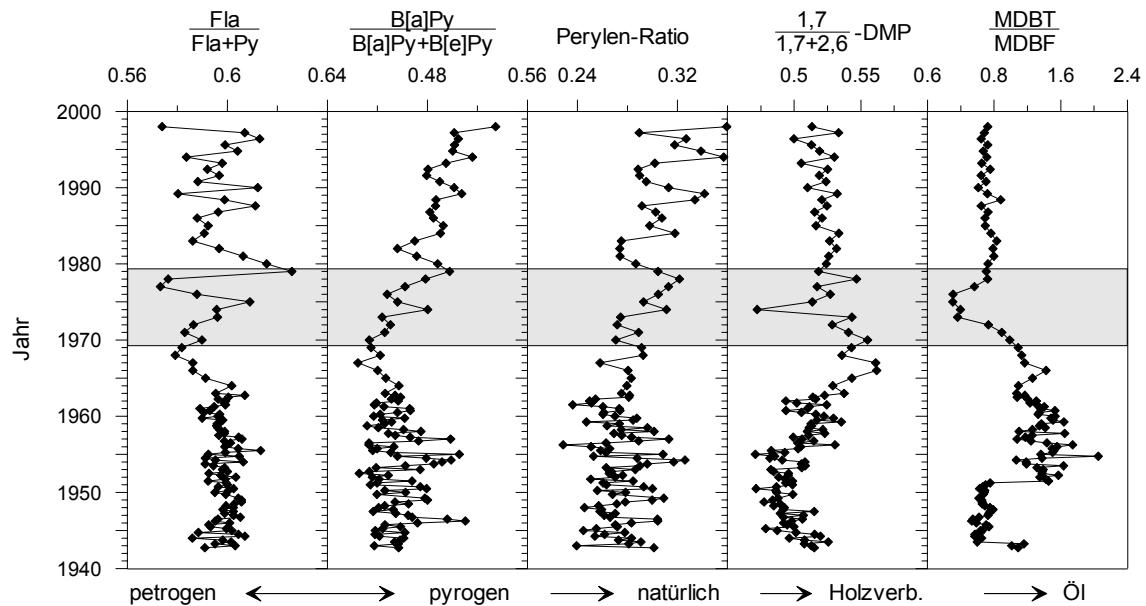


Abb. 87: PAK-Ratios zur Identifizierung verschiedener Eintragsquellen der PAK in den Sedimenten des Kerns E02 (grau hinterlegter Bereich s. Text).

Fig. 87: PAH ratios for identification of various emission sources for PAH in the sediments of core E02 (grey shaded area s. text).

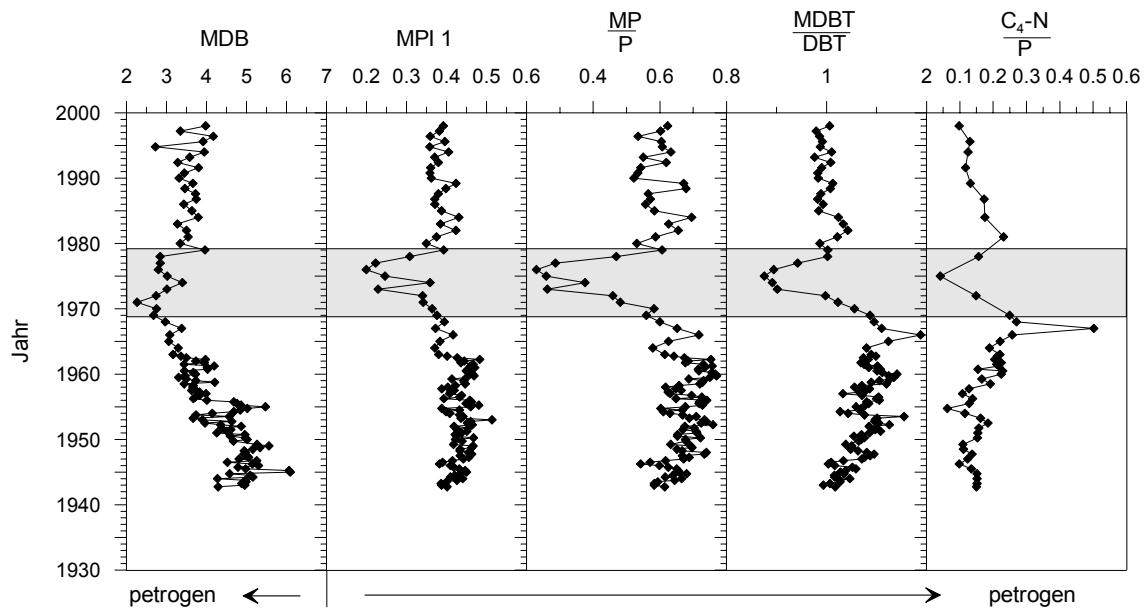


Abb. 88: PAK-Ratios zur Quantifizierung petrogener Emissionsquellen der PAK in den Sedimenten des Kerns E02 (grau hinterlegter Bereich s. Text).

Fig. 88: PAH ratios for quantification of petrogenic emission sources for the PAH in the sediments of core E02 (grey shaded area s. text).

Bei den PAK-Kurven in Abb. 85 bis Abb. 88 fallen besonders diejenigen auf, in denen Phenanthren verwendet wird ($A/(A+P)$, MP/P , $C_0-/(C_0- +C_1-(P+A))$ und C_4/P). Die Phenanthrenkonzentration (Abb. 85) ist zwischen 1969 und 1979 (grau hinterlegt) außerordentlich hoch. In diesem Bereich sind auch die nicht alkylierten PAK Fluoranthen, Pyren und das Dibenzothiophen erhöht. Die Kurven verlaufen in dieser Zone etwas widersprüchlich. Die geringen Werte von MDT/MDBF deuten auf einen Kohleeintrag hin, der ebenfalls geringe Wert für $A/(A+P)$ widerspricht dem. Die Konzentrationen der höheren PAK (> Pyren) sind von dem Eintrag in diesem Bereich nicht betroffen. Vieles deutet auf einen speziellen Eintrag von z.B. Diesel hin. Diese Vermutung lässt sich jedoch durch die Auswertung der Zusammensetzung der Alkane nicht bestätigen, da man z.B. einen höheren Anteil kurzkettiger n-Alkane erwarten würde.

Die alkylierten Naphthaline dominieren den gesamten Kern E02 (Abb. 89). Einen extrem hohen Wert zeigt die Probe von 1945 in Analogie zum Kern H07. Die Phenanthrene werden jedoch über den gesamten Kern von den unalkylierten Homologen dominiert (grauer Bereich). Der oben diskutierte Kernabschnitt zwischen 1969 und 1979 ist auch hier gut zu erkennen, besonders durch den Rückgang des Alkyl-(P+A)/(P+A) -Ratios.

Die Einteilung der PAK in petrogen und pyrogen durch das P/A-Fla/Py-Diagramm (Abb. 90) ist wie beim Harkortsee durch Einträge aus pyrogenen Quellen geprägt. Ausnahme bilden die durch die Phenanthren-Konzentrationen aufgefallenen Proben, die in dem Diagramm, zwar noch als pyrogen eingestuft werden, jedoch zu petrogenen Quellen tendieren. Diese Einteilung beruht nur auf den erhöhten Phenanthren-Gehalten.

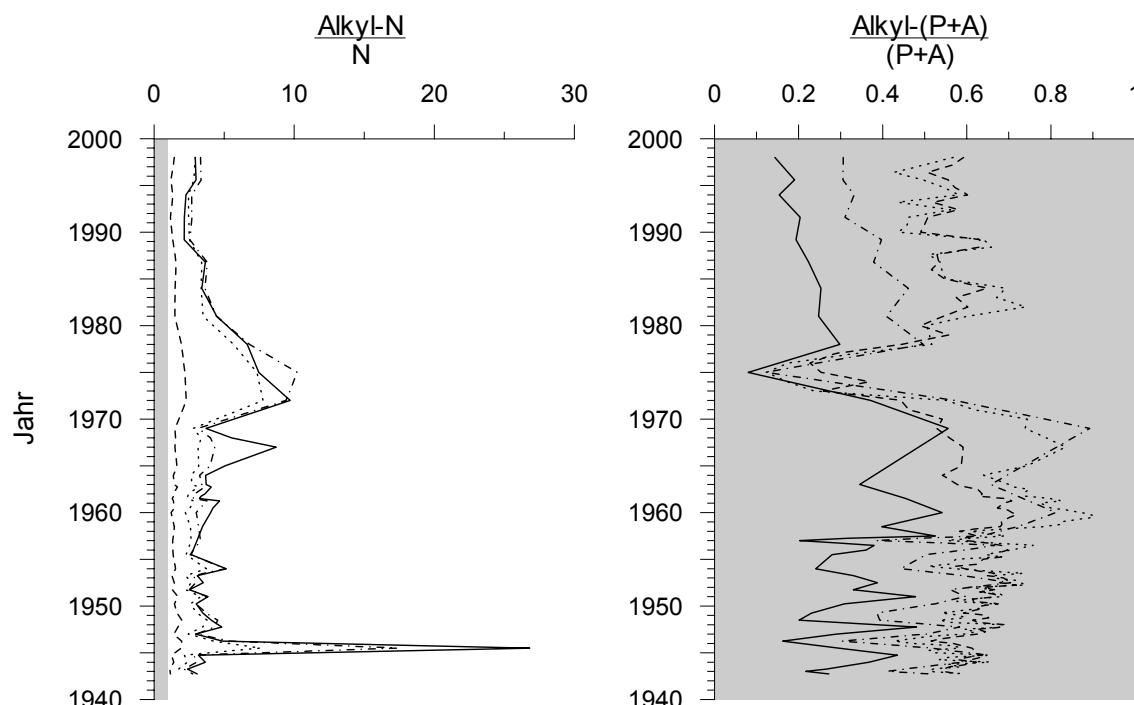


Abb. 89: C_0 normierte Darstellung der Alkylhomologen von Naphthalin und Phenanthren / Anthracen: C_1 (---), C_2 (···), C_3 (· – ·), C_4 (—) im Kern E02, der graue Bereich entspricht dem Wert 1 und symbolisiert das unalkylierte Naphthalin bzw. Phenanthren+Anthracen.

Fig. 89: C_0 normalised alkyl homologue plot of naphthalenes and phenanthrenes / anthracenes: C_1 (---), C_2 (···), C_3 (· – ·), C_4 (—) in core E02, the grey shaded area represents the value 1 and symbolises the non alkylated parent compounds.

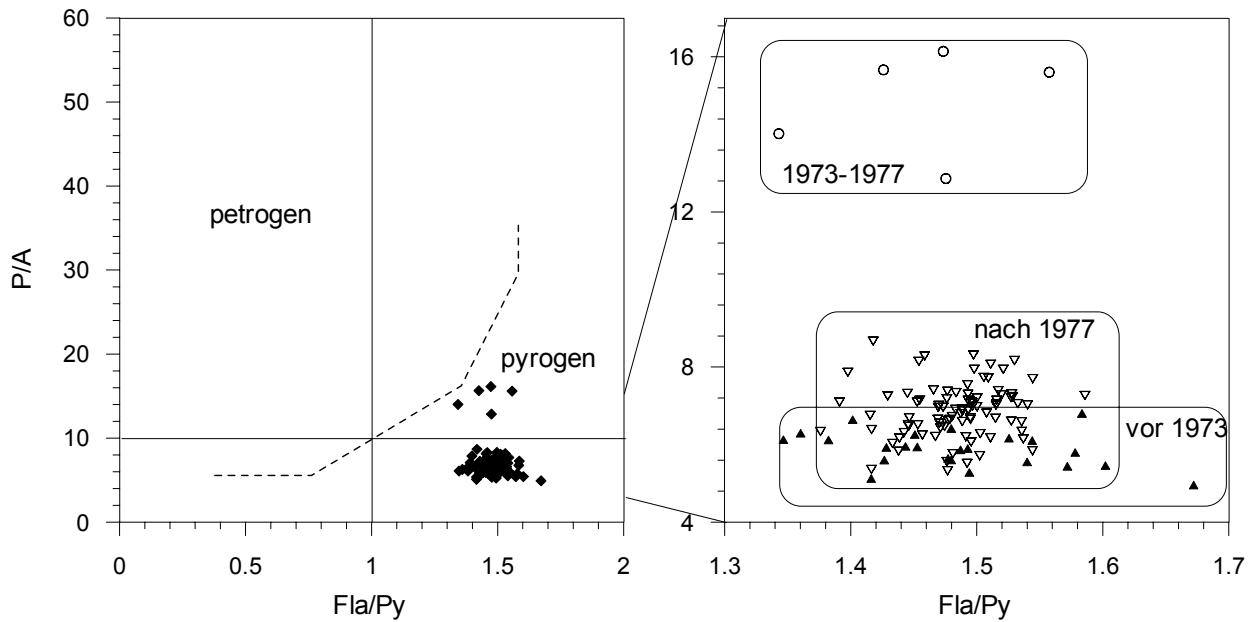


Abb. 90: Einteilung der Sedimentproben des Kerns E02 in petrogen und pyrogen dominierte Proben mit Hilfe der Verhältnisse P/A und Fla/Py (Budzinski et al. 1997).

Fig. 90: Identification of petrogenic and pyrogenic dominated sediment samples for core E02 using P/A and Fla/Py ratios (Budzinski et al. 1997).

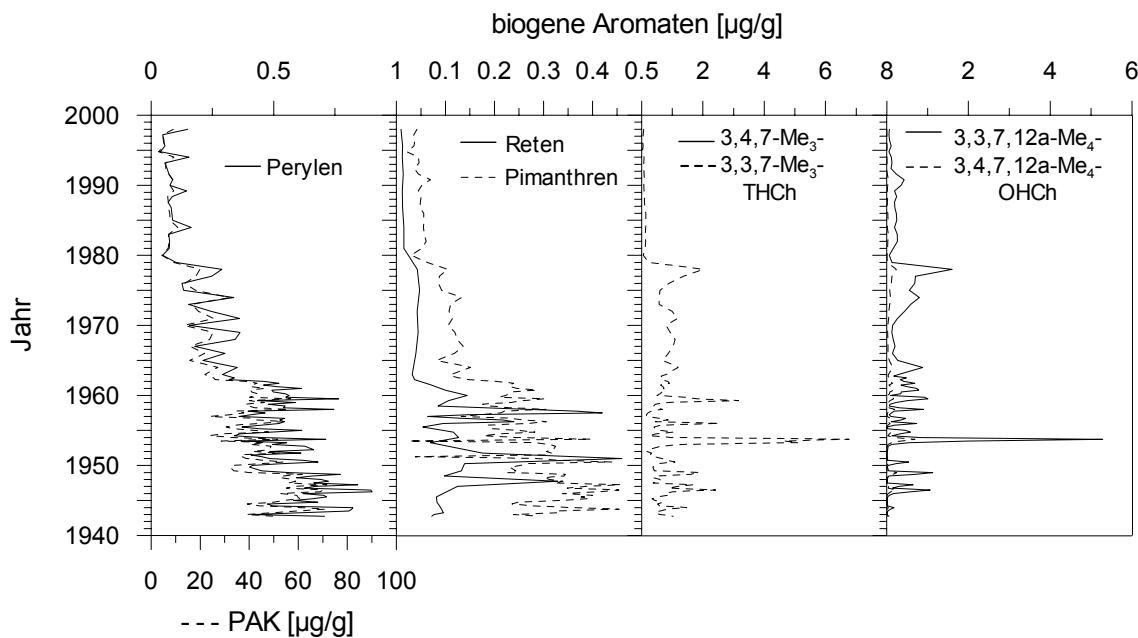


Abb. 91: Biogene PAK im Kern E02: Perylen, Reten, Pimanthren, Trimethyltetrahydrochrysene (Me_3THCh), Tetramethyloctahydrochrysene (Me_4OHCh).

Fig. 91: Biogenic PAH in core E02: perylene, retene, pimanthrene, trimethyltetrahydrochrysene (Me_3THCh), and tetramethyloctahydrochrysene (Me_4OHCh).

Die biogenen PAK Perylen und Pimanthren verhalten sich wie die PAK-Summe. Reten zeigt im unteren Bereich vor 1960 verschiedene distinkte Maxima. In diesem Bereich sind auch die

höchsten Werte bei den Hydrochrysenen zu finden. Es zeigt sich jedoch keine Korrelation zwischen Reten- und Hydrochrysen-Maxima. Unterschiedliche natürliche Quellen und Einflüsse sind hier bestimend.

4.3.3 Zusammenfassung und Kernvergleich

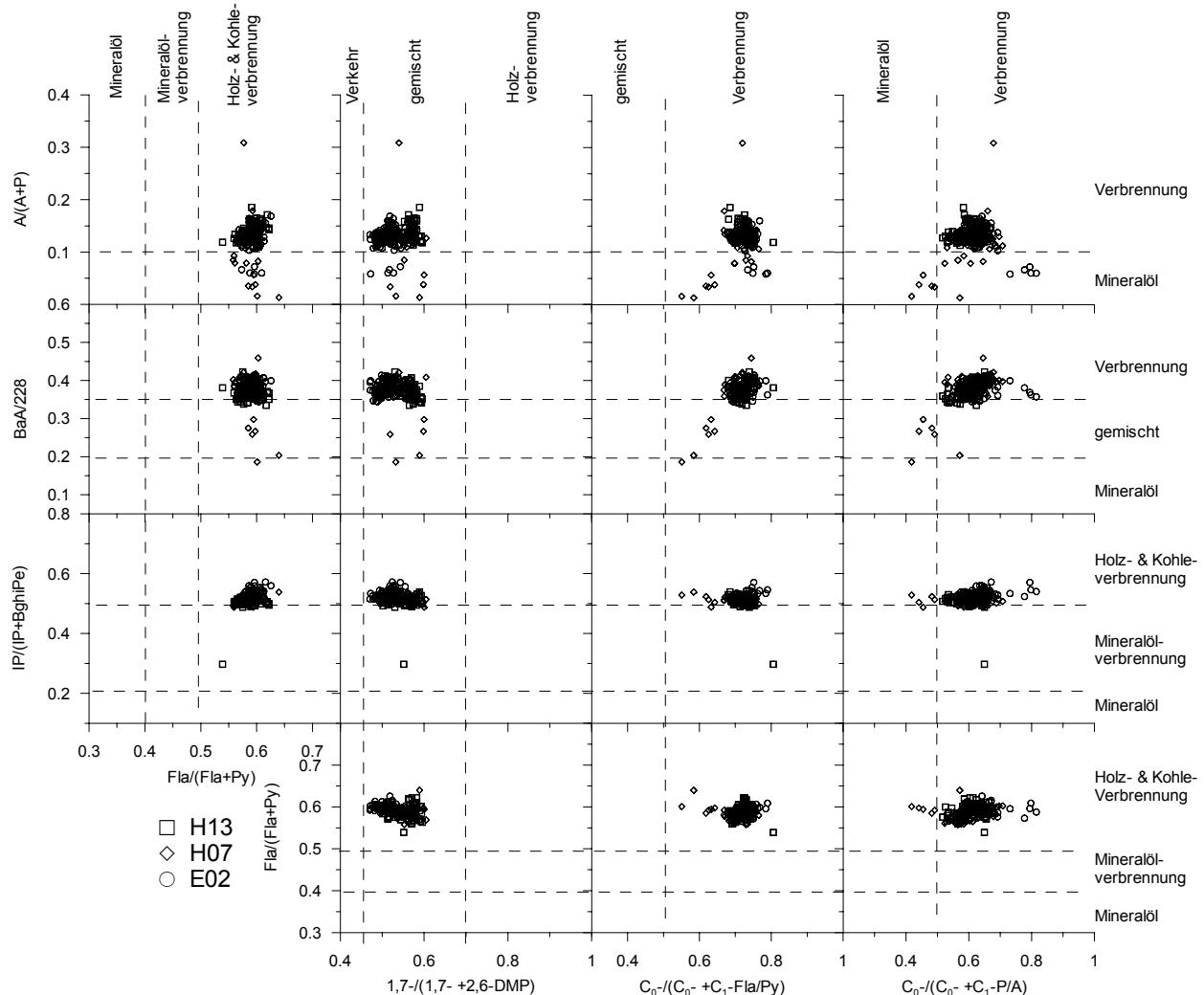


Abb. 92: Diagramm zur Einteilung der PAK nach ihren Quellen in den Kernen H07, H13 und E02 nach Yunker et al. (2002).

Fig. 92: Diagramm for PAH source apportionment of the cores H07, H13 and E02 (Yunker et al. 2002).

Eine Zusammenfassung aller Meßwerte aus den drei Kernen ist in dem von Yunker et al. (2002) vorgeschlagenen Diagramm in Abb. 92 dargestellt. Man erkennt, daß von wenigen Ausnahmen abgesehen alle Proben ihre PAK hauptsächlich aus der Verbrennung von Kohle beziehen. Bei den Ratios unter Einbeziehung der Phenanthrene und Anthracene liegen die Proben an der Grenze von Verbrennung zu Mineralöl. Einige Proben zeigen ein abweichendes Verhalten. Diese Extremwerte sind bei der Auswertung der einzelnen Kerne bereits diskutiert worden.

Bei der Verwendung von „Absolutwerten“ von PAK-Ratios ist Vorsicht geboten. Die meisten dieser Ratios wurden direkt an den Emissionsquellen ermittelt und sind nicht unbedingt auf natürliche Systeme, z.B. Sedimente, übertragbar. Von verschiedenen Ratios weiß man, daß sie durch photolytische Prozesse beeinflußt werden, aber auch Löslichkeit, Flüchtigkeit und Hydrophilie der PAK ist hinreichend unterschiedlich, um eine Veränderung des primären Signals hervorzurufen. Dieser Effekt ist umso größer, je größer der Unterschied zwischen den im Ratio verwendeten PAK ist. Hier werden deshalb nur Ratios zwischen PAK der gleichen Masse verwendet. Eine Ausnahme bilden die Ratios mit alkylierten Verbindungen.

Die PAK-Konzentrationen des Harkortsees zeigen eine gute Korrelation mit der Primärenergiegewinnung aus Steinkohle im Bereich des Kommunalverbands Ruhr (Abb. 93). Diese Übereinstimmung bestätigt die Ergebnisse der Ratio-Auswertung, nach der die PAK in den Proben aus Kohleverbrennung stammen. Bei dem Kern aus der Stauanlage Echthausen läßt sich ein Zusammenhang nicht erkennen.

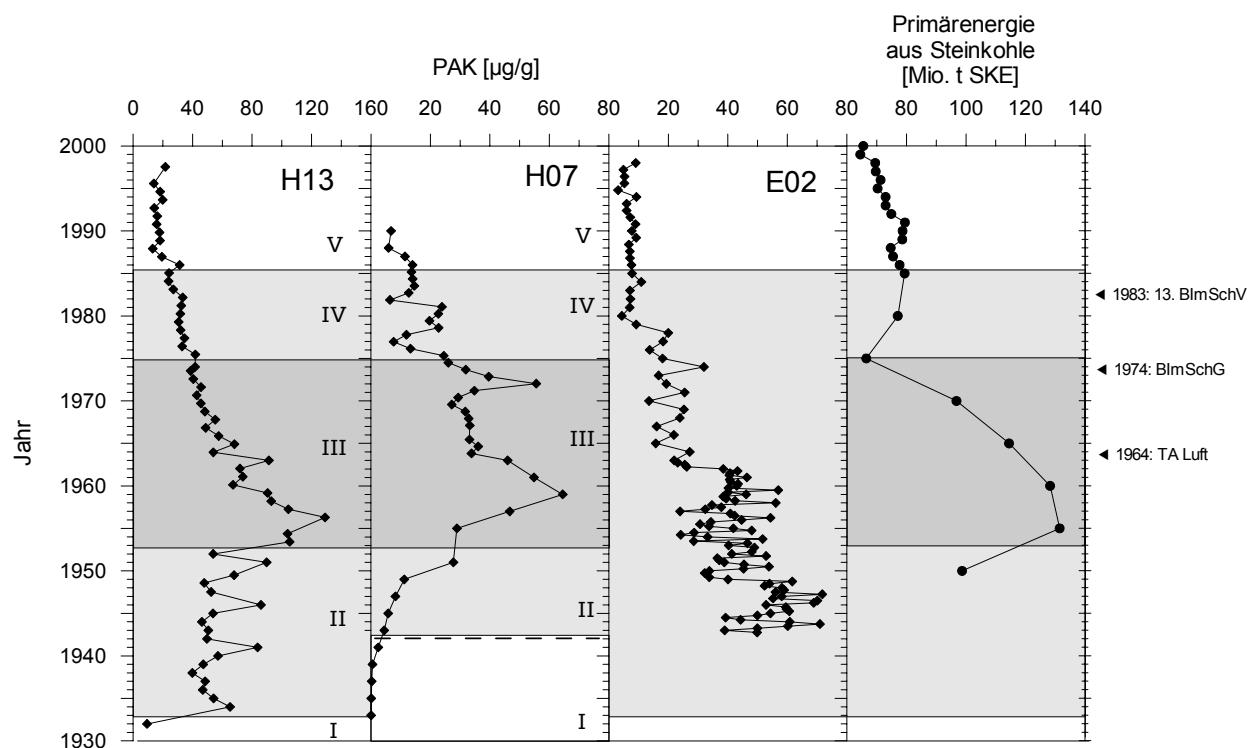


Abb. 93: Zusammenfassung der PAK-Konzentrationen in den Kernen H13, H07 und E02 (I, V = natürlich, II, IV = belastet, III = hochbelastet, H07: - - - Hiatus, unterhalb ist eine Datierung nicht möglich). Vergleich mit der Primärenergiegewinnung aus Steinkohle.

Fig. 93: PAH concentrations in the cores H13, H07 and E02 (I, V = natural, II, IV = polluted, III = highly polluted, H07: - - - Hiatus, below dating is not possible). Comparison with primary energy production from hard coal.

Das aromatische NKG steht in Abb. 94 stellvertretend für die PAK, die aus biodegradierten fossilen Brennstoffen stammen. Wie schon bei den Alkanen wird auch bei den Aromaten der

Eintrag aus petrogenen Quellen deutlich. Schmieröle sind dabei als die wahrscheinlichste Quelle anzunehmen. Sie akkumulieren einen Großteil der bei der Verbrennung entstehenden PAK und sind somit hochkontaminiert.

Zusätzliche Einträge aus industriellen Prozesse, z.B. der Eisen- und Stahlerzeugung sind nicht auszuschließen.

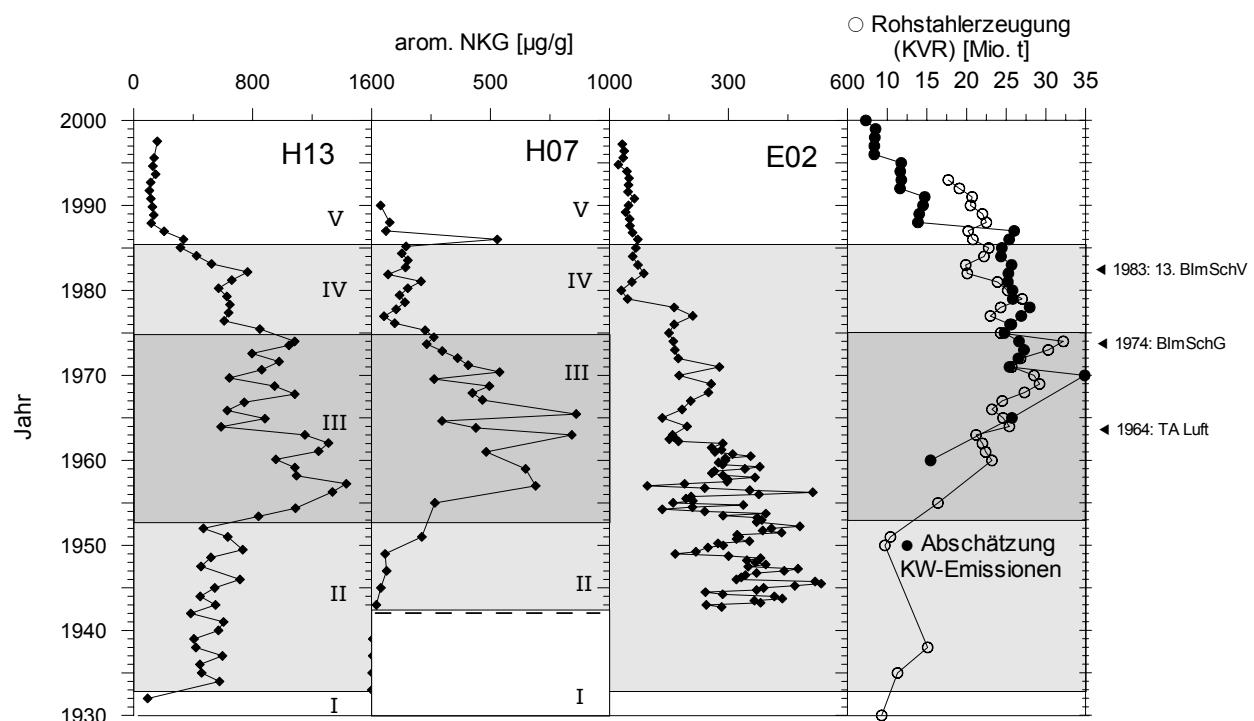


Abb. 94: Zusammenfassung und Interpretation der NKG_{arom}-Konzentrationen in den Kernen H13, H07 und E02 (I, V = natürlich, II, IV = belastet, III = hochbelastet, H07: - - - Hiatus, unterhalb ist eine Datierung nicht möglich). Vergleich mit den möglichen Quellen Straßenverkehr ●, Eisen- und Stahlerzeugung ○ und rechtliche Maßnahmen.

Fig. 94: UCM_{arom}-concentrations in the cores H13, H07 and E02 (I, V = natural, II, IV = polluted, III = highly polluted, H07: - - - Hiatus, below dating is not possible). Comparison with potential sources: traffic ●, iron and steel production ○ and legislation.

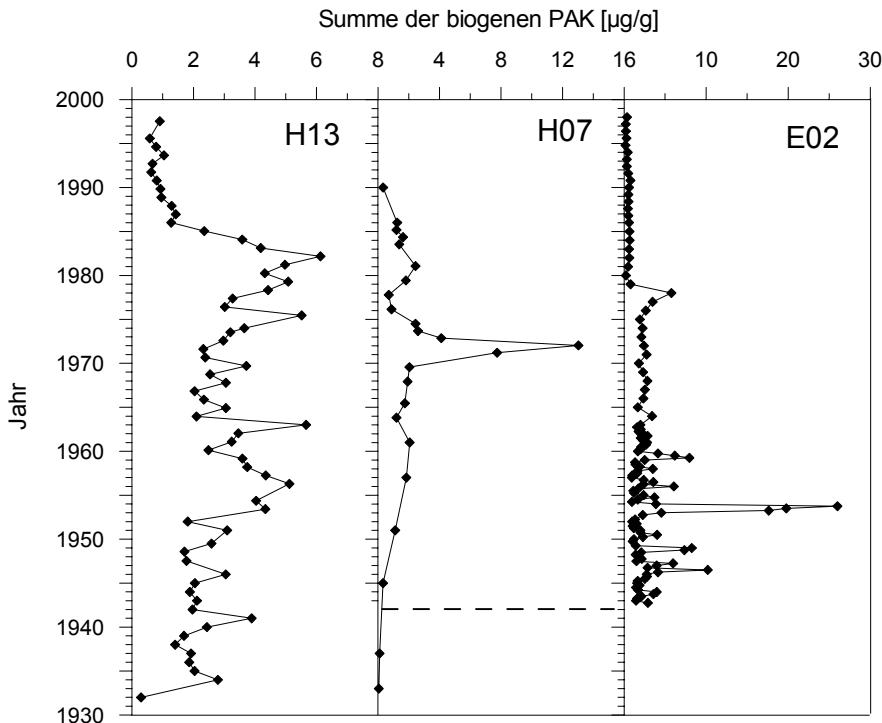


Abb. 95: Zusammenfassung der Konzentrationen biogener PAK in den Kernen H13, H07 und E02 (H07: - - - Hiatus, unterhalb ist eine Datierung nicht möglich).

Fig. 95: Concentrations of biogenic PAH in the cores H13, H07 and E02 (H07: - - - Hiatus, below dating is not possible).

Wie zu erwarten, zeigen die biogenen PAK untereinander keine Ähnlichkeit. Der Eintrag ist vor allem von lokalen Faktoren geprägt.

4.4 Tensidbegleitstoffe

4.4.1 Alkylbenzole

Tetrapropylenbenzole (TPB) und lineare Alkylbenzole (LAB) konnten in den Sedimenten aller drei Talsperren in unterschiedlichen Konzentrationen nachgewiesen werden. Auch die zugehörigen Tenside (TPS und LAS) sind im Sediment zu finden, wurden jedoch nicht ausgewertet. Die Alkylbenzole werden mit GC-MS in der Aromatenfraktion bestimmt. Zur Quantifizierung werden die Ionenfragmente m/z 91 und 105 bzw. die Molekülmasse 246 verwendet. Das Ionenfragmentogramm in Abb. 96 zeigt die LAB- und TPB-Zusammensetzung einer Probe aus Kern H13.

Obwohl die Alkylbenzole hydrophob sind und einen hohen $\log K_{ow}$ besitzen, korrelieren die Alkylbenzolkonzentrationen nicht mit dem TOC ($R^2 < 0,25$), wie Abb. 97 zeigt.

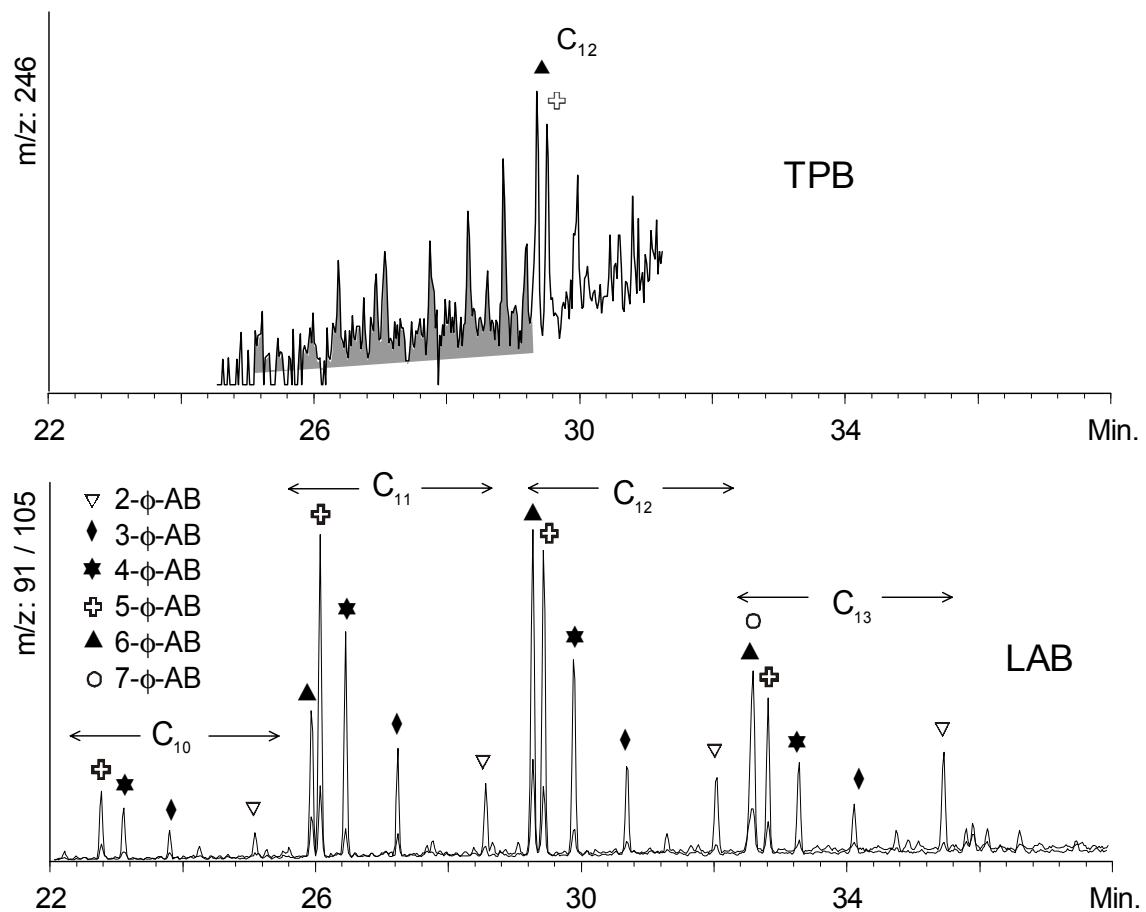


Abb. 96: Ionenfragmentogramme ($m/z = 246, 91, 105$) von TPB und LAB aus dem Kern H13 (Probe 35 bzw. 13).

Fig. 96: Fragmentograms ($m/z = 246, 91, 105$) of TPB and LAB from core H13 (sample 35 and 13).

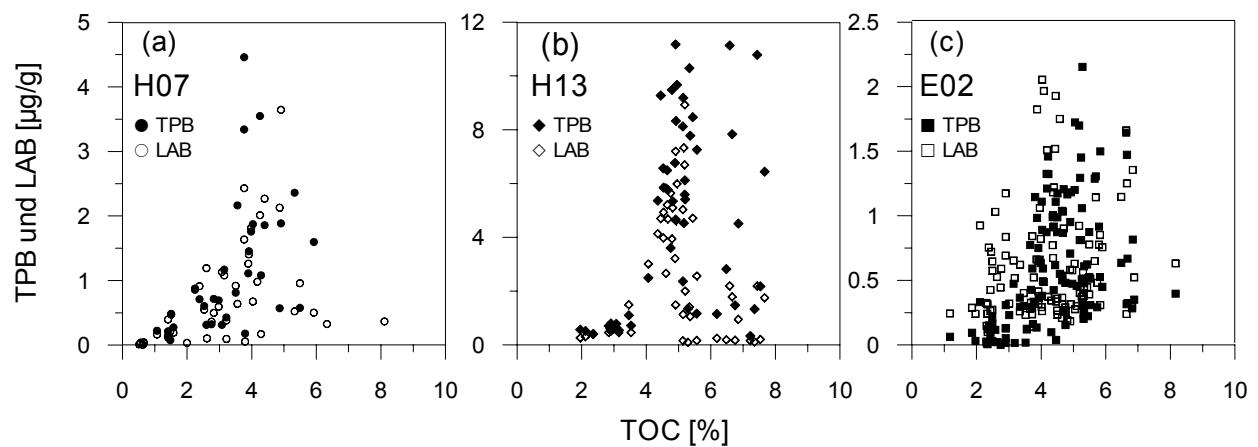


Abb. 97: Zusammenhang von TPB- (geschlossene) und LAB-Konzentration (offene Symbole) mit dem TOC in den drei untersuchten Kernen.

Fig. 97: Correlation of TPB- (closed symbols) and LAB concentrations (open symbols) with TOC in the three cores H13, H07 and E02.

4.4.1.1 Harkortsee

Abb. 98 zeigt die Sedimentkonzentrationen von TPB und LAB im Harkortseekern H13. Weiterhin ist das I/E-Verhältnis dargestellt. Bereits in den ältesten Proben des Kerns (≥ 1932) lassen sich TPB nachweisen. Das erste Maximum wird 1957 erreicht. Die Konzentration bleibt bis 1976 relativ hoch (8 bis 12 $\mu\text{g/g}$). Danach nimmt die Belastung zuerst langsam, nach 1982 dann schnell auf Werte unterhalb der Nachweisgrenze ab.

TPB werden schon seit 1964 in Deutschland nicht mehr verwendet, sind im Sediment des Kerns H13 jedoch noch bis 1982 nachweisbar.

LAB treten zum ersten Mal 1952 auf. Ihre Konzentration nimmt von 1960 an langsam aber stetig zu und erreicht im Jahr 1982 mit 9 $\mu\text{g/g}$ ihr Maximum. Danach nimmt die LAB-Konzentration schnell ab und ist nach 1990 kaum noch nachweisbar.

Das I/E-Verhältnis (s. 3.4.1.3) beginnt 1952 bei Werten um eins, steigt aber schnell auf 1,5 an. Zwischen 1954 und 1981 steigt es nur langsam auf einen Wert von ca. 2 an. Nach 1981 kommt es zunächst zu einem Rückgang, danach zu einem schnellen Anstieg auf Werte > 3. Dieser Kurvenverlauf entspricht einem Abbaugrad der LAB von zunächst ca. 10 bis 20%. Dieser steigt dann langsam auf 30 bis 40% an. Anfang der 80er Jahre steigt der Abbaugrad dann sprunghaft auf ca. 60% an.

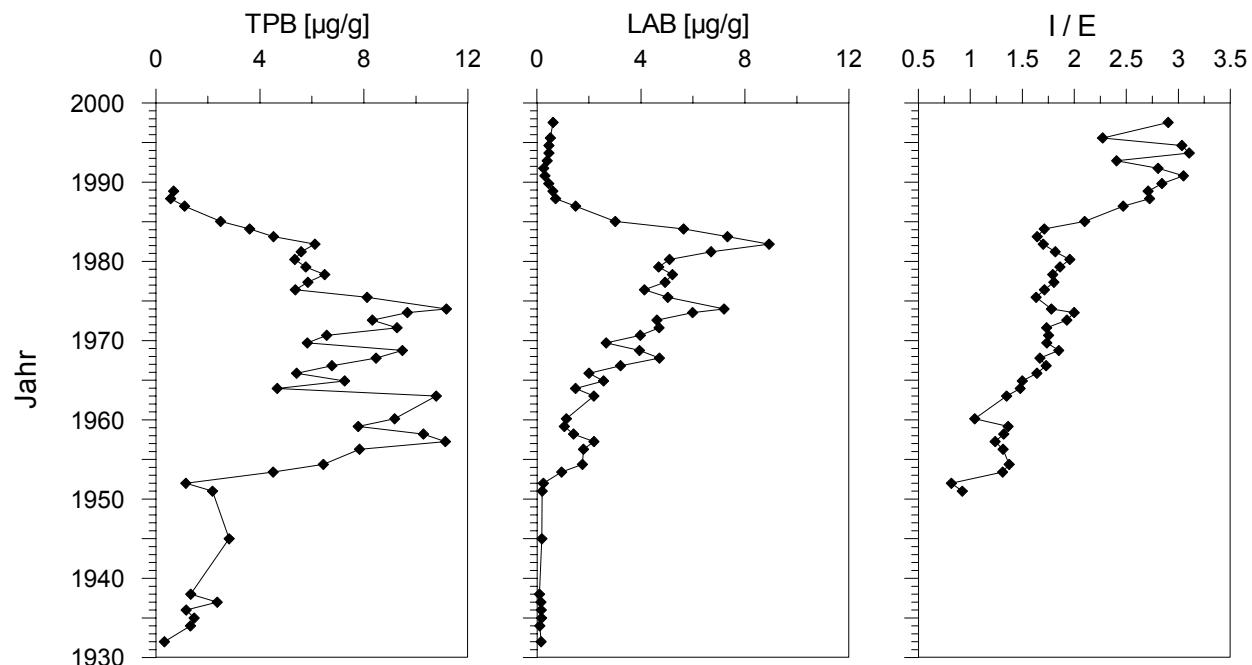


Abb. 98: Konzentrationsprofile von TPB und LAB sowie Isomeren-Verhältnis (I/E) der LAB im Harkortseekern H13.

Fig. 98: Concentration profiles of TPB, LAB and LAB isomer ratio (I/E) in core H13 from Lake Harkort.

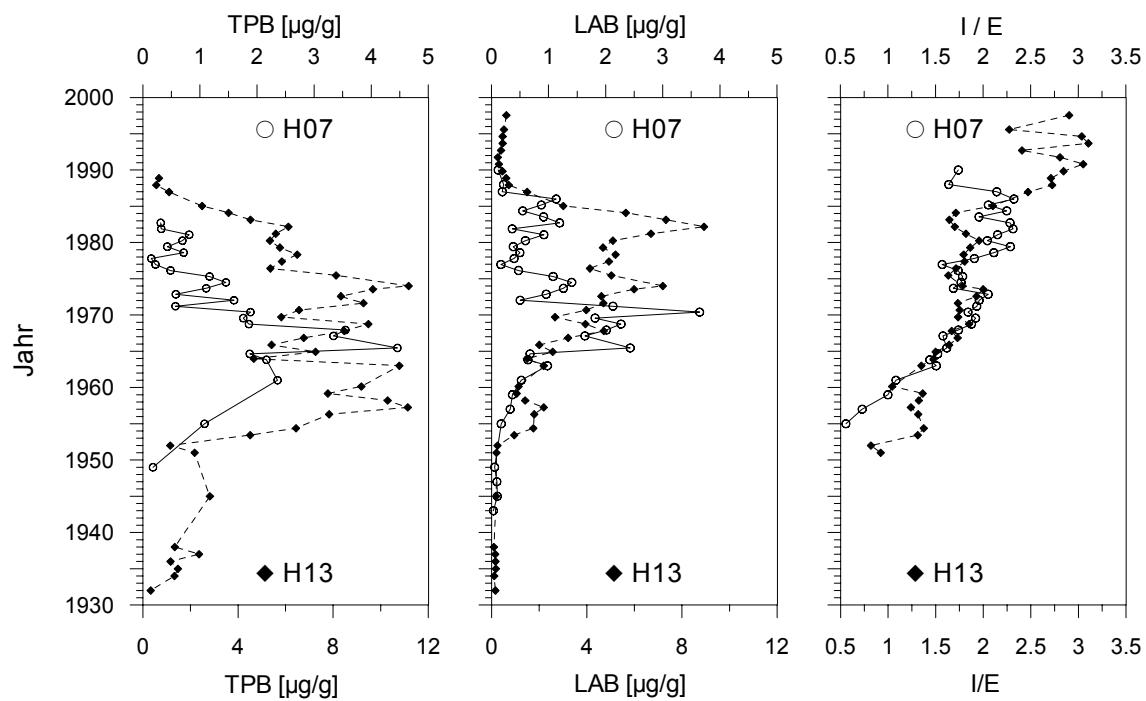


Abb. 99: Konzentrationsprofile von TPB und LAB sowie Isomeren-Verhältnis (I/E) der LAB in den Harkortseekernen H07 und H13.

Fig. 99: Concentration profiles of TPB, LAB and LAB isomer ratio (I/E) in core H07 and H13 from Lake Harkort.

