

FZKA-BWPLUS

**Entwicklung von Passivsammlern zum zeitlich integrierenden Grundwasser-/Oberflächengewässer und Depositionsmonitoring: Keramikdosimeter und Depositionssammler**

von

Peter Grathwohl, Holger Martin,  
Matthias Piepenbrink

Förderkennzeichen: BWC 99012

Die Arbeiten des Programms Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung werden mit Mitteln des Landes Baden-Württemberg gefördert

April 2001

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG.....</b>	<b>1</b>
1.1	KURZFASSUNG.....	2
1.2	UMWELTRELEVANTE SCHADSTOFFE.....	3
1.3	PROBLEMSTELLUNG: ZEITLICH INTEGRIERENDES MONITORING.....	4
1.4	ZIELSETZUNG.....	5
1.5	ARBEITSANSATZ.....	6
<b>2</b>	<b>GRUNDLAGEN.....</b>	<b>7</b>
2.1	BISHERIGE ERFAHRUNGEN MIT PASSIVSAMMLERN.....	7
2.2	VERTEILUNG ZWISCHEN FESTSTOFF- UND FLÜSSIGPHASE (SORPTION).....	9
2.2.1	<i>Sorptionsisothermen.....</i>	<i>10</i>
2.2.2	<i>Sorptionskinetik.....</i>	<i>11</i>
2.3	DURCHFLUSSSAMMLER (FILTER, FESTPHASEN-KARTUSCHEN).....	12
2.4	VERSCHIEDENE DEPOSITIONSFORMEN.....	13
2.5	DOSIMETERDESIGN.....	14
2.5.1	<i>Keramikkosimeter mit wassergesättigtem Adsorbermaterial.....</i>	<i>15</i>
2.5.2	<i>Keramikkosimeter mit trockenem Adsorbermaterial.....</i>	<i>15</i>
<b>3</b>	<b>MATERIALIEN UND LABORMETHODEN.....</b>	<b>17</b>
3.1	STOFFAUSWAHL.....	17
3.2	ANALYTIK.....	21
3.2.1	<i>Gaschromatographie mit massenselektiver Detektion.....</i>	<i>21</i>
3.2.2	<i>Messung mit einem Fluoreszenzdetektor.....</i>	<i>23</i>
3.3	ARBEITSANSATZ.....	24
3.3.1	<i>Auswahl und Eigenschaften des Adsorbermaterials.....</i>	<i>24</i>
3.4	LABOR- UND FELDUNTERSUCHUNGEN.....	26
3.4.1	<i>Batch-Sorptionsversuche.....</i>	<i>26</i>
3.4.2	<i>Extraktion des Adsorbermaterials.....</i>	<i>27</i>
3.4.3	<i>Extraktion der Wasserproben.....</i>	<i>28</i>
3.4.4	<i>Versuch mit Passivsammlern zur Beprobung von gasförmigen Schadstoffen (Luftsammlern).....</i>	<i>28</i>
3.5	ADSORBERKARTUSCHE.....	30
3.5.1	<i>Design der Adsorberkartusche.....</i>	<i>30</i>
3.5.2	<i>Probenahme und Einbau der Glassäulen.....</i>	<i>30</i>
3.5.3	<i>Versuch zum Partikeldurchbruch in Adsorberkartuschen.....</i>	<i>31</i>
3.5.4	<i>Versuch zur Langzeitstabilität dotierter Adsorberkartuschen.....</i>	<i>31</i>
3.6	KERAMIKDOSIMETER.....	33
3.6.1	<i>Design der Keramikkosimeter.....</i>	<i>33</i>
3.6.2	<i>Laborversuche zur Kalibrierung der Keramikkosimeter.....</i>	<i>33</i>
3.6.3	<i>Test der Langzeitstabilität der Keramikkosimeter.....</i>	<i>34</i>
3.6.4	<i>Feldeinsatz der Keramikkosimeter.....</i>	<i>34</i>
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE.....</b>	<b>36</b>
4.1	EXTRAKTION.....	36
4.1.1	<i>Wiederfindung bei der Extraktion.....</i>	<i>36</i>
4.2	SORPTIONSKINETIK DES IRA-743.....	41
4.3	SORPTIONSISOTHERME DES IRA-743.....	43
4.4	MODELLRECHNUNG ZUR DIMENSIONIERUNG DER ADSORBERKARTUSCHEN.....	44
4.5	ERGEBNISSE DER TESTS DER ADSORBERKARTUSCHEN IM FREIEN.....	46
4.5.1	<i>Standort Kehl.....</i>	<i>47</i>
4.5.2	<i>Reproduzierbarkeit der Depositionsmessungen mit Adsorberkartuschen.....</i>	<i>47</i>
4.5.3	<i>Vergleich von nassen Adsorberkartuschen mit Wasserproben in Kehl.....</i>	<i>50</i>
4.5.4	<i>Standort Forst bei Bruchsal.....</i>	<i>51</i>
4.5.5	<i>Standort Schauinsland.....</i>	<i>51</i>
4.5.6	<i>Standort Bottrop.....</i>	<i>52</i>
4.5.7	<i>Standort Zugspitze.....</i>	<i>53</i>
4.5.8	<i>Standort Tübingen Innenstadt.....</i>	<i>54</i>
4.5.9	<i>Standort Tübingen Weststadt.....</i>	<i>55</i>

4.5.10	<i>Standort Reutlingen</i> .....	55
4.5.11	<i>Standort Bad Urach</i> .....	56
4.5.12	<i>Diskussion der Ergebnisse der nassen Adsorberkartuschen</i> .....	62
4.6	TROCKENE ADSORBERKARTUSCHEN - GASFÖRMIGE DEPOSITION.....	64
4.7	DURCHBRUCHSTESTS.....	65
4.7.1	<i>Durchbruchstests mit nachgeschalteten nassen Adsorberkartuschen</i> .....	65
4.7.2	<i>Durchbruchstests mit nachgeschalteten Glasflaschen und Filtern</i> .....	65
4.7.3	<i>Partikel-Durchbruchstests</i> .....	66
4.8	VERSUCH ZUR LANGZEITSTABILITÄT DOTIERTER ADSORBERKARTUSCHEN.....	67
4.9	BEPROBUNG MIT UNTERSCHIEDLICH LANGEN BEPROBUNGSINTERVALLEN.....	71
4.10	BEPROBUNG MIT DOTIERTEN ADSORBERKARTUSCHEN.....	73
4.11	PASSIVSAMMLER FÜR GASFÖRMIGE SCHADSTOFFE - LUFTSAMMLER.....	74
4.12	KALIBRIERUNG DER KERAMIKDOSIMETER.....	77
4.12.1	<i>PAK</i> .....	77
4.12.2	<i>CKW/BTEX</i> .....	80
4.13	TESTS DER LANGZEITSTABILITÄT DER KERAMIKDOSIMETER.....	82
4.13.1	<i>PAK</i> .....	82
4.13.2	<i>CKW/BTEX</i> .....	82
4.14	TESTS DER KERAMIKDOSIMETER IM FELD.....	84
4.14.1	<i>PAK</i> .....	84
4.14.2	<i>CKW/BTEX</i> .....	86
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN</b> .....	<b>87</b>
5.1	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE DES DEPOSITIONSMONITORINGS MIT ADSORBERKARTUSCHEN ..	87
5.2	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE DES GRUNDWASSERMONITORINGS MIT KERAMIKDOSIMETERN..	88
<b>6</b>	<b>LITERATUR</b> .....	<b>89</b>

## Liste der Abkürzungen

$A$	Querschnittsfläche	$[L^2]$
$C_g$	Konzentration in der Luft	$[M L^{-3}]$
$C_S$	Konzentration auf der festen Phase	$[M M^{-1}]$
$C_w$	Konzentration im Wasser	$[M L^{-3}]$
$C_{dot}$	Konzentration durch Dotierung des Wassers	$[M L^{-3}]$
$D_e$	effektiver Diffusionskoeffizient	$[L^2 T^{-1}]$
$D_g$	Diffusionskoeffizient in Luft	$[L^2 T^{-1}]$
$D_w$	Diffusionskoeffizient in Wasser	$[L^2 T^{-1}]$
$F$	Massenfluss	$[M L^{-2} T^{-1}]$
$H$	Henrykonstante	$[-]$
$K_d$	Verteilungskoeffizient (distribution)	$[L^3 M^{-1}]$
$K_F$	Freundlich-Sorptionskonstante	$[L^3 M^{-1}]$
$K_{OW}$	Oktanol-Wasser Verteilungskoeffizient	$[-]$
$K_P$	Verteilungskoeffizient (partitioning)	$[L^3 M^{-1}]$
$M$	Masse	$[M]$
$M_S$	Trockenmasse des Adsorbermaterials	$[M]$
$m$	Exponent aus Archie's Gesetz	$[-]$
$n_F$	Freundlich-Exponenten	$[-]$
$R$	Retentionsfaktor	$[-]$
$V_P$	Porenvolumen	$[L^3]$
$V_W$	Volumen der Flüssigphase	$[L^3]$
$Z_g$	Dicke des Luftfilms	$[L]$
$Z_w$	Dicke des Wasserfilms	$[L]$
$e$	Porosität der Keramik	$[-]$
$n$	Porosität des Adsorbermaterials	$[-]$
$r$	Trockenraumdichte	$[M L^{-3}]$
$DC/D_c$	Konzentrationsgefälle	$[M L^{-4}]$

# 1 Einleitung

Dieser Bericht stellt die Ergebnisse des Projekts “Entwicklung von Passivsammlern zum zeitlich integrierenden Grundwasser-/Oberflächengewässer und Depositionsmonitoring: Keramikdosimeter und Depositionssammler“ BWPLUS (BWSW 99001, 01.01.99- 31.12.00) sowie der vorangegangenen Projekte “Entwicklung von Adsorptionsfiltern zum Monitoring der Deposition hydrophober organischer Schadstoffe“, “Einsatz von Durchflusssammlern (Adsorptionskartuschen) zum Monitoring der Deposition hydrophober organischer Schadstoffe: Validierung des Verfahrens für die DIN (in NAW I B 7/AK 10)“ und “Entwicklung von Passivsammlern zum zeitlich integrierenden Grundwasser- und Oberflächengewässermonitoring: Keramikdosimeter“ PWAB (PW 97 195) vor.

In der letzten Projektphase stand für die Keramikdosimeter die Eichung im Vordergrund. Zusätzlich wurden sie für die Schadstoffgruppen der BTEX und CKW weiterentwickelt, was umfangreiche Arbeiten zur Auswahl eines geeigneten Adsorbentmaterials beinhaltete. Außerdem wurde eine Extraktionsmethode mit einer für dieses Projektes beschafften Thermodesorptionsanlage entwickelt. Weiterhin wurden Langzeiteinsätze im Feld (ehemaliges Gaswerk in Kehl und Gallusquelle) durchgeführt.

Für das Depositionsmonitoring mit Adsorbentkartuschen stand die Validierung der Methode anhand der PAK durch zahlreiche Feldeinsätze (auch für den DIN in NAW AA I 2/UA 1/AK 1 „Bulksammler“ KRdL-4/2/17N) im Vordergrund. Hierzu wurden zahlreiche Messstationen eingerichtet und beprobt. Die Standorte wurden so gewählt, dass sie sich in den Depositionsraten unterschieden ("Reinluftgebiete" mit “normaler“ Hintergrunddeposition und ein Gebiet mit hohen Depositionsraten). Des weiteren wurden v.a. in Tübingen und Kehl Versuche zur Reproduzierbarkeit, Probenintegrität und zum Durchbruchverhalten der Kartuschen durchgeführt.

Im Laufe des Projektes stellte es sich heraus, dass Chloressigsäuren im Boden und Grundwasser sehr instabil (nicht persistent) sind (SCHLEYER & RAFFIUS, 1999) und damit nicht mehr in die Klasse der Substanzen mit hoher Priorität (Endres & Jensen, 1999) fallen. In Abstimmung mit der LfU und dem DIN/KDRDL-Gremium wurde diese Substanzklasse bei den weiterführenden Untersuchungen zum Depositionsmonitoring nicht mehr berücksichtigt.

Zum Nachweis von Heterocyclen mittels Dosimetern wurden zahlreiche Laborexperimente unternommen. Die dabei üblicherweise angewendete Extraktion von belastetem Wasser mit Dichlormethan stellte sich als äußerst aufwendig heraus und ist außerdem mit einem hohen Lösungsmittelverbrauch verbunden. Versuche mit Purge und Trap zeigten, dass diese Methode aufgrund der geringen Flüchtigkeit vieler Vertreter der Heterocyclen ebenfalls nicht anwendbar ist. Aus diesem Grund wurde auf eine SPME-Extraktionsmethode (Solid Phase Microextraction) umgestellt, die derzeit noch validiert wird.

Die im Rahmen dieses Projekts durchgeführten Arbeiten werden in diesem Bericht aufgeführt. Teilweise werden sie durch Daten aus den vorangegangenen Projekten ergänzt.

Die Beprobung auf der Umweltforschungsstation *Schneefernerhaus* wurde von der Fraunhofer Management Gesellschaft finanziell unterstützt.

## 1.1 Kurzfassung

Bisher werden in Überwachungsmessnetzen für die Deposition aus Niederschlägen ebenso wie für Grundwasser oder Oberflächengewässer in der Regel nur die momentanen Schadstoffkonzentrationen bei der Beprobung erfasst (Stichtagsmessungen). Die für die Bewertung einer Wassergefährdung wichtigen langfristig auftretenden Konzentrationsschwankungen werden dabei ebenso wenig ermittelt wie kurzfristige Extremwerte (letztere werden eher zufällig gefunden, was noch größere Interpretationsfehler zur Folge haben kann). Ziel des hier verwendeten Passivsammler-Konzepts ist es, eine über lange Zeiträume integrierende Mittelung bereits bei der Probenahme (Summenanalyse) zu erreichen. Damit reduziert sich nicht nur die Zahl der notwendigen Analysen bis auf ganz wenige integrierende Summenanalysen, sondern es werden auch Fehler bei der Probenahme sowie dem Transport und der Lagerung der Probe (z.B. durch Ausdampfen oder Sorption) vermieden.

In diesem Projekt wurden zwei zeitlich integrierende Wasserbeprobungssysteme für organische Schadstoffe entwickelt, die es erlauben, die mittleren Schadstoffkonzentrationen mit nur wenigen integralen Messungen (Langzeitüberwachung) zu erfassen und damit sehr kostengünstig arbeiten.

Im Falle der atmosphärischen Deposition erfolgt dies durch den Einsatz von Adsorberkartuschen, in denen sich ein Adsorbermaterial befindet, welches die Schadstoffe aus dem Niederschlagswasser durch Adsorption aufnimmt. Nach der Extraktion ist so eine quantitative Bestimmung der Depositionsrate möglich.

Im Falle der Grundwasserbeprobung wird die zeitlich integrierende Messung der Schadstoffe im Wasser durch den Einsatz von Keramikdosimetern erreicht, die z.B. in bestehende Grundwassermessstellen eingebaut werden. Einmal ins Wasser eingebracht, reichern die Keramikdosimeter während des gesamten Beprobungszeitraums (bis zu mehreren Monaten) kontinuierlich Schadstoffe aus dem Kontaktwasser an. Dies erfolgt ohne aktives Zutun wie z.B. Pumpen, d.h. ohne Störung der Grundwasserhydraulik und somit auch ohne die Gefahr der Beeinflussung der Schadstoffkonzentrationen. Die Keramikdosimeter bestehen aus einem mit Adsorbermaterial (auf die Schadstoffe abgestimmt) gefüllten Keramikrohr, wobei die poröse Keramik als nur für die Schadstoffe durchlässige Membran wirkt. Zudem sind die Keramikdosimeter aufgrund der Limitierung der Schadstoffaufnahme durch Diffusion durch die Keramikmembran hindurch kalibrierbar. Prinzipiell ist das Verfahren ebenso für Oberflächengewässer oder Abwasser geeignet.

Als Schadstoffgruppe wurde v.a. die der Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) untersucht, da sie wohl zu den am weitesten verbreiteten organischen Verunreinigungen in der Umwelt überhaupt gehören.

## 1.2 Umweltrelevante Schadstoffe

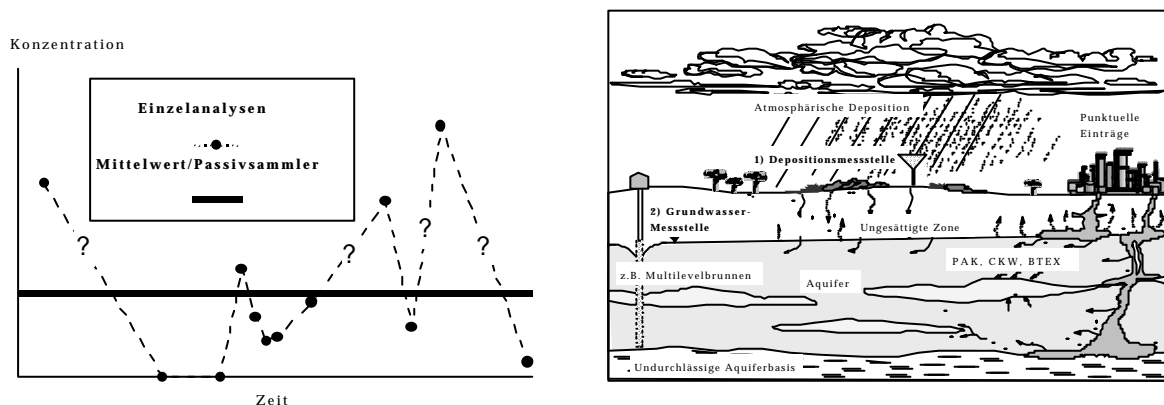
Als wichtigste zu untersuchende Schadstoffgruppe wurde die der Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) ausgesucht. Diese mittel-schwerflüchtigen organischen Spurenstoffe besitzen eine geringe Wasser- und hohe Fettlöslichkeit, reichern sich im tierischen und menschlichen Fettgewebe an und gehören teilweise zu den Schadstoffen, die unter dem Begriff POP (Persistent Organic Pollutants) zusammengefasst werden (RODAN et al., 1999). Einige der Stoffe sind als karzinogen eingestuft. Die PAK gehören wohl zu den am weitesten verbreiteten organischen Verunreinigungen in der Umwelt überhaupt (HAGENMAIER & KAUT, 1981). Sie entstehen z.B. bei der unvollständigen Verbrennung von organischen Substanzen, wie Treibstoffen, und werden durch Industrieabgase, Straßenverkehr und Energiegewinnung in die Umwelt abgegeben. Dabei gelangen sie gasförmig in die Atmosphäre und können sich so über große Entfernungen verbreiten. Durch trockene und feuchte Deposition kommen sie wieder auf die Erdoberfläche und werden zum Teil mit dem Wasser tiefer in den Boden und von dort in das Grundwasser verlagert. Die PAK reichern sich aufgrund ihrer Hydrophobizität nicht nur im Gewebe von Organismen an, was wegen ihrer toxischen mutagenen oder karzinogenen Wirkung problematisch ist, sondern auch in Böden und Sedimenten. Hinzu kommt, dass viele Schadstoffe nur sehr schwer biologisch abbaubar sind, somit eine lange Verweildauer im Boden haben. So konnte durch Untersuchungen an Bodenproben der letzten gut 100 Jahre ein Ansteigen organischer Schadstoffkonzentrationen im Boden beobachtet werden (KJELLER et al., 1991; ALCOCK et al., 1998; JONES et al., 1998). Dies trifft auch für die PAK und v.a. ihre schwerer flüchtigen Vertreter zu (JONES et al., 1989). Wenn die Speicherkapazität der Böden erschöpft ist, dann werden die Schadstoffe über lange Zeit an das Grundwasser abgegeben. Der Boden enthält mehr als 90 % der mittelflüchtigen Schadstoffe (z.B. PAK, PCB) der Umwelt (COUSINS & JONES, 1998). Eine weitere Schadstoffquelle mit zum Teil extrem hohen Konzentrationen stellen lokal begrenzte Schadensfälle, wie z.B. Gaswerke, dar. Da aus dem Grundwasser vielerorts Trinkwasser gewonnen wird, ist es wichtig, eine Verschmutzung möglichst schnell und genau nachweisen zu können. Dazu müssen die Schadstoffe qualitativ und quantitativ nachgewiesen werden.

Über die PAK hinaus wurden auch noch ausgewählte Vertreter der Stoffgruppen der Pestizide, Polychlorierten Biphenyle (PCB) und Phthalate in die Untersuchungen mit aufgenommen. V.a. die Phthalate stellen eine weitverbreitete (z.B. FURTMANN, 1993; SCHIEDEK, 1996), da vielseitig verwendete Stoffgruppe dar. Im Grundwasser spielen auch leichter flüchtige Verbindungen ("Volatile Organic Compounds": VOC) wie die Chlorierten Kohlenwasserstoffe (CKW) sowie die Gruppe der BTEX (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol usw.) eine wichtige Rolle. Sie sind durch vielfältigen Gebrauch, z.B. in Farben, Treibstoffen, Lösungsmitteln usw. weit verbreitet und stellen durch ihre Persistenz, Mobilität und Toxizität eine Gefährdung v.a. des Grundwassers dar (SQUILLACE et al., 1999).

### 1.3 Problemstellung: Zeitlich integrierendes Monitoring

Bisher werden in Überwachungsmessnetzen für die Deposition aus Niederschlägen ebenso wie für Grundwasser oder Oberflächengewässer in der Regel nur die momentanen Schadstoffkonzentrationen bei der Beprobung erfasst (Stichtagsmessungen). Die für die Bewertung einer Wassergefährdung wichtigen langfristig auftretenden Konzentrationsschwankungen werden dabei ebenso wenig ermittelt wie kurzfristige Extremwerte (letztere werden eher zufällig gefunden, was noch größere Interpretationsfehler zur Folge haben kann). Bei der Grundwasserprobennahme mittels Pumpen ist zudem eine Veränderung des hydraulischen Strömungsfeldes nahezu unvermeidbar, was eine Beeinflussung der Schadstoffkonzentrationen zur Folge haben kann. Ziel des neuen, hier verwendeten Passivsammler-Konzepts ist es, eine über lange Zeiträume integrierende Mittelung bereits bei der Probenahme (Summenanalyse) zu erreichen (Abb. 1.1).

Damit reduziert sich nicht nur die Zahl der notwendigen Analysen bis auf wenige integrierende Summenanalysen, sondern es werden auch Fehler bei der Probenahme sowie dem Transport und der Lagerung der Probe (z.B. durch Ausdampfen oder Sorption) vermieden. Dieses Konzept der zeitlich integralen Messung ist sowohl für das Depositionsmonitoring und in modifizierter Form für die Grundwasserüberwachung entwickelt und mit Feldtests erprobt worden. Prinzipiell ist es ebenso für Oberflächengewässer und Abwasser geeignet.



**Abb. 1.1:** Links: Passivsammler-Konzept zur Bestimmung der langfristigen mittleren Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser und für das Depositionsmonitoring (verändert nach Grathwohl & Schiedek, 1997) und rechts: Passive Beprobungssysteme (verändert nach Schüth, 1994):

- 1) Adsorberkartuschen für das Depositionsmonitoring
- 2) Keramikdosimeter für die Langzeitüberwachung bzw. Quantifizierung von organischen Schadstoffen in Gewässern (z.B. Grundwasser).



## 1.4 Zielsetzung

Ziel dieses Projektes war es, zeitlich integrierende Wasserbeprobungssysteme für organische Schadstoffe im Niederschlag (Deposition, Adsorberkartuschen) und im Grundwasser (Keramikdosimeter) zu entwickeln, die es erlauben, die mittleren Schadstoffkonzentrationen (nicht nur zufällige Extremwerte) mit nur wenigen integralen Messungen (Langzeitüberwachung) zu erfassen und damit sehr kostengünstig arbeiten (Abb. 1.1).

Für den Bodenschutz sowie die langfristige Sicherung der Grundwasserqualität ist eine genaue quantitative Erfassung der Deposition atmosphärischer Schadstoffe notwendig (SCHLEYER & RAFFIUS, 1999). So ist z.B. der Haupteintragspfad für POP in Meerwasser die atmosphärische Deposition (WANIA et al., 1998a). Dabei kommt es in den kühleren Regionen v.a. auf der Nordhalbkugel zu höheren PAK-Mengen in Tiefseesedimenten als in weiter südlich gelegenen Gebieten (OHKOUCHI et al., 1999). Bisher werden in Depositionsmessnetzen meist nur momentane Messwerte der atmosphärischen Deposition von Schadstoffen erfasst (SCHLEYER et al., 1996). Diese Werte schwanken häufig sehr stark, was z.T. auf Fehler bei der Probenahme und/oder bei der Analyse zurückgehen kann, besonders aber durch das komplexe Zusammenspiel von atmosphärischen Prozessen (wechselnde Windrichtungen, Niederschlagsintensität und -dauer, Temperaturschwankungen, etc.) und räumlich-zeitlich unterschiedlichen Schadstoffemissionen verursacht wird (LIGOCKI et al., 1985a, 1985b; JÜTTNER, 1986; Greaves et al., 1987; THUREN & LARSSON, 1990; CORTES et al., 2000). Liegen nur Einzelmessungen vor, dann kann die langfristig anfallende Schadstoffdeposition, die für eine nachhaltige Gefährdung von Boden und Grundwasser ausschlaggebend ist, nur durch Mittelung der Einzelanalysen berechnet werden. Mit dem Einsatz von Adsorberkartuschen wird eine über lange Zeiträume integrierende Mittelung bereits während der Probenahme erreicht. Das Adsorberkartuschensystem sollte möglichst robust sein und über lange Zeiträume auch bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes, ohne Stromversorgung und somit ohne Heizung richtige Ergebnisse liefern.

Im Falle der Grundwasserbeprobung wird die zeitlich integrierende Mittelung der Schadstoffe im Wasser durch Einsatz von Keramikdosimetern (Passivsammlern) erreicht, die z.B. in bestehende Grundwassermessstellen eingebaut wurden. Dosimeterverfahren werden in der Arbeitsplatzüberwachung bereits routinemäßig verwendet (z.B. bei Berufsgruppen, die mit Strahlungsquellen arbeiten) und sind auch für die Schadstoffanalytik in anderen Kompartimenten (Luft, Oberflächengewässer) bereits erprobt worden (s. Kapitel 2.1). Neu ist die Weiterentwicklung des Systems für den Langzeiteinsatz im Wasser wie z.B. Grundwasser. Der entscheidende Vorteil des vorgeschlagenen Verfahrens ist in den geringen Analysenkosten (nur ein bis zwei Analysen pro Jahr) bei gleichzeitiger lückenloser Erfassung der Schadstoffkonzentrationen (repräsentative Mittelwerte) zu sehen.

## 1.5 Arbeitsansatz

Die zeitliche Integration der Schadstoffmasse bei der Beprobung von Niederschlägen über einen längeren Zeitraum (Wochen, Monate) wird im Falle von hydrophoben Schadstoffen durch den Einsatz von Adsorberkartuschen, die mit geeigneten hydrophoben Adsorberstoffen (Polymere) gefüllt sind, erreicht. Dabei findet auf dem Adsorbermaterial eine Anreicherung der Schadstoffe statt. Diese werden nach dem Beprobungsintervall im Labor mit einem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Extraktionsverfahren für die folgende Analyse wieder von dem Adsorberstoff extrahiert. Die mittlere Depositionsrate ergibt sich aus dem Schadstoffgehalt auf dem Adsorber und der Dauer des Beprobungsintervalls.

Im Rahmen der Arbeit wurde eine Adsorberkartusche für das Depositionsmonitoring entwickelt und in Versuchen im Freien getestet, um so eine möglichst gute Datenbasis für die Validierung des Verfahrens v.a. auch für den DIN (in NAW AA I 2/UA 1/AK 1 „Bulksammler“ KRdL-4/2/17N) zu erhalten. Dies geschah v.a. anhand der Stoffgruppe der PAK, da diese einen sehr großen Anteil der organischen Schadstoffdeposition ausmachen und somit kürzere Probenintervalle zulassen (ohne die Nachweisgrenze zu unterschreiten). Nach SIMCIK et al. (2000) nehmen die Konzentrationen verschiedener Schadstoffe im Niederschlag ab, die der PAK allerdings nicht.

Bei den für die Grundwasserbeprobung entwickelten Keramikdosimetern handelt es sich um Passivsammler, die einmal ins Wasser eingebracht während des gesamten Beprobungszeitraums kontinuierlich Schadstoffe aus dem Kontaktwasser anreichern. Dies erfolgt ohne aktives Zutun wie z.B. Pumpen, d.h. es tritt keine Störung der Grundwasserhydraulik und somit auch keine Beeinflussung der Schadstoffkonzentrationen auf (PULS & PAUL, 1997).

Die Keramikdosimeter bestehen aus einem mit Adsorbermaterial gefüllten Keramikrohr, wobei die Keramik gleichzeitig als nur für die Schadstoffe durchlässige Membran wirkt (dadurch ist das Verfahren kalibrierbar). Je nach Betriebsweise werden die Keramikdosimeter mit trockenem oder wassergesättigtem Adsorbermaterial verwendet und mit Silikonstopfen verschlossen. Die Schadstoffe werden auf geeignetem Adsorbermaterial (je nach Stoffgruppe z.B. IRA-Amberlite® oder Tenax) angereichert und später für die Analyse extrahiert. Aus den dabei gefundenen Schadstoffmassen und der Einsatzdauer lässt sich dann die mittlere Wasserkonzentration berechnen.

Auch diese Methode wurde zunächst für die PAK entwickelt und dann auf leichter flüchtige Schadstoffe wie BTEX und CKW ausgeweitet. Die neu entwickelten Keramikdosimeter wurden parallel im Labor und im Gelände, z.B. in Grundwassermessstellen an Teststandorten (u.a. ehemaliges Gaswerk Kehl), eingesetzt. Anhand der dabei ermittelten Daten wurde das für die Berechnung der Massenaufnahme der Keramikdosimeter entwickelte Modell überprüft und kalibriert.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Bisherige Erfahrungen mit Passivsammlern

Im Fall von Durchflusssammlern handelt es sich um eine Fest-Flüssig-Extraktion (s. Kapitel 2.3), bei der Wasser durch eine Kartusche geleitet wird, die einen festen Adsorber z.B. C18-Phase enthält, an dem alle organischen Schadstoffe sorbieren. Aus dem filtrierten Wasservolumen und dem sorbierten Schadstoffgehalt erhält man die Schadstoffkonzentrationen.

Für das Depositionsmonitoring gibt es bereits verschiedene Verfahren, so z.B. mit Adsorberkartuschen, die mit XAD-2 Harz als Adsorbiermaterial gefüllt sind (STRACHAN & HUNEALD, 1984; FRANZ et al., 1991). Das einfachste Verfahren ist wohl das Bergerhof Sammelsystem, bei dem der Niederschlag mit einfachen Weckgläsern aufgefangen wird. Bei diesem Verfahren kommt es allerdings zum Ausdampfen der leichter flüchtigen PAK und außerdem sind die photochemisch abbaubaren Stoffe hier ungeschützt dem Sonnenlicht ausgesetzt (BEHYMER & HITES, 1985). Eine aufwendigere Variante zum Sammeln des Niederschlagswassers stellen z.B. die Eigenbrodt-Sammler dar, in welchen die Wasserprobe lichtgeschützt und u.U. auch gekühlt gelagert werden kann (KREUTZMANN et al., 1997).

Passivsammler oder Dosimeter werden zur Überwachung gasförmiger Schadstoffe z.B. am Arbeitsplatz seit langem routinemäßig eingesetzt. Auch für VOC gibt es Passivsammler zur Überwachung der Exposition am Arbeitsplatz (CHUNG et al., 1999). Zur Anreicherung flüchtiger Schadstoffe aus der Gasphase werden vor allen Adsorbentien mit großer Oberfläche wie Aktivkohlen (Carbotrap) eingesetzt ("SUPELCO", 1986; CHAI & PAWLISZYN, 1995), aber auch andere Methoden z.B. mit Filtern für NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> oder O<sub>3</sub> werden beschrieben (YAMADA et al., 1999). Auch natürliche "Adsorber" wie Kiefern-Nadeln wurden schon als Passivsammler für luftgetragene organische Schadstoffe diskutiert (KYLIN et al., 1994; SIMONICH & HITES, 1994 und 1995; OCKENDEN et al., 1998a; LODOVICI et al., 1998). Die humusreiche oberste Bodenschicht reichert ebenfalls organische Schadstoffe nach dem Passivsammlerprinzip an, auch dadurch ist die Berechnung von Depositionsraten möglich (BRZUZY & HITES, 1995; JONES et al., 1989). Passive Adsorptionsverfahren (z.B. das Gore-Sorber<sup>®</sup> Verfahren) werden seit einiger Zeit auch zum Schadstoffnachweis in der Bodenluft eingesetzt (STUTMAN, 1993; SCHMIDKE & SORGE, 1994; SORGE et al., 1994; MEHLTRETTER & SORGE, 1995). Hier ist ein Adsorbent (Tenax) in Gore-Tex<sup>®</sup>, einer Teflonmembran, wasserdicht verpackt. Die Schadstoffe diffundieren durch die Gore-Tex<sup>®</sup>-Membran hindurch. Nach ca. zwei Wochen im Boden werden die Gore-Sorber<sup>®</sup>-Schläuche entnommen, die Schadstoffe thermisch vom Adsorbiermaterial desorbiert und mit Hilfe von GC-MS quantifiziert. Es handelt sich hierbei allerdings um ein System, das mit der Bodenluft equilibriert (kein Langzeitmonitoring) und zudem bislang nur halbquantitative Relativmessungen erlaubt.

In Oberflächengewässern wurden ebenfalls schon erfolgreich verschiedenste auf Aktivkohlen basierende Passivsammlersysteme zum Nachweis von organischen Verbindungen (DIGIANO et al., 1988) sowie zur Messung von <sup>222</sup>Radon (YONEDA et al., 1991) eingesetzt. GOMEZ-BELINCHÓN et al. (1988) verwendeten Polyurethan-Schaum (Poly-Urethan-Foam: PUF) und XAD-Harze zur Analyse organischer Schadstoffe im Spurenbereich sowie von Fettsäuren in Meerwasser. Ebenfalls in Meerwasser sowie in Flüssen wurden Membran-Passivsammler zum Nachweis von PAK, PCB (HUCKINS et al., 1993; LEBO et al., 1995; HOFELT & SHEA, 1997; BERGQVIST et al., 1998; MEADOWS et al., 1998; PETTY et al., 1998) und Dioxinen (GALE et al., 1997) verwendet, die auf der Anreicherung des Analyten in einem mit

Polyethylen ummanteltem Triolein (Glycerintrioleat;  $C_{57}H_{104}O_6$ )-Film beruhen. GALE (1998) entwickelte ein Modell zur Berechnung der Schadstoffanreicherung in diesem Sammler. Dieser Sammlertyp wurde auch für die passive Beprobung von PCB-Konzentrationen in der Luft verwendet (OCKENDEN et al., 1998b und 1998c). GUSTAVSON & HARKIN (2000) verwendeten diese Sammler für das PAK-Monitoring im Grundwasser. Die meisten dieser Methoden entsprechen nicht dem in diesem Projekt verfolgten Dosimeter-Konzept, da sie auf einer Gleichgewichtseinstellung der Schadstoffe im Wasser mit dem Adsorbentmaterial beruhen, d.h. nur die Konzentration messen, die für den Zeitraum der Gleichgewichtseinstellung (der relativ kurz sein kann, u.U. Stunden) repräsentativ ist, und sich daher nicht für die Langzeitüberwachung eignen.

Ein weiteres kommerziell erhältliches Verfahren ist das DMLS<sup>TM</sup>-Verfahren (DMLS<sup>TM</sup>, 1994; WEISBROD et al., 1996 und LOBBE), ein passives Mehrschichtsammlersystem für das Grundwasser, bei dem Ionen durch eine Membran in die mit destilliertem Wasser oder Indikatorflüssigkeit gefüllten Probenzellen diffundieren. Hier werden beliebig viele Probenzellen übereinander montiert ins Wasser eingebracht und dort solange belassen, bis das durch das Einbringen durchmischte Wasser durch frisches nachfließendes ersetzt ist. Es erfolgt allerdings keine Anreicherung der Schadstoffe auf einem Adsorber und auch keine Mittelung über längere Zeiträume, sondern nur eine bzw. mehrere tiefendifferenzierte, von den üblichen Fehlern der Grundwasserprobenahme (v.a. Durchmischung) befreite Einzelmessungen und somit erhält man auch hier lediglich momentane Messwerte.

## 2.2 Verteilung zwischen Feststoff- und Flüssigphase (Sorption)

Bei dem Adsorbiermaterial spielt der Übergang der Stoffe aus dem Wasser auf die feste Phase die entscheidende Rolle. Das Konzentrationsverhältnis zwischen Feststoff- und Flüssigphase wird durch einen Verteilungskoeffizienten beschrieben (siehe auch: Gleichung 2-1).

Im Fall von im Wasser gelösten unpolaren organischen Stoffen (z.B. PAK, PCB, Phthalate) werden diese immer danach streben, sich in eine weniger polare Umgebung zu begeben. Gibt man z.B. Adsorbiermaterial ins Wasser, so wird dort eine Sorption der PAK stattfinden. Bei den dabei wirkenden Kräften handelt es sich nicht um kovalente chemische Bindungen oder Ionenbindungen, sondern um Van der Waalsche Kräfte (bzw. Physisorption, d.h. eine schwache Wechselwirkung unter 50 KJ/mol zwischen freien Teilchen Adsorptiv und Oberflächenatomen, Adsorbens). Dies sind schwache elektrostatische Kräfte, wie die durch die Polarisierung eines Moleküls durch das elektrische Feld eines Nachbarmoleküls entstehenden Induktionskräfte und die auf temporäre Dipol- oder Quadrupolmomente zurückzuführenden London-Dispersionskräfte (Fluktuationen in der Elektronenverteilung von unpolaren Molekülen). Neben diesen schwachen zwischenmolekularen Kräften gibt es einen anderen noch wichtigeren Auslöser für die Sorption. Die gelösten Moleküle eines unpolaren Stoffes sind von einem "Käfig" von Wassermolekülen umgeben, was zu einer höheren Ordnung des Wassers und damit einer Entropieerniedrigung führt. Da die Sorption zu einer Entropieerhöhung führt, ist sie für hydrophobe organische Schadstoffe der energetisch günstigere Fall.

Für eine lückenlose Langzeitüberwachung sollte die Schadstoffkonzentration im Adsorber mit der Niederschlagsmenge bzw. Zeit kontinuierlich zunehmen. In Frage kommt für das Depositionsmonitoring die Betriebsweise als Durchflusssammler (Filter, Festphasen-Kartuschen) und für das Langzeitmonitoring der Schadstoffkonzentrationen in Gewässern das Keramikdosimeter.

## 2.2.1 Sorptionsisothermen

Voraussetzung für ein langes Beprobungsintervall beim Depositionsmonitoring und bei der Verwendung von Keramikdosimetern ist die Speicherung der Analyten bzw. der Schadstoffe durch Adsorption im Passivsammler während des gesamten Beobachtungszeitraums. Dazu muss der Passivsammler Adsorbentmaterial enthalten, das in der Lage ist, die jeweiligen Schadstoffe möglichst lange anzureichern (hohe Sorptionskapazität).

Die graphische Darstellung der Konzentration einer an der Feststoffphase sorbierten Verbindung gegen die Konzentration in der Flüssig- oder Gasphase bei konstanter Temperatur nennt man Sorptionsisotherme.

Im idealen Fall ist die Adsorption im Passivsammler linear, d.h. die Verteilung zwischen Fest- und Flüssigphase ist konzentrationsunabhängig. Bei hohen Schadstoffkonzentrationen und über einen weiten Konzentrationsbereich werden jedoch Abweichungen von diesem Modell beobachtet. Zur Beschreibung dieser nichtlinearen Sorptionsisothermen wurden theoretische und empirische Modelle entwickelt, wie Langmuir-, BET-, oder Freundlich-Isothermen.

Weitverbreitet ist die Anwendung nach FREUNDLICH (1909):

$$C_S = K_F C_W^{n_F} \quad (\text{Gl. 2-1})$$

mit  $K_F$  als Freundlich-Sorptionskonstante und dem empirischen Freundlich-Exponenten  $n_F$ , durch den die Konzentrationsabhängigkeit der Sorption berücksichtigt wird. Das lineare Sorptionsmodell stellt dabei einen Sonderfall der Freundlich-Isotherme bei einem Exponenten von 1 dar. In diesem Fall entspricht die Freundlich-Sorptionskonstante dem konzentrationsunabhängigen Verteilungskoeffizienten  $K_P$ .  $C_S$  und  $C_W$  bezeichnen die adsorbierte und gelöste Konzentration des Analyten.

Durch Logarithmieren von  $C_S$  und  $C_W$  kann die Freundlich-Isotherme linearisiert werden und ermöglicht durch eine lineare Regression die Bestimmung der Sorptionsparameter.

## 2.2.2 Sorptionskinetik

Grundlage für das bisher betrachtete Sorptionsmodell ist das Adsorptionsgleichgewicht zwischen wässriger Phase und fester Adsorberphase. Dieses Gleichgewicht stellt sich jedoch nicht spontan ein, sondern die zu sorbierenden Moleküle müssen zunächst aus der Lösung an den Adsorber heran und evtl. von dort weiter ins Adsorberinnere transportiert werden. Grundsätzlich sind zwei limitierende Prozesse bei der Gleichgewichtseinstellung denkbar:

- Der Transport der gelösten Verbindung zu den Sorptionsplätzen.
- Der Sorptionsvorgang selbst.

Da der Sorptionsvorgang, also die Physisorption unpolarer organischer Verbindungen, nur eine geringe Aktivierungsenergie benötigt, kann er als relativ schnell angesehen werden. In der Literatur (WEBER et al., 1991) werden Reaktionszeiten im Bereich von Millisekunden bis Sekunden angegeben.

Demnach ist der Massentransfer zu den Sorptionsplätzen der für die Sorptionskinetik limitierende Faktor. Hieran sind drei verschiedene Diffusionsprozesse beteiligt. Die Filmdiffusion durch einen immobilen Wasserfilm ist in diesem Fall als limitierender Faktor auszuschließen (BRUSSEAU et al., 1989). Der Transport von der äußeren Oberfläche in das Innere des porösen Adsorbers kann entweder in flüssigkeitsgefüllten Poren, sofern im Adsorbermaterial vorhanden (Intrapartikel-Porendiffusion), z.B. als Wanderung von bereits an den Porenwänden adsorbierten Molekülen (Oberflächendiffusion) oder als Diffusion in die Matrix des Sorbenten hinein (Intrasorbentdiffusion) stattfinden.

### 2.3 Durchflusssammler (Filter, Festphasen-Kartuschen)

Durchflusssammler werden in der Schadstoffanalytik zur Fest-Flüssig-Extraktion (SPE: Solid Phase Extraction) von Schadstoffen aus Wasserproben schon seit langem verwendet (THURMAN & MILLS, 1998). Das zu extrahierende Wasser wird bei dieser Methode durch eine Kartusche geleitet, die eine feinkörnige aktivierte Festphase (z.B. C18-Phase) enthält. Auf dieser Festphase werden die organischen Schadstoffe sorbiert. Bei der Depositionsmessung perkoliert in diesem Fall das Niederschlagswasser quasi druckfrei durch einen porösen Filter (z.B. eine Extraktionskartusche), der durch Adsorption die gesamte Schadstoffmasse solange aufnimmt bis die Retentionskapazität des Filters oder der Kartusche erschöpft ist. Aus der adsorbierten Schadstoffmasse lässt sich die mittlere Depositionsrate (Masse/Zeit) und bei bekanntem Niederschlagsvolumen auch die mittlere Konzentration (Masse/Volumen) im Niederschlagswasser berechnen. Feinpartikel werden je nach Porengröße bzw. Filterlänge ebenfalls zurückgehalten, d.h. die partikulär gebundenen Schadstoffe werden bei der Extraktion des Filters ebenfalls erfasst.

Wenn die Retentions-(Sorptions-)Kapazität des Filters überschritten wird, kommt es zum Durchbruch der Schadstoffe. Das Wasservolumen ( $V_F$ ), das filtriert werden kann, bevor der Filter durchbricht, hängt vom Verteilungskoeffizienten und dem Porenvolumen des Filters ( $V_P$ ) ab. Der Retentionsfaktor  $R$  gibt an, wie oft das Porenvolumen bis zum Durchbruch des Filters getauscht werden kann:

$$R = 1 + \frac{K_r}{n} = \frac{V_F}{V_P} \quad (\text{Gl. 2-2})$$

$n$  und  $p$  bezeichnen hier die durchflusswirksame Porosität und Trockenraumdicke des Filters.



## 2.4 Verschiedene Depositionsformen

Atmosphärische Deposition ist ein Sammelbegriff für den Austrag von Stoffen aus der Atmosphäre in die angrenzenden Kompartimente. Man unterscheidet im Prinzip drei Formen atmosphärischer Deposition (MCLACHLAN 1997 und MCLACHLAN & HORSTMANN, 1998):

1. Trockene gasförmige Deposition, die über Diffusion gasförmiger Stoffe aus der Atmosphäre in den Boden erfolgt.
2. Trockene an Partikel gebundene Deposition von Verbindungen, die in der Atmosphäre an Partikel sorbiert vorliegen.
3. Nasse Deposition durch wässrige Niederschläge.

Die Art der Schadstoffdeposition ist von den Eigenschaften der Schadstoffe abhängig. Leichter flüchtige Verbindungen werden stärker durch gasförmige Deposition im Boden bzw. in der Adsorberkartusche angereichert als schwerere flüchtige. Es handelt sich hierbei nicht um eine kontinuierliche Akkumulation, sondern um ein (temperaturabhängiges) Gleichgewicht der Schadstoffkonzentrationen in der Atmosphäre und im Boden. Zur Temperaturabhängigkeit der Konzentrationen organischer Verbindungen in der Atmosphäre gibt es einige Untersuchungen z.B. WANIA et al., 1998b, die ein Modell zur Temperaturabhängigkeit der Konzentrationen von mittelflüchtigen organischen Verbindungen in der Atmosphäre vorstellt. Mittels Probenahme durch permanent offene Sammler (Bulksammler) kann im Freiland der sedimentierende Teil (infolge von Sedimentation von Partikeln und Hydrometeoren) der Deposition bestimmt werden.

## 2.5 Dosimeterdesign

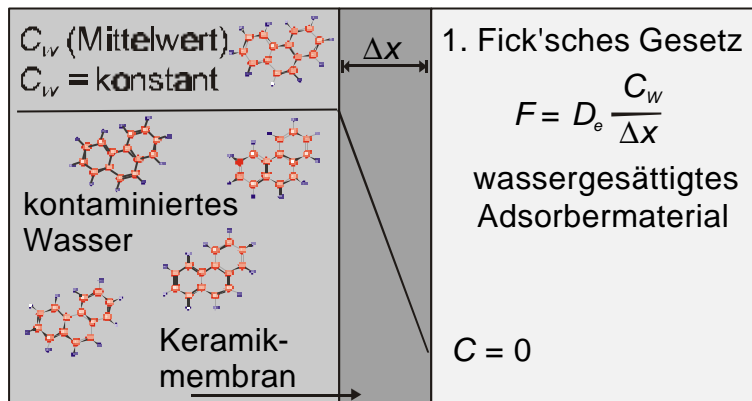
Soweit bekannt existieren für die Beprobung im Grundwasser noch keine praxistauglichen Systeme, die auf einer kontinuierlichen Anreicherung der Schadstoffe beruhen. Das dem hier vorgeschlagenen Verfahren am nächsten stehende System ("LOBBE"-DMLS™ Mehrschichten-Sammler) wurde als Passivsammler für die Grundwasserbeprobung konzipiert (s. Kapitel 2.1), equilibriert, aber ebenfalls nur mit den Schadstoffen aus dem Grundwasser durch Diffusion über eine Membran in einer Probezelle mit destilliertem Wasser (d.h. es ist kein Adsorbersystem und weist daher auch nicht die notwendige Empfindlichkeit auf, die z.B. zum Nachweis von PAK im ppb Bereich notwendig wäre).

Grundsätzlich können die Keramikdosimeter in zwei Bauarten (trocken oder wassergesättigt) hergestellt werden (MARTIN et al., 1999). Die Schadstoffe diffundieren aus dem Kontaktwasser über eine Membran (1. Fick'sches Gesetz) in das Keramikdosimeter, wo sie in Abhängigkeit von der Kontaktzeit, dem Konzentrationsgefälle (zwischen wässriger Lösung und Adsorber), der Sorptionskapazität des Adsorbermaterial und dem wirksamen Transportkoeffizienten (Diffusionskoeffizient/Diffusionsstrecke) angereichert werden. Partikulär gebundene Stoffe werden dabei nicht erfasst. Das Membranverfahren hat den Vorteil, dass das Adsorbermaterial gegen Fremdeinflüsse, z.B. Mikroorganismen abgeschirmt wird.

