

**Erfassung von persistenten organischen Schadstoffen im
bayerischen Alpenraum
Projekt: POPALP**

Endbericht – Teil Boden, Nadeln, Deposition, Luft

Helmholtz Zentrum München PSP Element: S-776360-5051-002

M. Kirchner, G. Jakobi, W. Levy, G. Kocsis,
B. Henkelmann, G. Pfister, S. Bernhöft, N. Fischer, K.-W. Schramm
in Zusammenarbeit mit
E. Hangen und W. Körner (Bayerisches Landesamt für Umwelt) und
H. Kronawitter (Wasserwirtschaftsämter Traunstein)

Helmholtz Zentrum München GmbH
Institut für Ökologische Chemie
Ingolstädter Landstraße 1
D-85764 Neuherberg

Im Auftrag des Bayerischen Landesamts für Umwelt

05.10.2011

INHALT

1.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	4
2.	EINLEITUNG.....	7
3.	ZIELSETZUNG.....	8
4.	UNTERSUCHUNGSRAUM.....	9
5.	MATERIAL UND METHODEN.....	10
5.1.	Substanzgruppen	10
5.1.1.	Polychlorierte Dibenzodioxine und –furane (PCDD/F)	10
5.1.2.	Polychlorierte Biphenyle (PCB).....	10
5.1.3.	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH)	12
5.1.4.	Organochlorpestizide (OCP)	14
5.1.5.	Polybromierte Diphenylether (PBDE)	18
5.2.	Probenahme	19
5.2.1.	Immissionsmessungen mit High und Low Volume Samplern	19
5.2.2.	Trajektorienvorhersage.....	20
5.2.3.	Immissionsmessungen mit Passivsammlern (SPMDs) im NP BG	21
5.2.4.	Depositionsmessungen	22
5.2.5.	Bodenuntersuchung im NP BG	23
5.2.6.	Standort- und Bodendaten	24
5.2.7.	Untersuchung der Fichtennadeln im NP BG	26
5.2.8.	Meteorologische Messungen im NP BG	28
5.3.	Analytik.....	28
5.3.1.	PCDD/F- und PCB-Analytik des LfU	29
5.3.2.	PBDE-Analytik des LfU	31
5.3.3.	Analytik des IÖC-HMGU	34
5.3.4.	Mikro-EROD-Bioassay-Bestimmung am IÖC-HMGU	35
6.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	37
6.1.	Immissionsmessungen an der UFS.....	37
6.1.1.	PCDD/F.....	37
6.1.2.	PCB	42
6.1.3.	PAH.....	42
6.1.4.	OCP.....	45
6.2.	Depositionsmessungen an der UFS	48
6.2.1.	PCDD/F.....	49
6.2.2.	PCB	52
6.2.3.	PAH.....	54
6.2.4.	OCP	56
6.2.5.	PBDE.....	61
6.3.	Vertikalgradienten der meteorologischen Parameter im NP BG.....	63
6.3.1.	Vertikalprofil der Lufttemperatur.....	64
6.3.2.	Vergleich der Thermo/Hygrobutton mit meteorologischen Stationen.....	67
6.3.3.	Messung der Innentemperaturen in den SPMD-Hütten.....	68

6.4.	Vertikalprofil der Immission im NP BG – SPMD-Messungen.....	69
6.4.1.	PCB	70
6.4.2.	PAH.....	73
6.4.3.	OCP	76
6.5.	Vertikalprofil der Bodenproben im NP BG	82
6.5.1.	PCDD/F und PCB	82
6.5.2.	Mikro-EROD-Bioassay	86
6.5.3.	PAH.....	89
6.5.4.	OCP.....	94
6.5.5.	PBDE.....	97
6.6.	Vertikalprofil der Nadelproben im NP BG	99
6.6.1.	PCDD/F.....	100
6.6.2.	PCB	103
6.6.3.	PBDE.....	104
6.6.4.	PAH.....	106
6.6.5.	OCP	110
6.7.	Vergleich der Konzentrationen in Nadeln und SPMD am Vertikalprofil im NP BG	119
7.	LITERATUR.....	122
8.	ANHANG.....	128
8.1.	Geologische Karte	128
8.2.	Standortbeschreibungen	129
9.	ABBILDUNGEN UND TABELLEN IM TEXT UND ANHANG	143