In Abb. 99 sind die Konzentrationen an TPB und LAB für beide Harkortseekerne (H07 und H13) dargestellt. Die Abbildung zeigt Gemeinsamkeiten und Unterschiede auf. Die Sedimente des Kerns H07 zeigen im selben Zeitintervall erhöhte Konzentrationen, jedoch ist die Absolutkonzentration geringer als im Kern H13. Zudem liegen die Konzentrationsmaxima beim Kern H07, anders als beim Kern H13, zwischen 1960 und 1970. Die Gemeinsamkeiten sind besonders beim I/E-Ratio ausgeprägt. Bis 1978 zeigt das Ratio dieselben Werte für H07 und H13. Zwischen 1978 und 1986 liegen die Werte von H07 etwas höher. Die zwei obersten Proben des Kerns H07 zeigen dagegen relativ geringe I/E-Werte.

4.4.1.2 Stauanlage Echthausen

Die TPB- und LAB-Konzentrationen im Kern der Stauanlage Echthausen sind mit maximal 2,4 µg/g wesentlich geringer als in den beiden Kernen des Harkortsees. Sie zeigen jedoch einen ähnlichen Kurvenverlauf (s. Abb. 100). Die Konzentrationen der TPB und LAB sind an der Basis des Kerns größer null, gehen jedoch bis 1950 auf null zurück. Nach 1950 zeigen die TPB einen Anstieg mit Maxima in den Jahren 1958 und 1962. Danach gehen die Konzentrationen zurück, bleiben aber bis Ende der 70er Jahre erhöht. Nach 1980 sind sie dann aber kaum noch nachweisbar. Die LAB nehmen erst nach 1962 zu mit Maxima in den Jahren 1968/70 und 1976. Danach gehen sie langsam bis zum Top zurück. Das Minimum bei 1980 in beiden Konzentrationskurven ist sedimentologisch bedingt.

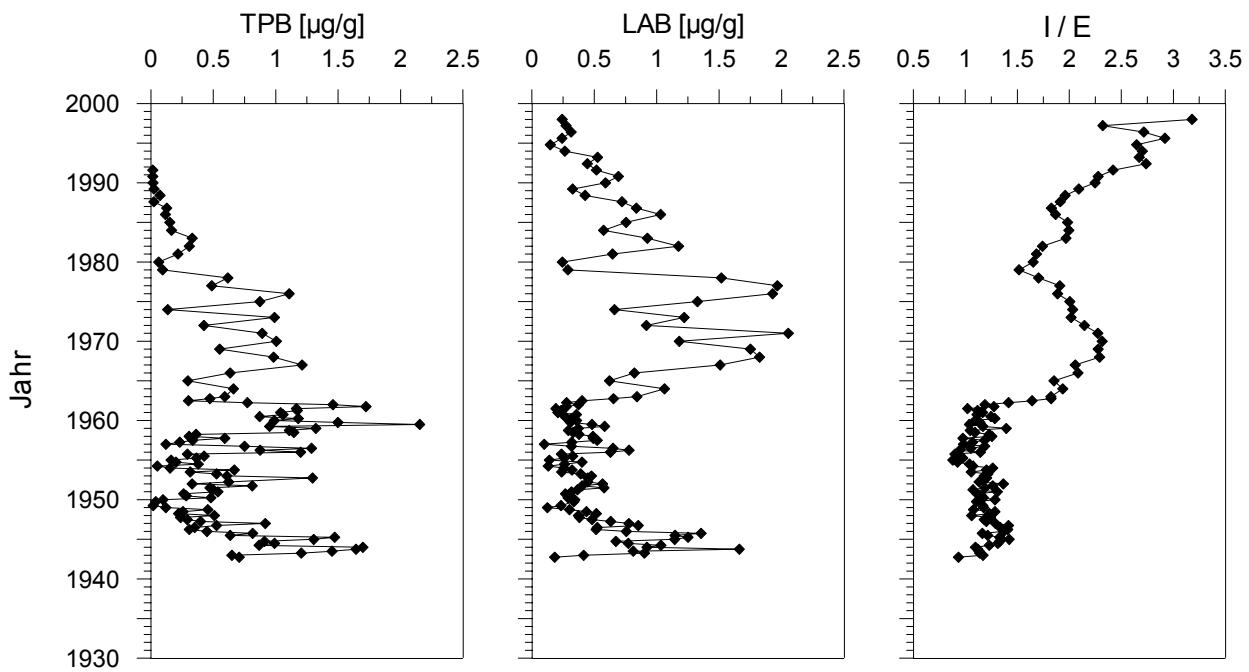


Abb. 100: Konzentrationsprofil von TPB und LAB sowie Isomeren-Verhältnis (I/E) der LAB im Echthausenkern E02.

Fig. 100: Concentration profiles of TPB, LAB and LAB isomer ratio (I/E) in Echthausen reservoir core E02.

Das I/E-Ratio beginnt mit konstanten Werten um 1, steigt dann sprunghaft auf 2 mit einem breiten lokalen Maximum von 2,3 bei 1968. Danach geht der Wert auf 1,5 bei 1978 zurück, um dann wieder anzusteigen auf einen Wert größer 3 am Top des Kerns. Dieser Wert entspricht dem Wert am Top des Kern H13.

Das breite Maximum in den 60er und 70er Jahren ist sehr auffällig und nur in diesem Kern zu finden. Die Erklärung hierfür ist nicht eindeutig.

- Die hohen I/E-Werte ließen sich durch erhöhten Eintrag gut geklärter Abwässer deuten. Das hieße jedoch, daß die Klärleistung nach 1968 wieder zurückging und erst 1990 ein vergleichbares Niveau erreichte.
- Das I/E-Maximum wird von einem LAB-Konzentrationsmaximum begleitet. Das legt den Schluß nahe, daß der Abbaugrad nicht unabhängig von der Konzentration ist.
- Andere Parameter, wie Schwefelgehalt und Extraktionsausbeute, zeigen in diesem Bereich ebenfalls erhöhte Werte, so daß auszuschließen ist, daß oxidative Bedingungen zu erhöhtem LAB-Abbau geführt haben.
- Eine andere Möglichkeit wäre, daß sich in diesem Zeitraum die Abbaubedingungen für LAB im Sediment verbessert haben, vielleicht auch durch Etablierung einer spezialisierten Mikroorganismenpopulation, die nach dem Rückgang des LAB-Eintrags wieder abstarb. Nach 1980 wäre dann der Abbaugrad des Kläranlagenablaufs wieder dominierend gewesen.

4.4.1.3 Zusammenfassung

Generell spiegeln die TPB- und LAB-Konzentrationsprofile der drei Kerne sowohl die Produktionsgeschichte der Detergentien als auch die Entwicklungen der Abwassertechnik wider (Abb. 101). Die deutsche Waschmittelproduktion soll hier als Näherung des Waschmittel-einsatzes in Deutschland verwendet werden. Sie zeigt seit 1960 stark steigende Werte, die ab 1988 zurückgehen. Dieser Rückgang beruht aller Wahrscheinlichkeit nach nicht auf einem Rückgang des Verbrauchs von Waschmitteln, sondern auf der Einführung von Waschmittelkonzentraten, wodurch die Menge an fertigem Produkt zurückgeht. Da die verwendeten Zahlen Produktionswerte sind und keine Verbrauchswerte, enthalten sie auch den deutschen Waschmittelexportanteil, der den Verlauf der Produktionszahlen mit beeinflusst.

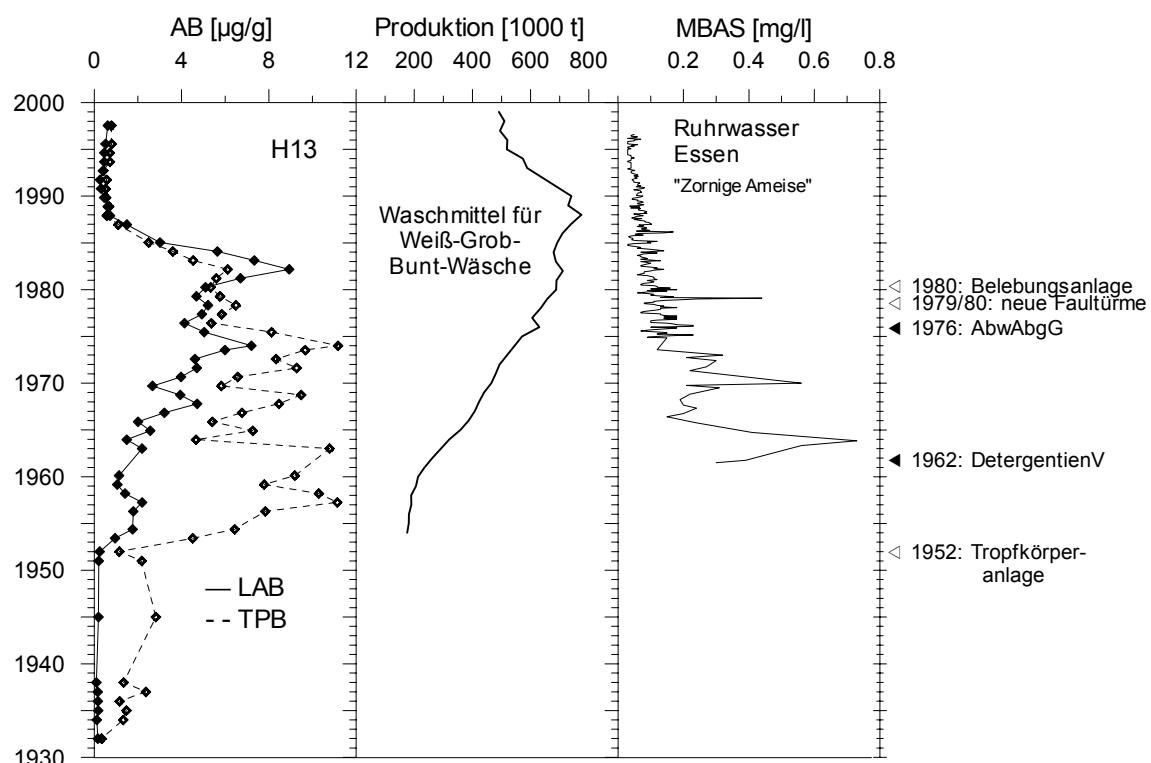


Abb. 101: Vergleich der TPB und LAB Sedimentkonzentrationen im Kern H13 mit Tensidproduktionszahlen (Statistisches Bundesamt 1952-1999) und den Anionentensid-Konzentrationen als MBAS im Ruhrwasser an der Meßstelle „Zornige Ameise“, Essen (Ruhrverband 1973-1997) ▲ überregionale Maßnahmen, □ lokale Maßnahmen Harkortsee.

Fig. 101: TPB and LAB concentrations for core H13 compared with detergent production numbers (Statistisches Bundesamt 1952-1999) and concentration of anionic detergents in Ruhr River water at water quality monitoring station „Zornige Ameise“, Essen measured as MBAS (Ruhrverband 1973-1997) ▲ nationwide measures, □ local measures Lake Harkort.

Seit den 50er Jahren wird das Ruhrwasser einem umfangreichen Analysenprogramm unterzogen, das seit 1960 auch anionische Tenside als methylenblauaktive Substanzen (MBAS) einschließt. Der Verlauf der Konzentrationen der MBAS im Ruhrwasser ist sehr gut vergleichbar

mit den Konzentrationen im Rhein (Malz 1997, Steber 1996), der bis 1965 einen Anstieg und danach ein Abfallen der Konzentrationen verzeichnet.

Die Zeitreihe zeigt auf den ersten Blick kaum Gemeinsamkeiten mit der Sedimentkonzentration. Es werden bei dieser Methode die Summe aus TPS und LAS bestimmt. Wegen der geringen Abbaubarkeit werden jedoch de facto hauptsächlich die TPS erfaßt. Die Maxima der Kurve in den Jahren 1964 und 1970 spiegelt sich in den TPB Sedimentkonzentrationen wider.

Der nur langsame Rückgang der TPB-Konzentrationen in den Sedimentkernen kann verschiedene Ursachen haben:

- Bioturbation
- Umlagerung älterer Sedimente
- Retention in den Kompartimenten des Einzugsgebietes
- andere Eintragsquellen
- analytische Probleme

Eganhouse (1986) findet einen ähnlich Kurvenverlauf in einem Sedimentkern vor der kalifornischen Küste und führt ihn auf vertikale Durchmischung aufgrund von Bioturbation zurück. Bioturbation würde nicht nur die TPB betreffen, sondern auch alle anderen Inhaltsstoffe. Ein vergleichbarer Konzentrationsverlauf ist bei den anderen untersuchten Stoffen jedoch nicht festzustellen. Retention im Einzugsgebiet und Eintrag durch Umlagerungsprozesse dieser persistenten Verbindungen sind wahrscheinlich.

Über andere technische Anwendungen von TPB ist wenig bekannt, jedoch kommen sie u.a. in PVC vor, wie die Extraktion eines PVC-Bodenbelags gezeigt hat. Analytische Schwierigkeiten könnten auch der Grund für die erhöhten TPB-Werte sein, die zudem mit den Maxima der LAB zusammenfallen. Die Intensität des Massenfragmentes 246 ist nicht sehr groß, und erhöhter Untergrund kann hier zu einer Überbewertung geführt haben.

Auf die Alkylbenzole hatten die ersten Detergentiengesetze, das „Gesetz über Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln“ von 1961 und die „Verordnung über die Abbaubarkeit von Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln“ (1962) die größten Auswirkungen, da sie die Substitution einleiteten, die 1964 abgeschlossen war. Dagegen hatten die Neufassungen von 1975/77 und 1986 auf die AB-Konzentrationen weniger Auswirkungen (s. Abb. 101). Der erste große Rückgang der TPB, der auf das Jahr 1963 datiert ist, paßt also sehr gut zu den theoretischen Einträgen. Der steile Anstieg der LAB nach ihrer Einführung läßt sich auf die stark steigenden Verbrauchszahlen zurückführen. Die Abnahme der LAB und damit der LAS nach Anfang der 80er Jahre ist nicht auf den Rückgang in der Produktion zurückzuführen, sondern, wie bereits erläutert, auf die Verbesserung der Klärtechnik. Dies beweist auch das steigende I/E-Verhältnis.

4.4.2 Nonylphenole (NP)

Nonylphenole können in den Sedimenten aller drei Stauseen nachgewiesen werden. Sie finden sich in der Alkoholfraktion und werden mit GC-FID nach Derivatisierung mit BSTFA als Summe aller Isomere bestimmt (Abb. 102). Die Isomerenzusammensetzung der Nonylphenole wird nicht untersucht.

Die Nonylphenole sind Abbauprodukte der Nonylphenolethoxylate. Sie dokumentieren die Verwendung dieses nichtionischen Tensids. Das Sedimentsignal dokumentiert jedoch zusätzlich Bildung und Abbau der Nonylphenole in den Kläranlagen.

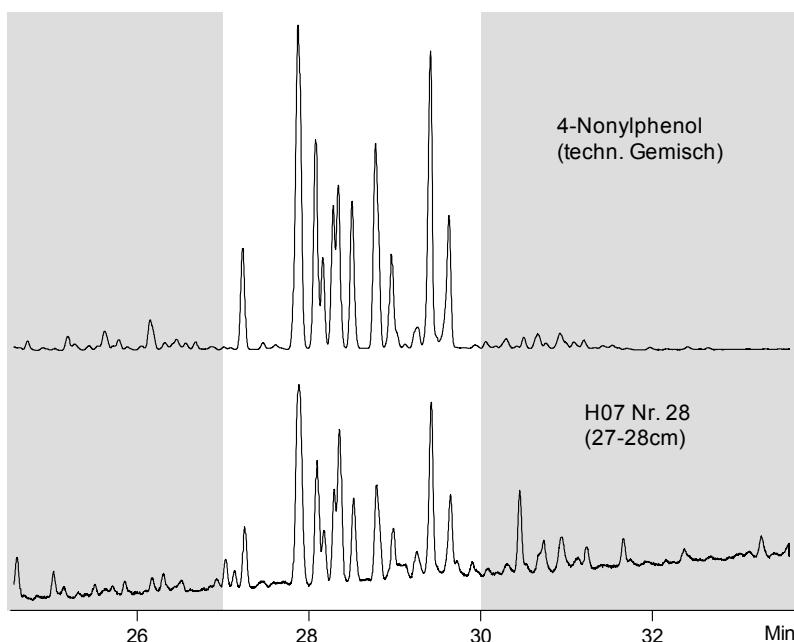


Abb. 102: GC-Chromatogramme der Nonylphenole. Vergleich eines technischen Gemisches (Riedel-de Haën) mit einer Sedimentprobe aus dem Kern H07 (Nr. 28).

Fig. 102: GC-Chromatograms of nonylphenols. Comparison of a technical mixture (Riedel-de Haën) with a sediment sample from core H07 (no. 28).

Die NP-Kurven sind in Abb. 103 vergleichend dargestellt. Die Konzentration der Nonylphenole im Kern H13 steigt nach 1960 schnell an und bleibt bis 1983 relativ hoch. Sie ist jedoch erheblichen Schwankungen unterworfen. Im Kern H07 beginnt der Anstieg bereits 1955 und der Rückgang schon 1972. Die Höhe der Konzentrationen in beiden Kernen ist mit ca. 6 µg/g vergleichbar. Beim Echthausenkern beginnt der Anstieg erst 1965, und die Werte sind mit Maximal 1,6 µg/g vergleichsweise gering. Der Rückgang der Konzentration beginnt 1976.

Die Konzentrationskurven der drei Kerne zeigen alle erhöhte Konzentrationen in den 60er und 70er Jahren, jedoch liegt das Maximum bei jedem Kern in einem anderen Jahr. Der Kern H13 zeigt ein zusätzliches Maximum 1982, das mit dem Maximum der LAB-Konzentration zusammenfällt und wie diese nach 1982 rasch zurückgeht. Der Rückgang ist wahrscheinlich auf einen veränderten Klärchemismus zurückzuführen. Der freiwillige Verzicht der Industrie auf die Verwendung von NPnEO in Haushaltsreinigern wurde erst einige Jahre später (1988) vereinbart. Ein Einfluß auf die NP-Konzentration im Sediment kann nicht nachgewiesen werden.

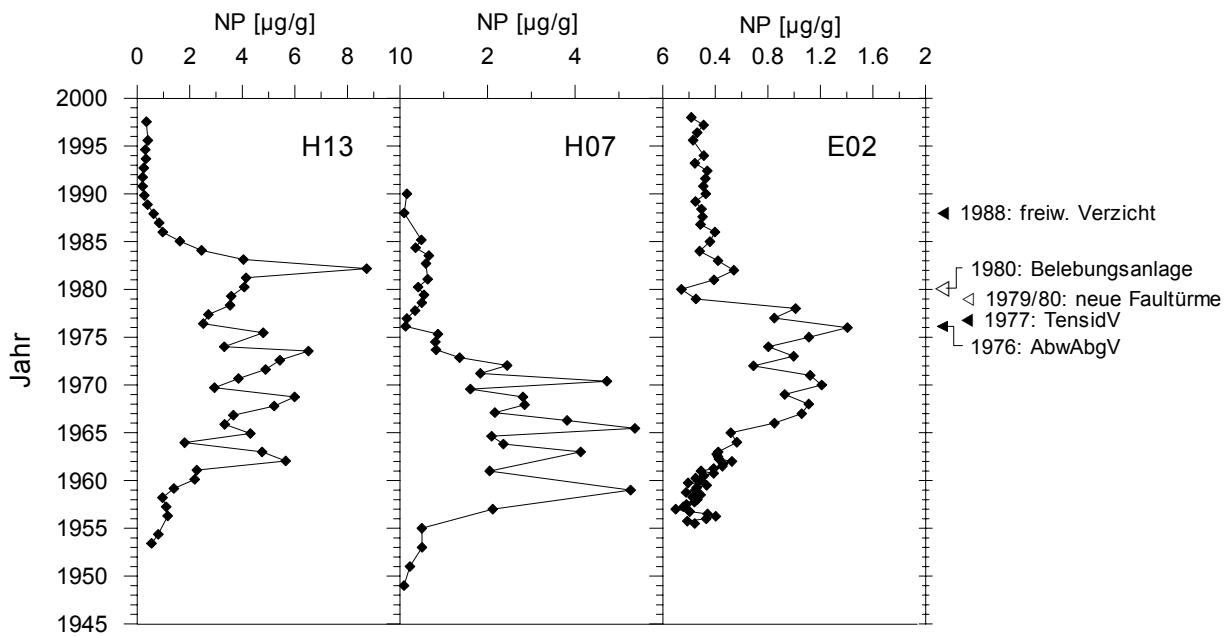


Abb. 103: Konzentrationsverlauf der NP im Kern H13, H07 und E02. ▲ überregionale Maßnahmen, ◇ lokale Maßnahmen Harkortsee.

Fig. 103: Concentration profiles of NP in core H13, H07 and E02. ▲ nationwide measures ◇ local measures Lake Harkort.

4.4.3 Phosphat

Die Phosphorgehalte werden durch Messung der Röntgenfluoreszenz an Schmelztabletten bestimmt.

Die Phosphorkonzentration zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die Tensidkonzentration. Beim Kern H13 zeigt sich ein langsamer Konzentrationsanstieg bis Anfang der 70er Jahre. Nach 1980 fällt die Konzentration auf Werte vergleichbar denen an der Basis des Kernes zurück (Abb. 104). Im Echthausenkern E02 verläuft die Kurve ganz ähnlich.

Die Verbrauchszahlen von Phosphaten in WRM sind in der Abb. 104 graphisch dargestellt. Die Phosphathöchstmengenverordnung (PHöchstMengV), die in zwei Stufen die Phosphatmenge im Waschmittel reduziert hat, zeigt sehr gute Erfolge.

Dem Phosphat aus WRM ist das Phosphat aus Düngemitteln gegenübergestellt. Es zeigt den selben Verlauf seit Mitte der 70er Jahre und trägt ebenfalls zur Reduktion des Phosphateintrags bei.

Hinzu kommt auf der Abwasserseite eine Phosphatreduktion durch Installation einer chemischen Reinigungsstufe (Phosphateliminierung) in den meisten größeren Kläranlagen.

Die Phosphatkonzentrationskurven korrelieren sehr gut mit der Phosphatkonzentration im Ruhrwasser, die seit Anfang der 60er Jahre gemessen wird.

Der Phosphatgehalt im Ruhrwasser und im Sediment ist durch das Zusammenspiel verschiedene Faktoren beeinflußt worden, und es ist nur schwer zu entscheiden, welcher in diesem Fall die entscheidende Verbesserung gebracht hat.

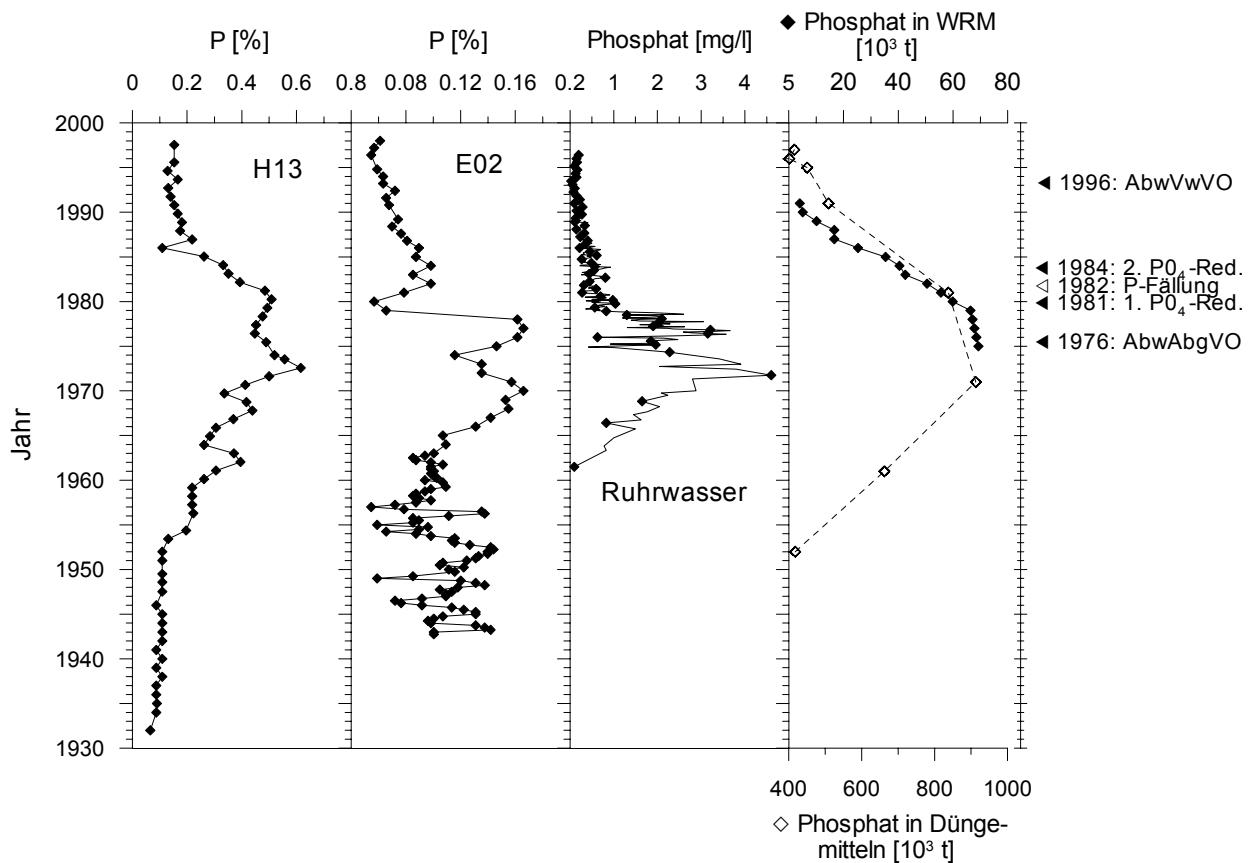


Abb. 104: Vergleich der Phosphatgehalte in den Sedimentkernen H13 und E02 mit der Phosphatkonzentrationen im Ruhrwasser (Ruhrverband 1973-1997) und Phosphatverbrauchswerten (Neis 2001, Bayerisches Landesamt für Statistik und Datenverarbeitung 1998). ▲ überregionale Maßnahmen, ◇ lokale Maßnahmen Harkortsee.

Fig. 104: Phosphate concentration in the sediment cores H13 and E02 compared with the phosphate concentrations in the water of the Ruhr River (Ruhrverband 1973-1997) and with phosphate usage numbers (Neis 2001, Bayerisches Landesamt für Statistik und Datenverarbeitung 1998). ▲ nationwide measures, ◇ local measures Lake Harkort.

4.4.4 Zusammenfassung und Kernvergleich

Die Konzentration von LABs, TPBs, NP und Phosphat an den drei untersuchten Kernen spiegelt in der Literatur beschriebene Phänomene wider. Abweichungen von dem „erwarteten“ Kurvenverlauf lassen sich wahrscheinlich auf Retardation und Umlagerung oder zusätzliche unbekannte Eintragsquellen zurückführen. Datierungsprobleme oder analytische Schwierigkeiten sind ebenfalls nicht auszuschließen.

Tenside und ihre Begleitstoffe in Waschmitteln werden in immer größeren Mengen produziert und gebraucht. Ihre Verwendung in Waschmitteln und Haushaltsreinigern stellt jedoch keine

große Gefahr mehr für die Umwelt im Ruhreinzugsgebiet dar. Das Ruhreinzugsgebiet besitzt heute ca. 100 Kläranlagen, an die 95% der Haushalte angeschlossen sind. Bessere Klärtechniken führen zu immer saubereren Abwässern.

Tenside sind ein gutes Beispiel dafür, daß Gesetzgeber und Industrie sehr gewinnbringend zusammenarbeiten können.

Der Einfluß des Verbrauchers, der durch seinen Einkauf ebenfalls in die Entwicklung eingreifen konnte, ist nur schwer zu quantifizieren aber wahrscheinlich zu vernachlässigen (Wenke 1993).

4.5 Koprostanol und andere Sterole

Die Sterole finden sich nach Trennung mit dem NSO-Separator in der Alkoholfraktion. Sie werden mit BSTFA zu Trimethylsilylthern (TMS) derivatisiert und mit dem GC-FID-System quantifiziert. Als interner Standard dient das D₄-Cholestan. Die Peakzuweisung wurde durch die Verwendung von externen Standards erreicht. Eine Ausnahme bildet Ethylkoprostanol, das durch den Vergleich mit GC-MS Messungen unter identischen Bedingungen identifiziert werden konnte. Ein Chromatogramm mit der Peakidentifizierung ist in Abb. 105 dargestellt. Details zu den chromatographischen Bedingungen finden sich in Kapitel 2.6.4.

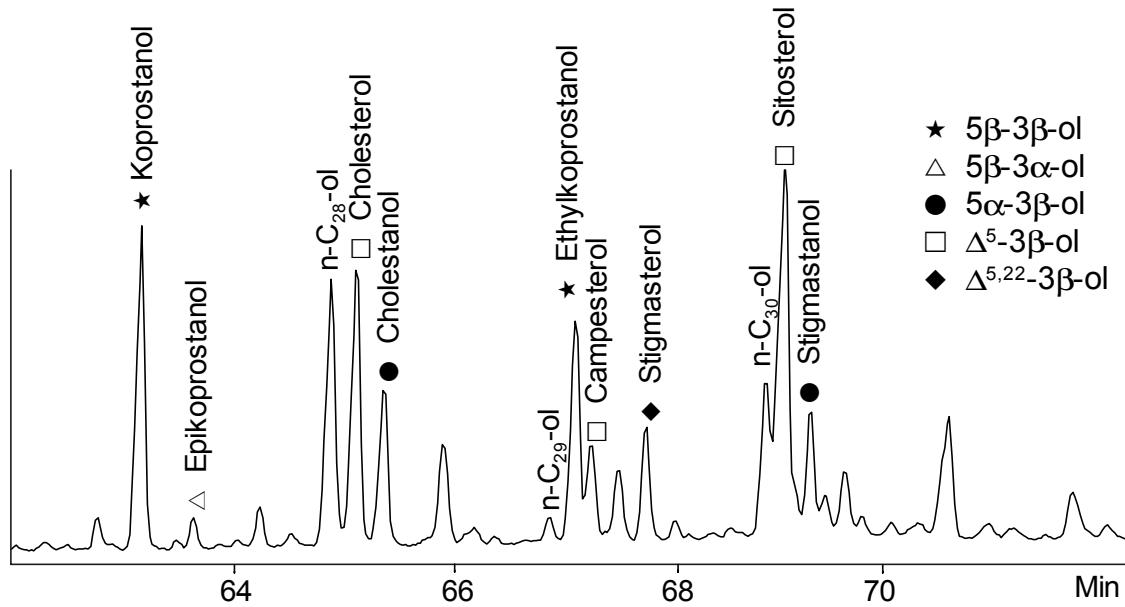


Abb. 105: Chromatogramm einer Alkohol-Sterolfraktion als TMS-Ether (GC-Bedingungen s. 2.6.4).

Fig. 105: Chromatogramm of an alcohol / sterol fraction as TMS-ethers (GC conditions s. 2.6.4).

Die Sterolzusammensetzung in den Sedimenten von Harkortsee und Stauanlage Echthausen ist variabel und sehr komplex. Abb. 106 zeigt anschaulich die große Variabilität in der Sterolzusammensetzung innerhalb eines Kernes (H13). Mit 28% ist Koprostanol in der obersten Probe Hauptkomponente. Cholesterol, Cholestanol, Stigmastanol, Sitosterol und Ethylkoprostanol sind ebenfalls stark vertreten. Die Proben älterer Sedimente zeigen andere Sterolzusammen-

setzungen, insbesondere die Hauptkomponente ändert sich. Stigmasterol, Campesterol, Epikoprostanol und, abgesehen von den jüngsten Proben, auch Cholesterin sind nur Nebenkomponenten mit Anteilen < 6%. Die Sterolkonzentrationen für die drei Kerne sind in den Abb. 108, 110 und 112 hochauflösend dargestellt.

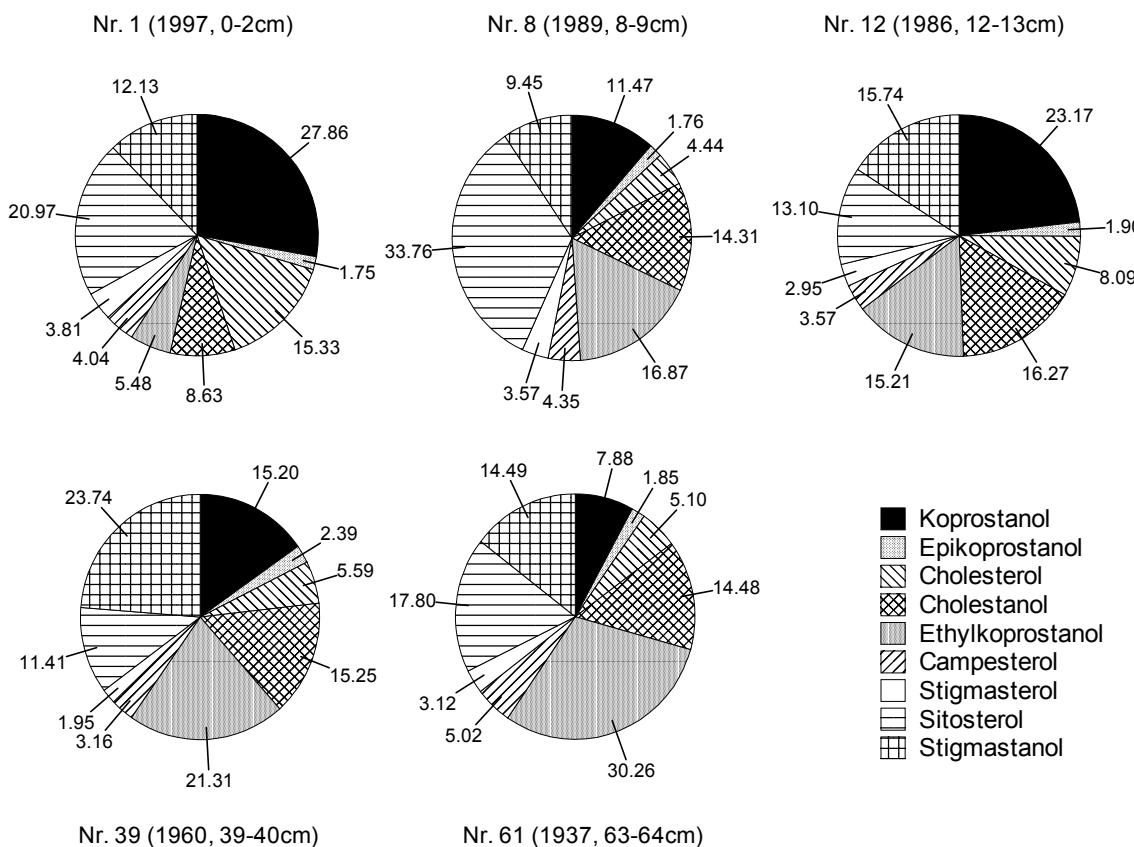


Abb. 106: Zusammensetzung der Sterolfraktionen in ausgewählten Proben des Kerns H13.

Fig. 106: Composition of sterol fractions of selected samples from core H13.

Die Koprostanolbelastung der Sedimente des Harkortsees zeigt eine große Bandbreite. Sie variiert von 1 ng/g bis 4 µg/g. Die ältesten Sedimente sind nur wenig belastet. Die höchste Koprostanolkonzentration findet sich am Top des Kerns.

Wegen der Lipophilie der Sterole liegt die Vermutung nahe, daß Koprostanol mit dem organischen Kohlenstoff (Chan et al. 1998a) assoziiert ist. Abb. 107 zeigt die Koprostanolkonzentration gegen den TOC in den drei Kernen. Eine Beeinflussung des Koprostanolgehaltes durch den TOC ist nur beim Kern H07 erkennbar. Bei den beiden anderen Kernen H13 und E02 ist sie nicht nachweisbar. Eine Korrelation mit dem C/N Verhältnis zeigt sich für die drei Kerne nicht. Es zeichnen sich jedoch zwei Populationen ab. Die eingerahmten Proben in Abb. 107 markieren den Top des jeweiligen Kerns. Sie sind geprägt von geringen TOC-Gehalten und erhöhten Koprostanolkonzentrationen. Dies wird auch in den Teufenplots (Abb. 108, 110 und 112) deutlich.

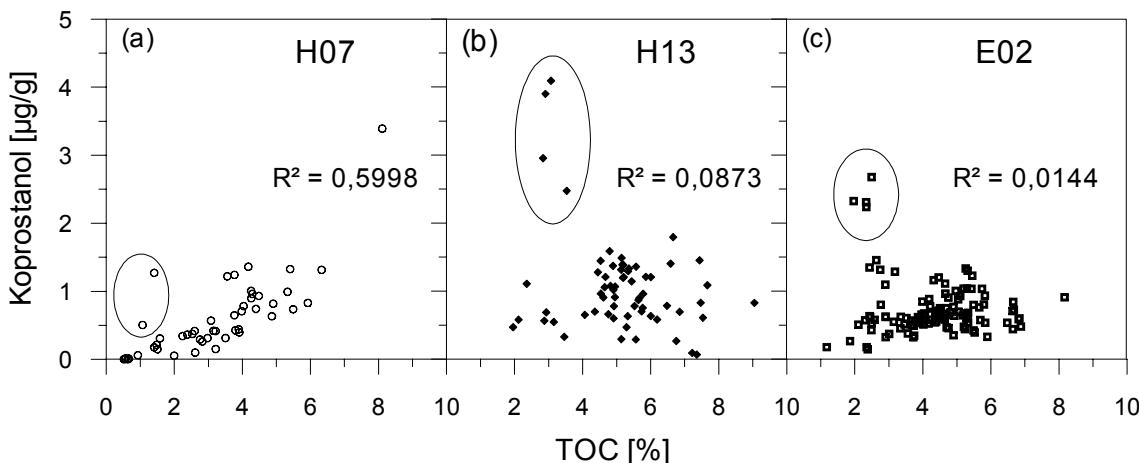


Abb. 107: Abhängigkeit des Koprostanolgehalts vom TOC für die Kerne (a) H07, (b) H13 und (c) E02. Im umrandeten Bereich liegen die Proben vom Top des jeweiligen Kerns.

Fig. 107: Dependence of coprostanol concentration from TOC for the cores H07 (a), H13 (b) and E02 (c). The encircled samples originate from the top of the cores.

4.5.1 Harkortsee

Die Koprostanolgehalte im Kern H13 steigen nach 1935 zunächst an und erreichen nach einem kleinen Tief um 1952 Werte, die zwischen 0,5 und 1,5 µg/g pendeln. Nach 1984 geht die Konzentration zurück, um nach 1990 über mehrere Proben hinweg steil auf einen Maximalwert von über 4 µg/g in der obersten Probe anzusteigen.

In der ersten Reihe der Abb. 108 sind die Fäkalsterole Koprostanol, Cholestanol, Ethylkoprostanol und Epikoprostanol dargestellt. Die vier Sterole zeigen einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf, was eine einheitliche Quelle vermuten lässt. Die stark erhöhten Werte des Ethylkoprostans zwischen 1954 und 1984 sind bei den anderen Fäkalsterolen ebenfalls vorhanden, jedoch durch die große Skalierung schlechter zu erkennen. Die Sterole in der unteren Zeile der Abbildung zeigen einen anderen Kurvenverlauf. Sie sind fast über den gesamten Kern großen Schwankungen unterworfen, die bei allen parallel verlaufen. Die ungesättigten Sterole zeigen ebenfalls einen leichten Konzentrationsanstieg in den obersten Kern-cm. Die gesättigten Sterole (Cholestanol, Stigmastanol) weisen kein vergleichbares Verhalten auf. Cholestanol zeigt in den obersten Proben zwar erhöhte, aber konstante Werte.

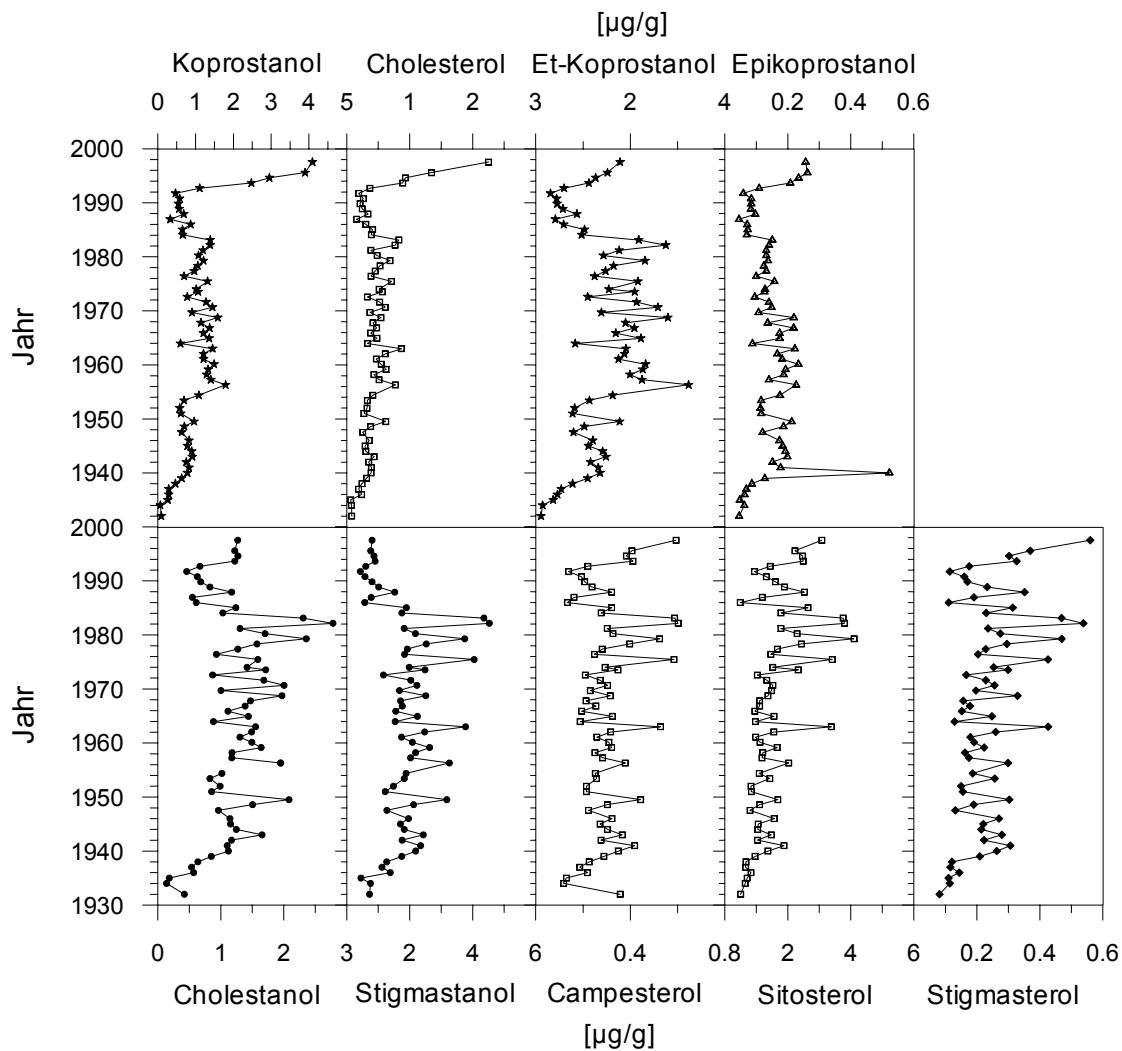


Abb. 108: Konzentrationsprofile der Sterole im Kern H13.

Fig. 108: Concentration profiles of sterols for core H13.

Abb. 109 vergleicht die Koprostanolkonzentration mit den errechneten Koprostanolverhältnissen. Die vier Kurven zeigen den selben generellen Verlauf. Eine genaue Betrachtung zeigt jedoch, daß der Kurvenverlauf der Ratios nicht nur von der absoluten Koprostanolkonzentration bestimmt wird. Der Anstieg beginnt bei den Koprostanol-Ratios $5\beta/(5\beta+5\alpha)$ und $27/(27+29)$ bereits Mitte der 80er Jahre, während die Koprostanolkonzentration erst nach 1992 ansteigt. Die $5\beta/(5\beta+5\alpha)$ -Werte liegen zwischen den von Grimalt et al. (1990) definierten Bereichen für unbelastete (0,1 bis 0,3) und belastete ($>0,7$) Gebiete. Nach dieser Einteilung wären nur die obersten Proben als belastet einzustufen, die darunter als unbelastet. Das $27/(27+29)$ -Ratio weist bis Mitte der 80er Jahre Werte um 40% auf, nach den von Leeming et al. (1997) definierten Grenzwerten ein rein „herbivorer Eintrag“. In den jüngeren Sedimenten steigt das Verhältnis an auf Werte bis zu 72% (~100% menschlicher Eintrag).

Das Koprostanol-Epikoprostanol-Verhältnis unterstreicht die Zunahme der Sedimentbelastung durch menschliche Fäkalien am Top des Kerns.

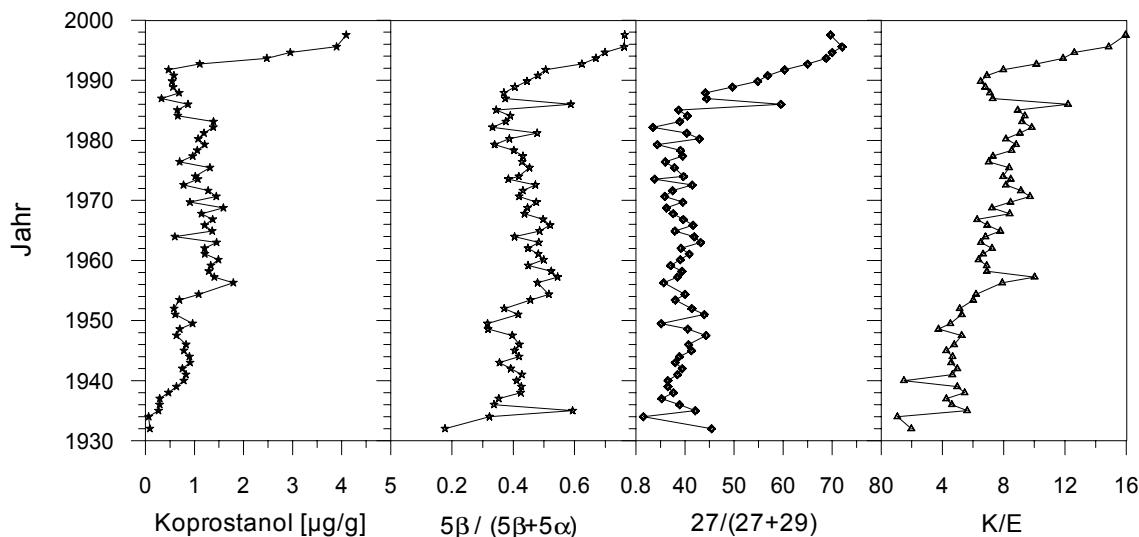


Abb. 109: Koprostanol in $\mu\text{g/g}$ Sediment und die Koprostanolratios $5\beta/(5\beta+5\alpha)$, $27/(27+29)$ und K/E im Harkortseekern H13.