Die hier verwendeten Keramikröhrchen dienen gleichzeitig als Gefäß für das Adsorbermaterial und als für gelöste Stoffe durchlässige Membran. Aufgrund der geringen Porengröße ( $\geq 5$  nm) können die Keramikdosimeter quasi wasserundurchlässig konstruiert werden. Sie werden mit geeigneten Adsorbentien (z.B. Amberlite® IRA- 743 oder Tenax) gepackt und je nach Betriebsweise wassergesättigt (Abb. 2.1) oder trocken (Abb. 2.2) verwendet. Aus der im Beprobungszeitraum in das Keramikdosimeter hineindiffundierten Schadstoffmasse lässt sich dann die mittlere Konzentration der betreffenden Stoffe im Kontakt(grund)wasser berechnen.

## 2.5.1 Keramikdosimeter mit wassergesättigtem Adsorbiermaterial

Im einfachsten Fall wird mit wassergesättigtem Adsorbiermaterial gearbeitet. Die Schadstoffaufnahme wird dabei nur von der Dicke des Wasserfilms (Wandstärke der wassergesättigten Keramikmembran) bestimmt, durch den die Stoffe hindurchdiffundieren müssen (Abb. 2.1). Da die Wandstärke und somit die Diffusionsstrecke bekannt und konstant ist, können die Keramikdosimeter kalibriert werden.



**Abb. 2.1:** Schema der diffusen Schadstoffanreicherung in einem Keramikdosimeter mit wassergesättigtem Adsorbiermaterial: Diffusion durch die wassergesättigte Keramikmembran (verändert nach PIEPENBRINK, 1998).

Hier kann der Massenfluss und somit die Stoffanreicherung im Keramikdosimeter mit Hilfe des 1. Fick'schen Gesetzes berechnet werden (Gl. 2-3):

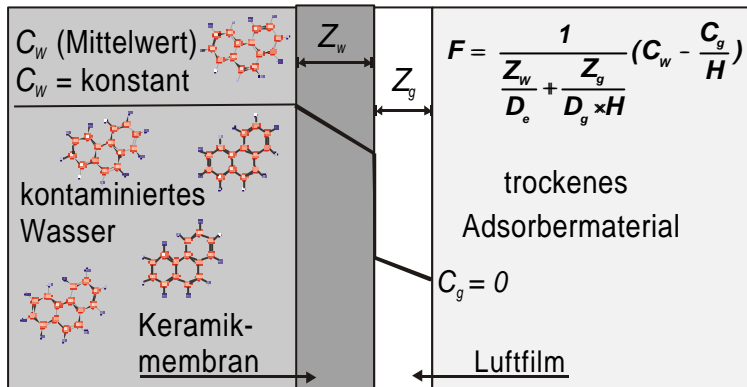
$$F = D_e \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad (\text{Gl. 2-3})$$

wobei  $F$ ,  $\frac{dC}{dx}$ ,  $D_e$  für den diffusiven Massenfluss [ $M T^{-1} L^{-2}$ ], das Konzentrationsgefälle [ $M L^{-4}$ ] und den effektiven Diffusionskoeffizienten der Keramikmembran [ $L^2 T^{-1}$ ] stehen. Da die Konzentration im Wasser des Keramikdosimeters mit Null angenommen wird, kann  $\frac{dC}{dx}$  gleich  $\frac{C_w}{\Delta x}$  (Schadstoffkonzentration im Außenwasser) gesetzt werden. Für  $D_e$  gilt in erster Näherung  $D_e = D_w \cdot \epsilon^m$ ; mit  $D_w$ ,  $\epsilon$  und  $m$  als dem Diffusionskoeffizienten im Wasser [ $L^2 T^{-1}$ ], der Porosität der Keramikmembran und dem Exponenten aus Archie's Gesetz (ca. 2).

## 2.5.2 Keramikdosimeter mit trockenem Adsorbiermaterial

Beim Keramikdosimeter mit trockenem Adsorbiermaterial dichtet die Keramikmembran das Adsorbiermaterial gegenüber dem (Grund-) Wasser ab (dies wird durch besonders kleine Porengrößen von wenigen nm Durchmesser erreicht). Diese Bauweise ist v.a. bei leichter flüchtigen Stoffen von Vorteil, wenn das Adsorbiermaterial durch Thermodesorption extrahiert wird. Der Stofftransport wird in diesem Fall über das Doppelschicht-Diffusionsmodell beschrieben (SCHWARZENBACH et al., 1993; MARTIN, 1997), also der

Diffusion über einen Wasserfilm (wassergesättigte Membran) mit anschließender Diffusion durch einen Luftfilm (Abb. 2.2).



**Abb. 2.2:** Schema der diffusiven Schadstoffanreicherung in einem Keramikdosimeter mit trockenem Adsorbermaterial: Diffusion durch die wassergesättigte Keramikmembran und den angrenzenden Luftfilm (verändert nach PIEPENBRINK, 1998).

Unter stationären Bedingungen gilt auch hier das 1. Fick'sche Gesetz. Der diffusive Stofffluss lässt sich dann wie folgt berechnen (Gl. 2-4):

$$F = \frac{1}{\frac{Z_w}{D_e} + \frac{Z_g}{D_g H}} (C_w - \frac{C_g}{H}) \quad (\text{Gl. 2-4})$$

wobei  $D_g$ ,  $C_w$ ,  $C_g$ ,  $H$  den Diffusionskoeffizienten in der Luft [ $L^2 T^{-1}$ ], die Konzentration im Wasser [ $M L^{-3}$ ], die Konzentration in der Luft über dem Adsorber [ $M L^{-3}$ ] (gleich Null gesetzt) und die Henrykonstante ( $H = C_g/C_w$ ) bezeichnen.  $Z_w$  und  $Z_g$  beschreiben die Dicke des Wasserfilms [L] und die Dicke des Luftfilms (z.B. den Abstand des Adsorbermaterials von der Membran) [L]. Beim Keramikdosimeter entspricht der Wasserfilm der wassergesättigten Keramikmembran.


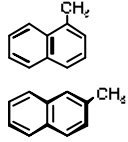


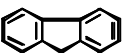
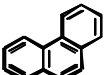
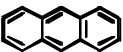
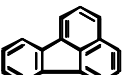
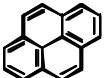
Die oben dargestellten Zusammenhänge erlauben ein den phys.-chem. Eigenschaften der jeweiligen Schadstoffgruppe angepasstes Design der Keramikdosimeter und damit eine a priori Berechnung (Vorwärtsmodellierung) der Stoffanreicherung. Außerdem ist das System durch Laboreichung kalibrierbar, was zu sehr genauen Ergebnissen führt.

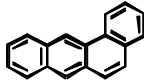
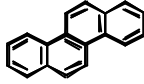
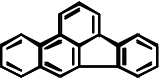
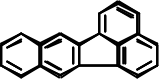
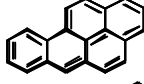
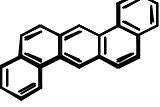
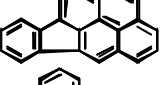

### 3 Materialien und Labormethoden

#### 3.1 Stoffauswahl



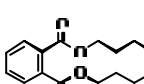
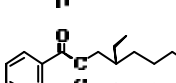
In den Laborversuchen und teilweise auch den Feldversuchen wurden die in den Tabellen 3.1 - 3.5 aufgeführten Stoffe untersucht. Die entsprechenden Versuchssubstanzen wurden für die Laborversuche in Methanol bzw. Aceton als hochkonzentrierte Stammlösung angesetzt und ein Aliquot entsprechend der gewünschten Konzentration dem Wasser zugegeben. Die zugegebene Menge Methanol/Aceton betrug in jedem Fall weniger als 0,1 % der Wassermenge. Bei diesen geringen Methanol/Acetonmengen kommt es nach NKEDI-KIZZA et al. (1987) und eigenen Erfahrungen zu keiner Beeinflussung des Sorptionsverhaltens. Alle Substanzen wurden von der Firma Aldrich (Reinheit 98 - 99 %) bezogen.

**Tab. 3.1:** Chemisch-physikalische Parameter der 16 PAK der US-EPA Prioritäten Liste und der beiden Methyl-naphthaline. Angaben aus: 1 - MACKAY & SHIU, 1977; 2,3 - YALKOWSKY & VALVANI, 1979; 4 - MILLER et al., 1985; 5 - SIMS & OVERCASH, 1983; # - WALTERS & LUTHY, 1984; \* - VERSCHUEREN, 1996.

Substanz	Struktur	Molgewicht (g/mol)	Diffusionskoeffizienten $D_w$ ; ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ) (15°C); $D_g$	Wasserlöslichkeit (mg/l)			log $K_{ow}$		
				1 (25°C)	2	3	4	5	
Naphthalin (Nap) ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ )		128	$6,93 \cdot 10^{-6}$ ; 0,066	30,0	30,59	3,35	3,35	3,37	
Methyl-Naphthaline ( $\text{C}_{11}\text{H}_{10}$ ) (1-MNAP), (2-MNAP)		142	-	26 - 28*		3,84*	3,87*	3,84*	
Acenaphthylen (Any) ( $\text{C}_{12}\text{H}_8$ )		152	$6,33 \cdot 10^{-6}$ ; 0,059	16,1#				4,07	
Acenaphthen (Ace) ( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ )		154	$6,29 \cdot 10^{-6}$ ; 0,058	3,47	3,93	4,03	3,92	4,33	
Fluoren (Fln) ( $\text{C}_{13}\text{H}_{10}$ )		166	$6,04 \cdot 10^{-6}$ ; 0,056	1,98	1,83	4,47	4,18	4,18	
Phenanthren (Phe) ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ )		178	$5,82 \cdot 10^{-6}$ ; 0,056	1,29	1,18	4,63	4,57	4,46	
Anthracen (Ant) ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ )		178	$5,82 \cdot 10^{-6}$ ; 0,056	0,07	0,73	4,63	4,54	4,45	
Fluoranthen (Fth) ( $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ )		202	$5,45 \cdot 10^{-6}$ ; 0,052	0,26	0,26	5,22	5,22	5,33	
Pyren (Py) ( $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ )		202	$5,45 \cdot 10^{-6}$ ; 0,054	0,14	0,13	5,22	5,18	5,32	

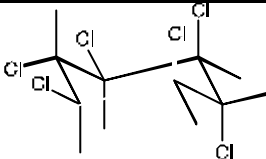
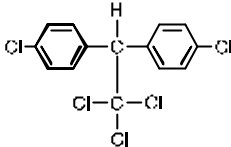
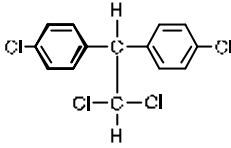
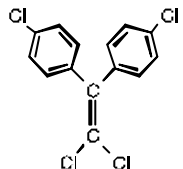
Substanz	Struktur	Molgewicht (g/mol)	Diffusionskoeffizienten $D_w$ : ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ) (15°C); $D_g$	Wasserlöslichkeit (mg/l)			log $K_{ow}$	
				1 (25°C)	2	3	4	5
Benz(a)anthracen (BaA) ( $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ )		228	$5,12 \cdot 10^{-6}$ ; 0,050	0,014	0,014	5,91	5,91	5,61
Chrysen (Chr) ( $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ )		228	$5,11 \cdot 10^{-6}$ ; 0,050	0,002	0,002	5,91	5,79	5,61
Benzo(b)fluoranthren ( $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ ) (BbF)		252	$4,84 \cdot 10^{-6}$ ; 0,047	0,0012				6,57
Benzo(k)fluoranthren ( $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ ) (BkF)		252	$4,84 \cdot 10^{-6}$ ; 0,047	0,00055				6,84
Benz(a)pyren (BaP) ( $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ )		252	$4,84 \cdot 10^{-6}$ ; 0,048	0,00380,0038		6,50	5,98	6,04
Dibenz(a,h)anthracen ( $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$ ) (DahA)		278	-	0,0005	0,0005		7,19	5,97
Indeno(1,2,3-cd)pyren ( $\text{C}_{22}\text{H}_{12}$ ) (Indeno)		276	-	0,062				7,66
Benzo(g,h,i)perylen ( $\text{C}_{22}\text{H}_{12}$ ) (BghiP)		276	-	0,00026	0,00026	7,10	7,10	7,23

**Tab. 3.2:** Physikalisch-chemische Eigenschaften der verwendeten Phthalate (GIAM et al., 1984; DE BRUIJN & HERMENS, 1989; MERCER & COHEN, 1990; FURTMANN, 1993 und SCHIEDEK, 1996).

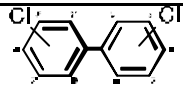
Phthalat	Struktur	Molgewicht [g/mol]	Dampfdruck (Pa) (25°C)	Wasserlöslichkeit [mg/l] (25°C)	log $K_{ow}$
Dimethyl- (DMP)		194	< 1	4290	1,52
Diethyl- (DEP)		222	< 1	900	2,35
Di-n-butyl- (DBP)		278	$9,7 \cdot 10^{-3}$	10	4,57
Di-(2-ethylhexyl)- (DEHP)		391	$1,9 \cdot 10^{-5}$	0,4 - 0,04 <sup>+</sup>	7,45

<sup>+</sup> je nach vorliegender Form des DEHP

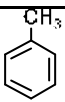
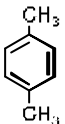



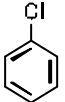
**Tab. 3.3:** Physikalisch-chemische Eigenschaften der verwendeten Pestizide (VERSCHUEREN, 1996; WILLETT, 1998).

Substanz (Abkürzung)	Struktur	Molgewicht [g/mol]	Wasserlöslichkeit [mg/l] (25°C)	log K <sub>ow</sub>
γ-hexachlor-cyclohexan (Lindan)		291	7,47	3,78
2,2, Bis -(4-chlorphenyl) 1,1,1-trichlorethan (DDT)		355	0,0031 - 0,0034	6,19
2,2, Bis -(4-chlorphenyl) 1,1-dichlorethan (DDD)		320	0,160	-
2,2, Bis -(4-chlorphenyl) 1,1-dichlorethylen (DDE)		318	0,040	4,28 5,69

**Tab. 3.4:** Physikalisch-chemische Eigenschaften der verwendeten PCB (DEYHLE, 1993).

Biphenyl		Abkürzung Nr.	Molgewicht [g/mol]	Dampfdruck (Pa) (25°C)	Wasserlöslichkeit [µg/l] (25°C)	log K <sub>ow</sub>
2,4,4'-Trichloro-		28	258	110 - 13	15 - 640	5,6 - 6,1
2,2',5,5'-Tetrachloro-		52	292	18 - 4,4	19 - 170	5,9 - 6,7
2,2',4,5,5'-Pentachloro-		101	327	5,3 - 0,88	4,5 - 12	6,4 - 7,5
2,2',3,4,4',5'-Hexachloro-		138	361	1,9 - 0,2	0,44 - 0,91	7,1 - 8,3
2,2',4,4',5,5'-Hexachloro-		153	361	1,9 - 0,2	0,44 - 0,91	7,1 - 8,3
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachloro-		180	396	0,53 - 0,048	0,47	7,9

**Tab. 3.5:** Physikalisch-chemische Eigenschaften der verwendeten Chlorierten Kohlenwasserstoffe (CKW) und Vertreter der BTEX (VERSCHUEREN, 1996; MERCK, 2000; \*GRATHWOHL, 1998; #GRATHWOHL & REISINGER, 1996; SCHWARZENBACH, 1993).

Substanz	Struktur	Molgewicht [g/mol]	Wasserlöslichkeit [g/l] (25°C)	Diffusions- koeffizient in Wasser $D_w$ (20°C); berechnet nach Worch*	Diffusions- koeffizient in Luft $D_g$ (20°C); berechnet nach FSG*	Henrykonstante H (20°C) berechnet#
Toluol		92	0,52	$9,57 \cdot 10^{-6}$	$7,81 \cdot 10^{-2}$	0,212
p-Xylol		106	0,18	$8,87 \cdot 10^{-6}$	$7,15 \cdot 10^{-2}$	0,221
cis-DCE		97	0,80	$9,31 \cdot 10^{-6}$	$9,09 \cdot 10^{-2}$	0,133
TCE		132	1,2	$7,92 \cdot 10^{-6}$	$8,09 \cdot 10^{-2}$	0,301
PCE		166	0,15	$7,01 \cdot 10^{-6}$	$7,39 \cdot 10^{-2}$	0,546
Cl-Benzol		113	0,50	$8,60 \cdot 10^{-6}$	$7,72 \cdot 10^{-2}$	0,137

Als Vertreter der Stoffgruppen der CKW und BTEX wurden verschiedene Stoffe ausgewählt, die eine große Bandbreite der Eigenschaften der Verbindungen der Gruppen abdecken, z.B. das sehr leichtflüchtige DCE und die für diese Gruppe relativ schwerflüchtigen Stoffe Cl-Benzol und p-Xylol.



## 3.2 Analytik

### 3.2.1 Gaschromatographie mit massenselektiver Detektion

Die Gaschromatographie ist heute das wichtigste Verfahren in der organisch-chemischen Analytik zur Bestimmung einzelner Substanzen in komplexen Gemischen. In Kombination mit der Massenspektrometrie als Detektionsverfahren lässt sie den direkten Nachweis von Substanzmolekülen oder Fragmenten zu (GC-MS).

Der Anwendungsbereich der GC und der GC/MS ist auf Substanzen begrenzt, die eine ausreichende Flüchtigkeit für die Chromatographie aufweisen. Für den Einsatz bei hochsiedenden Verbindungen ist die Weiterentwicklung der Säulenteknologie in den letzten Jahren ausschlaggebend gewesen. Temperaturstabile Phasen ermöglichen heute Elutionstemperaturen bis 500°C. Ein aktuelles Beispiel für GC/MS-Analytik von hochsiedenden Verbindungen ist die Bestimmung der PAK, die zu einem Routineverfahren in der GC/MS geworden ist und die HPLC auf diesem Gebiet überflügelt hat.

Bei allen Analysen (PAK, PCB, Phthalate und Pestizide) wurde ein Gaschromatograph (GC) der Firma Hewlett-Packard Modell GC 5890 Series II in Kombination mit einem Massendetektor (MS) 5972 A (ebenfalls Firma Hewlett-Packard) verwendet. Die Transferline zwischen GC und MS ist bei dieser Gerätekonfiguration zur Vermeidung von cold-spots beheizbar. Die Proben wurden mit einem Autosampler der Firma Hewlett-Packard Modell 7673 aufgegeben (fast-mode, schnelle Injektion). Die Injektion erfolgte splitlos, das Injektionsvolumen betrug 1 - 2 µl, wobei Helium 5.0 (Messer-Griesheim) als Trägergas verwendet wurde.

Die Quantifizierung erfolgte bei allen Stoffen (PAK, PCB, Phthalate und Pestizide) im SIM-Modus mit Hilfe interner deuterierter PAK-Standards (Nap-d8, Ace-d10, Phe-d10, Chr-d12 und Pery-d12). Deuterierte Standards zeigen ein vergleichbares Verhalten in Aufarbeitung und Analyse wie die zu bestimmenden Analysesubstanzen. Das Prinzip des internen Standards beruht auf der Auswertung von relativen Werten, die innerhalb ein und derselben Analyse ermittelt werden. Als feste Bezugsgröße werden interne Standards eingeführt, deren Konzentration in den Standardlösungen stets konstant gehalten wird und die in bestimmter Menge der Analysenprobe zugegeben werden. Zur Auswertung werden die Flächenwerte der Analysesubstanz auf die Fläche des internen Standards im gleichen Analysenlauf bezogen. Auf diese Weise lassen sich alle Volumenfehler und Geräteschwankungen während eines Laufs kompensieren. Außerdem wurde zur Qualitätssicherung vor jeder Analysenserie eine Überprüfung der Reproduzierbarkeit durch Mehrfachinjektionen durchgeführt. Dies erfolgte z.B. bei den PAK durch Dreifachmessung eines externen 10:4 Standards (16 EPA-PAK mit den beiden Methylnaphthalinen und 5 deut. PAK) bzw. eines 1:20 verdünnten externen 10:4 Standards. Für jeden Probenlauf wurde ein Responsefaktor ermittelt und in die Berechnungen mit einbezogen.

Eine weitere Möglichkeit zur Quantifizierung ist über die Berechnung mit externen Standards bekannter Konzentration. Man kann über die integrierten Flächen oder Responsefaktoren mit Hilfe des Injektionsvolumens, diesmal ohne Einbeziehen des internen Standards, die Konzentration in der Probe berechnen. Dieses Verfahren wurde teilweise bei den thermodesorbierten Keramikdosimetern angewendet.

Die Trennung der Substanzen wurde mit einer 30 m langen Restek XTI<sup>®</sup>-5 Crossbond-Kapillarsäule (5 % Diphenyl-, 95 % Dimethylpolysiloxan) mit einem Innendurchmesser von 0,25 mm und einer Filmdicke von 0,25 µm durchgeführt. Die PAK-Analyse erfolgte mit einem Temperaturprogramm mit 4 min bei 65 °C, dann mit einem Temperaturgradienten von

10 °C/min auf 270 °C, 3 min konstant bei 270 °C, mit 10 °C/min auf 310 °C und anschließend noch 6,5 min bei 310 °C. Die Säule wurde auf maximal 310 °C geheizt, um das "Ausbluten" der Säule zu vermeiden. Der Injektionsblock und die Transferline wurden während des gesamten Temperaturprogramms auf 250 °C bzw. 315 °C belassen. Die Flussrate betrug konstant 0,6 ml/min bei einem Druck von 1 bar (bei 65 °C).

Die PCB-Analyse erfolgte mit einem Temperaturprogramm mit 0,5 min bei 65 °C, dann mit einem Temperaturgradienten von 20 °C/min auf 310 °C und anschließend noch 7 min bei 310 °C. Die Flussrate betrug konstant 0,7 ml/min bei einem Druck von 1 bar (bei 65 °C).

Die Phthalat- und Pestizid-Analyse erfolgte mit einem Temperaturprogramm ausgehend von 65 °C mit einem Temperaturgradienten von 10 °C/min auf 310 °C und anschließend noch 7 min bei 310 °C. Die Flussrate betrug konstant 0,6 ml/min bei einem Druck von 1 bar (bei 65 °C).

Die Proben mit leichter flüchtigen Stoffen (CKW, BTEX) wurden mit einem Gaschromatographen der Firma Hewlett-Packard Modell GC 6890 Series in Kombination mit einem Massendetektor 6890 der gleichen Firma analysiert. Die Aufgabe der Proben erfolgte mit einem Autosampler der Firma Hewlett-Packard Modell 6890 oder bei der Thermodesorption mit einem Gerät der Firma Tekmar Autosampler (Purge) ALS 2016 in Kombination mit einem Autosampler Aero Trap ALS 6016 und einem Konzentrador (Trap) Tekmar 3000.

Die Trennung der Substanzen wurde mit einer 60 m langen HP-5 Crossbond-Kapillarsäule (5 % Diphenyl-, 95 % Dimethylpolysiloxan) mit einem Innendurchmesser von 0,25 mm und einer Filmdicke von 0,25 µm durchgeführt. Die Analyse der thermodesorbierten Proben erfolgte mit einem Temperaturprogramm mit 5 min bei 50 °C, dann mit einem Temperaturgradienten von 15 °C/min auf 150 °C, mit 25 °C/min auf 230 °C und anschließend noch 2 min bei 230 °C. Der Injektionsblock und die Transferline wurden während des gesamten Temperaturprogramms auf 250 °C bzw. 315 °C belassen. Die Flussrate betrug konstant 1 ml/min bei einem Druck von 1 bar (bei 50 °C).

Die Analyse der mit Pentan extrahierten Proben (mit F-Benzol und Cl-Benzol-d<sub>4</sub> als internen Standards) erfolgte mit einem Temperaturprogramm mit 6 min bei 40 °C, dann mit einem Temperaturgradienten von 15 °C/min auf 150 °C, mit 25 °C/min auf 230 °C und anschließend noch 2 min bei 230 °C. Die Flussrate betrug konstant 1 ml/min bei einem Druck von 1 bar (bei 40 °C).

Die Leitungen und Ventile in den Tekmargeräten waren während der Desorption auf 150 °C beheizt. Die Trap (Tenax/Charcoal) wurde während der Desorption der Probe bei 40 °C gehalten. Nach der Desorption der Probe (10 min bei 220 °C für Adsorberproben, bzw. 10 min purgen für Wasserproben) wurde 4 min bei 220 °C direkt in den Injektor desorbiert.

Die Verarbeitung der GC/MS-Daten erfolgte mit einem Auswertungsprogramm der Firma Hewlett-Packard (Online-Data-Acquisition Softwarepaket G1034C Ver. C.02.05).

Anhand von Linearitätstests mit externen Standards wurde die Qualität der Analysen in regelmäßigen Abständen überprüft. Der Massendetektor konnte vor jedem Lauf mit einer internen Eichsubstanz kontrolliert und gegebenenfalls neu justiert werden.

**Tab. 3.6:** Target- und Qualifierionen der untersuchten Stoffe (interne Standards kursiv)

Substanz	Targetion	Qualifier	Qualifier
Nap-d8	136		
Nap	128	64	102
2-M-Nap 1-M-Nap	142	141	115
Any	152	76	
Ace-d10	164		
Ace	154	76	
Fln	166	82	
Phe-d10	188		
Phe Ant	178	89	152
Fth Py	202	101	88
BaA Chr	228	114	101
Chr-d12	240		
BbF-BkF BaP	252	126	113
Per-d12	264		
Indeno BghiP	276	138	
DahA	278	139	
DMP	163	194	133
DEP	149	177	
Lindan	188	109	219
DBP	149	223	104
DDE	246	318	176; 105
DDD	235	165	199; 320
DDT	235	165	354
DEHP	149	167	279
PCB-8	222	152	
PCB-18 PCB-28	256	186	
PCB-52	292	220	
PCB-101	326	254	
PCB-138 PCB-153	360	290	
PCB-180	394	324	
cis-DCE	61	96	
F-Benzol	96	57	70
TCE	130	95	60
Toluol	91	65	
PCE	166	129	94
Cl-Benzol	112	77	51
p-Xylol	106	91	
Cl-Benzol-d4	150	152	115; 78

Der eindeutigen Quantifizierung einer Analysensubstanz wurde die dreifache Peakhöhe über dem Grundrauschen zugrunde gelegt. Die Nachweisgrenze liegt für die PAK bei einer Konzentration von 5 - 10 pg/µl der injizierten Cyclohexanlösung. Bei den Proben der Adsorberkartuschen wurden wegen des starken Grundrauschens nur Massen > 20 ng in der Auswertung berücksichtigt.

In der Tab. 3.6 sind die Target- und Qualifierionen aller untersuchten Stoffe aufgelistet.

### 3.2.2 Messung mit einem Fluoreszenzdetektor

Bei den Versuchen zur Sorptionskinetik mit Einzelstoffen erfolgte die Quantifizierung in der Flüssigphase (Wasser) mit einem Fluoreszenzdetektor. Deshalb wird hier kurz auf die Grundlagen der Fluoreszenzspektroskopie eingegangen.

In eine Küvette wurden 3,5 ml der wässrigen PAK-Lösung gegeben. Durch Einstrahlen von Licht bestimmter Wellenlänge (280 nm bei Acenaphthen, 260 nm bei Phenanthren) wird das Molekül in ein höheren Energiezustand angeregt. Vom untersten Schwingungszustand des ersten angeregten Zustands kann das Molekül auf eines der Schwingungsniveaus des Grundzustands zurückfallen. Dabei verliert es Energie, die es in Form von Fluoreszenz abstrahlt. Es wurden nun charakteristische Wellenlängen der zu untersuchenden Moleküle detektiert (330 nm bei Acenaphthen, 345 nm bei Phenanthren).

Das verwendete Gerät der Firma Perkin-Elmer (Modell LS-3B) wurde immer mit den gleichen Einstellungen

betrieben, so dass über längere Zeit, aufgrund von abnehmender PAK-Konzentration, eine Intensitätsabnahme bei den Messungen aufgezeichnet werden konnte.

### **3.3    Arbeitsansatz**

#### **3.3.1   Auswahl und Eigenschaften des Adsorbentmaterials**

Zur Extraktion organischer Schadstoffe aus Wasserproben werden schon seit langem Festphasen (z.B. Siliziumoxide mit durch C8- bis C18-Alkylketten modifizierten Oberflächen oder XAD-Harze) eingesetzt (z.B. WANG & HUANG, 1989; BROOKS et al., 1990; CHIRON et al., 1993; LEONARD & CREWE, 1983). Solche Extraktionskartuschen werden durch etliche Hersteller kommerziell vertrieben und routinemäßig in der Analytik eingesetzt. Diese Adsorptionskartuschen lassen sich auch längere Zeit mit den adsorbierten Schadstoffen lagern, ohne dass eine Verfälschung des Messergebnisses eintritt (SENSEMANN et al., 1993; CRESCENZI et al., 1995). Eine Weiterentwicklung der Festphasenextraktion (Solid-Phase Extraction: SPE) stellt die Festphasenmikroextraktion (Solid-Phase Microextraction: SPME) dar, die auf der Adsorption der organischen Stoffe auf einer mit beispielsweise durch Methylsilikon beschichteten Faser (fused silica fiber) beruhen (ARTHUR et al., 1992; POTIER & PAWLISZYN, 1994; HEGLUND & TILOTTA, 1996; THOMAS et al., 1996). Vergleichende Untersuchungen zur Sorption und Desorption organischer Verbindungen auf verschiedenen Adsorbentien wurden von SZESCODY & BALES (1989), WOODBURN et al. (1989) sowie XING et al. (1995) durchgeführt. Alle diese Adsorbentien sind in verschiedenen Ausführungen (Polaritäten, Porengrößenverteilungen, Korngrößen) kommerziell verfügbar (z.B. "ALDRICH", 1987).

Im Verlauf der Arbeit stellte sich das Adsorbentmaterial Amberlite® IRA-743 als das geeignetste Adsorbentmaterial, sowohl für die Adsorbentkartuschen als auch für die wassergesättigten Keramikdosimeter, heraus (zumindest für die zunächst untersuchte Stoffgruppe der PAK). Nachfolgend sind die wichtigsten Auswahlkriterien aufgeführt (Punkt 4 und 5 nur für Adsorbentkartuschen):

1. Benetzbarkeit mit Wasser.
2. Ausreichende Wiederfindung und Reproduzierbarkeit bei der Extraktion mit einfachen Methoden.
3. Ausreichende Sorptionskapazität, um einen Durchbruch während des Monitoring-Intervalls zu verhindern.
4. Gute Wasserdurchlässigkeit, die auch für Starkniederschlagsereignisse ausreicht, sowie gute Drainierbarkeit, die Frostsicherheit gewährleistet.
5. Ausreichende mechanische Stabilität des gepackten Adsorbentbetts, z.B. gegenüber Gefrier/Wiederauftauprozessen, kein Quellen des Materials beim Kontakt mit Wasser.

Bei dem Adsorbentmaterial Amberlite® IRA-743 handelt es sich um makroporöses Polystyren mit N-Methylglucamin als funktionelle Gruppe. Durch diese funktionelle Gruppe ist eine gute Benetzung des Adsorbentmaterials mit Wasser möglich. Das verwendete Material besitzt folgende v.a. für die Adsorbentkartuschen wichtigen Kenngrößen:

Korndichte	ca. 1,14 g/cm <sup>3</sup>
Trockenraumdichte der Packung	ca. 0,64 g/cm <sup>3</sup>
Porosität des Betts	ca. 44%
Größe der Partikel	600 - 800 µm
Porengröße der Partikel	> 50 nm

Für leichter flüchtige Schadstoffe (BTEX, CKW) mit Keramikdosimetern in trockener Bauweise ist das sehr hydrophobe Tenax TA das Adsorbermaterial, das die besten Ergebnisse lieferte. Es besitzt folgende Kenngrößen:

Dichte	0,25 g/cm <sup>3</sup>
Oberfläche	35 m <sup>2</sup> /g
Max. Temperaturstabilität	350 °C
Größe der Partikel	180 - 250 µm

Da die Limitierung der Schadstoffaufnahme beim Keramikdosimeter durch die Keramikmembran erfolgt, ist die wichtigste Eigenschaft des Adsorbermaterials, dass die in das Keramikdosimeter hineindiffundierten Stoffe dort möglichst schnell sorbiert und während des Monitoring-Intervalls nicht mehr abgegeben werden.

## 3.4 Labor- und Felduntersuchungen

### 3.4.1 Batch-Sorptionsversuche

Im Batchversuch wird eine bestimmte Menge eines Sorbenten mit einer wässrigen Lösung der Zielsubstanz in bekannter Konzentration in Kontakt gebracht. Über die Abnahme der Konzentration in der wässrigen Phase kann die vom Sorbenten aufgenommene Masse ermittelt und damit der Verteilungskoeffizient  $K_d$  zwischen Wasser und Feststoff errechnet werden. Mit Batchversuchen kann somit die Sorptionskinetik (Charakteristik der Schadstoffaufnahme über die Zeit) und nach einer entsprechend langen Versuchsdauer der Verteilungskoeffizient unter Gleichgewichtsbedingungen bestimmt werden. Um die verschiedenen Adsorberstoffe bezüglich ihrer Sorptionseigenschaften (Kinetik, Verteilungskoeffizienten unter Gleichgewichtsbedingungen und Sorptionsisothermen) und ihrer generellen Handhabbarkeit (z.B. Benetzbarkeit) zu testen, wurden Einstoffversuche mit Phenanthren und Acenaphthen aus der Gruppe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) durchgeführt. Die in diesen Versuchen erhaltenen Ergebnisse sind auch auf die anderen PAK, sowie bedingt auf andere Stoffgruppen, wie die PCB und Phthalate übertragbar, da diese in ihren Eigenschaften denen der ausgewählten PAK vergleichbar sind.

Bei allen Versuchen wurde filtersterilisiertes (0,2 µm Sartoriusfilter) deionisiertes Wasser mit einer elektrischen Leitfähigkeit  $< 20 \mu\text{S}/\text{cm}$  verwendet. Zusätzlich wurde das Versuchswasser mit 200 mg/l Natriumazid versehen, um mikrobiologische Aktivitäten während der Langzeitversuche zu unterdrücken. Die Probenflaschen wurden während des gesamten Versuchszeitraums auf einem Schütteltisch geschüttelt.

Alle Sorptionsversuche wurden in Glasgefäßen (1000 ml) mit Bördelkappen oder Schraubverschlüssen und Teflonsepten angesetzt. Die Adsorberstoffe wurden vorgereinigt, trocken eingewogen und in die mit vordotiertem Wasser gefüllten Glasgefäße geschüttet. Um eventuelle Verluste der Versuchssubstanzen über die Gasphase zu verhindern, wurde der freie Gasraum oberhalb der wässrigen Phase auf ein Minimum begrenzt. Die Dotierungen betragen max. 80 % der Wasserlöslichkeit der entsprechenden Substanz.

Alle Versuche wurden dreifach angesetzt und bei längerer Versuchsdauer bei  $20^\circ\text{C} \pm 2$  im Dunkeln gelagert. Für jeden Probenansatz wurden außerdem Referenzproben (nur dotiertes Wasser) in dreifacher Ausführung angesetzt und der gleichen Behandlung wie die Proben unterzogen. Die Auswertung der Sorptionsversuche basiert auf der Massenbilanz (Gl. 3-1). Dabei kann bei bekannter Dotierung des Wassers ( $C_{dot}$ ) aus der Messung der Stoffkonzentration in der Flüssigphase ( $C_W$ ) zu gegebener Zeit der Schadstoffgehalt der Festphase ( $C_S$ ) berechnet werden:

$$C_S = \frac{(C_{dot} - C_W) V_W}{M_S} \quad (\text{Gl. 3-1})$$

$V_W$  und  $M_S$  sind das Volumen der Flüssigphase (Wasser) bzw. die Trockenmasse des Adsorbermaterials. Der Verteilungskoeffizient  $K$  ergibt sich dann aus dem Konzentrationsverhältnis von  $C_S$  und  $C_W$  (vgl. Gl. 2-1). Zusätzlich kann mit der entwickelten Extraktionsmethode die sorbierte Schadstoffmenge direkt am GC-MS bestimmt werden. Der so ermittelte Verteilungskoeffizient ist in bestimmten Fällen (z.B. bei Verlusten durch

Bioabbau, Verflüchtigung, Sorption an Glas oder Septen) wesentlich genauer als der mit Gl. 3-1 aus der Massenbilanz berechnete.

### 3.4.2 Extraktion des Adsorbermaterials

Im folgenden wird die verwendete Extraktionsmethode (mit VAC ELUT SPS 24; Solid Phase Extraktion: SPE) von PAK aus Polystyren mit N-Methylglucamin als funktionelle Gruppe beispielhaft beschrieben.

Zur Prüfung der Wiederfindung wurden je 5 g IRA-743 in 20 ml VE-Wasser mit 100 µl einer Stammlösung (ca. 415 µg Nap, 405 µg Ace, 220 µg Fln, 235 µg Phe, 3,1 µg Fth, 1,4 µg BaA, 0,5 µg BaP, sowie ca. je 2 µg PCB 52, PCB 138, PCB 180, DMP, DBP, DEP, DEHP, DDE, DDD, DDT und Lindan in Aceton) dotiert. Nach ca. 4 Monaten wurde das Wasser abgezogen (mit Hilfe eines leichten Vakuums) und mit Cyclohexan extrahiert (so erhält man die nicht sorbierte Schadstoffmasse). Die dabei ermittelten Konzentrationen im Wasser wurden bei der Berechnung der Wiederfindung berücksichtigt (in der Regel < 1 %).

Extraktion von 5 g IRA-743; **SPE**:

Der Adsorber in der Extraktionskartusche wurde in vier Schritten mit je 20 ml Aceton (Reinheit (GC) min. 99,9 %) extrahiert. Dies erfolgte durch einfaches Durchziehen des Acetons (hier wurde noch kein Vakuum angelegt, um die Kontaktzeit nicht zu verkürzen) durch den Adsorber in der Extraktionskartusche. Nachdem die 20 ml Aceton durchgelaufen waren, wurde das restliche noch im Adsorberbett befindliche Aceton durch Anlegen eines leichten Vakuums herausgesaugt. Dieser Extraktionsschritt wurde mehrfach durchgeführt, um eine vollständige Extraktion des Adsorbermaterials zu garantieren. Bei größeren Adsorbermengen wurde entsprechend mehr Lösungsmittel verwendet. Somit wurden die Adsorbersäulen (15 g IRA-743) mit je viermal 50 ml Aceton extrahiert, die Keramikdosimeter (ca. 0,5 g IRA-743) mit dreimal 10 ml und die Luftsammler (4,8 g IRA-743) mit viermal 15 ml.

Die Quantifizierung erfolgte mit internen deuterierten Standards (z.B. 1000 ng je Stoff) mit Hilfe von GC-MS. Die so erhaltene prozentuale Wiederfindung der Extraktion ist in Kapitel 4.1.1 aufgeführt.

Zum Aufkonzentrieren der Schadstoffe im Acetonextrakt wurden zwei verschiedene Verfahren getestet.

Methode 1:

Zu dem Aceton wurden deuterierter Standard, 3 ml Cyclohexan und die zehnfache Menge Millipore-Wasser (im Verhältnis zum Aceton) gegeben. Dadurch erfolgt die Trennung des Cyclohexan-Aceton-Gemisches und somit das Aufkonzentrieren der Schadstoffe in 3 ml Cyclohexan (BALL et al., 1997) ohne großen Aufwand und mit einer minimalen Gefahr von Hintergrundkontaminationen, wie sie bei aufwendigen Verfahren zum Aufkonzentrieren besteht.

Methode 2:

Das Aceton wurde mit deuteriertem Standard dotiert und danach am Rotationsverdampfer eingengt. Diese Methode ist mit einem größeren Zeitaufwand verbunden.

Da die Methode 1 sich als einfacher und teilweise auch als die Methode mit der besseren Wiederfindung herausstellte, wurde sie im folgenden ausschließlich verwendet. Teilweise (Keramikdosimeter, Luftsammler) wurde auf ein Aufkonzentrieren verzichtet. Bei der Extraktion des Adsorbermaterials aus den Adsorbersäulen, Keramikdosimetern usw. wurde das Adsorbermaterial mit Hilfe der ersten Teilmenge Aceton aus der Glassäule bzw. dem Keramikdosimeter in eine Extraktionskartusche (Stahlsäule) eingespült. Anschließend wurde nochmals dreifach extrahiert.

Bei den Adsorberkartuschen wurde das aufschwimmende Cyclohexan nach der vollständigen Trennung der zwei Phasen (nach max. zwei Tagen) abgezogen. Teilweise war die Trennung der Phasen durch pflanzliche/tierische Inhaltsstoffe (v.a. im Sommer) erschwert, so dass die Trennung durch Zentrifugieren oder mit Hilfe von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  erreicht wurde.

In den Tabellen 4.4 - 4.7 ist ein Vergleich der mit unterschiedlichen gebräuchlichen Extraktionsmethoden erhaltenen Wiederfindungsraten aufgeführt. So z.B. Soxhlet-Extraktion (zwei Tage mit 250 ml Aceton oder Aceton-Toluol-Gemisch), SFE (Supercritical Fluid Extraktion (mit superkritischem  $\text{CO}_2$  und Methanol als Modifier), Hot-Aceton (Erhitzen über 4 Tage in 50 ml Aceton bei  $70^\circ\text{C}$ ) oder Hot-Aceton mit Cyclohexan (Erhitzen in 50 ml Aceton mit 2 ml Cyclohexan bei  $70^\circ\text{C}$ ).

All diese Extraktionsmethoden sind mit einem höheren Arbeitsaufwand als bei der hier verwendeten Methode verbunden. Zudem war die Wiederfindung v.a. für die PAK bei der SPE-Methode am besten.

Ein weiterer Extraktionsversuch mit dotiertem Adsorbermaterial wurde mit Methode 1 durchgeführt. In diesem Fall wurden Adsorbersäulen, identisch mit den im Gelände verwendeten, mit 2 l dotiertem (ca.  $1\ \mu\text{g}$  von jedem Stoff) Wasser "berechnet" und nach sehr kurzer Lagerzeit mit der oben für die Adsorberkartuschen beschriebenen Methode extrahiert. Dabei erfolgte die Zugabe des internen Standards bei drei Adsorbersäulen vor der Extraktion und bei drei Adsorbersäulen danach. Alle verwendeten Glasgefäße wurden nach der Verwendung mit Aceton gereinigt. Die Schadstoffkonzentrationen im auslaufenden Wasser wurden bei der Berechnung der Wiederfindungen ebenso berücksichtigt wie die im Reinigungsaceton.

### **3.4.3 Extraktion der Wasserproben**

Die aus Gelände- und Laborversuchen erhaltenen Wasserproben wurden nach der Zugabe des internen Standards mit 3 oder 5 ml Cyclohexan (PAK; PCB; Phthalate und Pestizide) oder 2 ml Pentan (CKW/BTEX) versetzt. Nach einem Tag auf dem Schütteltisch wurde das Lösungsmittel abgezogen und am GC-MS analysiert.

### **3.4.4 Versuch mit Passivsammlern zur Beprobung von gasförmigen Schadstoffen (Luftsammlern)**

Zur Überprüfung, wie schnell sich das Adsorbermaterial IRA-743 beim Monitoring von gasförmigen Schadstoffen belädt, wurden 10-ml-Headspacegläser bis zum Rand mit trockenem Adsorbermaterial gefüllt (ca. 4,8 g). Diese wurden in einem Exsikkator über einer Schale mit Phenanthren und einer Schale mit Naphthalin (also bei konstanten Phenanthren- und Naphthalinkonzentrationen in der Luft) bei  $20^\circ\text{C}$  aufbewahrt. In bestimmten Zeitabständen wurden je drei Gläser entnommen und der Extraktion und Analyse zugeführt.



Um zu überprüfen, ob die einmal in der Gasphase auf das Adsorbiermaterial sorbierten Schadstoffe bei längerer Aufbewahrung in sauberer Luft (also bei abnehmender oder geringer Konzentration im Feldeinsatz) auf dem Adsorbiermaterial bleiben, wurden kontaminierte Gläser bei 20 °C offen unter einem Abzug gelagert. In bestimmten Zeitabständen wurden wieder je drei Gläser entnommen und der Extraktion und Analyse zugeführt.

Diese als Luftsammler bezeichneten Passivsammler sind nicht mit den trockenen Adsorbierkartuschen zu verwechseln, obwohl die Funktionsweise im Prinzip die gleiche ist. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Kapitel 4.11 dargestellt.

## 3.5 Adsorberkartusche

### 3.5.1 Design der Adsorberkartusche

Es wurden 15 g des Adsorbermaterials IRA-743 in einer Glassäule von zweimal 1,5 cm Glaswolle fixiert (MARTIN & GRATHWOHL, 1999). Das vorgereinigte (mit Wasser und mehrfach Aceton) Adsorbermaterial wurde dazu trocken in die Säule eingewogen. Der Aufbau der Adsorberkartusche ist in Abb. 3.1 beschrieben und entspricht dem für den DIN (in NAW AA I 2/UA 1/AK 1 „Bulksammler“ KRdL-4/2/17N) zur Normung vorgeschlagenen.

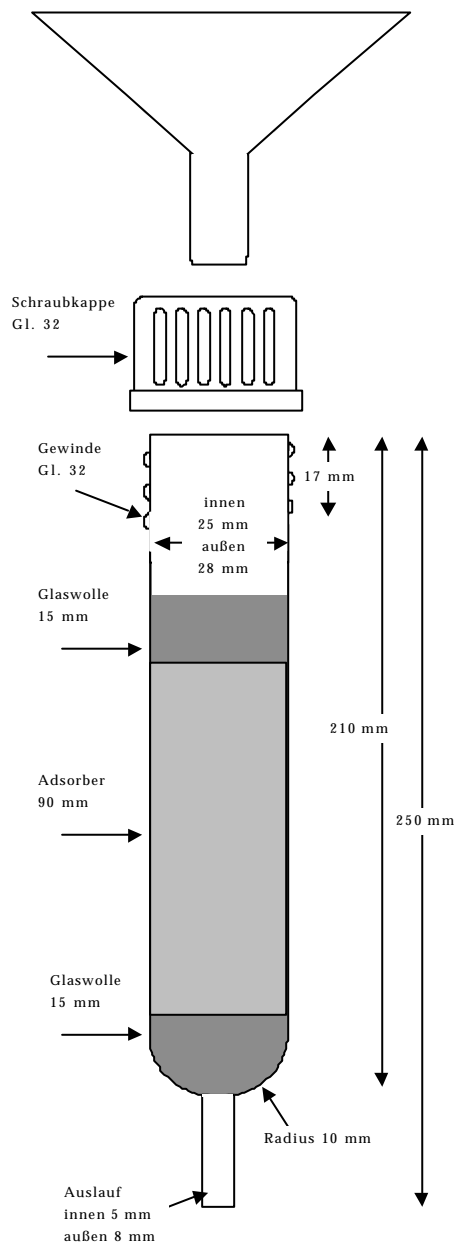


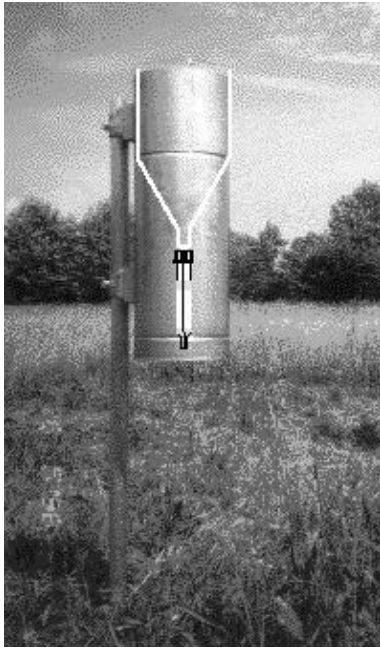
Abb. 3.1: Aufbau der Adsorberkartusche

Glas wurde als Material für die Adsorbersäule verwendet, da es sich dadurch auszeichnet, dass es relativ inert ist. Es kommt also nicht zur Sorption der interessierenden Schadstoffe an der Glassäule selbst. In Einzelfällen wurde anstatt Glas auch Edelstahl (aus Gefrierschutzgründen) als Säulenmaterial verwendet.

### 3.5.2 Probenahme und Einbau der Glassäulen

Vor dem Einsatz wurden die Adsorberkartuschen noch mit je 50 ml Aceton (reinst) und Aceton (Reinheit (GC) min. 99,9 %) durchgespült und oben mit einem Schraubdeckel (Gl. 32) sowie unten am Auslauf mit einem Silikonstopfen verschlossen. Im Gelände wurde der Trichter nach dem Entfernen der alten Adsorbersäule mit Methanol (Reinheit (GC) min. 99,9 %) ausgespült und das auslaufende Lösungsmittel mit einer Glasflasche aufgefangen, die am Trichterende befestigt wurde. Dabei wurde darauf geachtet, dass kein Waschmethanol in die Adsorberkartuschen gelangte. Das Waschmethanol wurde getrennt analysiert (Aufarbeitung wie Acetonextrakt). Die dabei gefundenen Massen wurden zu den im jeweiligen Extrakt der Adsorberkartuschen gefundenen addiert. Deckel und Stopfen (unten) der neuen Adsorberkartusche wurden entfernt und zum Verschließen der alten Kartusche für den Transport bis zur Extraktion im Labor wieder verwendet. Das (luftdichte)

Verschließen der Adsorberkartuschen diente zur Minimierung der Hintergrundbelastung bei der Lagerung und beim Transport. Um eventuelle Kontaminationen beim Transport bzw. bei der Extraktion quantifizieren zu können, wurde bei jeder Probenahme eine neue Kartusche mitgeführt und anschließend extrahiert (Blindwert).