Fig. 109: Coprostanol concentration and the coprostanol ratios $5\beta/(5\beta+5\alpha)$, $27/(27+29)$ and K/E for core H13 from Lake Harkort.

Abb. 109 vergleicht die Koprostanolkonzentration mit den errechneten Koprostanolverhältnissen. Die vier Kurven zeigen den selben generellen Verlauf. Eine genaue Betrachtung zeigt jedoch, daß der Kurvenverlauf der Ratios nicht nur von der absoluten Koprostanolkonzentration bestimmt wird. Der Anstieg beginnt bei den Koprostanol-Ratios $5\beta/(5\beta+5\alpha)$ und $27/(27+29)$ bereits Mitte der 80er Jahre, während die Koprostanolkonzentration erst nach 1992 ansteigt.

Die $5\beta/(5\beta+5\alpha)$ -Werte liegen zwischen den von Grimalt et al. (1990) definierten Bereichen für unbelastete (0,1 bis 0,3) und belastete ($>0,7$) Gebiete. Nach dieser Einteilung wären nur die obersten Proben als belastet einzustufen, die darunter als unbelastet.

Das $27/(27+29)$ -Ratio weist bis Mitte der 80er Jahre Werte um 40% auf, nach den von Leeming et al. (1997) definierten Grenzwerten ein rein „herbivorer Eintrag“. In den jüngeren Sedimenten steigt das Verhältnis an auf Werte bis zu 72% (~100% menschlicher Eintrag).

Das Koprostanol-Epikoprostanol-Verhältnis unterstreicht die Zunahme der Sedimentbelastung durch menschliche Fäkalien am Top des Kerns.

Die Koprostanolratios sprechen dafür, daß es zunächst einen „gülledominierten“ Eintrag gab und ab Mitte der 80er Jahre der Eintrag aus Abwasser überwog.

Diese Interpretation der Werte widerspricht allerdings der Tatsache, daß immer mehr Haushalte an Kläranlagen angeschlossen sind, und daß der Abwasserbehandlung immer bessere Techniken zur Verfügung stehen.

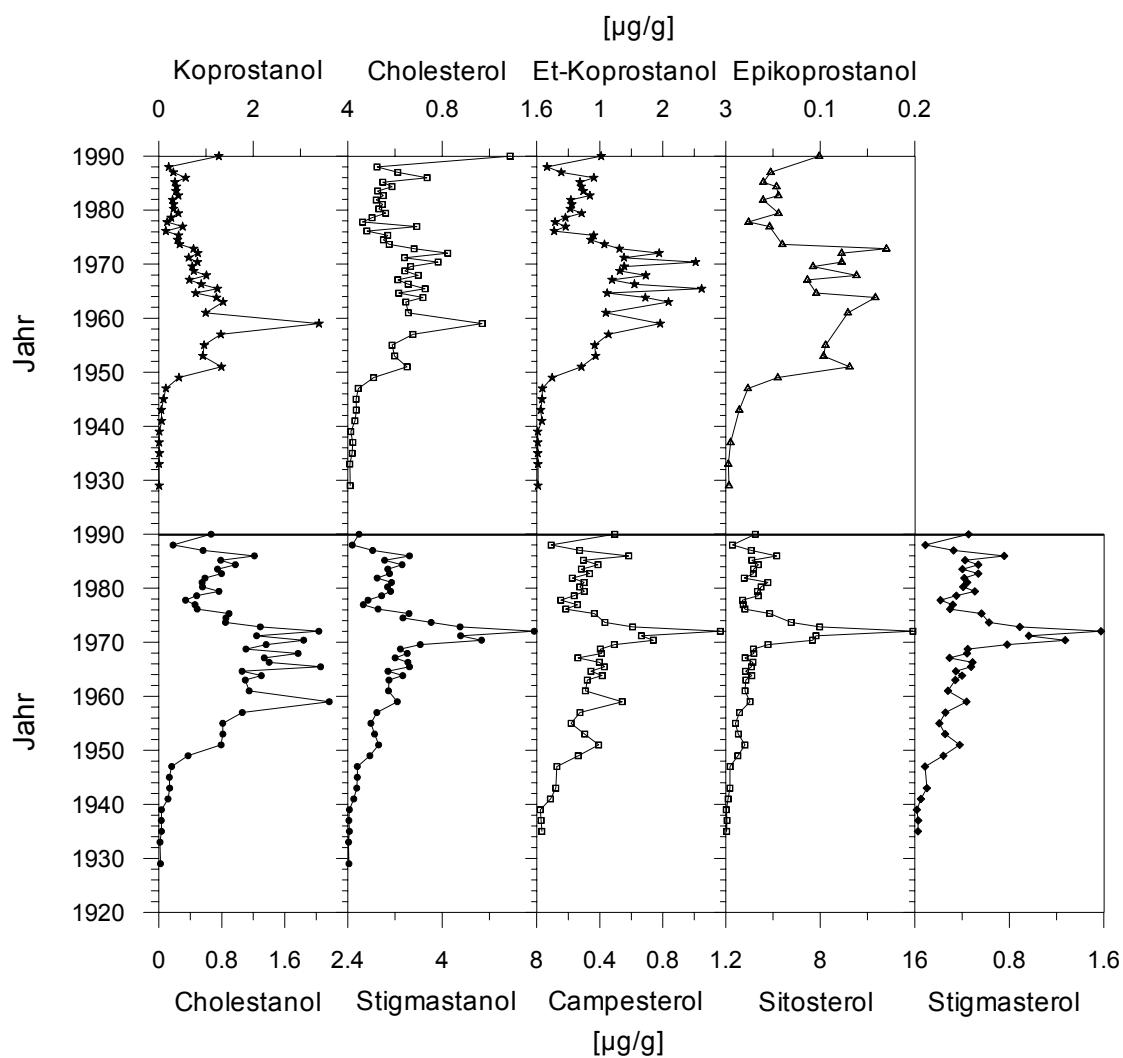


Abb. 110: Konzentrationsprofile der Sterole im Kern H07.

Fig. 110: Concentration profiles of sterols for core H07.

Die Sterolkonzentrationsprofile des Kerns H07 sind vergleichbar mit den H13-Profilen. Auch die nominelle Belastung ist über weite Kernbereiche vergleichbar. Unterschiede gibt es am Kerntop, an dem der Anstieg nur angedeutet ist. Dies liegt daran, daß der Kern H07 nur bis ins Jahr 1990 reicht und die jüngsten Sedimente fehlen. Der Konzentrationsanstieg bei den Fäkalsterolen (Koprostanol, Cholesterol, Ethylkoprostanol und Epikoprostanol) zwischen 1950 und 1975 wird durch die kleinere Skalierung deutlicher und dominiert optisch den Kurvenverlauf. Das Maximum der Koprostanolkonzentration wird im Jahr 1959 erreicht. Es finden sich entsprechend hohe Werte bei Cholestanol, Cholesterol und Ethylkoprostanol, die mit einem ebenfalls sehr hohen TOC und C/N-Wert einhergehen (s. Abb. 107). Einen vergleichbaren Wert weist der Kern H13 nicht auf. Das Jahr 1959 war ein ungewöhnlich warmes Jahr. Es kam zu Schaumbergen durch den erhöhten Eintrag von Tensiden (s. 2.4). Diese extremen, wahrscheinlich anoxischen Bedingungen haben sehr wahrscheinlich zu einer besseren Erhaltung der organischen Substanz (s. TOC) und der Sterole, insbesondere des Koprostanols

geführt. Dieser Wert ist wahrscheinlich als „Ausreißer“ zu sehen, der von der allgemeinen Entwicklung abgekoppelt ist. Er kann jedoch als eine weitere Bestätigung der Datierung angesehen werden.

Stigmastanol, Campesterol, Sitosterol und Stigmasterol zeigen einen ausgeprägten Peak im Jahr 1972. Aromatische Biomarker weisen im selben Zeitraum ebenfalls erhöhte Gehalte auf (s. 4.3), so daß auf Pflanzendetritus als die gemeinsame Quelle geschlossen werden kann.

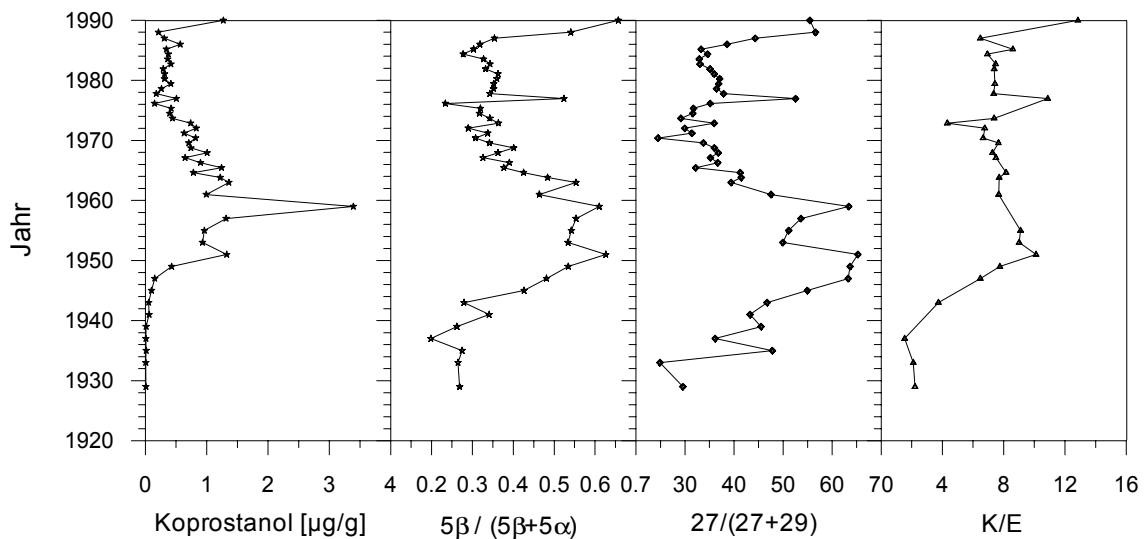


Abb. 111: Koprostanol in µg/g Sediment und die Koprostanolratios $5\beta/(5\beta+5\alpha)$, $27/(27+29)$ und K/E im Harkortseekern H07.

Fig. 111: Coprostanol concentration and the coprostanol ratios $5\beta/(5\beta+5\alpha)$, $27/(27+29)$ and K/E for core H07 from Lake Harkort.

Nach 1943 steigen Koprostanolkonzentration und -ratios bedingt durch den Übergang vom Auenlehm zur Seesedimentation an. Zwischen Mitte der 40er und Mitte der 60er Jahre erreicht das $5\beta/(5\beta+5\alpha)$ -Ratio Werte um 0,6 und das $27/(27+29)$ -Ratio Werte um 60%. Diese hohen Werte sind ein auffälliger Unterschied des Kerns H07 zum Kern H13, dessen Werte in diesem Bereich bei 0,4 bzw. 40% liegen. Die relativ hohen Werte des Harkortsees weisen auf einen Eintrag von mäßig bis schlecht geklärtem Abwasser hin. Anfang der 50er Jahre ging der Eintrag aufgrund einer verbesserten Klärtechnik zurück. Zu diesem Zeitpunkt (1952) wurde die Tropfkörperanlage in der Kläranlage Vorhalle in Betrieb genommen. Die hohen Koprostanolgehalte im Jahre 1959 pausen sich in abgeschwächter Form auch auf die Ratios durch.

Der Vergleich von Koprostanol mit seinen Ratios zeigt wie schon beim Kern H13, daß die Ratios nicht vorwiegend vom Koprostanolgehalt gesteuert sind. Der Anstieg des Koprostanol-Ratios zum Kerntop ist auch beim Kern H07 ausgeprägter als bei der Koprostanolkonzentration selber und beginnt einige Jahre früher.

Die Sedimente des Kerns H07 könnten durch ihre größere Nähe zur Kläranlage von dieser stärker belastet sein, während die Sedimente des Kerns H13 eher durch Abschwemmungen von den Feldern am Südufer des Harkortsees beeinflußt sind.

4.5.2 Stauanlage Echthausen

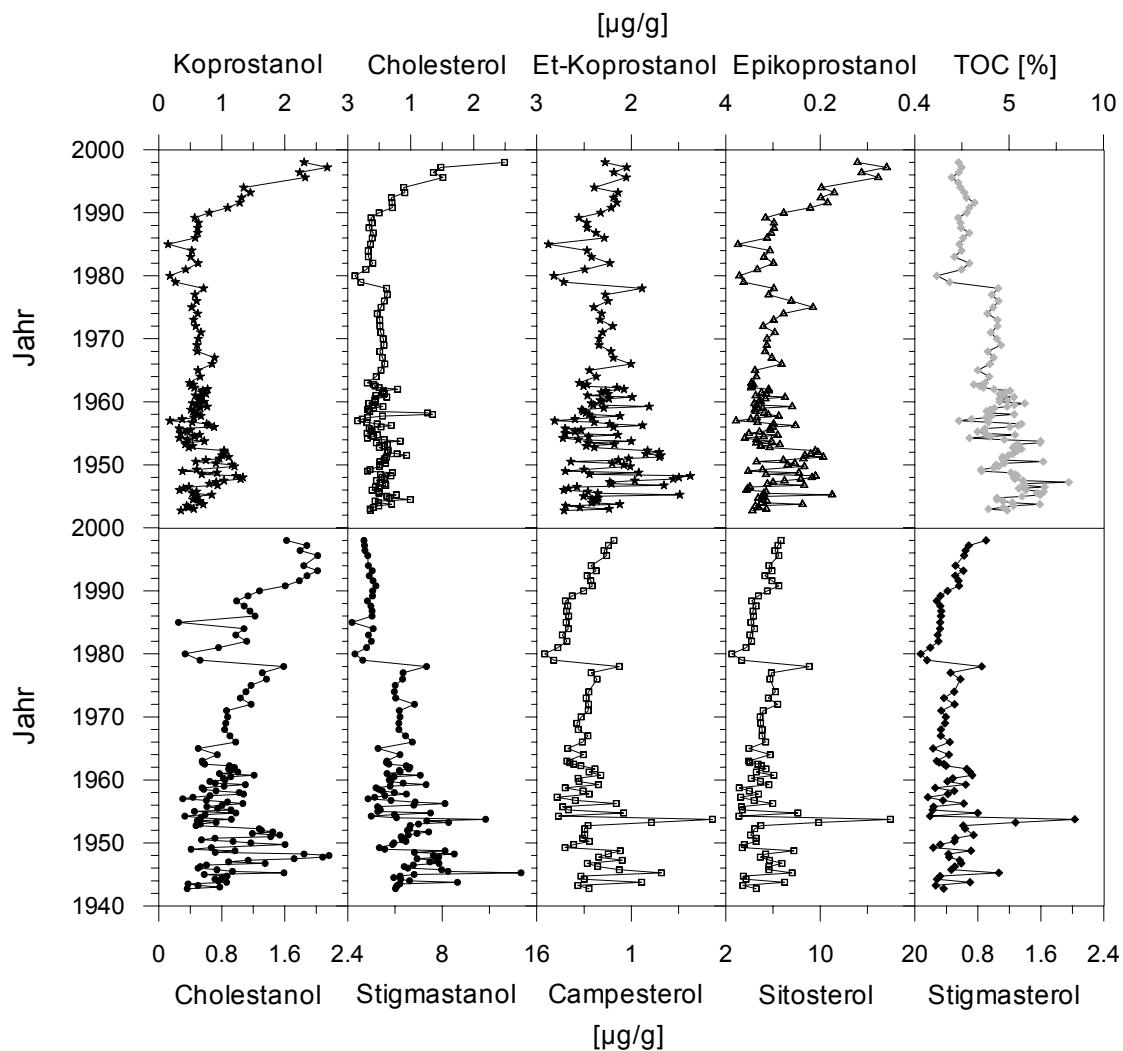


Abb. 112: Konzentrationsprofile der Sterole im Kern E02.

Fig. 112: Concentration profiles of sterols for core E02.

Die Sterolverteilung des Echthausenkerns E02 zeigt bei den Fäkalsterolen in der oberen Zeile der Abb. 112 bis Ende der 80er Jahre konstante, bzw. um einen konstanten Mittelwert stark schwankende Werte. Von 1990 bis 1998, am Top des Kerns, steigen die Werte wie schon in den Harkortseesedimenten stark an. Ethylkoprostanol macht hierbei eine Ausnahme. Es zeigt keinen Anstieg am Top des Kerns. Die Konzentrationen der ungesättigten Sterole Campesterol, Sitosterol und Stigmasterol zeigen ebenfalls eine Zunahme der Konzentration zum Top, die jedoch wegen der hohen Konzentrationen Anfang der 50er Jahre weniger auffällig ist. Die

Konzentrationsmaxima der Phytosterole fallen mit entsprechenden Peaks bei den biogenen PAKs zusammen (s. 4.3), so daß auch hier eine gemeinsame Quelle wahrscheinlich ist. Die Cholestanolkonzentration zeigt am Top des Kerns nach 1988 zunächst einen Anstieg, der jedoch in den obersten cm abflacht, wie dies auch im Kern H13 zu erkennen ist. Zusätzlich fällt eine Stufe im Konzentrationsprofil aller Sterole bei 1980 auf. Diese Stufe ist sedimentologisch bedingt (s. 4.1.4) und zeigt sich auch in anderen Parametern, z.B. dem TOC.

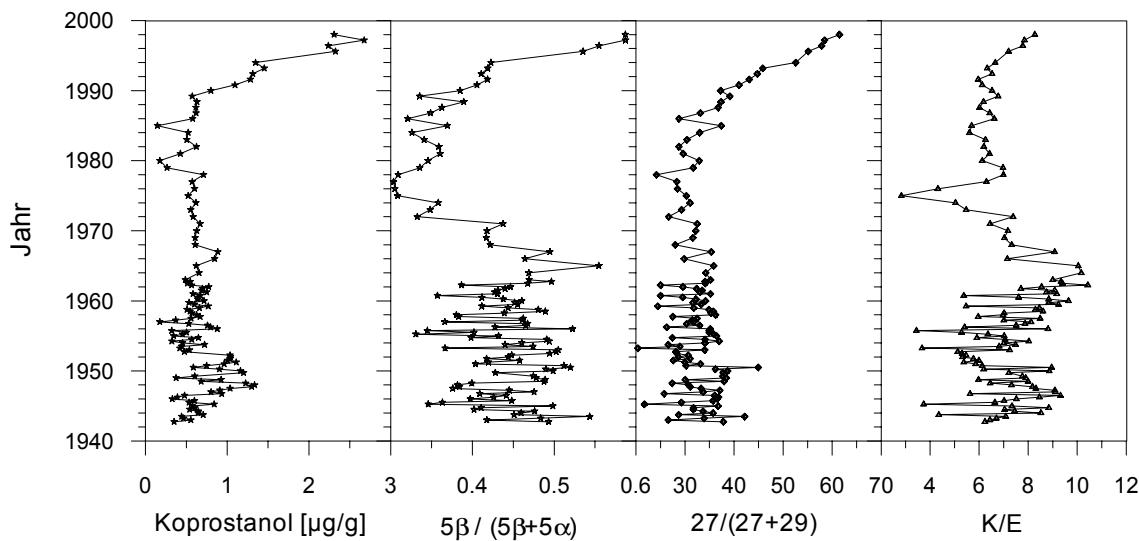


Abb. 113: Koprostanol in $\mu\text{g/g}$ Sediment und die Koprostanolratios $5\beta/(5\beta+5\alpha)$, $27/(27+29)$ und K/E im Echthausenkern E02.

Fig. 113: Coprostanol concentration and the coprostanol ratios $5\beta/(5\beta+5\alpha)$, $27/(27+29)$ and K/E for core E02 from Echthausen Reservoir.

Die drei Koprostanol-Ratios (Abb. 113) spiegeln den Anstieg des Koprostanols von 1990 bis 1998 wider. Anders als das Koprostanol-Teufenprofil zeigt das $5\beta/(5\beta+5\alpha)$ -Verhältnis vor 1970 stark schwankende und z.T. sehr hohe Werte bis 0,55. Da das $27/(27+29)$ -Ratio zwar dieselben Schwankungen, jedoch keine erhöhten Werte zeigt, könnte hier eine Belastung durch herbivore Fäkalien (Gülle) vorliegen. Das K/E -Verhältnis zeichnet das $5\beta/(5\beta+5\alpha)$ -Verhältnis nach, wobei ein Minimum bei 1975 auffällt. Er wird durch einen kurzzeitigen Anstieg der Epikoprostanolkonzentration hervorgerufen.

4.5.3 Zusammenfassung und Kernvergleich

Das Koprostanol im Harkortsee stammt mit großer Wahrscheinlichkeit hauptsächlich aus der nahegelegenen Kläranlage Hagen Vorhalle, die Stauanlage Echthausen erhält ihr Koprostanol größtenteils aus den Kläranlagen in Arnsberg. Das häufig als Abwassermarker verwendete Koprostanol-Verhältnis ($5\beta/(5\alpha+5\beta)$) sollte somit die Reinigungsleistung dieser Kläranlagen widerspiegeln. Das Koprostanolratio unter Einbeziehung der Ethylkoprostanole ($27/(27+29)$) kann eine Abgrenzung zu der weiteren Koprostanolquelle „Gülle“ schaffen.

Der Verlauf der Koprostanolparameter (Konzentration + Ratios) lässt sich größtenteils durch äußere Einflüsse erklären. Als Beispiel soll der Kern H07 dienen:

Beginnend an der Basis des Kern steigt die Konzentration an. Dieser Anstieg erklärt sich mit dem Beginn der Seesedimentation, die im Vergleich zum aeroben Auenlehm eine Sterolakkumulation favorisiert. Im Jahr 1952, in dem die Tropfkörperanlage in der Kläranlage in Betrieb ging, zeigt sich eine Umkehr des jahrelangen Trends ansteigender Ratios. Dieser Rückgang der Belastung wird unterbrochen durch ein Maximum, das auf das Jahr 1959 datiert ist. Der Sommer des Jahres 1959 war extrem warm und hat wahrscheinlich durch stark anoxische Bedingungen zu hoher Koprostanolerhaltung geführt. Probleme in den Kläranlagen (Schaumberge, s. 3.4) haben wahrscheinlich zusätzlich zu erhöhten Einträgen geführt. Nach Anfang der 60er Jahre gehen die Belastungen dann wieder zurück. Dieser Rückgang lässt sich auch bei den beiden anderen Kernen gut erkennen. Das 27/(27+29)-Verhältnis weist für den Zeitraum von 1950 bis 1975 im Kern H07 auf die Herkunft des Koprostanols aus menschlichen Fäkalien hin. Nach 1980 bleiben die Konzentrationen gering, bis sie dann zum Top des Kerns hin wieder ansteigen.

Die Kerne H13 und E02 zeigen zwar ähnliche Koprostanolkonzentrationen wie beim Kern H07, jedoch weisen die Ratios weniger stark auf menschliche Fäkalien hin. Vor 1990 lassen die relativ kleinen Werte des $5\beta/(5\beta+5\alpha)$ -Ratios (um 0,4) nur auf eine geringe Belastung mit Fäkalien schließen, die zudem von Fäkalien herbivorer Tiere dominiert werden (27/(27+29)-Ratio ≈ 38). E02 zeigt zwar bis Mitte der 60er Jahre einen erhöhten Wert des $5\beta/(5\beta+5\alpha)$ -Ratios, jedoch weist das 27/(27+29)-Ratio auch hier auf herbivore Tiere als Hauptquelle des Koprostanols hin.

Auffälligste Gemeinsamkeit aller drei Kerne ist der Anstieg der Koprostanolkonzentration und der drei Koprostanol-Ratios nach 1985/90. Für diesen Anstieg konnte keine Entsprechung in der Literatur gefunden werden.

Mögliche Erklärungen für diesen widersprüchlichen Kurvenverlauf sind:

- Abbaureaktionen,
- Fixierung über Ester- oder Etherbindungen an das organische Material,
- Zunahme des Eintrags z.B. durch Änderungen im Klärprozeß.

Abbaureaktionen im oxischen Milieu würde alle Sterole und Stanole in vergleichbarem Maße betreffen. Die Konzentrationsprofile der Fäkalsterole und der ungesättigten Sterole ließen sich so erklären. Die gesättigten 5α -Stanole zeigen jedoch einen anderen Kurvenverlauf, obwohl sie vom oxischen Abbau ebenfalls betroffen wären.

Anoxische Abbaureaktionen betreffen vor allem die ungesättigten Sterole und führen zur Bildung und nicht zur Metabolisierung der gesättigten Stanole. Zudem würde die Bildung des 5α -Stanols favorisiert sein.

Fixierung der Sterole durch die Bildung von Ester- oder Etherbindungen kann sowohl an freien Molekülen als auch an makromolekularen Substanzen (Humin-/Fulvinstoffe, Protokerogen) erfolgen. So gebundene Sterole können mit der verwendeten Extraktionsmethode nicht erfaßt werden. Eine hydrolytische Spaltung der Ester-/ Etherbindungen ist notwendig. Es ist jedoch wenig wahrscheinlich, daß die 5α -Stanole von dieser Fixierungsreaktion nicht betroffen sein sollen.

Eine Zunahme des Eintrags von Fäkalsterolen steht eigentlich im Widerspruch zu der Tatsache, daß immer mehr Haushalte an technisch immer bessere Kläranlagen angeschlossen sind. Die Konzentrationszunahme am Kerntop könnte jedoch eine Folge der Einführung anoxischer Abwasserbehandlungsschritte sein. Hierzu zählen z.B. Faultürme, in denen der Klärschlamm anoxisch stabilisiert wird. In der Literatur wird auf unterschiedliche Koprostanolkonzentrationen bei verschiedenen Abwasserquellen und Aufbereitungstechniken hingewiesen (Murtaugh & Bunch 1967, Vivian 1986, Hatcher et al. 1977). Insbesondere Klärschlammfaulung kann zur *in vitro* Bildung von Koprostanol aus Cholesterin führen (Hatcher et al. 1977, Parmentier & Eyssen 1974). Die Zunahme der Koprostanolkonzentration ist dabei ausgeprägter als die Zunahme der Epikoprostanolkonzentration.

In der Kläranlage Hagen Vorhalle werden schon seit 1939 Faultürme betrieben, diese wurden 1979/80 durch zwei neue Faultürme ersetzt. Der Anstieg des Koprostanolratios beginnt wenig später etwa um das Jahr 1985. Dieser zeitliche Versatz zwischen Errichtung der Faultürme und Signal in den Sedimenten, könnte zum einen mit Unsicherheiten in der Datierung erklärt werden oder auf Retardationsprozessen beruhen.

Koprostanol hat sich als Abwassermarker etabliert und ist durch seine Persistenz besser geeignet als fäkale Koliforme. Wie diese Untersuchung gezeigt hat, ist der Parameter jedoch nicht immer eindeutig, selbst wenn man Koprostanolratios anstelle der Absolutkonzentrationen verwendet. Zusätzliche Informationen über die Quelle des Abwassereintrags sind unerlässlich für eine korrekte Interpretation der Ergebnisse.

4.6 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

In den untersuchten Sedimenten werden PCBs in der Aromatenfraktion nach MPLC gefunden. Sie werden in einer GC-MS-Kopplung im SIM (single ion monitoring) quantifiziert (s. 2.6.4). Als interner Standard wird zur Berechnung der Konzentration das 4,4'-Dibrombiphenyl verwendet. Responsefaktoren werden mit einem externen Standardgemisch (s. 2.6, Tab. 5) mit je einem Homologen pro Chlorierungsgrad (Ausnahme 9-Chlorbiphenyl) bestimmt. Für jeden Chlorierungsgrad wird ein Faktor ermittelt, der als Näherung für alle Isomere verwendet wird. Die Verwendung der XLB-Säule erlaubt es, die meisten kritischen Paare aufzulösen. Die Identifizierung der CBs wird aus Frame (1997b) übernommen. In Abb. 114 ist die Peakzuweisung der Kongenere dargestellt.

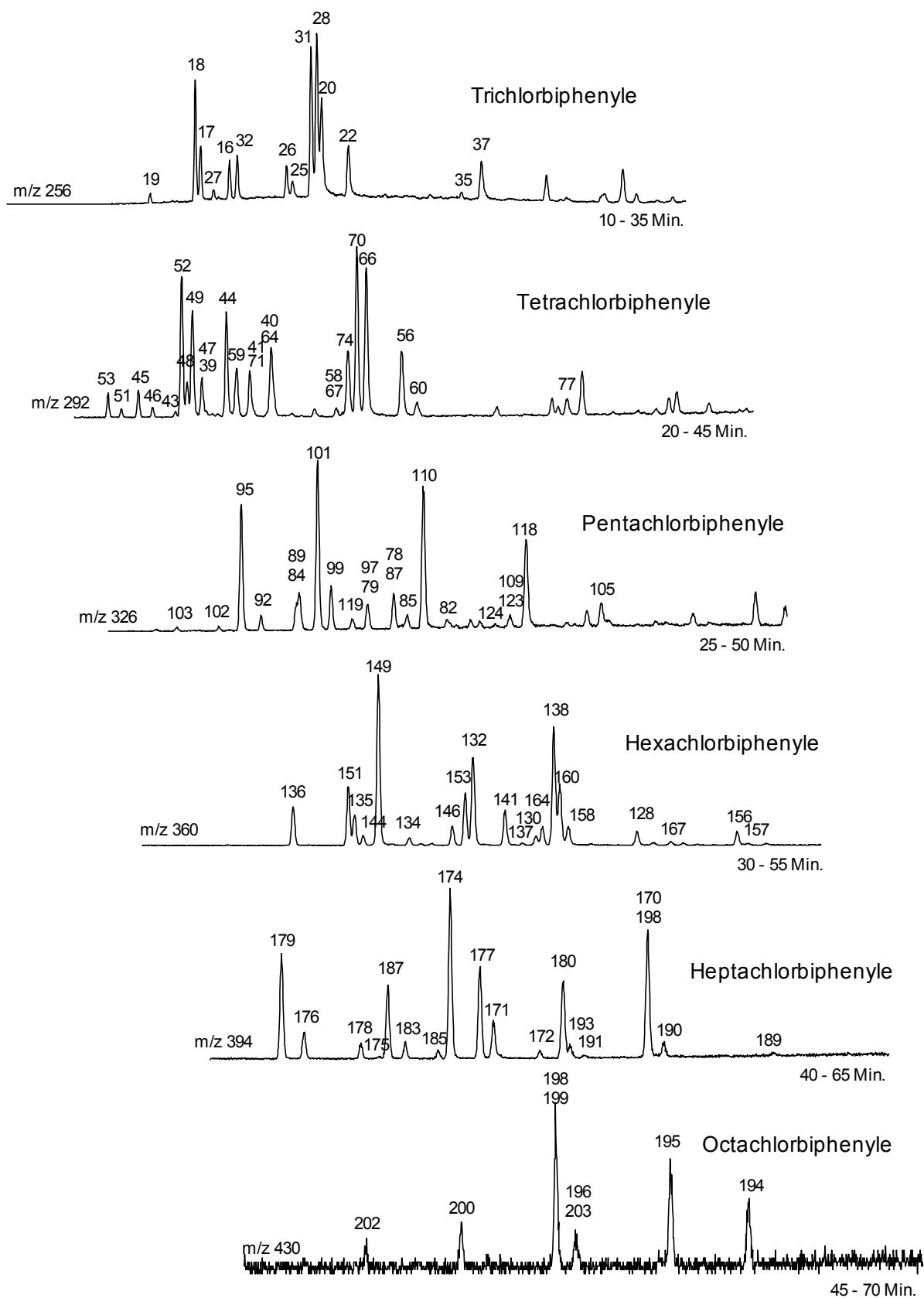


Abb. 114: Ionenspuren der CB-Homologen im SIM mit Peakzuweisung (s. Anhang).

Fig. 114: Fragmentograms of CB homologues in SIM with peak assignment (s. appendix).

Zur Quantifizierung wurden die 3- bis 7-Chlorbiphenyle verwendet. 1-, 2- und 8-CBs waren nur in wenigen Proben in geringen Konzentrationen zu finden und wurden nicht ausgewertet. 9- und 10-CBs waren in keiner Probe nachweisbar.

In den Sedimenten beider Seen konnten PCBs in unterschiedlichen Konzentrationen nachgewiesen werden. Die Kurven in Abb. 115 und Abb. 122 zeigen die Konzentrationen der Summe aller CBs und als graue Fläche den Anteil der 3- und 4-Chlorbiphenyle im Harkortsee (H13) bzw. in der Stauanlage Echthausen (E02).

4.6.1 Harkortsee

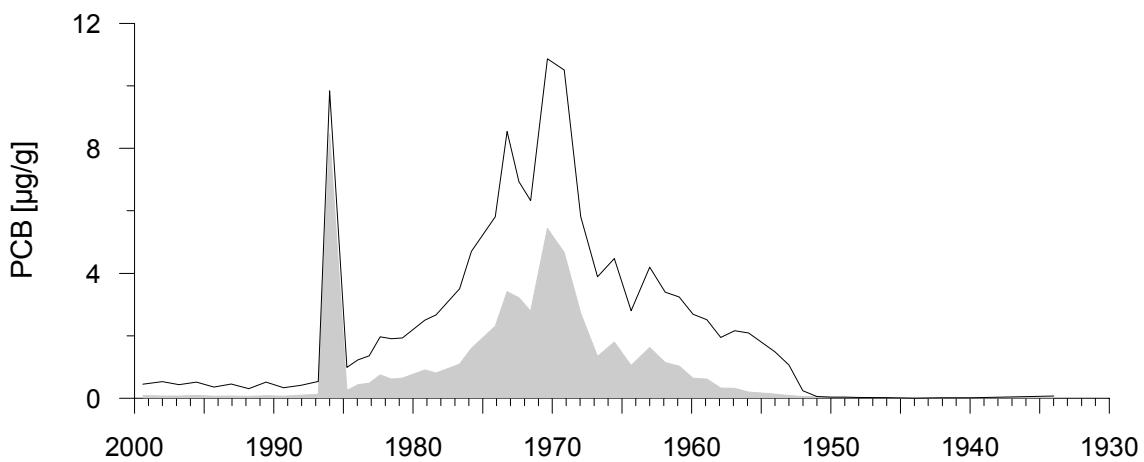


Abb. 115: PCB-Gesamtkonzentrationen (Cl_3 - bis Cl_7 -CBs) in den Proben des Kerns H13. Die graue Fläche entspricht den Cl_3 - und Cl_4 -CBs.

Fig. 115: Total PCB concentrations (Cl_3 - to Cl_7 -CBs) in the samples from core H13. The grey shaded area represents the Cl_3 - and Cl_4 -CBs.

Der Harkortseekern H13 beinhaltet bis zu 11 µg PCB pro g Sediment (Abb. 115). Vor 1950 liegen die Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze. Eine Ausnahme bildet die unterste Probe. Sie zeigt geringe, aber messbare PCB-Konzentrationen. Zwischen 1950 und 1990 sind die Konzentrationen erhöht mit einem Maximum um 1970. Die Probe Nr. 12 (12-13 cm), die auf 1986 datiert ist, fällt durch außerordentlich hohe Konzentrationen und eine abweichende Kongeneren-Zusammensetzung auf. Die niedrig chlorierten Tri- und Tetrachlorbiphenyle erreichen bei den „normalen“ Proben maximal 21% bzw. 28% der Gesamt-CBs, bei der Probe 12 sind es 40% bzw. 45%. Die Abb. 116 verdeutlicht diesen Unterschied. Eine weitere Probe, die von den anderen variiert, ist die Probe 2 (2-3 cm), datiert auf 1998. Bei ihr ist der Anteil an Heptachlorbiphenylen erhöht. Diese Abweichung ist jedoch nur gering und wurde erst bei der statistischen Auswertung deutlich.

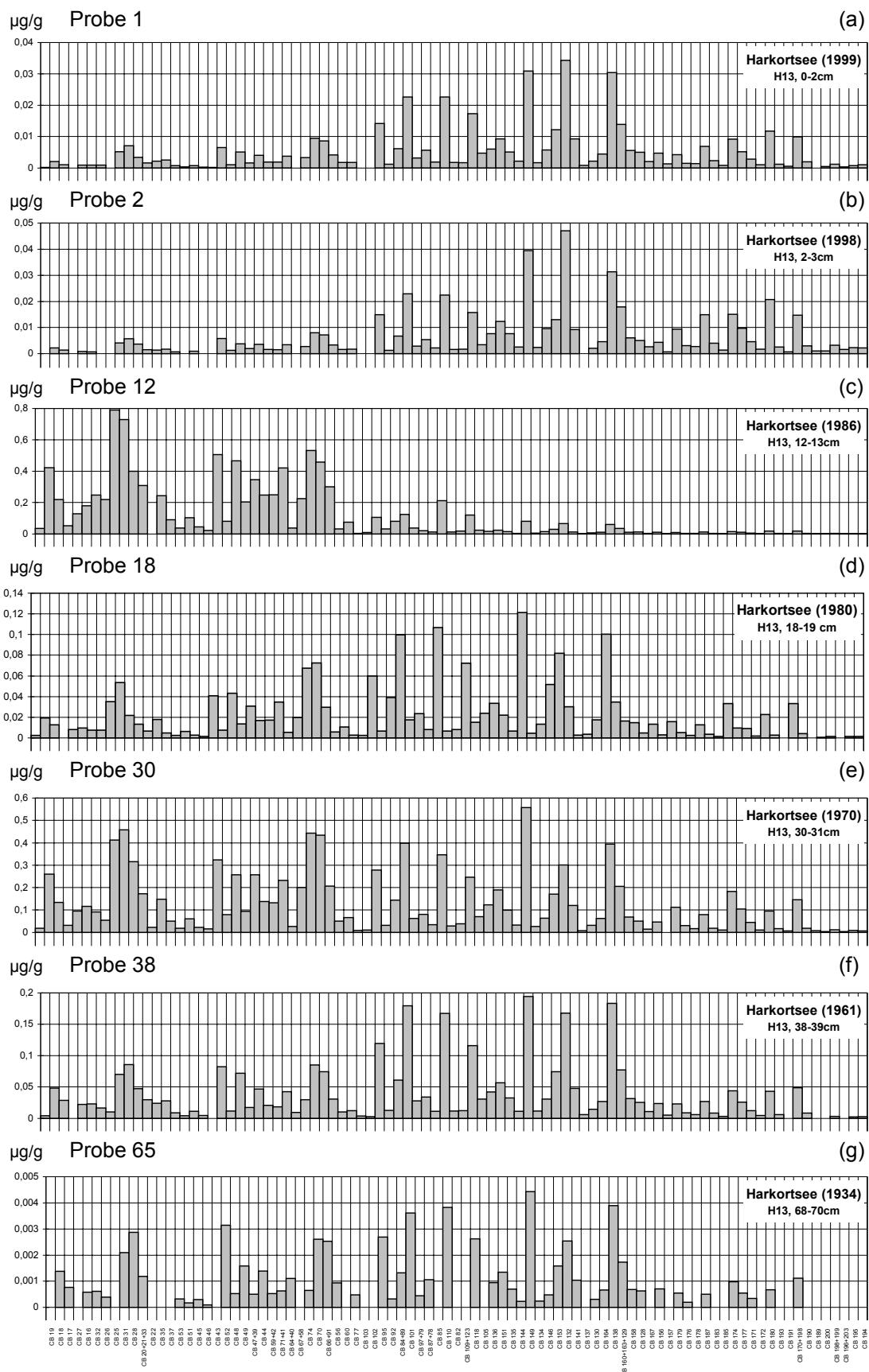


Abb. 116: Mustervergleich der Kongenerenzusammensetzung (in µg/g) ausgewählter Proben des Harkortseekerns H13.

Fig. 116: Congener patterns of selected samples from core H13 from Lake Harkort (in µg/g).

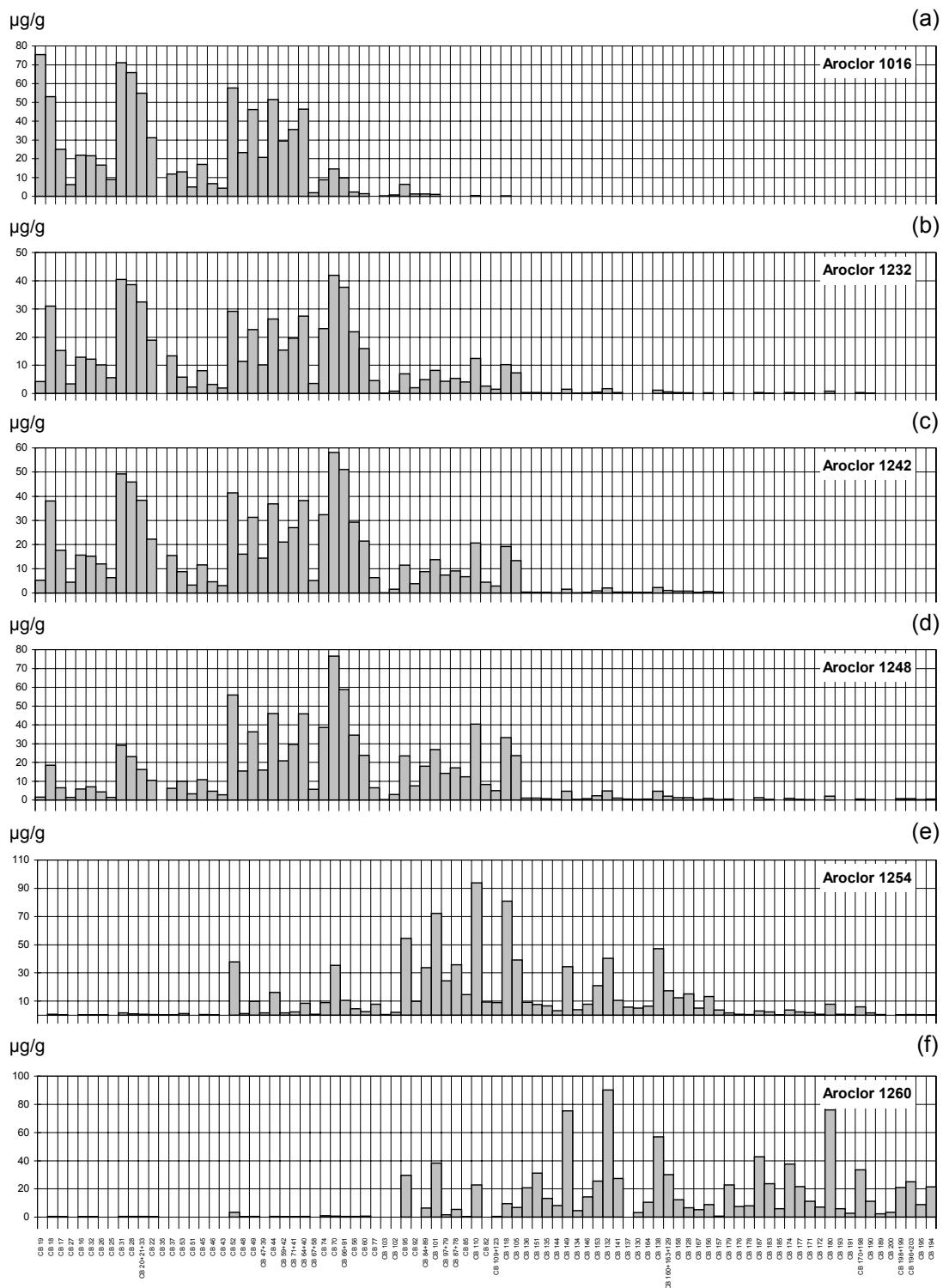


Abb. 117: Mustervergleich der Kongenerzusammensetzung von Aroclorgemischen (in µg/g).

Fig. 117: Congener patterns of Aroclor mixtures (in µg/g).

Zusätzlich zu den Proben wurden verschiedene technische PCB-Gemische untersucht, die in Abb. 117 dargestellt sind. Bei diesen Standards handelt es sich um Aroclorgemische, die hier auch stellvertretend für die entsprechenden Clophengemische stehen (s. 3.6, Tab. 10). Ein Vergleich des CB-Musters der Harkortseeproben (Abb. 116) mit den technischen Aroclor-

Gemischen (Abb. 117) zeigt, daß es sich bei den jüngeren (nach 1986, Nr. 1-11) und älteren Proben (vor 1959, Nr. 41-65) um ein Gemisch aus Aroclor 1248, 1254 und 1260 handelt. Die Probe 12 von 1986 enthält große Mengen an Trichlorbiphenylen und ähnelt am ehesten Aroclor 1242 (und 1248). Bei den Proben von 1959-1985 (Nr. 13-40) handelt es sich wahrscheinlich um ein Gemisch aus Aroclor 1254 und 1248.

Bei genauer Untersuchung erkennt man Abweichungen zwischen den CB-Mustern der Proben und der Standards. Diese können zum einen auf Unterschieden in der Zusammensetzung des eingetragenen PCB-Gemisches und des Standards beruhen, zum anderen auf Veränderungen des CB-Musters nach der Emission, durch z.B. selektive Löslichkeit oder selektive Abbau-mechanismen.

Zur genaueren Untersuchung der CB-Zusammensetzung wurde eine Faktorenanalyse mit dem Datensatz des Kerns H13 durchgeführt. Die einzelnen CB-Werte werden hierfür auf das molare Verhältnis zu CB 153 normiert, da dieses Kongener zu den persistentesten CBs gehört (Kannan et al. 1994). Als Methode der Faktorisierung wird die Hauptkomponentenanalyse verwendet (s. 2.9).

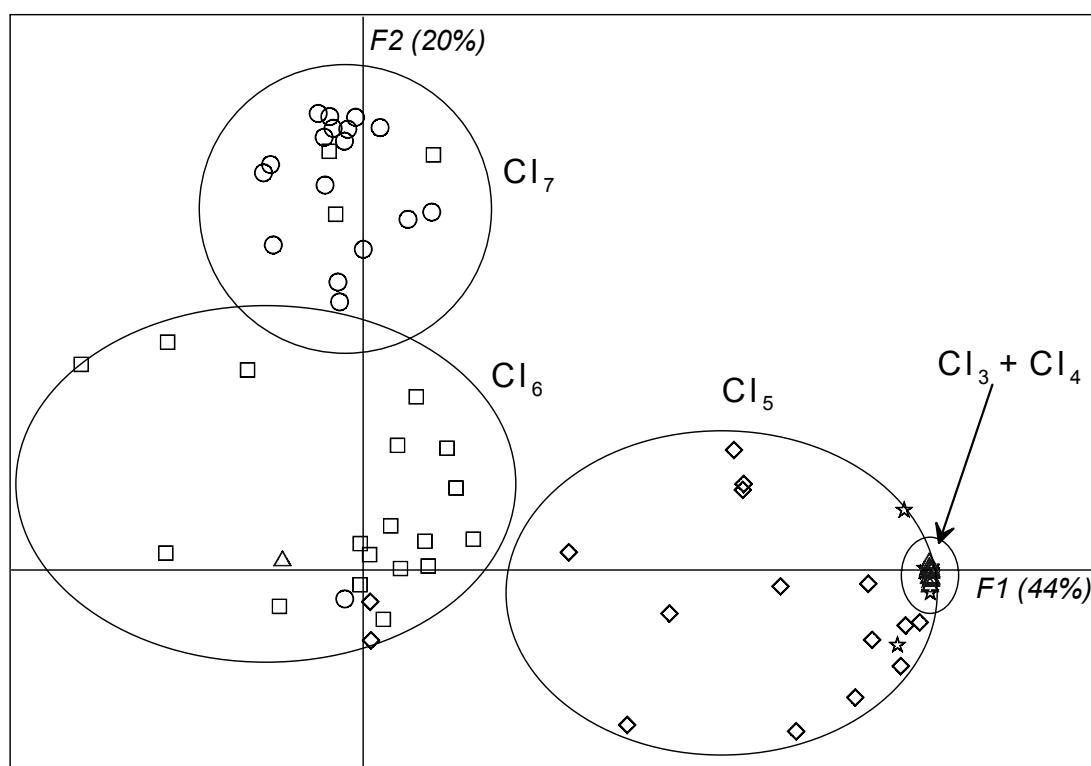


Abb. 118: Graphische Darstellung der ersten zwei Faktoren der rotierten Ladungsmatrix der CBs aus den Sedimenten des Kerns H13: 3-CB ★, 4-CB △, 5-CB ◇, 6-CB □, 7-CB ○. Die kumulative Varianz beträgt 64%.

Fig. 118: Graphic representation of the first two factors of the rotated factor loadings of PCBs from the sediments of core H13: 3-CB ★, 4-CB △, 5-CB ◇, 6-CB □, 7-CB ○. The cumulative variance is 64%.

Abb. 118 stellt die Ergebnisse der Faktorisierung der Harkortseeproben des Kerns H13 dar. Dargestellt sind die ersten zwei von insgesamt zehn bestimmten Faktoren. Sie tragen 64% der Gesamtvarianz. Faktor F1 trägt 44% der Varianz und beschreibt die niedrigchlorierten CBs mit drei bis fünf Chloratomen. Der zweite Faktor mit 20% gibt die Heptachlorbiphenyle wieder. Die sechsfach chlorierten CBs plotten hauptsächlich im Ursprung. Sie sind unbeeinflußt von den ersten zwei Faktoren.

Die Ergebnisse der Faktorisierung der Proben ist in Abb. 119 wiedergegeben. Die Proben 1 bis 11 vom Top des Kerns (0-12 cm) plotten im II. Quadranten. D.h. sie unterscheiden sich von den anderen Proben durch einen höheren Anteil an Cl₇-CBs. Hierbei ist insbesondere die Probe 2 mit dem höchsten relativen Gehalt an Heptachlorbiphenylen zu nennen. Auch in der Faktorenanalyse zeigt die Probe 12 von 1986 (12,5 cm) ein anderes Verhalten als die restlichen Proben (Abb. 119 oben). Sie plottet sehr weit rechts auf der Achse F1, die für die Cl₃- und Cl₄-CBs steht.

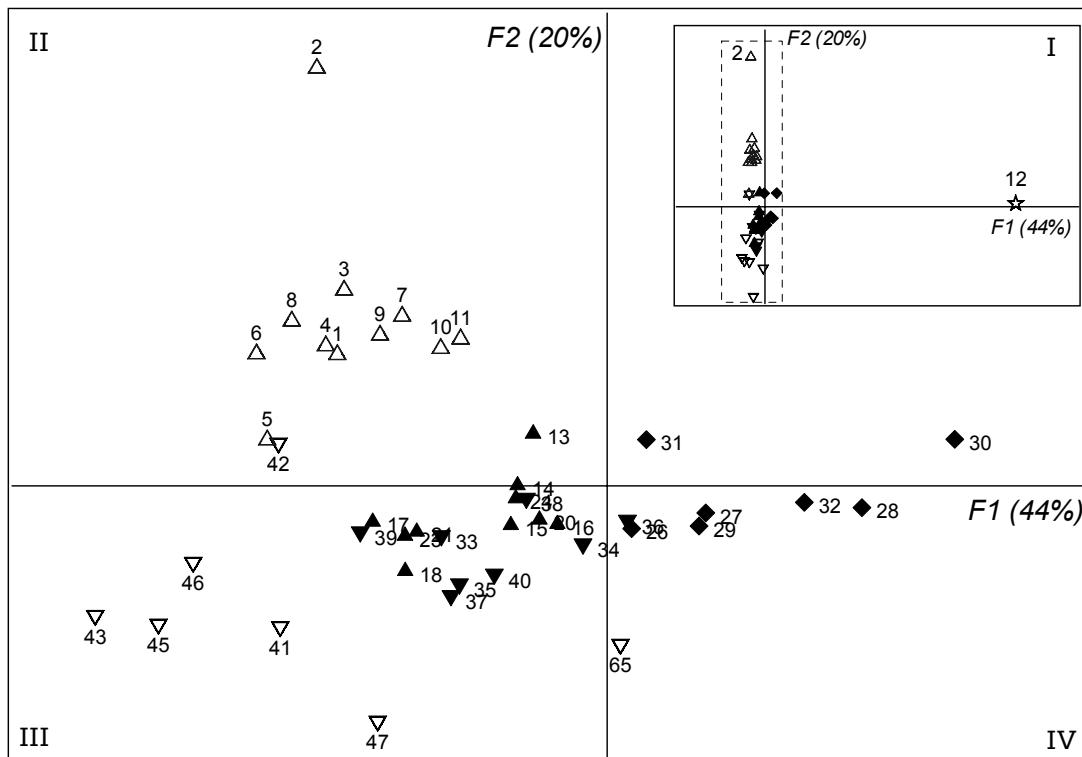


Abb. 119: Graphische Darstellung der ersten zwei Faktoren der rotierten Faktorenwertematrix der Proben des Kerns H13: 1-11 △, 12 ★, 13-25 ▲, 26-32 ◆, 33-40 ▼, 41-65 ▽. Die kumulierte Varianz der ersten zwei Faktoren beträgt 64%.

Der kleine Kasten zeigt einen Überblick über alle Proben, der große Kasten eine Ausschnittvergrößerung.

Fig. 119: Graphic representation of the first two factors of the rotated data matrix after PCA of the samples of core H13: 1-11 △, 12 ★, 13-25 ▲, 26-32 ◆, 33-40 ▼, 41-65 ▽. The cumulative variance is 64%. The small box shows an overview over all samples, the big box a blow up.

Der mittlere Abschnitt des Kerns mit den Probennummern 13 bis 40 (13-41 cm) läßt sich nochmals in drei Abschnitte untergliedern, wobei die Proben des oberen (Nr. 13-25) und unteren Teils (Nr. 33-40) F1-Werte kleiner null haben und im III. Quadranten dargestellt sind. Der mittlere Teil (Nr. 26-32; 26-33 cm) hat F1-Werte größer null, also einen höheren Beitrag der 3-, 4-, und 5-fach chlorierten CBs und plottet entlang der x-Achse zwischen I. und IV. Quadranten. Die CB-Zusammensetzung an der Basis des Kerns (Nr. 41-65; 41-70 cm) zeigt eine Dominanz der Cl₆-CBs und nur einen geringen Beitrag der Cl₅-CBs.

Führt man die Faktorisierung an einem Datensatz ohne die Probe 12 durch, erhält man vergleichbare Ergebnisse.

Bezieht man die Aroclor-Gemische in die Faktorenanalyse ein, erhält man in Bezug auf die Kernproben ein sehr ähnliches Bild. Abb. 120(a)+(b) stellen das Gesamtbild und eine Ausschnittsvergrößerung der Faktorenladung der Proben dar. Hieraus ergibt sich, wie schon der Mustervergleich gezeigt hat, daß der Großteil der Proben des Kerns eine Kombination aus 1248, 1254 und 1260 in unterschiedlichen Verhältnissen zu sein scheint. Unterschiede können auf den Eintrag unterschiedlicher technischer Gemische (verschiedener Hersteller oder Chargen) bzw. auf Metabolismusprodukte zurückgeführt werden. Die Abweichungen zwischen Proben und gemessenen Standards sind jedoch nicht so groß, so daß man Aroclor 1260 und 1254 oder die entsprechenden Clophene A60 und A50 als die Hauptverursacher der Kontamination für die Proben vom Top und der Basis identifizieren kann. Im mittleren Bereich kommt noch Aroclor 1248 hinzu.

Die Probe 12 (1986) tendiert auch in der Faktorenanalyse zu den niedrigchlorierten Aroclormischungen. Der Eindruck, daß diese Probe dem Aroclor 1248 am ähnlichsten ist, wird durch den optischen Mustervergleich nicht bestätigt. Der weist sie eher in die Richtung des Aroclor 1232 oder 1242. Selbst diese enthalten jedoch noch zu geringe Mengen an Trichlorbiphenylen. Die Nähe der Probe 12 zum Standard 1248 resultiert daraus, daß die Probe mehr höherchlorierte CBs enthält als die Standards Aroclor 1232 und 1242. Die CB-Zusammensetzung der Probe läßt sich durch keine Linearkombination der untersuchten Standards ausreichend gut beschreiben. Der hohe Trichlorbiphenyl-Anteil könnte auf eine Veränderung des Musters durch anaerobe Dechlorierung zurückzuführen sein. Diese Erklärung ist jedoch wegen der großen PCB-Konzentrationen in der Probe eher unwahrscheinlich. Die hohen Konzentrationen und das nur kurze Auftreten dieses speziellen PCB-Musters lassen auf einen direkten Eintrag schließen. Hierfür kämen Hydraulikflüssigkeiten des Typs HDF in Frage, die besonders im Steinkohlenbergbau eingesetzt wurden und bis zu 95% Tri- und Tetrachlorbiphenylen enthalten Lorenz & Neumeier 1983. Eine solche Eintrag z.B. durch einen Unfall kann aber bisher nicht belegt werden.

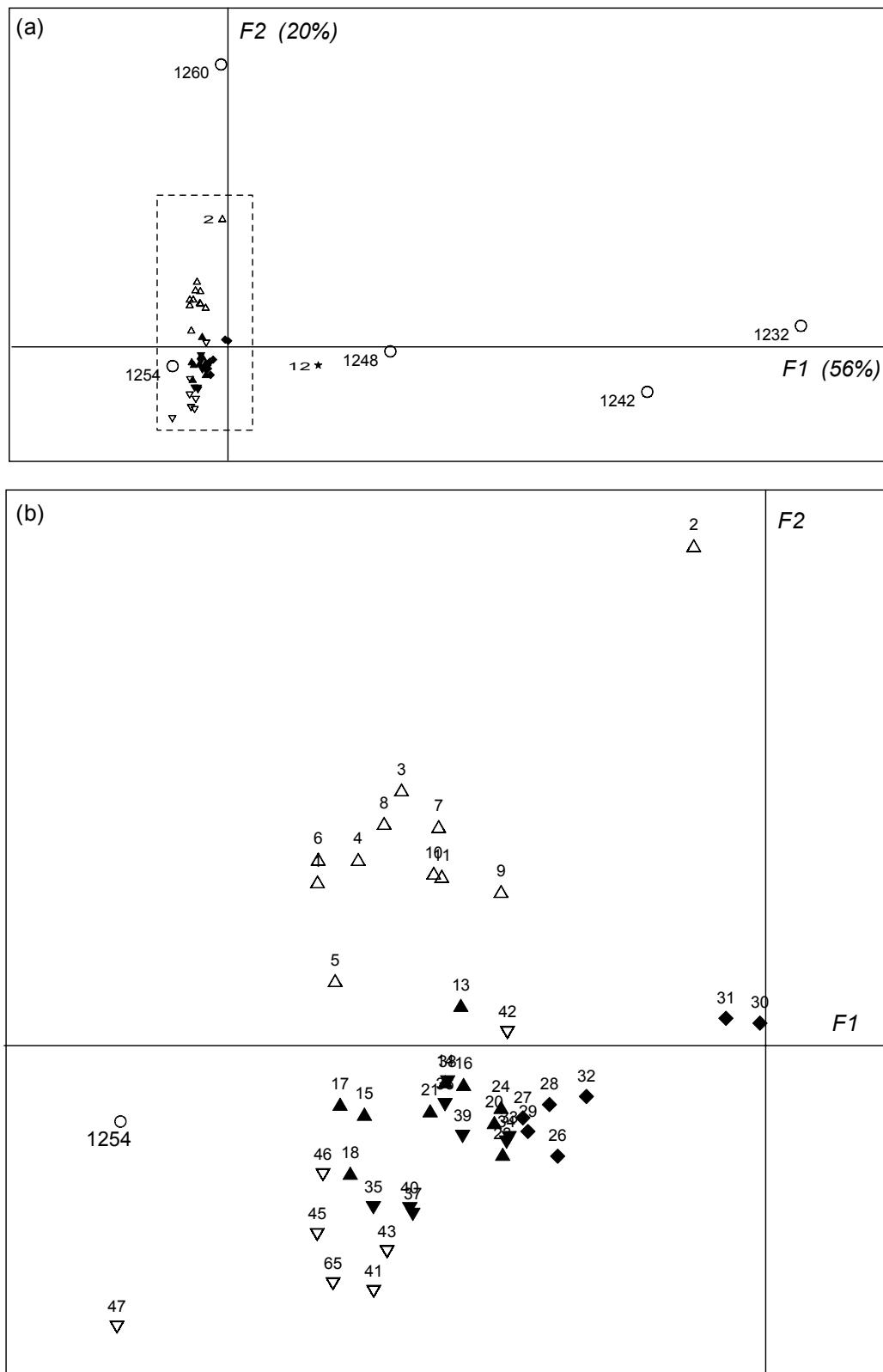


Abb. 120: (a) Graphische Darstellung der ersten zwei Faktoren der rotierten Faktorenwertematrix der Proben des Kerns H13 und der Aroclor-Gemische. Dargestellte kumulierte Varianz 76%. (b) Ausschnittvergrößerung (1-11 \triangle , 12 \star , 13-25 \blacktriangle , 26-32 \blacklozenge , 33-40 \blacktriangledown , 41-65 \triangledown).

Fig. 120: (a) Graphic representation of the first two factors of the rotated data matrix after PCA of the samples of core H13 and the Aroclor-Mixtures. The cumulative variance is 76%. (b) Blow-up (1-11 \triangle , 12 \star , 13-25 \blacktriangle , 26-32 \blacklozenge , 33-40 \blacktriangledown , 41-65 \triangledown).

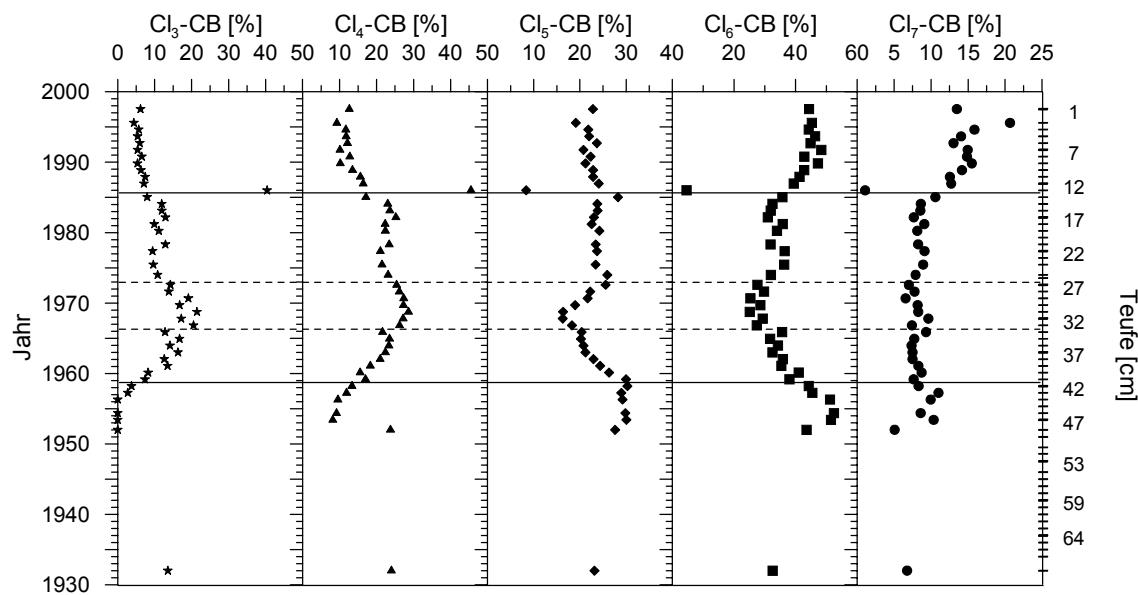


Abb. 121: Homogenenverteilung im Kern H13 (Teufenskala nicht linear).

Fig. 121: Homologue distribution in core H13 (depth scale not linear).

Die Homogenenverteilungen, die in Abb. 121 dargestellt ist, verdeutlichen die Ergebnisse der Faktorenanalyse und die Unterteilung in fünf Bereiche.

An der Basis des Kerns (Nr. 41-65, 41-70 cm), die den Zeitraum vor 1959 repräsentiert, zeigen sich hohe relative Gehalte an Cl_5 -, Cl_6 - und Cl_7 -CBs, jedoch geringe CB-Gesamtkonzentrationen, die z.T. unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Die technische Verwendung begann 1929 in den USA. Über deutsche Produktionen oder Importe aus dieser Zeit gibt es keine Informationen. Man kann davon ausgehen, daß Verwendung und Produktion der PCB in Deutschland ebenfalls bald einsetzte. Die Sedimente des Harkortsees mit ihrer starken Beeinflussung aus den angrenzenden Industriegebieten spiegeln auch bei den PCB die industrielle Entwicklung wider, die nach dem Zweiten Weltkrieg ein Aufschwung erlebte. Zwischen 1959 und 1966 (Nr. 33-40; 33-40 cm) nehmen die CB-Konzentrationen weiter zu. Ebenfalls nimmt der Anteil der drei- und vierfach chlorierten Biphenyle zu, hauptsächlich auf Kosten der fünffach chlorierten Biphenyle.

In den folgenden Jahren bis 1973/74 (Nr. 26-32, 26-33 cm) kehrt sich dieser Trend um. In diesem Abschnitt liegen auch die Proben mit den höchsten PCB-Konzentrationen. Es ist anzunehmen, daß in diesem Zeitraum die im Bergbau verwendeten Hydrauliköle den PCB-Eintrag dominierten. Das Verhältnis der höherchlorierten zu den niedrigchlorierten CBs ist ebenfalls ungewöhnlich, da es in Deutschland seit Mitte der 70er Jahr zu einer Verschiebung in der Produktionspalette von den toxischeren hochchlorierten zu den weniger toxischen niedrigchlorierten PCB-Gemischen gekommen ist. Nach 1978 wurde praktisch kein Clophen A60 mehr hergestellt (Drescher-Kaden et al. 1990). Erste rechtliche Regelungen, die den PCB-

Gebrauch einschränkten, traten in Deutschland ebenfalls 1978 in Kraft. Die Produktion ging jedoch weiter, und 1980 wurden noch über 7000 t PCBs produziert, von denen über 2000 t im Land verblieben (Drescher-Kaden et al. 1990).

Der nächste Abschnitt von 1973/74 bis 1985 (Nr. 13-25, 13-26 cm) zeigt weiterhin rückläufige Konzentrationen, jedoch mit gleichbleibender Zusammensetzung. Die Probe 12 von 1986 (12-13 cm) macht erneut ihre einzigartige Zusammensetzung mit hohen Relativgehalten an Cl₃- und Cl₄-CB deutlich. Die jüngsten Proben am Top des Kerns zeigen gleichbleibend niedrige Konzentrationen mit einem hohen relativen Anteil von Cl₆- und Cl₇-Biphenylen. Dieser Bereich, der zeitlich nach dem vollständigen PCB-Produktionsverbot von 1984 liegt, erhält seine PCBs wahrscheinlich aus Altlasten oder durch Umlagerungen. Das Fehlen der niedrigchlorierten CBs in den geringbelasteten Sedimenten am Top und an der Basis des Kerns ist wahrscheinlich zusätzlich auf Remobilisierung dieser löslicheren und flüchtigeren Komponenten oder auf anaeroben Metabolismus zurückzuführen.

4.6.2 Stauanlage Echthausen

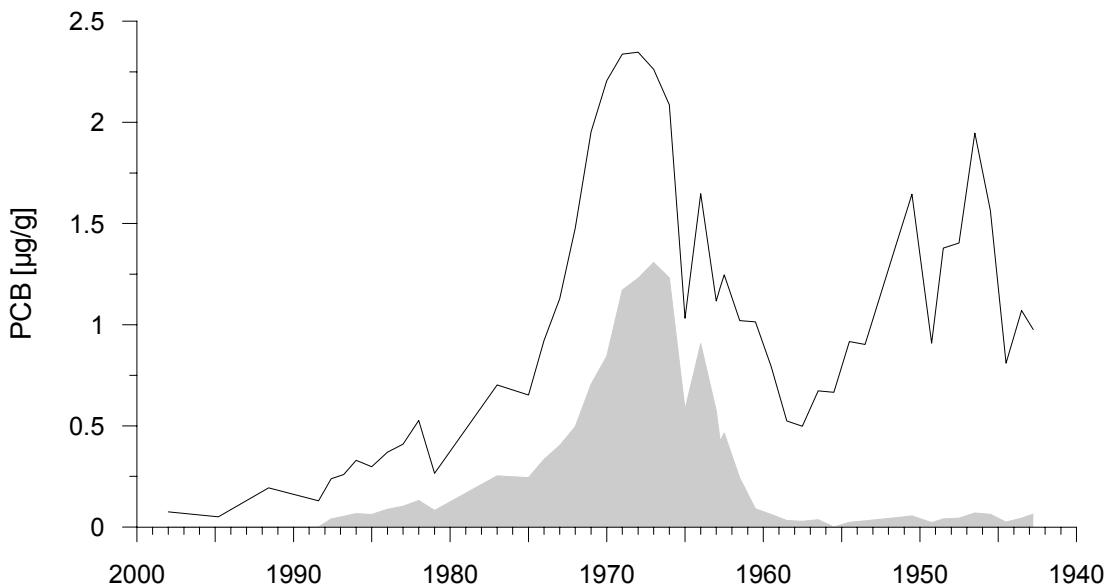


Abb. 122: PCB-Gesamtkonzentrationen (Cl₃- bis Cl₇-CBs) in den Proben des Kerns E02. Die graue Fläche entspricht den Cl₃- und Cl₄-CBs.

Fig. 122: Total PCB concentration (Cl₃- to Cl₇-CBs) in the samples from core E02. The grey shaded area represents the Cl₃- and Cl₄-CBs.

Die Stauanlage Echthausen ist im Vergleich zum Harkortsee nur gering kontaminiert. Der allgemeine Verlauf der Kontamination ist jedoch ähnlich. Die Sedimente der Stauanlage Echthausen zeigen erhöhte PCB-Konzentrationen zwischen 1955 und 1995 mit einem Maximum von 2,5 µg/g um 1965. Auch vor 1955 sind die Konzentrationen z.T. sehr hoch (bis 2 µg/g). Ihre Zusammensetzung unterscheidet sie jedoch von der im Intervall 1955 bis 1995, wie sich bereits aus Abb. 122 ersehen lässt.

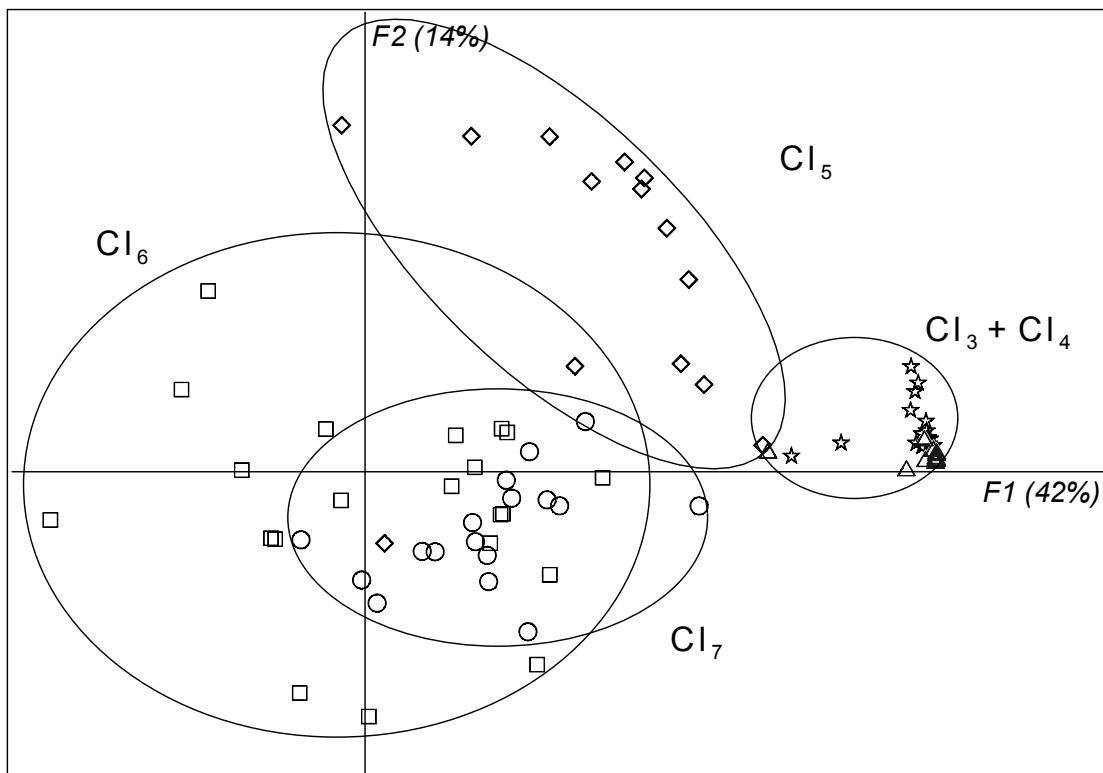


Abb. 123: Graphische Darstellung der ersten zwei Faktoren der rotierten Ladungsmatrix der CBs aus den Sedimenten des Kerns E02: 3-CB ★, 4-CB △, 5-CB ◇, 6-CB □, 7-CB ○. Die kumulative Varianz beträgt 56%.

Abb. 123: Graphic representation of the first two factors of the rotated factor loadings of CBs from the sediments of core E02: 3-CB ★, 4-CB △, 5-CB ◇, 6-CB □, 7-CB ○. The cumulative variance is 56%.

Eine genauere Auswertung der Zusammensetzung mit Hilfe der Faktorenanalyse (Abb. 123) zeigt eine etwas andere Gewichtung als beim Kern H13. Auch hier steht der Faktor F1 mit 42% für die niedrigchlorierten CBs (3-, 4-, 5-CB). Der zweite Faktor mit 14% steht hier jedoch nicht für die 7-CBs, sondern für die 5-CBs. 6- und 7-CBs sind unbeeinflusst und plotten am Ursprung. Einige 6-CBs liegen jedoch auf der negativen F1-Achse. Die 5-CBs werden von beiden Faktoren beschrieben und liegen deshalb im I. Quadranten.

Die Faktorendarstellung der Proben (Abb. 124) ergibt eine ähnliche Probenverteilung, wie beim Harkortsee. Die Sedimente sind in drei Bereiche unterteilt: Top (Nr. 1-21; 0-21 cm), Mitte (Nr. 21-44; 21-44 cm) und Basis (Nr. 44-120; 44-121 cm). Auch hier lässt sich der Mittelteil weiter in drei Abschnitte untergliedern. Die Interpretation der Harkortseesedimente lässt sich auf Echt-hausen übertragen. Das wird auch besonders gut durch Abb. 125 deutlich. Der zeitliche Verlauf der Relativgehalte entspricht dem des Kerns H13

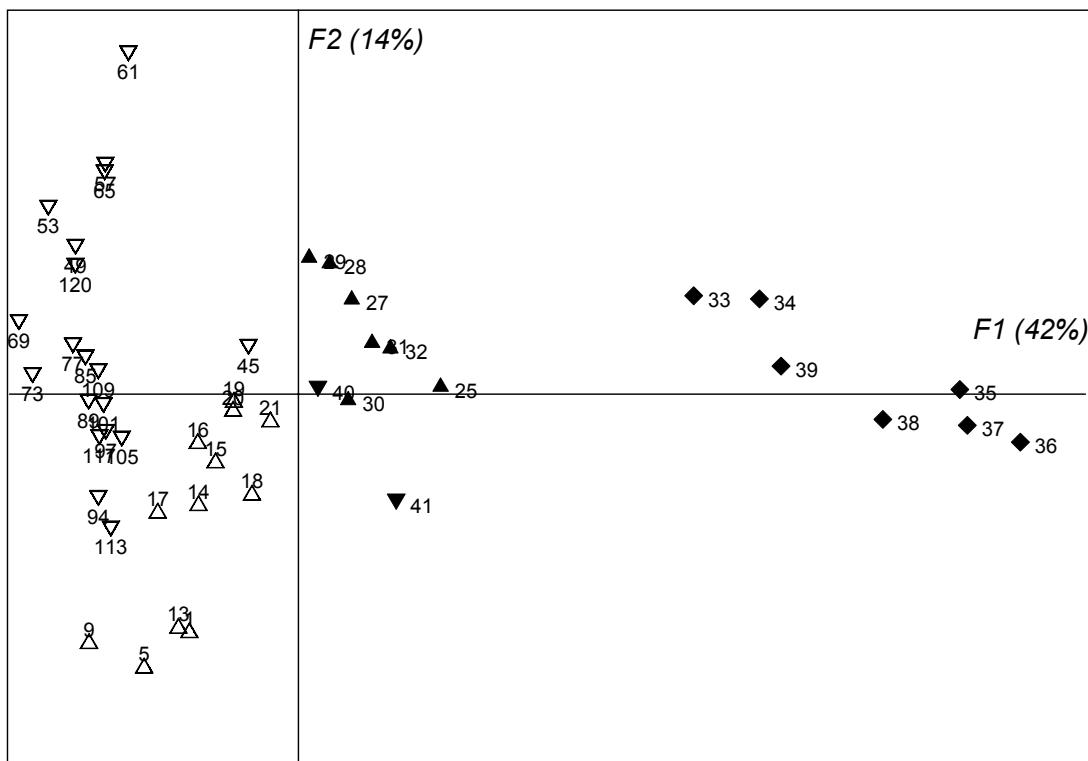


Abb. 124: Graphische Darstellung der ersten zwei Faktoren der rotierten Faktorenwertematrix der Proben des Kerns E02: 1-21 △, 25-32 ▲, 33-39 ◆, 40-41 ▼, 44-121 ▽. Die kumulierte Varianz der ersten zwei Faktoren beträgt 56%.

Abb. 124: Graphic representation of the first two factors of the rotated data matrix after PCA of the samples of core E02: 1-21 △, 25-32 ▲, 33-39 ◆, 40-41 ▼, 44-121 ▽. The cumulative variance is 56%.

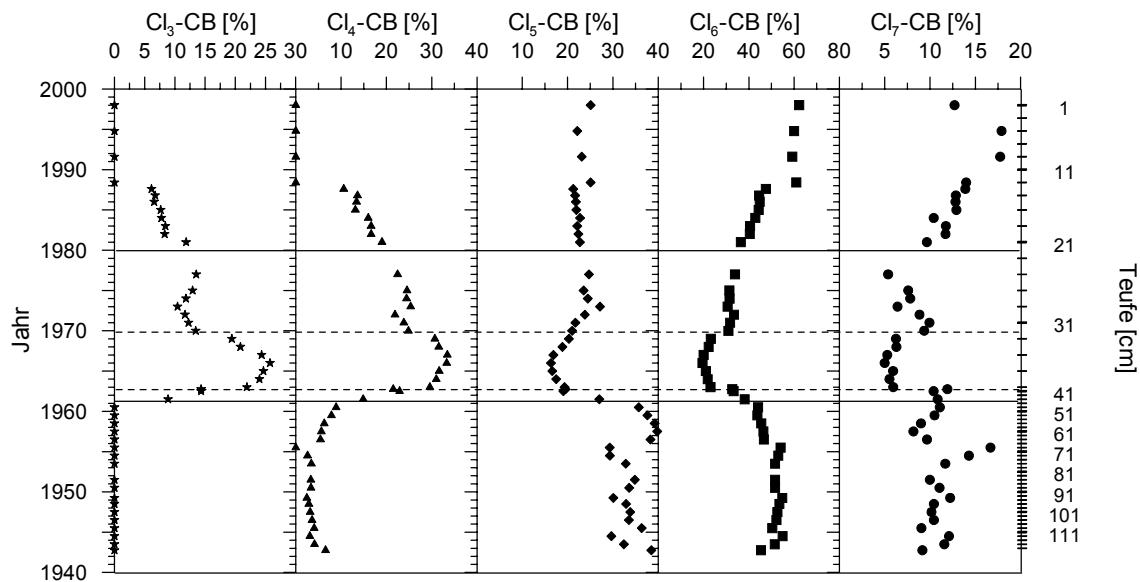


Abb. 125: Homogenverteilung im Kern E02 (Teufenskala nicht linear)

Fig. 125: Homologue distribution in core E02 (depth scale not linear)

4.6.3 Zusammenfassung und Kernvergleich

Ein Vergleich der Kerne zeigt, daß der Harkortsee mit bis zu 12 µg/g PCB erheblich höher belastet ist als die Stauanlage Echthausen (<2,5 µg/g). Die Kurven zeigen jedoch eine relativ gute zeitliche Übereinstimmung (Abb. 126). Die Lage der Maximalkonzentrationen sind nur um wenige Jahre gegeneinander verschoben. Dagegen sind die durch Faktorenanalyse definierten Bereiche unterschiedlich.

Das Maximum der Sedimentkonzentrationen korreliert gut mit dem Produktionsmaximum in den USA. Die wenigen zur Verfügung stehenden Produktions- und Verbrauchszahlen machen die Quellenzuweisung schwierig. Die hohen Sedimentkonzentrationen lassen eindeutig auf direkte und lokale Beeinflussung schließen. Aber auch die globalen und nationalen Produktions- und Verbrauchszahlen beeinflussen die PCB-Belastung der Sedimente.

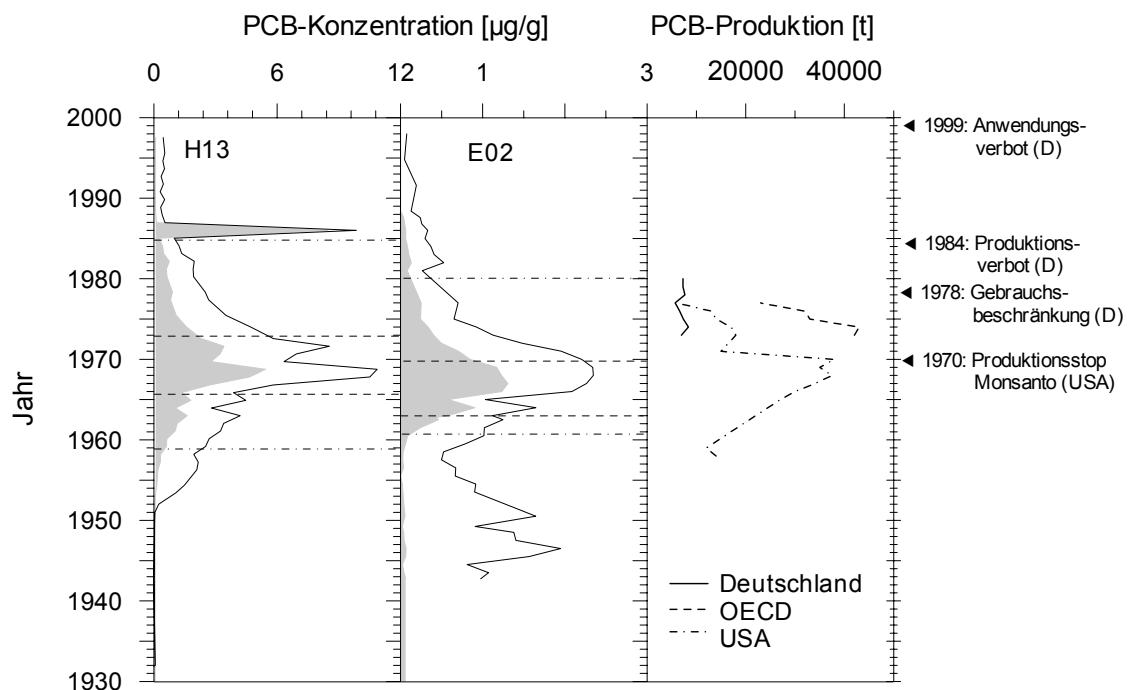


Abb. 126: Gegenüberstellung von PCB-Konzentrationen in den untersuchten Sedimenten der Kerne H13 und E02 mit den PCB Produktionszahlen und gesetzlichen Regelungen in Deutschland. PCB-Gesamtkonzentrationen: Cl₃- bis Cl₇-CBs (—), Konzentration der Cl₃- und Cl₄-CBs (graue Fläche), Zuordnung der Belastungsbereiche s. Abb. 121 und 125. Produktionszahlen: Deutschland (1973-1980), OECD (1973-1977) und USA (1957-1978) (Lorenz & Neumeier 1983, Addison 1983).

Fig. 126: Comparison of PCB-Concentrations in the sediments of core H13 and E02 with PCB production numbers and legislation in Germany. Total PCB concentration: Cl₃- to Cl₇-CBs (—), concentration of Cl₃- and Cl₄-CBs (grey shaded area), assignment of contamination sections s. fig. 121 and 125. Production numbers: Germany (1973-1980), OECD (1973-1977) and USA (1957-1978) (Lorenz & Neumeier 1983, Addison 1983).

Die Gemeinsamkeiten der PCBs in den Sedimenten beider Seen werden besonders deutlich, wenn die Faktorenanalyse an einem gemeinsamen Datensatz (H13+E02) durchgeführt wird. Die Ergebnisse der Faktorisierung sind in Abb. 127 dargestellt. Sie verdeutlicht die Ähnlichkeit

der beiden Datensätze. Die jeweils jüngsten Proben plotten im II. und die ältesten Proben im III. Quadranten. Der Mittelteil von Kern E02 wird im I. Quadranten wiedergegeben, der von H13 im IV. Quadranten. Die Echthausen-Sedimente enthalten im allgemeinen mehr 7-CBs als die Harkortsee-Sedimente, die wiederum mehr 5-CBs enthalten. Der Gehalt an 3-CBs und 4-CBs ist bei Kern E02 etwas höher als bei Kern H13 (Ausnahme Probe Nr. 12).

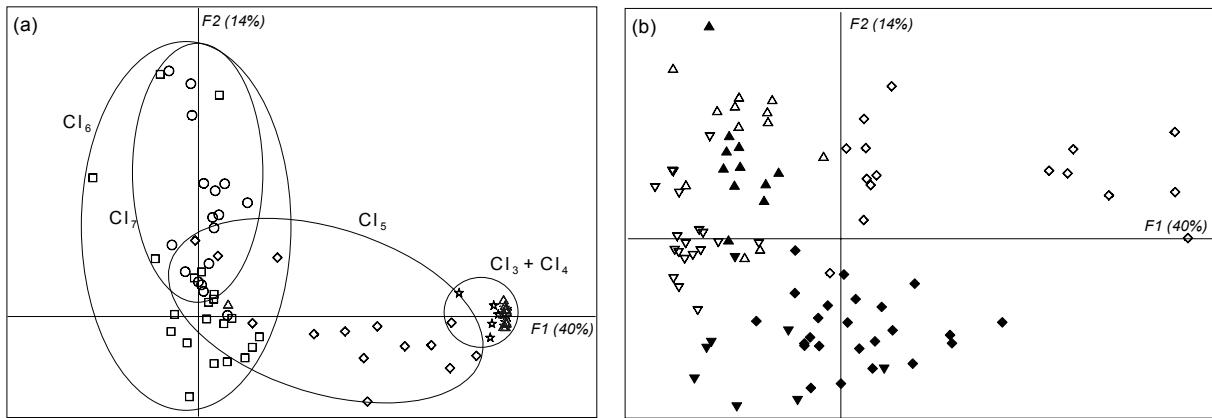


Abb. 127: Graphische Darstellung der Hauptkomponentenanalyse der CBs aus den Proben der Kerne H13 und E02. Die kumulative Varianz beträgt 54%.
 (a) Rotierte Ladungsmatrix mit 3-CB ★, 4-CB △, 5-CB ◇, 6-CB □, 7-CB ○.
 (b) Rotierte Faktorenwertematrix: offene Symbole E02; geschlossen Symbole H13 (Probe Nr. 12 rechts außerhalb des dargestellten Bereichs).

Abb. 127: Graphic representation of principle component analysis of CBs from the cores H13 and E02. The cumulative variance is 54%.

(a) Rotated factor loading with 3-CB ★, 4-CB △, 5-CB ◇, 6-CB □, 7-CB ○.
 (b) Rotated data matrix after PCA: open symbols E02; closed symbols H13 (sample no. 12 outside the represented scale).

Die hier untersuchten Sedimente sind in Bezug auf PCBs wahrscheinlich direkt beeinflußt. Sie zeigen CB-Zusammensetzungen, die sich auf die Kombination mehrerer technischer PCB-Gemische zurückführen lassen. Die Eintragsquelle der PCBs läßt sich nicht lokalisieren. Als Quellen kommen vor allem Bergwerke oder großtechnische Betriebe, z.B. in der Stahlerzeugung, in Betracht. Diffuse Quellen wie Abwasser aus Kläranlagen und Altlasten kommen hinzu. Die CB-Muster der Proben und gemessener technischer PCB-Gemische weisen einige Unterschiede auf. Hierfür kommen zum einen unterschiedliche Hersteller oder Chargen in Betracht, zum anderen können kongenerenspezifische Veränderungen während des Transports zwischen Emissionsort und Ablagerungsort im Sediment Abweichungen in den Mustern hervorrufen, wie z. B. durch Lösung, Verflüchtigung oder Metabolisierung.

Die Probe 12 (1986) aus dem Harkortsee muß gesondert betrachtet werden. Die hohen Konzentrationen und das CB-Muster lassen auf einen direkten Eintrag von Hydraulikölen aus dem Steinkohlenbergbau schließen.

4.7 Blei und Bleisotopie

Die Untersuchung der Bleieinträge in die Sedimente vom Harkortsee und der Stauanlage Echthausen hat zum Ziel den verkehrsbürtigen Eintrag durch einen zusätzlichen Parameter zu quantifizieren. Hierzu ist es notwendig, neben der Gesamtbleikonzentration die Isotopenzusammensetzung des Bleis zu bestimmen.

Die Blei-Gesamtkonzentration wurde mit der RFA ermittelt. Vergleichende Bestimmungen mit AAS und ICP haben gezeigt, daß die mit der RFA erzielten Ergebnisse trotz Verwendung von Schmelztabletten verlässlich sind.

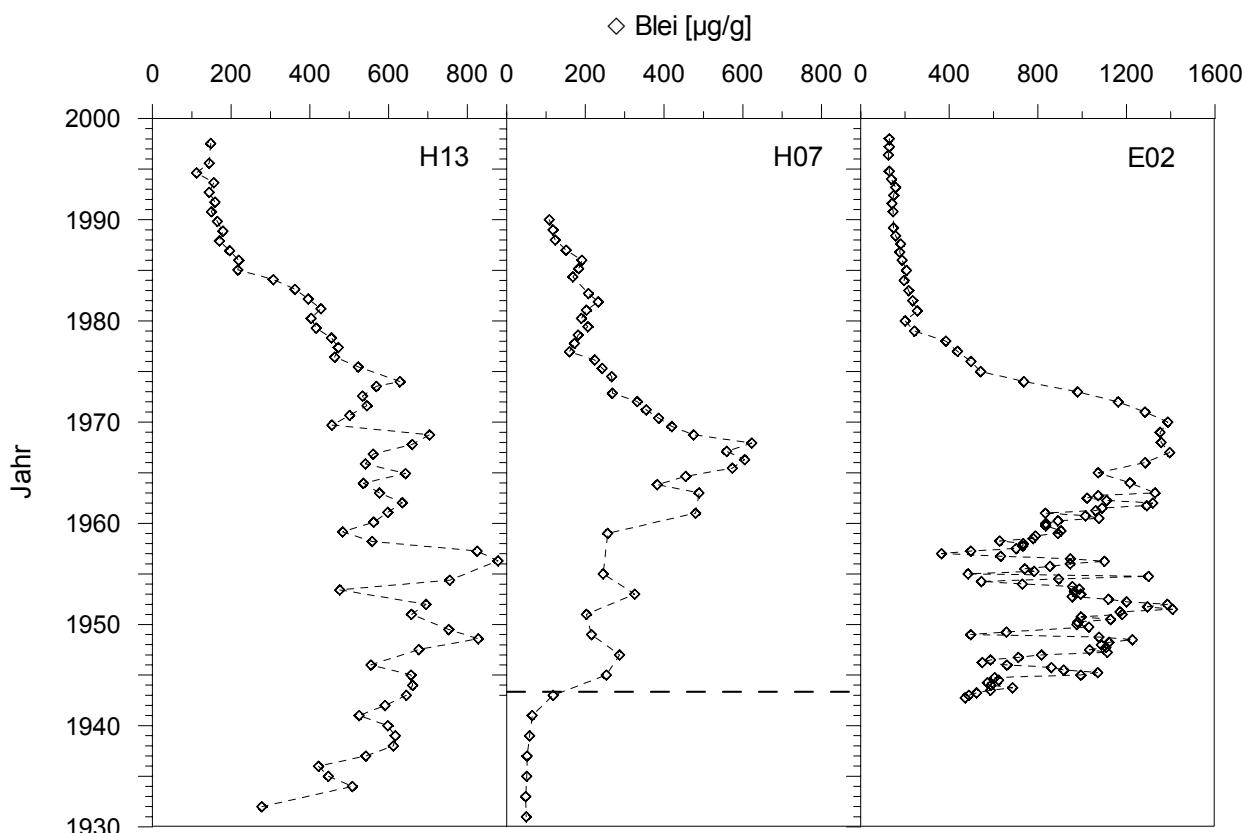


Abb. 128: Blei-Gesamtkonzentration in den Kernen H13, H07 und E02 (--- Hiatus, unterhalb ist eine Datierung nicht möglich).