**Abb. 3.2:** Aufbau eines UMEG-Glastrichters (Oberkante Trichter ca. 1,6 m über dem Boden) mit skizzierter Adsorberkartusche (veränderte Abb. der Firma UMEG)

barkeit der Messungen im Handel erhältliche Edelstahltrichter (*Fisher Scientific*) in bis zu 12fach Parallelen eingesetzt. Die nassen Adsorberkartuschen wurden dort direkt unter den Trichtern (Oberfläche ebenfalls  $0,049 \text{ m}^2$ ) befestigt. Nach jedem Niederschlag konnten die Adsorberkartuschen vollständig leer laufen.

Zur Verhinderung von Algenwuchs wurden die Adsorbersäulen abgedunkelt. Dazu wurden sie in der Weise in Aluminiumfolie eingepackt, dass der Auslauf und das Schraubgewinde frei blieben. Nun wurde die Adsorbersäule unter dem Auslauf des Trichters befestigt. In Kehl, Forst bei Bruchsal, Schauinsland, Bottrop und auf der Zugspitze wurden speziell (von der Firma UMEG, Gesellschaft für Umweltmessungen und Umwelterhebungen) für das Depositionsmonitoring entwickelte Glastrichter (Abb. 3.2; Trichterinnendurchmesser 250 mm, Tiefe des zylindrischen Trichters betrug 25 cm, Neigung des konischen Teils des Trichters 50 Grad und der Innerndurchmesser der Verbindung des Trichters zur Kartusche betrug 10 mm, die Oberfläche  $0,049 \text{ m}^2$ ) verwendet. An diese Glastrichter, die über ein Glasrohr als Auslauf verfügen, konnte die Glassäule mit Hilfe eines Lochseptums und eines Schraubdeckels befestigt werden. In den anderen Gebieten wurden u.a. zur Überprüfung der Reproduzier-

### 3.5.3 Versuch zum Partikeldurchbruch in Adsorberkartuschen

Um zu untersuchen, ob es in Adsorberkartuschen zu einem Durchbruch an Partikeln kommen kann, wurden erstens durch eine Adsorberkartusche mit Glaswolle und Adsorbentmaterial und zweitens durch eine nur mit Glaswolle gefüllte Glassäule je zwei Liter mit Aktivkohlestaub versetzten Wassers durchgeleitet. Die im Auslauf detektierte Anzahl an Partikeln wurde auf die Teilchen gleicher Größe im Einlauf bezogen. Die Detektion erfolgte mit einem Laser-Abschattungsgerät ("computerized inspection system" cis-series 50, Firma Galai). Der Messbereich geht von  $0,5 \text{ }\mu\text{m}$  -  $150 \text{ }\mu\text{m}$  für eine Mindestteilchenanzahl von 500 Teilchen/ml.

### 3.5.4 Versuch zur Langzeitstabilität dotierter Adsorberkartuschen

Zur Überprüfung, ob bei langer Lagerung im Gelände auf den Adsorberkartuschen sorbierte Schadstoffe desorbiert oder abgebaut werden, wurden dotierte Kartuschen in Tübingen im Freien regen- und lichtgeschützt eingesetzt. Nach bestimmten Zeitintervallen von bis zu über 400 Tagen wurden die Adsorberkartuschen extrahiert und nach der Analyse die gefundenen Massen mit den Anfangswerten verglichen. Fehlende Feuchtigkeit könnte hier unter Umständen zu vermindertem Bioabbau führen und die Ergebnisse aus diesem Versuch sind evtl. nur bedingt auf die zum Depositionsmonitoring eingesetzten Adsorberkartuschen übertragbar. Versuche mit unterschiedlich lange und parallel im Feld eingesetzten Trichter-

Kartusche-Sammlern sowie mit dotierten Adsorberkartuschen ergaben jedoch keine Hinweise auf einen Bioabbau im feuchten Adsorberkartuschen (Kapitel 4.8 - 4.10).

## 3.6 Keramikdosimeter

### 3.6.1 Design der Keramikdosimeter

Als Materialien für die Keramikdosimeter stellten sich in 5 bzw. 10 cm lange Stücke zugesägte Keramikrohre der Firma *Schumacher Umwelt und Trenntechnik* (Monokanüle) als am besten geeignet heraus. Verwendet werden Keramikmembranen, da Polymermembranen (z.B. Silikongummi, PE) den Nachteil haben, dass sie hydrophobe organische Stoffe selbst stark anreichern (MARTIN, 1997; MARTIN & GRATHWOHL, 1998) und erst nach längerer Zeit ein stationärer diffusiver Fluss (1. Fick'sches Gesetz) erreicht wird. Zudem können sie durch Aufnahme von organischen Verbindungen quellen, was ebenfalls die Diffusionsraten beeinflusst. Keramikmembranen haben den Vorteil, dass sie inert sind (keine Sorption) und der diffusive Fluss durch die Dicke der Keramikwand (ca. 1,5 mm) und die Porosität bestimmt wird. Keramikrohre sind in unterschiedlichen Porositäten und Porengrößen (Innenbeschichtung 0,005 - 1,2  $\mu\text{m}$ ) kommerziell verfügbar. Porengrößen von 5 nm ermöglichen den Bau von Keramikdosimetern mit trockenem Adsorberbett. Die Porosität liegt bei gut 30 %. Verschluss wurden die Keramikrohre mit Silikon-Stülpstopfen. Die von den Stopfen bedeckte Oberfläche des Keramikrohres wurde für die Berechnungen zum Massenfluss von der Gesamtoberfläche des Keramikrohres abgezogen.

### 3.6.2 Laborversuche zur Kalibrierung der Keramikdosimeter

Zum Test der Keramikdosimeter in Laborversuchen wurde Wasser mit Phenanthren oder Acenaphthen im Überschuss versetzt, um eine über lange Zeiträume gleichbleibende Wasserkonzentration (Sättigungskonzentration) zu gewährleisten. In dieses Wasser wurden dann mit dem Adsorbiermaterial IRA-743 gefüllte Keramikdosimeter unterschiedlicher Länge (5 cm bzw. 10 cm) und Porengröße (5 nm bzw. 100 nm) gegeben (Abb. 3.3).

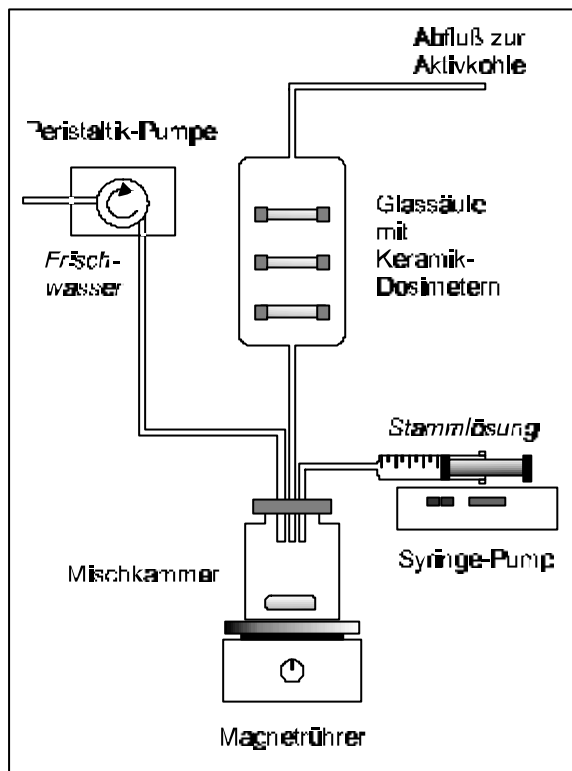


**Abb. 3.3:** Versuchsanordnung: Aufbau der Batchversuche (z.B. Phe) zur Kalibrierung der Keramikdosimeter (PIEPENBRINK, 1998).

In bestimmten Zeitabständen wurden je drei Keramikdosimeter entnommen und extrahiert. Dies wurde sowohl mit wassergesättigtem als auch mit trockenem Adsorbiermaterial durchgeführt. In Kapitel 4.12 sind die dabei erhaltenen Ergebnisse dargestellt. Die Wassersättigung des Adsorbiermaterials wurde durch Wasserzugabe in die mit trockenem Adsorbiermaterial gefüllten Keramikrohre mit anschließendem Evakuieren (unter Wasser) im Exsikkator erreicht.

Erste Tests für die Stoffgruppen der CKW und BTEX mit trockenem Adsorbiermaterial (Tenax) zeigten, dass es zu (kapillarem) Eindringen von Wasser und damit zu Problemen bei der anschließenden Thermodesorption kam. Ein weiteres Problem war die vollständige Überführung des feuchten Adsorbiermaterials in die Thermodesorptionsröhrchen. Aus diesem Grund wurde das Adsorbiermaterial für die folgenden Versuche in feine Edelstahlnetze eingepackt. Diese wurden vor der Extraktion abgetrocknet, um am Gitter anhaftendes Wasser zu entfernen. Die Größe dieser mit Adsorbiermaterial gefüllten Edelstahlnetze wurde so gewählt, dass sie genau in die 5 cm langen Keramikdosimeter hineinpassten und möglichst nur die Silikonstopfen berührten, damit der somit vorhandene Luftfilm zwischen den Edelstahlnetzen und der Keramikinnenwand ein kapillares Eindringen

von Wasser verhinderte. Außerdem war der Durchmesser so gewählt, dass sie genau in die Thermodesorptionsröhrchen (Innendurchmesser ca. 0,5 cm) hineinpassten.



**Abb. 3.4:** Versuchsanordnung: Aufbau der Säulenversuche (CKW, BTEX) zur Kalibrierung der Keramikdosimeter (verändert nach PIEPENBRINK, 1998).

Da bei den CKW und BTEX (DCE, TCE, PCE, Toluol, Cl-Benzol, p-Xylol) wegen der hohen Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit ein Arbeiten mit Sättigungskonzentrationen nicht sinnvoll ist (zu hohe Konzentrationen), wurde mit der in Abb. 3.4 dargestellten Versuchsanordnung gearbeitet. Bei konstanter Flussrate (Frischwasser: 3 l/h) wurde eine hochkonzentrierte Stammlösung (je 600 µg/ml) in einem Methanol/Wasser-Gemisch (1:1) mit Hilfe einer Syringe-Pump konstant (Flussrate 0,5 ml/h) in der Mischkammer mit dem Frischwasser gemischt. Mit konstanter Schadstoffkonzentration (100 µg/l) floss das Wasser dann durch eine Glassäule, in der sich 6 Keramikdosimeter befanden, die in Dreifachbeprobung in bestimmten Zeitintervallen entnommen wurden.

Die nach der Thermodesorption ermittelten Massen wurden mit den aus den Konzentrationen im Wasser berechneten Massen verglichen. Die Konstanz der Schadstoffkonzentrationen im Wasser wurde täglich mit einer Wasserprobe (25 ml Wasser mit 2 ml Pentan extrahiert) überprüft. Die schwankenden Wasserkonzentrationen (meist ca. 10 %, teilweise bis 40 %) wurden für die anschließenden Berechnungen auf den eingestellten Sollwert (100 µg/l) normiert.

### 3.6.3 Test der Langzeitstabilität der Keramikdosimeter

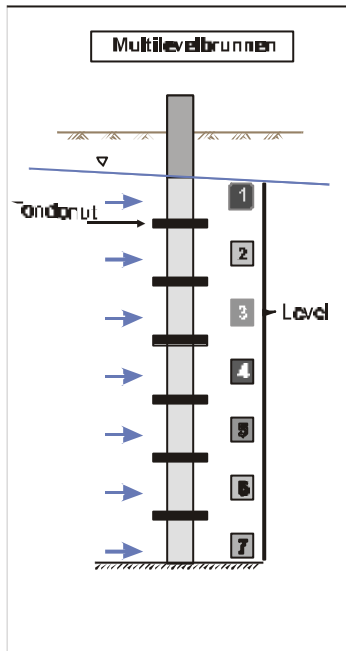
Für die Tests der Langzeitstabilität der Keramikdosimeter wurden belastete Keramikdosimeter in Glassäulen gelegt und von sauberem Wasser umströmt (Flussrate ca. 0,5 l/h). Alle Keramikdosimeter waren vorher in Batchgefäßen mit der gleichen Schadstoffmasse auf dem Adsorbermaterial beladen worden. Nach bestimmten Zeitintervallen wurden je drei der Keramikdosimeter entnommen und der Extraktion und Analyse zugeführt.

### 3.6.4 Feldeinsatz der Keramikdosimeter

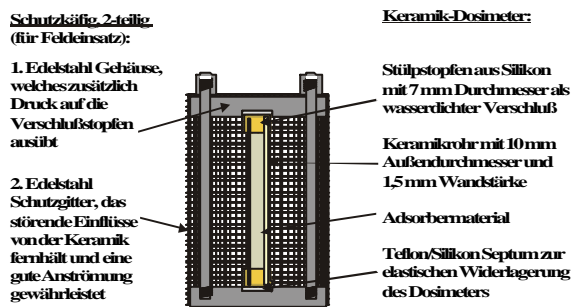
Für den Einsatz in Multilevel-Grundwasserbrunnen (Abb. 3.5) wurden die Keramikdosimeter zum Schutz und v.a. zur besseren Anströmung in einen Schutzkäfig aus Edelstahl eingebaut (Abb. 3.6) und an einem Multilevel-Packer (Abb. 3.7) befestigt.

Über die Probenahmeschläuche zur herkömmlichen Probenahme wurden zum Vergleich während des Beprobungsintervalls mehrfach konventionelle Wasserproben (1 l) genommen.

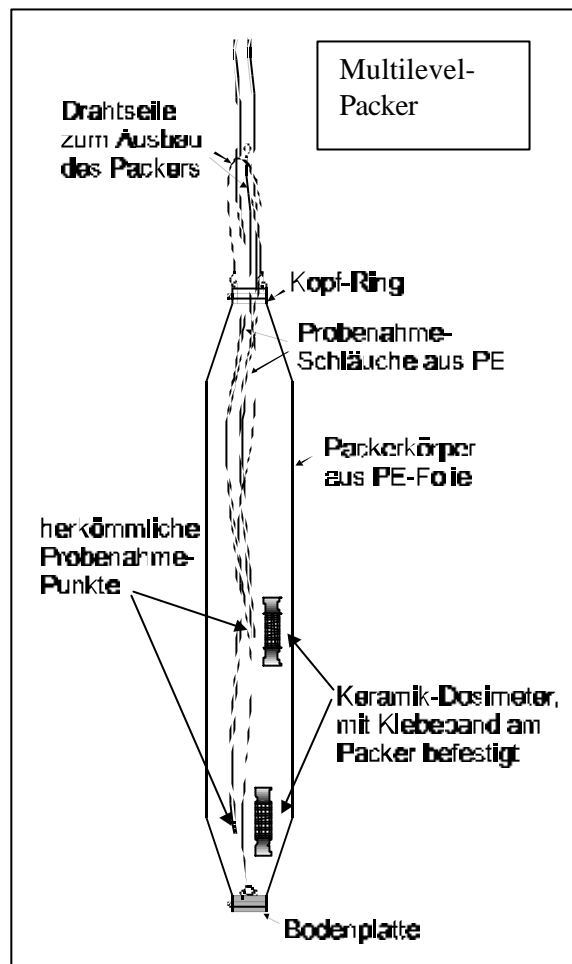
Durch den Multilevel-Packer werden die Keramikdosimeter an die Wand des Grundwasserbrunnens gepresst. Um dennoch eine Anströmung zu gewährleisten, wurde wie schon erwähnt ein Schutzkäfig verwendet. Durch das Anpressen der PE-Folie des Packers ist in Verbindung mit den Tendonuts des Multilevelbrunnens nach dem Einbau ein ungestörtes (kein Pumpen) tiefenhorizontiertes Langzeitmonitoring der Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser möglich.



**Abb. 3.5:** Schematische Zeichnung eines Multilevelbrunnens (7 Level), wie der bei den Feldtests im ehemaligen Gaswerk in Kehl verwendete.



**Abb. 3.6:** Schematische Zeichnung: Schnitt durch ein Keramikdosimeter mit Schutzkäfig für Feldeinsatz (verändert nach PIEPENBRINK, 1998).



**Abb. 3.7:** Schematische Zeichnung eines Multilevel-Packers, wie der bei den Feldtests im ehemaligen Gaswerk in Kehl verwendete (verändert nach PIEPENBRINK, 1998).

Im Anhang (Abb. A.1 - A.4) befinden sich Abbildungen der Keramikdosimeter.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Extraktion

#### 4.1.1 Wiederfindung bei der Extraktion

Nachfolgend sind die Ergebnisse der in Kapitel 3.4.2 beschriebenen Extraktionsversuche für das Adsorbiermaterial IRA-743 aufgeführt. Die entwickelte Extraktionsmethode (VACELUT SPS 24; Solid Phase Extraktion: SPE) zeichnet sich durch eine hohe Wiederfindung aus und ist zudem einfach durchführbar.

Die bei dem Versuch mit 5 g IRA-743 erhaltene prozentuale Wiederfindung bei der Extraktion ist für die PAK in Tab. 4.1 für die PCB in Tab. 4.2 und für Phthalate und Pestizide in Tab. 4.3. aufgeführt.

Wie Tab. 4.1 zeigt, erhält man für alle PAK eine gute Wiederfindung. Ab Fth und v.a. beim BaP führt die sehr geringe Konzentration nahe der Nachweisgrenze und u.U. der Wert für den  $\log K_{OW}$  ( $> 6$ ) bzw. Abbau zu einer etwas schlechteren prozentualen Wiederfindung. Ein hoher Wert für den  $\log K_{OW}$  bedeutet, dass diese Stoffe sehr stark sorbieren und somit schwer zu extrahieren sind. Methode 2 (Aufkonzentrieren am Rotationsverdampfer) zeigt insgesamt eher eine schlechtere Wiederfindung als Methode 1 (Aufkonzentrieren durch Wasserzugabe). Aus diesem Grund und auch wegen der leichteren Durchführbarkeit wurde bei den später aufgeführten Versuchen im Freien nur Methode 1 angewendet.

Auch für die PCB (Tab. 4.2) zeigt die Methode 1 eine bessere Wiederfindung, obwohl es hier bei beiden Methoden schon zu schlechteren Wiederfindungen kommt als bei den PAK.

**Tab. 4.1:** Extraktion von 5 g IRA-743 mit Aceton; prozentuale Wiederfindung für 7 ausgewählte PAK

PAK [%]	Nap	Ace	Fln	Phe	Fth	BaA	BaP
Methode 1	102	100	102	98	95	84	63
Methode 1	103	99	103	98	94	86	67
Methode 1	98	95	97	94	94	80	59
Methode 2	97	104	86	95	101	86	69
Methode 2	107	101	87	92	79	72	41
Methode 2	99	100	87	95	88	76	42

**Tab. 4.2:** Extraktion von 5 g IRA-743 mit Aceton; prozentuale Wiederfindung für 3 ausgewählte PCB

PCB [%]	Nr. 52	Nr. 138	Nr. 180
Methode 1	88	60	49
Methode 1	89	66	54
Methode 1	82	64	49
Methode 2	29	25	21
Methode 2	23	20	14
Methode 2	22	5	0



**Tab. 4.3:** Extraktion von 5 g IRA-743 mit Aceton; prozentuale Wiederfindung für 4 ausgewählte Pestizide und 4 ausgewählte Phthalate. Für Lindan, DDD und DDT lag die Wiederfindung bei 0 %.

Pestizide und Phthalate [%]	DMP	DEP	DBP	DDE	DEHP
Methode 1	0	24	185	175	60
Methode 1	0	21	167	199	60
Methode 1	0	21	183	183	82
Methode 2	2	87	551	121	69
Methode 2	7	96	538	52	18
Methode 2	26	108	533	44	6

Sehr schlechte Wiederfindungen erhält man mit beiden Methoden für die Phthalate und Pestizide (Tab. 4.3). Für die PCB und DEHP wäre eine Erklärungsmöglichkeit für die schlechten Wiederfindungen, dass diese Stoffe relativ hohe Werte für den  $\log K_{OW}$  ( $> 6$ ) aufweisen. Beim DDT und DDD dürfte eine durch das Adsorbentmaterial bedingte Umwandlung in u.a. DDE für die schlechte Wiederfindung verantwortlich sein. Dies würde auch die zu hohe Wiederfindung bei DDE erklären. Bei Lindan könnte ebenfalls eine Isomerisierung für die schlechte Wiederfindung verantwortlich sein (WALKER et al., 1999). Um zu klären, ob der Grund für die teilweise schlechten Wiederfindungsraten bei der u.U. zu schwachen Extraktionsmethode liegt, wurden Extraktionsversuche mit anderen Lösungsmitteln (Toluol, Cyclohexan) bzw. anderen Extraktionsmethoden (Soxhlet usw.) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4.4 - 4.7 aufgeführt. Bei DMP und DEP führen die relativ guten Wasserlöslichkeiten dazu, dass mit Methode 2 bessere Wiederfindungen erreicht werden als mit Methode 1.

**Tab. 4.4:** Prozentuale Wiederfindung der PAK für verschiedene Extraktionsmethoden

PAK [%]	Nap	Ace	Fln	Phe	Fth	BaA	BaP
Soxhlet mit Aceton	0	0	0	16	308	96	105
SFE	3	24	23	17	14	14	11
hot Aceton	0	3	4	38	333	84	103
hot Aceton mit Cyclohexan	1	5	3	31	466	86	120
Soxhlet mit Toluol	92	95	96	103	136	115	150

**Tab. 4.5:** Prozentuale Wiederfindung der PCB für verschiedene Extraktionsmethoden

PCB [%]	Nr. 52	Nr. 138	Nr. 180
Soxhlet mit Aceton	31	56	70
SFE	18	15	17
hot Aceton	458	47	50
hot Aceton mit Cyclohexan	131	41	33
Soxhlet mit Toluol	99	32	57

**Tab. 4.6:** Prozentuale Wiederfindung der Phthalate für verschiedene Extraktionsmethoden

Phthalate [%]	DMP	DEP	DBP	DEHP
Soxhlet mit Aceton	0	403	263	117
SFE	76	77	438	36
hot Aceton	0	289	356	91
hot Aceton mit Cyclohexan	0	0	0	80
Soxhlet mit Toluol	117	141	412	140

**Tab. 4.7:** Prozentuale Wiederfindung der Pestizide für verschiedene Extraktionsmethoden

Pestizide [%]	Lindan	DDE	DDD	DDT
Soxhlet mit Aceton	2	111	20	17
SFE	1	32	5	4
hot Aceton	1	125	4	2
hot Aceton mit Cyclohexan	0	0	0	0
Soxhlet mit Toluol	1	192	27	29

Die zu hohen Werte für die Wiederfindungen bei einigen Stoffen (z.B. Phthalate) können entweder durch Hintergrundbelastung oder durch andere Probleme bei der Quantifizierung (u.U. durch Verflüchtigung des internen Standards) bedingt sein.

Im Wesentlichen kann man schließen, dass auch die anderen Extraktionsmethoden nicht das Problem der schlechten Wiederfindungen v.a. beim DDT und Lindan lösen.

Um zu klären, ob ein Grund für die schlechten Wiederfindungen der Pestizide darin zu sehen ist, dass v.a. Lindan und DDT mit der Zeit, also bei Lagerung abgebaut werden, wurden Adsorberkartuschen sofort nach dem "Beregnet" mit dotiertem Wasser extrahiert. Außerdem wurde bei der Extraktion neben der Methode 1 mit interner Standardzugabe nach der Extraktion auch mit Methode 1b gearbeitet, bei der der interne Standard direkt vor der Extraktion auf das Adsorbentmaterial gegeben wurde. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Tab. 4.8 - 4.10 aufgeführt.

**Tab. 4.8:** Prozentuale Wiederfindung der PAK für Adsorberkartuschen (15 g IRA-743) mit Zugabe des internen Standards nach (Methode 1) und vor (Methode 1b) der Extraktion.

PAK [%]	Nap	Ace	Fln	Phe	Fth	BaA	BaP
Methode 1	111	87	94	92	101	107	84
Methode 1	108	84	94	89	94	98	74
Methode 1	104	90	101	94	97	107	76
Methode 1b	108	96	106	103	105	113	82
Methode 1b	149	113	108	103	101	104	68
Methode 1b	102	87	93	93	93	97	75

**Tab. 4.9:** Prozentuale Wiederfindung der PCB für Adsorberkartuschen (15 g IRA-743) mit Zugabe des internen Standards nach (Methode 1) und vor (Methode 1b) der Extraktion.

PCB [%]	Nr. 52	Nr. 138	Nr. 180
Methode 1	92	94	74
Methode 1	91	87	67
Methode 1	97	90	72
Methode 1b	99	108	85
Methode 1b	96	92	73
Methode 1b	93	93	99

**Tab. 4.10:** Prozentuale Wiederfindung der Pestizide für Adsorberkartuschen (15 g IRA-743) mit Zugabe des internen Standards nach (Methode 1) und vor (Methode 1b) der Extraktion.

Pestizide [%]	Lindan	DDE	DDD	DDT
Methode 1	38	58	59	51
Methode 1	45	55	53	37
Methode 1	48	64	58	50
Methode 1b	51	71	63	59
Methode 1b	69	62	63	49
Methode 1b	55	72	68	53

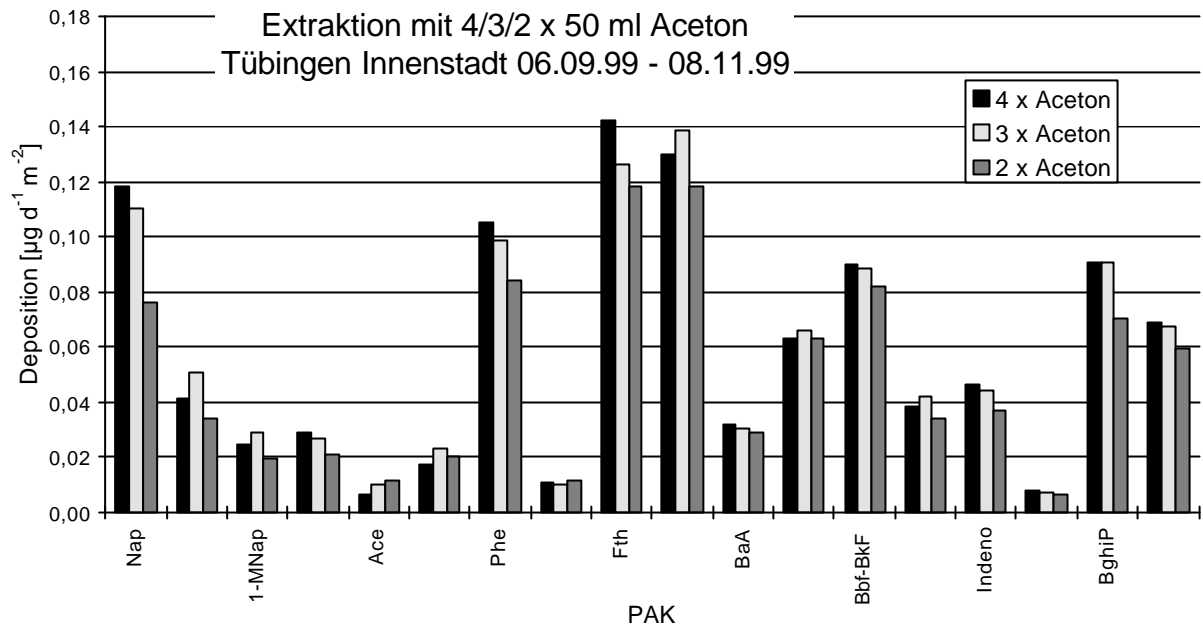
Auf die Darstellung der Wiederfindungsraten für die Phthalate wurde verzichtet, da es trotz oder wegen des Auswaschens aller verwendeten Glasgeräte mit Aceton zu erheblichen Hintergrundbelastungen kam.

Tab. 4.8 - 4.10 zeigen, dass der Zeitpunkt der Zugabe von internem Standard keinen großen Einfluss auf die Wiederfindungen hat, dieser also vollständig extrahiert wird. Des weiteren zeigen die Wiederfindungen für die Pestizide in Tab. 4.10, dass im Gegensatz zu Tab. 4.3, Lindan, DDD und DDT doch relativ gut extrahiert werden können, da sie nach der kurzen Standzeit noch nicht isomerisiert bzw. im Fall von DDD und DDT noch nicht zu DDE umgewandelt worden sind. Daher tritt in Tab. 4.10 auch für DDE kein Befund über 100 % auf.

Da die Validierung der Adsorberkartusche-Methode anhand der PAK durchgeführt wurde, spielten die schlechten Wiederfindungen bei den anderen Stoffgruppen keine Rolle. Es wäre jedoch von Vorteil gewesen, wenn man mit einen Adsorberkartuschentyp und mit dieser Extraktionsmethode das gesamte Schadstoffspektrum hätte abdecken können. Im folgenden sind für die Adsorberkartuschen die für PAK ermittelten Daten dargestellt.

Die einfache Extraktionsmethode (SPE, Methode 1) löst auch das Problem der Hintergrundbelastung durch vorbelastetes Adsorbermaterial. Durch ihre hohe chemische Affinität zum Adsorbermaterial können organische Stoffe aus der Umgebungs- bzw. Laborluft auf den Adsorbern sorbieren. Dadurch kann auch in unbelasteten oder geringbelasteten Proben häufig ein Signal bzw. ein verfälschtes, zu hohes Signal detektiert werden. Das verwendete IRA-743 wurde dabei vor den Versuchen durch mehrmaliges Waschen mit Wasser und Aceton gereinigt. Zur Untersuchung der Hintergrundbelastung wurden bei fast allen Probenahmen (verschlossene) Adsorberkartuschen mitgenommen und anschließend extrahiert. Die Vorgehensweise bei der Reinigung, beim Transport und bei der Extraktion war für diese Blindproben identisch mit der für die anderen Adsorberkartuschen. Es konnte nur in Einzelfällen für die PAK eine wesentliche Hintergrundbelastung gefunden werden, die dann in der Auswertung berücksichtigt wurde.

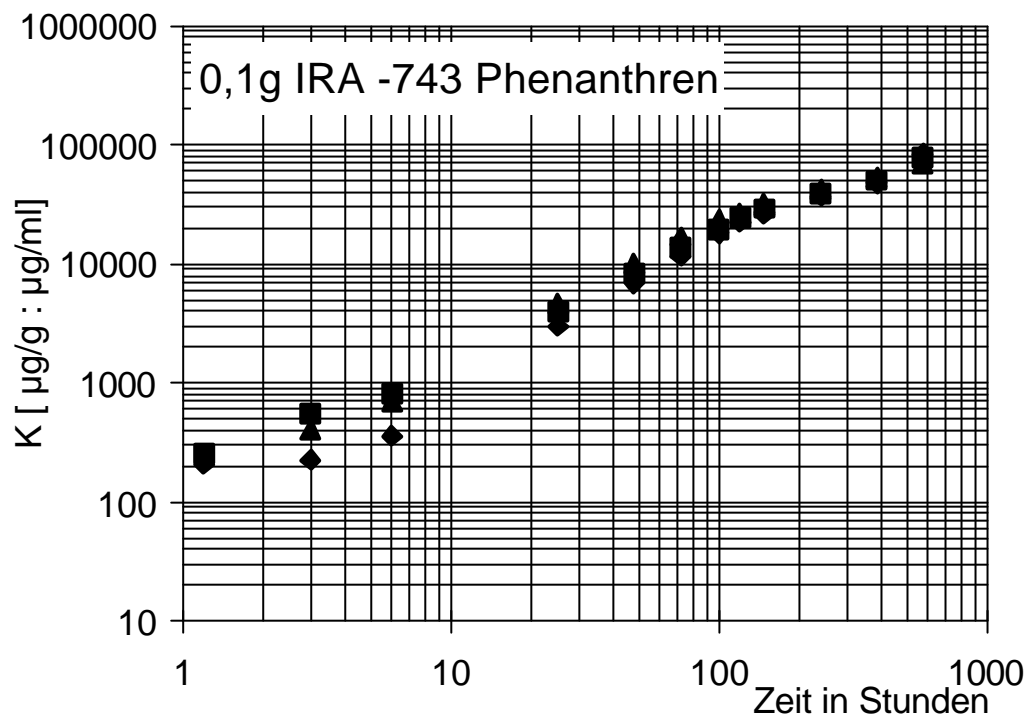
Um zu testen, ob die entwickelte Mehrfach-Extraktionsmethode (mit vierfacher Extraktion, s. Kapitel 3.4.2 SPE mit Methode 1 zum Aufkonzentrieren) ausreichend ist, wurden auch Versuche mit nassen Adsorberkartuschen im Freien unternommen, bei denen untersucht wurde, ob die gefundenen Massen bei vierfacher (viermal 50 ml) Extraktion höher sind als mit dreifacher oder zweifacher Extraktion. Wie Abb. 4.1 zeigt, kann bei zweifacher Extraktion ein leichter Minderbefund festgestellt werden. Die mit dreifacher Extraktion erhaltenen Daten stimmen jedoch fast mit denen der vierfachen überein. Daraus kann man schließen, dass die Vierfachextraktion ausreichend ist, um die PAK vom Adsorbermaterial zu desorbieren.



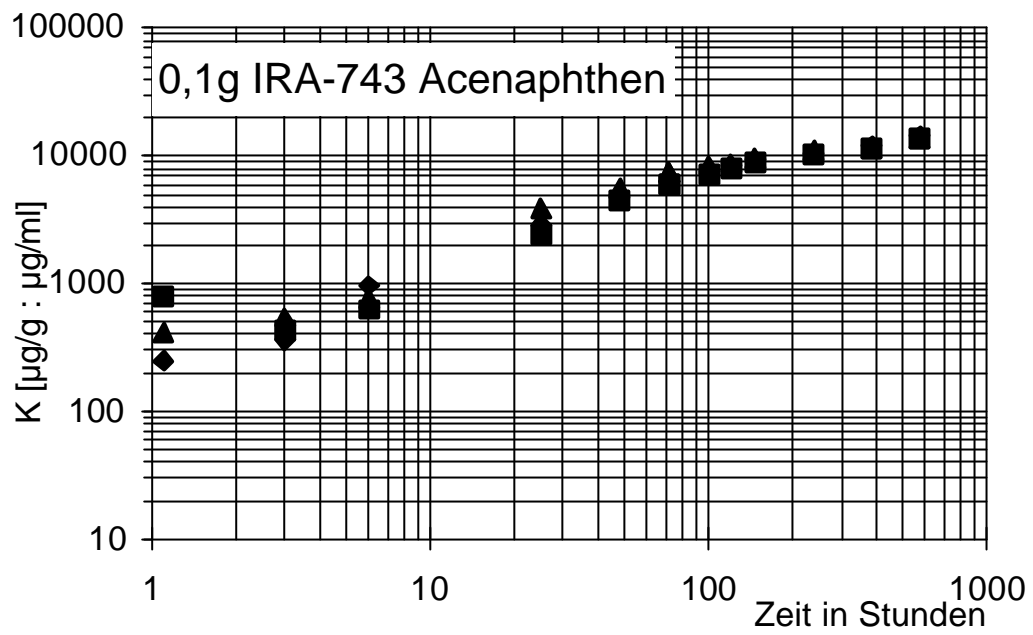
**Abb. 4.1:** Extraktion mit vier, drei bzw. zweimal 50 ml Aceton

## 4.2 Sorptionskinetik des IRA-743

Um die Kinetik im sehr bewegten (fließenden) Wasser der Depositionssammler zu simulieren, wurden für IRA-743 dauernd geschüttelte Batchversuche durchgeführt. Der so erhaltene Verlauf der Sorptionskinetik entspricht eher den realen Bedingungen als bei Versuchsdurchführung ohne Schütteln. An der Lage des Gleichgewichts und damit den Verteilungskoeffizienten bei Versuchsabbruch ändert diese Versuchsdurchführung prinzipiell nichts. In Abbildung 4.2 und 4.3 ist der Verlauf der Sorptionskinetik für 0,1 g IRA-743 und Phenanthren bzw. Acenaphthen dargestellt.



**Abb. 4.2:** Sorptionskinetik von Phenanthren mit 0,1 g IRA-743

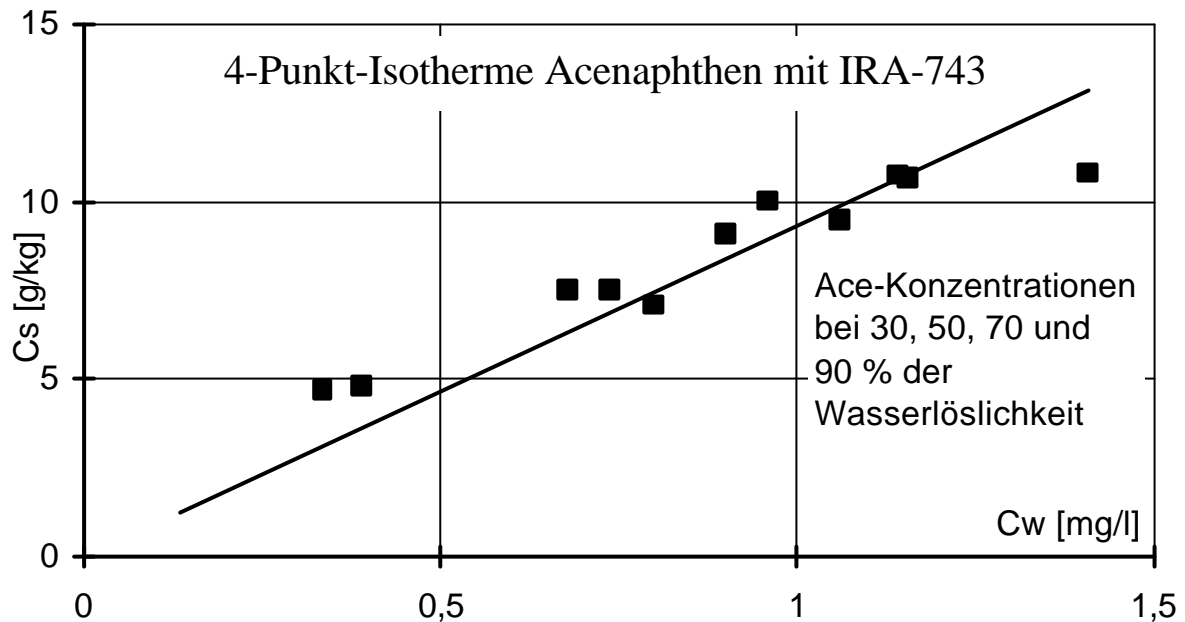


**Abb. 4.3:** Sorptionskinetik von Acenaphthen mit 0,1 g IRA-743

Mit den Versuchen zur Sorptionskinetik erhält man Verteilungskoeffizienten ( $K_p$ ) von knapp 100 000 ml/g für Phenanthren und über 10 000 ml/g für Acenaphthen. Auch nach kurzer Zeit werden schon ausreichend hohe Verteilungskoeffizienten erreicht.

### 4.3 Sorptionsisotherme des IRA-743

Die mit Acenaphthen und 0,1 g IRA-743 für unterschiedliche Wasserkonzentrationen aufgenommene Sorptionsisotherme (Abb. 4.4) zeigt im unteren Konzentrationsbereich einen nahezu linearen Verlauf.



**Abb. 4.4:** Sorptionsisotherme mit Acenaphthen (verschiedene Konzentrationen im Wasser) und 0,1 g IRA-743

Die Ergebnisse zu den Sorptionseigenschaften zeigen, dass das Adsorbiermaterial IRA-743 im relevanten Konzentrationsbereich für die PAK einen relativ linearen Verlauf der Sorptionsisotherme sowie eine ausreichend hohe Sorptionskapazität besitzt.

#### 4.4 Modellrechnung zur Dimensionierung der Adsorberkartuschen

Zur Dimensionierung der Extraktionskartusche bzw. zur Berechnung der Zeit, bis für eine bestimmte Menge an Adsorbermaterial die Retentions-(Sorptions-)Kapazität des Filters überschritten wird, es also zum Durchbruch der Schadstoffe kommt, wurden mit Gleichung 2-2 Modellrechnungen durchgeführt. In Tab. 4.11 sind die verwendeten Parameter aufgeführt.

Man erhält mit den Werten aus Tab. 4.11 ein austauschbares Porenvolumen von 2213 l. Das erhaltene austauschbare Porenvolumen dient nur als Orientierung, da beim Durchfluß des Regenwassers nicht davon ausgegangen werden kann, dass ein Gleichgewicht erreicht wird. Legt man die tatsächliche Kontaktzeit im Sekunden bis Minutenbereich zugrunde, so muss man von einem wesentlich niedrigeren Verteilungskoeffizienten ausgehen. Bei einem Wert für  $K_p$  von 100 (Wert aus Abb. 4.2 bei kurzer Kontaktzeit) würde ein Durchbruch nach ca. 2,6 l erfolgen.

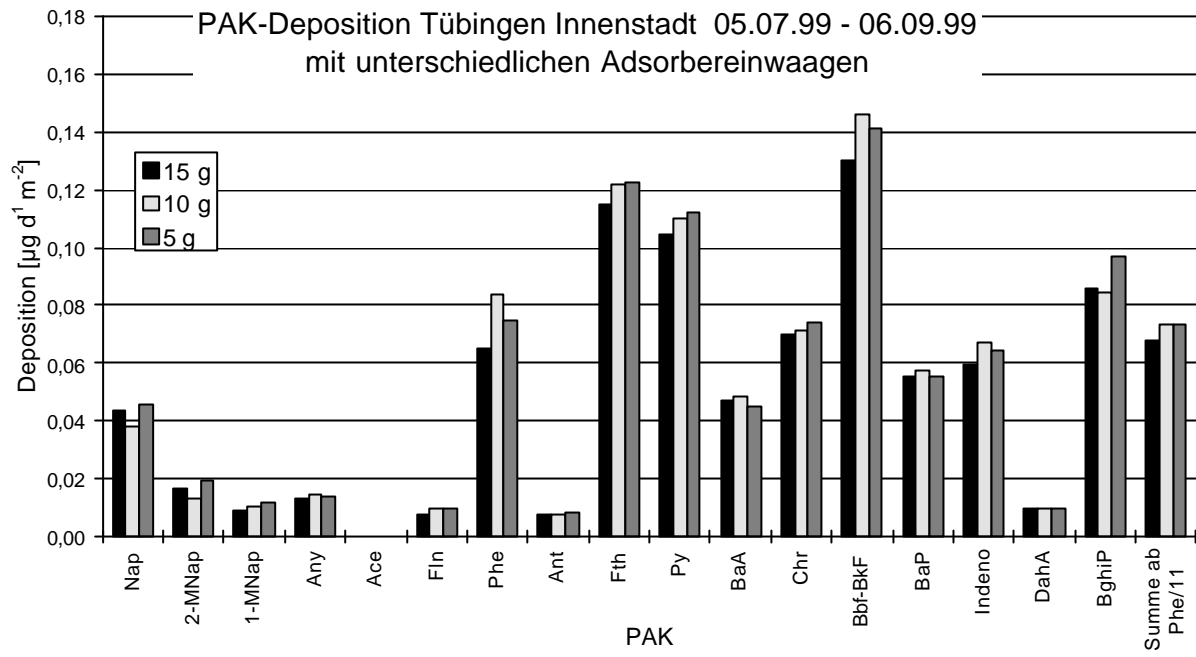
**Tab. 4.11:** Daten zur Dimensionierung der Extraktionskartusche für Phenanthren

Porosität $n$	0,44
Trockenraumdichte $r$	0,64 g/cm <sup>3</sup>
Verteilungskoeffizient $K$	85 000 ml/g
Einwaage IRA-743	15 g
Gesamtvolumen Adsorberbett	40,7 cm <sup>3</sup>
Porenvolumen	17,9 cm <sup>3</sup>

Um zu untersuchen, ob die mit den verwendeten Adsorberkartuschen (15 g Adsorbermaterial) erhaltenen Ergebnisse auch mit weniger Adsorbermaterial (10 g und 5 g) bestätigt werden, wurden drei Kartuschen mit unterschiedlichen Adsorbereinwaagen bei Tests im Freien (Tübingen Innenstadt) eingesetzt.

Die in Abb. 4.5 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass sich die Ergebnisse der Adsorberkartuschen mit 15 g Adsorbermaterial unwesentlich von denen mit geringeren Einwaagen unterscheiden. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Adsorberkartuschen (15 g) erwartungsgemäß mit genügend "Sicherheitsspielraum" (ausreichende Sorptionskapazität) dimensioniert worden sind.





**Abb. 4.5:** Test von nassen Adsorberkartuschen mit unterschiedlichen Adsorbereinwaagen

## 4.5 Ergebnisse der Tests der Adsorberkartuschen im Freien

Bei trockenem Adsorbermaterial spielt v.a. für leichter flüchtige PAK die gasförmige Deposition eine wichtige Rolle. Die Validierung der Sammlermethode mit Adsorberkartuschen umfasste Tests verschiedener Betriebsmodi sowie Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit. Zur Unterscheidung der gasförmigen Deposition von der Gesamtdeposition wurden Adsorberkartuschen in unterschiedlicher Betriebsweise parallel getestet:

Eine **trockene Adsorberkartusche** (gegen Niederschläge abgeschirmt), die nur die gasförmige Deposition erfasst.

Eine **nasse Adsorberkartusche**, die nach Niederschlägen leer läuft und damit sowohl die nasse als auch die trockene Deposition erfasst.

Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit wurden die Adsorberkartuschen mehrfach parallel eingesetzt. Die Extraktion der Adsorberkartuschen erfolgte wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben.

Nachfolgend wird ein Überblick über die Messstellen (mit kurzer Beschreibung), Beprobungsintervalle mit der Anzahl der jeweils parallel verwendeten nassen Adsorberkartuschen und die jeweils gefundenen mittleren Depositionsraten für die PAK von Phe - BghiP (Summe ab Phe) gegeben.

Die berechnete Deposition pro Tag und Quadratmeter (entspricht Summe aus den Extrakten der nassen Adsorberkartuschen und der jeweiligen Trichterwäsche) ist in den Tabellen 4.12 und 4.15 - 4.22 und den Abbildungen 4.6 und 4.9 bis 4.17 dargestellt (auf die Darstellung der Massen unterhalb der Bestimmungsgrenze  $< 0,02 \mu\text{g}$  wurde verzichtet). Der Übersichtlichkeit halber werden bei vielen Beprobungszeiträumen nicht alle, sondern nur zwei repräsentative Zeiträume (einer aus dem Winter und einer aus dem Sommer) dargestellt.

Die ausführliche Darstellung der Depositionsraten der PAK befindet sich im Anhang (Tab. A.1 - A.12).

#### 4.5.1 Standort Kehl

Diese Messstelle (Boden-Intensiv-Dauerbeobachtungsmessstelle) liegt ca. 3 km östlich des Rheins bzw. der Grenze zu Frankreich. Der Standort liegt im Nahbereich des Stadtzentrums, jedoch außerhalb des vermutlich entlang des Rheins verlaufenden, städtischen Immissionsmaximums.

Verwendet wurden Glastrichter mit Adsorberkartuschen aus Glas wie in Kapitel 3.5.1 und 3.5.2 beschrieben.

**Tab. 4.12:** Mittelwerte der Depositionsraten in Kehl als Summe der 12 PAK (Phe - BghiP) in den unterschiedlichen Zeiträumen.

Zeitraum	Anzahl Adsorberkartuschen	$\Sigma$ ab Phe [ $\mu\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ ]
10.11.98 - 05.01.99	2	1,68
24.11.99 - 05.01.99	2	1,47
10.11.98 - 02.03.99	2	1,36
24.11.98 - 02.03.99	2	1,36
02.03.99 - 27.04.99	2	1,20
27.04.99 - 22.06.99	2	1,09
02.03.99 - 22.06.99	1	0,83
05.01.99 - 02.03.99	4	1,29
02.03.99 - 17.08.99	4	0,65
22.06.99 - 17.08.99	4	0,52
17.08.99 - 12.10.99	8	0,47
12.10.99 - 07.12.99	8	0,95

#### 4.5.2 Reproduzierbarkeit der Depositionsmessungen mit Adsorberkartuschen

Die Reproduzierbarkeit zeitgleich verwendeter nasser Adsorberkartuschen ist in Abb. 4.7 beispielhaft an den im Zeitraum 12.10.99 - 07.12.99 in Kehl mit 8-fach Beprobung ermittelten Depositionsraten beschrieben.

Aus den Depositionsraten wurden mit Hilfe von Gl. 4-1 die Standardabweichungen für die einzelnen PAK errechnet.