Fig. 128: Total lead concentration in the cores H13, H07 and E02 (--- Hiatus, below dating is impossible).

Die Bleikonzentration der Kerne aus dem Harkortsee und der Stauanlage Echthausen sind in Abb. 128 dargestellt. Es fällt auf, daß die Sedimente aus Echthausen, anders als bei den organischen Stoffgruppen, in Bezug auf Blei wesentlich höher kontaminiert sind. Die Bleikonzentration ist ca. doppelt so hoch wie in den Kernen H07 und H13.

Ein Großteil der Bleieinträge in beiden Seen stammt aus den im Einzugsgebiet gelegenen Blei-Zink-Gruben, die auch nach ihrer Schließung noch zu erhöhten Einträgen führten. Beim Harkortsee kommt noch die Akkumulatorenfabrik hinzu, die bis zum Jahr 2000 u.a. Bleiakkus

produzierte. Auch die andere Industrie im Einzugsgebiet der Talsperren, wie z.B. Eisen- und Stahlverhüttung, jegliche Art der Kohlefeuerung sowie Müllverbrennung tragen zur Blei-belastung bei.

An ausgewählten Proben wurden die Bleiisotopenzusammensetzungen bestimmt. Das $^{206}_{207}$ -Isotopenverhältnis ist in Abb. 129 zusammengefaßt. Die Seesedimente aus dem Harkortsee zeigen Werte zwischen 1,145 und 1,170. Der Auenlehm hat wesentlich höhere Werte zwischen 1,174 und 1,183. Die Werte aus dem Stadtgartenteich in Hagen sind vergleichbar mit denen der Seesedimente des Harkortsees. Die Sedimente der Stauanlage Echthausen zeigen relativ hohe Werte zwischen 1,16 und 1,175.

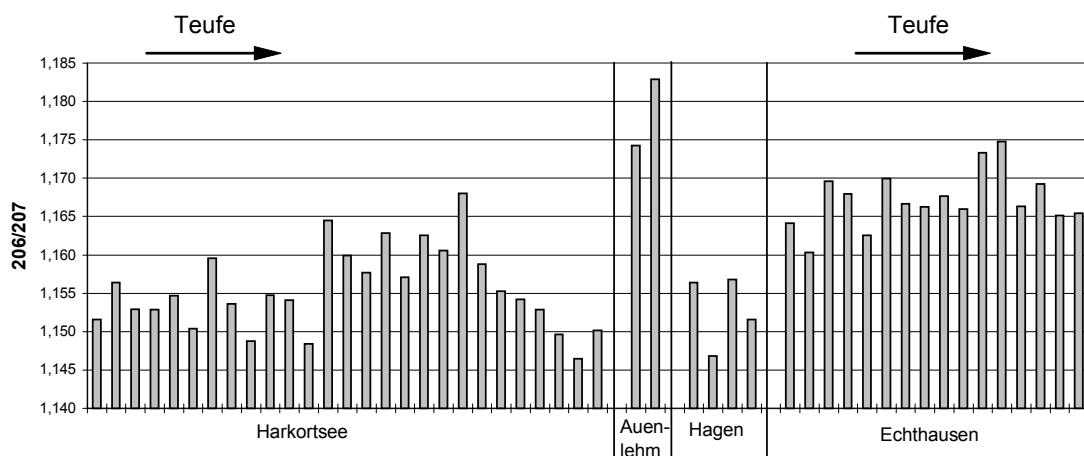


Abb. 129: $^{206}_{207}$ -Isotopensignale der untersuchten Proben im Harkortsee (H13), Auenlehm (H07), Stadtgartenteich Hagen und Stauanlage Echthausen (E02).

Fig. 129: $^{206}_{207}$ -Isotope signals of the samples from Lake Harkortsee (H13), flood plain deposits (H07), a pond in a park in Hagen city centre and Echthausen reservoir (E02).

Die Isotopenwerte sind in Abb. 130 zusammengefaßt. Sie stellt den gemessen Werten (b) Werte aus der Literatur gegenüber (a). Hierbei handelt es sich hauptsächlich um Messungen der Bleiisotopie an Luftproben aus deutschen Städten. Hinzu kommen einige Signaturen typischer Bleiemitteiten.

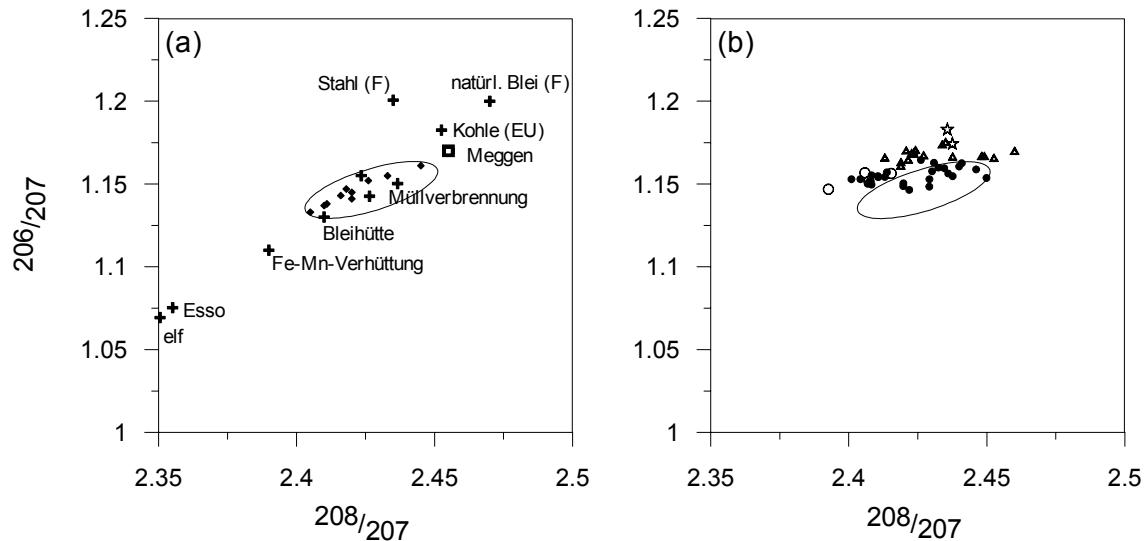


Abb. 130: Isotopenzusammensetzung (a) einiger Luftproben deutscher Städte ◆ zusammengefaßt in der Ellipse und typischer Bleiquellen + (Grousset et al. 1994, Bollhöfer & Rosman 2001), Blei-Zink -Erz aus Meggen □ (Doe 1970) und (b) der Sedimente des Harkortsees (H13) ●, der Stauanlage Echthausen (E02) △, des Auenlehms (H07) ☆, einer Probe aus einem Teich im Hagener Stadtgarten ○ und zum Vergleich ist die Ellipse städtischer Luftproben aus (a) ebenfalls dargestellt.

Fig. 130: Isotope composition of (a) urban air samples from German cities ◆ comprise din the ellipse and typical lead sources + (Grousset et al. 1994, Bollhöfer & Rosman 2001), lead-zink-ore from Meggen □ (Doe 1970), (b) sediment from Lake Harkort (H13) ●, Echthausen R eservoir (E02) △, flood plain deposits (H07) ☆, a pond in a park in Hagen city centre ○. As comparison the ellipse of urban air from (a) is included.

4.7.1 Harkortsee

Ausgehend von der Annahme zweier Quellen lassen sich die relativen Beiträge von natürlichem (geogenem) Blei (g) und Benzin-Blei (b) in der Probe (p) mit Hilfe eines Zwei-Komponenten-Modells berechnen:

$$b + g = 1$$

$$\left(\frac{206}{207}\right)_p = b * \left(\frac{206}{207}\right)_b + g * \left(\frac{206}{207}\right)_g$$

$$b = \frac{\left(\frac{206}{207}\right)_p - \left(\frac{206}{207}\right)_g}{\left(\frac{206}{207}\right)_b - \left(\frac{206}{207}\right)_g} \quad \text{und} \quad g = 1 - b$$

Die hierfür verwendeten Isotopensignaturen für geogenes Blei ($^{206}_{207}$)_g = 1,2 und Benzin-Blei ($^{206}_{207}$)_b = 1,1 sind der Literatur entnommen (Veyssyre et al. 2001, Krause et al. 1993).

Die resultierenden Absolutkonzentrationen errechnen sich nach Multiplikation mit der Gesamtbleikonzentration in der Probe [Pb_p]:

$$[\text{Pb}_b] = b * [\text{Pb}_p] \text{ und}$$

$$[\text{Pb}_g] = g * [\text{Pb}_p].$$

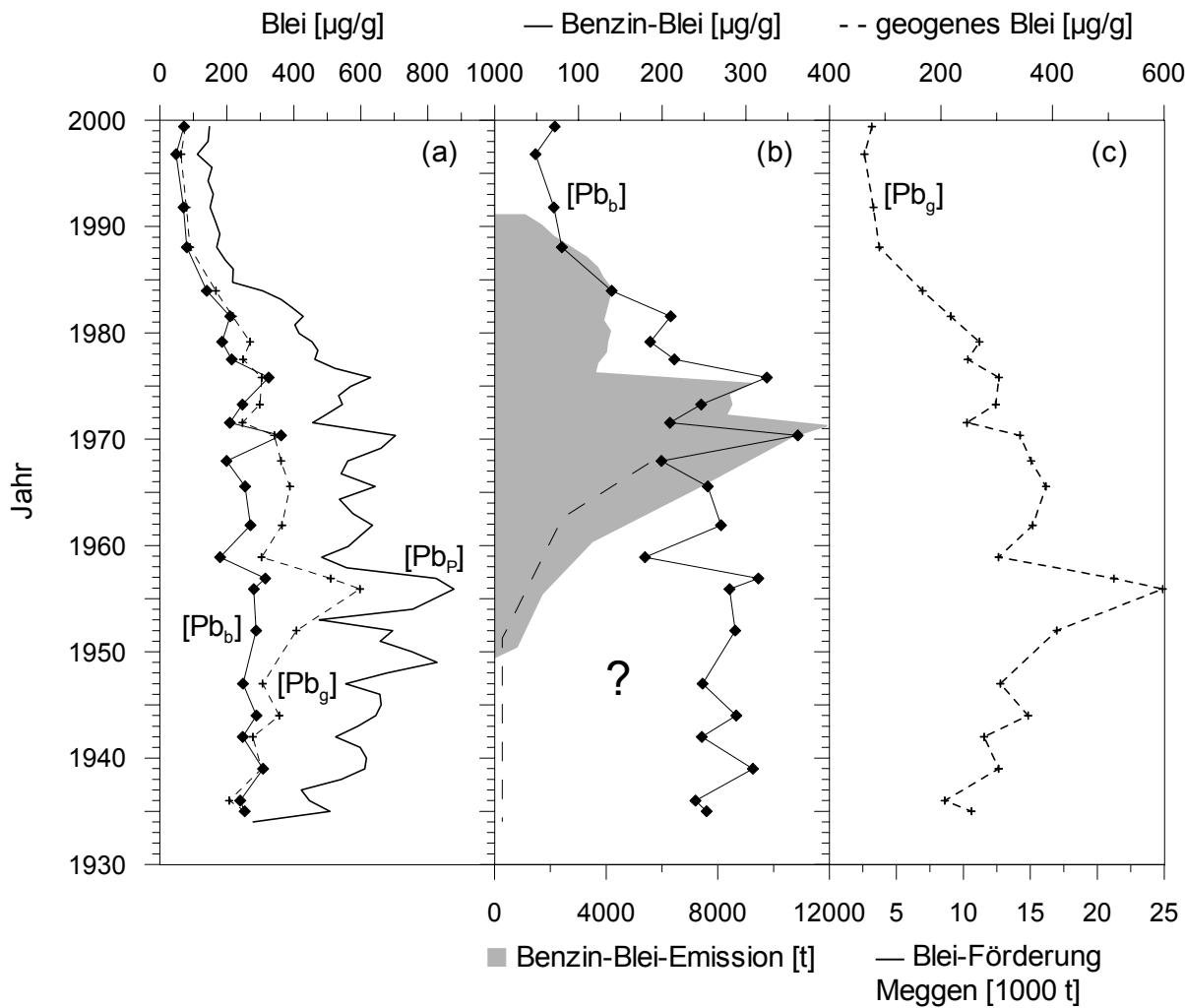


Abb. 131: Gesamtbleikonzentration (Pb_P) —, Absolutkonzentrationen von Benzin-Blei (Pb_b) ◆ und geogenem Blei (Pb_g) + unter Verwendung des Zwei-Komponenten-Modells für Kern H13 (a). Vergleich des Benzin-Bleis mit verkehrsürtigen Bleiemissionen (Hagner 1999) (b), geogenes Blei (c).

Fig. 131: Total lead concentration (Pb_P) —, concentration of petrol derived lead (Pb_b) ◆ and geogenic lead (Pb_g) + using a two-component-model for core H13 (a). Comparison of petrol derived lead with traffic derived lead emissions (Hagner 1999) (b). geogenic lead (c).

Die aus dem Zwei-Komponenten-Modell errechneten Benzinblei-Konzentrationen beschreiben die Emissionswerte für die Zeit vor 1965 nur sehr unzureichend (s. Abb. 131). Nach 1965 sind die Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den von Hagner (1999) ermittelten Bleiemissionswerten aus dem Verkehr.

Die Verwendung anderer Isotopen-Quellen-Signaturen, z.B. $^{206}_{207} = 1,04$ (Broken Hill) verbessert die Korrelation von Emission und Immission nicht.

Die „geogenen“ Bleigehalte beinhalten neben dem natürlich eingetragenen Blei auch die durch den Bleibergbau emittierten Bleimengen, so daß auch hier ein „anthropogener Beitrag“ enthalten ist.

Es zeigt sich, daß das Zwei-Komponenten-System zur Beschreibung der Bleieinträge in die Sedimente des Harkortsees nicht ausreicht. Nimmt man eine dritte Quelle an, so lassen sich die Einträge über ein Drei-Komponenten-Modell mit Hilfe folgender Formeln berechnen.

$$b * \left(\frac{206}{207}\right)_b + g * \left(\frac{206}{207}\right)_g + i * \left(\frac{206}{207}\right)_i = \left(\frac{206}{207}\right)_p$$

$$b * \left(\frac{208}{207}\right)_b + g * \left(\frac{208}{207}\right)_g + i * \left(\frac{208}{207}\right)_i = \left(\frac{208}{207}\right)_p$$

$$b+g+i=1$$

Als dritte Quelle kommen Industrie, Kohlekraftwerke, Müllverbrennung oder Kläranlagen in Betracht. Problematisch ist jedoch die Festlegung einer solchen „Industrie-Signatur“. In der Literatur finden sich verschiedene Werte z.B. die von Veysseyre et al. 2001) für die Stahlerzeugung in Frankreich, europäische Kohle oder Müllverbrennung (s. 3.7, Tab. 11). Mit jedem dieser Werte als dritter Quellensignatur wurde das Drei-Komponenten-Modell berechnet. Die neuen Resultate konnten die Quellenzuweisung jedoch nicht verbessern. Durch die relativ ähnlichen Isotopenwerte der „Industriesignatur“ und der „geogenen Signatur“ hat eine dritte Bleiquelle keinen Einfluß auf den Benzin-Blei Anteil. In allen Beispielen wurden z.T. sogar negative Konzentrationen errechnet.

Die einzigen vorliegenden Quellensignaturen, die die hohen „Benzin-Blei“-Werte vor 1965 (rechnerisch) erklären könnten, sind die Isotopenwerte für die Bleiverhüttung und die Fe-Mn-Verhüttung, die von Véron et al. (1999) für Frankreich ermittelt wurden. Diese und die meisten anderen Untersuchungen über Bleiisotope in Umweltproben sind neueren Datums, so daß sie nur bedingt Informationen über die Zeit vor 1965 liefern können (Rosman et al. 1993, Chow & Johnstone 1965, Chow 1970).

4.7.2 Stauanlage Echthausen

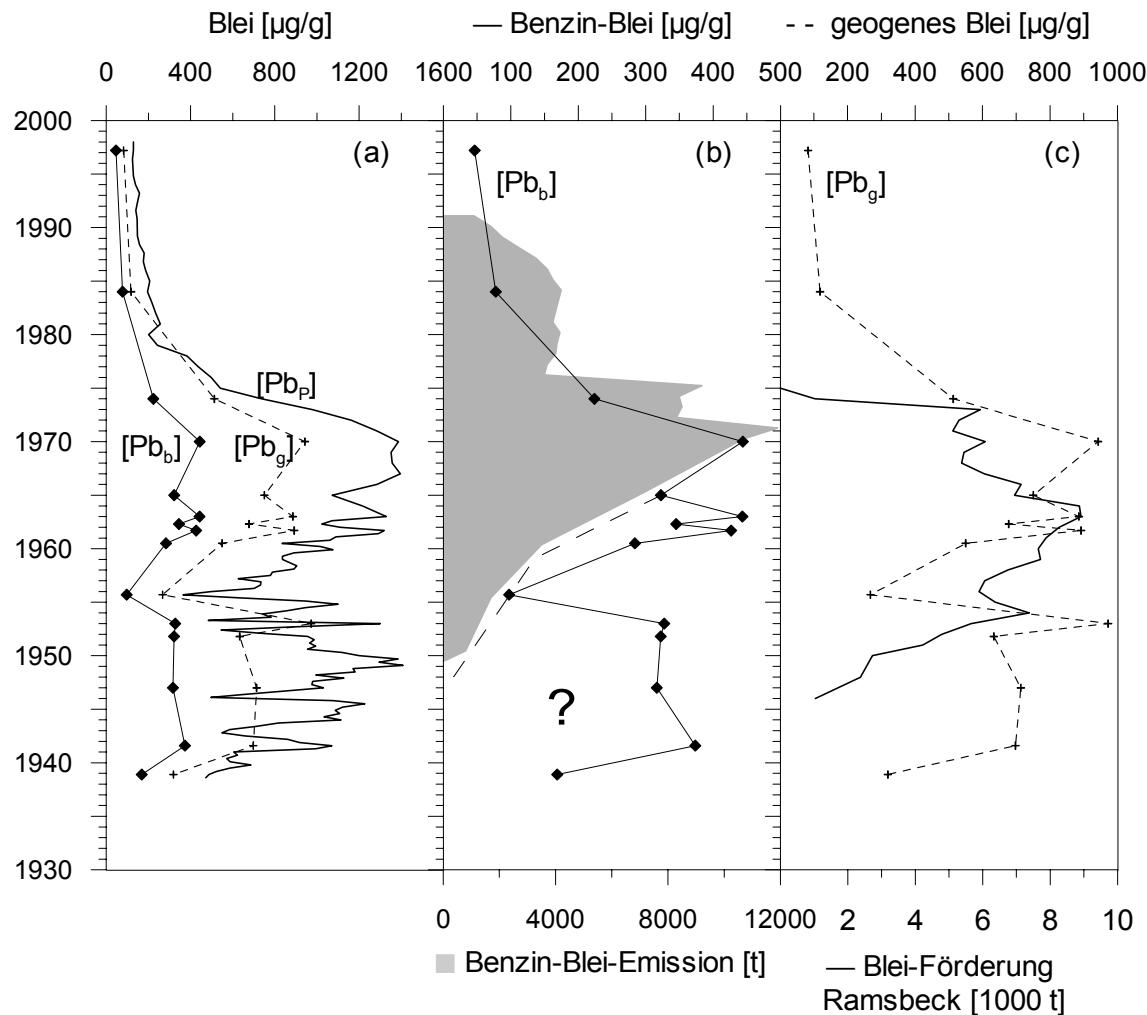


Abb. 132: Gesamtbleikonzentration (Pb_P) —, Absolutkonzentrationen von Benzin-Blei (Pb_b) ◆ und geogenem Blei (Pb_g) + unter Verwendung des Zwei-Komponenten-Modells für Kern E02 (a). Vergleich des Benzin-Bleis mit verkehrsürtigen Bleiemissionen (Hagner 1999) (b). Vergleich des geogenen Bleis mit der Förderung in Ramsbeck (Bauer et al. 1979) (c).

Fig. 132: Total lead concentration (Pb_P) —, concentration of petrol derived lead (Pb_b) ◆ and geogenic lead (Pb_g) + using a two-component-model for core E02 (a). Comparison of petrol derived lead with traffic derived lead emissions (Hagner 1999) (b). Comparison of geogenic lead with lead production in Ramsbeck (Bauer et al. 1979)(c).

Die Situation bei dem in Abb. 132 dargestellten Echthausenkern E02 ist vergleichbar mit dem Kern H13. Auch hier zeigt sich eine durch Blei aus Benzin nicht erklärbare Immission vor 1965. Nach 1965 ist die Korrelation von Benzinblei-Emission und Immission gut. Die geogenen Bleiemissionen lassen sich zum Großteil durch die Bergwerkstätigkeit in Ramsbeck erklären.

4.7.3 Zusammenfassung und Kernvergleich

Die Quantifizierung des relativen Anteils des Verkehrseintrags mit Hilfe der Bleiisotopie ist nur bedingt möglich. Es gibt nur wenige Daten über die Isotopensignaturen des von industriellen

Prozessen emittierten Bleis. Weiterhin hängen die Isotopensignaturen von dem jeweils verwendeten Blei ab und sind nicht konstant. Insbesondere Quellensignaturen aus der Zeit vor 1970 sind selten zu finden und eher als Durchschnittswerte anzusehen. Sie können daher lokal sehr stark abweichen. Die Industriestruktur im Einzugsgebiet der Talsperren ist besonders geprägt durch verschiedene große Bleiemitteiten, besonders die Akkumulatorenfabrik in der Nähe des Harkortsees und die Bleierzgruben in Ramsbeck und Meggen, aber auch metallverarbeitende Betriebe, Stahlerzeugung, Kohleverbrennung und Müllverbrennung sind in diesem Zusammenhang zu nennen.

Nach 1965 sind die Korrelationen der Benzinbleikurven mit der Emissionskurve für verkehrsbürtiges Blei sehr gut. Es ergibt sich ein Verkehrsbetrag an der Bleikonzentration von ca. 50% in den Sedimenten des Harkortsees und rund 30% in den Sedimenten der Stauanlage Echthausen.

4.8 Zusammenfassung und Interpretation

Im folgenden Kapitel sollen die Konzentrationen der verschiedenen organischen Schadstoffe aus den einzelnen Kernen verglichen werden. Dieser Vergleich soll helfen, eine Unterscheidung zwischen lokalen, regionalen oder überregionalen Effekten zu treffen.

Die untersuchten Schadstoffe liegen in sehr unterschiedlichen Konzentrationen vor. Das Konzentrationsspektrum reicht von < 1 ppb bis in den Prozentbereich (Abb. 133). Das Maximum zeigen die anorganischen Schadstoffe Phosphat ($\sim 10^5$, gemessen als P_2O_5) und Blei (10^3 - 10^4). Bei den organischen Stoffen liegen die gesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe in den höchsten Konzentrationen vor (10^1 - 10^2). Die Konzentrationen aller anderen Schadstoffe liegen eine Größenordnung tiefer (< 10^1). Die Konzentrationsspannen umfassen meist ein bis zwei Größenordnungen.

Im Allgemeinen sind die Schadstoffkonzentrationen in den Seesedimenten des Kerns H13 am höchsten und die Konzentrationen im Kern E02 am geringsten. Der Konzentrationsunterschied ist jedoch nicht sehr ausgeprägt. Eine Ausnahme bildet das Blei, das im Kern E02 höhere Konzentrationen aufweist als im Harkortsee.

Der Auenlehm des Kerns H07 zeigt für alle organischen und anorganischen Schadstoffe nur sehr geringe oder nicht nachweisbare Konzentrationen. Die Belastungen der Seesedimente des Kerns H07 liegt zwischen denen von H13 und E02.

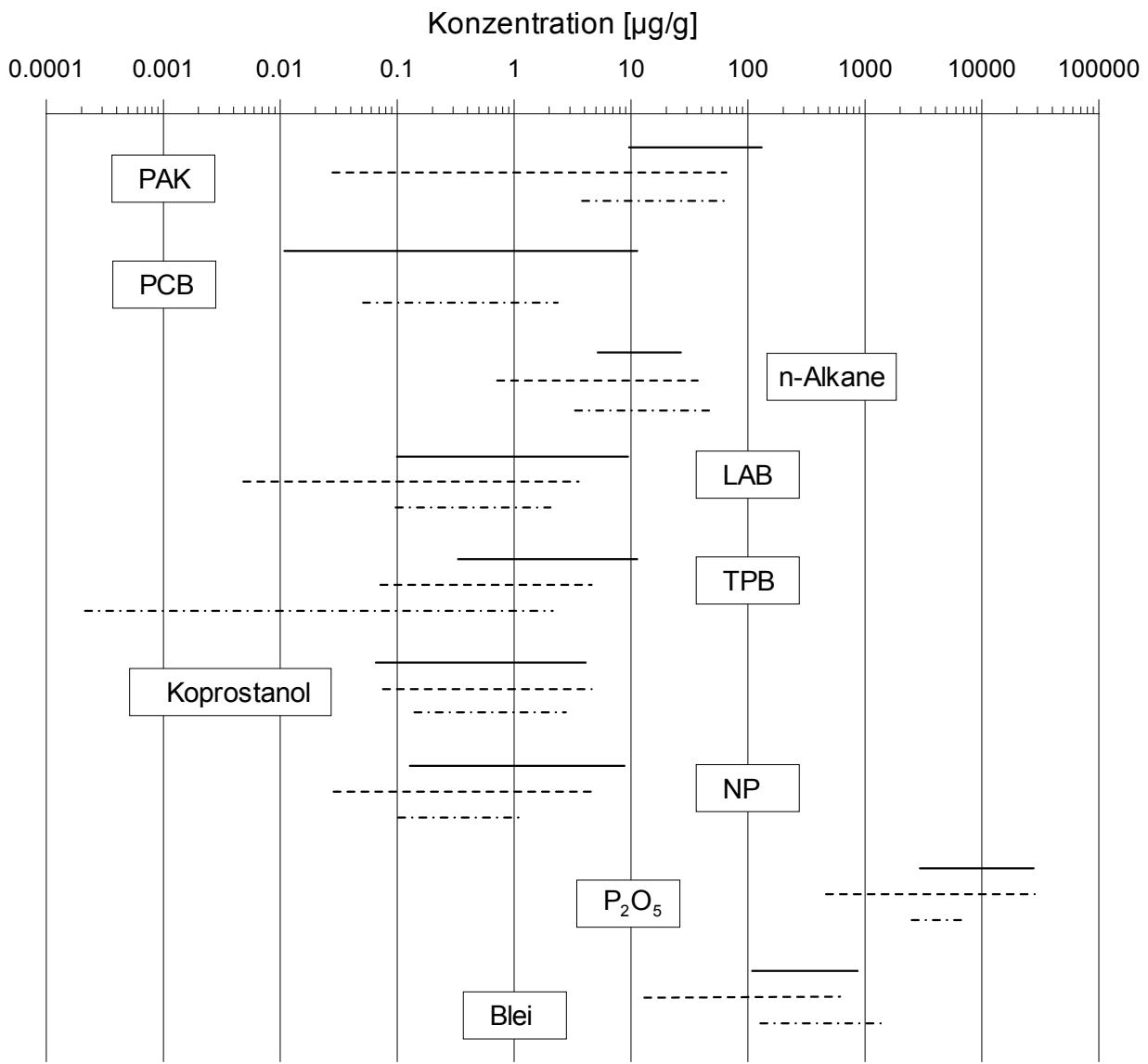


Abb. 133: Konzentrationsbereiche der untersuchten Schadstoffe in den Sedimenten der Kerne H13 (—), H07 (- - -) und E02 (- · -).

Fig. 133: Concentration range of the contaminants in the sediments of core H13 (—), H07 (- - -) and E02 (- · -).

Eine Zusammenfassung der untersuchten Schadstoffe, wie sie für den Kern H13 in Abb. 134 dargestellt ist, zeigt nur wenige Gemeinsamkeiten zwischen den verschiedenen Schadstoffklassen.

Die **PAK** im Harkortsee stammen zu einem großen Teil aus der Verbrennung von Kohle, genauso wie der hier nicht dargestellte anthropogene Anteil der langkettigen n-Alkane. Der dominierende Eintragspfad dieser Verbindungen ist die atmosphärische Deposition. Der Vergleich mit der Primärenergieerzeugung aus Steinkohle zeigt keinen Zeitversatz zwischen Emission und Immission, so daß von einer sehr kurzen Responsezeit ausgegangen werden kann.

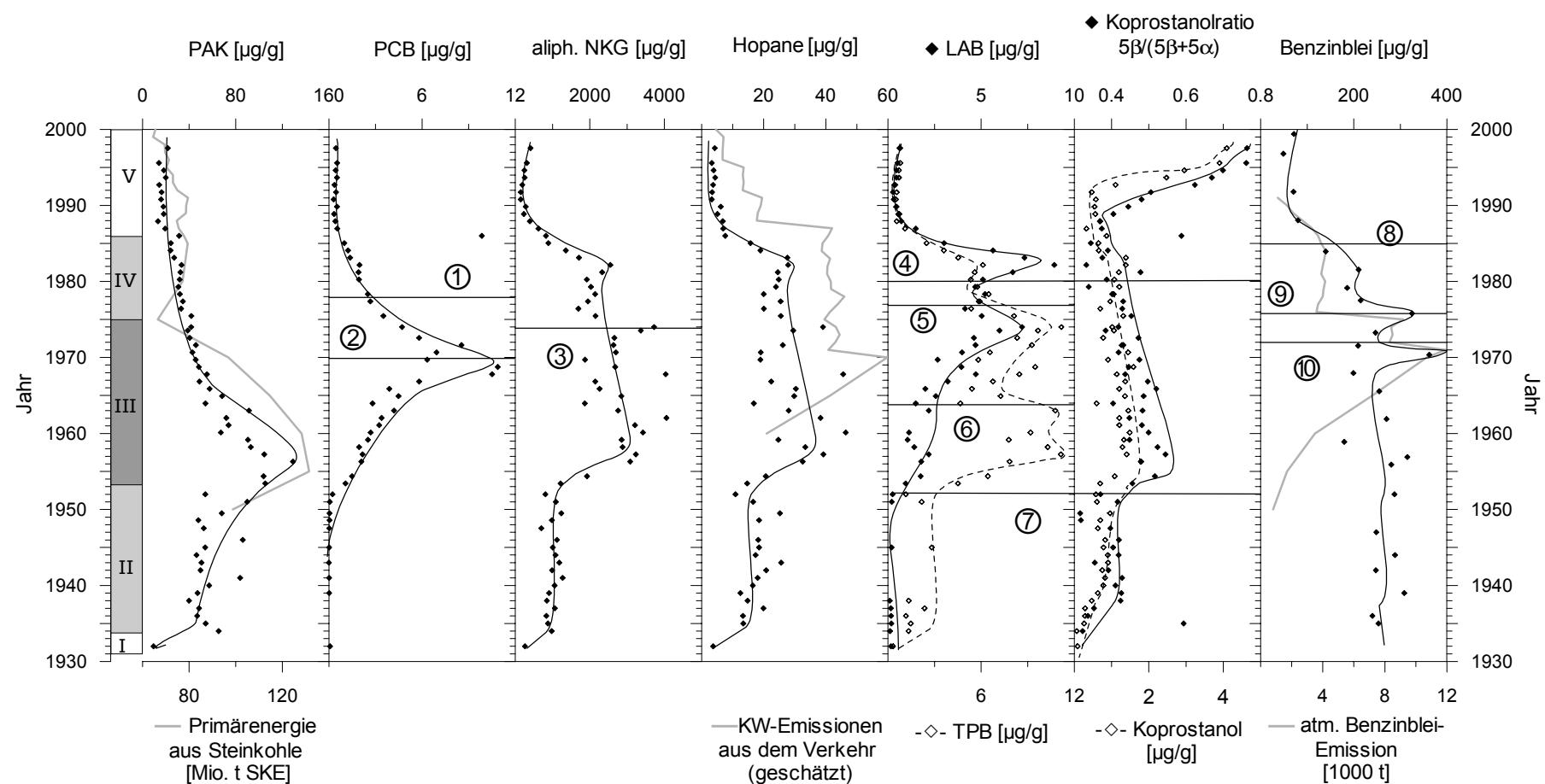


Abb. 134: Zusammenfassung der Schadstoffkonzentrationen in den Sedimenten des Kerns H13. Die Meßpunkte sind durch eine handgezogene Trendkurve verbunden. Zum Vergleich sind Produktions-, Verbrauchs- oder Emissionswerte (—) und relevante gesetzliche Regelungen sowie lokale und globale Maßnahmen (—) integriert: ① 10. BlmSchV (1978), ② PCB-Produktionsstop bei Monsanto, USA (1970), ③ BlmSchG (1974), ④ BB und SF (KA Vorhalle, 1980), ⑤ TensidV (1977), ⑥ DetergV (1964 in Kraft getreten), ⑦ TK (KA Vorhalle, 1952), ⑧ Einführung des bleifreien Benzins (1985), ⑨ Bleigehalt im Benzin <0,15g/l (1976), ⑩ Bleigehalt im Benzin <0,4g/l (1972). Einordnung in gering belastete (I, V), mäßig belastete (II, IV) und hoch belastete (III) Sedimentbereiche.

Fig. 134: Summary of contaminant concentrations in the sediments of core H13. The values are linked by an approximative trend line. For comparison production, usage and emission data (—), relevant legislation, and local/global measures (—) are added.

Die **PCBs** zeigen einen Konzentrationsrückgang, der bereits um 1970 beginnt. Produktions- und Verbrauchszahlen in Deutschland waren noch bis 1980 sehr hoch. Der Konzentrationsrückgang korreliert jedoch mit dem globalen Produktionsrückgang, der 1970 mit dem Produktionsstop in den USA ② begann. In Deutschland führte der Verzicht von PCBs in offenen Systemen ebenfalls zur Emissionsminderung. Die PCB-Konzentrationen im Sediment sind zu hoch, um nur aus globaler atmosphärischer Deposition stammen zu können. Eine oder mehrere lokale PCB-Quellen sind anzunehmen, und hier sind Bergbau und metallverarbeitende Industrie als Quellen wahrscheinlich.

Die Menge des **aliphatischen NKG** und die Konzentration der **Hopane** korrelieren gut mit dem Gehalt des **aromatischen NKG** ($R^2= 0,80$). In Abb. 134 ist deshalb nur das aliphatische NKG dargestellt. Diese KW stammen hauptsächlich aus biodegradierten Mineralölprodukten. Hierzu zählen vor allem Schmieröle, wie sie sowohl im Verkehrsbereich als auch im industriellen Bereich Anwendung finden. Geschätzte KW-Emissionen aus dem Verkehr ist als erste Näherung für die Emissionen in die Abbildung integriert. In ihr ist nicht nur der steigende Verkehr berücksichtigt, sondern auch der Emissionsrückgang durch technische Verbesserungen, die zumeist auf den Abgasnormen beruhen.

Die Tensidbegleiter **LAB** und **TPB** werden hauptsächlich über das Abwasser eingetragen. Der Rückgang der TPB-Konzentration in den Sedimenten beruht auf einem Rückgang der Emission als Folge der 1964 in Kraft getretenen Detergentienverordnung ⑥. Die LAB-Konzentrationen zeigen bereits in den 50er Jahren einen Anstieg, der aber erst nach 1964 stark zunimmt. Der schnelle Rückgang der LAB-Konzentration beginnt 1982, nur zwei Jahre nachdem in der Kläranlagen (KA) Vorhalle das Belebungsbecken (BB) in Betrieb ging ④. Der nur schleppende Rückgang der TPB beruht wahrscheinlich auf Retention dieser persistenten Verbindungen auf mit Klärschlamm gedüngten Feldern. Eine weitere Möglichkeit könnte in anderen technischen Anwendungen der TPB liegen.

Stärker als die **Koprostanol**-Konzentration verdeutlicht das aussagekräftigere $5\beta/(5\beta+5\alpha)$ -Ratio die 1987 beginnenden Zunahme der relativen Koprostanolgehalte zum Top des Kerns hin. Eine mögliche Interpretation ist ein erhöhter Koprostanoleintrag durch Koprostanolbildung während der anaeroben Klärschlammstabilisierung (④ Schlammfaulung, SF). Aber auch diagenetische Effekte können mögliche Ursachen für diesen Kurvenverlauf sein.

Zum Vergleich ist das **Blei** als anorganische Komponente ebenfalls dargestellt. Abb. 134 zeigt die Konzentrationskurve des verkehrsbürtigen Benzinbleis. Die Übereinstimmung der Benzinblei-Konzentration mit der Bleiemissionskurve für den Verkehr ist für die Zeit nach 1965 sehr gut. Der Zeitversatz beträgt nur ca. ein Jahr. Vor 1965 lassen sich die mit dem Zwei-Komponenten-Modell errechneten Benzinblei-Konzentrationen nicht mit dem Verbrauch verbleiten Benzins erklären. Ein vorrangig aus Industrieemissionen (Akkumulatorenwerk) stammender Bleieintrag ist daher wahrscheinlich, über dessen Isotopenzusammensetzung jedoch keine Aussage getroffen werden kann.

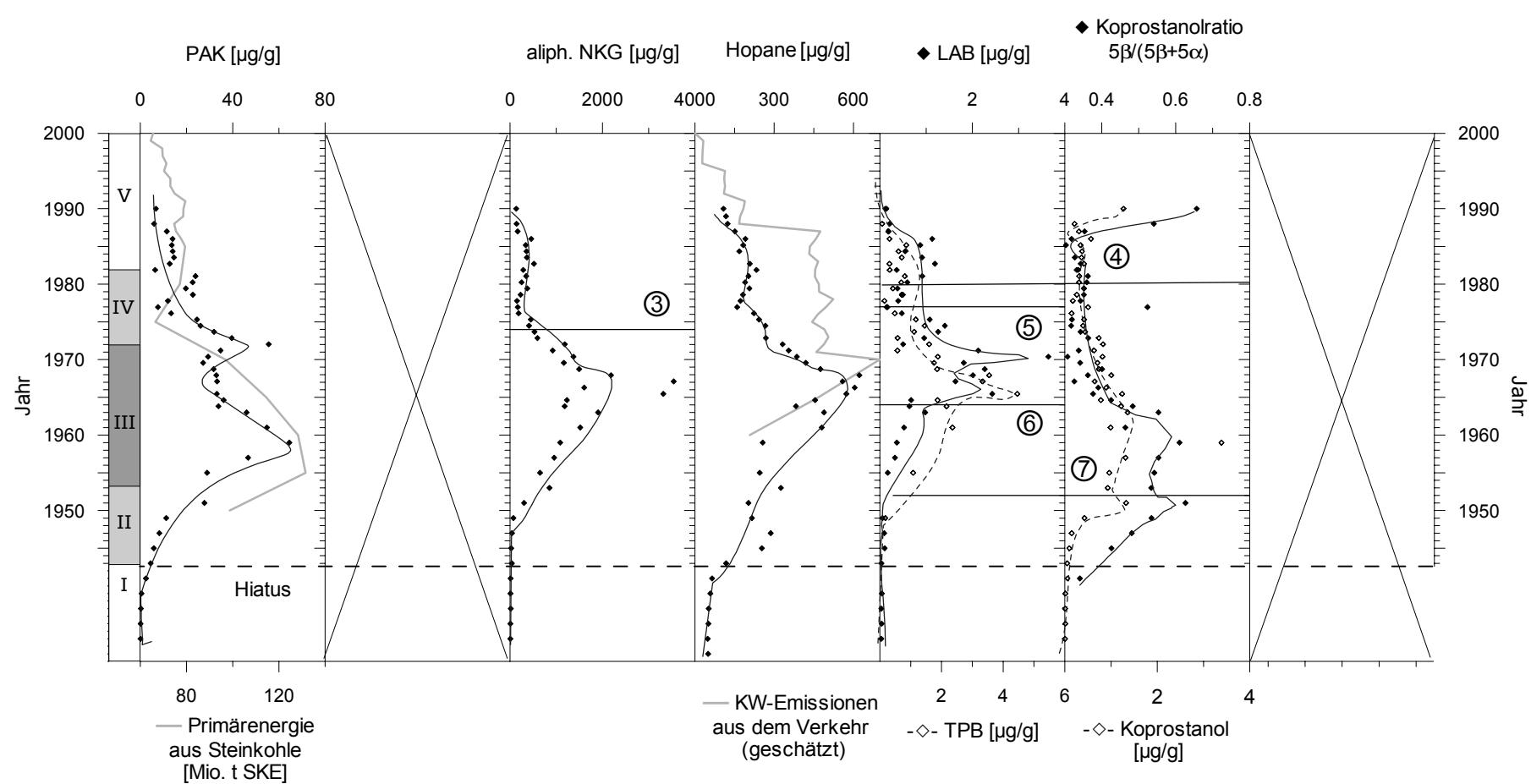


Abb. 135: Zusammenfassung der Schadstoffkonzentrationen in den Sedimenten des Kerns H07. Die Meßpunkte sind durch eine handgezogene Trendkurve verbunden. Zum Vergleich sind Produktions-, Verbrauchs- oder Emissionswerte (—) und relevante gesetzliche Regelungen sowie lokale und globale Maßnahmen (—) integriert: ① 10. BlmSchV (1978), ② PCB-Produktionsstop bei Monsanto, USA (1970), ③ BlmSchG (1974), ④ BB und SF (KA Vorhalle, 1980), ⑤ TensidV (1977), ⑥ DetergV (1964 in Kraft getreten), ⑦ TK (KA Vorhalle, 1952). Einordnung in gering belastete (I, V), mäßig belastete (II, IV) und hoch belastete (III) Sedimentbereiche.

Fig. 135: Summary of contaminant concentrations in the sediments of core H07. The values are linked by an approximative trend line. For comparison production, usage and emission data (—), relevant legislation and local/global measures (—) are added.

Die Konzentrations-Zeit-Kurven des Kerns H07 sind in der Abb. 135 dargestellt. Hier wurden die PCBs und die Isotopie des Bleis nicht bestimmt.

Der Vergleich der **PAK**-Konzentrationskurve mit der Primärenergiegewinnung aus Steinkohle zeigt eine gute Übereinstimmung, jedoch einen leichten Zeitversatz von ca. vier Jahren. Die **NKG** der aromatischen KW (nicht dargestellt) und der nichtaromatischen KW und die Verteilung der **Hopane** zeichnet auch hier, wenn auch weniger deutlich, die KW-Emissionen aus dem Verkehr nach.

Die Abwassermarker **LAB** und **TPB** zeigen den typischen Rückgang der TPB-Konzentration bei gleichzeitiger Zunahme der LAB-Konzentration. Der Zeitversatz zur Umsetzung der Detergentienverordnung im Jahr 1964 beträgt zwei bis drei Jahre.

Der beginnende Anstieg des Koprostanolratios und der **Koprostanol**-Konzentration ist am Top des Kerns H07 erosiv abgeschnitten und daher weniger deutlich. Die Werte des Ratios von 1950 bis 1965 sind höher als bei den beiden anderen Kernen und liegen in diesem Zeitintervall als einzige in dem für kontaminierte Sedimente definierten Wertebereich ($> 0,7$).

Die Konzentrationen der Schadstoffe in den Sedimenten der Stauanlage Echthausen korrelieren nicht so gut mit den Emissionswerten der für den Harkortsee relevanten Schadstoffquellen (s. Abb. 135). Einige der organischen Verbindungsklassen, wie z.B. die **PAK**, das aliphatische **NKG** und die **Hopan**-Konzentrationen, spiegeln eher den TOC wider, was auf einen an die organische Matrix gebundenen Eintrag und Transport hinweist. Eine Ähnlichkeit mit der Kohleverbrennungskurve ist jedoch auch hier erkennbar.

Der zeitliche Verlauf der **PCB**-Konzentration im Kern E02 ist in guter Übereinstimmung mit dem des Kerns H13. Als Quelle der PCBs sind Hydraulikflüssigkeiten z.B. aus dem Blei-Bergwerk in Ramsbeck anzunehmen.

Die Tensidbegleitstoffe **TPB** und **LAB** verlaufen im unteren Bereich parallel und korrelieren mit dem TOC. Um 1960 sind die TPB-Gehalte erhöht. Nach 1964 steigt die LAB-Konzentration schnell an. Mitte der 70er Jahre beginnt ein langsamer Rückgang der LAB. Da über den Ausbaugrad der Kläranlagen in Arnsberg in diesem Zeitraum keine Informationen vorliegen, kann der Rückgang mit keiner speziellen Maßnahme korreliert werden. Als Folge des Abwasserabgabengesetzes (1976), das 1981 in Kraft getreten ist, haben die meisten Kläranlagen in Deutschland ihre Reinigungsleistung erhöht.

Das **Koprostanol**-Ratio verzeichnet schon seit 1965 eine Verbesserung der Reinigungsleistung der Kläranlagen. Der Anstieg nach 1985 ist wie bei den Kernen des Harkortsees noch nicht abschließend geklärt.

Die **Blei**-Konzentrationskurve im Kern E02 zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Benzinblei-Emissionen nach 1965. Wie beim Kern H13 zeigt auch der Kern E02 im Bereich vor 1965 ungeklärte Bleiemissionen.

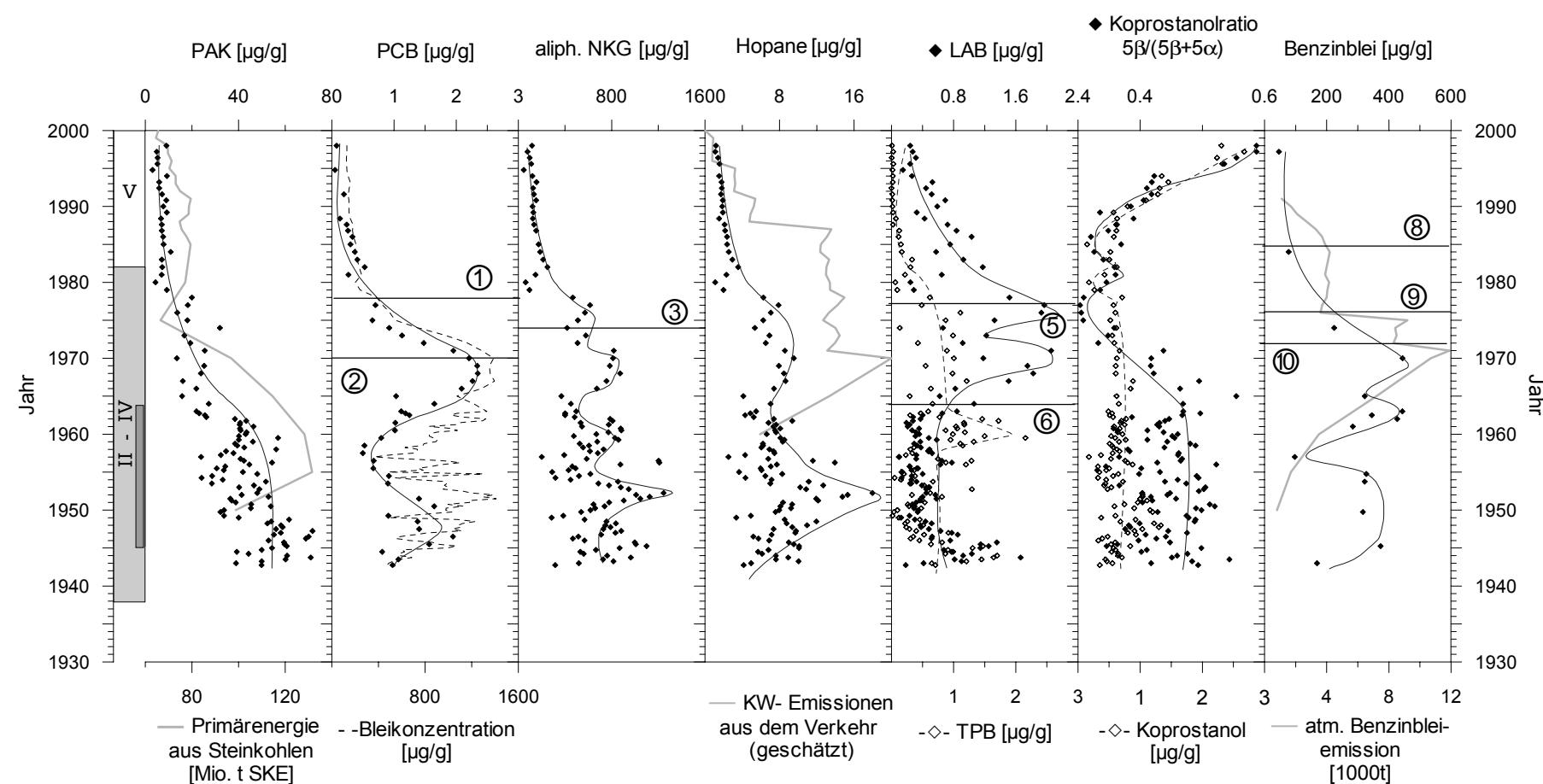


Abb. 136: Zusammenfassung der Schadstoffkonzentrationen in den Sedimenten des Kerns E02. Die Meßpunkte sind durch eine handgezogene Trendkurve verbunden. Zum Vergleich sind Produktions-, Verbrauchs- oder Emissionswerte (—) und relevante gesetzliche Regelungen sowie lokale und globale Maßnahmen (—) integriert: ① 10. BlmSchV (1978), ② PCB-Produktionsstop bei Monsanto, USA (1970), ③ BlmSchG (1974), ④ TensidV (1977), ⑤ DetergV (1964 in Kraft getreten), ⑥ Einführung des bleifreien Benzins (1985), ⑦ Bleigehalt im Benzin <0,15g/l (1976), ⑧ Bleigehalt im Benzin <0,4g/l (1972). Einordnung in gering belastete (V), mäßig bis hoch belastete (II-IV) Sedimentbereiche.

Fig. 136: Summary of contaminant concentrations in the sediments of core E02. The values are linked by an approximative trend line. For comparison production, usage, and emission data (—), relevant legislation, and local/global measures (—) are added.

Neben den oben diskutierten hauptsächlich anthropogenen Schadstoffen kommen auch verschiedene biogene organische Inhaltsstoffe in den Sedimenten vor. Zu diesen zählen u.a. Diplopten und Perylen. Sie können neben ihrem diagenetischen Ursprung auch aus anthropogenen Kontaminationen stammen. Deshalb sind sie in Abb. 137 als Komponentenverhältnis dargestellt. Die Hydrochrysene als Diageneseprodukt des α -Amyrins und das Sitosterol stammen den höheren Pflanzen. Zusätzlich ist in der Abbildung das C/N-Verhältnis dargestellt.

Diplopten-Index (D/C_{31} -Hopan) und Perylen-Ratio zeigen keine besonderen Eintragsereignisse sondern dokumentieren den relativen Anteil von anthropogenen Einträgen und diagenetischen Prozessen. Besonders deutlich werden die Verhältnisse im Kern H07, der im Auenlehmbereich extrem hohe Relativgehalte beider Komponenten zeigt.

Die Summe der alkylierten Hydrochrysene und das Sitosterol zeigt in den Kernen H07 und E02 eine gute Übereinstimmung. Beim Kern H13 ist diese weniger ausgeprägt.

Eine Korrelation mit dem molaren C/N-Verhältnis lässt sich bei keinem Kern erkennen.

Es fällt auf, daß die Kerne untereinander in Bezug auf die biogenen Komponenten Hydrochrysene und Sitosterol keinen einheitlichen Kurvenverlauf zeigen. Dies lässt sich mit dem lokalen Charakter der biogenen Eintragsquellen erklären.

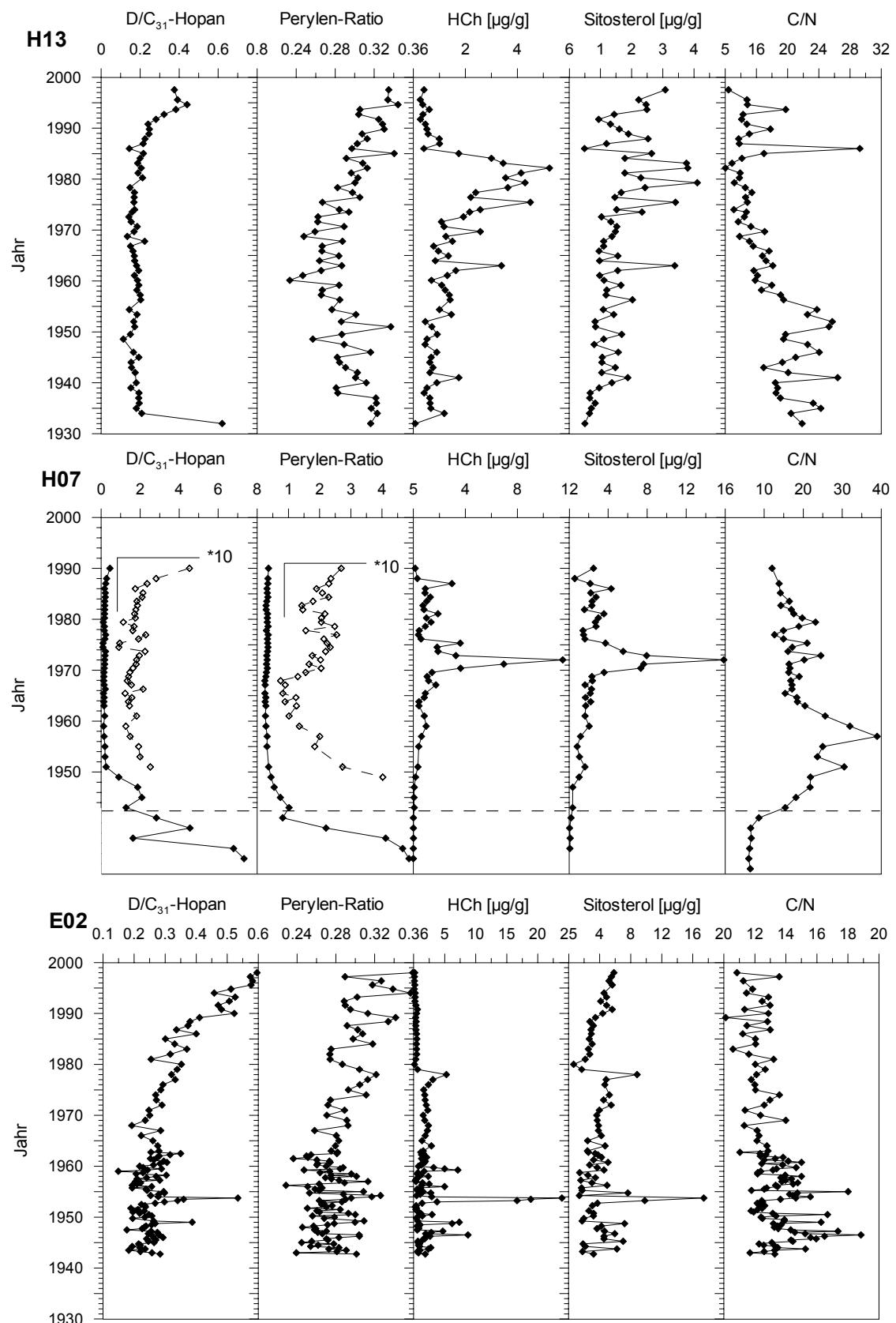


Abb. 137: Biogene organische Verbindungen und Ratios sowie C/N-Ratios in den Kernen H13, H07 und E02.

Fig. 137: Biogenic organic compounds and ratios as well as C/N-ratios for the cores H13, H07 and E02.

Bereits bei der sedimentologischen Auswertung und der Untersuchung der Bulkparameter fallen in den Kernen Sedimentabschnitte auf, die sich durch Vorhandensein oder Abwesenheit von Korrelationen zwischen einzelnen Parametern von einander abgrenzen lassen. Es zeigen sich hier jeweils drei Bereiche:

- H13: vor 1953, 1953 bis 1986 und nach 1986,
- H07: bis 1953, 1953 bis 1982 und nach 1982,
- E02: bis 1960, 1960 bis 1983 und nach 1983.

Diese Bereiche lassen sich bei der Auswertung der Alkan-Verteilungsmuster wiederfinden. Hier sind es jedoch bis zu fünf Zonen, die in den Abb. 134, 135 und 136 am linken Rand dargestellt sind. Die mit unterschiedlichen Parametern ermittelten Bereiche stimmen sehr gut überein. Die Auswertung der molekularen Parameter ermöglicht jedoch eine feinere Differenzierung:

Die Kerne des Harkortsees zeigen an der Basis (I) nur geringbelastete Sedimente. Beim Kern H07 ist dieser Bereich mit dem Auenlehm identisch und endet erosiv durch das „Möhneereignis“ vom Jahr 1943. Beim Kern H13 ist der Übergang bereits Mitte der 30er Jahre zu erkennen und kann ebenfalls mit dem Ende der Auenlehmsedimente gleichgesetzt werden. Beim Kern E02 ist ein solcher Bereich nicht erkennbar. Der Kern beginnt gleich mit dem mäßigbelasteten Bereich (II), der sich bei den Sedimentparametern nicht von dem geringbelasteten Bereich (I) unterscheiden lässt. Der nachfolgende Abschnitt (III), der die am stärksten belasteten Sedimente enthält, ist bei der Stauanlage Echthausen nicht eindeutig zu identifizieren, könnte aber zwischen 1945 und 1963 liegen. Bei den Kernen des Harkortsees beginnt er 1953 und endet 1972 (H07) bzw. 1975 (H13). Der darüber liegende Bereich (IV) ist geprägt durch einen Rückgang der Kontamination. Allen Kernen gemeinsam ist ein relativ unbelasteter Bereich am Top. Dieser beginnt Anfang/Mitte der 80er Jahre. Zum Teil beruhen die sehr geringen Konzentrationen in diesem Kernabschnitt auf der Tatsache, daß die Sedimente hier etwas grobkörniger sind. Dem wurde jedoch durch die Schadstoffanalyse an der Sedimentfraktion <250 µm Rechnung getragen.

Die radiometrische Datierung der Kerne ist etwas problematisch. Sie wird erschwert durch möglicherweise wechselnde Sedimentationsraten oder das Auftreten von Rutschungen, Turbiditen und Erosionslagen. Diese werden durch die große Strömung der durchfließenden Ruhr begünstigt. Im Sediment lassen sie sich solche Ereignisse wegen der geringen Variation in der Sedimentzusammensetzung jedoch nur schwer erkennen. Die großen Konzentrationsunterschiede und die distinkten Peaks lassen aber das Auftreten größerer Turbidite in den untersuchten Kernen unwahrscheinlich erscheinen. Erosionslagen hingegen lassen sich nicht ausschließen. Wandernde Redoxfronten können zu Migration der ^{210}Pb -Isotope führen und die Ergebnisse der Datierung zusätzlich beeinflussen. Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse mit vergleichbaren Sedimentuntersuchungen aus der Literatur und die Korrelation molekularer

Markerhorizonte in den Stauseen mit der Eintragsgeschichte macht deutlich, daß die Datierung trotz vorhandener Probleme relativ verläßlich ist.

Eines der Ziele dieser Arbeit war die Bestimmung von „Responsefaktoren“, die die Verzögerung zwischen Emission und Immission quantifizieren. Eine Möglichkeit zur Bestimmung dieser Faktoren ist die Ermittlung des Zeitversatzes zwischen erstmaligem Gebrauch und erstem Auftreten in den Sedimentproben, bzw. zwischen letztmaligem Gebrauch und letztem Auftreten in den Sedimentproben. Hierfür sind Verbindungen notwendig, deren Gebrauch durch eine scharfe Zäsur begonnen oder beendet wurde. Nur eine der untersuchten Verbindungen genügt diesem Kriterium. Die Tetrapropylenbenzole (TPB) als Begleitstoffe der Tetrapropylensulfonaten (TPS) wurden seit 1964 nicht mehr in Tensiden eingesetzt. Sie zeigen jedoch bis 1980 z.T. noch sehr hohe Konzentrationen, woraus sich ein Responsefaktor von 16 Jahren errechnet. Diese starke Verzögerung ließe sich erklären durch eine Retardation im Einzugsgebiet z.B. nach Ausbringung von Klärschlamm, in dem sich die Verbindungen anreichern, auf umliegenden landwirtschaftlichen Flächen von denen sie im Lauf der Zeit heruntergewaschen werden. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, daß die TPB über eine weitere technische Anwendung (z.B. in PVC) ins Gewässer gelangt sind. Die Unsicherheit in Bezug auf die Quellen der TPB nach 1964 macht sie zu ungeeigneten Kandidaten für die Berechnung der Responsefaktoren. Produktion und Verwendung anderer Verbindungen, wie z.B. der PCBs, wurde nicht plötzlich eingestellt, sondern verlief langsam mit langen Übergangszeiten. Diese sind deshalb nicht so gut geeignet.

Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung von Responsezeiten ist das „wiggle matching“. Dabei werden rechnerisch oder durch visuellen Vergleich Maxima und Minima zweier Kurven so angepaßt, daß man eine optimierte Korrelation erhält. Diese Methode ist nur anwendbar, wenn man Emissionskurven oder gute Näherungen als Vergleichswerte heranziehen kann. Der Zeitversatz, den man durch diese Methode für die untersuchten Sedimentkerne ermitteln kann, liegt je nach Verbindung bei zwei bis drei, maximal bei fünf Jahren. Diese Zeitspanne liegt noch im Bereich der Fehlertoleranz der Datierung. Man kann hier somit für die meisten Verbindungen von einer direkten Antwort des Systems „Sediment“ ausgehen. Dies ist sicher dadurch begründet, daß die hier untersuchten Schadstoffe meist über die Atmosphäre aus nahgelegenen Emissionsquellen eingetragen werden. Bei einer Verweilzeit atmosphärischer Partikel von wenigen Tagen ist über diesen Immissionspfad eine direkte Antwort des Systems zu erwarten. Eine zweite große Quelle ist das Abwasser. Dieses stammt hauptsächlich aus nahe gelegenen Kläranlagen, und auch hier ist eine schnelle Änderung der Konzentrationen im Sediment zu erwarten.

Viele einzelne Sedimentproben aus den drei Kernen weichen durch ihre Zusammensetzung von den anderen Proben ab. Nicht alle diese Proben können im Detail untersucht werden. Es soll

jedoch kurz auf drei Proben eingegangen werden, die sich besonders von den anderen abheben.

1. Kern H13, Probe 12:

Am deutlichsten fällt die auf 1986 datierte Probe Nr. 12 des Kerns H13 durch ihre hohe Konzentration an PCBs auf, die zudem ein einzigartiges Verteilungsmuster aufweisen. Diese Probe zeigt auch bei anderen Parametern extreme Werte. Hierzu zählen neben anthropogenen Schadstoffen wie den PAK vor allem biogene Parameter, das C/N-Verhältnis, der TOC, der Schwefel, der Phosphatgehalt, und das Koprostanol-Ratio. Die Probe ist zudem eindeutig durch das ¹³⁷Cs-Maximum datiert. Die Quelle der PCB-Kontamination ließ sich nicht ermitteln, doch deutet der scharfe Kontaminationspeak auf einen direkten und sehr lokalen Eintrag hin. Die hohe Konzentration hatte offenbar Folgen für das Sediment und die biologische Vergesellschaftung. Der hohe TOC, und das hohe C/N-Verhältnis weisen auf einen geringen Abbaugrad organischer Verbindungen hin, wahrscheinlich eine Folge des Abtötens der vorhandenen Mikroorganismen durch die PCBs. Es ist anzunehmen, daß es nicht zur Ausbildung anaerober Bedingungen kam, die normalerweise zu einer Fixierung von Schwefel und Phosphat führen. Und die fehlenden Mikroorganismen zu einer besseren Erhaltung organischer Verbindungen geführt haben, was den hohen TOC und die hohen Koprostanolkonzentrationen erklärt.

2. Kern H07, Probe 40:

Eine zweite Probe findet sich im Kern H07. Sie ist auf 1959 datiert. Hier muß jedoch mit einer gewissen Toleranz gerechnet werden. Geht man von einer korrekten Datierung aus, lassen sich die in dieser Probe erhöhten Gehalte an Koprostanol, TOC, C/N und Schwefel auf den extrem warmen Sommer im Jahr 1959 zurückführen. In Flüssen und Seen kam es in diesem Jahr zur Schaumbildung durch hohe Tensideinträge. Hierdurch entstanden verstärkt anoxische Bedingungen, die zu einer besseren Erhaltung des organischen Material geführt haben.

3. Kern E02, Proben 22 bis 30:

Eine Serie von Proben des Kern E02 aus der Zeit von 1972 bis 1980 fallen durch ihre hohen Phenanthrenkonzentrationen auf. Neben Phenanthren sind auch Dibenzothiophen und Fluoranthen/Pyren gegenüber den einfach methylierten Komponenten erhöht. Des weiteren sind die Methyldibenzothiophene gegenüber den Methyldibenzofuranen abgereichert. Ein größerer Eintrag von Diesel wäre eine potentielle Erklärung, jedoch unterstützen die Verteilungsmuster der n-Alkane diese These nicht.

5 Diskussion

Die Verwendung von Sedimentkernen als Archive vergangener Schadstoffemissionen hat sich in vielen verschiedenen Sedimentuntersuchungen bewährt. Auch bei dieser Analyse von Stauseesedimenten aus der Ruhr bilden sich die z.T. aus historischen Messungen bekannten Emissionsanstiege und -rückgänge im Sedimentprofil ab.

Alle untersuchten Schadstoffe, mit Ausnahme der Sterole, zeigen einen starken Konzentrationsrückgang in den letzten Jahrzehnten. Der Rückgang der PAK-Konzentrationen beginnt bereits in den 60er Jahren. Er ist hier als ein Folgeprodukt der Kohlenkrise zu sehen. Die Konzentrationen des Benzinbleis gehen in den 70er Jahren zurück und sind ein eindeutiges Produkt der gezielten Emissionsreduktion durch den Gesetzgeber. Der Grund für den Rückgang der Sedimentbelastung mit linearen Alkylbenzolen (LAB), die als Begleitstoffe der anionischen Tenside, der linearen Alkylbenzolsulfonaten (LAS), eingetragen werden, ist auf der Entsorgungsseite zu suchen. Hier wurde nicht der Gebrauch der LAS verboten, wie es zwei Jahrzehnte zuvor sehr erfolgreich mit den Tetrapropylensulfonaten (TPS) durchgeführt worden war, sondern der Abbau der LAS und LAB in den Kläranlage wurde durch technische Neuerungen verbessert.

Diese Beispiele verdeutlichen die unterschiedlichen Mechanismen und Maßnahmen, die zu Konzentrationsrückgängen führen können.

Vergleicht man den zeitlichen Verlauf der Schadstoffbelastungen in den Abbildungen 134 bis 136, erkennt man deutliche Unterschiede. Der Rückgang der PAK-Konzentrationen geht sehr langsam vor sich, während der Rückgang der Benzinblei-Konzentrationen wesentlich schneller erfolgt und der Rückgang der LAB-Konzentration sehr abrupt ist. Dieser Vergleich weist bereits auf die unterschiedliche Einfluß der Gründe für die Emissionsreduktion hin.

- Der Wechsel von Kohle auf Heizöl oder Gas als Energieträger vollzieht sich nur zögerlich, da er nicht gesteuert wird.
- Die Reduktion von Tetraethylblei (TEL) in Ottokraftstoffen wurde stufenweise durchgeführt. Anders als bei der Kohle waren hier gesetzliche Auflagen zu erfüllen, wodurch der Wechsel vorangetrieben wurde.

In diese Kategorie fallen auch die TPB und Phosphat. Die Konzentrationen aller drei Stoffklassen zeigen spontane Rückgänge bei der ersten Reduktionsstufe. Die Gesetze und Verordnungen ließen nur einen kurzen Übergangszeitraum zu, und Ausnahmeregelungen gab es nur wenige. Bei den TPB führt jedoch die lange Verweilzeit in der Umwelt (oder alternative Emissionsquellen) trotzdem nur zu einem zögerlichen Rückgang der Sedimentkonzentrationen.

- Die Schadstoffregulierung auf der Emissions- oder Entsorgerseite ist ebenfalls sehr effektiv. Die Konzentrationen von linearen Alkylbenzolen (LAB) und Nonylphenolen (NP) gehen fast spontan zurück. Diese Möglichkeit der Emissionsreduktion setzt natürlich voraus, daß gezielte Emissionen vorliegen. Zentrale Entsorgung, wie z.B. Kläranlagen, beschleunigen die Entwicklung.

Die Entscheidung, ob Emissionsreduktion durch Verwendungsverbot oder durch effektivere Reinigungsmaßnahmen vorzuziehen ist, läßt sich an Hand der Sedimentkonzentrationen nicht treffen. In vielen Fällen ist die Emissionsreduktion auf der Entsorgerseite nur eine Verlagerung des Problems. Hochbelastete Klärschlämme und Filterstäube müssen auf Deponien entsorgt werden, und in entlegenen Gebieten ist eine qualifizierte Abwasserreinigung oft gar nicht möglich.

Es zeigt sich, daß den drei in der Zielsetzung definierten möglichen Ursachen für eine Emissionsreduzierung:

- gesetzlichen Maßnahmen,
 - technische Neuerungen und
 - Konsumverhalten der Verbraucher
- noch ein Punkt hinzugefügt werden muß:
- die Wirtschaftslage.

Der Faktor „**Wirtschaftslage**“ ist meist spezifisch für einen Wirtschaftszweig. So bedeutet der Rückgang der Verwendung von Kohle als Energieträger nicht, daß weniger Energie verbraucht wird, im Gegenteil. Die Wirtschaftslage mehrerer Wirtschaftszweige kann aber auch verknüpft sein, wie das bei Stahl und Kohle der Fall ist.

Die Wirtschaftslage ist als ein eigenständiger Faktor für den Rückgang von Emissionen anzusehen. Der Rückgang der Kohlenfeuerung und der damit verbundenen Emissionen ist vor allem auf die Kohlenkrise zurückzuführen.

Demgegenüber sind **gesetzliche Regelungen** und **technische Neuerungen** eng miteinander verknüpft. Der Gesetzgeber arbeitet mit der Industrie zusammen. Bei den Gesetzen zur Abbaubarkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln und dem Ersatz von Blei als Antiklopfmittel im Benzin wurde zunächst die Industrie aufgefordert, Ersatzstoffe zu finden (McGucken 1991, Nriagu 1990). In einigen Fällen war die Industrie bereit, auch ohne gesetzliche Vorgaben Emissionen zu senken oder Produkte vom Markt zu nehmen, wie z.B. der freiwillige Verzicht auf Nonylphenolethoxylate in Haushaltsreinigern zeigt.

Der letzte Punkt, das **Konsumverhalten** des Verbrauchers, ist nur schwer zu quantifizieren. Ob der nachweisliche Rückgang beim Verkauf von Haushaltschemikalien kausal mit der Zunahme umweltbewußtdenkender Verbraucher zusammenhängt oder auf gezielte Werbung der Industrie und Verschiebung der Produktpalette beruht, läßt sich nicht eindeutig belegen (Wenke 1993).

Der Einfluß des Verbrauchers in seiner Funktion als Bürger bzw. Wähler auf die Gesetzgebung ist sicher größer. Die Protestbewegungen in den 80er Jahren und der Einzug der Grünen in den Bundestag 1983 haben auch bei den weniger umweltorientierten etablierten Parteien zu einem Umdenken geführt und damit viele Umweltgesetze erst möglich gemacht.

Zusammenfassend zeigt sich in den Stauseesedimenten, daß die gesetzlichen Regelungen und die Anstrengungen der Kommunen wesentlich zur Entlastung der Umwelt beitragen haben. Es ist zu hoffen, daß dieser Trend anhält und entsprechende Maßnahmen fortgesetzt werden.

6 Literatur

- Addison, R. F. (1983): *PCB replacements in dielectric fluids*. Environ. Sci. Technol. **17** (10): 486A-494A.
- Adelshauser, W. (1984): *Der Ruhrkohlenbergbau seit 1945: Wiederaufbau, Krise, Anpassung*. München, Beck.
- Adriaens, P., Huang, C.-M. & Focht, D. D. (1990): *Biodegradation of PCBs by aerobic micro-organisms*. In: *Organic substances and sediments in water*. R. A. Baker. Chelsea/Michigan, Lewis Publishers. **1**: 311-326.
- Ahlborg, U. G., Becking, G. C., Birnbaum, L. S., Brouwer, A., Derkx, H. J. G. M., Feeley, M., Golor, G., Hanberg, A., Larsen, J. C., Liem, A. K. D., Safe, S. H., Schlatter, C., Waern, F., Younes, M. & Yrjänheikki, E. (1994): *Toxic equivalency factors for dioxin-like PCBs*. Chemosphere **28** (6): 1049-1067.
- Alder, A. C. (1997): *Phosphate substitutes in laundry detergents and cleaning agents*. EAWAG news **42** (7): 6-8.
- Alloway, B. J. & Ayres, D. C. (1996): *Schadstoffe in der Umwelt*. Heidelberg, Spektrum Akad. Verl.
- Arbeitsgemeinschaft für Dinantium Stratigraphie (1971): *II. Unterkarbon (Dinantium)*. Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf. **19** : 5-18.
- Attendorn, H.-G. & Bowen, R. N. C. (1997): *Radioactive and stable isotope geology*. London, Chapman & Hall.
- Bacon, J. R., Jones, K. C., McGrath, S. P. & Johnston, A. E. (1996): *Isotopic character of lead deposited from the atmosphere at a grassland site in the United Kingdom since 1860*. Environ. Sci. Technol. **30** : 2511-2518.
- Baek, S. O., Goldstone, M. E., Kirk, P. W. W., Lester, J. N. & Perry, R. (1992): *Concentration of particulate and gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons in London air following a reduction in the lead content of petrol in the United Kingdom*. Sci. Total Environ. **111** : 169-199.
- Ballschmiter, K. & Zell, M. (1980): *Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary chromatography*. Fresenius J. Anal. Chem. **302** : 20-31.
- Barrick, R. C. & Hedges, J. I. (1981): *Hydrocarbon geochemistry of the Puget Sound region - II. Sedimentary diterpenoid, steroid and triterpenoid hydrocarbons*. Geochim. Cosmochim. Acta **45** : 381-392.
- Bauer, G., Ebert, A., Hesemann, J., von Kamp, H., Müller, D., Pietzner, H., Podufal, P., Scherp, A. & Wellmer, F.-W. (1979): *Die Blei-Zink-Erzlagerstätten von Ramsbeck und Umgebung*. Hannover.
- Bayerisches Landesamt für Statistik und Datenverarbeitung, Ed. (1998): *Statistisches Jahrbuch für Bayern*.

- Bayona, J. M., Albaigés, J., Solanas, A. M. & Grifoll, M. (1986): *Selective aerobic degradation of linear alkyl benzenes by pure microbial cultures*. Chemosphere **15** (5): 595-598.
- Bedard, D. L. & May, R. J. (1996): *Characterization of the polychlorinated biphenyls in the sediments of Woods Pond: Evidence for microbial dechlorination of aroclor 1260 in situ*. Environ. Sci. Technol. **30** (1): 237-245.
- Bender, P., Herbig, H.-G., Gursky, H.-J. & Amler, M. R. W. (1993): *Beckensedimente im Oberdevon und Unterkarbon des östlichen Rheinischen Schiefergebirges - Fazies, Paläogeographie und Meeresspiegelschwankungen*. Geologica et Palaeontologica **27** : 332-355.
- Beraterremium für Umweltrelevante Altstoffe der GDCh, Ed. (1997): *Ökotoxikologie ausgewählter Tenside für den Wasch- und Reinigungsmittelbereich*. BUA-Stoffberichte. Stuttgart, Hirzel.
- Berndt, J. (1996): *Umweltbiochemie*. Stuttgart, Gustav Fischer Verlag.
- Bernhardt, H. & Ziemons, E., Eds. (1974): *Biozidgehalte in 19 deutschen Talsperren*. DVGW-Untersuchungsprogramm.
- Berth, P. & Jeschke, P. (1988): *Tenside in Wasch- und Reinigungsmitteln*. Tenside Surf. Det. **25** (2): 78-84.
- Bjørseth, A. & Ramdahl, T. (1985): *Sources and emissions of PAH*. In: *Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons. Emission Sources and Recent Progress in Analytical Chemistry*. A. Bjørseth and T. Ramdahl. New York, Marcel Dekker. **2**: 1-20.
- Blanz, T. (1996): *Dokumentation und Massenbilanz des Chlorbiphenyl-Eintrags der Oder in die Südpommersche Bucht*. Dissertation: Institut für Meereskunde. Kiel, Christian-Albrecht-Universität.
- Blanz, T., Emeis, K.-C., Petrick, G. & Schulz-Bull, D. E. (1997): *Bilanzierung und Quantifizierung des Chlorbiphenyl-Eintrages in das Oderhaff*. Meyniana **49** : 47-58.
- Blanz, T., Schulz-Bull, D. E., Emeis, K. C., Petrick, G. & Duinker, J. C. (1999): *Chlorobiphenyls in suspension and sediment of the southern Baltic Sea: a mass balance calculation since the onset of PCB-production*. Cont. Shelf Res. **19** : 891-910.
- Bollhöfer, A. & Rosman, J. R. (2000): *Isotopic source signatures for atmospheric lead: The southern Hemisphere*. Geochim. Cosmochim. Acta **64** (19): 3251-3262.
- Bollhöfer, A. & Rosman, J. R. (2001): *Isotopic source signatures for atmospheric lead: The northern Hemisphere*. Geochim. Cosmochim. Acta **65** (11): 1727-1740.
- Boon, J. P., van Arnhem, E. & Jansen, S. (1992): *The toxicokinetics of PCBs in marine mammals with special reference to possible interactions of individual congeners with the cytochrome P450-dependant monooxygenase system: an overview*. In: *Persistent pollutants in marine ecosystems*. C. H. Walker and D. R. Livingstone. Oxford, Pergamon: 119-159.
- Boyle, J. (2001): *Redox remobilization and the heavy metal record in lake sediments a modelling approach*. J. Paleolimnol. **26** : 423-431.

- Bray, E. E. & Evans, E. D. (1961): *Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds*. Geochim. Cosmochim. Acta **22** : 2-15.
- Breitung, V. & Schumacher, D. (1996): *Räumliche und zeitliche Verteilung von PCB in Schwebstoffen und Sedimenten in Fließgewässern*. In: Vom Wasser. Wasserchemische Gesellschaft. Weinheim, Wiley-VCH. **87**: 101-112.
- Brenner, B. A., Wise, S. A., Currie, L. A., Klouda, G. A., Klinedinst, D. B., Zweidinger, R. B., Stevens, R. K. & Lewis, C. W. (1995): *Distinguishing the contribution of residential wood combustion and mobile source emissions using relative concentrations of dimethylphenanthren isomers*. Environ. Sci. Technol. **29** : 2382-2389.
- Bruhn, R., Kannan, N., Petrick, G., Schulz-Bull, D. E. & Duinker, J. C. (1995): *CB pattern in the harbour porpoise: Bioaccumulation metabolism and evidence for cytochrome P450 IIB activity*. Chemosphere **31** (7): 3721-3732.
- Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Piérard, C. & P., G. (1997): *Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in Gironde estuary*. Mar. Chem. **58** : 85-97.
- Budzinski, H., Raoux, C., Baumard, P., Bellocq, J. & Garrigues, P. (1995): *Differentiation of contamination sources in recent sediments through PAH distributions: An overview*. 17th Intern. Meet. Org. Geochem. : 616-618.
- Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (1996): *Rohstoffsituation*. Hannover.
- Cauwenberghe, K. A. v. (1985): *Atmospheric reactions of PAH*. In: Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons. Emission Sources and Recent Progress in Analytical Chemistry. A. Bjørseth and T. Ramdahl. New York, Marcel Dekker. **2**: 351-384.
- CCOHS (1996): *Linear alkylbenzene sulfonates and related compounds*.
- Cerniglia, C. E. (1990): *Biodegradation of organic contaminants in sediments: Overview and examples with polycyclic aromatic hydrocarbons*. In: Organic substances and sediments in water. R. A. Baker. Chelsea/Michigan, Lewis Publishers. **3**: 267-281.
- Chan, K.-H., Lam, M. H. W., Poon, K.-F., Yeung, H.-Y. & Chiu, T. K. T. (1998a): *Application of sedimentary fecal stanols and sterols in tracing sewage pollution in coastal waters*. Water Res. **32** (1): 225-235.
- Chan, L. S., Yeung, C. H., Yim, W. W.-S. & Or, O. L. (1998b): *Correlation between magnetic susceptibility and distribution of heavy metals in contaminated sea-floor sediments of Hong Kong Harbour*. Environ. Geol. **36** (1-2): 77-86.
- Charlesworth, S. M. & Lees, J. A. (1997): *The use of mineral magnetic measurements in polluted urban lakes and deposited dusts*, Coventry, U.K. Phys. Chem. Earth **22** (1-2): 203-206.
- Chow, T. J. (1970): *Lead accumulation in roadside soil and grass*. Nature **225** : 295-296.
- Chow, T. J. & Earl, J. L. (1972): *Lead isotopes in North American coals*. Science **176** : 510-511.
- Chow, T. J. & Johnstone, M. S. (1965): *Lead isotopes in gasoline and aerosols of Los Angeles Basin, California*. Science **147** : 502-503.

- Clevenbergen, R. J. A. V., Chakraborti, D. & Adams, F. C. (1986): Occurrence of tri- and dialkyllead species in environmental water. Environ. Sci. Technol. **20** (6): 589-593.
- Croudace, I. W. & Cundy, A. B. (1995): Heavy metal and hydrocarbon pollution in recent sediment from Southampton Water, Southern England: A geological and isotopic study. Environ. Sci. Technol. **29** : 1288-1296.
- Dabringhaus, H., Dicke, R., Dossmann, E., Enwaldt, R. & Fehr, M. (1992): Märkisches Sauerland. München, Bühn.
- Dachs, J., van Ry, D. A. & Eisenreich, S. J. (1999): Occurrence of estrogenic nonylphenols in the urban and coastal atmosphere of the lower Hudson river estuary. Environ. Sci. Technol. **33** (15): 2676-2679.
- Davis, J. C. (1986): Statistics and data analysis in geology. New York, Wiley.
- Davison, W. (1985): Conceptional models for transport at redox boundary. In: Chemical processes in lakes. W. Stumm. New York, Wiley: 31-53.
- de Voogt, P., de Beer, K. & van der Wielen, F. (1997): Determination of alkylphenol ethoxylates in industrial and environmental samples. trends in analytical chemistry **16** (10): 584-595.
- Dearing, J. A., Boyle, J. F., Appleby, P. G., Mackay, A. W. & Flower, R. J. (1998): Magnetic properties of recent sediments in Lake Baikal, Siberia. J. Paleolimnol. **20** : 163-173.
- Dege, W. (1972): Das Ruhrgebiet. Braunschweig, Vieweg.
- Di Corcia, A., Cavallo, R., Crescenzi, C. & Nazzari, M. (2000): Occurrence and abundance of dicarboxylated metabolites of nonylphenol polyethoxylate surfactants in treated sewage. Environ. Sci. Technol. **34** : 3914-3919.
- Dickhut, R. M., Canuel, E. A., Gustafson, K. E., Liu, K., Arzayus, K. M., Walker, S. E., Edgecombe, G., Gaylor, M. O. & MacDonald, E. H. (2000): Automotive sources of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matter in the Chesapeake Bay Region. Environ. Sci. Technol. **34** : 4635-4640.
- Dieter, H., Ed. (1995): Geologie im Münsterland. Krefeld, GLA.
- Doe, B. R. (1970): Lead isotopes. Berlin, Springer Verlag.
- Drescher-Kaden, U., Brüggemann, R., Matthies, M. & Matthes, B. (1990): Organische Schadstoffe im Klärschlamm. Landberg/Lech, ecomed Verlag.
- Drozdowski, G. & Wrede, V. (1994): Faltung und Bruchtektonik - Analyse der Tektonik im Subvariscikum. Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf. **38** : 7-187.
- Duinker, J. C. & Schulz-Bull, D. E. (1999): Determination of selected organochlorine compounds in seawater. In: Methods of seawater analysis. K. Grasshoff, K. Kremling and M. Ehrhardt. Weinheim, Wiley-VCH: 479-499.
- Dunlap, C. E., Steinnes, E. & Flegal, A. R. (1999): A synthesis of lead isotopes in two millennia of European air. Earth Planet. Sci. Lett. **167** : 81-88.
- Eganhouse, R. P. (1986): Long-chain alkylbenzenes: Their analytical chemistry, environmental occurrence and fate. Int. J. Environ. Anal. Chem. **26** : 241-263.

- Eganhouse, R. P., Blumfield, D. L. & Kaplan, I. R. (1983): *Long-chain alkylbenzenes as molecular tracers of domestic wastes in the marine environment.* Environ. Sci. Technol. **17** : 523-530.
- Eganhouse, R. P. & Gossett, R. W. (1990): *Historical deposition and biogeochemical fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments near a major submarine wastewater outfall in Southern California.* In: Organic substances and sediments in water. R. A. Baker. Chelsea/Michigan, Lewis Publishers. **2**: 191-220.
- Eganhouse, R. P. & Kaplan, I. R. (1988): *Depositional history of recent sediments from San Pedro Shelf, California: Reconstruction using elemental abundance, isotopic composition and molecular markers.* Mar. Chem. **24** : 163-191.
- Eganhouse, R. P., Olaguer, D. P., Gould, B. R. & Phinney, C. S. (1988): *Use of molecular markers for the detection of municipal sewage sludge at sea.* Mar. Environ. Res **25** : 1-22.
- Eglington, G. & Hamilton, R. J. (1967): *Leaf epicuticular waxes.* Science **156** : 1322-1335.
- Eickelpasch, D., Henkel, S., Johann, H. P., Philipp, J. & Theobald, W. (1980): *Umweltschutz in der Eisen- und Stahlindustrie - Erfolge und Kosten.* Stahl und Eisen **100** (6): 260-270.
- Environmental Resources Ltd., Ed. (1977): *Cleaning and conditioning agents: Their impact on the environment in the EEC.* London, Graham & Trotman.
- Ewers, U. & Schlipkötter, H.-W. (1984): *Blei.* In: Metalle in der Umwelt. E. Merian. Weinheim, Verlag Chemie.
- Ewingmann, D., Kibat, K. & Schafhausen, F. J. (1980): *Die Abwasserabgabe als Investitionsanreiz.* Berlin, Umweltbundesamt: 1-81.
- Falbe, J. & Hasseroth, U., Eds. (1978): *Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive.* Stuttgart, Georg Thieme Verlag.
- Falbe, J. & Regitz, M. (1998): *Römpf Chemielexikon.* Stuttgart, Georg Thieme Verlag.
- Farmer, J. G., Eades, L. J., Mackenzie, A. B., Kirika, A. & Bailey-Watts, T. E. (1996): *Stable lead isotope record of lead pollution in Loch Leamond sediments since 1630 A.D.* Environ. Sci. Technol. **30** (10): 3080-3083.
- Farmer, J. G., Mackenzie, A. B., Sugden, C. L., Edgar, P. J. & Eades, L. J. (1997): *A comparison of the historical lead pollution records in peat and freshwater lake sediments from central Scotland.* Water, Air, Soil Poll. **100** : 253-270.
- Fattore, E., Benfenati, E., Marelli, R., Cools, E. & Fanelli, R. (1996): *Sterols in sediment samples from Venice Lagoon, Italy.* Chemosphere **33** (12): 2383-2393.
- Field, J. A. & Reed, R. L. (1999): *Subcritical (hot) water/ethanol extraction of nonylphenol polyethoxy carboxylates from industrial and municipal sludges.* Environ. Sci. Technol. **33** (16): 2782-2787.
- Flury, B. & Riedwyl, H. (1983): *Angewandte multivariate Statistik.* Stuttgart [u.a.], Fischer.
- Frame, G. (1997a): *Congener-specific PCB Analysis.* Anal. Chem. **69** : 468A-475A.

- Frame, G. M. (1997b): *A collaborative study of 209 PCB congeners and 6 aroclors on different HRGC columns. 1. Retention and coelution database.* Fresenius J. Anal. Chem. **357** : 701-713.
- Frame, G. M. (1997c): *A collaborative study of 209 PCB congeners and 6 aroclors on different HRGC columns. 2. Semi-quantitative aroclor congener distribution.* Fresenius J. Anal. Chem. **357** : 714-722.
- Frame, G. M., Cochran, J. W. & Bowadt, S. S. (1996): *Complete PCB congener distribution for 17 aroclor mixtures determined by 3 HRGC systems optimized for comprehensive, quantitative, congener-specific analysis.* J. High Resolut. Chromatogr. **19** : 657-668.
- Franck, H.-G. & Stadelhofer, J. W. (1988): *Industrial aromatic chemistry.* Berlin, Springer-Verlag.
- Franke, W., Eder, W., Engel, W. & Langenstrassen, F. (1978): *Main aspects of geosynclinal sedimentation in the Rhenohercynian zone.* Z. dt. geol. Ges. **129** : 201-216.
- Fritzler, M. (1997): *Ökologie und Umweltpolitik*, Bundeszentrale für Politische Bildung.
- Gaskell, S. J. & Eglington, G. (1975): *Rapid hydrogenation of sterols in a contemporary lacustrine sediment.* Nature **254** : 209-211.
- Geographisches Institut der Ruhr-Universität Bochum & Kommunalverband Ruhrgebiet, Eds. (1993): *Vor Ort im Ruhrgebiet.* Essen, Pomp.
- Georgeaud, V. M., Rochette, P., Ambrosi, J. P., Vandamme, D. & Williamson, D. (1997): *Relationship between heavy metals and magnetic properties in a large polluted catchment: The Etang de Berre (South of France).* Phys. Chem. Earth **22** (1-2): 211-214.
- Gevao, B., Hamilton-Taylor, J., Murdoch, C., Jones, K. C., Kelly, M. & Tabner, B. J. (1997): *Depositional time trends and remobilization of PCBs in lake sediments.* Environ. Sci. Technol. **31** (11): 3274-3280.
- Giger, W. (1992): *Polychlorierte Biphenyle: 25 Jahre "klassische" Umweltchemikalien.* GAIA **1** (1): 50-53.
- Giger, W., Brunner, P. H. & Schaffner, C. (1984): *4-Nonylphenol in sewage sludge: Accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants.* Science **225** : 623-625.
- Gobeil, C., Johnson, W. K., Macdonald, R. W. & Wong, C. S. (1995): *Sources and burden of lead in St. Lawrence Estuary sediments: Isotopic evidence.* Environ. Sci. Technol. **29** : 193-201.
- Gogou, A., Stratigakis, N., Kanakidou, M. & Stephanou, E. G. (1996): *Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories.* Org. Geochem. **25** (1/2): 79-96.
- Gonzalez-Vila, F. J., Lopez, J. L. & Martin, F. (1988): *Determination of polynuclear aromatic compounds in composted municipal refuse and compost-amended soils by a simple clean-up procedure.* Biomed. Environ. Mass Spectr. **16** : 423-425.

- Grimalt, J., Fernández, P., Bayona, J. M. & Albaigés, J. (1990): *Assessment of fecal sterols and ketons as indicators of urban sewage inputs to coastal waters*. Environ. Sci. Technol. **24** (3): 357-363.
- Grimmer, G., Jacob, J., Naujack, K. W. & Dettbarn, G. (1981): *Profile of the polyaromatic hydrocarbons from used engine oil - Inventory by GC/MS - PAH in environmental materials, part 2*. Fresenius J. Anal. Chem. **309** : 13-19.
- Grousset, F. E., Quétel, C. R., Thomas, B., Buat-Ménard, P., Donard, O. F. X. & Bucher, A. (1994): *Transient Pb isotopic signature in the Western European atmosphere*. Environ. Sci. Technol. **28** : 1605-1608.
- Gunkel, G., Mast, P.-G. & Nolte, C. (1995): *Pollution of aquatic ecosystems by polychlorinated biphenyls (PCB)*. Limnologica **25** (3/4): 321-331.
- Gustafsson, Ö., Long, C. M., MacFarlane, J. & Gschwend, P. M. (2001): *Fate of linear alkylbenzenes released to the coastal environment near Boston Harbour*. Environ. Sci. Technol. **35** : 2040-2048.
- Hagemann, H. W., Ottenjann, K., Püttmann, W., Wolf, M. & Wolff-Fischer, E. (1989): *Optische und chemische Eigenschaften von Steinkohlen*. Erdöl & Kohle **42** (3): 99-110.
- Hagner, C. (1999): *Historical review of European gasoline lead content regulations and their impact on German industrial markets*. Geesthacht, GKSS.
- Hamester, M., Stechmann, H., Steiger, M. & Dannecker, W. (1994): *The origin of lead in urban aerosols - lead isotopic ratio study*. Sci. Total Environ. **146/147** : 321-323.
- Hamm, A. (1999): *Gewässergüte von Fließgewässern*. In: Wasser und Gewässer. F. H. Frimmel. Heidelberg, Springer: 185-208.
- Hansmann, W. & Köppel, V. (2000): *Lead-isotopes as tracers of pollutants in soils*. Chem. Geol. **171** : 123-144.
- Hartig, H. (1975): *Oberflächenaktive Waschmittelrohstoffe*. Chem.-Ztg. **99** (4): 175-182.
- Hartje, V. J. (1985): *Environmental product regulation and innovation: Limiting phosphates in detergents in Germany*. Berlin, Internationales Institut für Umwelt und Gesellschaft (IIUG).
- Hartung, J. & Elpelt, B. (1984): *Multivariate Statistik*. München [u.a.], Oldenbourg.
- Harvey, R. G. (1998): *Environmental chemistry of PAHs*. In: The Handbook of Environmental Chemistry. O. Hutzinger. Berlin, Springer. **3I**: 1-54.
- Hatcher, P. G., Keister, L. E. & McGillivray, P. A. (1977): *Steroids as sewage specific indicators in New York Bight sediments*. Bull. Environ. Contam. Toxicol. **17** : 491-498.
- Hatcher, P. G. & McGillivray, P. A. (1979): *Sewage contamination in the New York Bight. Coprostanol as an indicator*. Environ. Sci. Technol. **13** (10): 1225-1229.
- Hazai, I., Alexander, G. & Székely, T. (1989): *Study of aromatic biomarkers in brown coal extracts*. Fuel **68** : 49-54.