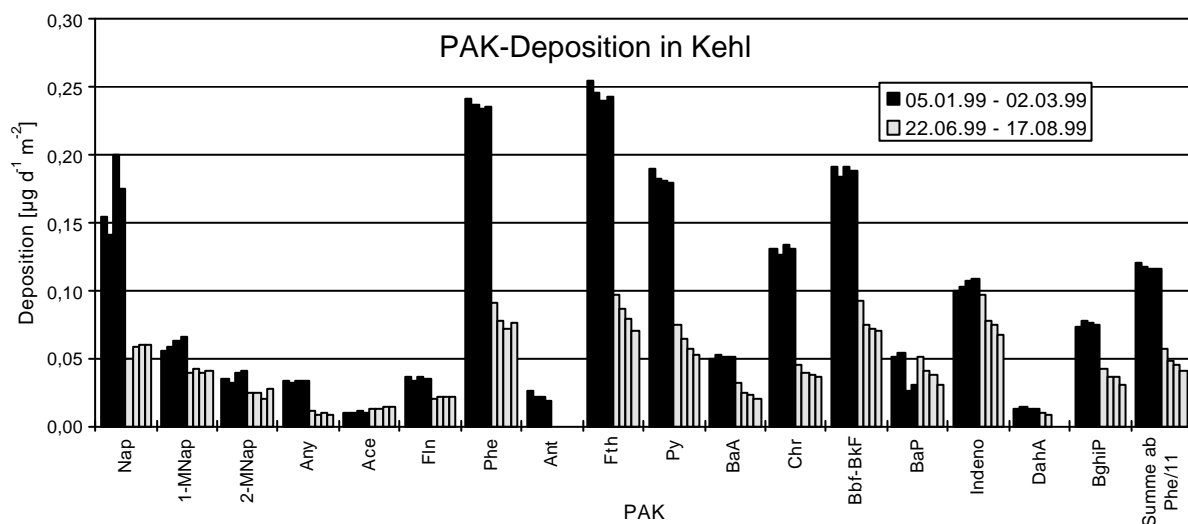
$$SR = \sqrt{\frac{n \sum x^2 - (\sum x)^2}{n(n-1)}} \quad (\text{Gl. 4-1})$$

Die so erhaltene Standardabweichung (SR) der 8 Werte (x) wurden mit 100 multipliziert und durch den Mittelwert dividiert. Die dadurch erhaltenen prozentualen Variationskoeffizienten sind in Tab. 4.13 aufgeführt.

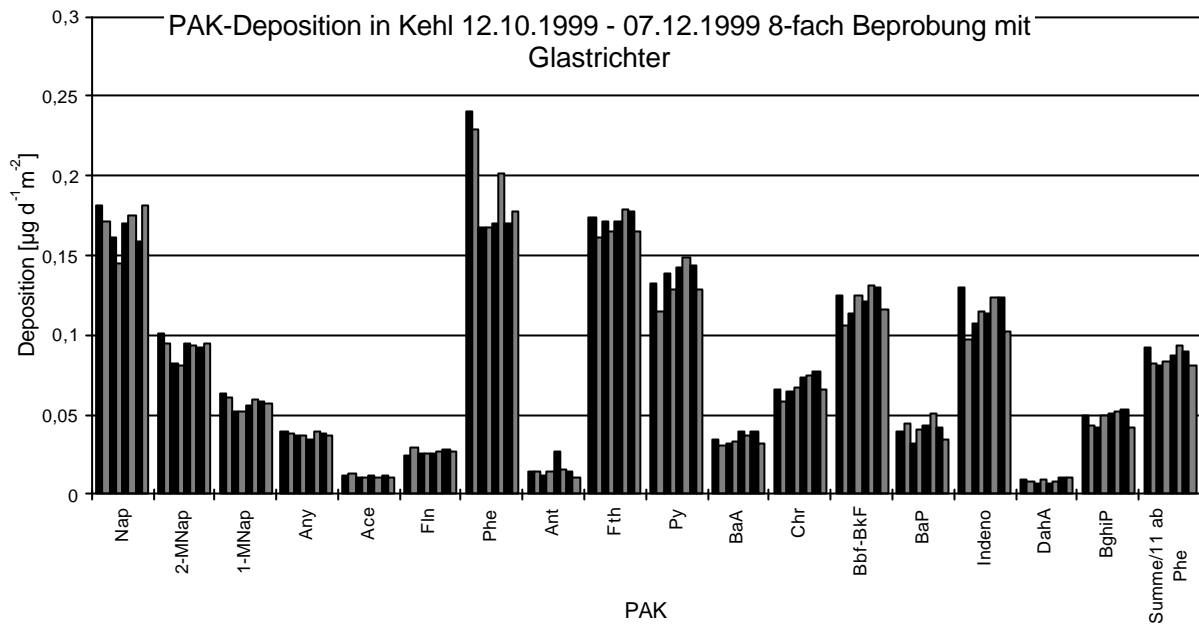
**Tab. 4.13:** Variationskoeffizienten für die Depositionsraten der verschiedenen PAK, die Summe aller PAK und die Summe der 12 PAK (Phe - BghiP); n = 8

PAK	Variationskoeffizient [%]
Nap	7,4
2-MNap	7,5
1-MNap	6,6
Any	4,8
Ace	7,0
Fln	5,1
Phe	15,6
Ant	31,7
Fth	3,6
Py	8,0
BaA	10,2
Chr	9,1
Bbf-BkF	7,1
BaP	14,0
Indeno	10,0
DahA	16,6
BghiP	9,8
Summe alle	5,1
Summe ab Phe	5,9

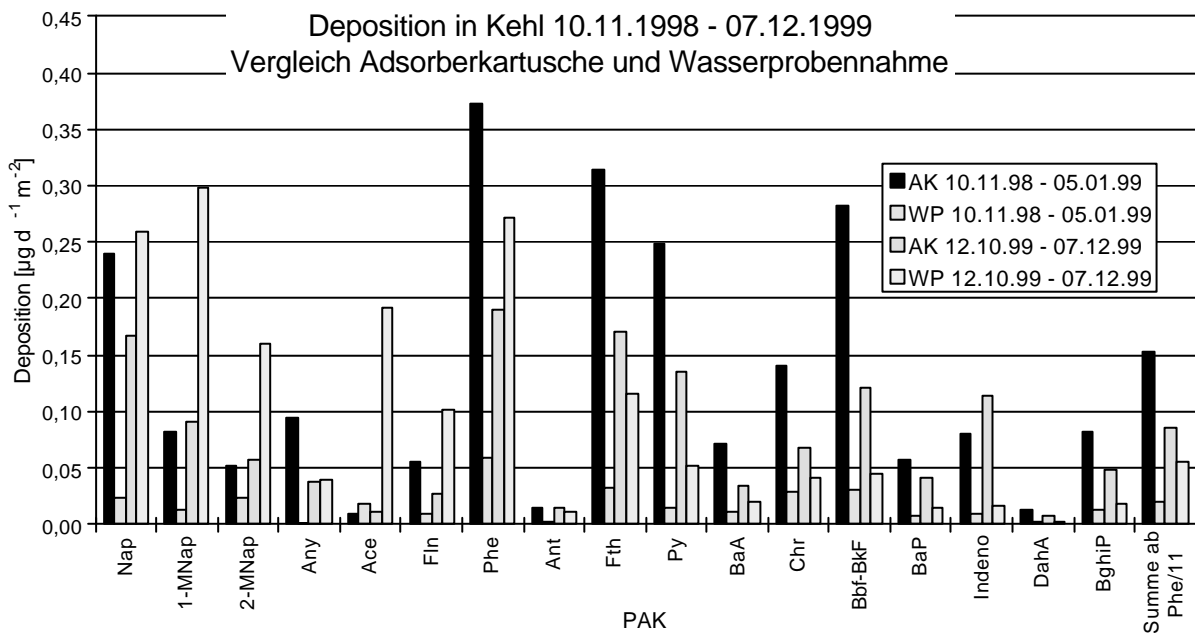
Diese Werte unterstreichen deutlich die sehr gute Reproduzierbarkeit bei den Messungen mit den nassen Adsorberkartuschen.



**Abb. 4.6:** Vergleichende Darstellung der in Kehl über zwei (Winter/ Sommer) von 12 Beprobungsintervallen ermittelten Depositionsraten.



**Abb. 4.7:** Reproduzierbarkeit zeitgleich verwendeter nasser Adsorberkartuschen am Beispiel einer 8-fach Beprobung in Kehl



**Abb. 4.8:** Vergleichende Darstellung der in Kehl über zwei von 6 Beprobungsintervallen (Adsorberkartuschen AK, Wasserproben WP) ermittelten Depositionsraten.

### 4.5.3 Vergleich von nassen Adsorberkartuschen mit Wasserproben in Kehl

In Tab. 4.14 ist die aus Wasserproben der UMEG (vierwöchiges Probenahmeintervall) in Kehl bestimmte Deposition der mit Hilfe von Adsorberkartuschen (achtwöchiges Probenahmeintervall) ermittelten gegenüber-gestellt. V.a. die Proben neueren Datums zeigen ähnliche Werte für die Wasserproben und Adsorberkartuschen, was sich dadurch erklären lässt, dass die Wasserproben alle gleichzeitig aufgearbeitet wurden, die älteren dabei jedoch länger (gekühlt) gelagert worden waren. Dabei kann es durchaus zu Verlusten gekommen sein. Bei teilweise guter Übereinstimmung sieht man (Abb. 4.8) v.a. bei den schwerer flüchtigen PAK einen Minderbefund in den Wasserproben. Die zwei hohen Phenanthren-Werte in den Wasserproben sind auf Hintergrundbelastung zurückzuführen (s. Anhang Tab. A.2).

Insgesamt lässt sich allerdings folgern, dass trotz des höheren Aufwands bei der Wasserprobenahme doch teilweise erhebliche Minderbefunde auftreten. Diese Minderbefunde betreffen auch die schwerer flüchtigen PAK, was evtl. auf Sorption oder photochemischen Abbau zurückgeführt werden kann.

**Tab. 4.14:** Vergleichende Darstellung der in Kehl über 6 Beprobungsintervalle (Adsorberkartuschen AK, Wasserproben WP) ermittelten Deposition der Summen der 12 PAK (Phe - BghiP) [ $\mu\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ ].

Kehl Zeitraum	Mittelwert aus den nassen Adsorberkartuschen	Mittelwert aus den Wasserproben
10.11.98 - 05.01.99	1,68	0,22
05.01.99 - 02.03.99	1,29	0,88
02.03.99 - 27.04.99	1,20	0,55
27.04.99 - 22.06.99	1,09	1,16
22.06.99 - 17.08.99	0,52	1,34
17.08.99 - 12.10.99	0,51	0,30
12.10.99 - 07.12.99	0,95	0,61

#### 4.5.4 Standort Forst bei Bruchsal

Diese Messstelle liegt nur wenige Meter von der Autobahn (A5) entfernt. Auf den anderen Seiten ist der Standort von Wald eingerahmt.

Verwendet wurden Glasrichter mit Adsorberkartuschen aus Glas.

**Tab. 4.15:** Mittelwerte der Depositionsraten in Forst bei Bruchsal als Summe der 12 PAK (Phe - BghiP) in den unterschiedlichen Zeiträumen.

Zeitraum	Anzahl Adsorberkartuschen	$\Sigma$ ab Phe [ $\mu\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ ]
03.02.99 - 27.04.99	3	1,46
27.04.99 - 17.08.99	3	2,03
17.08.99 - 07.12.99	3	0,81
07.12.99 - 28.03.00	3	1,18

#### 4.5.5 Standort Schauinsland

Diese Messstelle liegt oberhalb Freiburgs in ca. 1200 m Höhe in einem Landschaftsschutzgebiet im Schwarzwald.

Verwendet wurden Glasrichter mit Adsorberkartuschen aus Glas.

**Tab. 4.16:** Mittelwerte der Depositionsraten auf dem Schauinsland als Summe der 12 PAK (Phe - BghiP) in den unterschiedlichen Zeiträumen.

Zeitraum	Anzahl Adsorberkartuschen	$\Sigma$ ab Phe [ $\mu\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ ]
22.06.99 - 12.10.99	2	0,18
12.10.99 - 01.02.00	2	0,40
01.02.00 - 23.05.00	2	0,62
23.05.00 - 12.09.00	1*	0,21

\*Für den Zeitraum 23.05.00 - 12.09.00 gibt es nur einen Wert, wegen einer verstopften Adsorberkartusche.

#### 4.5.6 Standort Bottrop

Diese Messstelle liegt in einem Wohngebiet, allerdings in direkter Nachbarschaft zu einer Kokerei.

Verwendet wurden Glastrichter mit Adsorberkartuschen aus Glas.

**Tab. 4.17:** Mittelwerte der Depositionsraten in Bottrop als Summe der 12 PAK (Phe - BghiP) in den unterschiedlichen Zeiträumen.

Zeitraum	Anzahl Adsorberkartuschen	$\Sigma$ ab Phe [ $\mu\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ ]
28.06.99 - 27.08.99	2	3,97
27.08.99 - 29.10.99	2	5,35
29.10.99 - 21.01.00	2	8,02
21.01.00 - 13.04.00	2	4,79
13.04.00 - 12.07.00	2	2,31



#### 4.5.7 Standort Zugspitze

Diese Messstelle liegt in ca. 2650 m Höhe unterhalb des Gipfels der Zugspitze auf einer Terrasse der Forschungsstation *Schneefernerhaus*.

Verwendet wurden vier nasse Adsorberkartuschen (davon je zwei aus Glas und zwei aus Edelstahl (E) in ähnlicher Bauweise) mit Glastrichter.

Im Zeitraum 22.09.99 - 13.01.00 wurde nur bei einer Glaskartusche eine Trichterwäsche durchgeführt. Da dabei das Waschmethanol im Trichter einzufrieren drohte, wurden die anderen Trichter nicht gespült. Bei der Trichterwäsche konnten auch keine nennenswerten PAK-Massen detektiert werden, d.h. der Großteil der PAK-Deposition wurde durch die Adsorberkartuschen erfasst. Im Zeitraum 13.01.00 - 26.06.00 wurde aus dem gleichen Grund (10 cm Neuschnee) keine Trichterwäsche durchgeführt.

**Tab. 4.18:** Mittelwerte der Depositionsraten auf der Zugspitze als Summe der 12 PAK (Phe - BghiP) in den unterschiedlichen Zeiträumen.

Zeitraum	Anzahl Adsorberkartuschen	$\Sigma$ ab Phe [ $\mu\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ ]
20.07.99 - 22.09.99	2	0,25
20.07.99 - 22.09.99 (E)	2	0,36 und 1,59*
22.09.99 - 13.01.00	2	0,31
22.09.99 - 13.01.00 (E)	2	0,16
13.01.00 - 26.06.00	2 <sup>#</sup>	0,08
13.01.00 - 26.06.00 (E)	1 <sup>#</sup>	0,10
26.06.00 - 15.11.00	2 <sup>#</sup>	0,41
26.06.00 - 15.11.00 (E)	1 <sup>#</sup>	0,28

\*Für den Zeitraum 20.07.99 - 22.09.99 wurden bei den Edelstahlkartuschen zwei stark unterschiedliche Werte gefunden.

<sup>#</sup>Im Zeitraum 13.01.00 - 26.06.00 kam es bei einer Edelstahlkartusche zum Glasbruch an dem Verbindungsstück zwischen Trichter und Adsorberkartusche (nur ein Wert). Eine der beiden Glassäulen konnte trotz Glasbruchs extrahiert werden. Im Zeitraum 26.06.00 - 15.11.00 gibt es deshalb auch nur einen Wert für die Edelstahlkartuschen.

#### 4.5.8 Standort Tübingen Innenstadt

Diese Messstelle liegt in der Innenstadt Tübingens auf einem Balkon direkt an einer Hauptverkehrsstraße mit starkem Busverkehr.

Verwendet wurden Edelstahltrichter mit Adsorberkartuschen aus Glas.

Dargestellt sind hier nur die Daten von drei nassen Adsorberkartuschen. Zeitweise waren hier auch mehr (bis zu 12) im Einsatz, die Daten davon sind in anderen Kapiteln aufgeführt, da sie z.B. für Durchbruchtests, Extraktionsversuche usw. verwendet wurden.

**Tab. 4.19:** Mittelwerte der Depositionsraten in Tübingen (Innenstadt) als Summe der 12 PAK (Phe - BghiP) in den unterschiedlichen Zeiträumen.

Zeitraum	Anzahl Adsorberkartuschen	$\Sigma$ ab Phe [ $\mu\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ ]
07.09.98 - 02.11.98	3	1,26
02.11.98 - 04.01.99	3	1,58
04.01.99 - 01.03.99	2*	1,50
01.03.99 - 03.05.99	3	1,70
03.05.99 - 05.07.99	3	0,96
05.07.99 - 06.09.99	3	0,62
06.09.99 - 08.11.99	3	0,49
08.11.99 - 10.01.00	3	1,62
10.01.00 - 06.03.00	3	1,21

\* ein Glasbruch

#### 4.5.9 Standort Tübingen Weststadt

Diese Messstelle liegt in der Weststadt Tübingens. Der Wind kommt an diesem Standort hauptsächlich aus einem überwiegend landwirtschaftlich genutzten Gebiet.

Verwendet wurden Edelstahltrichter mit Adsorberkartuschen aus Glas.

**Tab. 4.20:** Mittelwerte der Depositionsraten in Tübingen (Weststadt) als Summe der 12 PAK (Phe - BghiP) in den unterschiedlichen Zeiträumen.

Zeitraum	Anzahl Adsorberkartuschen	$\Sigma$ ab Phe [ $\mu\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ ]
14.12.98 - 08.02.99	3	0,35
08.02.99 - 02.03.99	0*	-
02.03.99 - 22.06.99	3	0,40
22.06.99 - 12.10.99	3	0,14
12.10.99 - 01.02.00	1 <sup>#</sup>	0,45

\*Glasbruch, keine Werte; <sup>#</sup>doppelter Glasbruch, deshalb nur eine Probe

Glasbruch trat hier infolge von Sturm (Orkan Lothar, Dez., 1999) in Kombination mit Eisbildung am Übergang Edelstahltrichter/Glaskartusche auf.

#### 4.5.10 Standort Reutlingen

Diese Messstelle liegt auf einem Hochhausdach (ca. 50 m über dem Boden) in der Weststadt Reutlingens. Auch an diesem Standort kommt der Wind hauptsächlich aus einem überwiegend landwirtschaftlich genutzten Gebiet.

Verwendet wurden Edelstahltrichter mit Adsorberkartuschen aus Glas.

**Tab. 4.21:** Mittelwerte der Depositionsraten in Reutlingen als Summe der 12 PAK (Phe - BghiP) in den unterschiedlichen Zeiträumen.

Zeitraum	Anzahl Adsorberkartuschen	$\Sigma$ ab Phe [ $\mu\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ ]
21.11.98 - 17.02.99	3	0,36
17.02.99 - 24.06.99	3	0,30
24.06.99 - 29.10.99	3	0,13
29.10.99 - 30.12.99	2*	0,55
29.10.99 - 05.02.00	1	0,63

\*zweifacher Glasbruch, wobei die Adsorberkartuschen aber noch extrahiert werden konnten

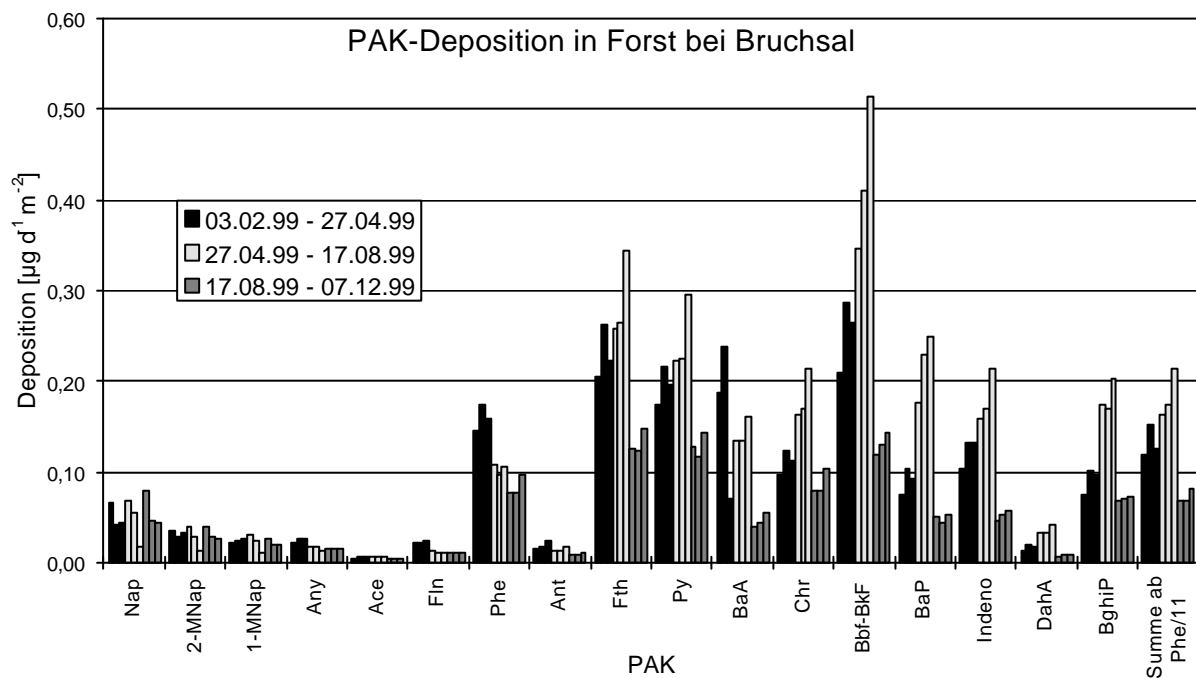
#### 4.5.11 Standort Bad Urach

Diese Messstelle liegt auf einer großen Lichtung in einem Waldgebiet (Abstand zum Waldrand betrug mind. die vierfache Baumhöhe) auf der Schwäbischen Alb oberhalb von Bad Urach (Höhe ca. 740 m).

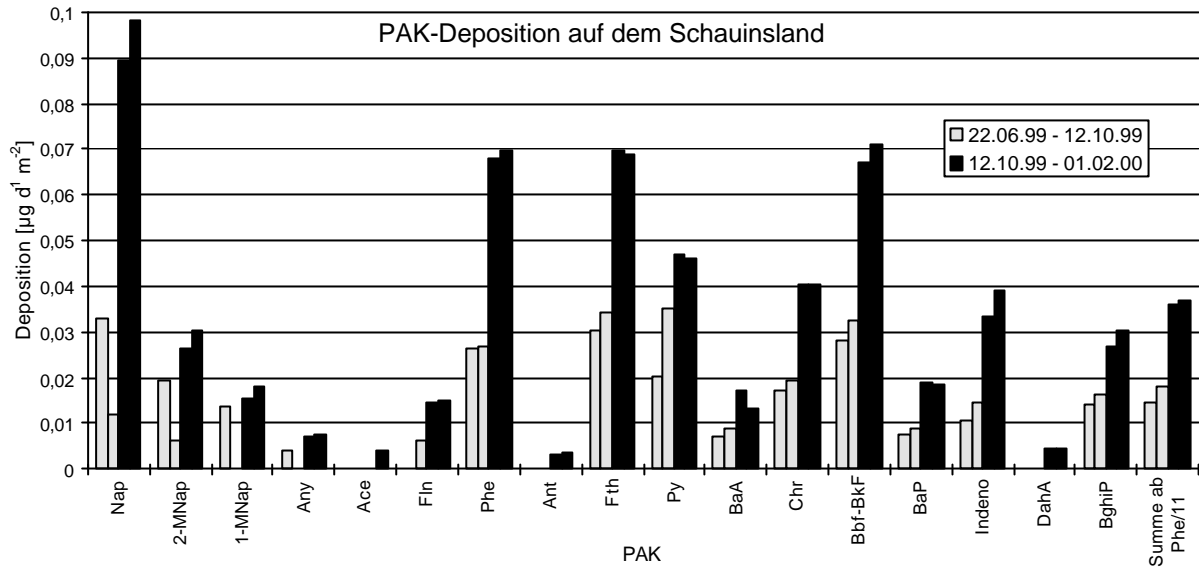
Verwendet wurden Edelstahltrichter mit Adsorberkartuschen aus Glas.

**Tab. 4.22:** Mittelwerte der Depositionsraten in Bad Urach als Summe der 12 PAK (Phe - BghiP) in den unterschiedlichen Zeiträumen.

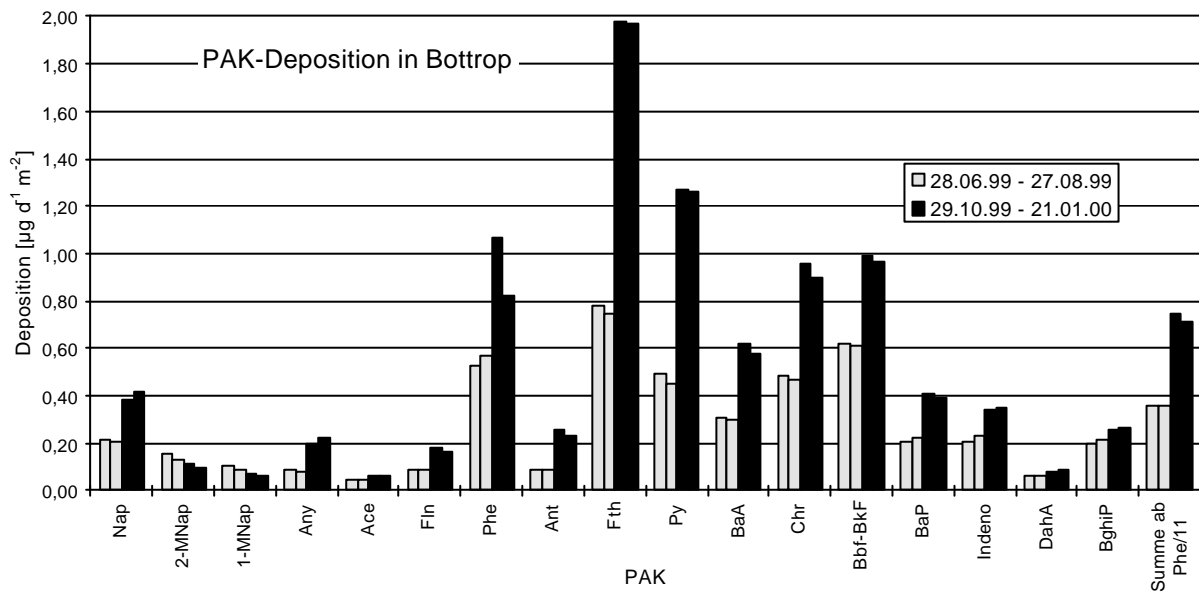
Zeitraum	Anzahl Adsorberkartuschen	$\Sigma$ ab Phe [ $\mu\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ ]
29.04.99 - 28.07.99	3	0,27
28.07.99 - 06.11.99	3	0,09
06.11.99 - 29.04.00 (E)	3	0,71



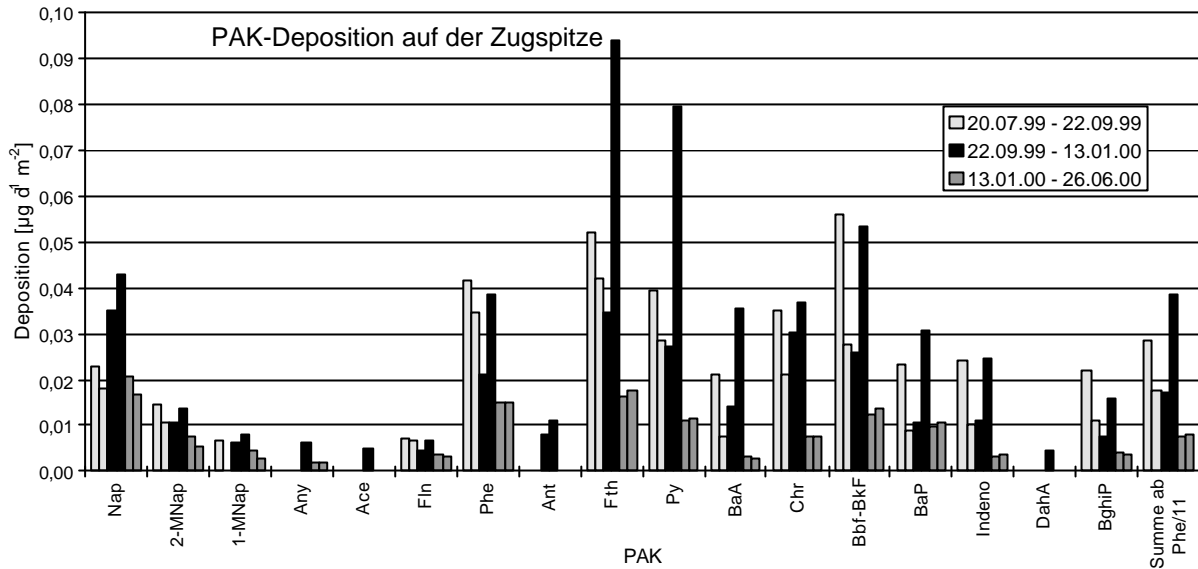
**Abb. 4.9:** Vergleichende Darstellung der in Forst bei Bruchsal über drei von 4 Beprobungsintervallen ermittelten Depositionsraten



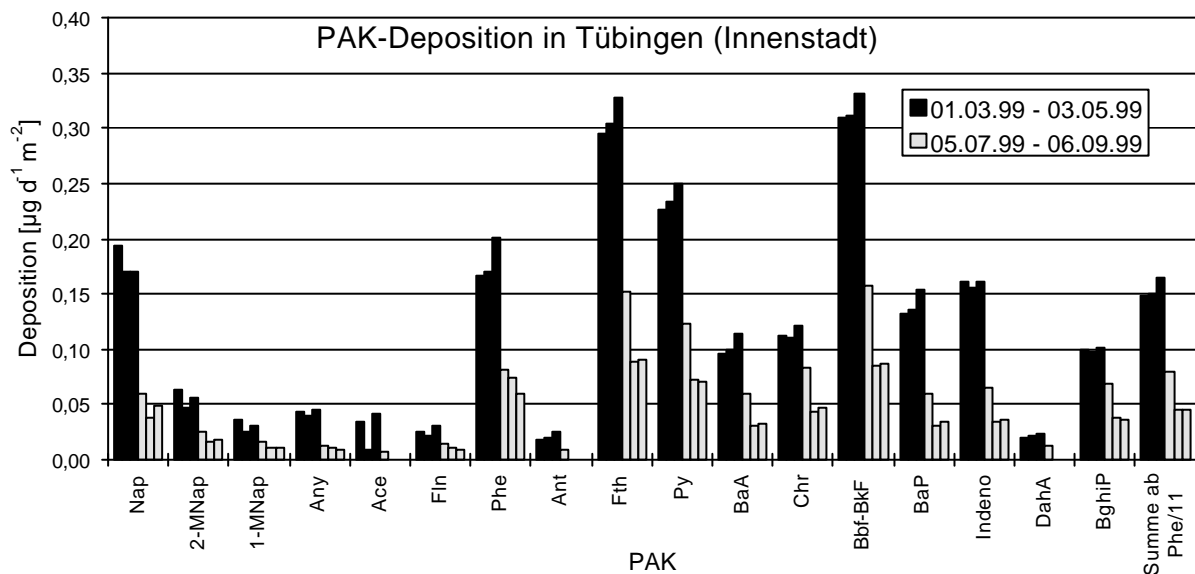
**Abb. 4.10:** Vergleichende Darstellung der auf der Messstation Schauinsland über zwei von 4 Beprobungsintervallen ermittelten Depositionsraten



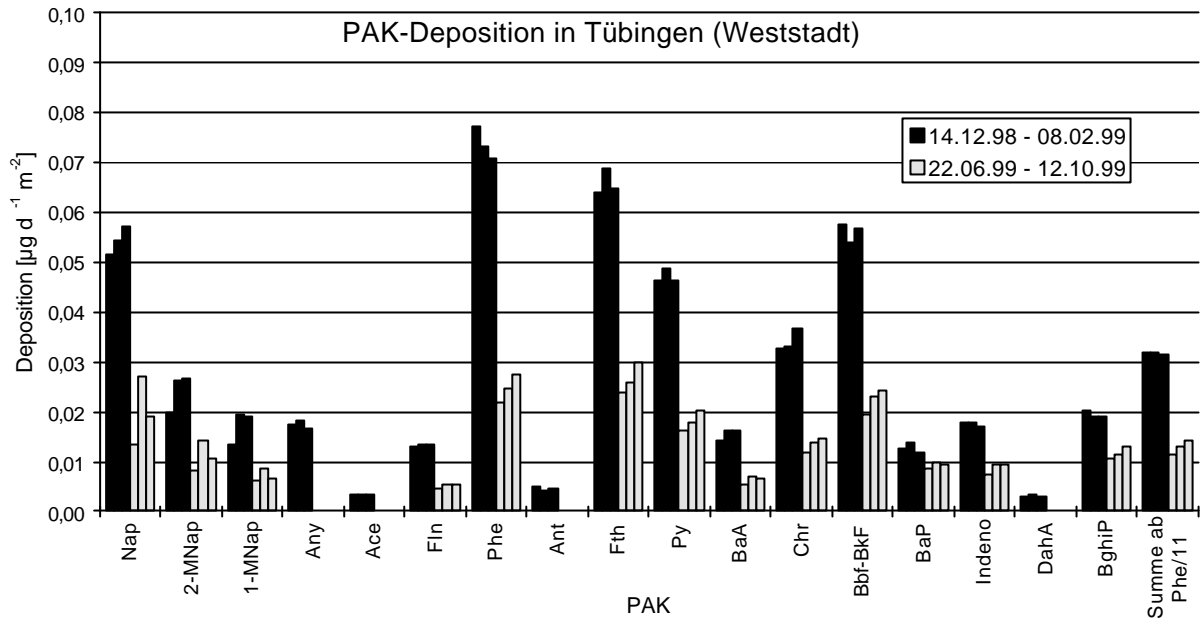
**Abb. 4.11:** Vergleichende Darstellung der in Bottrop über zwei von 5 Beprobungsintervallen ermittelten Depositionsraten



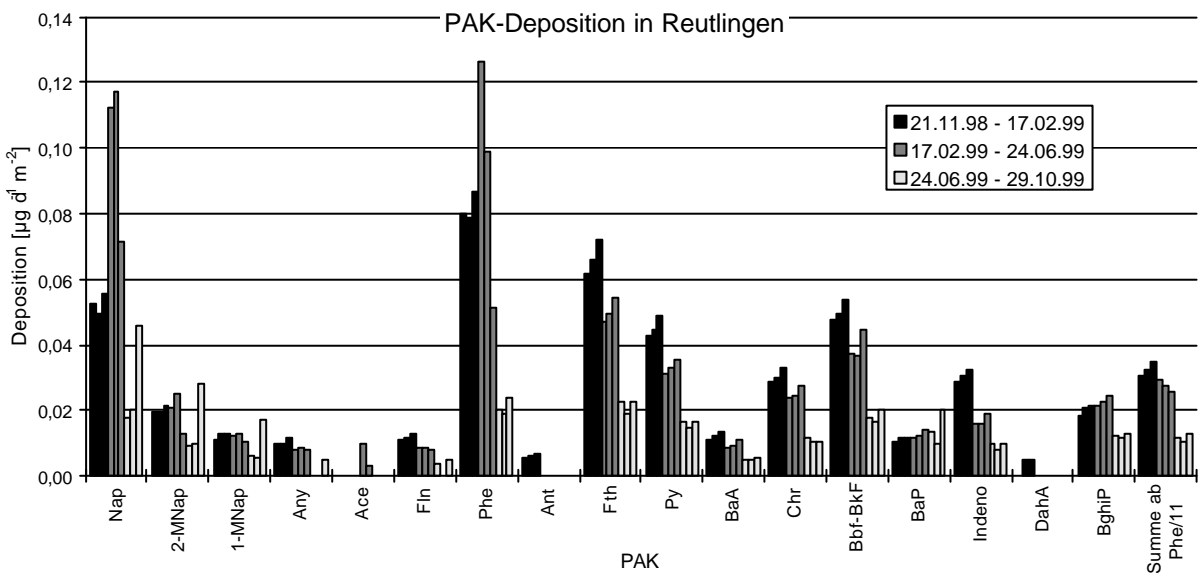
**Abb. 4.12:** Vergleichende Darstellung der auf der Zugspitze über 4 Beprobungsintervalle mit Adsorberkartuschen aus Glas ermittelten Depositionsraten



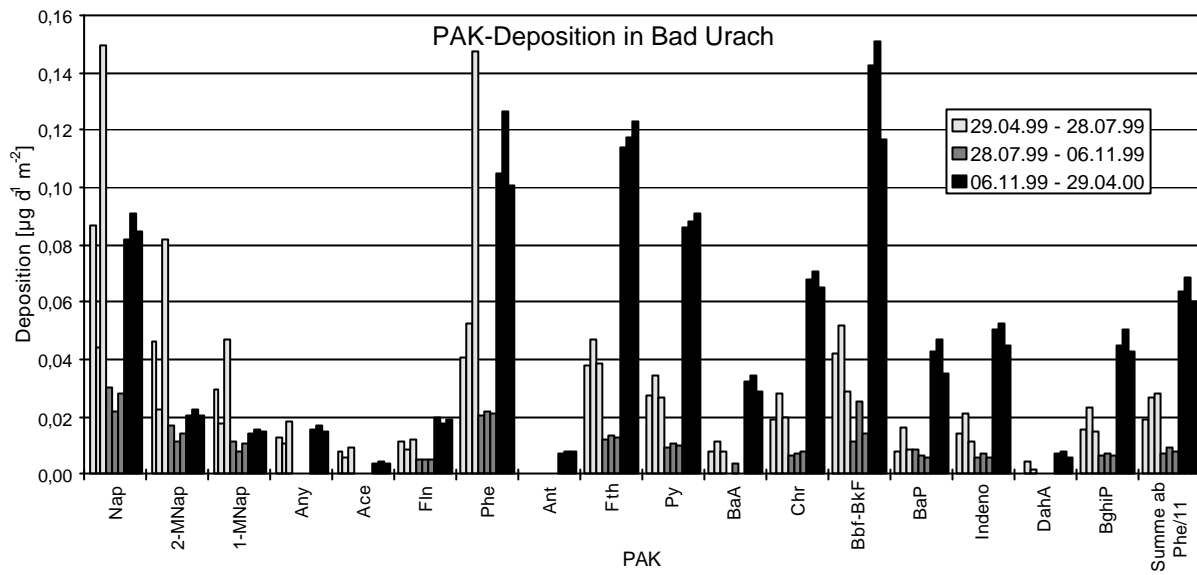
**Abb. 4.13:** Vergleichende Darstellung der in Tübingen (Innenstadt) über zwei von 9 Beprobungsintervallen ermittelten Depositionsraten



**Abb. 4.14:** Vergleichende Darstellung der in Tübingen (Weststadt) über zwei von vier Beprobungsintervallen ermittelten Depositionsraten

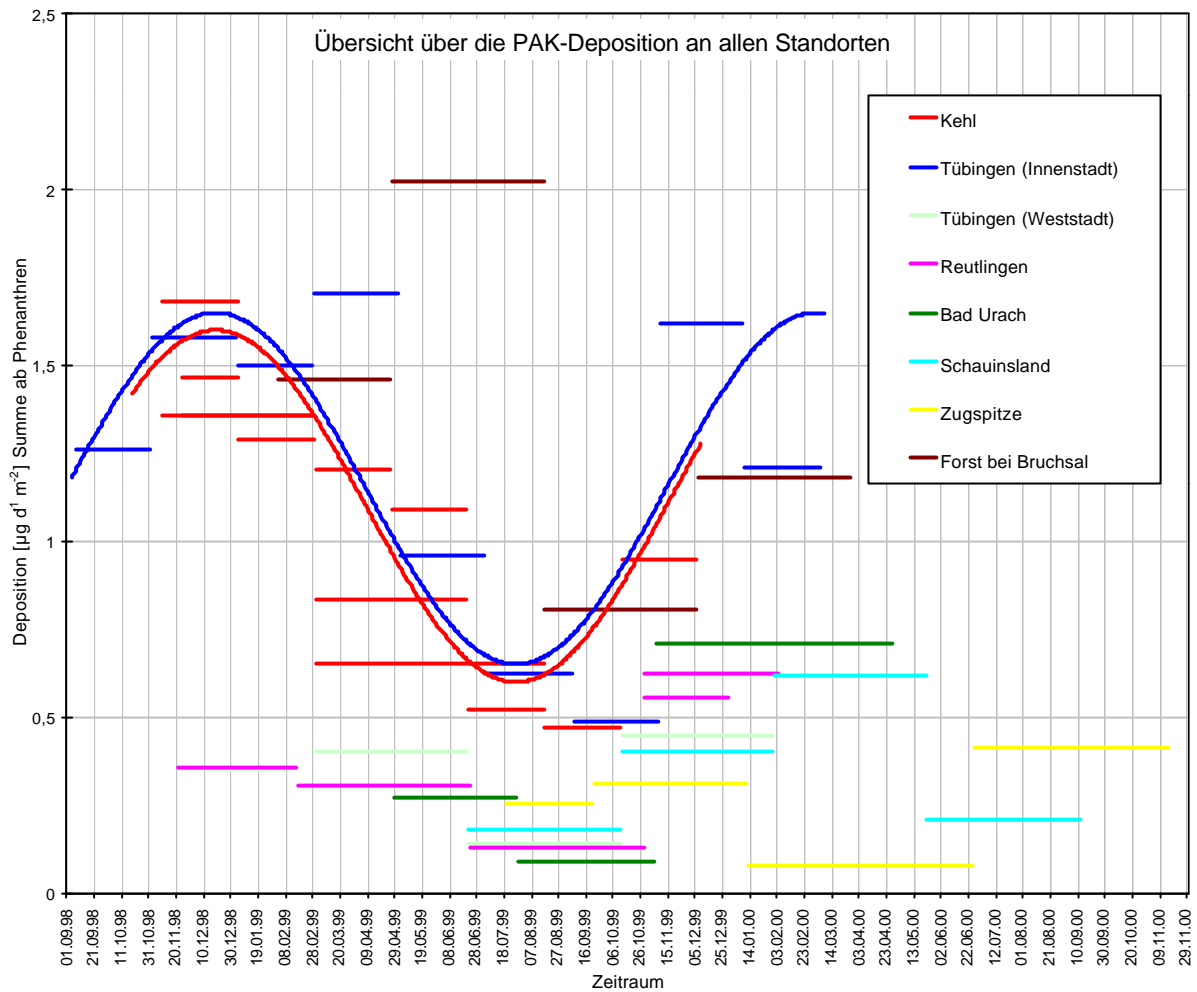


**Abb. 4.15:** Vergleichende Darstellung der in Reutlingen über drei von 5 Beprobungsintervallen ermittelten Depositionsraten



**Abb. 4.16:** Vergleichende Darstellung der in Bad Urach über drei Beprobungsintervalle ermittelten Depositionsraten





**Abb. 4.17:** Vergleichende Darstellung der PAK-Depositionsraten (Summe ab Phenanthren) an allen Standorten über die verschiedenen Zeiträume; auf die Darstellung der Daten von Bottrop (3,97; 5,35; 8,02, 4,79 und 2,31  $\mu\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ ) wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

#### 4.5.12 Diskussion der Ergebnisse der nassen Adsorberkartuschen

Beim Einsatz im Freien zeigten die entwickelten Adsorberkartuschen eine gute Reproduzierbarkeit, sowie einen störungsfreien Betrieb sowohl im Sommer (mit den dazu gehörenden hohen Temperaturen, Algenwuchs, Belastungen durch (tote) Insekten sowie Vogelkot) als auch im Winter (trotz starken Frostes und Schneefalls v.a. im Winter 1998/99), abgesehen von wenigen Glasbrüchen, die v.a. bei der Kombination Edelstahltrichter/Glaskartusche auftraten. Das extreme Winterwetter im Februar 1999 mit heftigen Schneefällen, starkem Frost sowie mit häufig wechselnden Gefrier- und Tauphasen führte zur Zerstörung (Glasbruch) von einzelnen nassen Adsorberkartuschen (ca. 10 % in Tübingen und Reutlingen). Es konnte jedoch in fast allen Fällen noch eine Extraktion des Adsorbermaterials durchgeführt werden. Die Vermutung liegt nahe, dass bei der nassen Adsorberkartusche das aus dem Edelstahltrichter in die Adsorberkartusche fließende Schmelzwasser (durch Tauen des Schnees im Trichter in Folge einer Erwärmung bei kurzzeitiger Sonneneinstrahlung) wegen des noch gefrorenen Adsorberbetts nicht bzw. nicht vollständig abfließen konnte. Dies führte beim Wiedergefrieren u.U. auch erst nach mehrmaliger Wiederholung des Tau- und Gefrierprozesses zu einem Bruch der Glaskartuschen oberhalb des Adsorberbetts (in den meisten Fällen). Diese Art der Beschädigung kann außerdem durch die von Wind hervorgerufenen starken Bewegungen der gesamten Messeinrichtung bewirkt worden sein. Zur Verbesserung der Wintertauglichkeit wurden in Bad Urach und auf der Zugspitze zeitweise Adsorberkartuschen aus Edelstahl (in der Bauweise der Glaskartuschen) verwendet.

In Kehl, Forst bei Bruchsal, Bottrop und auf dem Schauinsland kam es nicht zur Beschädigung von Adsorberkartuschen. Dies könnte daran liegen, dass dort ausschließlich die Kombination Glastrichter/Adsorberkartusche verwendet wurde und die Glastrichter durch die eingesetzten Edelstahlgehäuse besser (wind-)geschützt waren. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit ist, dass die Verbindung von Trichter und Adsorberkartusche über ein Lochseptum ein Befüllen der Kartusche mit Wasser bis an den Rand verhindert, so dass immer ein Luftpolster vorhanden ist, welches ein Ausdehnen des Eises beim Gefrieren zulässt. Mit den so konstruierten Glastrichtern trat auch nur bei zwei Glaskartuschen Glasbruch auf. Dies ereignete sich jedoch unter den extremen Wetterbedingungen auf der Zugspitze. Die Adsorberkartuschen konnten aber in beiden Fällen noch extrahiert werden (ein Klebeband verhinderte ein vollständiges Auseinanderfallen der Glassäulen).

An sämtlichen Standorten ist, wie zu erwarten, zur kälteren Jahreszeit hin ein Ansteigen der Depositionsraten zu beobachten (Abb. 4.17).

Nach Abb. 4.17 lassen sich die untersuchten Gebiete prinzipiell in drei Klassen einteilen:

- **“Reinluftgebiete“** mit sehr niedrigen Depositionsraten ( $\Sigma$  ab Phe bis  $0,5 \mu\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ ). Hierzu kann man die Standorte Schauinsland, Tübingen (Weststadt), Reutlingen, Zugspitze und Bad Urach zählen. In den “Reinluftgebieten“ wurde erwartet, nur die allgemein vorhandene Hintergrundbelastung, unabhängig von lokalen Schadstoffquellen wie z.B. Straßenverkehr zu erfassen. Dies war v.a. bei der Depositionsmessung in dem Waldgebiet auf der Schwäbischen Alb in der Nähe von Bad Urach sowie bei der Forschungsstation *Schneefernerhaus* auf der Zugspitze der Fall. Hier war außerdem das Depositionsmonitoring unter winterlichen Bedingungen über einen Großteil des Messzeitraums möglich und damit auch ausgedehnte Tests zur Wintertauglichkeit bzw. Gefriersicherheit. Dass die Werte auf der Zugspitze nicht so niedrig lagen wie erwartet, dürfte v.a. an dem starken (im Winter und Sommer) Pistenraupenverkehr direkt unterhalb der Messstation und an dem Einsatz benzingetriebener Schneeräumgeräte auf der Terrasse der Forschungsstation liegen. Außerdem bewirkt Schnee

einen sehr effektiven Auskämmeffekt ( "*snow scavening*" ) für hydrophobe organische Stoffe aus der Atmosphäre, sowohl über Adsorption gasförmiger Stoffe als auch durch das Auswaschen von Partikeln (FRANZ & EISENREICH, 1998; WANIA et al., 1998c) und nimmt somit mehr Schadstoffe auf, was zu erhöhter Deposition führt. Ähnliches wurde auch bei Kohlenwasserstoffen im Yellowstone Nationalpark beobachtet (BISHOP et al., 1999). Im Waldgebiet bei Bad Urach ist die nächste Straße über 1 km entfernt und zudem ist das Testfeld noch rundherum von Bäumen abgeschirmt. Hier wurden zusammen mit der Zugspitze somit erwartungsgemäß die niedrigsten Depositionsraten gemessen. Auch auf dem Schauinsland befindet sich die nächste (öffentliche) Straße nicht in unmittelbarer Nähe, was dort ebenfalls zu niedrigen Depositionsraten führt.

Für die niedrigeren Depositionsraten in Reutlingen und Tübingen (Weststadt) dürfte v.a. die Lage verantwortlich sein, da in beiden Fällen der Wind meist aus der Richtung eines überwiegend landwirtschaftlich genutzten Gebietes kommt.

- **Gebiete mit etwas höheren Depositionsraten** ( $\Sigma$  ab Phe  $0,5 - 2 \mu\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ ). Hierzu zählen Kehl, Tübingen (Innenstadt) und Forst bei Bruchsal. Der Straßenverkehr kann als Hauptgrund für die höheren Depositionsraten gesehen werden. So stammen z.B. bis zu 80 % der PAK im Stadtzentrum von Birmingham aus dem Straßenverkehr (LIM et al., 1999). Auch in Brisbane wurden entlang von Straßen höhere PAK-Konzentrationen in der Luft gemessen als an anderen innerstädtischen Orten und somit konnte der Straßenverkehr auch hier als die Hauptquelle für PAK ausgemacht werden (MÜLLER et al., 1998). So erkennt man für die Innenstadt von Tübingen (die Messstelle ist direkt an einer Hauptverkehrsstraße mit starkem Busverkehr gelegen) eine deutlich höhere Deposition als für die am Stadtrand (Weststadt) von Tübingen gelegene Messstelle.

Die in der Innenstadt von Tübingen gefundenen Depositionsraten sind den in Kehl gemessenen ähnlich, was vermutlich auf die unweit des Messfeldes in Kehl verlaufende, viel befahrene Bundesstraße zurückzuführen ist. Auffällig ist außerdem, dass die gefundenen Muster der unterschiedlichen Zeiträume sehr gut übereinstimmen (höchste Massen für Phe, relativ hohe für Fth, Py und Bbf-BkF, untereinander nahezu identische Massen für BaP, Indeno und BghiP usw.).

- **Bottrop als "Extremgebiet"** zeigt sehr hohe PAK-Depositionsraten ( $\Sigma$  ab Phe  $4 - 8 \mu\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ ), was u.a. auch auf eine nahegelegene Kokerei zurückgeführt werden kann (nicht in Abb. 4.17 dargestellt).

#### Vergleich mit anderen Studien und Literaturangaben:

Vergleicht man die an den verschiedenen Standorten ermittelten Depositionsraten (im Anhang aufgeführt) mit denen aus der Literatur, so liegen einzelne Standorte über den Literaturwerten (FRANZ et al., 1991, BRORSTRÖM-LUNDEN, 1995, 1996), aber dennoch in der gleichen Größenordnung. Zudem ist für die meisten PAK eine gute Übereinstimmung mit in anderen Quellen aufgeführten Bereichen gegeben (KREUTZMANN et al., 1997). Die drei PAK Phenanthren, Fluoranthen und Pyren machen nach GEVAO et al. (1998) mehr als 50 % der PAK-Deposition aus. Dies ist mit den hier dargestellten Ergebnissen gut vereinbar, da diese drei PAK auch in den vorliegenden Untersuchungen meist die größten Depositionsraten aufwiesen.

Mit wenigen Ausnahmen (DBP, DEHP) konnten Stoffe aus anderen Stoffgruppen als die PAK nur in sehr geringen Mengen bzw. überhaupt nicht nachgewiesen werden. Dies steht ebenfalls in Übereinstimmung mit den nach der Literatur zu erwartenden, niedrigen

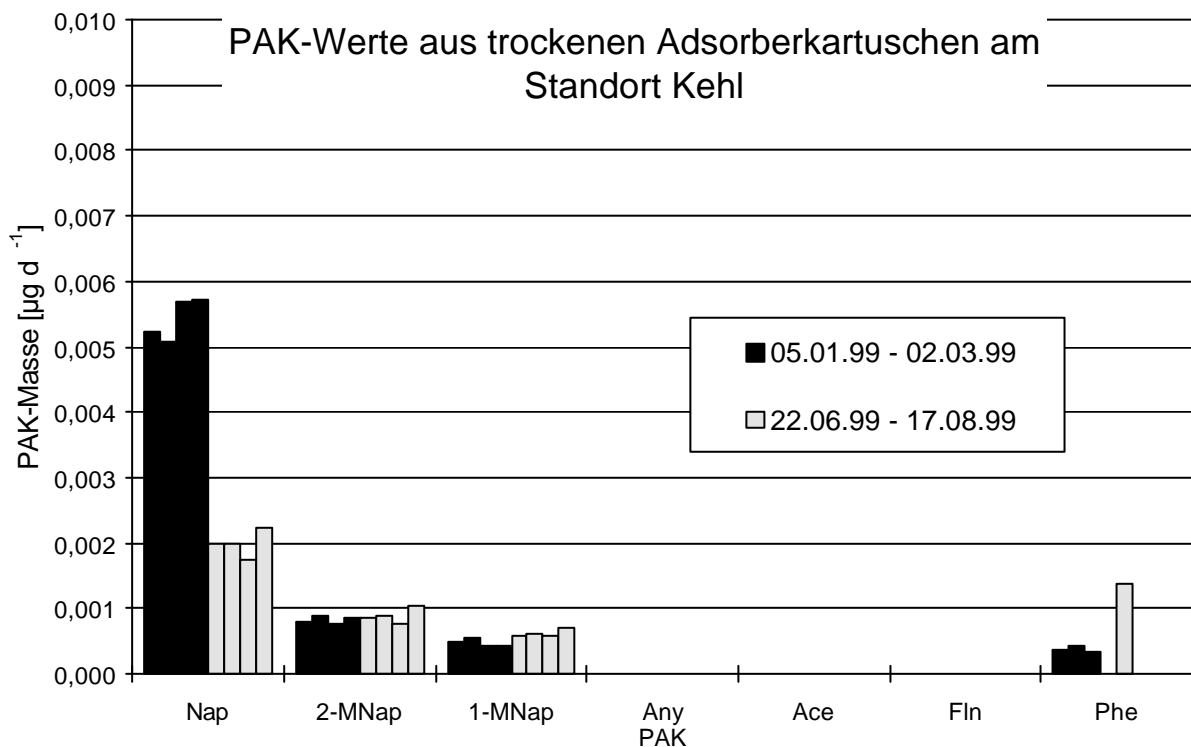
Konzentrationen. Auf eine ausführliche Diskussion der für diese Stoffe ermittelten Depositionsraten wird verzichtet (auch aus dem Grund, dass v.a. für die Phthalate ein enorm hoher Hintergrund gefunden wurde). Im Anhang (Tab. A.22 - 30) sind die Depositionsraten der Pestizide und Phthalate für ausgewählte Zeiträume der verschiedenen Standorte aufgeführt.

#### 4.6 Trockene Adsorberkartuschen - Gasförmige Deposition

Um die gasförmige Deposition zu untersuchen, wurden an allen Messstationen parallel zu den nassen Adsorberkartuschen auch trockene (d.h. niederschlagsgeschützte) verwendet. Vergleichend sind in Abb. 4.18 die mit trockenen Adsorberkartuschen in Kehl für zwei Zeiträume (Sommer/Winter) ermittelten Massen ( $\mu\text{g d}^{-1}$ ) aufgetragen.

Wie erwartet, spielt die trockene Deposition v.a. für die leichter flüchtigen PAK, Naphthaline bis Phenanthren (teilweise bis Pyren, nicht dargestellt) eine Rolle.

Die am Standort Kehl mit trockenen Adsorberkartuschen erhaltenen Massen sind im Anhang (Tab. A.13) aufgeführt. Da die trockenen Adsorberkartuschen an den anderen Standorten keine wesentlich anderen Erkenntnisse liefern, wird auf die Darstellung der dort gefundenen Massen verzichtet, die Daten sind aber im Anhang (Tab. A.14 - 21) aufgeführt.

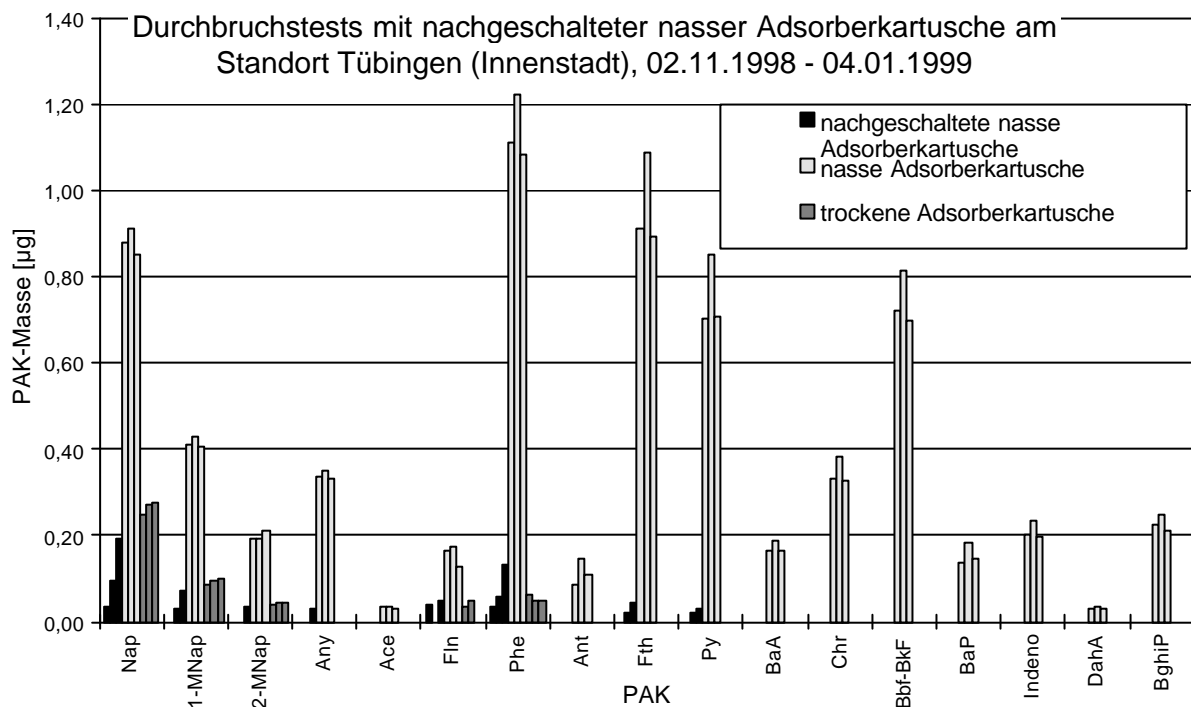


**Abb. 4.18:** Vergleichende Darstellung der in Kehl in zwei der 12 Beprobungsintervalle (je 1-8 trockene Adsorberkartuschen parallel) ermittelten gasförmigen Deposition geteilt durch die Expositionsdauer.

## 4.7 Durchbruchstests

### 4.7.1 Durchbruchstests mit nachgeschalteten nassen Adsorberkartuschen

Im Zeitraum vom 02.11.98 - 04.01.99 wurden den in Tübingen (Innenstadt) betriebenen nassen Adsorberkartuschen noch je eine weitere baugleiche Adsorberkartusche nachgeschaltet. Diese sollte einen evtl. stattfindenden Durchbruch der ersten Adsorberkartusche anzeigen. Diese Adsorberkartuschen zeigten jedoch (Abb. 4.19) nur eine Aufnahme der leichterflüchtigen PAK über die Gasphase, ähnlich wie die trockenen Adsorberkartuschen. Für einen Durchbruch der PAK ergeben sich keine Hinweise.



**Abb. 4.19:** Vergleichende Darstellung der in der Innenstadt von Tübingen über ein Beprobungsintervall (je drei nasse, nachgeschaltete nasse und trockene Adsorberkartuschen parallel) ermittelten Deposition.

### 4.7.2 Durchbruchstests mit nachgeschalteten Glasflaschen und Filtern

Da die PAK oft partikelgebunden vorliegen, besteht die Möglichkeit eines partikelgetragenen Durchbruchs durch die Adsorberkartusche und damit die Gefahr eines Minderbefundes. Deshalb wurde untersucht, wieviele Partikel durch die Adsorberkartusche durchbrechen. Einerseits geschah dies durch Tests im Freien am Standort Kehl mit nachgeschalteten Flaschen und Filtern (Kapitel 4.7.2) und im Labor mit einem Partikelmessgerät (Kapitel 4.7.3). Die dabei erhaltenen prozentualen Durchbrüche sind in Abb. 4.20 dargestellt.

In den vier Zeiträumen vom 22.06.99 - 07.12.99 wurden unter 2 - 4 nassen Adsorberkartuschen Glasflaschen der UMEG installiert, die das Perkolationswasser auffangen. Dieses wurde dann mit Cyclohexan extrahiert. Im Perkolationswasser konnten v.a. von den Naphthalinen, Any, Flu und Phe noch nennenswerte Massen detektiert werden, was

evtl. wieder auf gasförmige Deposition bzw. Hintergrundbelastung zurückzuführen ist. Dies wurde überprüft, indem im Labor Flaschen mit Millipore Wasser gefüllt und dann offen, aber niederschlagsgeschützt für die gleichen Zeiträume in Kehl aufgestellt wurden (Blindwert). Es zeigten sich hier ähnliche, bzw. noch höhere Massen an den eben genannten leichter flüchtigen PAK. Die dabei gefundenen Massen sind nicht ausführlich dargestellt.

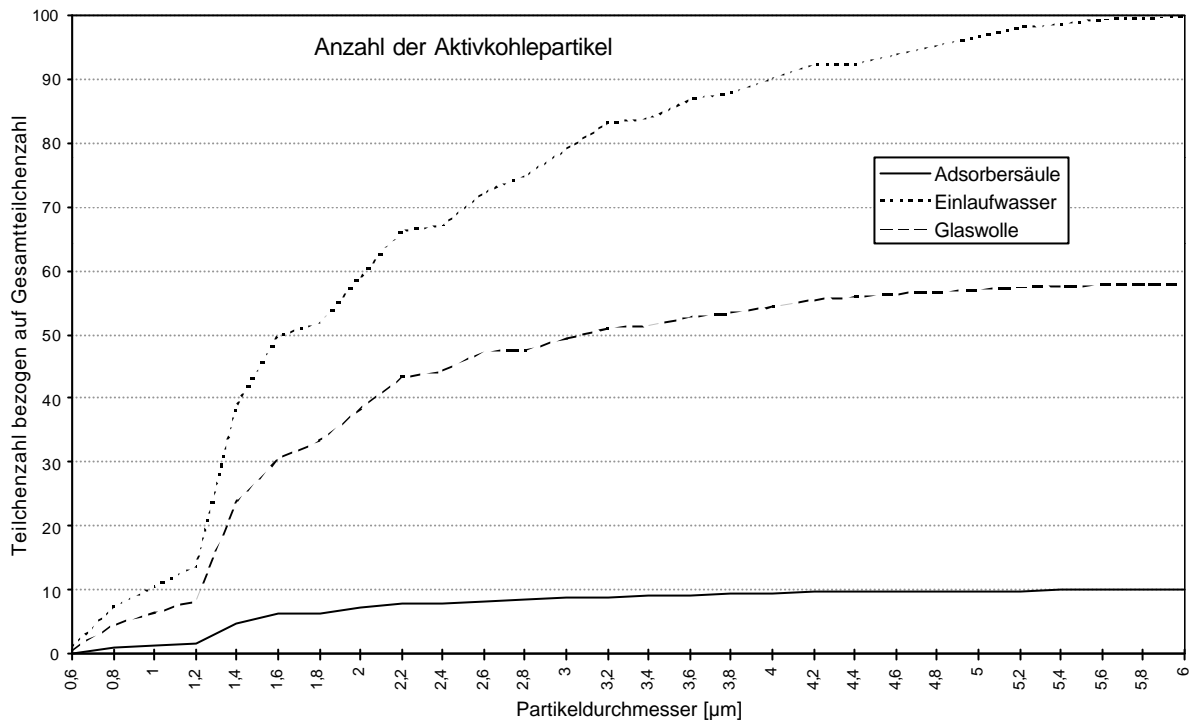
Um einen eventuellen Partikeldurchbruch nachzuweisen, wurden in den drei Zeiträumen vom 12.10.99 - 01.02.00 Schwarzbandfilter direkt unter den Auslauf zweier nasser Adsorberkartuschen befestigt. Die nach Soxhlet-Extraktion der Filter gefundenen Massen waren sehr gering und lagen nicht über den in parallel verwendeten niederschlagsgeschützten Filtern (Blindwert). Die dabei gefundenen Massen sind nicht ausführlich dargestellt.

Zusammenfassend ergab sich, dass weder in den Versuchen mit Wasserflaschen noch mit den Filtern ein Durchbruch an PAK festgestellt werden konnte. Die eigentlich v.a. partikelgebunden PAK (Py - BghiP) wurden nicht in signifikanten Mengen gefunden.

Für die Phthalate, v.a. DEHP wurden ähnliche Ergebnisse erhalten, allerdings mit sehr hoher Hintergrundbelastung.

### **4.7.3 Partikel-Durchbruchstests**

Wie Abb. 4.20 zeigt, kam es auch in diesem Laborversuch zu keinem massiven Durchbruch von Partikeln. Die bei der Glaswolle ohne Adsorbermaterial gemessenen weitaus höheren Partikelmengen zeigen, dass nur ein relativ kleiner Teil der Partikel von der Glaswolle herausgefiltert wird und v.a. das Adsorbermaterial in der Lage ist, Partikel aus dem Niederschlagswasser zu filtrieren (Tiefenfiltration).



**Abb. 4.20:** Darstellung der im Einlauf, im Auslauf einer Adsorberkartusche mit Adsorbermaterial und Glaswolle und im Auslauf einer nur mit Glaswolle gefüllten Adsorbersäule gemessenen aufsummierten Teilchenzahl bezogen auf die im Einlauf gemessene Gesamtteilchenzahl (prozentual). Teilchen größer 6 µm waren nur in geringen Mengen vertreten und sind deshalb nicht dargestellt.

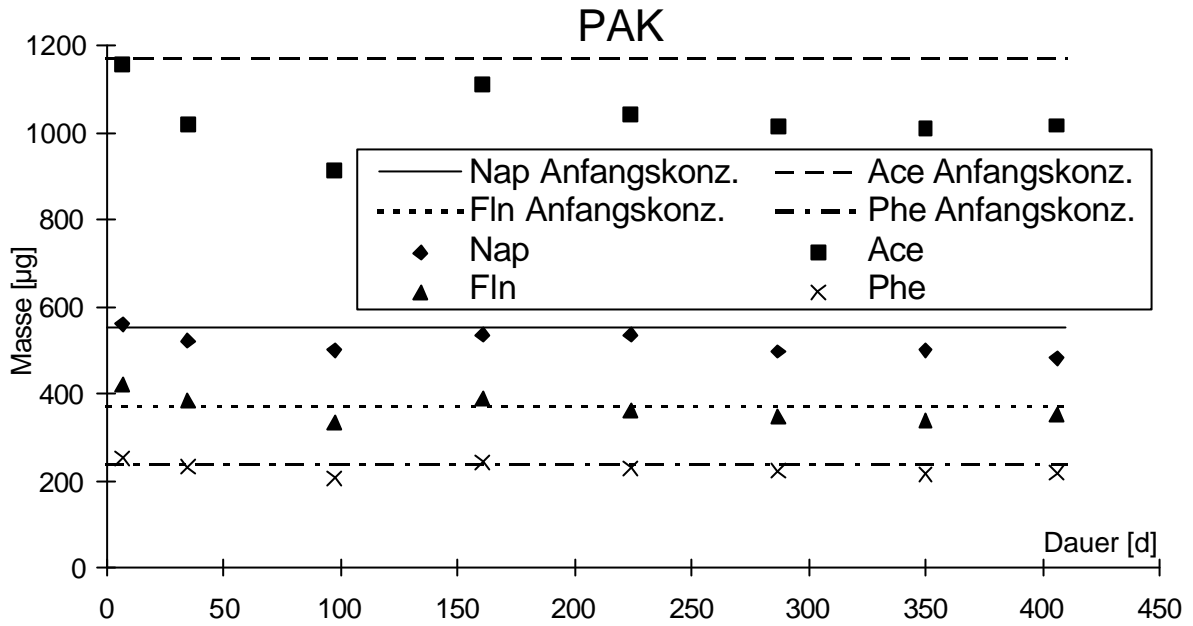
#### 4.8 Versuch zur Langzeitstabilität dotierter Adsorberkartuschen

Bei den Versuchen zur Langzeitstabilität (Abb. 4.21) dotierter Adsorberkartuschen über mehr als 400 Tage im Freien konnte für die PAK keine Abnahme der Konzentrationen beobachtet werden.

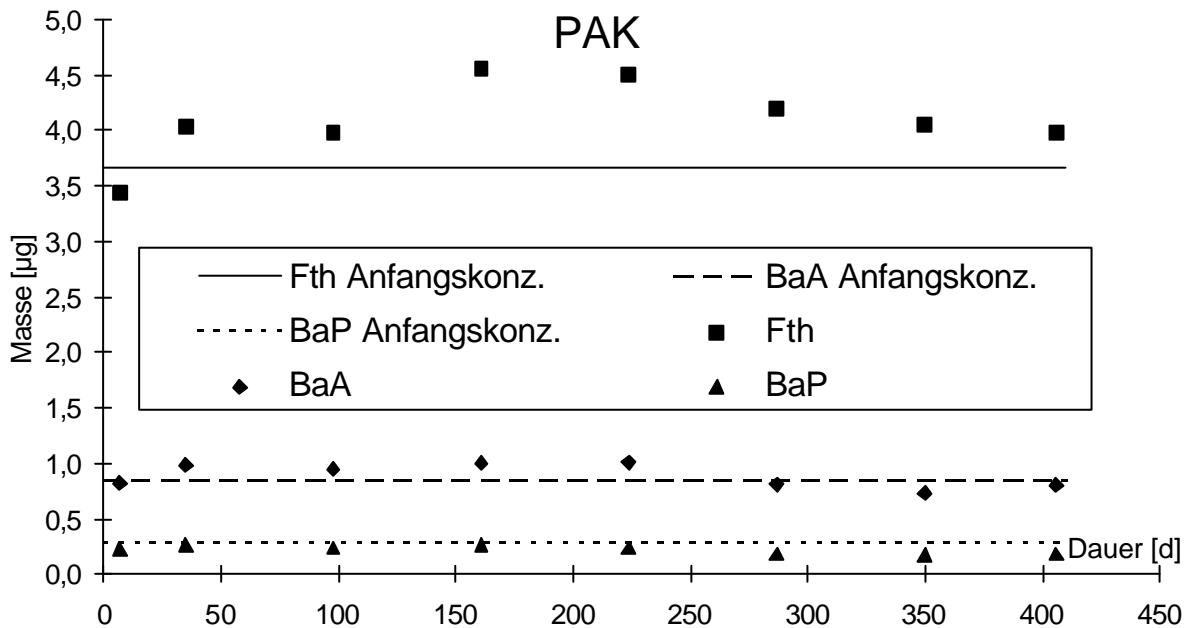
Für die PCB sind die Schwankungen eher auf Messungenauigkeiten zurückzuführen und somit ist dort auch kein Abbau feststellbar.

Bei den Pestiziden bestätigten sich die Vermutungen aus Kapitel 4.1. Es kommt zu einer Abnahme an DDD und DDT und einer Zunahme an DDE, was den Schluss zulässt, dass DDD und DDT teilweise in DDE umgewandelt werden. Auch für Lindan ist ein Abbau zu beobachten.

Die Phthalate zeigen ein sehr unterschiedliches Verhalten. Die gut wasserlöslichen Vertreter DMP und DEP werden kaum gefunden, was an der Extraktionsmethode liegen könnte. DBP zeigt aufgrund der Hintergrundbelastungen starke Schwankungen. Einzig DEHP zeigt ein stabiles mit den PAK vergleichbares Verhalten.



**Abb. 4.21a:** Tests zur Langzeitstabilität dotierter Adsorberkartuschen für PAK



**Abb. 4.21b:** Tests zur Langzeitstabilität dotierter Adsorberkartuschen für PAK



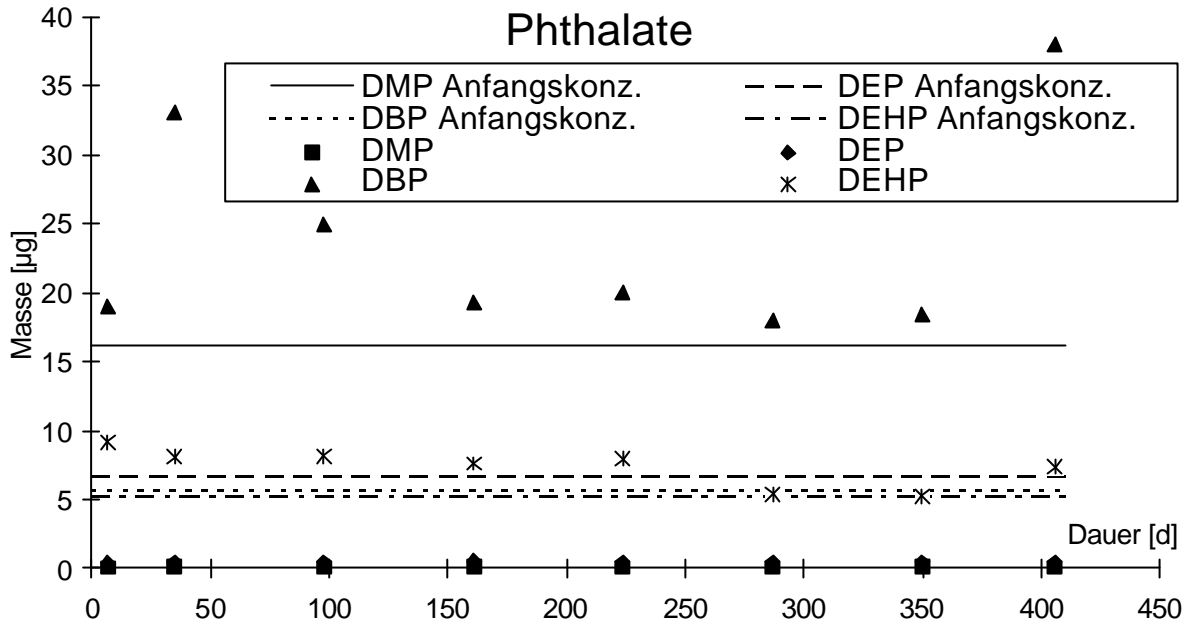


Abb. 4.21c: Tests zur Langzeitstabilität dotierter Adsorberkartuschen für Phthalate

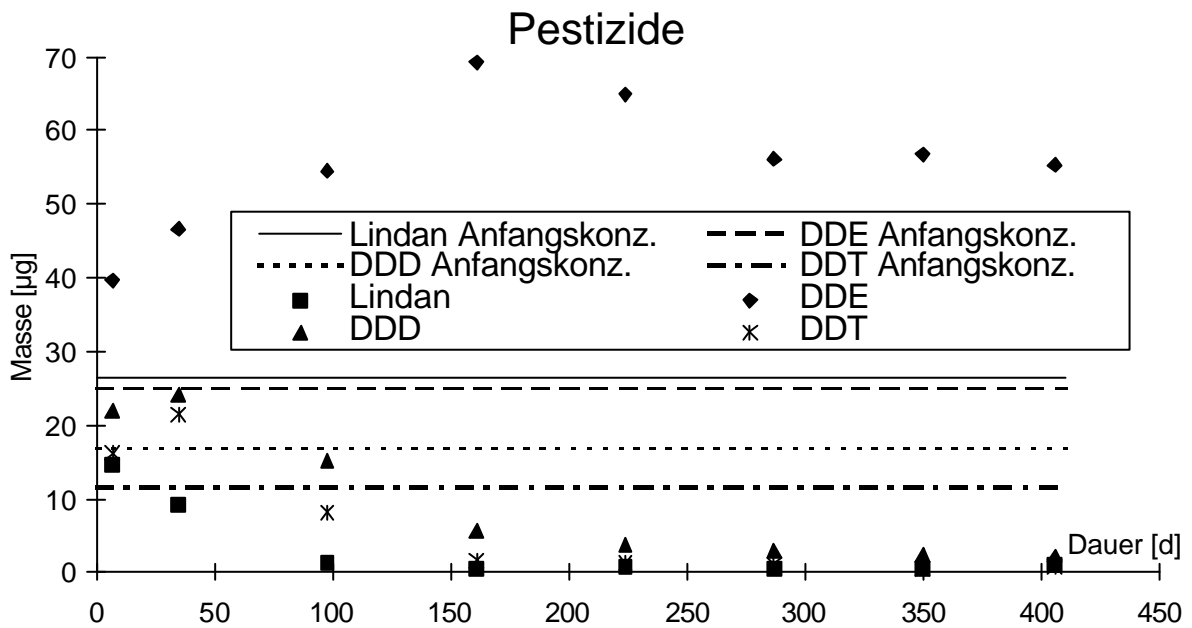
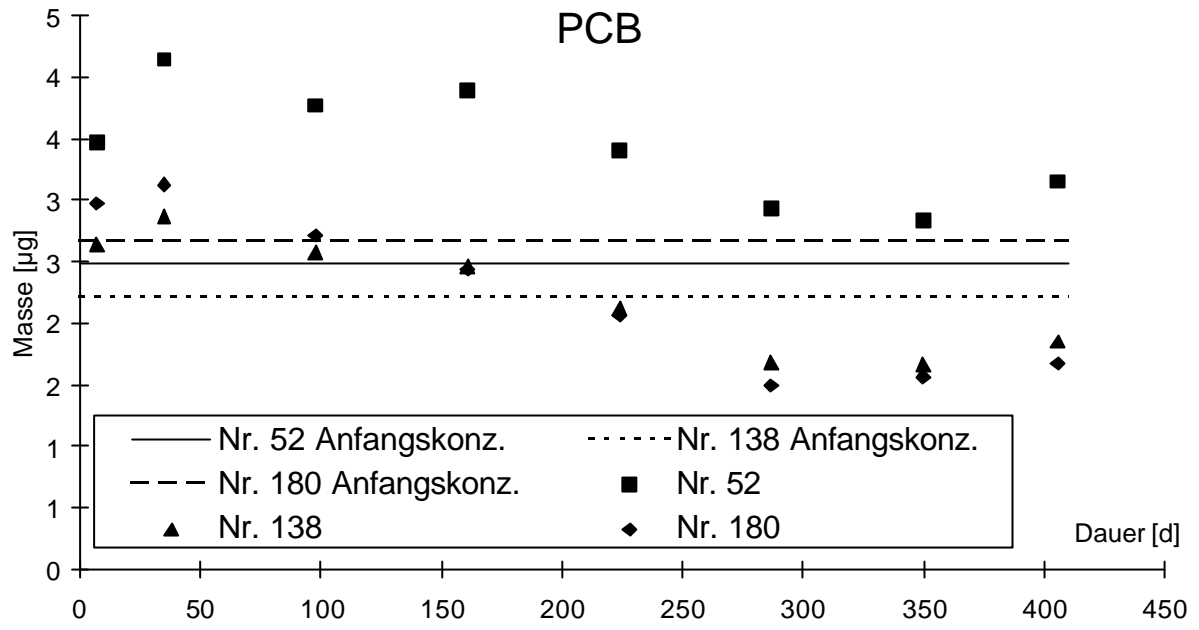


Abb. 4.21d: Tests zur Langzeitstabilität dotierter Adsorberkartuschen für Pestizide

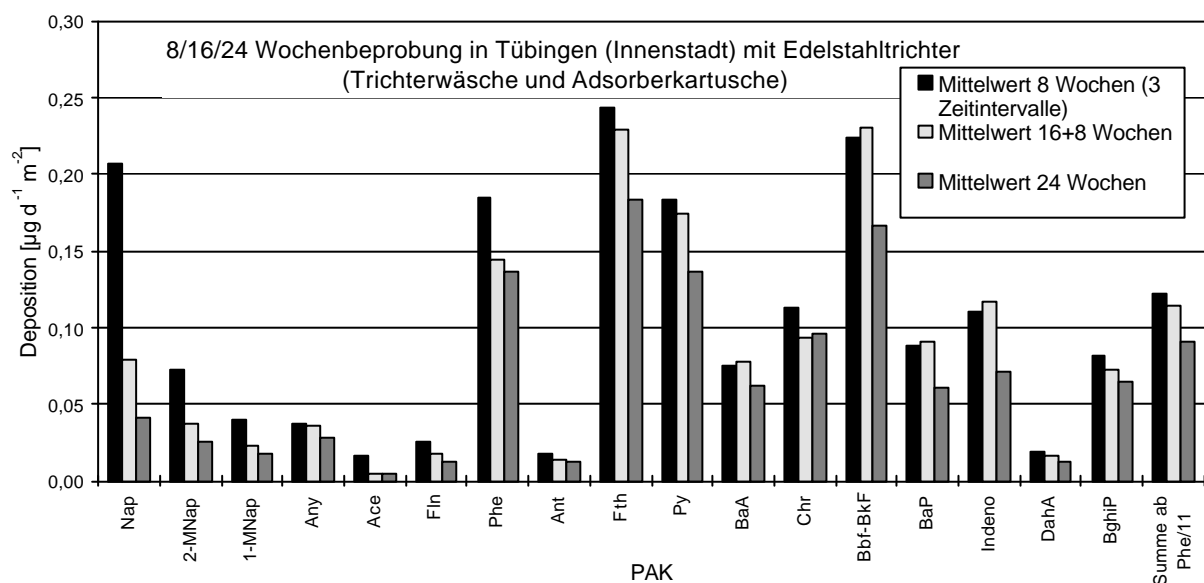


**Abb. 4.21e:** Tests zur Langzeitstabilität dotierter Adsorberkartuschen für PCB

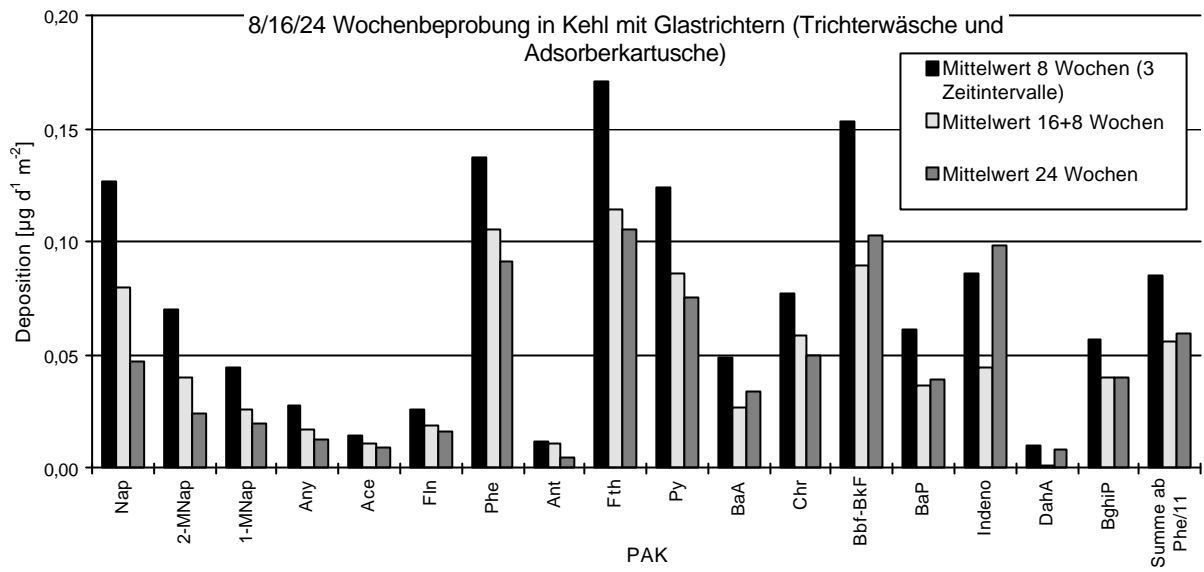
## 4.9 Beprobung mit unterschiedlich langen Beprobungsintervallen

Ziel der Arbeit war es, ein Verfahren für das zeitlich integrierende Langzeitmonitoring der Deposition organischer Schadstoffe zu entwickeln, u.a. um möglichst lange Beprobungsintervalle zu ermöglichen. Um eine genügend hohe Datendichte für die Validierung des Verfahrens zu erhalten, wurde in Kehl die Beprobungsdauer auf 8 Wochen und in Tübingen (Innenstadt) auf 2 Monate begrenzt. Um herauszufinden, ob ein längeres Beprobungsintervall zu Minderbefunden führt, wurden in Tübingen und Kehl Vergleichsmessungen über dreimal zwei Monate bzw. 8 Wochen (Mittelwert), zwei und vier Monate (Mittelwert) und 6 Monate durchgeführt. Die dabei für das gleiche Gesamtbeprobungsintervall erhaltenen Daten sind in den Abb. 4.22 und 4.23 dargestellt.

Bei den Mittelwerten der kürzesten Beprobungsintervalle, also der drei aufeinander folgenden 8-wöchigen Beprobungen und in Tübingen auch bei den mittleren Beprobungsintervallen zeigten sich bei manchen Stoffen etwas erhöhte Depositionsraten als bei der über 24 Wochen durchgeführten Beprobung. Dies könnte auf die höhere Anzahl an Trichterwäschen (bei jeder Probenahme) zurückzuführen sein. Nach MCLACHLAN (1997) findet dabei eine Oberflächenaktivierung statt, die zu Mehrbefunden führt.



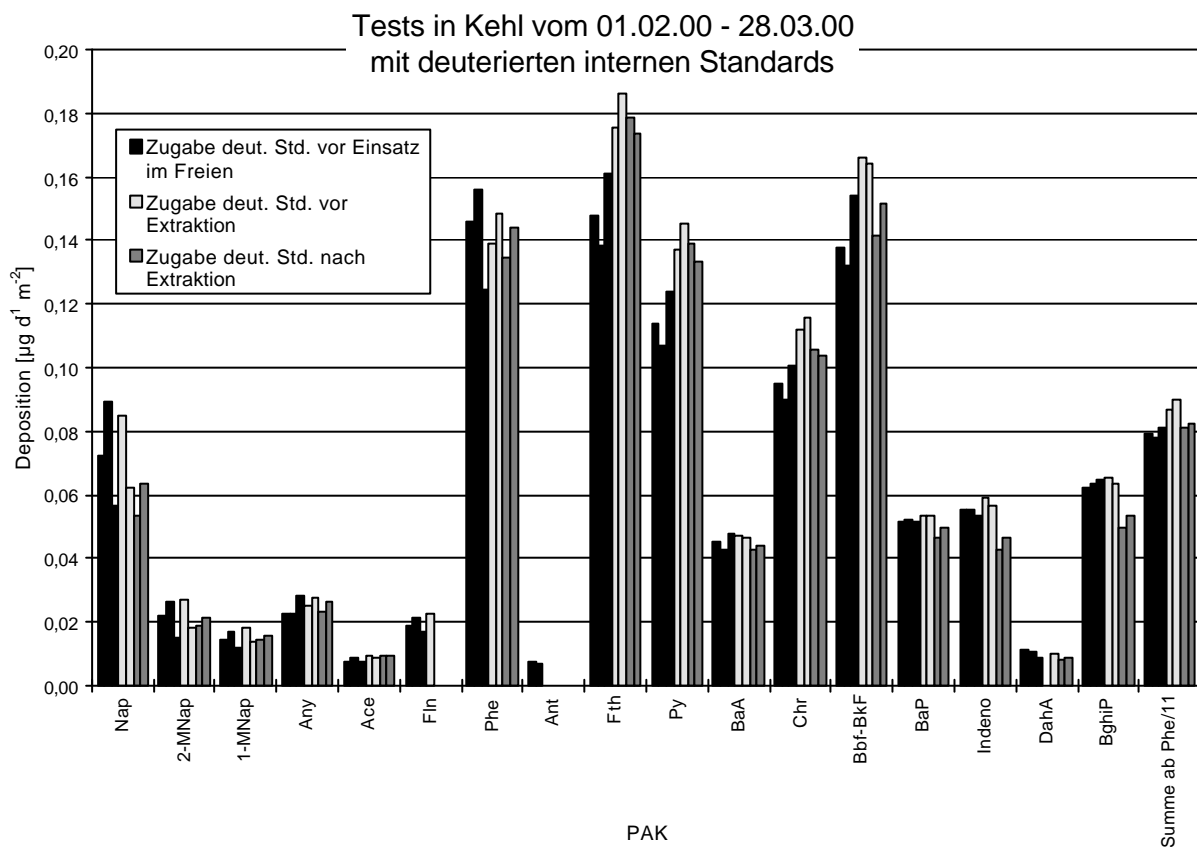
**Abb. 4.22:** Vergleichende Darstellung der PAK-Deposition in Tübingen (Innenstadt) über dreimal 8, 16 + 8 und 24 Wochen.



**Abb. 4.23:** Vergleichende Darstellung der PAK-Deposition in Kehl über dreimal 8, 16 + 8 und 24 Wochen.

#### 4.10 Beprobung mit dotierten Adsorberkartuschen

Zur Überprüfung, ob es während des Beprobungsintervalls in den Adsorberkartuschen zu einem Abbau der PAK kommt, wurden in Kehl im Zeitraum vom 01.02.00 - 28.03.00 7 Adsorberkartuschen parallel verwendet. Drei waren vor dem Einsatz im Freien mit internen deuterierten Standards (je 1000 ng der 5 deuterierten PAK) dotiert worden, zwei vor der Extraktion und bei zwei Adsorberkartuschen wurde der interne Standard (wie üblich) nach der Extraktion zum Extrakt gegeben. Wie Abb. 4.24 zeigt, führt der Zeitpunkt der Standardzugabe nicht zu unterschiedlichen Ergebnissen. Da man davon ausgehen muss, dass die deuterierten PAK ebenfalls einem Abbau unterliegen würden, kann ein Abbau der PAK in der Adsorberkartusche ausgeschlossen werden. Ansonsten wären abhängig vom Zeitpunkt der Standardzugabe unterschiedliche PAK-Depositionsraten gefunden worden.



**Abb. 4.24:** Vergleichende Darstellung der PAK-Deposition in Kehl bei unterschiedlichen Zeitpunkten der Standardzugabe.

#### 4.11 Passivsammler für gasförmige Schadstoffe - Luftsammler

Eine wichtige Frage in Zusammenhang mit der gasförmigen Deposition ist, inwieweit es sich hierbei tatsächlich um kumulierende Deposition handelt oder aber nur um ein temperatur- und konzentrationsabhängiges Gleichgewicht. Um dies zu klären, wurde getestet, ob das Adsorbiermaterial IRA-743 (4,8 g) bei konstanter Schadstoffkonzentration in der Luft die Schadstoffe kontinuierlich anreichert (Abb. 4.25 und 4.26). Zudem wurde untersucht, ob es die Schadstoffe in unbelasteter Luft mit der Zeit wieder abgeben werden (Abb. 4.27 und 4.28).

Sowohl für Naphthalin als auch für Phenanthren kommt es zu einer linearen Anreicherung der PAK aus der Gasphase und zwar über einen Zeitraum von fast einem Jahr. Die sorbierten Massen von ca. 35 mg/g für Naphthalin und ca. 40 µg/g für Phenanthren sind hoch und sprechen für die hohe Sorptionskapazität des Materials.

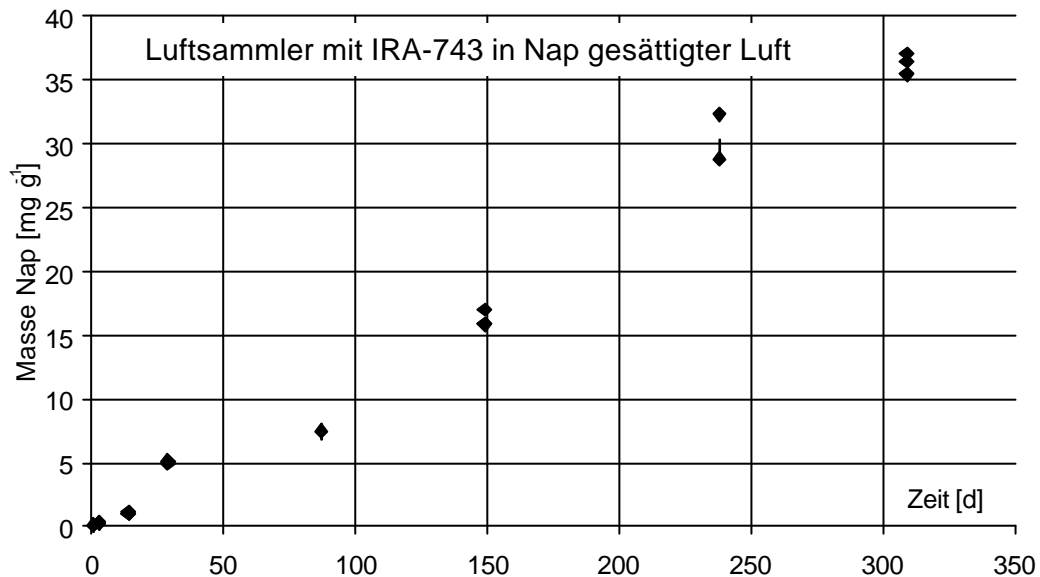


Abb. 4.25: Sorption von Naphthalin aus der Gasphase.

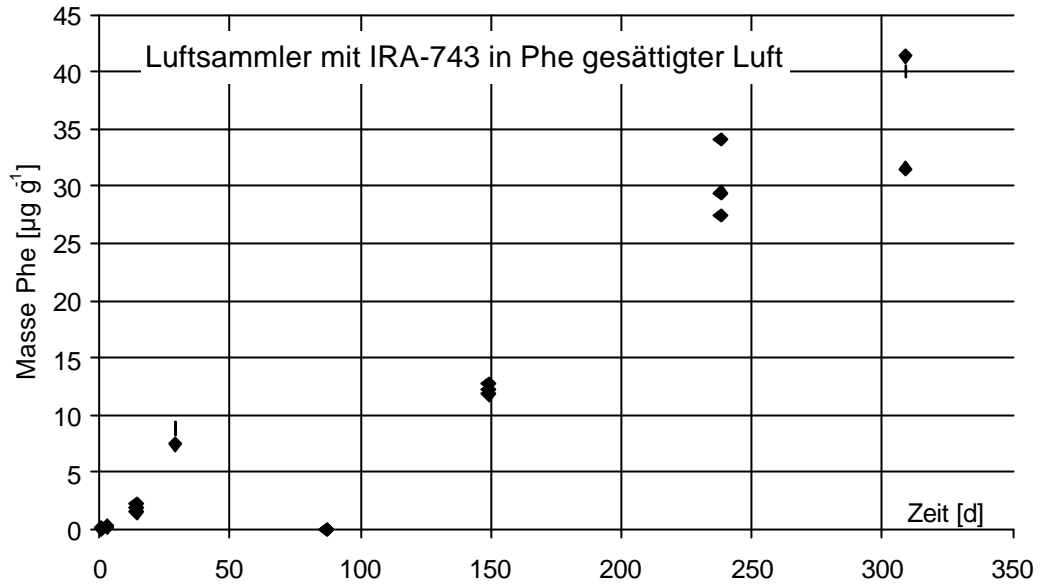


Abb. 4.26: Sorption von Phenanthren aus der Gasphase.

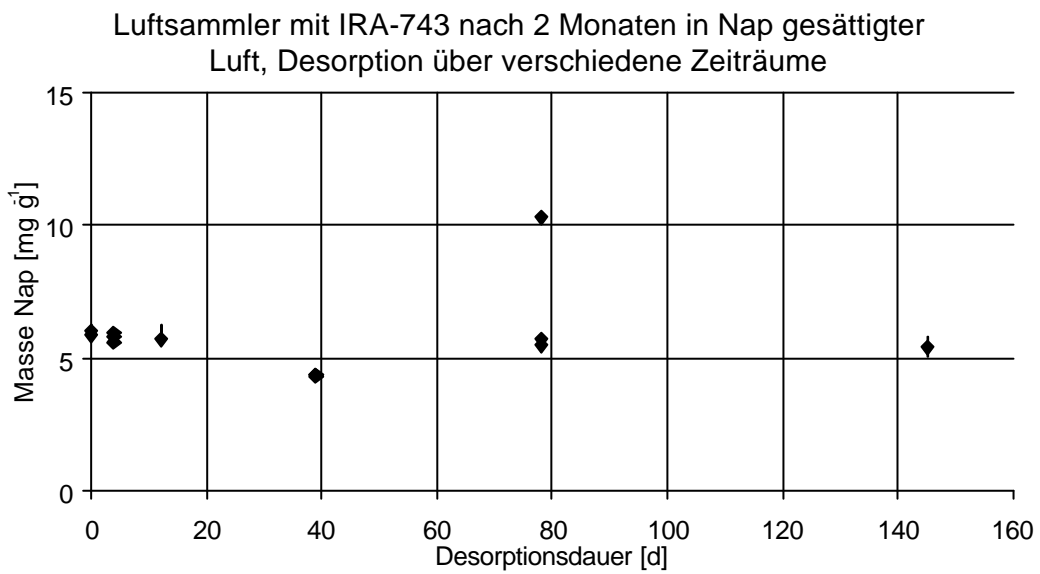
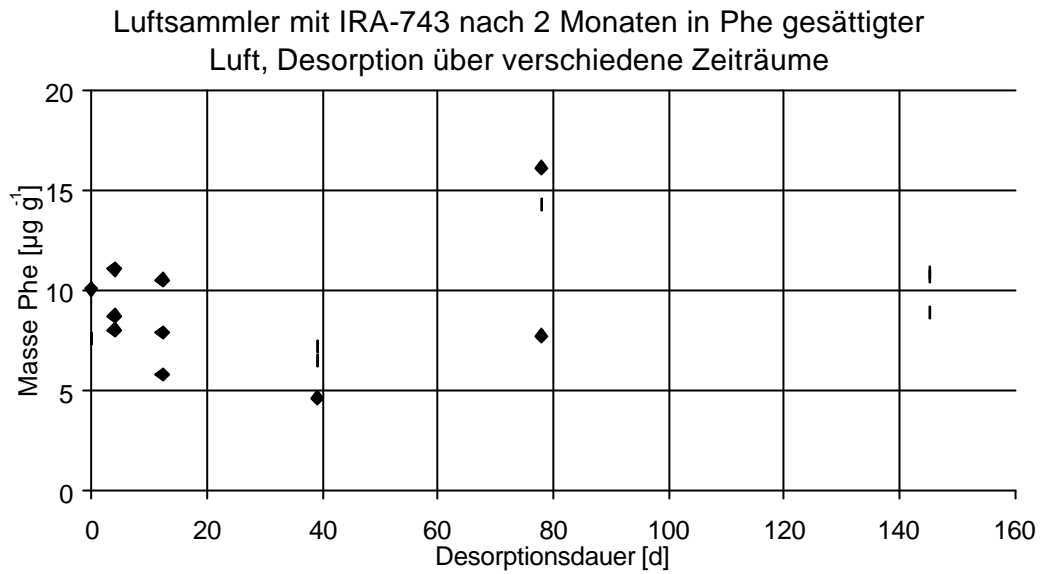


Abb. 4.27: Desorptionstest von mit Naphthalin belasteten Adsorbentmaterial.