- Heemken, O. P., Theobald, N. & Wenclawiak, B. W. (1997): *Comparison of ASE and SFE with soxhlet, sonication, and methanolic saponification extractions for the determination of organic micropollutants in marine particulate matter.* Anal. Chem. **69** : 2171-2180.
- Heide, B. & Hasse, J. (1997): *Stilllegung des Metallerzbergwerks Meggen nach 140 Jahren aktivem Bergbau.* Glückauf **133** (5): 233-239.
- Hillery, B. R., Basu, I., Sweet, C. W. & Hites, R. A. (1997): *Temporal and spatial trends in a long-term study of gas-phase PCB concentrations near the Great Lakes.* Environ. Sci. Technol. **31** : 1811-1816.
- Hites, R. A., Laflamme, R. E. & W., F. J. (1977): *Sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons: The historical record.* Science **198** : 829-831.
- Hites, R. A., Laflamme, R. E. & Winsor Jr, J. G. (1980): *Polycyclic aromatic hydrocarbons in an anoxic sediment core from Pattaquamsutt River (Rhode Island, U.S.A.).* Geochim. Cosmochim. Acta **44** : 873-878.
- Hollemann, A. F., Wiberg, E. & Wiberg, N. (1985): *Lehrbuch der Anorganischen Chemie.* Berlin, Walter de Gruyter.
- Holt, M. S., Mitchell, G. C. & Watkinson, R. J. (1992): *The environmental chemistry, fate and effects of nonionic surfactants.* In: *The Handbook of environmental chemistry.* O. Hutzinger. Berlin, Springer. **3F**: 89-144.
- Hoppe, W., Beckmann, M. & Kauch, P. (2000): *Umweltrecht.* München, Beck.
- Howsam, M. & Jones, K. C. (1998): *Sources of PAHs in the environment.* In: *The Handbook of Environmental Chemistry.* O. Hutzinger. Berlin, Springer. **3I**: 137-174.
- Hubert, A., Wenzel, K.-D., Engewald, W. & Schüürmann, G. (2000): *ASE zur effizienteren Extraktion von POPs aus real kontaminierten Böden.* GIT Spezial Separation **2000** (1).
- Huerta-Diaz, M. A., Tessier, A. & Carignan, R. (1998): *Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments.* Appl. Geochem. **13** : 213-233.
- Husmann, W., Malz, F. & Jendreyko, H., Eds. (1963): *Beseitigung von Detergentien aus Abwässern und Gewässern.* Köln, Westdeutscher Verlag.
- IARC, Ed. (1978): *Polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls.* IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Lyon, IARCPress.
- IARC (1983): *Polynuclear aromatic compounds, part 1: Chemical, environmental and experimental data.* In: IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Lyon, IARCPress. **32**: 33-53.
- IARC (1984a): *Polynuclear aromatic compounds, part 2: Carbon blacks, mineral oils and some nitroarenes.* In: IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Lyon, IARCPress. **33**: 87-168.
- IARC (1984b): *Polynuclear aromatic compounds, part 3: Industrial exposures in aluminium production, coal gasification, coke production, iron and steel founding.* In: IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Lyon, IARCPress. **34**.

- IARC (1985): *Polynuclear aromatic compounds, part 4: Bitumens, coal-tars and derived products, shale-oils, soots*. In: IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Lyon, IARCPRESS. **35**: 31-35.
- IARC, Ed. (1989): *Occupational exposures in petroleum refining; crude oil and major petroleum fuels*. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Lyon, IARC Press.
- Imhoff, K. R., Koppe, P. & Dietz, F. (1980): *Resultate der mehrjährigen Untersuchungen über Herkunft, Verhalten und Verbleib von Schwermetallen in der Ruhr*. GWF **121** (4): 383-391.
- Ishiwatari, R., Takada, H., Yun, S.-J. & Matsumoto, E. (1983): *Alkylbenzene pollution of Tokyo Bay sediments*. Nature **301** : 599-600.
- Isobe, T., Nishiyama, H., Nakashima, A. & Takada, H. (2001): *Distribution and behavior of nonylphenol, octylphenol, and nonylphenol monoethoxylate in Tokyo metropolitan area: Their association with aquatic particles and sedimentary distribution*. Environ. Sci. Technol. **35** : 1041-1049.
- Jakobi, G., Löhr, A., Schwuger, M. J., Jung, D., Fischer, W. K. & Künstler, K. (1987): *Detergents*. In: Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry. W. Gerhartz. Weinheim, VCH. **A8**: 315-448.
- Jansen, P. G., Wagner, D., Hahne, P., Kibat, K.-D. & Kruck, R. (1983): *Regionalstudie Ruhr: Die Lösung von Umweltproblemen mit effizienten umwelt- und regionalpolitischen Instrumenten am Beispiel des Ruhrgebietes*. Köln, Umweltbundesamt.
- Jensen, S. (1966): *Report of a new chemical hazard*. New Sci. **32** : 612.
- Jensen, S. (1972): *The PCB Story*. Ambio **1** (4): 123-131.
- Jensen, S. & Sundström, G. (1974): *Structures and levels of most chlorobiphenyls in two technical PCB products and in human adipose tissue*. Ambio **3** (2): 70-76.
- Jonkers, N., Knepper, T. P. & de Voogt, P. (2001): *Aerobic biodegradation studies of nonylphenol ethoxylates in river water using liquid chromatography - electrospray tandem mass spectrometry*. Environ. Sci. Technol. **35** : 335-340.
- Kannan, N. (2000): *Non- and mono-ortho chlorinated biphenyls*. In: The Handbook of environmental chemistry. O. Hutzinger. Berlin, Springer. **3K**: 127-156.
- Kannan, N., Petrick, G., Schulz, D. E. & Duinker, J. (1991): *A comparison between activated charcoals and multidimensional GC in the separation and determination of (non-ortho Cl substituted) toxic chlorobiphenyls*. Chemosphere **23** (8-10): 1055-1076.
- Kannan, N., Reusch, T. B. H., Schulz-Bull, D. E., Petrick, G. & Duinker, J. C. (1995): *Chlorobiphenyls: Model compounds for metabolism in food chain organisms and their potential use as ecotoxicological stress indicators by application of the metabolic slope concept*. Environ. Sci. Technol. **29** : 1851-1859.

- Kannan, N., Schulz-Bull, D. E., Petrick, G., Duinker, J. C., Macht-Hausmann, M. & Wasserman, O. (1994): *Toxic chlorobiphenyls in adipose tissue and whole blood of an occupationally / accidentally exposed man and the general population.* Arch. Environ. Health **49** (5): 375-383.
- Keim, W. & Röper, M. (1985): *Acylation and alkylation.* In: Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry. W. Gerhartz. Weinheim, VCH. **A1:** 185-220.
- Keith, T. L., Snyder, S. A., Naylor, C. G., Staples, C. A., Summer, C., Kannan, K. & Giesy, J. P. (2001): *Identification and quantification of nonylphenol ethoxylates and nonylphenol in fish tissue from Michigan.* Environ. Sci. Technol. **35** (1): 10-13.
- Kim, J. G. & Rejmankova, E. (2001): *The paleoecological record of human disturbance in wetlands of the Lake Tahoe Basin.* J. Paleolimnol. **25** : 437-454.
- Kirsch, H., Mantwill, H., Nusch, E. A., Renz, F. W. & Rißler, P. (1989): *Talsperren-Übersicht, Talsperren-Funktionselemente.* Deutscher Planungsatlas-Nordrhein-Westfalen **49** : 22-33.
- Klamann, D., Rost, R. R., Nodop, G., Runge, G., Endom, L., Siebert, H.-H., Ehlers, G. A. & Wilhelmi, K.-H. (1981): *Schmierstoffe (und verwandte Produkte).* In: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. E. Bartholomé, E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley and W. M. Weigert. Weinheim, Verlag Chemie. **20:** 457-671.
- Kloepfer, M. (1998): *Umweltrecht.* München, Beck.
- Knörr, S. B. M. (2001): *Ökotoxikologische Untersuchungen zur Wirksamkeit endokrin aktiver Substanzen auf Fische.* Dissertation: Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät. Heidelberg, Ruprecht-Karls-Universität.
- Kober, B., Wessels, M., Bollhöfer, A. & Mangini, A. (1999): *Pb isotopes in sediments of Lake Constance, central Europe constrain the heavy metal pathways and the pollution history of the catchment, the lake and the regional atmosphere.* Geochim. Cosmochim. Acta **63** (9): 1293-1303.
- Kohler, H.-P. E., Kohler-Staub, D. & Alder, A. C. (1992): *Mikrobielle Umwandlung polychlorierter Biphenyle (PCB).* GAIA **1** (3): 153-165.
- Kommunalverband Ruhrgebiet (1994): *Zahlenspiegel Ruhrgebiet.* Essen, KVR.
- Krahn, L. & Baumann, A. (1996): *Lead isotope systematics of epigenic lead-zinc mineralization in the western part of the Rheinisches Schiefergebirge, Germany.* Mineral. Deposita **31** : 225-237.
- Krämer, L. (1991): *Umweltrecht der EWG.* Baden-Baden, Nomos.
- Krause, P., Kriewa, M., Dannecker, W., Garbe-Schönberg, C.-D. & Kersten, M. (1993): *Determination of 206/207 Pb isotope ratios by ICP-MS in particulate matter from the North Sea environment.* Fresenius J. Anal. Chem. **347** : 324-329.
- Krebs, W. (1974): *Devonian carbonate complexes of central Europe.* In: Reefs in time and space - selected examples from recent and ancient. L. F. Laporte. Tulsa/Oklahoma. **18:** 155-208.

- Kreißelmeier, A. (1995): *Systematische Untersuchung zur Bestimmung von Tensiden in Flußsedimenten*. Dissertation: Institut für Angewandte Physikalische Chemie. Jülich, Forschungszentrum Jülich.
- Krokos, F., Craeser, C. S., Wright, C. & Startin, J. R. (1997): *Congener-specific method for the determination of ortho and non-ortho polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in foods by carbon column fractionation and gas chromatography-isotope dilution mass spectrometry*. Fresenius J. Anal. Chem. **357** : 732-742.
- Kunert, M., Friese, K., Weckert, V. & Markert, B. (1999): *Lead isotope systematics in polytrichum formosum: An example from the biomonitoring field study with mosses*. Environ. Sci. Technol. **33** (20): 3502-3505.
- Laflamme, R. E. & Hites, R. A. (1978): *The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediment*. Geochim. Cosmochim. Acta **42** : 289-303.
- Lake, J. L., Pruell, R. J. & Osterman, F. A. (1990): *Dechlorination of polychlorinated biphenyls in sediments of New Bedford Harbour*. In: Organic substances and sediments in water. R. A. Baker. Chelsea/Michigan, Lewis Publishers. **3**: 173-197.
- Landesumweltamt NRW (2000): *Umwelt 2000. Daten & Fakten*. Essen.
- Landesumweltamt NRW & Ministerium für Umwelt und Naturschutz (2000): *Gewässergütebericht 2000*.
- Lang, V. (1992): *Polycyclic biphenyls in the environment*. J. Chromatogr. **595** : 1-43.
- Latimer, J. S., LeBlanc, L. A., Ellis, J. T. & Quinn, J. G. (1990): *The distribution of PCBs in surface sediments of Narragansett Bay, Rhode Island*. In: Organic substances and sediments in water. R. A. Baker. Chelsea/Michigan, Lewis Publishers. **2**: 221-248.
- Lautamo, R., Schirmer, R. & Jennings, W. (1998): *A brief history of column developments in gas chromatography*. American Laboratory : 28-32.
- Lee, M. L. & Vassilaros, D. L. (1979): *Retention indices for programmed-temperature capillary-column gas chromatography of polycyclic aromatic hydrocarbons*. Anal. Chem. **51** (6): 768-773.
- Leeming, R., Ball, A., Ashbolt, N. & Nichols, P. (1996): *Using faecal sterols from humans and animals to distinguish faecal pollution in receiving waters*. Water Res. **30** (12): 2893-2900.
- Leeming, R., Latham, V., Rayner, M. & Nichols, P. (1997): *Detecting and distinguishing sources of sewage pollution in Australian inland and coastal waters and sediments*. In: Molecular markers in environmental geochemistry. R. P. Eganhouse. Washington, ACS. **671**: 307-319.
- Lees, J. A., Flower, R. J. & Appleby, P. G. (1998a): *Mineral magnetic and physical properties of surficial sediments and onshore samples from the southern basin of Lake Baikal, Siberia*. J. Paleolimnol. **20** : 175-186.

- Lees, J. A., Flower, R. J., Ryves, D., Vologina, E. & M., S. (1998b): *Identifying sedimentation patterns in Lake Baikal using whole core and surface scanning magnetic susceptibility*. J. Paleolimnol. **20** : 187-202.
- Leisewitz, A. (1999): *Stoffflußanalyse endokrin wirksamer Substanzen - Produktion, Verwendung, Umwelteinträge*. In: Endokrine Stoffe. Abwassertechn. Vereinigung. Hennef. **15**: 22-37.
- Lorenz, H. & Neumeier, G., Eds. (1983): *Polychlorierte Biphenyle (PCB)*. bga-Schriften. München, MMV Medizin Verlag.
- Lüftner, H. (1996): *Das Regionalklima im Ruhrgebiet: Entwicklung, Analyse und Darstellungsmöglichkeiten des Klimas in einem urbanindustriellen Verdichtungsraums*. Frankfurt /M, Peter Lang.
- Mackay, D. & Collcott, D. (1998): *Partitioning and physical chemical properties of PAHs*. In: The Handbook of Environmental Chemistry. O. Hutzinger. Berlin, Springer. **3I**: 325-346.
- Maldonado, C., Dachs, J. & Bayona, J. M. (1999): *Trialkylamines and coprostanol as tracers of urban pollution in waters from enclosed seas: The mediterranean and Black Sea*. Environ. Sci. Technol. **33** (19): 3290-3296.
- Malz, F. (1989): *Als Deutschlands Flüsse schäumten*. Tenside Surf. Det. **26** (5): 311.
- Malz, F. (1997): *Loading surface waters with surfactants*. In: Detergents - Environmental aspects. M. J. Schwuger. New York, Marcel Dekker. **65**.
- Marcantonio, F., Flowers, G., Thien, L. & Ellgaard, E. (1998): *Lead isotopes in tree rings: Chronology of pollution in Bayou Trepagnier, Louisiana*. Environ. Sci. Technol. **32** (16): 2371-2376.
- Markey, C. M., Michaelson, C. L., Sonnenschein, C. & Soto, A. M. (2001): *Alkylphenols and bisphenol A as environmental estrogens*. In: The Handbook of environmental chemistry. O. Hutzinger. Berlin, Springer. **3L**: 129-153.
- Marvin, C., Coakley, J., Mayer, T., Brown, M. & Thiessen, L. (2001): *Application of faecal sterol ratios in sediments and effluents as source tracers*. Water Qual. Res. J. Can. **36** (4): 781-792.
- Masclet, P., Bresson, M. A. & Mouver, G. (1987): *Polycyclic aromatic hydrocarbons emitted by power stations, and influence of combustion conditions*. Fuel **66** : 556-562.
- Mastral, A. M. & Callén, M. S. (2000): *A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation*. Environ. Sci. Technol. **34** (15): 3051-3057.
- Mayer, W. & Stets, J. (1980): *Zur Paläogeographie von Unter- und Mitteldevon im westlichen und zentralen Rheinischen Schiefergebirge*. Z. dt. geol. Ges. **131** : 725-751.
- McCalley, D. V., Cooke, M. & Nickless, G. (1981): *Effect of sewage treatment on faecal sterols*. Water Res. **15** : 1019-1025.

- McFarland, V. A. & Clarke, J. U. (1989): *Environmental occurrence, abundance, and potential toxicity of polychlorinated biphenyl congeners: considerations for a congener-specific analysis*. Environ. Health Perspect. **81** : 225-239.
- McGucken, W. (1991): *Biodegradable*. College Station, Texas A&M University Press.
- McKusick, B. C. (1986): *Carcinogenic agents*. In: Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry. W. Gerhardt. Weinheim, VCH. **A5**: 261-269.
- Meharg, A. A., Wright, J., Dyke, H. & Osborn, D. (1998): *Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) dispersion and deposition to vegetation and soil following a large scale chemical fire*. Environ. Poll. **99** : 29-36.
- Meischner, D. (1971): *Clastic sedimentation in the Variscan geosyncline east of the River Rhine*. Sedimentology of part of Central Europe, Guidebook, VIII Int. Sediment. Congr., Frankfurt, Kramer.
- Merkt, J. (1971): *Zuverlässige Auszählung von Jahresschichten in Seesedimenten mit Hilfe von Groß-Dünnschliffen*. Arch. Hydrobiol. **69** (2): 145-154.
- Metallgesellschaft AG (1938-1992): *Metallstatistik*. Ware/England, WBMS.
- Meyers, P. A. & Ishiwatari, R. (1993): *Lacustrine organic geochemistry - an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments*. Org. Geochem. **20** (7): 867-900.
- Meyers, P. A. & Teranes, J. L. (2001): *Sediment organic matter*. In: Tracking Environmental Change using Lake Sediments. W. M. Last and J. P. Smol. Dordrecht, Kluwer Academic Publisher. **2**: 239-268.
- Mineralölwirtschaftsverband (1999): *Mineralöl und Umweltschutz*, Mineralölwirtschaftsverband. **2002**.
- Minister für Wirtschaft Mittelstand und Verkehr (1975): *Bericht über die Tätigkeit der Bergbehörden des Landes Nordrhein-Westfalen im Jahre 1974*.
- Mitra, S., Dickhut, R. M., Kuehl, S. A. & Kimbrough, K. L. (1999): *Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) source, sediment depositon patterns, and particle geochemistry as factors influencing PAH distribution coefficients in sediments of the Elizabeth River, VA, USA*. Mar. Chem. **66** : 113-127.
- Monna, F., Hamer, K., Lévéque, J. & Sauer, M. (2000): *Pb isotopes as a reliable marker of early mining and smelting in the Northern Harz province (Lower Saxony, Germany)*. J. Geochem. Explor. **68** : 201-210.
- Monna, F., Lancelot, J., Croudace, I. W., Cundy, A. B. & Lewis, J. T. (1997): *Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the southern United Kingdom: Implications for Pb pollution sources in urban areas*. Environ. Sci. Technol. **31** : 2277-2286.
- Moor, H. C., Schaller, T. & Sturm, M. (1996): *Recent changes in stable lead isotope ratios in sediments of Lake Zug, Switzerland*. Environ. Sci. Technol. **30** (10): 2928-2933.

- Morselli, L. & Zappoli, S. (1988): *PAH determination in samples of environmental interest*. Sci. Total Environ. **73** : 257-266.
- Mössner, S. G., Lopez de Alda, M. J., Sander, L. C., Lee, M. L. & Wise, S. A. (1999): *Gas chromatographic retention behaviour of polycyclic aromatic sulfur heterocyclic compounds, (dibenzothiophene, naphtho[b]thiophenes, benzo[b]naphthothiophenes and alkylsubstituted derivatives) on stationary phases of different selectivity*. J. Chromatogr. A **841** : 207-228.
- Müller, G. (1979): *Sedimentary record of fecal pollution in part of lake Constance by coprostanol determination*. Naturwissenschaften **66** : 520-522.
- Müller, G. (1981): *Sedimente als Kriterien der Wassergüte - Die Schwermetallbelastung des Neckars und seiner Nebenflüsse*. Umschau **81** (15): 455-458.
- Müller, L., Neugebauer, F. & Fromme, H. (1999): *Levels of coplanar and non-coplanar polycyclic biphenyls (PCB) in eel and sediment samples from Berlin/Germany*. Organohalogen Compounds **43** : 397-400.
- Mullin, M. D., Pochini, C. M., Mc Crindle, S., Romkes, M., Safe, S. H. & Safe, L. M. (1984): *High-resolution PCB analysis: Synthesis and chromatographic properties of all 209 congeners*. Environ. Sci. Technol. **18** : 468-476.
- Murtaugh, J. J. & Bunch, R. L. (1967): *Sterols as a measure of fecal pollution*. J. Water Pollut. **39** (3): 404-409.
- Neilson, A. H. & Allard, A.-S. (1997): *Microbial metabolism of PAHs and heteroarenes*. In: The Handbook of environmental chemistry. O. Hutzinger. Berlin, Springer. **3J**: 1-80.
- Neis, U. (2001): *Grundlagen der Siedlungswasserwirtschaft*. Hamburg, TU Hamburg-Harburg.
- Neumann-Mahlkau, P. & Niehaus, H. T. (1984): *Anthropogenic effects on sedimentary facies in Lake Baldeney, West Germany*. Environ. Geol. **5** (4): 169-176.
- Nikolaou, K., Masclet, P. & Mouvier, G. (1984): *Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere - A critical review*. Sci. Total Environ. **32** : 103-132.
- Nishioka, M., Chang, H.-C. & Lee, M. L. (1986): *Structural characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbon isomers in coal tars and combustion products*. Environ. Sci. Technol. **20** (10): 1023-1027.
- Nriagu, J. O. (1990): *The rise and fall of leaded gasoline*. Sci. Total Environ. **92** : 13-28.
- Olson, A. C. (1960): *Alkylation of aromatics*. Ind. Eng. Chem. **52** (10): 833.
- Oros, D. R. & Simoneit, B. R. T. (2000): *Identification and emission rates of tracers in coal smoke particulate matter*. Fuel **79** : 515-536.
- Pagni, R. M. & Sigman, M. E. (1997): *The photochemistry of PAHs and PCBs in water and on solids*. In: The Handbook of environmental chemistry. O. Hutzinger. Berlin, Springer. **2L**: 139-179.
- Parmentier, G. & Eyssen, H. (1974): *Mechanism of biohydrogenation of cholesterol to coprostanol by eubacterium ATCC 21408*. Biochim. Biophys. Acta **348** : 279-284.
- Peters, K. E. & Moldowan, J. M. (1993): *The Biomarker Guide*. Englewood Cliffs, Prentice Hall.

- Poirier, M.-A. & Das, B. S. (1984): *Characterization of polynuclear aromatic hydrocarbons in bitumen, heavy oil fractions boiling above 350°C by GC-MS*. Fuel **63** : 361-367.
- Poster, D. L., Sander, L. C. & Wise, S. A. (1998): *Chromatographic methods of analysis for the determination of PAHs in environmental samples*. In: The Handbook of Environmental Chemistry. O. Hutzinger. Berlin, Springer. **3I**: 77-135.
- Prahl, F. G. & Carpenter, R. (1983): *Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-phase associations in Washington coastal sediments*. Geochim. Cosmochim. Acta **47** : 1013-1023.
- Prange, G., Liepelt, G., Kayser, G., Korhammer, S. & Markert, B. (1999): *Extraktion von PAKs mittels ASE mit unterschiedlichen Lösemitteln*. GIT Labor-Fachzeitschrift **3/99** : 218-220.
- Quirk, M. M., Wardroper, A. M. K., Wheatley, R. E. & Maxwell, J. R. (1984): *Extended hopanoids in peat environments*. Chem. Geol. **42** : 25-43.
- Raack, W., Schorn, P. & Schrödter, E., Eds. (1950-1994): *Jahrbuch des deutschen Bergbaus*. Essen, Verlag Glückauf.
- Radke, M. (1987): *Organic geochemistry of aromatic hydrocarbons*. Advances in Petroleum Geochemistry **2** : 141-207.
- Radke, M., Vriend, S. P. & Ramanampisoa, L. R. (2000): *Alkyldibenzofurans in terrestrial rocks: Influence of organic facies maturation*. Geochim. Cosmochim. Acta **64** (2): 275-286.
- Radke, M., Welte, D. H. & Willsch, H. (1982): *Geochemical study on a well in the Western Canadian Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter*. Geochim. Cosmochim. Acta **46** : 1-10.
- Radke, M., Willsch, H. & Welte, D. H. (1980): *Preparative hydrocarbon group type determination by automated medium pressure liquid chromatography*. Anal. Chem. **52** : 406-411.
- Richter, B. E., Jones, B. A., Ezzell, J. L., Porter, N. L., Avdalovic, N. & Pohl, C. (1996): *Accelerated solvent extraction: A technique for sample preparation*. Anal. Chem. **68** : 1033-1039.
- Ritson, P. I., Bouse, R. M., Flegal, A. R. & Luoma, S. N. (1999): *Stable lead isotopic analyses of historic and contemporary lead contamination of San Francisco Bay estuary*. Mar. Chem. **64** : 71-83.
- Rogers, H. R. (1996): *Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and sewage sludges*. Sci. Total Environ. **185** : 3-26.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. & Simoneit, B. R. T. (1997): *Sources of fine organic aerosol. 8. Boilers burning No.2 distillate fuel oil*. Environ. Sci. Technol. **31** : 2731-2737.
- Rogge, W. M., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A. & Cass, G. R. (1993a): *Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: roads as sources and sinks*. Environ. Sci. Technol. **27** : 1892-1904.

- Rogge, W. M., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. & Simoneit, B. R. T. (1993b): *Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks.* Environ. Sci. Technol. **27** : 636-651.
- Rosman, K. J. R., Chisholm, W., Boutron, C. F., Cadelone, J. P. & Görlach, U. (1993): *Isotopic evidence for the source of lead in Greenland snows since the late 1960s.* Nature **362** : 33-335.
- Rosman, K. J. R., Ly, C. & Steinnes, E. (1998): *Spatial and temporal variation in isotopic composition of atmospheric lead in Norwegian moss.* Environ. Sci. Technol. **32** : 2542-2546.
- Rossberg, M., Lendle, W., Tögel, A., Dreher, E.-L., Langer, E., Rassaert, H., Kleinschmidt, P., Strack, H., Beck, U., Lipper, K.-A., Torkelson, T. R., Löser, E. & Beutel, K. K. (1986): *Chlorinated hydrocarbons.* In: Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry. W. Gerhartz. Weinheim, VCH. **A6**: 233-398.
- Roth, L., Ed. (1996a): *Aromatische Kohlenwasserstoffe.* Giftmonographien. Landsberg, ecomed.
- Roth, L. (1996b): *Chlorierte Kohlenwasserstoffe.* Landsberg, ecomed.
- Ruhrverband (1973-1997): *Ruhrwassergütebericht.* Essen.
- Ruhrverband (1986): *Ruhrwassergütebericht 1986.* Essen.
- Ruhrverband (1988): *75 Jahre im Dienste der Ruhr.* Essen.
- Ruhrverband (1996): *Ruhrwassergütebericht 1996.* Essen.
- Ruhrverband (1997): *Ruhrwassergütebericht 1997.* Essen.
- Saad, H. Y. & Higuchi, W. I. (1965): *Water solubility of coprostanol.* J. Pharm. Sci. **54** : 1205-1206.
- Sabljic, A. (1987): *On the prediction of soil sorption coefficients of organic pollutants from molecular structure: Application of molecular topology model.* Environ. Sci. Technol. **21** (4): 358-366.
- Saim, N., Dean, J. R., Abdullah, M. P. & Zakaria, Z. (1998): *An experimental design approach for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons from highly contaminated soil using accelerated solvent extraction.* Anal. Chem. **70** : 420-424.
- Sakata, M. (1985): *Diagenetic remobilization of manganese, iron, copper and lead in anoxic sediment of a freshwater pond.* Water Res. **19** (8): 1033-1038.
- Schaller, T., Moor, H. C. & Wehrli, B. (1997a): *Reconstructing the iron cycles from the horizontal distribution of metals in the sediment of Baldeggersee.* Aquat. Sci. **59** : 326-344.
- Schaller, T., Moor, H. C. & Wehrli, B. (1997b): *Sedimentary profiles of Fe, Mn, V, Cr, As and Mo as indicators of benthic redox conditions in Baldeggersee.* Aquat. Sci. **59** : 345-361.
- Schöberl, P., Bock, K. J. & Huber, L. (1988): *Ökologisch relevante Daten von Tensiden in Wasch- und Reinigungsmitteln.* Tenside Surf. Det. **25** (2): 86-98.
- Schönburg, M. (1987): *Radiometrische Datierung und quantitative Elementbestimmung in Sediment-Tiefenprofilen mit Hilfe kernphysikalischer sowie röntgenfluoreszenz- und*

- atomemissionsspektrometrischer Verfahren.* Dissertation: Fachbereich Physik. Hamburg, Universität Hamburg.
- Schönenberg, R. & Neugebauer, J. (1994): *Einführung in die Geologie Europas*. Freiburg i.B., Rombach.
- Schulz, D. E. (1990): *Chlorobiphenyle im Meerwasser des Nordatlantiks und der Nordsee: Zur Problematik der Bestimmung und Aufarbeitung von Chlorbiphenylen*. Dissertation: Institut für Meereskunde. Kiel, Christian-Albrecht-Universität.
- Schulz, H.-M. (1994): *Kohlenpetrographische, organisch-geochemische und biochemische Untersuchungen an Kohlen, Nebengesteinen und Grubenstäuben aus dem Steinkohlenbergbau des Ruhrkarbons und des Ibbenbürener Karbons im Zusammenhang mit Anthrakosilikoseerkrankungen*. Dissertation: Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften. Aachen, RWTH: 191.
- Schulz, H.-M., Püttmann, W. & Riedel, F. N. (1991): *Analytik von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Schwebstäuben eines Stadtgebietes (Aachen)*. Wissenschaft und Umwelt (3-4).
- Schulz-Bull, D. E., Petrick, G., Bruhn, R. & Duinker, J. C. (1998): *Chlorobiphenyls (PCB) and PAHs in water masses of the northern North Atlantic*. Mar. Chem. **61** : 101-114.
- Schulz-Bull, D. E., Petrick, G., Kannan, N. & Duinker, J. C. (1995): *Distribution of individual chlorobiphenyls (PCB) in solution and suspension in the Baltic Sea*. Mar. Chem. **48** : 245-270.
- Serrazanetti, G. P., Artusi, R. & Pagnucco, C. (1997): *Aliphatic hydrocarbons, linear alkylbenzenes, highly branched isoprenoids in molluscs of the Adriatic Sea, Italy*. In: Molecular markers in environmental geochemistry. R. P. Eganhouse. Washington, ACS. **671**: 277-290.
- Sherblom, P. & Kelly, D. (1993): *Chemical tracer analysis of sediments around the Key West, Florida Ocean outfall*, Mote Marine Laboratory: 1-14.
- Sherblom, P. M. & Eganhouse, R. P. (1990): *Bioaccumulation of molecular markers for municipal wastes by mytilus edulis*. In: Organic substances and sediments in water. R. A. Baker. Chelsea/Michigan, Lewis Publishers. **3**: 139-157.
- Sherblom, P. M., Gschwend, P. M. & Eganhouse, R. P. (1992): *Aquous solubilities, vapour pressures, and 1-octanol-water partition coefficients for C₉-C₁₄ linear alkylbenzenes*. J. Chem. Eng. Data **37** : 394-399.
- Sherblom, P. M., Henry, M. S. & Kelly, D. (1997): *Questions remain in the use of coprostanol and epicoprostanol as domestic waste markers: Examples from coastal Florida*. In: Molecular markers in environmental geochemistry. R. P. Eganhouse. Washington, ACS. **671**: 320-331.
- Sholkovitz, E. R. (1985): *Redox-related geochemistry in lakes: Alkali metals, alkaline-earth elements, and ¹³⁷Cs*. In: Chemical processes in lakes. W. Stumm. New York, Wiley: 119-142.

- Shotyk, W., Weiss, D., Appleby, P. G., Cheburkin, A. K., Frei, R., Gloor, M., Kramers, J. D., Reese, S. & Knaap, W. O. V. D. (1998): *History of atmospheric lead deposition since 12,370 14C yr BP from peat bog, Jura Mountain, Switzerland*. Science **281** : 1635-1640.
- Shotyk, W., Weiss, D., Kramers, J. D., Frei, R., Cheburkin, A. K., Gloor, M. & Reese, S. (2001): *Geochemistry of the peat bog at Etang de la Gruére, Jura Mountains, Switzerland, and its record of atmospheric Pb and lithogenic trace metals (Sc, Ti, Y, Zr, and REE) since 12,370 14C yr BP*. Geochim. Cosmochim. Acta **65** (14): 2337-2360.
- Silliman, J. E., Meyers, P. A. & Bourbonniere, R. A. (1996): *Record of postglacial organic matter delivery and burial in sediments of Lake Ontario*. Org. Geochem. **24** (4): 463-472.
- Silliman, J. E., Meyers, P. A. & Eadie, B. J. (1998): *Perylene: an indicator of alteration processes or precursor materials?* Org. Geochem. **29** (5-7): 1737-1744.
- Silliman, J. E., Meyers, P. A., Ostrom, P. H., Ostrom, N. E. & Eadie, B. J. (2000): *Insights into the origin of perylene from isotopic analyses of sediments from Saanich Inlet, British Columbia*. Org. Geochem. **31** : 1133-1142.
- Simcik, M. F., Eisenreich, S. J., Golden, K. A., Liu, S.-P., Lipiatou, E., Swackhamer, D. L. & Long, D. T. (1996): *Atmospheric loading of polycyclic aromatic hydrocarbons to the lake Michigan as recorded in the sediments*. Environ. Sci. Technol. **30** (10): 3039-3046.
- Simoneit, B. R. T. (1984): *Organic matter of the troposphere-III. Characterization and source of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the Western United States*. Atmos. Environ. **18** (1): 51-67.
- Simoneit, B. R. T. (1989): *Organic matter of the Troposphere - V: Application of molecular marker analysis to biogenic emissions into the troposphere of source reconciliations*. J. Atmos. Chem. **8** : 251-275.
- Simoneit, B. R. T. (1998): *Biomarker PAHs in the environment*. In: The Handbook of Environmental Chemistry. O. Hutzinger. Berlin, Springer. **3I**: 175-221.
- Simoneit, B. R. T., Mazurek, M. A. & Cahill, T. A. (1980): *Contamination of the Lake Tahoe air basin by high molecular weight petroleum residues*. APAC Journal **30** (4): 387-390.
- Simpson, C. D., Mosi, A. A., Cullen, W. R. & Reimer, K. J. (1996): *Composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in surficial marine sediments from Kitimat Harbour, Canada*. Sci. Total Environ. **181** : 265-278.
- Song, Y. & Müller, G. (1995): *Biogeochemical cycling of nutrients and trace metals in anoxic freshwater sediments of the Neckar River, Germany*. Mar. Freshwater Res. **46** : 237-243.
- Stalling, D. L., Norstrom, R. J., Smith, L. M. & Simon, M. (1985): *Patterns of PCDD, PCDF, and PCB contamination in great lakes fish and birds and their characterization by principal component analysis*. Chemosphere **14** (6/7): 627-643.
- Standley, L. J., Kaplan, L. A. & Smith, D. (2000): *Molecular tracers of organic matter sources to surface water resources*. Environ. Sci. Technol. **34** : 3124-3130.

- Statistisches Bundesamt (1952-1999): *Statistisches Jahrbuch für die Bundesrepublik Deutschland*. Wiesbaden.
- Steber, J. (1996): *Ökologische Ausrichtung chemischer Produkte am Beispiel von Waschmitteln*. Wasser Boden **48** (1): 14-18.
- Steglich, W., Fugmann, B. & Lang-Fugmann, S., Eds. (1997): *Römpf Lexikon Naturstoffe*. Stuttgart [u.a.], George Thieme Verlag.
- Stenberg, U. R. (1985): *PAH emissions from automobiles*. In: Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons. Emission Sources and Recent Progress in Analytical Chemistry. A. Bjørseth and T. Ramdahl. New York, Marcel Dekker. **2**: 87-110.
- Stoll, J.-M. A., Poiger, T. F., Lotter, A. F., Sturm, M. & Giger, W. (1997): *Fluorescent whitening agents as molecular markers for domestic wastewater in recent sediments of Greifensee, Switzerland*. In: Molecular markers in environmental geochemistry. R. P. Eganhouse. Washington, ACS. **671**: 231-241.
- Stout, S. A., Uhlenr, A. D., McCarthy, K. J. & Emsbo-Mattingly, S. (2002): *Chemical fingerprinting of hydrocarbons*. In: Introduction to environmental forensics. B. L. Murphy and R. D. Morrison. San Diego [u.a.], Academic Press: 137-260.
- Ströbele, R. (1964): *Synthese von Detergentien*. Chemie-Ing.-Techn. **36** (8): 858-865.
- Takada, H. & Ishiwatari, R. (1985): *Quantitation of long-chain alkylbenzenes in environmental samples by silica gel column chromatography and high-resolution gas chromatography*. J. Chromatogr. **346** : 281-290.
- Takada, H. & Ishiwatari, R. (1987): *Linear alkylbenzenes in urban riverine environments in Tokyo: Distribution, source, and behavior*. Environ. Sci. Technol. **21** : 875-883.
- Takada, H. & Ishiwatari, R. (1990): *Biodegradation experiments of linear alkylbenzenes (LABs): Isomeric composition of C₁₂ LABs as an indicator of the degree of LAB degradation in aquatic environment*. Environ. Sci. Technol. **24** : 86-91.
- Takada, H., Onda, T., Harada, M. & Ogura, N. (1991): *Distribution and sources of polycyclic hydrocarbons (PAHs) in street dust from the Tokyo metropolitan area*. Sci. Total Environ. **107**: 45-69.
- Tan, Y. L. & Heit, M. (1981): *Biogenic and abiogenic polynuclear aromatic hydrocarbons in sediments from remote Adirondack lakes*. Geochim. Cosmochim. Acta **45** : 2267-2279.
- Tanabe, S. (1988): *PCB problems in the future: foresight from current knowledge*. Environ. Poll. **50** : 5-28.
- Tanabe, S., Kannan, N., Subramanian, A., Watanabe, S. & Tatsukawa, R. (1987): *Highly toxic coplanar PCBs: Occurrence, source, persistency and toxic implications to wildlife and humans*. Environ. Poll. **47** : 147-163.
- Tancell, P. J., Rhead, M. M., Pemberton, R. D. & Braven, J. (1995a): *Survival of polycyclic aromatic hydrocarbons during diesel combustion*. Environ. Sci. Technol. **29** : 2871-2876.

- Tancell, P. J., Rhead, M. M., Trier, C. J., Bell, M. A. & Fussey, D. E. (1995b): *The sources of benzo[a]pyrene in diesel exhaust emissions*. Sci. Total Environ. **162** : 179-186.
- TEGEWA (2001): *Jahresbericht 1999/2000*. Frankfurt, TEGEWA: 1-81.
- Thomas, V. M. (1995): *The elimination of lead in gasoline*. Annu. Rev. Energy Environ. **20** : 301-324.
- Thompson, R., Battarbee, R. W., O'Sullivan, P. E. & Oldfield, F. (1975): *Magnetic susceptibility of lake sediments*. Limnol. Oceanogr. **20** (5): 687-698.
- Thompson, R. & Oldfield, F. (1986): *Environmental magnetism*. London.
- Umeda, G. (1972): *PCB poisoning in Japan*. Ambio **1** (4): 132-134.
- Umweltbundesamt (1989): *Daten zur Umwelt 1988/89*, Erich Schmidt Verlag.
- Vanier, C., Sylvestre, M. & Planas, D. (1996): *Persistence and fate of PCBs in sediments of the Saint Lawrence River*. Sci. Total Environ. **192** : 229-244.
- Venkatesan, M. I., Ruth, E. & Kaplan, I. R. (1986): *Coprostanols in Antarctic marine sediments: A biomarker for marine mammals and not human pollution*. Mar. Pollut. Bull. **17** (12): 554-557.
- Vereinigung der Freunde der Mineralogie und Geologie, Ed. (1962): *Erdgeschichte - Bergbau - Bodenschätze - Mineralien und Versteinerungen im Ruhrgebiet*. Heidelberg.
- Véron, A., Flament, P., Bertho, M. L., Alleman, L., Flegal, R. & Hamelin, B. (1999): *Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France*. Atmos. Environ. **33** : 3377-3388.
- Véron, A. J. & Church, T. M. (1997): *Use of stable lead isotopes and trace metals to characterize air mass sources into the eastern North America*. J. Geophys. Res. **102** (D23): 28049-28058.
- Veyssyre, A. M., Bollhöfer, A. F., Rosman, K. J. R., Ferrari, C. P. & Bouton, C. F. (2001): *Tracing the origin of pollution in French Alpine snow and aerosols using lead isotopic ratios*. Environ. Sci. Technol. **35** : 4463-4469.
- Vivian, C. M. G. (1986): *Traces of sewage sludge in the marine environment: A review*. Sci. Total Environ. **53** : 5-40.
- Volkman, J. K., Holdsworth, D. G., Neill, G. P. & Bavor, H. J. (1992): *Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments*. Sci. Total Environ. **112** : 203-219.
- Vollhard, K. P. C. (1990): *Organische Chemie*. Weinheim [u.a.], VCH.
- von Kamp, H. (1998): *Erläuterungen zu Blatt C4714 Arnsberg*. Krefeld.
- Wagner, T. & Schneider, J. (2002): *Lead isotope systematics of vein-type antimony mineralization, Rheinisches Schiefergebirge, Germany: a case history of complex reaction and remobilization processes*. Mineral. Deposita **37** : 185-197.
- Wakeham, S. G., Schaffner, C. & Giger, W. (1979): *Diagenetic polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments: structural information obtained by high performance liquid chromatography*. Adv. Org. Geochem. : 353-363.

- Wakeham, S. G., Schaffner, C. & Giger, W. (1980): *Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments - II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis.* Geochim. Cosmochim. Acta **44** : 415-429.
- Walker, R. W., Wun, C. K. & Litsky, W. (1982): *Coprostanol as an indicator of fecal pollution.* CRC Critical Reviews in Environmental Science **12** : 91-112.
- Walliser, O. H. (1981): *The geosynclinal development of the Rheinische Schiefergebirge (Rhenohercynian zone of Variscides; Germany).* Geol. Mijnbouw : 145-169.
- Walter, R. (1992): *Geologie von Mitteleuropa.* Stuttgart, Schweizerbart.
- Walter, R. (1995): *Geologie von Mitteleuropa.* Stuttgart, Schweizerbart.
- Weckwerth, G. (2002): *Radiometric dating with ^{210}Pb and ^{137}Cs on sediment cores from dam reservoirs in Northrhine-Westfalia (Germany).* : in preparation.
- Wenke, M. (1993): *Umweltbewußtsein und Konsumverhalten der privaten Haushalte - Theorie und Evidenz am Beispiel der Nachfrage nach Haushaltschemikalien.* RWI-Mitteilungen **44** : 43-60.
- Werner, W. (1988): *Synsedimentary faulting and sediment-hosted submarine hydrothermal mineralization - A case study in the Rhenish Massif, Germany.* Göttingen.
- Willsch, H., Clegg, H., Horsefield, B., Radke, M. & Wilkes, H. (1997): *Liquid chromatographic separation of sediment, rock, and coal extracts and crude oil into compound classes.* Anal. Chem. **69** : 4203-4209.
- Wirtschaftsvereinigung Bergbau e.V. (1983): *Das Bergbauhandbuch.* Essen, Verlag Glückauf GmbH.
- Wise, S. A. (1985): *Recent progress in the determination of PAH by high performance liquid chromatography.* In: *Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons. Emission Sources and Recent Progress in Analytical Chemistry.* A. Bjørseth and T. Ramdahl. New York, Marcel Dekker. **2**: 113-191.
- Witt, G. & Trost, E. (1999): *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of the baltic sea and of the German coastal waters.* Chemosphere **38** (7): 1603-1614.
- Writer, J. H., Leenheer, J. A., Barber, L. B., Amy, G. L. & Chapra, S. C. (1995): *Sewage contamination in the upper Mississippi River as measured by the fecal sterol, coprostanol.* Water Res. **29** (6): 1427-1436.
- Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Cretney, W. J., Fowler, B. R. & McLaughlin, F. A. (1993): *Alkane, terpene and polycyclic aromatic hydrocarbon geochemistry of the Mackenzie River and Mackenzie shelf: Riverine contributions to Beaufort Sea coastal sediment.* Geochim. Cosmochim. Acta **57** : 3041-3061.
- Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D. & Sylvestre, S. (2002): *PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition.* Org. Geochem. **33** : 489-515.

- Yunker, M. B., Snowdon, L. R., MacDonald, R. W., Smith, J. N., Fowler, M. G., Skibo, D. N., McLaughlin, F. A., Danyushevskaya, A. I., Petrova, V. I. & Ivanov, G. I. (1996): *Polycyclic aromatic hydrocarbon composition and potential sources for sediment samples from the Beaufort and Barents Seas*. Environ. Sci. Technol. **30** (4): 1310-1320.
- Zimmermann, R., Heger, H. J. & Kettrup, A. (2000): *Direct observation of the formation of aromatic pollutants in waste incineration flue gases by on-line REMPI-TOFMS laser mass spectrometry*. Fresenius J. Anal. Chem. **366** : 366.
- Züllig, H. (1956): *Sedimente als Zustand eines Gewässers*. Hydrology **18** : 5-143.