**Abb. 4.28:** Desorptionstest von mit Phenanthren belasteten Adsorbermaterial.

Auch bei einem Aufenthalt von ca. 145 Tagen in unbelasteter Luft verliert das belastete Adsorbermaterial die sorbierten PAK nicht. Dies zeigt, dass die trockenen Adsorberkartuschen ebenfalls langsam Schadstoffe anreichern und nicht nur mit den momentan in der Umgebungsluft herrschenden Konzentrationen im Gleichgewicht stehen. Inwieweit dieser Effekt den Einsatz des Adsorbermaterial als Dosimeter zulässt, muss noch geklärt werden.



## 4.12 Kalibrierung der Keramikdosimeter

Da die Stoffaufnahme der Keramikdosimeter ausschließlich durch die Diffusion durch die wassergesättigte Keramikmembran hindurch limitiert wird, sind die Keramikdosimeter durch den Diffusionskoeffizienten kalibrierbar.

Anhand der in Kapitel 3.6.2 beschriebenen Versuche wurden die Gl. 2-3 und 2-4 überprüft. Mit den in den Abb. 4.29 - 4.33 dargestellten Werten konnten die Parameter geeicht und die Keramikdosimeter kalibriert werden.

### 4.12.1 PAK

Die mit den Keramikdosimetern mit trockenem Adsorbermaterial erhaltenen Werte (Abb. 4.29) wiesen starke Schwankungen auf. Die größeren Schwankungen der Messwerte bei den Keramikdosimetern mit trockener Bauweise sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass zumindest (kapillar) etwas Wasser in das Adsorberbett eindringen konnte oder darauf, dass die Keramikmembran nicht vollständig wassergesättigt war.

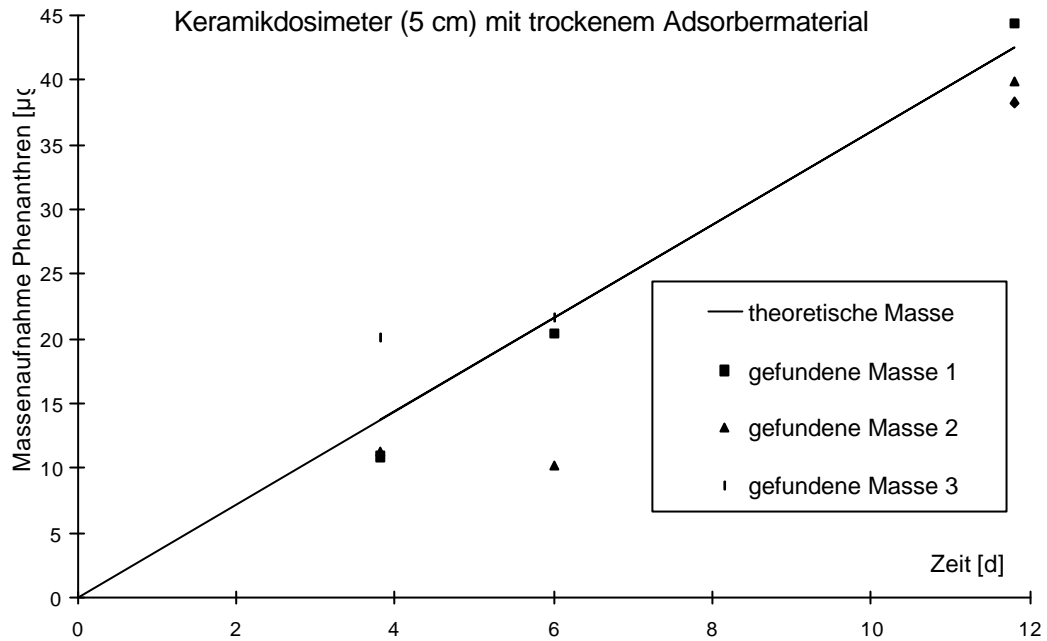
Die geringfügig niedrigere Aufnahme von Phenanthren bei trockener Bauweise verglichen mit der wassergesättigten Bauweise beruht auf der Limitierung der Aufnahme durch niedrige Henrykonstanten.

Wegen der besseren Reproduzierbarkeit und dem Wegfallen der Limitierung der Aufnahme durch die Henrykonstante v.a. für die schwerer flüchtigen PAK, wurde für die PAK im folgenden nur noch mit wassergesättigtem Adsorbermaterial gearbeitet.

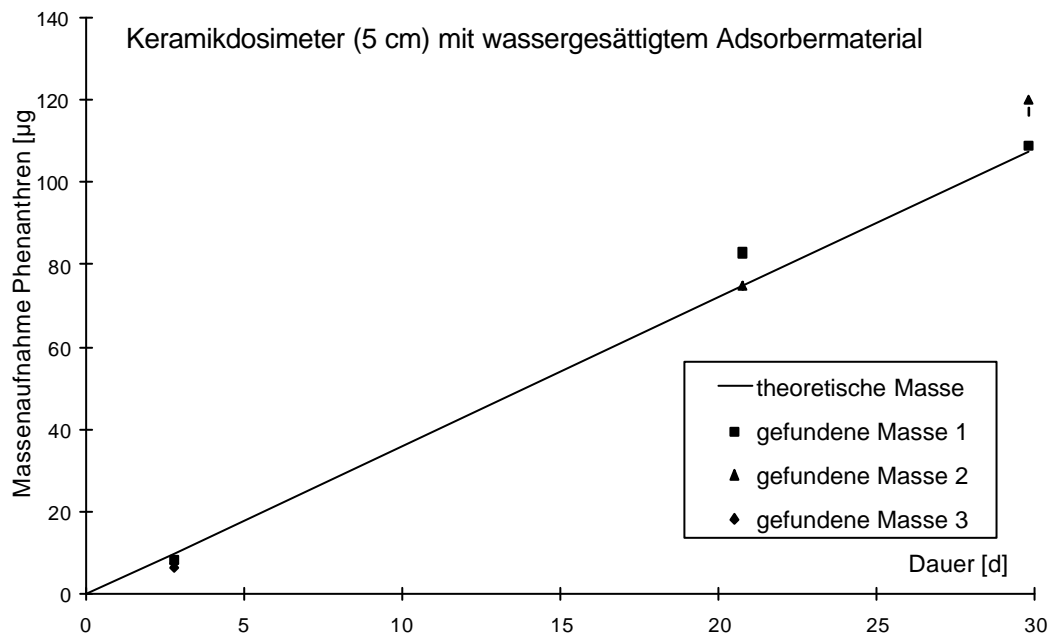
Die Laborversuche zeigen eine gute Reproduzierbarkeit und auch nach über 70 Tagen eine lineare Aufnahme für Phenanthren (Abb. 4.31).

Für die Eichung wurden die in der Literatur angegebenen Sättigungskonzentrationen der Stoffe im Wasser zugrunde gelegt und durch Messungen überprüft. Die Keramikdosimeter mit Acenaphthen zeigen nach ca. 30 Tagen eine geringere Aufnahme und zwischen 50 - 90 Tagen keine Aufnahme (Abb. 4.32). Da auch die gemessenen Konzentrationen im Wasser abnahmen und zudem in den Flaschen Algenwuchs o.ä. festgestellt werden konnte, ist es wahrscheinlich, dass nicht eine erschöpfte Sorptionskapazität in den Keramikdosimetern, sondern die biologische Aktivität außerhalb der Keramikdosimeter im Wasser und die damit verbundenen niedrigeren PAK-Konzentrationen im Wasser für den Minderbefund verantwortlich sind. Wichtig ist hierbei, dass sich der Abbau nicht bis in das Keramikdosimeter hinein ausbreiten konnte.

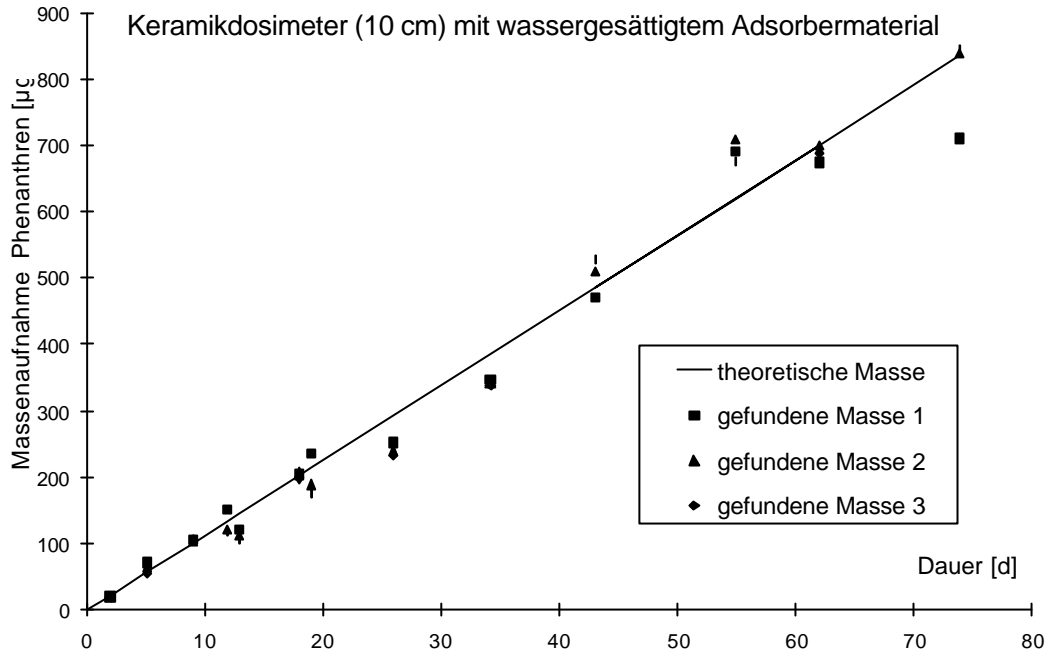
Nach diesen Ergebnissen ist mit Amberlite® IRA-743 sowohl der Bau von wassergesättigten Keramikdosimetern, bei denen das Adsorbermaterial eine hinreichend gute Benetzbarkeit mit Wasser aufweisen muss, als auch der Bau von trockenen Keramikdosimetern möglich. Das Design mit wassergesättigtem Adsorbermaterial erwies sich jedoch aufgrund einer höheren Reproduzierbarkeit als die besser geeignete Variante.



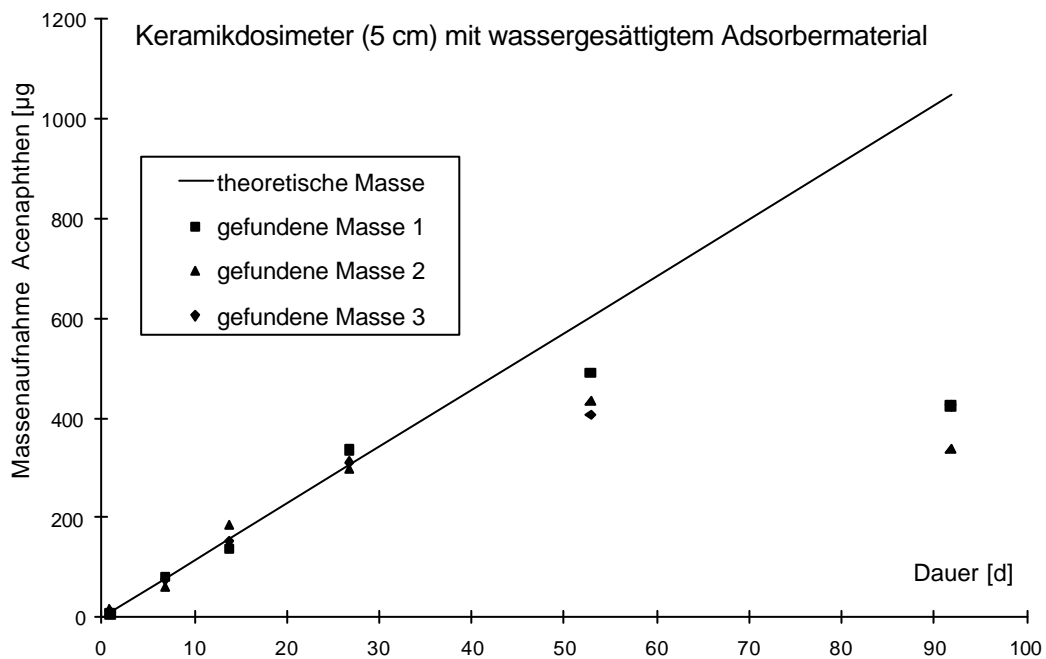
**Abb. 4.29:** Lineare Aufnahme von Phenanthren im Keramikdosimeter mit trockenem Adsorbentmaterial (5 cm Länge, 5 nm Porengröße) über fast 12 Tage. Die durchgezogene Linie stellt die berechnete kumulative Aufnahme nach Gl. 2-4 dar (Piepenbrink, 1998) ( $\epsilon = 30,5\%$ ;  $m = 2$ ;  $D_w = 6,71 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ;  $D_g = 0,0597 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ;  $C_w = 1,2 \text{ µg cm}^{-3}$ ;  $C_g = 0 \text{ µg cm}^{-3}$ ;  $Z_w = 0,15 \text{ cm}$ ;  $Z_g = 0,01 \text{ cm}$ ;  $H = 0,001$ ;  $A = 8,35 \text{ cm}^2$ ).



**Abb. 4.30:** Lineare Aufnahme von Phenanthren im Keramikdosimeter mit wassergesättigtem Adsorbentmaterial (5 cm Länge, 5 nm Porengröße) über fast 30 Tage. Die durchgezogene Linie stellt die berechnete kumulative Aufnahme nach Gl. 2-3 dar ( $\epsilon = 30,5\%$ ;  $m = 2$ ;  $D_e = 5,74 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ;  $DC = 1,2 \text{ µg cm}^{-3}$ ;  $Dx = 0,15 \text{ cm}$ ;  $A = 8,35 \text{ cm}^2$ ).



**Abb. 4.31:** Lineare Aufnahme von Phenanthren im Keramikdosimeter mit wassergesättigtem Adsorbiermaterial (10 cm Länge, 100 nm Porengröße) über mehr als 70 Tage. Die durchgezogene Linie stellt die berechnete kumulative Aufnahme nach Gl. 2-3 dar ( $\epsilon = 31,9\%$ ;  $m = 1,7$ ;  $D_e = 1,12 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ;  $DC = 1,2 \mu\text{g cm}^{-3}$ ;  $Dx = 0,15 \text{ cm}$ ;  $A = 17 \text{ cm}^2$ ).



**Abb. 4.32:** Aufnahme von Acenaphthen in Keramikdosimeter mit wassergesättigtem Adsorbiermaterial (5 cm Länge, 5 nm Porengröße) über mehr als 90 Tage. Die durchgezogene Linie stellt die berechnete kumulative Aufnahme nach Gl. 2-3 dar ( $\epsilon = 30,5\%$ ;  $m = 2$ ;  $D_e = 6,79 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ;  $Dx = 0,15 \text{ cm}$ ;  $DC = 3,5 \mu\text{g cm}^{-3}$ ;  $A = 8,35 \text{ cm}^2$ ).

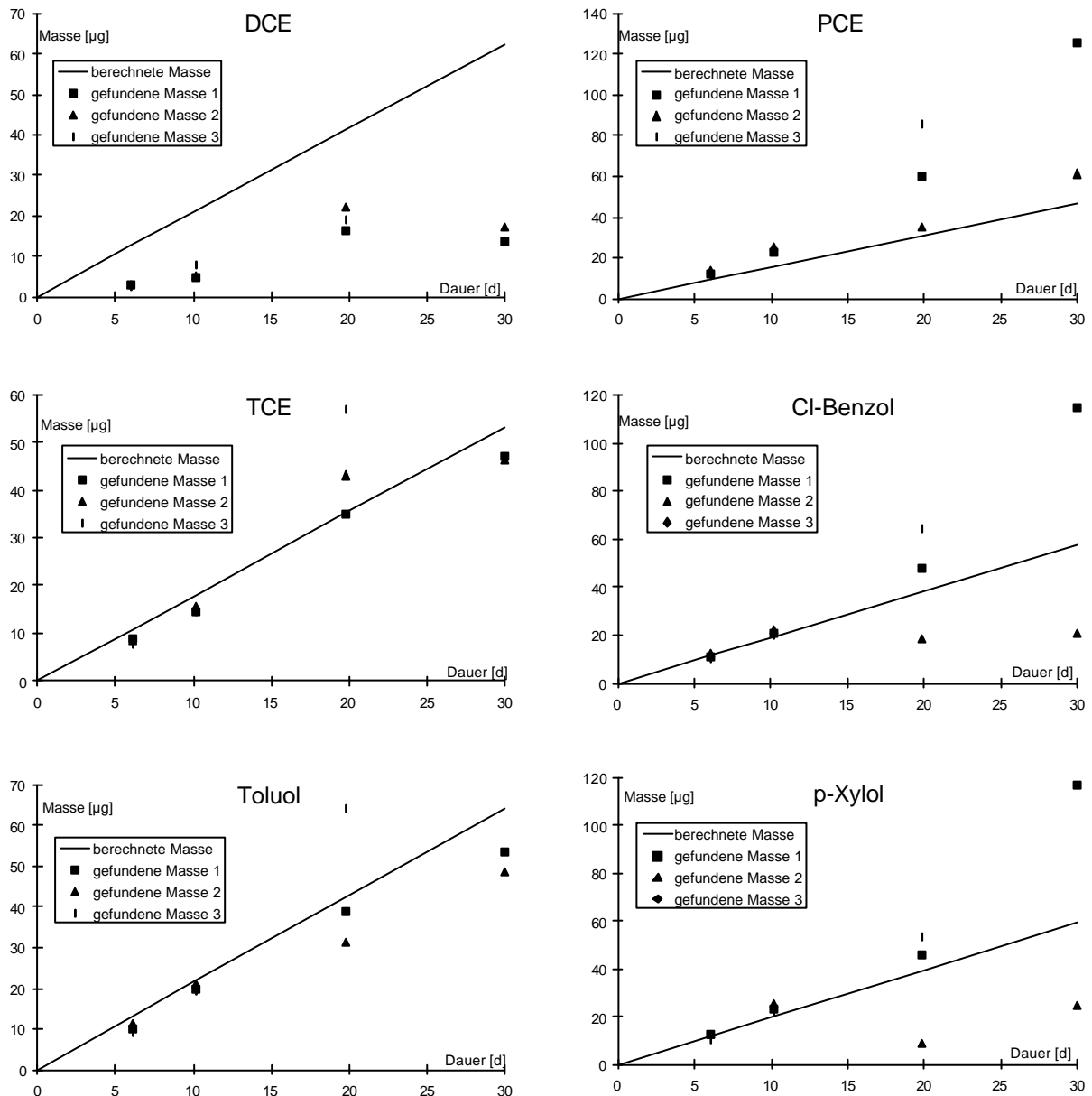
#### 4.12.2 CKW/BTEX

Die bei der Eichung mit Säulenversuchen erhaltenen Werte für die Stoffe aus den Stoffgruppen der CKW und BTEX sind in Abb. 4.33 dargestellt. Die modifizierte Versuchsdurchführung bewirkte schwankende Wasserkonzentrationen, die für die Berechnung der theoretisch aufgenommenen Masse allerdings auf den Sollwert ( $0,1 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ ) normiert wurden. Die erhaltenen Messwerte wurden mit den gleichen Faktoren korrigiert wie die jeweiligen theoretischen Massen. Die Keramikdosimeter mit trockenem Adsorbermaterial (Tenax) wurden jeweils wieder in Dreifachbeprobung genommen, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen. Bei dem Wert nach 30 Tagen sind aufgrund eines Stromausfalls während der Messung nur zwei Messwerte aufgetragen. Dies zeigt auch einen Nachteil der Thermodesorption; es ist nur eine Messung möglich. Die Reproduzierbarkeit ist zufriedenstellend, aber u.U. aufgrund des modifizierten Versuchsaufbaus nicht so gut wie bei den wassergesättigten Keramikdosimetern, die sich in Wasser befanden, das bis zur Sättigung mit PAK dotiert war.

DCE zeigt keine lineare Anreicherung, was darauf zurückzuführen ist, dass das Adsorbermaterial (Tenax) nicht für diesen sehr leichtflüchtigen Stoff geeignet ist. Hier wäre ein Adsorbermaterial zu verwenden, das hinsichtlich der Sorptionseigenschaften besser geeignet ist, d.h. DCE stärker sorbiert (z.B. Aktivkohlen). Für die anderen Stoffe (TCE, PCE, Toluol, Cl-Benzol, p-Xylol) zeigen die trockenen Keramikdosimeter mit Tenax als Adsorbermaterial über 30 Tage eine lineare Zunahme mit der Zeit.

Bei der Eichung der Keramikdosimeter mit trockenem Adsorbermaterial wurden die bei der Eichung für die PAK mit wassergesättigtem Adsorbermaterial gefundenen Werte für die Keramikeigenschaften ( $\epsilon$ ,  $m$  und  $A$ ) übernommen.

Die Dicke des Wasserfilms, durch den die Stoffe diffundieren müssen (0,03 cm), entspricht in diesem Fall nicht der Dicke der wassergesättigten Keramikmembran (0,15 cm). Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Keramikmembran u.U. nicht vollständig wassergesättigt ist, sondern Luftblasen die wassergesättigte Diffusionsstrecke verkürzen und somit ein schnelleres Eindringen der Stoffe in die Keramikdosimeter ermöglichen.



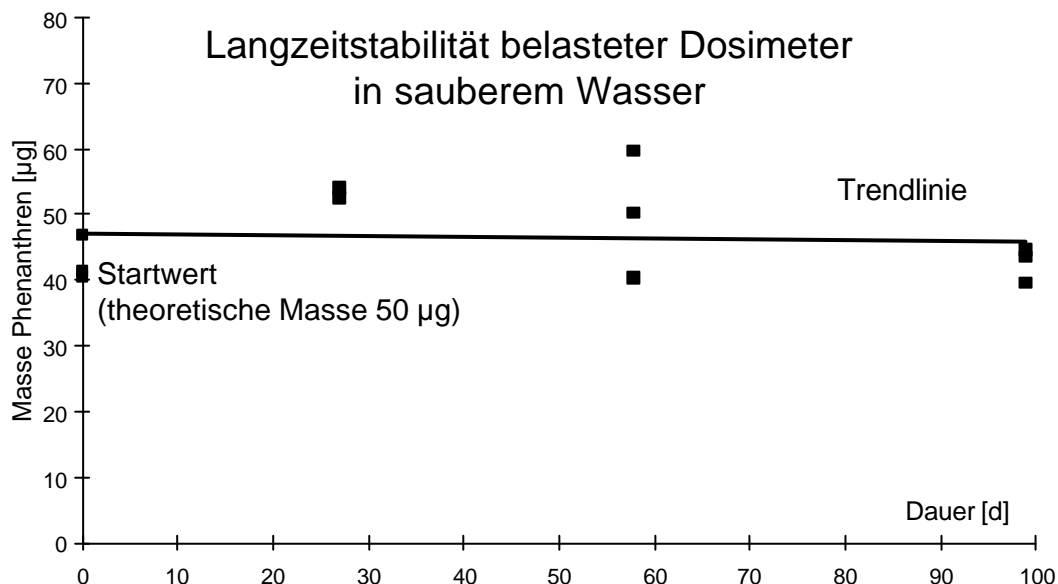
**Abb. 4.33:** Aufnahme von CKW und BTEX in Keramikdosimeter mit trockenem Adsorbentmaterial (5 cm Länge, 5 nm Porengröße) über 30 Tage. Die durchgezogene Linie stellt die berechnete kumulative Aufnahme nach Gl. 2-4 dar  $e = 30,5\%$ ;  $m = 2$ ;  $D_w$ ,  $D_g$  und  $H$ , s. Tab. 3.5;  $Z_w = 0,03$  cm;  $Z_g = 0,1$  cm;  $DC = 0,1 \mu\text{g cm}^{-3}$  (die während der Eichung gemessenen Wasserkonzentrationen wurden auf eine einheitliche Konzentration normiert und die Messwerte entsprechend korrigiert);  $A = 8,35 \text{ cm}^2$ . Oben links DCE, rechts PCE, Mitte links TCE, rechts Cl-Benzol, unten links Toluol, rechts p-Xylol.

### 4.13 Tests der Langzeitstabilität der Keramikdosimeter

Ziel war es zu untersuchen, ob einmal im Keramikdosimeter sorbierte Schadstoffe bei längerer Lagerung in unbelastetem Wasser wieder desorbiert oder gar abgebaut (s. Kapitel 4.12.1) werden. Dies spielt im Feldeinsatz z.B. dann eine Rolle, wenn nach einem kurzzeitigen Ereignis mit hoher Schadstoffkonzentration im Wasser diese wieder deutlich abnimmt oder sogar nahezu unbelastetes Wasser folgt.

#### 4.13.1 PAK

Wie Abb. 4.34 zeigt, findet man auch nach ca. 100 Tagen in unbelastetem Wasser noch die gleichen Massen an Phenanthren in den Keramikdosimetern, d.h. es findet keine Desorption oder Abbau statt.



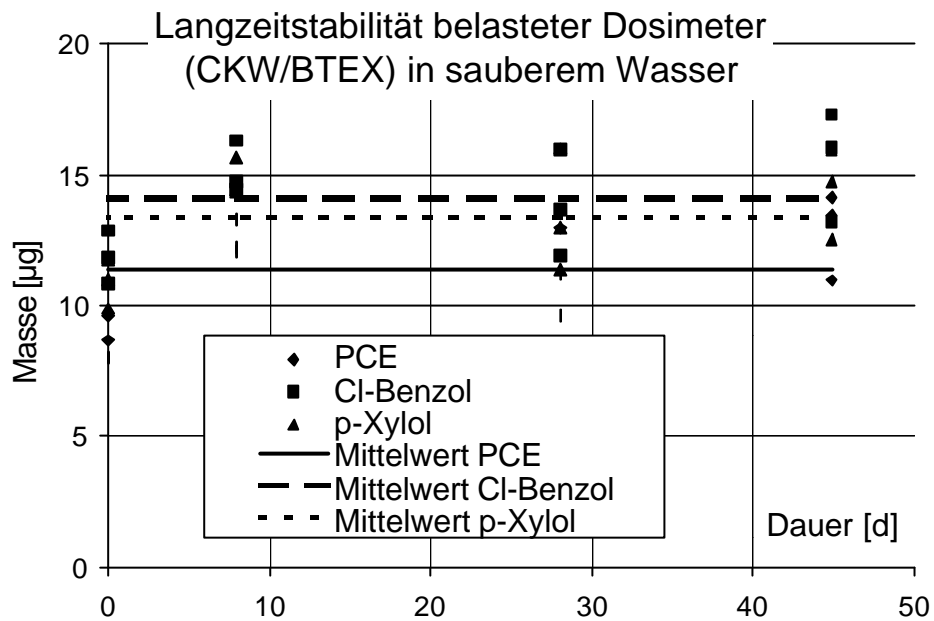
**Abb. 4.34:** Test der Langzeitstabilität belastener (Phe) Keramikdosimeter mit wassergesättigtem Adsorbentmaterial (5 cm Länge, 5 nm Porengröße) über ca. 100 Tage in sauberem Wasser. Die durchgezogene Linie stellt die Trendlinie dar.

#### 4.13.2 CKW/BTEX

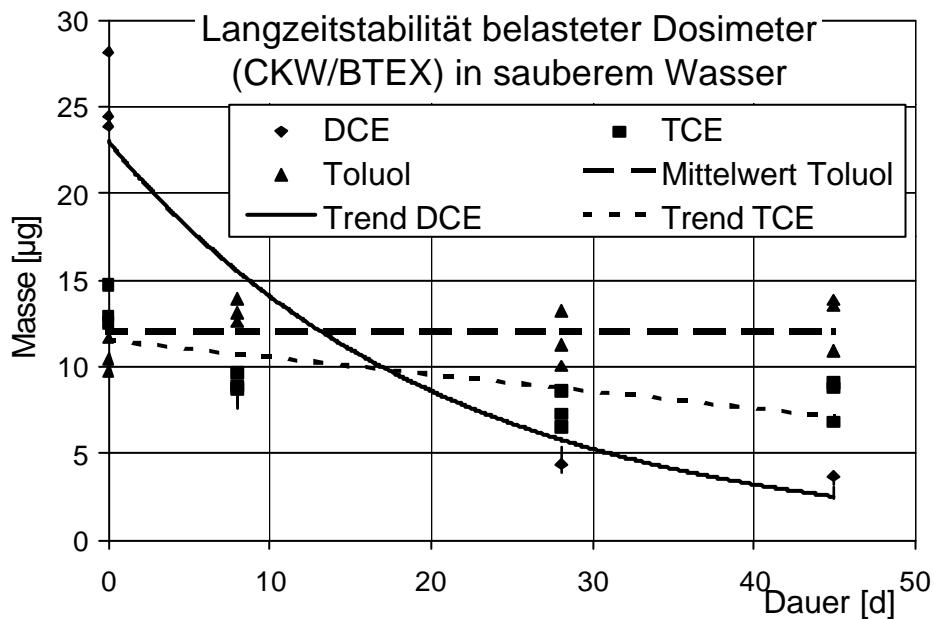
Auch für die Gruppe der CKW und BTEX tritt über ca. 45 Tage meist kein Massenverlust auf. Man erkennt in Abb. 4.35 und 4.36 für Toluol, PCE, Cl-Benzol und p-Xylol keinen Trend, der auf einen Massenverlust schließen lässt, sondern lediglich Schwankungen und teilweise sogar Mehrbefunde, die auf die Messungenauigkeit zurückzuführen sind. Nur für das sehr leichtflüchtige DCE nimmt die Masse bereits nach wenigen Tagen auf ca. 10 % ab. Dies stimmt auch sehr gut mit der geringen Aufnahme bei der Eichung überein.

Ebenso ist für TCE eine Abnahme um ca. 50 % zu beobachten.

Die Ergebnisse dieses Versuchs zur Langzeitstabilität der mit Tenax gefüllten Keramikdosimeter lassen den Schluss zu, dass Tenax als Adsorbermaterial für einen großen Teil der CKW und BTEX geeignet ist. Allerdings gibt es bei den leichter flüchtigen Stoffen dieser Gruppen u.U. Probleme. Man könnte in diesen Fällen auf ein stärker sorbierendes Adsorbermaterial (z.B. Carbotrap) ausweichen, was allerdings dann bei den schwerer flüchtigen CKW und BTEX zu Problemen mit der Wiederfindung bei der Thermodesorption führen könnte.



**Abb. 4.35:** Test der Langzeitstabilität beladener (PCE, Cl-Benzol, pXylol) Keramikdosimeter mit trockenem Adsorbermaterial (5 cm Länge, 5 nm Porengröße) über ca. 45 Tage in sauberem Wasser.



**Abb. 4.36:** Test der Langzeitstabilität beladener (DCE, TCE, Toluol) Keramikdosimeter mit trockenem Adsorbermaterial (5 cm Länge, 5 nm Porengröße) über ca. 45 Tage in sauberem Wasser.

## 4.14 Tests der Keramikdosimeter im Feld

### 4.14.1 PAK

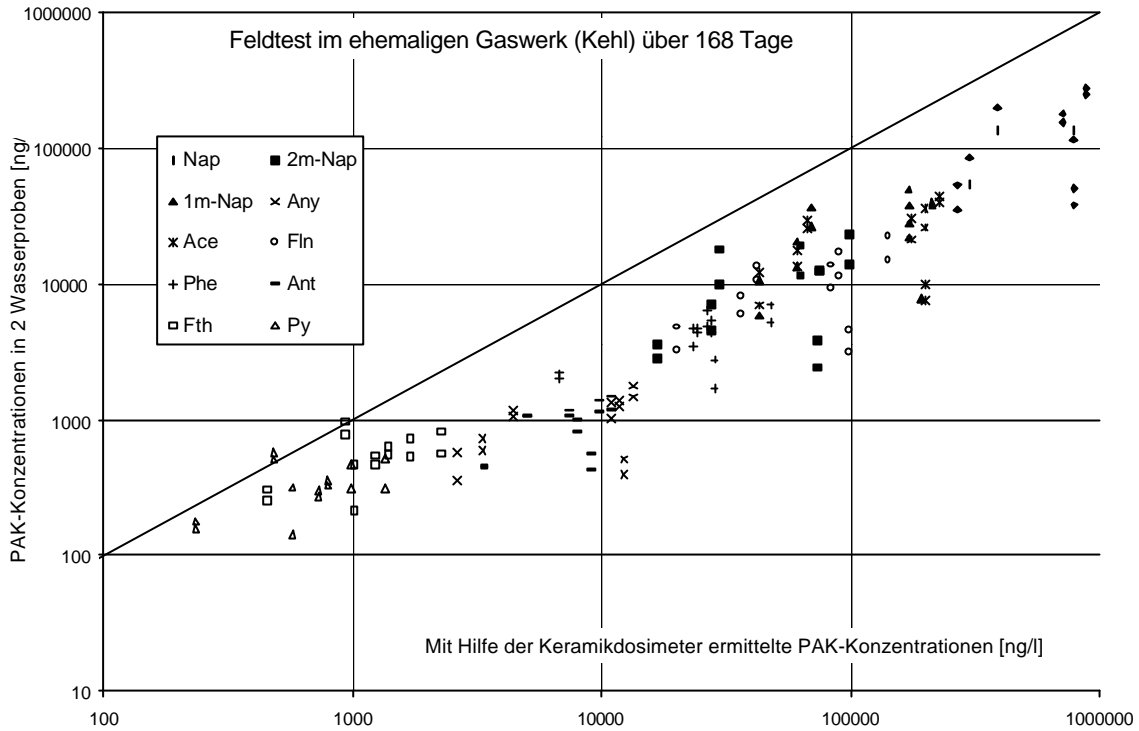
Über einen Zeitraum von 168 bzw. 224 Tagen wurden in zwei Multilevel-Grundwassermessstellen (je 7 Level) am Standort des ehemaligen Gaswerks in Kehl je 7 wassergesättigte Keramikdosimeter ausgebracht. In Abb. 4.37 und 4.38 sind die repräsentativen mittels konventioneller Wasserprobenahme (Multilevel-Pumpproben) ermittelten Schadstoffkonzentrationen verschiedener PAK gegen die, aus den in den Extrakten der Keramikdosimeter gefundenen Massen berechneten, mittleren Schadstoffkonzentrationen aufgetragen.

Diese Versuche zeigen, dass die entwickelten Keramikdosimeter feldtauglich sind (sowohl in Bezug auf die Stabilität als auch die Aufnahme von Schadstoffen). Es ergab sich über eine sehr weite Konzentrationsspanne eine relativ gute Übereinstimmung zwischen den PAK-Konzentrationen, die nach konventioneller Probenahme bestimmt wurden, und den mittels Keramikdosimetern ermittelten Werten. Die beobachteten Abweichungen dürften darauf zurückzuführen sein, dass die Pumpproben u.U. nicht exakt den gleichen Tiefenhorizont wie die Keramikdosimeter erfassten oder Artefakte durch die verwendeten Pumpschläuche (Sorption) auftraten.

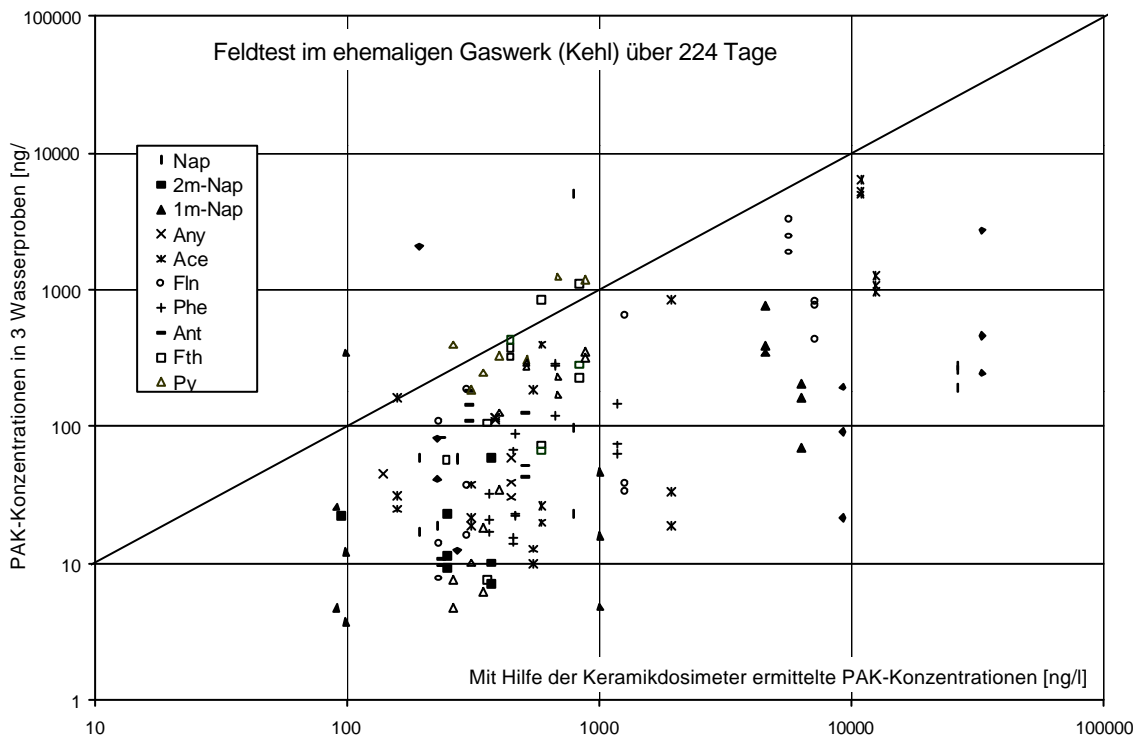
So zeigt Abb. 4.37 bei den Wasserproben generell niedrigere Konzentrationen. Einzelne Werte für Pyren liegen auf der 1:1 Linie. Dies erklärt sich durch die im Vergleich zu den anderen PAK starke Sorption des Pyren und den evtl. damit verbundenen partikelgetragenen Transport. Partikelgebundene Schadstoffe werden von den Keramikdosimetern nicht aufgenommen und somit auch nicht detektiert.

In Abb. 4.38 ist kein eindeutiger Trend zwischen mittels Dosimetern und konventionell bestimmten Konzentration auszumachen. Allerdings wurde auch hier in den Wasserproben meist weniger detektiert als mit den Keramikdosimetern. Deutlich sichtbar sind hier auch die ausgeprägten Unterschiede zwischen den einzelnen Wasserprobenahmen im jeweils gleichen Probenahmehöhe zu verschiedenen Zeitpunkten. Ob diese teils erheblichen Konzentrationsunterschiede auf Artefakte bei der Probenahme oder tatsächliche Konzentrationsschwankungen zurückzuführen sind, kann hier nicht geklärt werden. Gerade diese Problematik würde für eine Beprobung mit Keramikdosimetern sprechen, da diese bei der Wasserbeprobung zeitlich mitteln.





**Abb. 4.37:** Feldtests der Keramikdosimeter mit wassergesättigtem Adsorbiermaterial (5 cm Länge, 5 nm Porengröße) über 168 Tage in einem Multilevelbrunnen (7 Level) im ehemaligen Gaswerk in Kehl.



**Abb. 4.38:** Feldtests der Keramikdosimeter mit wassergesättigtem Adsorbiermaterial (5 cm Länge, 5 nm Porengröße) über 224 Tage in einem Multilevelbrunnen (7 Level) im ehemaligen Gaswerk in Kehl.

#### 4.14.2 CKW/BTEX

Über verschiedene Zeiträume wurden je drei Keramikdosimeter mit trockenem Adsorbermaterial (Tenax in Edelstahlnetzen) in einem Quellbecken der Gallusquelle befestigt. Dies erfolgte durch einfaches Anbringen und Sichern mit Leinen, ohne Schutzkäfig. Dabei wurden je drei Keramikdosimeter monatlich gewechselt, drei über zwei Monate und drei über drei Monate in der Quelle belassen.

Aus den monatlich genommenen mit Pentan extrahierten Wasserproben wurden mit Gl. 2-4 die über Diffusion im Dosimeter aufgenommenen Massen berechnet und mit Messwerten verglichen.

**Tab. 4.23:** Bei Feldeinsätzen von Keramikdosimetern mit trockenem Adsorbermaterial in der Gallusquelle ermittelte Massen an PCE.

Zeitraum	Laufzeit [d]	berechnete Masse	gefundene Masse 1	gefundene Masse 2	gefundene Masse 3	Mittelwert der Messwerte
15.5.00-14.6.00	30	3,3	9,3	12,2	10,2	10,6
14.6.00-20.7.00	36	3,6	13,5	9,9	10,9	11,4
addiert 2 Monate	66	6,9	22,8	22,1	21,0	22,0
15.5.00-20.7.00	66	7,1	24,5	18,7	12,0	18,4
20.7.00-18.8.00	29	5,4	11,5	10,2	9,6	10,5
addiert 3 Monate	95	12,3	34,3	32,3	30,7	32,5
15.5.00-18.8.00	95	12,1	30,8	25,9	35,9	30,9

Auch in diesem Fall findet man (Tab. 4.23) ähnlich wie für die PAK mit Keramikdosimetern höhere Massen (würde höheren PCE-Konzentrationen entsprechen) als mit konventionellen Wasserprobenahmesystemen. Hier können sowohl Konzentrationsschwankungen als auch Sorption an Pumpschläuchen als Grund nahezu ausgeschlossen werden, da die Konzentrationen bei verschiedenen Probenahmen nicht allzu stark schwankten und keine Schläuche (Sorption) verwendet wurden. Der wahrscheinlichste Grund ist das Ausdampfen des leichtflüchtigen PCE während der konventionellen Wasserprobennahme oder die bei der Eichung erwähnten Probleme.

Hervorzuheben ist hier allerdings noch die im großen und ganzen gute Übereinstimmung zwischen der Summe aus den Keramikdosimetern, die einen Monat in der Quelle waren und den Keramikdosimetern, die 2 bzw. 3 Monate im Einsatz waren.

## **5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen**

### **5.1 Zusammenfassung der Ergebnisse des Depositionsmonitorings mit Adsorberkartuschen**

Ein wichtiges Ziel im ersten Teil dieses Projektes war es, im Labor ein Verfahren für das zeitlich integrierende Depositionsmonitoring v.a. für die PAK zu entwickeln. Dieses Verfahren wurde dann durch Versuche im Freien validiert. Ziel war es auch, im Hinblick auf das Normungsverfahren im VDI/DIN eine möglichst hohe Datendichte zu erhalten. Aus diesem Grund wurde, wegen des hohen Probenaufkommens, eine sehr effiziente, d.h. einfach und schnell durchführbare Methode zum Extrahieren und Aufkonzentrieren der PAK entwickelt, die sich (zumindest für die PAK) durch hohe Wiederfindungsraten auszeichnet.

Die wichtigsten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Adsorberkartuschen zeichneten sich sowohl im Sommer als auch im Winter durch einen nahezu störungsfreien Betrieb aus.
- Die sehr gute Reproduzierbarkeit (Variationskoeffizienten um 10 %) der zeitgleich genommenen Proben spricht ebenfalls für die sehr gute Funktionstüchtigkeit der Methode.
- Durch Tests im Labor und im Freien konnte belegt werden, dass es zu keinem Durchbruch der PAK und damit auch nicht zu einer Unterschätzung der Depositionsraten kommt.
- Durch Zugabe deuterierter PAK konnte ein Abbau dieser Verbindungen beim Langzeiteinsatz der Adsorberkartuschen ausgeschlossen werden
- Das Adsorberkartusche-Beprobungssystem wurde für Zeiträume von 6 Wochen bis über 6 Monate getestet und lieferte auch für die langen Beprobungsintervalle plausible Daten.
- Zur Validierung des Verfahrens gehörte außerdem, es an Standorten zu testen, an denen unterschiedliche Depositionsraten zu erwarten waren. Dabei konnte festgestellt werden, dass ein entscheidender Zusammenhang zwischen der PAK-Deposition und dem Straßenverkehr bzw. der Nähe zu vielbefahrenen Straßen besteht.
- Generell war ein Ansteigen der Depositionsraten in der kälteren Jahreszeit zu verzeichnen.
- Die gemessenen Depositionsraten stimmen gut mit Daten aus der Literatur, die mit anderen Methoden gewonnen wurden, überein.

## 5.2 Zusammenfassung der Ergebnisse des Grundwassermonitorings mit Keramikdosimetern

Der Schwerpunkt des zweiten Teils des Projektes lag auf der Eichung der Keramikdosimeter mit verschiedenen Schadstoffen, Schadstoffgemischen und Schadstoffkonzentrationen. Dies war für den späteren Einsatz zur genauen Quantifizierung bzw. Berechnung der mittleren Schadstoffkonzentrationen im Kontaktwasser nötig. Ein Modell (MARTIN, 1997; PIEPENBRINK, 1998) mit dem die Stoffübergänge aus dem Wasser durch die Keramikmembran auf das Adsorbermaterial berechnet werden können, wurde weiterentwickelt und anhand von Labor- und Feldversuchen überprüft und bestätigt.

- Generell zeichnen sich die Keramikdosimeter durch gute Reproduzierbarkeit und Langzeitstabilität aus.

Nachdem die Funktionstüchtigkeit der entwickelten Keramikdosimeter durch Laborversuche sichergestellt worden war und somit auch eine Eichung vorlag, wurden die Keramikdosimeter in Feldversuchen erprobt. Ziel war es, die Funktionstüchtigkeit der Keramikdosimeter durch Langzeit-Feldeinsätze zu demonstrieren und das System auf der Basis der Feldeergebnisse für den praktischen Einsatz zu optimieren. Um die mittels der Keramikdosimeter bestimmten Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser mit den Ergebnissen aus konventioneller (Pump-) Probennahme vergleichen zu können, musste das System in Multilevel-Messstellen eingesetzt werden (das Grundwasser der Pumpprobe sollte möglichst exakt aus dem Aquiferhorizont kommen, der durch die Keramikdosimeter beprobt wurde). Dazu wurden u.a. Grundwassermessstellen in Kehl verwendet, die mit in Tübingen entwickelten Packern ausgerüstet wurden. An die Packer wurden Keramikdosimeter in speziell entwickelten Schutzkäfigen montiert, die v.a. auch für eine ausreichende Anströmung der Keramikdosimeter sorgten. Die tiefenhorizontierte Beprobung ergab auch Hinweise zur vertikalen Schadstoffverteilung an den untersuchten Standorten.

- Diese ersten Feldversuche zeigten, dass die entwickelten Keramikdosimeter feldtauglich sind (sowohl in Bezug auf die Stabilität als auch die Aufnahme von Schadstoffen). Es ergab sich über eine sehr weite Konzentrationsspanne eine relativ gute Übereinstimmung zwischen den PAK-Konzentrationen, die nach konventioneller Probennahme bestimmt wurden, und den mittels Keramikdosimetern ermittelten Werten.

Zum Test der Funktionstüchtigkeit der Keramikdosimeter mit trockenem Adsorbermaterial für die Schadstoffgruppe der CKW wurden Langzeitversuche in einem Quellbecken (Gallusquelle) durchgeführt. Auch hier wurden mit den Keramikdosimetern höhere Wasserkonzentrationen detektiert als mit konventioneller Wasserprobenahme.

- Die Feldversuche zeigten, dass die entwickelten Keramikdosimeter nicht nur für PAK im Grundwasser anwendbar sind, sondern auch für andere Schadstoffe z.B. in Quellbecken oder Oberflächengewässern geeignet sind.

## 6 Literatur

- ALCOCK, R.E., MCLACHLAN, M.S., JOHNSTON, A.E., JONES, K.C. (1998):** Evidence for the Presence of PCDD/Fs in the Environment Prior to 1900 and further Studies on Their Temporal Trends.- *Environ. Sci. Technol.*, 32 (11): 1580-1587.
- “ALDRICH“ (1987):** Ion-Exchange Resins and Related Polymeric Adsorbents.- *Aldrich Technical Information Bulletin*, No. AL - 142, revised 4 / 87; Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee, WI, USA.
- ARTHUR, C. L., KILLAM, L. M., MOTLAGH, S., LIM, M., POTTER, D. W., PAWLISZYN, J. (1992):** Analysis of Substituted Benzene Compounds in Groundwater Using Solid-Phase Microextraction.- *Environ. Sci. Technol.*, 26 (5): 979-983.
- BALL, W.P., XIA, G., DURFEE, R.D., WILSON, R.D., BROWN, M.J., MACKAY, D.M. (1997):** Hot Methanol Extraction for the Analysis of Volatile Organic Chemicals in Subsurface Core Samples from Dover Air Force Base, Delaware.- *Winter GWMR*: 104-121.
- BEHYMER, T.D., HITES, R.A. (1985):** Photolysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Simulated Atmospheric Particulates.- *Environ. Sci. Technol.*, 19 (10): 1004-1006.
- BERGQVIST, P.A., STRANDBERG, B., EKELUND, R., RAPPE, C., GRANMO, A. (1998):** Temporal Monitoring of Organochlorine Compounds in Seawater by Semipermeable Membranes following a Flooding Episode in Western Europe.- *Environ. Sci. Technol.*, 32 (24): 3887-3892.
- BISHOP, G.A., STEDMAN, D.H., HEKTNER, M., RAY, J.D. (1999):** An In-Use Snowmobile Emission Survey in Yellowstone National Park.- *Environ. Sci. Technol.*, 33 (21): 3924-3926.
- BROOKS, M. W., TESSIER, D., SODERSTORM, D., JENKINS, J., MARSHALL CLARK, J. (1990):** A Rapid Method for the Simultaneous Analysis of Chlorpyrifos, Isofenphos, Carbaryl, Iprodione, and Triadimefon in Groundwater by Solid-Phase Extraction.- *J. Chromat. Sci.*, 28: 487-489.
- BRORSTRÖM-LUNDEN, E. (1995):** Measurements of semivolatile organic compounds in air and deposition.- Department of Analytical and Marine Chemistry, Göteborg.
- BRORSTRÖM-LUNDEN, E. (1996):** Atmospheric deposition of persistent organic compounds to the sea surface.- *Journal of Sea Research*, 35: 81-90.
- BRUSSEAU, M.L., RAO, P.S.C. (1989):** Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media.- *CRC-Crit. Rev. Environ. Control*, 19: 33-99.
- BRZUZY, L. P., HITES, R. A. (1995):** Estimating the Atmospheric Deposition of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans from Soils.- *Environ. Sci. Technol.*, 29 (8): 2090-2098.
- CHAI, M, PAWLISZYN, J. (1995):** Analysis of Environmental Air Samples by Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography / Ion Trap Mass Spectrometry.- *Environ. Sci. Technol.*, 29 (3): 693-701.
- CHIRON, S., ALBA, A. F., BARCELÓ, D. (1993):** Comparison of On-Line Solid-Phase Extraction to Liquid-Liquid Extraction for Monitoring Selected Pesticides in Environmental Waters.- *Environ. Sci. Technol.*, 27 (12): 2352-2359.
- CHUNG, C.W., MORANDI, M.T., STOCK, T.H., AFSHAR, M. (1999):** Evaluation of a Passive Sampler for Volatile Organic Compounds at ppb Concentrations, Varying Temperatures, and Humidities with 24-h Exposures. 2. Sampler Performance.- *Environ. Sci. Technol.*, 33 (20): 3666-3671.
- CORTES, D.R., Basu, I., Sweet, C.W., Hites, R.A. (2000):** Temporal Trends in and Influence of Wind on PAH Concentrations Measured near the Great Lakes.- *Environ. Sci. Technol.*, 34 (3): 356-360.

- COUSINS, I.T., JONES, K.C. (1998):** Air-soil exchange of semi-volatile organic compounds (SOCs) in the UK.- *Environ. Pollution.*, 102: 105-118.
- CRESCENZI, C., DI CORCIA, A., DIAB MADBOULY, M., SAMPERI, R. (1995):** Pesticide Stability Studies upon Storage in a Graphitized Carbon Black Extraction Cartridge.- *Environ. Sci. Technol.*, 29 (9): 2185-2190.
- DEBRUIJN, J., HERMENS, J. (1989):** Determination of Octanol/Water Partition Coefficients for Hydrophobic Organic Chemicals with the "Slow Stirring" Method.- *Environ. Toxicol. Chem.*, 8: 499-512.
- DEYHLE, M. (1993):** PCDD/F und PCB in Böden aus Baden-Württemberg und dem Elsaß.- Diplomarbeit, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Universität Tübingen: 115 S.
- DIGIANO, F. A., ELLIOT, D., LEITH, D. (1988):** Application of Passive Dosimetry to the Detection of Trace Organic Contaminants in Water.- *Environ. Sci. Technol.*, 22 (11): 1365-1367.
- DMLS™ MARGAN M.L.S. LTD (1994):** Informationsmaterial.
- FRANZ, T.P., EISENREICH, S.J., SWANSON, M.B. (1991):** Evaluation of Precipitation Samplers for Assessing Atmospheric Fluxes of Trace Organic Contaminants.- *Chemosphere*, 23 (3): 343-361.
- FRANZ, T.P., EISENREICH, S.J. (1998):** Snow Scavenging of Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Minnesota.- *Environ. Sci. Technol.*, 32(12): 1771-1778.
- FREUNDLICH, H. (1909):** Kapillarchemie.- Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H.: 591 S.
- FURTMANN, K. (1993):** Phthalate in der aquatischen Umwelt. –LWA-Materialien 6/93, Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen.
- GALE, R. W., HUCKINS, J. N., PETTY, J. D., PETERMAN, P. H., WILLIAMS, L. L., MORSE D., SCHWARTZ, T. R., TILLITT, D. E. (1997):** Comparison of the Uptake of Dioxine-Like Compounds by Cages Channel Catfish and Semipermeable Membrane Devices in the Saginaw River, Michigan.- *Environ. Sci. Technol.*, 31 (1): 178-187.
- GALE, R.W. (1998):** Three-Compartment Model for Contaminant Accumulation by Semipermeable Membrane Devices.- *Environ. Sci. Technol.*, 32 (15): 2292-2300.
- GEVAO, B., HAMILTON-TAYLER, J., JONES, K.C. (1998):** Polychlorinated biphenyl and polycyclic aromatic hydrocarbon deposition to and exchange at the air-water interface of Esthwaite Water, a small lake in Cumbria, UK.- *Environ. Pollution.*, 102: 63-75.
- GIAM, C.S., ATLAS, E.L., POWERS, M.A., LEONARD, J.E. (1984):** Phthalic Acid Esters. – In: The Handbook of Environmental Chemistry.-Vol. 3, Part C, O. Hutzinger (Ed.) Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York: 67-142.
- GÓMEZ-BELINCHÓN, J. I., GRIMALT, J. O., ALBAIGÉS, J. (1988):** Intercomparison Study of Liquid-Liquid Extraction and Adsorption on Polyurethane and Amberlite XAD-2 for the Analysis of Hydrocarbons, Polychlorobiphenyls, and Fatty Acids in Seawater.- *Environ. Sci. Technol.*, 22 (6): 677-685.
- GRATHWOHL, P., REISINGER, C. (1996):** Formulierung einer Verfahrensempfehlung zur Bestimmung deremission leichtflüchtiger organischer Schadstoffe (LCKW, BTEX etc.) aus kontaminierten Böden (Berechnungsverfahren und Methoden).- Abschlußbericht, Landesanstalt für Umweltschutz, Baden Württemberg: 84 S.
- GRATHWOHL, P., SCHIEDEK, T. (1997):** Passivsammler zum Langzeitmonitoring der Deposition hydrophober organischer Schadstoffe.- UMEG.
- GRATHWOHL, P. (1998):** Diffusion in Natural Porous Media: Contaminant Transport, Sorption/Desorption and Dissolution Kinetics.- Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London: 207 S.

- GREAVES, R.C., BARKLEY, R.M., SIEVERS, R.E., MEGLEN, R.R. (1987):** Covariations in the concentrations of organic compounds associated with springtime atmospheric aerosols.- *Atmos. Environ.*, 21: 2549-2561.
- GUSTAVSON, K.E., HARKIN, J.M. (2000):** Comparison of Sampling Techniques and Evaluation of Semipermeable Membrane Devices (SPMDs) for Monitoring Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Groundwater.- *Environ. Sci. Technol.*, 34 (20): 4445-4451.
- HAGENMAIER, H., KAUT, H. (1981):** Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in Sedimenten von Neckar, Neckar Nebenflüssen, Rhein und Donau.- *Chemiker Zeitung*, 24: 258-264.
- HEGLUND, D. L., TILOTTA, D. C. (1996):** Determination of Volatile Organic Compounds in Water by Solid-Phase Microextraction and Infrared Spectroscopy.- *Environ. Sci. Technol.*, 30 (4): 1212-1219.
- HOFELT, C. S., SHEA, D. (1997):** Accumulation of Organochlorine Pesticides and PCBs by Semipermeable Membrane Devices and *Mytilus edulis* in New Bedford Harbor.- *Environ. Sci. Technol.*, 31 (1): 154-159.
- HUCKINS, J. N., MANUWEERA, G. K., PETTY, J. D., MACKAY, D., LEBO, J. A. (1993):** Lipid-Containing Semipermeable Membrane Devices for Monitoring Organic Contaminants in Water.- *Environ. Sci. Technol.*, 27 (12): 2489-2496.
- JENSEN, I., ENDRES, F. (1999):** Luftbürtige Stoffe mit Relevanz für den Boden.- Ermittlung atmosphärischer Stoffeinträge in den Boden, Nutzung neuer Sammel- und Nachweisverfahren – Verbundvorhaben Ergebnisse 1998, Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg und Umweltbundesamt; Karlsruhe/Berlin: 5-34.
- JONES, K.C., STRATFORD, J.A., WATERHOUSE, K.S., FURLONG, E.T., GIGER, W., HITES, R.A., SCHAFFNER, C., JOHNSTON, A.E. (1989):** Increases in the Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Content of an Agricultural Soil over the Last Century.- *Environ. Sci. Technol.*, 23 (1): 95-101.
- JONES, K.C., GEVAO, B., HAMILTON-TAYLOR, J. (1998):** Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) deposition to and processing in a small rural lake, Cumbria UK.- *The Science of the Total Environment*, 215: 231-242.
- JÜTTNER, F. (1986):** Analysis of organic compounds (VOC) in the forest air of Southern Black Forest.- *Chemosphere*, 15: 985-992.
- KJELLER, L.O., JONES, K.C., JOHNSTON, A.E., RAPPE, C. (1991):** Increases in the Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin and -furan Content of Soils and Vegetation since the 1840s.- *Environ. Sci. Technol.*, 25 (9): 1619-1627.
- KREUTZMANN, J., HOLZ, D., KALLWEIT, D. (1997):** Aspekte bei der Probenahme zur Bestimmung von "Persistent Organic Pollutants" in der Naßdeposition.- Fachgespräch Ermittlung atmosphärischer Stoffeinträge in den Boden, Handbuch Boden, Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg, Karlsruhe: 55-66.
- KYLIN, H., GRIMVALL, E., ÖSTMAN C. (1994):** Environmental Monitoring of Polychlorinated Biphenyls Using Pine Needles as Passive Samplers.- *Environ. Sci. Technol.*, 28 (7): 1320-1324.
- LEBO, J. A., GALE, R. W., PETTY, J. D., TILLITT, D. E., HUCKINS, J. N., MEADOWS, J. C., ORAZIO, C. E., ECHOLS, K. R., SCHROEDER, D. J. (1995):** Use of the Semipermeable Membrane Device as an in Situ Sampler of Waterborne Bioavailable PCDD and PCDF Residues at Sub-Parts-per-Quadrillion Concentrations.- *Environ. Sci. Technol.*, 29 (11): 2886-2892.
- LEONARD, J. D., CREWE, N. (1983):** Study on the Extraction of Organic Compounds from Seawater with XAD-2 resin,. *Marine Chemistry*, 12 (2-3): 222; Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Netherlands.

- LIGOCKI, M.P., LEUENBERGER, C., PANKOW, J.F. (1985a):** Trace organic compounds in rain - II. Gas scavenging of neutral organic compounds.- *Atmos. Environ.*, Vol. 19, 10: 1609-1617.
- LIGOCKI, M.P., LEUENBERGER, C., PANKOW, J.F. (1985b):** Trace organic compounds in rain - III. Particle scavenging of neutral organic compounds.- *Atmos. Environ.*, Vol. 19, 10: 1619-1626.
- LIM L.H., HARRISON, R.M., HARRAD, S. (1999):** The Contribution of Traffic to Atmospheric Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.- *Environ. Sci. Technol.*, 33 (20): 3538-3542.
- “LOBBE“:** Mehrschichten-Sampler für passive Grundwasserbeprobung.- Lobbe-Produkt-information, Lobbe Umwelttechnik GmbH & Co, Iserlohn.
- LODOVICI, M., AKPAN, V., CASALINI, C., ZAPPA, C., DOLARA, P. (1998):** Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Laurus Nobilis Leaves as a Measure of Air Pollution in Urban and Rural Sites of Tuscany.- *Chemosphere*, 36 (8): 1703-1712.
- MACKAY, D., SHIU, W.J. (1977):** Aqueous Solubility of Polynuclear Hydrocarbons.- *J. Chem. Eng. Data*, 22 (4): 399-402.
- MARTIN, H. (1997):** Entwicklung von Dosimetern zur Beprobung von Schadstoffen im Grundwasser.- Diplomarbeit, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Universität Tübingen: 54 S.
- MARTIN, H., GRATHWOHL, P. (1998):** Entwicklung von Passivsammlern zur zeitlich integrierenden Grundwasserüberwachung.- BW-PLUS Workshop.
- MARTIN, H., PIEPENBRINK, M., GRATHWOHL, P. (1999):** Ceramic Dosimeters for Contaminant Monitoring.- In Johnston, C.D. (ed.): Contaminated Site Remediation: Challenges posed by urban and industrial contaminants. (Int. Conference, Fremantle, Western Australia, March 1999): 192-198.
- MARTIN, H., GRATHWOHL, P. (1999):** Entwicklung von Adsorptionsfiltern zum Monitoring der Deposition hydrophober organischer Schadstoffe.- Ermittlung atmosphärischer Stoffeinträge in den Boden, Nutzung neuer Sammel- und Nachweisverfahren – Verbundvorhaben Ergebnisse 1998, Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg und Umweltbundesamt; Karlsruhe/Berlin: 72-90.
- MERCER, J.W., COHAN, R.M. (1990):** A Review of Immiscible Fluids in the Subsurface: Properties, Models, Characterisation and Remediation.- *J. Contam. Hydr.*, 6: 107-163.
- MERCK (2000):** Laborkatalog, Chemikalien und Reagenzien:1408 S.
- MCLACHLAN, M. S. (1997):** Sammelmethode für die Bestimmung des Eintrags organischer Spurenstoffe in Böden.- Fachgespräch Ermittlung atmosphärischer Stoffeinträge in den Boden, Handbuch Boden, Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg, Karlsruhe: 67-78.
- MCLACHLAN, M. S., HORSTMANN, M. (1998):** Forests as filters of airborne organic pollutants: A model.- *Environ. Sci. Technol.*, 32: 413-420.
- MEADOWS, J.C., ECHOLS, K.R., HUCKINS, J.N., BORSUK, F.A., CARLINE, R.F., TILLITT, D.E. (1998):** Estimation of Uptake Rate Constants for PCB Congeners Accumulated by Semipermeable Membrane Devices and Brown Trout (*Salmo trutta*).- *Environ. Sci. Technol.*, 32 (12): 1847-1852.
- MEHLTRETT, C., SORGE, H. (1995):** Gore-Sorber Screening Surveys - A Passive Sorptive Method for Detecting Organic Compounds in Soil and Groundwater.- in: VAN DEN BRINK, W.J., BOSMAN, R., ARENDT, F. (eds.): *Contaminated Soil '95*, 523-524; Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- MILLER, M.M., WASIK, S., HUANG, G-L., SHIU, W-Y., MACKAY, D. (1985):** Relationship between Octanol-Water Partition Coefficient and Aqueous Solubility.- *Environ. Sci. Technol.*, 19 (6): 522-529.



- MÜLLER, J.F., HAWKER, D.W., CONNELL, D.W. (1998):** Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmospheric Environment of Brisbane, Australia.- *Chemosphere*, 37 (7): 1369-1383.
- NKEDI-KIZZA, P., RAO, P.S.C., HORNSBY, A.G. (1987):** Influence of organic cosolvents on leaching of hydrophobic organic chemicals through soils.- *Environ. Sci. Technol.*, 21 (11): 1107-1111.
- OCKENDEN, W.A., STEINNES, E., PARKER, C., JONES, K.C. (1998a):** Observation on Persistent Organic Pollutants in Plants: Implications for Their Use as Passive Air Samplers and for POP Cycling.- *Environ. Sci. Technol.*, 32 (18): 2721-2726.
- OCKENDEN, W.A., PREST, H.F., THOMAS, G.O., SWEETMAN, A., JONES, K.C. (1998b):** Passive Air Sampling of PCBs: Field Calculation of Atmospheric Sampling Rates by Triolein-Containing Semipermeable Membrane Devices.- *Environ. Sci. Technol.*, 32 (10): 1538-1543.
- OCKENDEN, SWEETMAN, A., W.A., PREST, H.F., STEINNES, E., JONES, K.C. (1998c):** Towards an Understanding of the Global Atmospheric Distribution of Persistent Organic Pollutants: The Use of Semipermeable Membrane Devices as Time-Integrated Passive Samplers.- *Environ. Sci. Technol.*, 32 (18): 2795-2803.
- OHKOUCHI, N., KAWAMURA, K., KAWAHATA, H. (1999):** Distribution of Three- to Seven-Ring Polynuclear Aromatic Hydrocarbons on the Deep Sea Floor in the Central Pacific.- *Environ. Sci. Technol.*, 33 (18): 3086-3090.
- PETTY, J.D., POULTON, B.C., CHARBONNEAU, C.S., HUCKINS, J.N., JONES, S.B., CAMERON, J.T., PREST, H.F. (1998):** Determination of Bioavailable Contaminants in the Lower Missouri River following the Flood of 1993.- *Environ. Sci. Technol.*, 32 (7): 837-842.
- POTIER, D. W., PAWLISZYN, J. (1994):** Rapid Determination of Polycyclic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in Water Using Solid-Phase Microextraction and GC/MS.- *Environ. Sci. Technol.*, 28 (2): 298-305.
- PULS, R.W., PAUL, C.J. (1997):** Multi-Layer Sampling in Conventional Monitoring Wells for Improved Estimation of Vertical Contaminant Distribution and Mass.- *Journal of Contaminant Hydrology*, 25: 85-111.
- PIEPENBRINK, M. (1998):** Entwicklung und Test von Passivsammlern zur Grundwasserbeprobung.- Diplomarbeit, Geowissenschaftliche Fakultät, Universität Tübingen: 59 S.
- RODAN, B.D., PENNINGTON, D.W., ECKLEY, N., BOETHLING, R.S. (1999):** Screening for Persistent Organic Pollutants: Techniques To Provide a Scientific Basis for POPs Criteria in International Negotiations.- *Environ. Sci. Technol.*, 33 (20): 3482-3488.
- SCHIEDEK, T. (1996):** Vorkommen und Verhalten von ausgewählten Phthalaten in Wasser und Boden.- Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Reihe C, Nr. 33: 112 S.
- SCHLEYER, R., FILLIBECK, J., HAMMER, J., RAFFIUS, B. (1996):** Beeinflußung der Grundwasserqualität durch Deposition anthropogener organischer Schadstoffe aus der Atmosphäre.- WaBoLu-Hefte 10/96, Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, Berlin: 321 S.
- SCHLEYER, R., RAFFIUS, B. (1999):** Grundwasserbeeinflussung durch organische Luftschadstoffe.- Abschlußbericht im Auftrag des DVWK fachlich begleitet vom DVWK-FA 3.5 Grundwasserchemie: 385 S.
- SCHMIDTKE, J., SORGE, H. (1994):** Passives Adsorptionsverfahren zur Altlastenuntersuchung.- *Wasser, Luft und Boden*, 9.
- SCHÜTH, C. (1994):** Sorptionskinetik und Transportverhalten von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Grundwasser - Laborversuche.- Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Reihe C, Nr. 19: 80 S.

- SCHWARZENBACH, R.P., G SCHEND, P.M., IMBODEN, D.M. (1993):** Environmental Organic Chemistry.- John Wiley & Son, Inc., N. Y., Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: 681 S.
- SENSEMAN, S.A., LAVY, T. L., MATTICE, J. D., MYERS, B. M., SKULMAN, B. W. (1993):** Stability of Various Pesticides on Membranous Solid-Phase Extraction Media.- *Environ. Sci. Technol.*, 27 (3): 516-519.
- SIMCIK, F.M., HOFF, R.M., STRACHAN, W.M.J., Sweet, C.W., Basu, I., Hites, R.A. (2000):** Temporal Trends of Semivolatile Organic Contaminants in Great Lakes Precipitation.- *Environ. Sci. Technol.*, 34 (3): 361-367.
- SIMONICH, S.L., HITES, R.A. (1994):** Vegetation-Atmosphere Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.- *Environ. Sci. Technol.*, 28 (5): 939-943.
- SIMONICH, S.L., HITES, R.A. (1995):** Organic Pollutant Accumulation in Vegetation.- *Environ. Sci. Technol.*, 29 (12): 2905-2913.
- SIMS, R.C., OVERCASH, M.R. (1983):** Fate of Polynuclear Aromatic Compounds (PNA) in Soil-Plant Systems.- *Residue Reviews*, Vol. 88, Springer Verlag N. Y. Inc.: 1-68.
- SORGE, H., GÖTZELMANN, P., NALLINGER, M. (1994):** Passives Adsorptionsverfahren zur Erkundung organischer Kontaminationen, Einsatz des GORE-SORBER Screening Verfahrens zur Erkundung eines Grundwasserschadens.- *TerraTech*, 4.
- SQUILLACE, P.J., MORAN, M.J., LAPHAM, W.W., PRICE, C.V., CLAWGES, R.M., ZOGORSKI, J.S. (1999):** Volatile Organic Compounds in Untreated Ambient Groundwater of the United States, 1985-1995.- *Environ. Sci. Technol.*, 33 (23): 4176-4187.
- STRACHAN, W.M.J., HUNEULT, H. (1984):** Automated Rain Sampler for Trace Organic Substances.- *Environ. Sci. Technol.*, 18 (2): 127-130.
- STUTMAN, M. (1993):** A Novel Passive Sorptive Method for Site Screening of VOCs and SVOCs in Soil and Groundwater.- 8th Annual Conference on Contaminated Soils, U. Massachusetts at Amherst, 20 - 23 Sept.
- “SUPELCO“ (1986):** Carbotrap<sup>®</sup> - an Excellent Adsorbent for Sampling Many Airborne Contaminants.- GC Bulletin 846C, Supelco - Separation Technologies, Division of Rohm and Haas; Supelco, Inc., Bellefonte, PA, USA.
- SZECSODY, J. E., BALES, R. C. (1989):** Sorption Kinetics of Low-Molecular-Weight Hydrophobic Organic Compounds on Surface-Modified Silica.- *J. Contaminant Hydrology*, 4: 181-203; Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Netherlands.
- THOMAS, S. P., SRI RANJAN, R., BARRIE WEBSTER, G. R., SARNA, L. P. (1996):** Protocol for the Analysis of High Concentrations of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylene Isomers in Water Using Automated Solid-Phase Microextraction-GC-FID.- *Environ. Sci. Technol.*, 29 (8): 1521-1526.
- THUREN, A., LARSSON, P. (1990):** Phthalate esters in the swedish atmosphere.- *Environ. Sci. Technol.*, 24: 554-559.
- THURMANN, E. M., MILLS M. S. (1998):** Solid-Phase Extraction Principles and Practice. - Volume 147 in Chemical Analysis, A Series Of Monographs On Analytical Chemistry And Its Applications, John Wiley & Sons, INC., New York: 344 S.
- VERSCHUEREN, K. (1996):** Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals.- 3<sup>rd</sup> Edition: 2064 S.
- WALKER, K., VALLERO, D.A., LEWIS, R.G. (1999):** Factors Influencing the Distribution of Lindane and Other Hexachlorocyclohexanes in the Environment.- *Environ. Sci. Technol.*, 33 (24): 4373-4378.
- WALTERS, R.W., LUTHY, R.G. (1984):** Equilibrium Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Water onto Activated Carbon.- *Environ. Sci. Technol.*, 18 (6): 395-403.

- WANG, W. K., HUANG, S. D. (1989):** Rapid Determination of Seven Herbicides in Water or Isooctane Using C18 and Florisil Sep-Pak Cartridges and Gaschromatography with Electron Capture Detection.- *J. Chromatography.*, 483: 121-129; Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Netherlands.
- WANIA, F., AXELMAN, J., BROMAN, D. (1998a):** A review of processes involved in the exchange of persistent organic pollutants across the air-sea interface.- *Environ. Pollution.*, 102: 3-23.
- WANIA, F., HAUGEN, J.E., LEI, Y.D., MACKAY, D. (1998b):** Temperature dependence of atmospheric concentrations of semivolatile organic compounds.- *Environ. Sci. Technol.*, 32 (8): 1013-1021.
- WANIA, F., HOFF, J.T., JIA, C.Q., MACKAY, D. (1998c):** The effect of snow and ice on the environmental behaviour of hydrophobic organic chemicals.- *Environ. Pollution.*, 102: 25-41.
- WANIA, F., MACKAY, D., HOFF, J.T. (1999):** The Importance of Snow Scavenging of Polychlorinated Biphenyl and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Vapors.- *Environ. Sci. Technol.*, 33 (1): 195-197.
- WEISBROD, N., RONEN, D., NATIV, R. (1996):** New Method for Sampling Groundwater Colloids under Natural Gradient Flow Conditions.- *Environ. Sci. Technol.*, 30 (10): 3094-3101.
- WILLETT, K.L., ULRICH, E.M., HITES, R.A. (1998):** Differential Toxicity and Environmental Fates of Hexachlorocyclohexane Isomers.- *Environ. Sci. Technol.*, 32 (15): 2197-2206.
- WOODBURN, K. B., LEE, L. S., SURESH, C., RAO, C., DELFINO, J. J. (1989):** Comparison of Sorption Energetics for Hydrophobic Organic Chemicals by Synthetic and Natural Sorbents from Methanol / Water Mixtures.- *Environ. Sci. Technol.*, 23 (4): 407-413.
- XING, B., PIGNATELLO, J. J., G IGLIOTTI, B. (1995):** Competitive Sorption between Atrazine and Other Organic Compounds in Soils and Model Sorbents.- *Environ. Sci. Technol.*, 30 (8): 2432-2440.
- YALKOWSKY, S.H., VALVANI, S.C. (1979):** Solubilities and Partitioning – 2. Relationships between Aqueous Solubilities, Partition Coefficients and Molecular Surface Areas of Rigid Aromatic Hydrocarbons.- *J. Chem. Eng. Data*, 24 (2): 127-129.
- YAMADA, E., KIMURA, M., TOMOZAWA, K., FUSE, Y. (1999):** Simple Analysis of Atmospheric NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, and O<sub>3</sub> in Mountains by Using Passive Samplers.- *Environ. Sci. Technol.*, 33 (23): 4141-4145.
- YONEDA, M., INOUE, Y., TAKINE, N. (1991):** Location of Groundwater Seepage Points into a River by Measurement of <sup>222</sup>Rn Concentrations in Water Using Activated Charcoal Passive Collectors.- *J. Hydrology*, 124: 307-316; Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Netherlands.

## Anhang

Im Anhang sind die bei den Versuchen im Freien an den verschiedenen Standorten gefundenen Depositionsraten aufgeführt. Nicht nachweisbare Stoffe sind mit n.n. gekennzeichnet. Gefundene Massen unter 20 ng wurden nicht berücksichtigt und sind ebenfalls mit n.n. gekennzeichnet.

**Tab. A.1:** In Kehl über 12 Beprobungszeiträume ermittelte Depositionsraten (Summe im Extrakt der Adsorberkartuschen und im Waschmethanol der Trichterwäsche)

PAK [ $\mu\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ ]	Nap	1-M-Nap	2-M-Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Py	BaA	Chr	Bbf-BkF	BaP	Inde-no	DahA	BghiP	$\Sigma$ ab Phe
10.11.98-05.01.99	0,234	0,082	0,050	0,094	0,011	0,058	0,382	n.n.	0,317	0,251	0,071	0,141	0,284	0,057	0,082	0,013	0,083	1,682
10.11.98-05.01.99	0,246	0,081	0,053	0,094	0,010	0,055	0,364	0,031	0,312	0,247	0,073	0,141	0,281	0,059	0,080	0,012	0,080	1,679
24.11.98-05.01.99	0,217	0,077	0,046	0,089	n.n.	0,059	0,348	0,028	0,282	0,226	0,052	0,132	0,161	0,034	0,048	n.n.	0,054	1,365
24.11.98-05.01.99	0,232	0,082	0,049	0,093	0,010	0,063	0,405	0,031	0,298	0,239	0,069	0,143	0,179	0,048	0,077	n.n.	0,076	1,565
10.11.98-02.03.99	0,160	0,067	0,041	0,046	0,009	0,038	0,257	0,021	0,264	0,201	0,053	0,132	0,197	0,056	0,110	0,018	0,084	1,392
10.11.98-02.03.99	0,163	0,064	0,039	0,043	0,009	0,037	0,235	0,021	0,243	0,189	0,055	0,131	0,194	0,038	0,111	0,018	0,082	1,317
24.11.98-02.03.99	0,158	0,066	0,039	0,046	0,009	0,039	0,248	0,023	0,266	0,206	0,053	0,136	0,196	0,033	0,113	0,013	0,080	1,368
24.11.98-02.03.99	0,158	0,074	0,043	0,044	0,009	0,040	0,247	0,018	0,253	0,195	0,058	0,143	0,193	0,035	0,109	0,017	0,078	1,345
05.01.99-02.03.99	0,154	0,056	0,035	0,033	0,010	0,036	0,241	0,027	0,254	0,190	0,049	0,130	0,191	0,050	0,100	0,012	0,074	1,319
05.01.99-02.03.99	0,141	0,059	0,032	0,032	0,009	0,034	0,238	0,021	0,245	0,182	0,052	0,126	0,184	0,054	0,103	0,014	0,077	1,296
05.01.99-02.03.99	0,200	0,063	0,039	0,033	0,011	0,036	0,234	0,021	0,240	0,180	0,051	0,134	0,192	0,026	0,107	0,013	0,076	1,274
05.01.99-02.03.99	0,176	0,066	0,040	0,033	0,010	0,035	0,236	0,019	0,242	0,180	0,051	0,131	0,188	0,030	0,108	0,013	0,075	1,273
02.03.99-27.04.99	0,149	0,065	0,045	0,041	0,013	0,033	0,190	0,018	0,229	0,168	0,059	0,095	0,223	0,085	0,112	0,014	0,058	1,251
02.03.99-27.04.99	0,202	0,082	0,056	0,044	0,014	0,036	0,189	0,020	0,220	0,158	0,054	0,091	0,197	0,056	0,099	0,014	0,054	1,152
27.04.99-22.06.99	0,170	0,111	0,052	0,032	0,016	0,022	0,170	0,020	0,254	0,190	0,080	0,123	0,213	0,082	0,093	0,012	0,100	1,336
27.04.99-22.06.99	0,128	0,082	0,064	0,028	0,016	0,022	0,119	0,012	0,160	0,103	0,050	0,078	0,135	0,064	0,057	0,010	0,057	0,848
02.03.99-22.06.99	0,080	0,048	0,024	0,026	0,010	0,017	0,111	0,014	0,159	0,127	0,040	0,083	0,135	0,052	0,056	n.n.	0,056	0,832
02.03.99-17.08.99	0,024	0,016	0,013	0,011	0,012	0,014	0,088	0,004	0,103	0,076	0,030	0,045	0,089	0,033	0,082	0,006	0,035	0,592
02.03.99-17.08.99	0,058	0,025	0,024	0,014	0,008	0,016	0,090	0,005	0,084	0,056	0,022	0,038	0,073	0,026	0,071	0,005	0,028	0,499

PAK [ $\mu\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ ]	Nap	1-M-Nap	2-M-Nap	Any	Ace	Flu	Phe	Ant	Fth	Py	BaA	Chr	BbF-BkF	BaP	Inde-no	DahA	BghiP	$\Sigma$ ab Phe
02.03.99-17.08.99	0,036	0,018	0,015	0,010	0,008	0,015	0,097	0,006	0,136	0,099	0,051	0,068	0,146	0,060	0,141	0,011	0,056	0,873
02.03.99-17.08.99	0,070	0,037	0,028	0,016	0,010	0,020	0,089	0,005	0,100	0,071	0,033	0,049	0,103	0,038	0,102	0,010	0,042	0,642
22.06.99-17.08.99	0,049	0,040	0,024	0,011	0,012	0,020	0,091	n.n.	0,097	0,074	0,032	0,045	0,092	0,051	0,096	0,009	0,043	0,630
22.06.99-17.08.99	0,059	0,042	0,025	0,008	0,013	0,021	0,077	n.n.	0,086	0,064	0,024	0,039	0,074	0,040	0,077	0,008	0,036	0,525
22.06.99-17.08.99	0,060	0,039	0,020	0,010	0,014	0,022	0,072	n.n.	0,078	0,057	0,023	0,037	0,072	0,038	0,074	n.n.	0,036	0,488
22.06.99-17.08.99	0,059	0,041	0,028	0,008	0,013	0,022	0,076	n.n.	0,071	0,052	0,020	0,036	0,071	0,031	0,067	n.n.	0,031	0,452
17.08.99-12.10.99	0,047	0,039	0,024	0,009	n.n.	0,012	0,085	n.n.	0,090	0,070	0,024	0,047	0,084	0,029	0,032	n.n.	0,033	0,495
17.08.99-12.10.99	0,075	0,050	0,032	0,011	0,008	0,015	0,096	n.n.	0,100	0,081	0,029	0,054	0,094	0,034	0,037	0,008	0,039	0,571
17.08.99-12.10.99	0,084	0,047	0,031	0,009	n.n.	0,013	0,087	n.n.	0,082	0,064	0,024	0,046	0,075	0,026	0,029	n.n.	0,031	0,465
17.08.99-12.10.99	0,044	0,031	0,016	0,009	n.n.	0,011	0,088	n.n.	0,080	0,063	0,021	0,047	0,073	0,025	0,029	n.n.	0,032	0,459
17.08.99-12.10.99	0,043	0,029	0,018	0,010	n.n.	0,013	0,076	n.n.	0,081	0,064	0,022	0,043	0,073	0,026	0,031	n.n.	0,033	0,450
17.08.99-12.10.99	0,047	0,031	0,022	0,010	n.n.	0,012	0,076	n.n.	0,079	0,063	0,021	0,040	0,070	0,024	0,027	n.n.	0,029	0,429
17.08.99-12.10.99	0,082	0,052	0,036	0,012	0,009	0,015	0,076	n.n.	0,085	0,067	0,023	0,044	0,075	0,026	0,031	n.n.	0,033	0,460
17.08.99-12.10.99	0,035	0,029	0,018	0,009	n.n.	0,012	0,073	n.n.	0,077	0,060	0,020	0,038	0,068	0,024	0,025	n.n.	0,029	0,415
12.10.99-07.12.99	0,181	0,100	0,063	0,040	0,011	0,025	0,241	0,014	0,174	0,132	0,034	0,066	0,125	0,039	0,130	0,009	0,049	1,013
12.10.99-07.12.99	0,171	0,095	0,061	0,038	0,012	0,029	0,229	0,015	0,162	0,115	0,031	0,059	0,106	0,045	0,097	0,007	0,044	0,909
12.10.99-07.12.99	0,161	0,082	0,052	0,037	0,010	0,025	0,168	0,012	0,171	0,138	0,031	0,064	0,113	0,032	0,108	0,007	0,041	0,886
12.10.99-07.12.99	0,145	0,080	0,052	0,037	0,011	0,026	0,168	0,014	0,165	0,129	0,033	0,067	0,124	0,041	0,115	0,009	0,050	0,913
12.10.99-07.12.99	0,171	0,094	0,055	0,034	0,011	0,026	0,170	0,027	0,172	0,142	0,040	0,074	0,121	0,043	0,114	0,007	0,051	0,960
12.10.99-07.12.99	0,175	0,093	0,060	0,040	0,011	0,027	0,202	0,015	0,178	0,149	0,037	0,075	0,131	0,051	0,124	0,009	0,052	1,024
12.10.99-07.12.99	0,159	0,092	0,058	0,038	0,011	0,028	0,170	0,014	0,178	0,144	0,039	0,077	0,130	0,042	0,123	0,011	0,054	0,981
12.10.99-07.12.99	0,181	0,095	0,057	0,037	0,011	0,027	0,177	0,011	0,165	0,128	0,032	0,066	0,116	0,035	0,102	0,011	0,043	0,885

**Tab. A.2:** Vergleichende Darstellung der in Kehl über 6 Beprobungsintervalle (Adsorberkartuschen AK, Wasserproben WP) ermittelten Deposition.

PAK [ $\mu\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ ]	Nap	1-M- Nap	2-M- Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Py	BaA	Chr	Bbf- BkF	BaP	Inde- no	DahA	Bgh- iP	$\Sigma$ ab Phe
AK 10.11.98 - 05.01.99	0,240	0,081	0,051	0,094	0,010	0,056	0,373	0,015	0,314	0,249	0,072	0,141	0,283	0,058	0,081	0,012	0,081	1,680
WP 10.11.98 - 05.01.99	0,024	0,013	0,024	0,001	0,019	0,011	0,060	0,003	0,033	0,015	0,011	0,028	0,031	0,008	0,011	0,002	0,014	0,216
AK 05.01.99 - 02.03.99	0,168	0,061	0,037	0,033	0,010	0,035	0,237	0,022	0,245	0,183	0,051	0,130	0,189	0,040	0,105	0,013	0,076	1,291
WP 05.01.99 - 02.03.99	0,160	0,073	0,053	0,015	0,043	0,054	0,250	0,016	0,120	0,058	0,060	0,073	0,124	0,043	0,041	0,033	0,060	0,879
AK 02.03.99 - 27.04.99	0,176	0,073	0,050	0,043	0,014	0,035	0,190	0,019	0,224	0,163	0,057	0,093	0,210	0,071	0,106	0,014	0,056	1,202
WP 02.03.99 - 27.04.99	0,072	0,056	0,046	0,009	0,031	0,024	0,163	0,007	0,113	0,051	0,030	0,054	0,061	0,016	0,018	0,007	0,025	0,546
AK 27.04.99 - 22.06.99	0,149	0,096	0,058	0,030	0,016	0,022	0,145	0,016	0,207	0,147	0,065	0,101	0,174	0,073	0,075	0,011	0,079	1,092
WP 27.04.99 - 22.06.99	0,183	0,135	0,080	0,018	0,046	0,069	0,716	0,023	0,138	0,055	0,089	0,036	0,044	0,018	0,014	0,004	0,018	1,156
AK 22.06.99 - 17.08.99	0,057	0,040	0,024	0,009	0,013	0,021	0,079	n.n.	0,083	0,062	0,025	0,039	0,077	0,040	0,078	0,004	0,036	0,524
WP 22.06.99 - 17.08.99	0,143	0,166	0,078	0,015	0,066	0,219	1,029	0,027	0,103	0,038	0,075	0,018	0,020	0,010	0,006	0,002	0,009	1,337
AK 17.08.99 - 12.10.99	0,057	0,038	0,025	0,010	0,002	0,013	0,082	n.n.	0,084	0,067	0,023	0,045	0,116	0,027	0,030	0,001	0,032	0,507
WP 17.08.99 - 12.10.99	0,168	0,250	0,136	0,014	0,134	0,058	0,123	0,007	0,049	0,021	0,013	0,023	0,028	0,014	0,009	0,002	0,012	0,299
AK 12.10.99 - 07.12.99	0,168	0,092	0,057	0,038	0,011	0,027	0,191	0,015	0,171	0,135	0,035	0,068	0,121	0,041	0,114	0,009	0,048	0,946
WP 2.10.99 - 07.12.99	0,260	0,298	0,161	0,040	0,191	0,103	0,272	0,011	0,115	0,052	0,020	0,041	0,044	0,015	0,016	0,003	0,019	0,609

**Tab. A.3:** In Forst bei Bruchsal über 4 Beprobungszeiträume ermittelte Depositionsraten (Summe im Extrakt der Adsorberkartuschen und im Waschmethanol der Trichterwäsche)

PAK [ $\mu\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ ]	Nap	2-M- Nap	1-M- Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Py	BaA	Chr	Bbf- BkF	BaP	Inde- no	DahA	BghiP	$\Sigma$ ab Phe
03.02.99 - 27.04.99	0,067	0,036	0,023	0,023	0,006	0,023	0,146	0,017	0,205	0,175	0,187	0,098	0,210	0,076	0,104	0,013	0,076	1,306
03.02.99 - 27.04.99	0,042	0,030	0,025	0,026	0,008	0,023	0,175	0,019	0,264	0,216	0,238	0,124	0,287	0,104	0,132	0,020	0,102	1,680
03.02.99 - 27.04.99	0,046	0,033	0,028	0,027	0,007	0,025	0,159	0,026	0,223	0,196	0,072	0,112	0,266	0,093	0,132	0,018	0,098	1,394
27.04.99 - 17.08.99	0,069	0,041	0,031	0,019	0,008	0,014	0,108	0,014	0,257	0,224	0,136	0,164	0,346	0,176	0,160	0,033	0,174	1,791
27.04.99 - 17.08.99	0,055	0,030	0,025	0,019	0,007	0,011	0,098	0,015	0,266	0,224	0,135	0,169	0,409	0,231	0,170	0,033	0,171	1,921
27.04.99 - 17.08.99	0,019	0,013	0,012	0,015	0,007	0,011	0,105	0,019	0,344	0,296	0,162	0,214	0,514	0,250	0,214	0,042	0,204	2,364
17.08.99 - 07.12.99	0,079	0,041	0,027	0,017	0,004	0,011	0,079	0,008	0,125	0,129	0,040	0,081	0,119	0,051	0,048	0,008	0,069	0,758
17.08.99 - 07.12.99	0,047	0,030	0,022	0,017	0,004	0,012	0,078	0,009	0,123	0,118	0,045	0,080	0,130	0,046	0,054	0,009	0,071	0,762
17.08.99 - 07.12.99	0,045	0,027	0,020	0,015	0,005	0,013	0,098	0,012	0,147	0,143	0,056	0,105	0,145	0,054	0,057	0,009	0,074	0,901
07.12.99 - 28.03.00	0,043	1,339	0,974	0,023	0,023	0,024	0,109	0,012	0,211	0,210	0,053	0,130	0,188	0,062	0,054	0,011	0,079	1,118
07.12.99 - 28.03.00	0,067	1,825	1,199	0,027	0,421	0,025	0,170	0,011	0,228	0,223	0,063	0,140	0,210	0,073	0,057	0,011	0,082	1,267
07.12.99 - 28.03.00	0,049	1,784	1,160	0,022	0,024	0,022	0,155	0,026	0,212	0,203	0,051	0,128	0,185	0,059	0,049	0,010	0,069	1,149

**Tab. A.4:** Auf dem Schauinsland über 3 Beprobungszeiträume ermittelte Depositionsraten (Summe im Extrakt der Adsorberkartuschen und im Waschmethanol der Trichterwäsche)

PAK [ $\mu\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ ]	Nap	2-M- Nap	1-M- Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Py	BaA	Chr	Bbf- BkF	BaP	Inde- no	DahA	BghiP	$\Sigma$ ab Phe
22.06.99 - 12.10.99	0,033	0,019	0,014	0,004	n.n.	n.n.	0,026	n.n.	0,030	0,020	0,007	0,017	0,028	0,008	0,011	n.n.	0,014	0,162
22.06.99 - 12.10.99	0,012	0,006	n.n.	n.n.	n.n.	0,006	0,027	n.n.	0,034	0,035	0,009	0,019	0,032	0,009	0,015	n.n.	0,016	0,197
12.10.99 - 01.02.00	0,089	0,027	0,016	0,007	n.n.	0,015	0,068	0,003	0,070	0,047	0,017	0,041	0,067	0,019	0,033	0,004	0,027	0,396
12.10.99 - 01.02.00	0,098	0,030	0,018	0,008	0,004	0,015	0,070	0,003	0,069	0,046	0,013	0,040	0,071	0,019	0,039	0,005	0,030	0,405
01.02.00 - 23.05.00	0,046	0,015	0,011	0,006	0,004	0,015	0,092	0,005	0,109	0,071	0,022	0,069	0,126	0,033	0,045	0,005	0,039	0,615
01.02.00 - 23.05.00	0,047	0,014	0,010	0,007	0,004	0,017	0,091	0,006	0,109	0,071	0,023	0,069	0,127	0,035	0,043	0,006	0,042	0,624
23.05.00 - 12.09.00	0,007	n.n.	n.n.	n.n.	0,004	0,007	0,031	n.n.	0,039	0,028	0,008	0,020	0,040	0,011	0,016	n.n.	0,014	0,206

**Tab. A.5:** In Bottrop über 4 Beprobungszeiträume ermittelte Depositionsraten (Summe im Extrakt der Adsorberkartuschen und im Waschmethanol der Trichterwäsche)

PAK [ $\mu\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ ]	Nap	2-M- Nap	1-M- Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Py	BaA	Chr	Bbf- BkF	BaP	Inde- no	DahA	BghiP	$\Sigma$ ab Phe
28.06.99 - 27.08.99	0,217	0,156	0,102	0,085	0,047	0,091	0,526	0,089	0,782	0,496	0,309	0,483	0,621	0,210	0,203	0,060	0,196	3,976
28.06.99 - 27.08.99	0,207	0,128	0,091	0,083	0,046	0,085	0,568	0,089	0,745	0,455	0,298	0,465	0,612	0,220	0,229	0,066	0,214	3,960
27.08.99 - 29.10.99	0,359	0,181	0,132	0,099	0,040	0,101	0,784	0,170	0,988	0,668	0,420	0,522	0,736	0,264	0,240	0,058	0,198	5,049
27.08.99 - 29.10.99	0,322	0,173	0,132	0,101	0,040	0,099	0,841	0,164	1,074	0,740	0,433	0,610	0,860	0,321	0,289	0,075	0,241	5,648
29.10.99 - 21.01.00	0,381	0,110	0,067	0,194	0,061	0,177	1,063	0,255	1,977	1,269	0,616	0,955	0,991	0,412	0,339	0,081	0,260	8,218
29.10.99 - 21.01.00	0,419	0,096	0,065	0,223	0,062	0,165	0,825	0,228	1,973	1,262	0,578	0,897	0,968	0,396	0,347	0,085	0,262	7,820
21.01.00 - 13.04.00	0,206	0,069	0,039	0,157	0,036	0,104	0,780	0,112	1,202	0,797	0,287	0,448	0,552	0,184	0,156	0,038	0,151	4,708
21.01.00 - 13.04.00	0,233	0,080	0,045	0,139	0,037	0,109	0,768	0,108	1,193	0,805	0,298	0,467	0,614	0,208	0,189	0,045	0,183	4,877
13.04.00 - 12.07.00	0,130	0,053	0,030	0,048	0,021	0,055	0,349	0,048	0,536	0,301	0,139	0,267	0,320	0,110	0,098	0,025	0,095	2,288
13.04.00 - 12.07.00	0,137	0,052	0,030	0,058	0,024	0,055	0,272	0,045	0,503	0,300	0,155	0,289	0,353	0,135	0,120	0,033	0,116	2,322



**Tab. A.6:** Auf der Zugspitze über 3 Beprobungszeiträume ermittelte Depositionsraten (Summe im Extrakt der Adsorberkartuschen und im Waschmethanol der Trichterwäsche)

PAK [µg d <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> ]	Nap	2-M- Nap	1-M- Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Py	BaA	Chr	Bbf- BkF	BaP	Inde- no	DahA	BghiP	Σ ab Phe
20.07.99 - 22.09.99	0,023	0,015	0,007	n.n.	n.n.	0,007	0,042	n.n.	0,052	0,040	0,021	0,035	0,056	0,023	0,024	n.n.	0,022	0,315
20.07.99 - 22.09.99	0,018	0,011	n.n.	n.n.	n.n.	0,006	0,035	n.n.	0,042	0,028	0,008	0,021	0,028	0,009	0,010	n.n.	0,011	0,191
20.07.99 - 22.09.99 (E)	0,122	0,080	0,035	0,015	0,027	0,039	0,521	0,024	0,273	0,208	0,079	0,123	0,168	0,069	0,056	0,009	0,055	1,585
20.07.99 - 22.09.99 (E)	0,037	0,022	0,011	0,004	0,007	0,013	0,059	n.n.	0,068	0,085	0,017	0,035	0,047	0,016	0,016	n.n.	0,016	0,358
22.09.99 - 13.01.00	0,035	0,011	0,006	n.n.	n.n.	0,004	0,021	0,008	0,035	0,027	0,014	0,030	0,026	0,011	0,011	n.n.	0,007	0,190
22.09.99 - 13.01.00	0,043	0,014	0,008	0,006	0,005	0,007	0,038	0,011	0,094	0,079	0,036	0,037	0,053	0,031	0,025	0,004	0,016	0,424
22.09.99 - 13.01.00 (E)	0,069	0,021	0,013	n.n.	0,004	0,007	0,036	0,004	0,053	0,027	0,005	0,013	0,012	0,005	0,005	n.n.	n.n.	0,160
22.09.99 - 13.01.00 (E)	0,073	0,022	0,014	n.n.	0,005	0,007	0,034	0,004	0,035	0,026	0,010	0,015	0,021	0,009	0,009	n.n.	0,006	0,169
13.01.00 - 26.06.00	0,020	0,008	0,005	0,002	n.n.	0,004	0,015	n.n.	0,016	0,011	0,003	0,007	0,012	0,010	0,003	n.n.	0,004	0,082
13.01.00 - 26.06.00	0,017	0,005	0,003	0,002	n.n.	0,003	0,015	n.n.	0,018	0,011	0,003	0,007	0,014	0,011	0,004	n.n.	0,004	0,086
13.01.00 - 26.06.00 (E)	0,043	0,015	0,011	0,002	0,003	0,006	0,030	n.n.	0,019	0,012	0,003	0,007	0,013	0,012	0,003	n.n.	0,004	0,104
26.06.00 - 15.11.00	0,015	0,005	0,003	n.n.	0,006	0,007	0,061	0,010	0,085	0,071	0,023	0,040	0,060	0,024	0,022	0,006	0,018	0,421
26.06.00 - 15.11.00	0,013	0,005	0,003	n.n.	0,004	0,007	0,059	0,006	0,086	0,062	0,020	0,041	0,062	0,023	0,021	0,006	0,017	0,401
26.06.00 - 15.11.00 (E)	0,023	0,008	0,006	n.n.	0,005	0,007	0,046	0,003	0,057	0,048	0,012	0,029	0,041	0,014	0,013	0,004	0,012	0,280

In den Zeiträumen vom 13.01.00 - 26.06.00 und 26.06.00 - 15.11.00 nur ein Wert für die Edelstahlkartuschen, wegen Glasbruch an dem Verbindungsstück zwischen Trichter und Adsorberkartusche.