Anhang A**Bulkparameter H07:**

Nr.	Proben-Nr.	Teufe [cm]	Alter	TW [%]	κ/m [$\mu\text{S}/\text{g}$]	Extrakt [ppm]	TC [%]	TS [%]	TOC [%]	C_{org}/N	LOI
1	990553	0,50	1990	70,12	418,74	691,49	1,87	0,09	1,41	12,00	
2	990554	1,50	1989	70,34	410,99						
3	990555	2,50	1988	70,10	440,33	590,00	1,76	0,14	1,48		
4	990556	3,50	1987	67,73	458,16	735,54	1,85	0,11	1,58	13,80	
5	990557	4,50	1986	59,28	306,07	1.530,00	3,56	0,26	3,08		
6	990558	5,50	1985	61,23	313,22	1.328,24	2,59	0,19	2,24	14,15	
7	990559	6,50	1984	64,07	335,89	1.290,00	2,86	0,26	2,53		
8	990560	7,50	1984	60,77	318,00	1.457,63	2,81	0,24	2,38	16,45	
9	990561	8,50	1983	59,43	304,54	1.701,83	3,67	0,26	2,60	14,26	
10	990562	9,50	1982	60,74	312,16	890,00	3,04	0,32	2,76	16,94	
11	990563	10,50	1981	58,48	299,46	1.586,67	4,73	0,26	3,50	17,58	
12	990564	11,50	1980	62,32	413,33	1.183,67	3,27	0,18	2,98	19,76	
13	990565	12,50	1979	62,41	409,27	1.148,81	3,06	0,17	3,21	23,16	
14	990566	13,50	1979	64,36	407,02	1.088,79	2,85	0,16	2,82	18,88	
15	990567	14,50	1978	72,31	423,75	604,90	1,56	0,11	1,41	14,91	
16	990568	15,50	1977	79,02	434,21	480,00	1,37	0,15	1,07	12,63	
17	990569	16,50	1976	70,73	495,98	735,47	1,83	0,15	1,51	14,93	
18	990570	17,50	1975	59,69	347,57	1.518,37	4,09	0,22	3,15	21,00	
19	990571	18,50	1975	58,77	306,80	1.770,83	4,08	0,26	3,91	17,17	
20	990572	19,50	1974	55,14	287,97	1.902,72	4,04	0,27	3,89	16,07	
21	990573	20,50	1973	51,31	258,13	2.201,06	5,14	0,29	5,49	24,52	
22	990574	21,50	1972	45,38	261,43	3.372,26	6,83	0,37	5,93	20,24	
23	990575	22,50	1971	44,73	249,57	3.466,67	5,68	0,32	4,87	16,36	
24	990576	23,50	1970	47,76	231,77	3.980,00	5,51	0,51	4,91	16,60	
25	990577	24,50	1970	51,74	271,97	3.866,03	4,55	0,42	3,98	16,28	
26	990578	25,50	1969	52,66	311,87	4.618,68	4,93	0,43	4,40	18,97	
27	990579	26,50	1968	49,41	298,66	6.045,45	5,16	0,44	4,26	16,81	
28	990580	27,50	1967	52,75	270,17	5.069,96	4,54	0,38	3,77	17,10	
29	990581	28,50	1966	51,35	361,15	4.965,52	5,25	0,40	4,26	17,13	
30	990582	29,50	1965	50,94	323,14	6.000,00	4,73	0,36	3,77	15,36	
31	990583	30,50	1965	55,60	476,66	3.569,34	4,95	0,32	4,04	18,37	
32	990584	31,50	1964	58,57	525,09	3.162,06	4,26	0,29	3,56	18,50	
33	990585	32,50	1963	55,60	521,85	4.262,75	5,20	0,32	4,17	20,44	
34	990586	33,50	1961	55,14	520,46	4.047,43	6,31	0,31	5,33	25,64	
35	990587	34,50	1959	53,74	526,75	2.982,53	9,19	0,23	8,11	31,96	
36	990588	35,50	1957	59,59	451,17	2.490,00	6,74	0,23	6,33	38,93	
37	990589	36,50	1955	59,72	448,20	2.113,92	4,79	0,18	4,29	24,98	
38	990590	37,50	1953	59,12	451,30	2.238,75	5,16	0,19	4,48	23,62	
39	990591	38,50	1951	63,05	386,19	873,02	5,96	0,07	5,40	30,50	
40	990592	39,50	1949	65,76	331,34	470,59	4,55	0,08	3,80	21,85	
41	990593	40,50	1947	67,69	283,87	358,42	3,55	0,05	3,22	21,76	
42	990594	41,50	1945	68,18	225,95	276,54	3,11	0,05	2,61	18,14	
43	990595	42,50	1943	69,33	165,85	180,00	2,27	0,05	2,00	15,39	
44	990596	43,50	1941	70,82	49,67	143,27	1,20	0,02	0,93	8,62	
45	990597	44,50	1939	71,98	28,14	100,67	0,94	0,01	0,65	6,51	

Nr.	Proben-Nr.	Teufe [cm]	Alter	TW [%]	κ/m [$\mu\text{S}/\text{g}$]	Extrakt [ppm]	TC [%]	TS [%]	TOC [%]	C_{org}/N	LOI
46	990598	45,50	1937	72,47	24,31	80,00	0,86	0,01	0,66	6,68	
47	990599	46,50	1935	72,43	21,25	98,40	0,82	0,01	0,57	6,25	
48	990600	47,50	1933	72,84	20,34	69,42	0,82	0,01	0,56	6,04	
49	990601	48,50	1931	73,54	20,41	106,53	0,80	0,01	0,56	6,42	
50	990602	49,50	1929	73,40	20,14	74,77	0,76	0,01	0,55	6,31	
51	990603	50,50		73,65	19,07		0,80	0,01			
52	990604	51,50		74,14	18,64		0,70	0,00			
53	990605	52,50		74,29	18,01		0,64	0,00			
54	990606	53,50		74,64	17,32	38,17			0,63	8,80	
55	990607	54,50		75,20	16,98						
56	990608	55,50		75,08	16,73						
57	990609	56,50		75,45	16,39						
58	990610	57,50		76,03	14,76						
59	990611	58,50		75,73	15,11		0,48	0,00			
60	990612	59,50		76,66	14,03	10,00	0,46	0,02	0,37		
61	990613	60,50		76,71	14,06		0,45	0,00			
62	990614	61,50		76,75	12,31		0,41	0,00			
63	990615	62,50		78,29	14,54		0,39	0,01			
64	990616	63,50		77,18	14,22		0,41	0,01			
65	990617	64,50		77,18	13,01		0,37	0,00			
66	990618	65,50		77,35	13,40		0,38	0,00			
67	990619	66,50		77,41	13,07		0,35	0,00			
68	990620	67,50		77,18	12,86		0,35	0,00			
69	990621	68,50		77,46	12,85		0,35	0,00			
70	990622	69,50		77,40	12,41		0,35	0,00			
71	990623	70,50		77,35	12,04		0,36	0,00			
72	990624	71,50		77,57	11,95		0,36	0,00			
73	990625	72,50		77,38	11,83		0,41	0,00			
74	990626	73,50		77,64	12,24		0,42	0,00			
75	990627	74,50		77,63	12,13		0,44	0,00			
76	990628	75,50		77,46	11,82		0,41	0,00			
77	990629	76,50		77,38	11,35		0,41	0,01			
78	990630	77,50		77,20	11,39		0,43	0,00			
79	990631	78,50		77,01	11,60		0,44	0,01			
80	990632	79,50		77,13	11,96		0,44	0,01			
81	990633	80,50		77,15	12,88		0,47	0,01			
82	990634	81,50		77,54	12,54		0,48	0,00			
83	990635	82,50		76,94	12,01		0,49	0,00			
84	990636	83,50		76,70	11,72	35,56			0,52	7,22	
85	990637	84,50		76,84	12,32						
86	990638	85,50		77,18	12,91						
87	990639	86,50		78,71	11,44						
88	990640	87,50		77,86	17,39						
89	990641	88,50		77,80	10,58		0,48	0,00			
90	990642	89,50		78,24	14,43		0,49	0,01			
91	990643	90,50		78,48	12,17		0,48	0,00			
92	990644	91,75		79,39	15,68		0,50	0,00			

Bulkparameter H13

Nr.	Proben-Nr.	Teufe [cm]	Alter	TW [%]	κ/m [$\mu\text{S}/\text{g}$]	Extrakt [ppm]	TC [%]	TS [%]	TOC [%]	C_{org}/N	LOI
1	990368	1,00	1998	55,28	554,66	1.791,39	4,10	0,10	3,07	12,42	8,10
2	990369	2,50	1996	56,01	535,38	1.669,86	3,15	0,14	2,91	14,79	7,40
3	990370	3,50	1995	56,07	547,05	1.463,77	2,81	0,13	2,84	14,84	6,54
4	990371	4,50	1994	57,57	553,96	1.482,76	4,02	0,13	3,53	19,75	7,31
5	990372	5,50	1993	61,72	574,68	1.139,00	2,32	0,14	2,36	14,28	6,10
6	990373	6,50	1992	63,70	589,48	1.069,50	2,04	0,14	1,96	14,10	6,00
7	990374	7,50	1991	62,26	554,58	1.152,67	2,91	0,16	2,12	14,78	6,30
8	990375	8,50	1990		479,72	1.594,94	3,30	0,22	3,15	17,79	7,36
9	990376	9,50	1989	56,77	414,49	1.747,86	3,20	0,24	2,88	15,08	7,90
10	990377	10,50	1988	55,31	376,70	2.115,94	4,25	0,24	2,93	13,72	7,80
11	990378	11,50	1987	52,77	395,64	2.470,00	3,72	0,27	3,46	13,81	9,50
12	990379	12,50	1986	52,86	358,09	2.230,77	6,27	0,18	5,64	29,25	10,40
13	990380	13,50	1985	51,60	357,22	3.409,52	5,31	0,36	4,06	16,97	9,50
14	990381	14,50	1984	47,31	320,37	5.092,78	5,61	0,60	4,76	14,14	11,66
15	990382	15,50	1983	43,96	273,41	6.288,00	5,96	0,61	5,17	12,87	14,37
16	990383	16,50	1982	43,15	276,85	7.251,66	7,03	0,55	5,20	12,02	14,40
17	990384	17,50	1981	43,30	302,36	7.188,41	6,19	0,59	5,19	13,92	13,36
18	990385	18,50	1980	45,13	314,39	6.213,84	5,64	0,57	4,82	13,82	12,41
19	990386	19,50	1979	45,63	310,87	6.245,81	6,02	0,48	4,67	13,16	12,10
20	990387	20,50	1978	46,09	324,23	6.720,78	5,73	0,54	4,65	14,56	12,42
21	990388	21,50	1977	48,13	381,23	6.778,41	5,39	0,53	4,53	15,42	11,71
22	990389	22,50	1976	48,77	381,21	5.629,03	5,74	0,52	4,36	14,61	11,74
23	990390	23,75	1975	42,57	417,05	8.994,51	6,64	0,53	5,13	14,84	13,53
24	990391	24,75	1974	42,11	339,35	10.153,85	6,35	0,59	4,91	13,11	14,01
25	990392	25,50	1974	44,25	357,12	9.286,62	6,42	0,56	4,95	14,72	13,26
26	990393	26,50	1973	44,39	310,62	9.500,00	6,23	0,58	4,92	14,46	13,37
27	990394	27,50	1972	47,79	533,26	8.536,31	5,47	0,52	4,45	13,66	12,61
28	990395	28,50	1971	49,37	578,65	8.056,34	5,61	0,47	4,53	15,28	11,64
29	990396	29,50	1970	49,47	614,65	6.600,00	5,08	0,38	4,61	17,05	10,82
30	990397	30,50	1969	46,42	518,21	8.875,74	6,04	0,56	4,80	13,84	12,97
31	990398	31,50	1968	45,36	511,24	9.754,49	6,85	0,55	5,44	15,11	14,05
32	990399	32,50	1967	50,12	589,53	6.928,18	6,00	0,53	4,89	15,60	12,14
33	990400	33,50	1966	50,00	547,27	6.184,78	6,14	0,42	5,20	17,62	12,60
34	990401	34,50	1965	47,46	573,24	7.758,17	6,98	0,50	5,57	16,76	13,70
35	990402	35,50	1964	50,93	697,09	6.053,33	6,03	0,47	4,91	17,22	12,10
36	990403	36,50	1963	42,68	612,02	9.279,57	8,92	0,58	7,44	18,11	16,80
37	990404	37,50	1962	41,95	682,23	11.138,21	7,68	0,64	6,01	15,66	16,36
38	990405	38,50	1961	43,88	702,78	10.358,82	7,19	0,60	5,86	16,14	15,10
39	990406	39,50	1960	46,46	710,04	8.839,38	6,35	0,55	5,14	15,84	13,80
40	990407	40,50	1959	48,57	805,03	7.936,42	7,05	0,48	5,36	17,97	13,10
41	990408	41,50	1958	47,34	883,97	8.189,19	6,95	0,57	5,34	16,64	13,90
42	990409	42,50	1957	44,61	954,18	8.804,23	8,20	0,90	6,58	19,10	15,90
43	990410	43,50	1956	43,53	906,50	8.910,45	8,23	0,97	6,66	19,48	16,35
44	990411	44,50	1955	42,98	844,57						
45	990412	45,50	1954	43,73	841,94	6.987,18	7,96	0,59	7,67	23,76	16,10
46	990413	46,75	1953	52,38	857,46	4.871,70	7,83	0,42	6,85	22,53	12,80
47	990414	48,00	1952	50,36	814,75	4.008,26	6,81	0,34	6,19	25,72	12,10

Nr.	Proben-Nr.	Teufe [cm]	Alter	TW [%]	κ/m [$\mu\text{S}/\text{g}$]	Extrakt [ppm]	TC [%]	TS [%]	TOC [%]	C_{org}/N	LOI
48	990415	49,25	1951	47,42	646,17	4.959,68	7,88	0,25	7,53	25,30	15,40
49	990416	50,50	1950	43,20	531,53	5.404,91	7,76	0,28	5,78	19,73	15,90
50	990417	51,50	1949	42,32	523,22	4.862,07	6,82	0,25	5,73	19,47	15,30
51	990418	52,75	1948	46,43	539,83	4.047,92	6,84	0,21	6,00	22,55	13,80
52	990419	54,50	1946	45,74	491,22	4.926,06	9,29	0,22	7,47	24,05	15,70
53	990420	55,50	1945	44,41	492,94	4.657,53	7,22	0,24	6,48	21,03	14,50
54	990421	56,50	1944	45,35	493,38	4.518,52	6,29	0,23	5,67	19,32	13,60
55	990422	57,50	1943	45,59	499,55	4.647,48	6,52	0,23	4,95	16,92	13,50
56	990423	58,50	1942	47,03	498,32	4.367,88	6,19	0,23	5,76	20,07	12,80
57	990424	59,50	1941	46,98	488,48	5.120,48	8,91	0,23	9,05	26,41	16,20
58	990425	60,50	1940	48,81	429,41	4.330,43	6,76	0,27	5,53	18,43	13,20
59	990426	61,50	1939	48,55	416,94	3.919,79	5,73	0,31	5,33	18,72	12,40
60	990427	62,50	1938	48,51	408,57	3.943,55	5,76	0,33	5,29	18,50	12,30
61	990428	63,50	1937	49,89	402,84	4.043,69	6,11	0,27	5,14	19,08	11,90
62	990429	64,50	1936	52,97	366,22	3.361,99	5,65	0,19	5,56	23,28	11,10
63	990430	65,50	1935	51,85	397,83	3.585,27	6,55	0,21	6,75	24,26	12,61
64	990431	67,00	1934	45,18	388,29	4.500,00	9,07	0,23	7,35	20,43	15,40
65	990432	69,00	1932	46,56	315,43	1.898,36	6,73	0,12	7,22	21,84	12,70

Bulkparameter E02

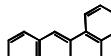
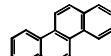
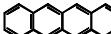
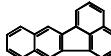
Nr.	Proben-Nr.	Teufe [cm]	Alter	TW [%]	κ/m [$\mu\text{S}/\text{g}$]	Extrakt [ppm]	TC [%]	TS [%]	TOC [%]	C_{org}/N	LOI
1	991524	0,50	1998	57,27	57,97	943,71	2,89	0,12	2,34	10,85	7,63
2	991525	1,50	1997	57,68	50,62	971,77	2,92	0,16	2,49	13,57	7,40
3	991526	2,50	1996	58,32	51,59	958,60	2,71	0,16	2,34	11,26	7,34
4	991527	3,50	1996	58,63	55,66	932,31	3,08	0,15	1,97		
5	991528	4,50	1995	59,12	54,57	903,85	2,89	0,17	2,31	11,85	7,22
6	991529	5,50	1994	58,07	54,75	1.027,03	2,96	0,19	2,43	11,46	7,32
7	991530	6,50	1993	57,17	56,19	1.031,55	3,46	0,19	2,63	12,88	8,11
8	991531	7,50	1992	54,91	55,94	1.135,14	3,18	0,23	2,75	12,47	7,92
9	991532	8,50	1992	54,31	56,38	1.197,72	3,43	0,24	3,18	12,98	7,89
10	991533	9,50	1991	53,78	57,81	1.207,37	3,84	0,25	2,90	11,34	7,93
11	991534	10,50	1990	55,98	59,33	1.172,41	3,02	0,24	2,76	12,87	
12	991535	11,50	1989	58,73	61,00	938,11	2,70	0,22	2,31	10,12	7,50
13	991536	12,50	1988	58,68	60,37	1.025,32	2,93	0,22	2,43	12,82	6,94
14	991537	13,50	1988	57,70	62,18	1.127,87	3,00	0,25	2,45	11,49	8,09
15	991538	14,50	1987	55,69	68,94	1.229,51	3,31	0,27	2,91	12,99	7,66
16	991539	15,50	1986	55,87	67,35	1.270,90	3,39	0,24	2,58	11,22	7,84
17	991540	16,50	1985	56,80	64,57	1.212,50	2,80	0,23	2,38	12,04	7,41
18	991541	17,50	1984	58,07	65,29	1.185,57	2,77	0,23	2,49	12,05	7,78
19	991542	18,50	1983	57,43	67,01	1.248,45	2,86	0,23	2,11	10,59	7,05
20	991543	19,50	1982	53,18	68,14	1.449,28	3,50	0,33	2,90	11,61	8,57
21	991544	20,50	1981	58,06	67,64	1.145,83	2,90	0,32	2,49	13,21	7,00
22	991545	21,50	1980	69,82	65,26	477,33	1,50	0,17	1,17	12,03	4,18
23	991546	22,50	1979	65,47	63,51	758,79	2,20	0,26	1,86	12,67	5,35
24	991547	23,50	1978	43,84	60,68	2.733,67	5,11	0,36	4,43	12,11	12,26
25	991548	24,50	1977	42,72	62,69	3.298,14	5,59	0,33	4,09	11,77	12,32
26	991549	25,50	1976	42,44	63,60	3.246,31	5,33	0,38	4,45	12,00	11,95
27	991550	26,50	1975	45,60	69,27	2.806,93	4,97	0,38	4,17	12,04	11,23
28	991551	27,50	1974	48,15	73,80	2.531,84	4,68	0,36	3,86	13,58	10,53
29	991552	28,50	1973	43,97	74,49	3.319,15	4,97	0,49	4,40	12,97	11,54
30	991553	29,50	1972	43,05	75,29	3.500,00	5,17	0,52	4,39	12,60	12,01
31	991554	30,50	1971	43,22	79,28	3.425,34	5,34	0,44	4,03	11,37	12,32
32	991555	31,50	1970	43,85	80,66	3.491,33	5,07	0,44	4,37	12,36	11,89
33	991556	32,50	1969	44,31	81,88	3.455,03	5,15	0,43	4,58	14,00	11,03
34	991557	33,50	1968	45,18	82,04	3.578,70	5,00	0,39	3,87	11,32	11,60
35	991558	34,50	1967	44,24	81,66	3.331,36	4,93	0,47	4,18	12,15	11,96
36	991559	35,50	1966	44,97	84,40	2.895,20	4,68	0,49	3,99	12,27	11,25
37	991560	36,50	1965	48,59	89,00	2.613,17	4,31	0,40	3,35	12,13	9,77
38	991561	37,50	1964	46,87	91,32	2.535,09	4,74	0,49	3,96	12,78	10,88
39	991562	38,50	1963	48,21	86,71	2.167,38	4,22	0,45	3,73	12,85	10,31
40	991563	39,50	1963	49,36	83,96	2.044,18	4,01	0,40	3,14	11,04	9,67
41	991564	40,50	1963	49,91	91,79	2.004,02	3,94	0,45	3,46	12,33	9,94
42	991565	41,50	1962	48,49	101,10	2.126,70	4,38	0,46	3,66	12,71	10,04
43	991566	42,50	1962	44,70	110,40	2.858,54	5,14	0,42	4,21	12,35	11,79
44	991567	43,50	1962	41,91	114,02	3.215,47	5,60	0,54	5,05	13,82	12,55
45	991568	44,50	1962	42,59	116,21	2.853,11	5,56	0,49	4,81	13,31	12,48
46	991569	45,50	1961	44,42	119,14	2.968,09	5,53	0,36	4,50	12,60	13,50
47	991570	46,50	1961	47,59	118,63	2.666,67	5,36	0,32	4,64	14,15	11,92

Nr.	Proben-Nr.	Teufe [cm]	Alter	TW [%]	κ/m [$\mu\text{S}/\text{g}$]	Extrakt [ppm]	TC [%]	TS [%]	TOC [%]	C_{org}/N	LOI
48	991571	47,50	1961	44,47	122,54	3.350,65	5,83	0,30	5,26	15,01	12,76
49	991572	48,50	1961	44,88	129,40	3.382,88	5,57	0,32	4,49	12,44	12,47
50	991573	49,50	1960	45,31	114,13	3.072,46	5,63	0,26	4,93	13,79	12,77
51	991574	50,50	1960	47,42	108,54	2.898,62	5,22	0,22	4,50		12,35
52	991575	51,50	1960	42,65	114,30	2.489,29	6,94	0,19	5,83	14,66	14,71
53	991576	52,50	1960	43,78	111,05	3.549,45	6,15	0,23	5,28	13,40	
54	991577	53,50	1959	44,56	118,42	3.405,94	5,81	0,25	4,90	13,17	13,41
55	991578	54,50	1959	47,32	117,37	3.004,65	5,09	0,22	4,23	12,38	11,86
56	991579	55,50	1959	48,32	121,55	2.446,90	4,82	0,25	4,01	12,19	11,59
57	991580	56,50	1959	49,82	110,97	2.588,00	4,52	0,19	3,81	12,17	11,03
58	991581	57,50	1958	50,09	102,27	2.449,58	4,68	0,19	3,93	13,95	10,81
59	991582	58,50	1958	44,89	105,85	3.387,43	6,26	0,21	5,28	15,01	13,40
60	991583	59,50	1958	48,84	119,21	2.750,00	4,87	0,23	4,06	13,67	11,39
61	991584	60,50	1958	51,96	115,48	2.434,55	4,30	0,17	3,77	14,36	11,14
62	991585	61,50	1957	56,84	111,14	1.647,27	3,68	0,16	3,01	13,97	8,69
63	991586	62,50	1957	63,53	96,19	984,75	2,79	0,11	2,34	13,74	6,64
64	991587	63,50	1957	51,32	103,52	2.606,19	5,01	0,17	3,91	14,76	10,47
65	991588	64,50	1957	41,86	123,40	4.730,34	6,82	0,25	5,66	14,47	15,29
66	991589	65,50	1956	40,85	129,27	4.649,43	6,70	0,29	5,49	13,34	15,34
67	991590	66,50	1956	43,78	119,55	3.668,22	6,07	0,24	5,04	13,46	13,91
68	991591	67,50	1956	50,47	111,64	2.200,00	4,56	0,22	3,72	12,76	11,01
69	991592	68,50	1956	50,34	111,72	2.240,00	4,38	0,21	3,68	12,61	10,76
70	991593	69,50	1955	50,84	109,70	2.166,01	4,35	0,18	3,34	11,78	11,25
71	991594	70,50	1955	54,18	85,92	1.653,85	4,64	0,14	3,75	18,01	9,66
72	991595	71,50	1955	44,14	114,32	2.902,44	6,38	0,24	5,31	14,75	13,84
73	991596	72,50	1955	50,25	132,88	2.248,18	4,87	0,24	4,03	14,23	11,11
74	991597	73,50	1954	59,00	115,33	1.495,11	3,73	0,22	2,91	14,46	8,52
75	991598	74,50	1954	49,90	132,31	3.045,04	5,61	0,34	4,76	15,58	12,06
76	991599	75,50	1954	40,39	125,44	4.944,83	7,75	0,29	6,67	14,64	16,15
77	991600	76,50	1954	39,82	132,42	3.534,76	7,77	0,37	6,64	13,65	16,86
78	991601	77,50	1953	43,00	135,62	4.117,65	6,88	0,32	5,49	12,44	15,08
79	991602	78,50	1953	44,18	132,64	4.076,14	6,66	0,26	5,33	12,51	15,18
80	991603	79,50	1953	44,00	139,47	4.250,00	6,77	0,27	5,21	12,15	15,40
81	991604	80,50	1953	41,63	152,97		7,14	0,30	5,65	12,22	17,37
82	991605	81,50	1952	42,50	161,38	4.615,79	6,87	0,31	5,43	12,64	15,74
83	991606	82,50	1952	42,63	170,89	4.637,76	6,76	0,35	5,30	12,30	15,59
84	991607	83,50	1952	43,87	171,81	4.347,15	6,65	0,36	5,20	12,46	15,24
85	991608	84,50	1952	44,51	173,35	4.408,84	6,64	0,38	4,97	12,18	15,43
86	991609	85,50	1951	45,16	164,25	3.805,00	5,81	0,38	4,66	11,76	13,89
87	991610	86,50	1951	45,47	157,96	3.685,57	5,86	0,42	4,66	11,92	13,49
88	991611	87,50	1951	48,22	125,35	3.409,09	5,90	0,35	4,69	13,15	12,76
89	991612	88,50	1951	44,64	142,74	4.623,19	8,24	0,40	6,82	16,68	16,22
90	991613	89,50	1950	46,61	144,46	3.126,17	6,28	0,32	4,75	13,36	14,43
91	991614	90,50	1950	48,13	143,11	2.975,61	5,69	0,33	4,31	12,40	13,19
92	991615	91,50	1950	47,43	146,43	2.750,00	5,67	0,34	4,46	12,49	13,59
93	991616	92,50	1950	51,67	125,11		5,02	0,27	4,18	13,90	
94	991617	93,50	1949	55,41	122,24	1.972,55	4,48	0,24	3,52	13,88	9,88
95	991618	94,50	1949	56,01	89,98	1.734,77	4,18	0,19	3,56	16,27	9,01

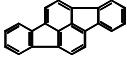
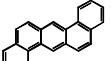
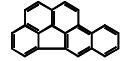
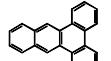
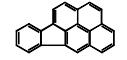
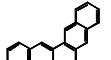
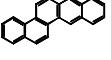
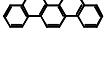
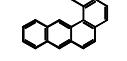
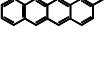
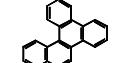
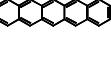
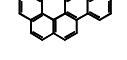
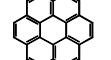
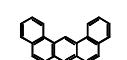
Anhang A

Nr.	Proben-Nr.	Teufe [cm]	Alter	TW [%]	κ/m [$\mu\text{S}/\text{g}$]	Extrakt [ppm]	TC [%]	TS [%]	TOC [%]	C_{org}/N	LOI
96	991619	95,50	1949	45,29	146,81	3.442,62	6,71	0,34	5,10	13,19	15,40
97	991620	96,50	1949	44,73	160,24	3.828,05	7,36	0,38	5,33	13,69	15,91
98	991621	97,50	1948	43,78	143,42	3.771,93	7,12	0,42	5,45	13,45	16,06
99	991622	98,50	1948	44,30	134,52	3.672,04	6,46	0,38	5,26	13,26	15,09
100	991623	99,50	1948	44,71	131,05	3.507,25	6,86	0,46	5,31	13,50	15,07
101	991624	100,50	1948	44,66	127,83	3.564,59	6,50	0,42	5,74	14,31	15,11
102	991625	101,50	1947	38,84	121,85	5.116,13	9,54	0,38	8,16	17,35	19,57
103	991626	102,50	1947	44,86	121,64	4.100,72	7,42	0,36	5,79	14,57	15,49
104	991627	103,50	1947	45,88	115,26	3.633,19	6,93	0,37	5,82	15,24	14,87
105	991628	104,50	1947	45,86	107,72	3.782,86	7,74	0,34	6,88	18,83	15,26
106	991629	105,50	1946	51,20	105,61	3.309,52	6,65	0,28	5,52	16,49	13,53
107	991630	106,50	1946	47,39	112,20	3.693,62	6,91	0,26	5,90	15,59	14,85
108	991631	107,50	1946	43,50	119,51	5.010,36	8,22	0,27	6,84	15,95	17,40
109	991632	108,50	1946	43,74	115,00	4.562,50	8,14	0,32	6,48	14,33	17,36
110	991633	109,50	1945	43,25	124,12	4.924,62	7,88	0,31	6,66	14,45	17,30
111	991634	110,50	1945	44,76	146,67	4.341,12	6,82	0,32	5,69	13,09	15,97
112	991635	111,50	1945	49,13	106,36	2.882,98	5,74	0,33	4,37	12,27	13,46
113	991636	112,50	1945	49,81	103,22	2.855,93	5,26	0,29	4,35	12,57	12,68
114	991637	113,50	1944	49,45	120,39	2.951,81	5,52	0,32	4,68	13,31	12,92
115	991638	114,50	1944	47,38	124,62	3.497,08	6,49	0,32	5,18	13,47	14,15
116	991639	115,50	1944	45,11	109,28	4.416,27	7,72	0,29	6,63	15,26	16,43
117	991640	116,50	1944	47,37	124,32	3.771,93	6,09	0,29	5,24	13,28	14,13
118	991641	117,50	1943	47,98	126,94	3.590,67	6,14	0,32	4,70	12,60	13,70
119	991642	118,50	1943	50,00	98,77	2.716,35	4,93	0,38	3,91	11,69	12,13
120	991643	120,00	1943	48,64	85,23	3.066,30	6,14	0,26	4,90	13,28	13,35

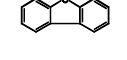
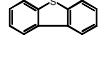
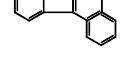
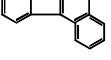
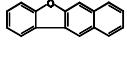
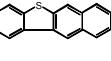
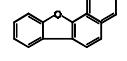
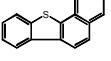
Anhang B**PAK-Strukturformeln****unalkylierte PAK**

	Naphthalin (N)		Benzo[c]phenanthren (B[c]P)
	Acenaphthylen (Ac)		Benz[a]anthracen (B[a]A)
	Biphenyl (BPh)		Chrysene (Chr)
	Acenaphthen (An)		Triphenylen (Tri)
	Fluoren (Fl)		Naphthacene (Na)
	Phenanthren (P)		Benzo[b]fluoranthene (B[b]Fla)
	Anthracen (A)		Benzo[ghi]fluoranthene (B[ghi]Fla)
	Cyclopenta[def]phenanthren (CpP)		Benzo[k]fluoranthene (B[k]Fla)
	Fluoranthen (Fla)		Benzo[e]pyren (B[e]Py)
	Pyren (Py)		Benzo[a]pyren (B[a]Py)
	Benzo[ghi]fluoranthene (B[ghi]Fla)		Perylen (Per)

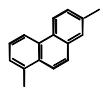
Anhang B

	Indeno[1,2,3-cd]fluoranthen (IdFla)		Dibenz[ah]anthracen (DB[ah]A)
	Dibenzo[ghik]fluoranthen (DB[ghik]Fla)		Dibenz[ac]anthracen (DB[ac]A)
	Indeno[1,2,3-cd]pyren (IP)		Pentaphen (Pen)
	Benzo[ghi]perylen (B[ghi]Per)		Benzo[b]chrysen B[b]Chr
	Anthanthren (An)		Picen (Pic)
	Dibenzo[bg]phenanthren (DB[bg]P)		Benzo[a]naphthacen (B[a]Na)
	Benzo[g]chrysen (B[g]Chr)		Pentacen (Penta)
	Benzo[c]chrysen (B[c]Chr)		Coronen (Cor)
	Dibenz[aj]anthracen (DB[aj]A)		

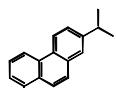
Heteroaromaten

	Dibenzofuran (DBF)		Dibenzothiophen (DBT)
	Benzo[b]naphtho[1,2-d]furan (BN[1,2]F)		Benzo[b]naphtho[1,2-d]thiophen (BN[1,2]T)
	Benzo[b]naphtho[2,3-d]furan (BN[2,3]F)		Benzo[b]naphtho[2,3-d]thiophen (BN[2,3]T)
	Benzo[b]naphtho[2,1-d]furan (BN[2,1]F)		Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (BN[2,1]T)

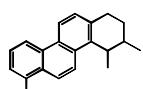
alkylierte biogene PAK



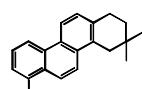
Pimanthren =
1,7-Dimethylphenanthren



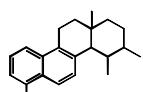
Reten =
1-Methyl-7-isopropylphenanthren



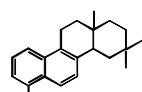
3,4,7-Trimethyl-1,2,3,4-
tetrahydrochrysen
(3,4,7-Me₃-THCh)



3,3,7-Trimethyl-1,2,3,4-
tetrahydrochrysen
(3,3,7-Me₃-THCh)



3,4,7,12a-Tetramethyl-
1,2,3,4,4a,11,12,12a-
octahydrochrysen
(3,4,7,12a-Me₄-OHCh)



3,3,7,12a-Tetramethyl-
1,2,3,4,4a,11,12,12a-
octahydrochrysen
(3,3,7,12a-Me₄-OHCh)

Anhang C

BZ-Nummern PCB-Kongnere *

Nr.	Struktur *
1	2 -Monochlorbiphenyl
2	3 -Monochlorbiphenyl
3	4 -Monochlorbiphenyl
4	2,2' -Dichlorbiphenyl
5	2,3 -Dichlorbiphenyl
6	2,3' -Dichlorbiphenyl
7	2,4 -Dichlorbiphenyl
8	2,4' -Dichlorbiphenyl
9	2,5 -Dichlorbiphenyl
10	2,6 -Dichlorbiphenyl
11	3,3' -Dichlorbiphenyl
12	3,4 -Dichlorbiphenyl
13	3,4' -Dichlorbiphenyl
14	3,5 -Dichlorbiphenyl
15	4,4' -Dichlorbiphenyl
16	2,2',3 -Trichlorbiphenyl
17	2,2',4 -Trichlorbiphenyl
18	2,2',5 -Trichlorbiphenyl
19	2,2',6 -Trichlorbiphenyl
20	2,3,3' -Trichlorbiphenyl
21	2,3,4 -Trichlorbiphenyl
22	2,3,4' -Trichlorbiphenyl
23	2,3,5 -Trichlorbiphenyl
24	2,3,6 -Trichlorbiphenyl
25	2,3',4 -Trichlorbiphenyl
26	2,3',5 -Trichlorbiphenyl
27	2,3',6 -Trichlorbiphenyl
28	2,4,4' -Trichlorbiphenyl
29	2,4,5 -Trichlorbiphenyl
30	2,4,6 -Trichlorbiphenyl
31	2,4',5 -Trichlorbiphenyl
32	2,4',6 -Trichlorbiphenyl
33	2',3,4 -Trichlorbiphenyl
34	2',3,5 -Trichlorbiphenyl
35	3,3',4 -Trichlorbiphenyl
36	3,3',5 -Trichlorbiphenyl
37	3,4,4' -Trichlorbiphenyl
38	3,4,5 -Trichlorbiphenyl
39	3,4',5 -Trichlorbiphenyl
40	2,2',3,3' -Tetrachlorbiphenyl
41	2,2',3,4 -Tetrachlorbiphenyl
42	2,2',3,4' -Tetrachlorbiphenyl
43	2,2',3,5 -Tetrachlorbiphenyl
44	2,2',3,5' -Tetrachlorbiphenyl
45	2,2',3,6 -Tetrachlorbiphenyl

Nr.	Struktur *
46	2,2',3,6' -Tetrachlorbiphenyl
47	2,2',4,4' -Tetrachlorbiphenyl
48	2,2',4,5 -Tetrachlorbiphenyl
49	2,2',4,5' -Tetrachlorbiphenyl
50	2,2',4,6 -Tetrachlorbiphenyl
51	2,2',4,6' -Tetrachlorbiphenyl
52	2,2',5,5' -Tetrachlorbiphenyl
53	2,2',5,6 -Tetrachlorbiphenyl
54	2,2',6,6' -Tetrachlorbiphenyl
55	2,3,3',4 -Tetrachlorbiphenyl
56	2,3,3',4' -Tetrachlorbiphenyl
57	2,3,3',5 -Tetrachlorbiphenyl
58	2,3,3',5' -Tetrachlorbiphenyl
59	2,3,3',6 -Tetrachlorbiphenyl
60	2,3,4,4' -Tetrachlorbiphenyl
61	2,3,4,5 -Tetrachlorbiphenyl
62	2,3,4,6 -Tetrachlorbiphenyl
63	2,3,4',5 -Tetrachlorbiphenyl
64	2,3,4',6 -Tetrachlorbiphenyl
65	2,3,5,6 -Tetrachlorbiphenyl
66	2,3',4,4' -Tetrachlorbiphenyl
67	2,3',4,5 -Tetrachlorbiphenyl
68	2,3',4,5' -Tetrachlorbiphenyl
69	2,3',4,6 -Tetrachlorbiphenyl
70	2,3',4',5 -Tetrachlorbiphenyl
71	2,3',4',6 -Tetrachlorbiphenyl
72	2,3',5,5' -Tetrachlorbiphenyl
73	2,3',5',6 -Tetrachlorbiphenyl
74	2,4,4',5 -Tetrachlorbiphenyl
75	2,4,4',6 -Tetrachlorbiphenyl
76	2',3,4,5 -Tetrachlorbiphenyl
77	3,3',4,4' -Tetrachlorbiphenyl
78	3,3',4,5 -Tetrachlorbiphenyl
79	3,3',4,5' -Tetrachlorbiphenyl
80	3,3',5,5' -Tetrachlorbiphenyl
81	3,4,4',5 -Tetrachlorbiphenyl
82	2,2',3,3',4 -Pentachlorbiphenyl
83	2,2',3,3',5 -Pentachlorbiphenyl
84	2,2',3,3',6 -Pentachlorbiphenyl
85	2,2',3,4,4' -Pentachlorbiphenyl
86	2,2',3,4,5 -Pentachlorbiphenyl
87	2,2',3,4,5' -Pentachlorbiphenyl
88	2,2',3,4,6 -Pentachlorbiphenyl
89	2,2',3,4,6' -Pentachlorbiphenyl
90	2,2',3,4',5 -Pentachlorbiphenyl

Nr.	Struktur *
91	2,2',3,4',6 -Pentachlorbiphenyl
92	2,2',3,5,5' -Pentachlorbiphenyl
93	2,2',3,5,6 -Pentachlorbiphenyl
94	2,2',3,5,6' -Pentachlorbiphenyl
95	2,2',3,5',6 -Pentachlorbiphenyl
96	2,2',3,6,6' -Pentachlorbiphenyl
97	2,2',3',4,5 -Pentachlorbiphenyl
98	2,2',3',4,6 -Pentachlorbiphenyl
99	2,2',4,4',5 -Pentachlorbiphenyl
100	2,2',4,4',6 -Pentachlorbiphenyl
101	2,2',4,5,5' -Pentachlorbiphenyl
102	2,2',4,5,6' -Pentachlorbiphenyl
103	2,2',4,5',6 -Pentachlorbiphenyl
104	2,2',4,6,6' -Pentachlorbiphenyl
105	2,3,3',4,4' -Pentachlorbiphenyl
106	2,3,3',4,5 -Pentachlorbiphenyl
107	2,3,3',4',5 -Pentachlorbiphenyl
108	2,3,3',4,5' -Pentachlorbiphenyl
109	2,3,3',4,6 -Pentachlorbiphenyl
110	2,3,3',4',6 -Pentachlorbiphenyl
111	2,3,3',5,5' -Pentachlorbiphenyl
112	2,3,3',5,6 -Pentachlorbiphenyl
113	2,3,3',5',6 -Pentachlorbiphenyl
114	2,3,4,4',5 -Pentachlorbiphenyl
115	2,3,4,4',6 -Pentachlorbiphenyl
116	2,3,4,5,6 -Pentachlorbiphenyl
117	2,3,4',5,6 -Pentachlorbiphenyl
118	2,3',4,4',5 -Pentachlorbiphenyl
119	2,3',4,4',6 -Pentachlorbiphenyl
120	2,3',4,5,5' -Pentachlorbiphenyl
121	2,3',4,5,6 -Pentachlorbiphenyl
122	2,3,3',4,5 -Pentachlorbiphenyl
123	2',3,4,4',5 -Pentachlorbiphenyl
124	2',3,4,5,5' -Pentachlorbiphenyl
125	2',3,4,5,6' -Pentachlorbiphenyl
126	3,3',4,4',5 -Pentachlorbiphenyl
127	3,3',4,5,5' -Pentachlorbiphenyl
128	2,2',3,3',4,4' -Hexachlorbiphenyl
129	2,2',3,3',4,5 -Hexachlorbiphenyl
130	2,2',3,3',4,5' -Hexachlorbiphenyl
131	2,2',3,3',4,6 -Hexachlorbiphenyl
132	2,2',3,3',4,6' -Hexachlorbiphenyl
133	2,2',3,3',5,5' -Hexachlorbiphenyl
134	2,2',3,3',5,6 -Hexachlorbiphenyl
135	2,2',3,3',5,6' -Hexachlorbiphenyl

Nr.	Struktur *
136	2,2',3,3',6,6' -Hexachlorbiphenyl
137	2,2',3,4,4',5 -Hexachlorbiphenyl
138	2,2',3,4,4',5' -Hexachlorbiphenyl
139	2,2',3,4,4',6 -Hexachlorbiphenyl
140	2,2',3,4,4',6' -Hexachlorbiphenyl
141	2,2',3,4,5,5' -Hexachlorbiphenyl
142	2,2',3,4,5,6 -Hexachlorbiphenyl
143	2,2',3,4,5,6' -Hexachlorbiphenyl
144	2,2',3,4,5',6 -Hexachlorbiphenyl
145	2,2',3,4,6,6' -Hexachlorbiphenyl
146	2,2',3,4',5,5' -Hexachlorbiphenyl
147	2,2',3,4',5,6 -Hexachlorbiphenyl
148	2,2',3,4',5,6' -Hexachlorbiphenyl
149	2,2',3,4',5',6 -Hexachlorbiphenyl
150	2,2',3,4',6,6' -Hexachlorbiphenyl
151	2,2',3,5,5',6 -Hexachlorbiphenyl
152	2,2',3,5,6,6' -Hexachlorbiphenyl
153	2,2',4,4',5,5' -Hexachlorbiphenyl
154	2,2',4,4',5,6' -Hexachlorbiphenyl
155	2,2',4,4',6,6' -Hexachlorbiphenyl
156	2,3,3',4,4',5 -Hexachlorbiphenyl
157	2,3,3',4,4',5' -Hexachlorbiphenyl
158	2,3,3',4,4',6 -Hexachlorbiphenyl
159	2,3,3',4,5,5' -Hexachlorbiphenyl
160	2,3,3',4,5,6 -Hexachlorbiphenyl
161	2,3,3',4',5,6 -Hexachlorbiphenyl
162	2,3,3',4',5',6 -Hexachlorbiphenyl
163	2,3,3',4',5,6 -Hexachlorbiphenyl
164	2,3,3',4',5',6 -Hexachlorbiphenyl
165	2,3,3',5,5',6 -Hexachlorbiphenyl
166	2,3,4,4',5,6 -Hexachlorbiphenyl
167	2,3',4,4',5,5' -Hexachlorbiphenyl
168	2,3',4,4',5',6 -Hexachlorbiphenyl
169	3,3',4,4',5,5' -Hexachlorbiphenyl
170	2,2',3,3',4,4',5 -Heptachlorbiphenyl
171	2,2',3,3',4,4',6 -Heptachlorbiphenyl
172	2,2',3,3',4,5,5' -Heptachlorbiphenyl
173	2,2',3,3',4,5,6 -Heptachlorbiphenyl
174	2,2',3,3',4,5,6' -Heptachlorbiphenyl
175	2,2',3,3',4,5',6 -Heptachlorbiphenyl
176	2,2',3,3',4,6,6' -Heptachlorbiphenyl
177	2,2',3,3',4',5,6 -Heptachlorbiphenyl
178	2,2',3,3',5,5',6 -Heptachlorbiphenyl
179	2,2',3,3',5,6,6' -Heptachlorbiphenyl
180	2,2',3,4,4',5,5' -Heptachlorbiphenyl

Anhang C

Nr.	Struktur *
181	2,2',3,4,4',5,6 -Heptachlorbiphenyl
182	2,2',3,4,4',5,6' -Heptachlorbiphenyl
183	2,2',3,4,4',5',6 -Heptachlorbiphenyl
184	2,2',3,4,4',6,6' -Heptachlorbiphenyl
185	2,2',3,4,5,5',6 -Heptachlorbiphenyl
186	2,2',3,4,5,6,6' -Heptachlorbiphenyl
187	2,2',3,4',5,5',6 -Heptachlorbiphenyl
188	2,2',3,4',5,6,6' -Heptachlorbiphenyl
189	2,3,3',4,4',5,5' -Heptachlorbiphenyl
190	2,3,3',4,4',5,6 -Heptachlorbiphenyl
191	2,3,3',4,4',5',6 -Heptachlorbiphenyl
192	2,3,3',4,5,5',6 -Heptachlorbiphenyl
193	2,3,3',4',5,5',6 -Heptachlorbiphenyl
194	2,2',3,3',4,4',5,5' -Octachlorbiphenyl
195	2,2',3,3',4,4',5,6 -Octachlorbiphenyl
196	2,2',3,3',4,4',5,6' -Octachlorbiphenyl
197	2,2',3,3',4,4',6,6' -Octachlorbiphenyl
198	2,2',3,3',4,5,5',6 -Octachlorbiphenyl
199	2,2',3,3',4,5,5',6' -Octachlorbiphenyl
200	2,2',3,3',4,5,6,6' -Octachlorbiphenyl
201	2,2',3,3',4,5',6,6' -Octachlorbiphenyl
202	2,2',3,3',5,5',6,6' -Octachlorbiphenyl
203	2,2',3,4,4',5,5',6 -Octachlorbiphenyl
204	2,2',3,4,4',5,6,6' -Octachlorbiphenyl
205	2,3,3',4,4',5,5',6 -Octachlorbiphenyl
206	2,2',3,3',4,4',5,5',6 -Nonachlorbiphenyl
207	2,2',3,3',4,4',5,6,6' -Nonachlorbiphenyl
208	2,2',3,3',4,5,5',6,6' -Nonachlorbiphenyl
209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6' -Decachlorbiphenyl

PCB Zuordnung nach Frame (1997)

* koplanare CB fett gedruckt

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Priv.-Doz. Dr. Lorenz Schwark betreut worden.

(Annette Regier)