**Tab. A.7:** In Tübingen (Innenstadt) über 9 Beprobungszeiträume ermittelte Depositionsraten (Summe im Extrakt der Adsorberkartuschen und im Waschmethanol der Trichterwäsche)

PAK [ $\mu\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ ]	Nap	2-M- Nap	1-M- Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Py	BaA	Chr	Bbf- BkF	BaP	Inde- no	DahA	BghiP	$\Sigma$ ab Phe
07.09.98 - 02.11.98	0,401	0,081	0,035	0,040	n.n.	0,162	0,388	0,021	0,160	0,112	0,062	0,086	0,133	0,078	0,066	0,014	0,078	1,199
07.09.98 - 02.11.98	0,417	0,087	0,037	0,042	n.n.	0,156	0,374	0,022	0,172	0,127	0,068	0,092	0,154	0,091	0,079	0,012	0,089	1,279
07.09.98 - 02.11.98	0,450	0,085	0,036	0,040	n.n.	0,181	0,403	0,023	0,180	0,124	0,074	0,099	0,154	0,077	0,076	0,010	0,085	1,306
02.11.98 - 04.01.99	0,295	0,132	0,063	0,110	0,018	0,054	0,367	0,027	0,295	0,228	0,053	0,107	0,234	0,044	0,066	0,010	0,073	1,504
02.11.98 - 04.01.99	0,301	0,139	0,063	0,114	0,012	0,056	0,396	0,048	0,352	0,276	0,062	0,124	0,263	0,059	0,076	0,012	0,080	1,748
02.11.98 - 04.01.99	0,276	0,132	0,069	0,108	0,010	0,042	0,358	0,036	0,297	0,229	0,053	0,106	0,227	0,047	0,063	0,010	0,069	1,494
04.01.99 - 01.03.99	0,394	0,118	0,061	0,047	0,011	0,036	0,260	0,020	0,289	0,209	0,066	0,136	0,209	0,056	0,096	0,026	0,081	1,447
04.01.99 - 01.03.99	0,332	0,109	0,055	0,052	0,011	0,039	0,275	0,024	0,282	0,202	0,073	0,144	0,237	0,088	0,114	0,029	0,088	1,556
01.03.99 - 03.05.99	0,194	0,063	0,037	0,044	0,034	0,026	0,167	0,018	0,295	0,225	0,096	0,112	0,309	0,132	0,161	0,021	0,099	1,635
01.03.99 - 03.05.99	0,171	0,047	0,025	0,040	0,009	0,021	0,171	0,019	0,304	0,234	0,099	0,111	0,310	0,136	0,155	0,022	0,099	1,660
01.03.99 - 03.05.99	0,169	0,056	0,031	0,045	0,041	0,031	0,201	0,025	0,328	0,251	0,114	0,121	0,331	0,154	0,162	0,024	0,101	1,811
03.05.99 - 05.07.99	0,068	0,044	0,027	0,017	0,007	0,014	0,131	0,012	0,169	0,143	0,069	0,106	0,185	0,064	0,076	0,010	0,068	1,035
03.05.99 - 05.07.99	0,037	0,027	0,018	0,021	n.n.	0,011	0,099	0,009	0,162	0,133	0,064	0,095	0,168	0,067	0,080	0,011	0,075	0,964
03.05.99 - 05.07.99	0,028	0,023	0,016	0,019	n.n.	0,010	0,081	0,009	0,149	0,121	0,060	0,091	0,163	0,057	0,073	0,012	0,068	0,882
05.07.99 - 06.09.99	0,059	0,025	0,016	0,013	0,008	0,014	0,082	0,008	0,151	0,123	0,061	0,083	0,158	0,060	0,066	0,012	0,068	0,872
05.07.99 - 06.09.99	0,038	0,016	0,011	0,011	n.n.	0,010	0,074	n.n.	0,088	0,072	0,031	0,044	0,085	0,031	0,035	n.n.	0,038	0,498
05.07.99 - 06.09.99	0,049	0,017	0,011	0,009	n.n.	0,010	0,060	n.n.	0,090	0,070	0,033	0,046	0,087	0,035	0,036	n.n.	0,036	0,495
06.09.99 - 08.11.99	0,126	0,055	0,031	0,024	0,008	0,019	0,088	0,009	0,086	0,075	0,019	0,039	0,057	0,024	0,027	n.n.	0,044	0,468
06.09.99 - 08.11.99	0,125	0,058	0,034	0,029	0,009	0,022	0,124	0,011	0,089	0,075	0,022	0,038	0,056	0,038	0,024	n.n.	0,042	0,519
06.09.99 - 08.11.99	0,100	0,043	0,028	0,026	0,007	0,017	0,096	0,009	0,087	0,074	0,020	0,036	0,055	0,025	0,029	n.n.	0,043	0,473
08.11.99 - 10.01.00	0,268	0,061	0,039	0,074	0,009	0,038	0,220	0,023	0,281	0,226	0,054	0,122	0,155	0,056	0,074	0,010	0,065	1,285
08.11.99 - 10.01.00	0,314	0,074	0,046	0,075	0,011	0,038	0,250	0,018	0,334	0,263	0,089	0,167	0,227	0,076	0,092	0,014	0,082	1,613

PAK [µg d <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> ]	Nap	2-M- Nap	1-M- Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Py	BaA	Chr	Bbf- BkF	BaP	Inde- no	DahA	BghiP	Σ ab Phe
08.11.99 - 10.01.00	0,318	0,076	0,050	0,082	0,011	0,041	0,279	0,043	0,408	0,332	0,100	0,192	0,272	0,097	0,114	0,017	0,099	1,954
10.01.00 - 06.03.00	0,110	0,012	0,008	0,212	n.n.	0,020	0,141	0,009	0,235	0,182	0,136	0,129	0,161	0,047	0,060	0,011	0,075	1,188
10.01.00 - 06.03.00	0,111	0,011	0,008	0,229	n.n.	0,019	0,141	0,008	0,259	0,199	0,148	0,141	0,162	0,050	0,071	0,008	0,090	1,278
10.01.00 - 06.03.00	0,103	0,009	n.n.	0,192	n.n.	0,018	0,140	0,007	0,267	0,194	0,051	0,134	0,162	0,047	0,071	0,007	0,094	1,175

**Tab. A.10:** In Tübingen (Weststadt) über 4 Beprobungszeiträume ermittelte Depositionsraten (Summe im Extrakt der Adsorberkartuschen und im Waschmethanol der Trichterwäsche)

PAK [µg d <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> ]	Nap	2-M- Nap	1-M- Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Py	BaA	Chr	Bbf- BkF	BaP	Inde- no	DahA	BghiP	Σ ab Phe
14.12.98 - 08.02.99	0,052	0,020	0,013	0,018	0,003	0,013	0,077	0,005	0,064	0,046	0,014	0,033	0,057	0,013	0,018	0,003	0,020	0,350
14.12.98 - 08.02.99	0,054	0,026	0,019	0,018	0,004	0,013	0,073	0,004	0,069	0,049	0,016	0,033	0,054	0,014	0,018	0,003	0,019	0,353
14.12.98 - 08.02.99	0,057	0,027	0,019	0,017	0,004	0,013	0,071	0,005	0,065	0,046	0,016	0,037	0,057	0,012	0,017	0,003	0,019	0,347
02.03.99 - 22.06.99	0,072	0,040	0,024	0,016	0,006	0,009	0,102	0,004	0,088	0,061	0,022	0,044	0,075	0,030	0,030	0,006	0,033	0,494
02.03.99 - 22.06.99	0,040	0,020	0,014	0,012	0,005	0,010	0,081	n.n.	0,072	0,048	0,014	0,034	0,054	0,025	0,022	0,005	0,026	0,381
02.03.99 - 22.06.99	0,051	0,025	0,021	0,012	0,005	n.n.	0,060	0,004	0,067	0,045	0,014	0,032	0,051	0,017	0,020	n.n.	0,024	0,333
22.06.99 - 12.10.99	0,013	0,008	0,006	n.n.	n.n.	0,004	0,022	n.n.	0,024	0,016	0,006	0,012	0,020	0,009	0,007	n.n.	0,011	0,125
22.06.99 - 12.10.99	0,027	0,014	0,009	n.n.	n.n.	0,005	0,025	n.n.	0,026	0,018	0,007	0,014	0,023	0,010	0,009	n.n.	0,012	0,143
22.06.99 - 12.10.99	0,019	0,011	0,007	n.n.	n.n.	0,005	0,027	n.n.	0,030	0,020	0,007	0,015	0,024	0,010	0,009	n.n.	0,013	0,155
12.10.99 - 01.02.00	0,133	0,037	0,022	0,025	0,005	0,019	0,095	0,008	0,088	0,064	0,017	0,040	0,060	0,020	0,029	0,004	0,025	0,448

**Tab. A.11:** In Reutlingen über 5 Beprobungszeiträume ermittelte Depositionsraten (Summe im Extrakt der Adsorberkartuschen und im Waschmethanol der Trichterwäsche)

PAK [ $\mu\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ ]	Nap	2-M- Nap	1-M- Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Py	BaA	Chr	Bbf- BkF	BaP	Inde- no	DahA	BghiP	$\Sigma$ ab Phe
21.11.98 - 17.02.99	0,052	0,020	0,011	0,010	n.n.	0,011	0,080	0,006	0,062	0,043	0,011	0,028	0,048	0,011	0,029	n.n.	0,019	0,335
21.11.98 - 17.02.99	0,050	0,019	0,013	0,010	n.n.	0,012	0,079	0,006	0,066	0,044	0,012	0,030	0,049	0,011	0,031	0,005	0,021	0,354
21.11.98 - 17.02.99	0,056	0,021	0,013	0,012	n.n.	0,013	0,087	0,006	0,072	0,049	0,014	0,033	0,054	0,012	0,033	0,005	0,022	0,385
17.02.99 - 24.06.99	0,112	0,021	0,013	0,008	n.n.	0,009	0,126	n.n.	0,047	0,031	0,009	0,024	0,038	0,012	0,016	n.n.	0,022	0,323
17.02.99 - 24.06.99	0,117	0,025	0,013	0,009	0,010	0,009	0,099	n.n.	0,049	0,033	0,009	0,025	0,037	0,012	0,016	n.n.	0,023	0,303
17.02.99 - 24.06.99	0,071	0,013	0,010	0,008	0,003	0,008	0,051	n.n.	0,054	0,035	0,011	0,027	0,045	0,014	0,019	n.n.	0,025	0,281
24.06.99 - 29.10.99	0,018	0,009	0,006	n.n.	n.n.	0,003	0,020	n.n.	0,022	0,017	0,005	0,011	0,018	0,013	0,010	n.n.	0,012	0,129
24.06.99 - 29.10.99	0,020	0,010	0,006	n.n.	n.n.	n.n.	0,019	n.n.	0,019	0,015	0,005	0,010	0,017	0,010	0,008	n.n.	0,011	0,114
24.06.99 - 29.10.99	0,046	0,028	0,017	0,005	n.n.	0,005	0,024	n.n.	0,022	0,017	0,005	0,011	0,020	0,020	0,010	n.n.	0,013	0,142
29.10.99 - 30.12.99	0,107	0,027	0,018	0,023	0,005	0,021	0,110	0,011	0,115	0,088	0,025	0,058	0,099	0,036	0,058	0,007	0,045	0,651
29.10.99 - 30.12.99	0,144	0,040	0,024	0,024	0,006	0,022	0,103	0,011	0,089	0,066	0,015	0,038	0,058	0,020	0,030	n.n.	0,025	0,455
29.10.99 - 05.02.00	0,083	0,019	0,020	0,023	0,004	0,018	0,105	0,011	0,115	0,090	0,027	0,059	0,092	0,033	0,049	0,006	0,037	0,626

**Tab. A.12:** In Bad Urach über 5 Beprobungszeiträume ermittelte Depositionsraten (Summe im Extrakt der Adsorberkartuschen und im Waschmethanol der Trichterwäsche)

PAK [µg d <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> ]	Nap	2-M- Nap	1-M- Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Py	BaA	Chr	Bbf- BkF	BaP	Inde- no	DahA	BghiP	Σ ab Phe
29.04.99 - 28.07.99	0,087	0,046	0,030	0,013	0,008	0,011	0,041	n.n.	0,038	0,027	0,008	0,019	0,042	0,008	0,014	n.n.	0,015	0,211
29.04.99 - 28.07.99	0,044	0,022	0,018	0,010	0,005	0,009	0,052	n.n.	0,047	0,034	0,011	0,028	0,052	0,016	0,021	0,005	0,023	0,290
29.04.99 - 28.07.99	0,149	0,082	0,047	0,018	0,009	0,012	0,148	n.n.	0,038	0,027	0,008	0,020	0,029	0,009	0,011	0,002	0,015	0,306
28.07.99 - 06.11.99	0,030	0,017	0,011	n.n.	n.n.	0,005	0,020	n.n.	0,012	0,009	n.n.	0,007	0,011	0,009	0,006	n.n.	0,006	0,080
28.07.99 - 06.11.99	0,022	0,011	0,008	n.n.	n.n.	0,005	0,022	n.n.	0,014	0,010	0,004	0,007	0,025	0,006	0,007	n.n.	0,007	0,102
28.07.99 - 06.11.99	0,028	0,014	0,010	n.n.	n.n.	0,005	0,021	n.n.	0,013	0,010	n.n.	0,008	0,014	0,006	0,006	n.n.	0,007	0,085
06.11.99 - 29.04.00	0,082	0,021	0,014	0,015	0,004	0,019	0,105	0,007	0,114	0,086	0,032	0,068	0,143	0,043	0,051	0,007	0,045	0,700
06.11.99 - 29.04.00	0,091	0,022	0,015	0,017	0,004	0,018	0,126	0,008	0,118	0,088	0,034	0,071	0,151	0,047	0,053	0,008	0,050	0,754
06.11.99 - 29.04.00	0,085	0,020	0,015	0,015	0,004	0,019	0,101	0,008	0,123	0,091	0,029	0,065	0,117	0,035	0,045	0,005	0,043	0,661

**Tab. A.13:** In Kehl über 12 Beprobungszeiträume ermittelte gasförmige Depositionsraten (mit trockenen Adsorberkartuschen); die PAK ab Phenanthren waren nur in wenigen Ausnahmefällen (Hintergrund) nachweisbar und sind deshalb nicht aufgeführt.

PAK [ng d <sup>-1</sup> ]	Nap	2-MNap	1-MNap	Any	Ace	Fln	Phe
10.11.98 - 05.01.99	6,56	0,727	0,533	n.n.	n.n.	0,829	0,663
10.11.98 - 05.01.99	4,72	0,679	0,498	n.n.	n.n.	0,411	0,577
24.11.98 - 05.01.99	5,31	0,971	0,498	0,585	n.n.	0,411	1,16
24.11.98 - 05.01.99	3,21	0,534	0,498	n.n.	n.n.	0,539	8,42
10.11.98 - 02.03.99	2,49	0,366	0,231	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
10.11.98 - 02.03.99	2,98	0,454	0,276	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
24.11.98 - 02.03.99	2,59	0,610	0,317	n.n.	n.n.	n.n.	0,214
24.11.98 - 02.03.99	2,41	0,435	0,264	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
05.01.99 - 02.03.99	5,24	0,800	0,486	n.n.	n.n.	n.n.	0,370
05.01.99 - 02.03.99	5,08	0,877	0,568	n.n.	n.n.	n.n.	0,420
05.01.99 - 02.03.99	5,70	0,777	0,439	n.n.	n.n.	n.n.	0,351
05.01.99 - 02.03.99	5,71	0,854	0,427	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
02.03.99 - 27.04.99	3,82	1,08	0,735	n.n.	n.n.	n.n.	0,526
02.03.99 - 27.04.99	8,68	2,99	1,82	0,442	n.n.	0,443	0,994
27.04.99 - 22.06.99	5,74	2,73	2,08	0,467	0,353	n.n.	1,254
27.04.99 - 22.06.99	6,57	3,16	2,46	0,560	0,415	0,485	1,388
02.03.99 - 22.06.99	3,69	1,49	1,14	0,216	n.n.	n.n.	0,435
02.03.99 - 17.08.99	2,52	1,00	0,725	0,168	n.n.	n.n.	0,360
02.03.99 - 17.08.99	2,24	0,865	0,657	0,128	n.n.	n.n.	0,863
02.03.99 - 17.08.99	1,83	0,579	0,426	n.n.	n.n.	0,123	0,403
02.03.99 - 17.08.99	2,93	0,864	0,636	0,137	0,122	0,117	0,275
22.06.99 - 17.08.99	1,98	0,857	0,586	n.n.	n.n.	n.n.	1,37
22.06.99 - 17.08.99	2,00	0,890	0,602	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
22.06.99 - 17.08.99	1,74	0,766	0,588	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
22.06.99 - 17.08.99	2,22	1,04	0,696	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
17.08.99 - 12.10.99	1,61	0,838	0,534	n.n.	n.n.	n.n.	0,370
17.08.99 - 12.10.99	2,13	1,10	0,691	n.n.	n.n.	n.n.	0,459
17.08.99 - 12.10.99	4,59	2,30	1,373	n.n.	n.n.	n.n.	0,411
17.08.99 - 12.10.99	1,72	0,905	0,605	n.n.	n.n.	n.n.	0,426
17.08.99 - 12.10.99	2,96	1,48	0,902	n.n.	n.n.	n.n.	0,456
17.08.99 - 12.10.99	2,66	1,31	0,888	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
17.08.99 - 12.10.99	1,52	0,749	0,539	n.n.	n.n.	n.n.	0,409
17.08.99 - 12.10.99	3,09	1,54	1,05	n.n.	n.n.	n.n.	0,517
12.10.99 - 07.12.99	6,84	3,49	2,09	n.n.	n.n.	n.n.	0,785
12.10.99 - 07.12.99	3,85	1,93	1,12	n.n.	n.n.	0,453	1,61
12.10.99 - 07.12.99	4,64	2,16	1,51	n.n.	n.n.	n.n.	0,542
12.10.99 - 07.12.99	7,10	3,87	1,98	n.n.	n.n.	n.n.	0,773
12.10.99 - 07.12.99	7,16	3,52	1,93	n.n.	n.n.	n.n.	0,818
12.10.99 - 07.12.99	6,05	2,82	1,70	n.n.	n.n.	n.n.	0,676
12.10.99 - 07.12.99	6,32	3,11	1,82	n.n.	n.n.	n.n.	0,679
12.10.99 - 07.12.99	6,95	3,46	1,93	n.n.	n.n.	n.n.	1,10

**Tab. A.14:** In Forst bei Bruchsal über 4 Beprobungszeiträume ermittelte gasförmige Depositionsraten (mit trockenen Adsorberkartuschen); die PAK ab Phenanthren waren nur in wenigen Ausnahmefällen (Hintergrund) nachweisbar und sind deshalb nicht aufgeführt.

PAK [ng d <sup>-1</sup> ]	Nap	2-MNap	1-MNap	Any	Ace	Fln	Phe
03.02.99 - 27.04.99	0,761	0,261	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
03.02.99 - 27.04.99	3,16	0,848	0,587	n.n.	n.n.	n.n.	0,346
03.02.99 - 27.04.99	0,995	0,285	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
27.04.99 - 17.08.99	3,31	1,33	1,22	0,220	0,205	0,277	0,718
27.04.99 - 17.08.99	2,17	0,909	0,937	n.n.	0,179	0,239	0,569
27.04.99 - 17.08.99	3,02	1,30	1,17	0,224	0,198	0,282	0,650
17.08.99 - 07.12.99	0,890	0,512	0,312	n.n.	n.n.	n.n.	0,213
17.08.99 - 07.12.99	1,90	0,902	0,523	n.n.	n.n.	n.n.	0,778
17.08.99 - 07.12.99	2,54	1,27	0,804	n.n.	n.n.	n.n.	0,224
07.12.99 - 28.03.00	1,56	0,399	0,215	n.n.	n.n.	n.n.	0,579
07.12.99 - 28.03.00	2,94	0,918	0,503	n.n.	n.n.	0,181	0,574
07.12.99 - 28.03.00	2,21	0,610	0,322	n.n.	n.n.	n.n.	0,605

**Tab. A.15:** Auf dem Schauinsland über 4 Beprobungszeiträume ermittelte gasförmige Depositionsraten (mit trockenen Adsorberkartuschen); die PAK ab Phenanthren waren nur in wenigen Ausnahmefällen (Hintergrund) nachweisbar und sind deshalb nicht aufgeführt.

PAK [ng d <sup>-1</sup> ]	Nap	2-MNap	1-MNap	Any	Ace	Fln	Phe
22.06.99 - 12.10.99	2,21	1,26	0,764	n.n.	n.n.	n.n.	0,360
22.06.99 - 12.10.99	0,823	0,408	0,249	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
12.10.99 - 01.02.00	3,55	1,16	0,617	n.n.	n.n.	n.n.	0,377
12.10.99 - 01.02.00	4,13	1,41	1,41	n.n.	n.n.	n.n.	0,395
01.02.00 - 23.05.00	2,25	0,622	0,333	n.n.	n.n.	n.n.	0,518
01.02.00 - 23.05.00	1,56	0,516	0,335	n.n.	n.n.	n.n.	0,839
23.05.00 - 12.09.00	0,425	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,324

**Tab. A.16:** In Bottrop über 5 Beprobungszeiträume ermittelte gasförmige Depositionsraten (mit trockenen Adsorberkartuschen); die PAK ab Phenanthren waren nur in wenigen Ausnahmefällen (Hintergrund) nachweisbar und sind deshalb nicht aufgeführt.

PAK [ng d <sup>-1</sup> ]	Nap	2-MNap	1-MNap	Any	Ace	Fln	Phe
28.06.99 - 27.08.99	3,70	1,75	1,21	n.n.	n.n.	n.n.	0,471
28.06.99 - 27.08.99	3,99	1,72	1,01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
27.08.99 - 29.10.99	4,08	1,08	0,859	n.n.	n.n.	n.n.	0,453
27.08.99 - 29.10.99	4,16	1,21	0,918	n.n.	n.n.	n.n.	0,467
29.10.99 - 21.01.00	2,92	0,466	0,302	n.n.	n.n.	n.n.	0,354
29.10.99 - 21.01.00	3,82	0,723	0,442	n.n.	n.n.	n.n.	0,443
21.01.00 - 13.04.00	1,79	0,456	0,239	n.n.	n.n.	n.n.	0,471
21.01.00 - 13.04.00	1,78	0,462	0,305	n.n.	n.n.	n.n.	0,719
13.04.00 - 12.07.00	1,80	0,377	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,408
13.04.00 - 12.07.00	1,68	0,309	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,352

**Tab. A.17:** Auf der Zugspitze über 4 Beprobungszeiträume ermittelte gasförmige Depositionsraten (mit trockenen Adsorberkartuschen); die PAK ab Phenanthren waren nur in wenigen Ausnahmefällen (Hintergrund) nachweisbar und sind deshalb nicht aufgeführt.

PAK [ng d <sup>-1</sup> ]	Nap	2-MNap	1-MNap	Any	Ace	Fln	Phe
20.07.99 - 22.09.99	0,854	0,442	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1,03
20.07.99 - 22.09.99	1,34	0,700	0,407	n.n.	n.n.	n.n.	0,619
20.07.99 - 22.09.99 (E)	1,30	0,862	0,636	n.n.	n.n.	n.n.	0,755
20.07.99 - 22.09.99 (E)	1,10	0,638	0,360	n.n.	n.n.	n.n.	0,851
22.09.99 - 13.01.00	1,97	0,609	0,338	n.n.	n.n.	n.n.	0,240
22.09.99 - 13.01.00	2,36	0,787	0,437	n.n.	n.n.	n.n.	0,285
22.09.99 - 13.01.00 (E)	3,44	0,940	0,565	n.n.	n.n.	0,186	0,393
22.09.99 - 13.01.00 (E)	3,38	0,994	0,601	n.n.	0,182	0,212	0,408
13.01.00 - 26.06.00	0,782	0,249	0,152	n.n.	n.n.	n.n.	0,227
13.01.00 - 26.06.00	0,869	0,270	0,167	n.n.	n.n.	n.n.	0,234
13.01.00 - 26.06.00 (E)	2,05	0,769	0,572	0,127	0,123	0,255	0,417
26.06.00 - 15.11.00	0,265	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,353
26.06.00 - 15.11.00	0,160	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,269
26.06.00 - 15.11.00 (E)	24,5	9,31	5,84	n.n.	3,440	2,90	10,9

**Tab. A.18:** In Tübingen (Innenstadt) über 8 Beprobungszeiträume ermittelte gasförmige Depositionsraten (mit trockenen Adsorberkartuschen); die PAK ab Phenanthren waren nur in wenigen Ausnahmefällen (Hintergrund) nachweisbar und sind deshalb nicht aufgeführt.

PAK [ng d <sup>-1</sup> ]	Nap	2-MNap	1-MNap	Any	Ace	Fln	Phe
02.11.98 - 04.01.99	3,95	1,33	0,645	n.n.	n.n.	0,579	0,985
02.11.98 - 04.01.99	4,29	1,49	0,678	n.n.	n.n.	0,792	0,785
02.11.98 - 04.01.99	4,39	1,60	0,719	n.n.	n.n.	n.n.	0,751
04.01.99 - 01.03.99	11,6	1,97	0,979	n.n.	n.n.	n.n.	0,862
04.01.99 - 01.03.99	8,79	1,50	0,728	n.n.	n.n.	n.n.	0,805
01.03.99 - 03.05.99	9,57	3,01	1,55	0,525	1,41	0,688	1,42
01.03.99 - 03.05.99	8,87	2,33	1,17	0,319	1,19	0,593	1,25
01.03.99 - 03.05.99	9,46	2,25	1,31	0,334	1,75	0,906	1,53
03.05.99 - 05.07.99	3,48	2,13	0,983	n.n.	n.n.	n.n.	0,740
03.05.99 - 05.07.99	2,77	1,43	0,850	n.n.	n.n.	n.n.	0,368
03.05.99 - 05.07.99	3,21	1,85	0,847	n.n.	n.n.	n.n.	0,456
05.07.99 - 06.09.99	2,96	1,00	0,548	n.n.	n.n.	n.n.	0,392
05.07.99 - 06.09.99	4,57	1,62	0,944	n.n.	n.n.	n.n.	0,774
05.07.99 - 06.09.99	3,20	0,966	0,512	n.n.	n.n.	n.n.	1,21
06.09.99 - 08.11.99	6,65	1,79	0,870	n.n.	n.n.	n.n.	0,771
06.09.99 - 08.11.99	7,70	2,27	1,31	n.n.	n.n.	n.n.	6,88
06.09.99 - 08.11.99	8,01	2,24	1,35	n.n.	n.n.	n.n.	1,009
08.11.99 - 10.01.00	3,67	0,942	0,539	n.n.	n.n.	n.n.	0,332
08.11.99 - 10.01.00	4,90	1,26	0,673	n.n.	n.n.	n.n.	0,519
08.11.99 - 10.01.00	9,24	2,56	2,59	0,415	n.n.	n.n.	0,704
10.01.00 - 06.03.00	5,48	1,63	0,793	n.n.	n.n.	0,377	0,954
10.01.00 - 06.03.00	4,34	1,17	0,619	n.n.	n.n.	n.n.	0,533
10.01.00 - 06.03.00	5,51	1,71	0,904	0,361	n.n.	0,390	0,880



**Tab. A.19:** In Tübingen (Weststadt) über 4 Beprobungszeiträume ermittelte gasförmige Depositionsraten (mit trockenen Adsorberkartuschen); die PAK ab Phenanthren waren nur in wenigen Ausnahmefällen (Hintergrund) nachweisbar und sind deshalb nicht aufgeführt.

PAK [ng d <sup>-1</sup> ]	Nap	2-MNap	1-MNap	Any	Ace	Fln	Phe
14.12.98 - 08.02.99	1,54	0,590	0,363	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
14.12.98 - 08.02.99	1,69	0,521	0,375	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
14.12.98 - 08.02.99	1,49	0,518	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
02.03.99 - 22.06.99	5,24	0,446	0,268	n.n.	n.n.	n.n.	0,293
02.03.99 - 22.06.99	4,90	0,463	0,283	n.n.	n.n.	n.n.	0,256
02.03.99 - 22.06.99	4,37	1,48	0,750	n.n.	n.n.	n.n.	0,350
22.06.99 - 12.10.99	1,17	0,600	0,367	n.n.	n.n.	n.n.	0,350
22.06.99 - 12.10.99	1,28	0,625	0,298	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
22.06.99 - 12.10.99	0,883	0,472	0,284	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
12.10.99 - 01.02.00	3,96	1,11	0,615	n.n.	n.n.	n.n.	0,454
12.10.99 - 01.02.00	4,08	1,17	0,612	n.n.	n.n.	n.n.	0,485
12.10.99 - 01.02.00	6,39	1,92	0,991	n.n.	n.n.	0,208	0,567

**Tab. A.20:** In Reutlingen über 5 Beprobungszeiträume ermittelte gasförmige Depositionsraten (mit trockenen Adsorberkartuschen); die PAK ab Phenanthren waren nur in wenigen Ausnahmefällen (Hintergrund) nachweisbar und sind deshalb nicht aufgeführt.

PAK [ng d <sup>-1</sup> ]	Nap	2-MNap	1-MNap	Any	Ace	Fln	Phe
21.11.98 - 17.02.99	2,76	0,580	0,376	n.n.	n.n.	n.n.	0,299
21.11.98 - 17.02.99	2,40	0,721	0,365	n.n.	n.n.	n.n.	0,397
21.11.98 - 17.02.99	4,06	1,042	0,559	n.n.	n.n.	n.n.	0,433
17.02.99 - 24.06.99	7,78	0,697	0,420	n.n.	n.n.	n.n.	0,406
17.02.99 - 24.06.99	9,43	0,731	0,425	n.n.	n.n.	n.n.	1,84
17.02.99 - 24.06.99	8,69	0,827	0,448	n.n.	n.n.	n.n.	0,380
24.06.99 - 29.10.99	1,09	0,521	0,354	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
24.06.99 - 29.10.99	1,65	0,979	0,785	n.n.	n.n.	n.n.	0,284
24.06.99 - 29.10.99	0,982	0,461	0,308	n.n.	n.n.	n.n.	0,312
29.10.99 - 30.12.99	2,88	0,736	0,446	n.n.	n.n.	n.n.	0,392
29.10.99 - 30.12.99	3,11	0,768	0,477	n.n.	n.n.	n.n.	0,441
29.10.99 - 05.02.00	2,63	0,678	0,421	n.n.	n.n.	n.n.	0,318

**Tab. A.21:** In Bad Urach über 3 Beprobungszeiträume ermittelte gasförmige Depositionsraten (mit trockenen Adsorberkartuschen); die PAK ab Phenanthren waren nur in wenigen Ausnahmefällen (Hintergrund) nachweisbar und sind deshalb nicht aufgeführt.

PAK [ng d <sup>-1</sup> ]	Nap	2-MNap	1-MNap	Any	Ace	Fln	Phe
29.04.99 - 28.07.99	4,16	1,91	1,22	0,308	0,274	0,271	0,779
29.04.99 - 28.07.99	3,82	1,72	1,12	0,280	0,286	0,258	0,714
29.04.99 - 28.07.99	3,51	1,48	0,947	0,253	0,241	0,236	0,649
28.07.99 - 06.11.99	0,281	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,210
28.07.99 - 06.11.99	0,247	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,259
28.07.99 - 06.11.99	0,860	0,440	0,345	n.n.	n.n.	n.n.	0,425
06.11.99 - 29.04.00	2,85	0,841	0,539	0,196	n.n.	0,241	0,726
06.11.99 - 29.04.00	2,94	0,849	0,563	0,203	n.n.	0,261	0,835
06.11.99 - 29.04.00	3,64	1,16	0,824	0,194	0,113	0,314	0,866

**Tab. A.22:** In Kehl über 12 Beprobungszeiträume ermittelte Depositionsraten (Summe im Extrakt der Adsorberkartuschen und im Waschmethanol der Trichterwäsche) für Phthalate und Pestizide

Substanz [ $\mu\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ ]	DMP	DEP	Lindan	DBP	DDE	DDD	DDT	DEHP
10.11.98 - 05.01.99	n.n.	0,022	0,025	1,78	n.n.	n.n.	n.n.	4,94
10.11.98 - 05.01.99	n.n.	0,021	0,025	1,55	n.n.	n.n.	0,007	5,83
24.11.98 - 05.01.99	n.n.	0,017	0,020	1,69	n.n.	n.n.	n.n.	3,76
24.11.98 - 05.01.99	n.n.	0,018	0,039	1,69	n.n.	n.n.	n.n.	4,11
10.11.98 - 02.03.99	n.n.	0,023	n.n.	1,53	0,004	n.n.	0,007	1,98
10.11.98 - 02.03.99	n.n.	0,019	n.n.	2,24	0,005	n.n.	0,004	1,70
24.11.98 - 02.03.99	n.n.	0,021	n.n.	2,36	n.n.	n.n.	0,005	1,76
24.11.98 - 02.03.99	n.n.	0,020	n.n.	1,57	0,005	n.n.	n.n.	1,61
05.01.99 - 02.03.99	n.n.	0,026	n.n.	2,29	n.n.	n.n.	0,008	2,58
05.01.99 - 02.03.99	n.n.	0,027	n.n.	1,86	n.n.	n.n.	n.n.	2,76
05.01.99 - 02.03.99	n.n.	0,028	n.n.	2,05	n.n.	n.n.	n.n.	2,59
05.01.99 - 02.03.99	n.n.	0,027	n.n.	2,10	n.n.	n.n.	0,011	2,61
02.03.99 - 27.04.99	n.n.	0,035	0,041	2,18	n.n.	n.n.	n.n.	2,68
02.03.99 - 27.04.99	n.n.	0,035	0,022	2,60	0,009	n.n.	n.n.	5,22
27.04.99 - 22.06.99	n.n.	0,089	0,030	4,24	n.n.	n.n.	n.n.	4,33
27.04.99 - 22.06.99	n.n.	0,026	0,018	2,39	n.n.	n.n.	n.n.	2,89
02.03.99 - 22.06.99	0,007	0,069	0,040	2,64	0,013	n.n.	0,004	1,33
02.03.99 - 17.08.99	n.n.	0,021	0,008	1,28	0,005	n.n.	0,028	0,460
02.03.99 - 17.08.99	n.n.	0,020	0,009	0,832	0,005	n.n.	n.n.	0,841
02.03.99 - 17.08.99	n.n.	0,014	0,010	0,933	n.n.	n.n.	n.n.	0,463
02.03.99 - 17.08.99	n.n.	0,006	0,011	0,925	0,005	n.n.	n.n.	0,485
22.06.99 - 17.08.99	n.n.	0,045	n.n.	2,11	n.n.	n.n.	n.n.	0,930
22.06.99 - 17.08.99	n.n.	0,040	0,008	2,00	n.n.	n.n.	0,009	0,893
22.06.99 - 17.08.99	n.n.	0,056	0,009	2,12	n.n.	n.n.	n.n.	1,00
22.06.99 - 17.08.99	n.n.	0,034	0,016	2,11	n.n.	n.n.	n.n.	0,819
17.08.99 - 12.10.99	n.n.	0,020	n.n.	1,72	n.n.	n.n.	n.n.	1,32
17.08.99 - 12.10.99	n.n.	0,021	n.n.	2,06	n.n.	n.n.	n.n.	1,07
17.08.99 - 12.10.99	n.n.	0,019	n.n.	1,81	n.n.	n.n.	n.n.	1,37
17.08.99 - 12.10.99	n.n.	0,017	n.n.	2,20	n.n.	n.n.	n.n.	1,18
17.08.99 - 12.10.99	n.n.	0,018	n.n.	2,03	n.n.	n.n.	n.n.	0,801
17.08.99 - 12.10.99	n.n.	0,017	n.n.	2,28	n.n.	n.n.	n.n.	0,912
17.08.99 - 12.10.99	n.n.	0,018	n.n.	2,02	n.n.	n.n.	n.n.	1,16
17.08.99 - 12.10.99	n.n.	0,017	n.n.	1,73	n.n.	n.n.	n.n.	1,09
12.10.99 - 07.12.99	n.n.	0,034	0,019	1,98	n.n.	n.n.	n.n.	2,54
12.10.99 - 07.12.99	n.n.	0,025	0,020	2,19	n.n.	n.n.	n.n.	2,43
12.10.99 - 07.12.99	n.n.	0,033	0,022	2,15	n.n.	n.n.	n.n.	2,13
12.10.99 - 07.12.99	n.n.	0,023	0,021	2,82	n.n.	n.n.	n.n.	2,20
12.10.99 - 07.12.99	n.n.	0,021	0,023	1,91	n.n.	n.n.	n.n.	2,48
12.10.99 - 07.12.99	n.n.	0,022	0,024	1,73	n.n.	0,001	n.n.	2,36
12.10.99 - 07.12.99	n.n.	0,023	0,020	1,97	n.n.	n.n.	n.n.	2,53
12.10.99 - 07.12.99	n.n.	0,036	0,018	2,21	n.n.	n.n.	n.n.	2,55

**Tab. A.23:** In Forst bei Bruchsal über 3 Beprobungszeiträume ermittelte Depositionsraten (Summe im Extrakt der Adsorberkartuschen und im Waschmethanol der Trichterwäsche) für Phthalate und Pestizide

Substanz [ $\mu\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ ]	DMP	DEP	Lindan	DBP	DDE	DDD	DDT	DEHP
03.02.99 - 27.04.99	n.n.	0,021	0,014	1,86	n.n.	n.n.	0,027	7,43
03.02.99 - 27.04.99	n.n.	0,035	0,022	1,93	n.n.	n.n.	0,016	8,39
03.02.99 - 27.04.99	n.n.	0,028	0,022	2,14	n.n.	n.n.	0,019	0,49
27.04.99 - 17.08.99	n.n.	0,009	0,010	1,51	0,006	n.n.	n.n.	2,23
27.04.99 - 17.08.99	n.n.	0,008	0,015	1,29	0,004	n.n.	0,004	2,41
27.04.99 - 17.08.99	n.n.	0,005	0,008	1,14	0,004	n.n.	n.n.	1,42
17.08.99 - 07.12.99	n.n.	0,009	0,018	0,96	0,002	n.n.	n.n.	2,43
17.08.99 - 07.12.99	n.n.	0,011	0,021	0,94	n.n.	n.n.	n.n.	2,61
17.08.99 - 07.12.99	n.n.	0,015	0,022	0,96	0,001	n.n.	n.n.	2,21

**Tab. A.24:** Auf dem Schauinsland über einen Beprobungszeitraum ermittelte Depositionsraten (Summe im Extrakt der Adsorberkartuschen und im Waschmethanol der Trichterwäsche) für Phthalate und Pestizide

Substanz [ $\mu\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ ]	DMP	DEP	Lindan	DBP	DDE	DDD	DDT	DEHP
22.06.99 - 12.10.99	0,004	0,022	0,004	1,472	n.n.	n.n.	n.n.	0,752
22.06.99 - 12.10.99	0,005	0,042	0,009	1,072	n.n.	0,001	n.n.	0,691

**Tab. A.25:** In Bottrop über 2 Beprobungszeiträume ermittelte Depositionsraten (Summe im Extrakt der Adsorberkartuschen und im Waschmethanol der Trichterwäsche) für Phthalate und Pestizide

Substanz [ $\mu\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ ]	DMP	DEP	Lindan	DBP	DDE	DDD	DDT	DEHP
28.06.99 - 27.08.99	n.n.	0,002	n.n.	0,385	n.n.	n.n.	n.n.	0,197
28.06.99 - 27.08.99	0,008	0,041	n.n.	6,10	n.n.	n.n.	0,007	2,36
27.08.99 - 29.10.99	n.n.	0,001	0,014	0,611	n.n.	n.n.	n.n.	0,311
27.08.99 - 29.10.99	n.n.	0,024	0,070	2,58	n.n.	n.n.	0,007	2,21

**Tab. A.26:** Auf der Zugspitze über einen Beprobungszeitraum ermittelte Depositionsraten (Summe im Extrakt der Adsorberkartuschen und im Waschmethanol der Trichterwäsche) für Phthalate und Pestizide

Substanz [ $\mu\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ ]	DMP	DEP	Lindan	DBP	DDE	DDD	DDT	DEHP
20.07.99 - 22.09.99	n.n.	0,016	n.n.	2,75	n.n.	n.n.	n.n.	2,18
20.07.99 - 22.09.99	n.n.	0,012	n.n.	2,28	n.n.	n.n.	n.n.	1,58
20.07.99 - 22.09.99 (E)	0,008	0,053	n.n.	12,8	n.n.	n.n.	n.n.	6,07
20.07.99 - 22.09.99 (E)	n.n.	0,019	n.n.	3,21	n.n.	n.n.	n.n.	2,40

**Tab. A.27:** In Tübingen (Innenstadt) über 5 Beprobungszeiträume ermittelte Depositionsraten (Summe im Extrakt der Adsorberkartuschen und im Waschmethanol der Trichterwäsche) für Phthalate und Pestizide

Substanz [ $\mu\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ ]	DMP	DEP	Lindan	DBP	DDE	DDD	DDT	DEHP
02.11.98 - 04.01.99	n.n.	0,026	0,022	2,89	0,006	n.n.	0,029	6,02
02.11.98 - 04.01.99	n.n.	0,028	0,015	2,63	n.n.	n.n.	0,025	6,61
02.11.98 - 04.01.99	n.n.	0,022	0,014	2,67	n.n.	n.n.	0,022	5,99
01.03.99 - 03.05.99	n.n.	0,039	0,008	2,83	n.n.	0,019	0,079	6,60
01.03.99 - 03.05.99	n.n.	0,040	0,010	3,02	n.n.	0,017	0,044	6,41
01.03.99 - 03.05.99	n.n.	0,053	0,011	2,80	0,007	0,014	0,037	7,76
03.05.99 - 05.07.99	n.n.	0,047	0,018	3,30	0,007	0,008	0,051	1,67
03.05.99 - 05.07.99	n.n.	0,045	0,016	2,32	n.n.	0,011	0,013	1,49
03.05.99 - 05.07.99	n.n.	0,039	0,006	2,53	0,008	0,012	0,010	1,60
05.07.99 - 06.09.99	n.n.	0,048	0,019	5,15	0,009	0,010	0,076	2,20
05.07.99 - 06.09.99	n.n.	0,026	0,012	3,03	0,008	0,006	0,036	0,936
05.07.99 - 06.09.99	n.n.	0,037	0,029	3,38	n.n.	0,008	0,030	1,37
06.09.99 - 08.11.99	n.n.	0,001	n.n.	0,295	n.n.	0,001	n.n.	0,244
06.09.99 - 08.11.99	n.n.	0,001	0,008	0,282	n.n.	0,001	n.n.	0,191
06.09.99 - 08.11.99	n.n.	0,001	n.n.	0,288	n.n.	0,001	n.n.	0,255

**Tab. A.28:** In Tübingen (Weststadt) über 3 Beprobungszeiträume ermittelte Depositionsraten (Summe im Extrakt der Adsorberkartuschen und im Waschmethanol der Trichterwäsche) für Phthalate und Pestizide

Substanz [ $\mu\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ ]	DMP	DEP	Lindan	DBP	DDE	DDD	DDT	DEHP
14.12.98 - 08.02.99	n.n.	0,010	n.n.	2,89	n.n.	n.n.	n.n.	1,20
14.12.98 - 08.02.99	n.n.	0,009	n.n.	2,60	n.n.	n.n.	n.n.	1,19
14.12.98 - 08.02.99	n.n.	0,009	n.n.	2,23	n.n.	n.n.	n.n.	1,61
02.03.99 - 22.06.99	n.n.	0,015	n.n.	1,26	n.n.	n.n.	n.n.	0,657
02.03.99 - 22.06.99	n.n.	0,015	n.n.	1,69	n.n.	n.n.	n.n.	1,17
02.03.99 - 22.06.99	n.n.	0,012	n.n.	1,23	n.n.	n.n.	n.n.	0,584
22.06.99 - 12.10.99	n.n.	0,011	n.n.	0,857	n.n.	n.n.	n.n.	0,606
22.06.99 - 12.10.99	n.n.	0,011	n.n.	0,961	n.n.	n.n.	n.n.	0,397
22.06.99 - 12.10.99	n.n.	0,011	n.n.	0,958	n.n.	n.n.	n.n.	0,441

**Tab. A.29:** In Reutlingen über 2 Beprobungszeiträume ermittelte Depositionsraten (Summe im Extrakt der Adsorberkartuschen und im Waschmethanol der Trichterwäsche) für Phthalate und Pestizide

Substanz [ $\mu\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ ]	DMP	DEP	Lindan	DBP	DDE	DDD	DDT	DEHP
17.02.99 - 24.06.99	0,004	0,038	0,003	1,59	n.n.	n.n.	n.n.	0,375
17.02.99 - 24.06.99	0,004	0,038	n.n.	1,64	n.n.	n.n.	0,018	0,369
17.02.99 - 24.06.99	0,004	0,037	n.n.	1,42	n.n.	n.n.	n.n.	0,508
24.06.99 - 29.10.99	n.n.	0,023	n.n.	1,94	n.n.	n.n.	n.n.	0,562
24.06.99 - 29.10.99	n.n.	0,020	n.n.	1,86	n.n.	n.n.	0,002	0,462
24.06.99 - 29.10.99	0,004	0,017	0,010	2,20	0,001	n.n.	n.n.	0,543

**Tab. A.30:** In Bad Urach über 2 Beprobungszeiträume ermittelte Depositionsraten (Summe im Extrakt der Adsorberkartuschen und im Waschmethanol der Trichterwäsche) für Phthalate und Pestizide

Substanz [ $\mu\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ ]	DMP	DEP	Lindan	DBP	DDE	DDD	DDT	DEHP
29.04.99 - 28.07.99	n.n.	0,025	n.n.	2,10	n.n.	n.n.	n.n.	3,08
29.04.99 - 28.07.99	0,006	0,020	n.n.	1,52	n.n.	n.n.	n.n.	0,986
29.04.99 - 28.07.99	n.n.	0,015	0,001	1,78	n.n.	n.n.	n.n.	1,48
28.07.99 - 06.11.99	n.n.	0,005	0,005	0,815	n.n.	n.n.	n.n.	0,424
28.07.99 - 06.11.99	n.n.	0,005	0,005	0,596	n.n.	n.n.	n.n.	0,476
28.07.99 - 06.11.99	n.n.	0,005	n.n.	0,611	n.n.	n.n.	n.n.	0,477

Anmerkung zu Tab. A22 - A30: Aufgrund der niedrigen Konzentrationen bzw. hohen Hintergrundbelastungen wurden nicht für alle Zeiträume Depositionsraten für die Phthalate und Pestizide bestimmt.



**Abb. A.1:** Keramikdosimeter Vollansicht Länge 10 cm Durchmesser 1 cm (links) und im Edelstahl-Schutzkäfig bzw. Abstandhalter, um eine optimale Anströmung im Grundwasser (Multilevel-Packer) zu gewährleisten (rechts).



**Abb. A.2:** Schnitt durch Keramikdosimeter mit IRA-743 Adsorbermaterial Durchmesser 1 cm.



**Abb. A.3:** Befestigung des Keramikdosimeters im Edelstahl-Schutzkäfig bzw. Abstandshalter am Multilevel-Packersystem.





**Abb. A.4:** Befestigung des Keramikdosimeters im Edelstahl-Schutzkäfig am Multilevel-Packersystem.