1. Zusammenfassung und Ausblick

Persistente organische Schadstoffe (POPs) sind als globales Problem für Umwelt und Mensch identifiziert. Diese überwiegend anthropogenen Verbindungen wurden und werden zum Teil noch aus einer Vielzahl stationärer und mobiler, punktueller wie auch diffuser Quellen emittiert. Aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften, ihrer extrem langen Lebensdauer und ihrer Bioakkumulationsfähigkeit haben sie sich mittlerweile global und ubiquitär in allen Umweltmedien, bis in die menschliche Nahrungskette verteilt.

Die Ergebnisse des vom StMUGV kofinanzierten internationalen Projektes MONARPOP (2003–2007) konnten diese Erkenntnisse bestätigen. Sie lieferten durch den Bezug auf Herkunftsgebiete in Europa erste Indizien für atmosphärische Ferntransportprozesse von persistenten organischen Schadstoffen an und über die Alpen. So wurden in Fichtennadeln und im Boden am nördlichen und südlichen Alpenrand höhere Belastungen als in den Zentralalpen gefunden. Messungen auf drei Alpengipfeln zeigten z.T. Konzentrationen im Niederschlag, die mit denen von Stationen aus urbanen Gebieten durchaus vergleichbar waren. Auf Grund der großen Konzentrationsunterschiede zwischen Luftmassen unterschiedlicher Herkunft musste davon ausgegangen werden, dass ein Stofftransport von Quellen außerhalb des Alpenraumes vorlag.

Da das INTERREG-Programm (Alpine Space) eine Fortführung des Projektes MONARPOP auf Grund der Rahmenbedingungen über 2007 hinaus nicht vorsah, wurde angesichts der zentralen Bedeutung einer kontinuierlichen Erfassung der POPs die Betreuung der Messeinrichtungen an der Umweltforschungsstation Schneefernerhaus (UFS) vom HMGU und in enger Abstimmung mit dem österreichischen Umweltbundesamt und dem Schweizerischen Bundesamt für Umwelt auch am Sonnblick (A) und am Weißfluhjoch (CH) ab Januar 2008 jeweils mit Eigenmitteln fortgesetzt.

Seit Oktober 2008 wurden ausgewählte und z.T. vertiefende Untersuchungen im Rahmen des Projektes POPALP weitergeführt. Die Ergebnisse von POPALP konnten in einigen Punkten detailliertere und ergänzende Aussagen zu den alpenweiten ökosystemaren Untersuchungen aus MONARPOP liefern. Von großem Interesse ist die Betrachtung der Ergebnisse aus dem gesamten Messzeitraum 2005-2010. Die wiederholten Untersuchungen der Fichtennadeln und des Bodens an denselben Standorten in Bayern sowie die mittlerweile 5-jährigen semikontinuierlichen Immissions- und Depositionsaufzeichnungen von der UFS Schneefernerhaus sind Bestandteile einer exklusiven Datenbasis zur Beurteilung der aktuellen Belastungssituation hinsichtlich POPs und deren Trends.

Die quasikontinuierliche Messung einer Vielfalt zahlreicher Substanzklassen in der Luft und im Niederschlag über einen längeren Zeitraum ist weltweit einzigartig. Die Ergebnisse beider Projekte (MONARPOP und POPALP) wurden dementsprechend über den gesamten Messzeitraum 2005-2010 im Folgenden auch zusammenhängend ausgewertet und interpretiert.

Die Umweltforschungsstation Schneefernerhaus (UFS) an der Zugspitze sowie das Höhenprofil im Nationalpark Berchtesgaden repräsentieren im Wesentlichen emittentenferne, gering belastete Untersuchungsstandorte. Sie zeigen im Allgemeinen die siedlungsferne Hintergrundbelastung wenig belasteter Gebiete auf. Aus diesem Grund sind sie prädestiniert, den aktuellen Belastungszustand mit organischen Schadstoffen am Alpennordrand zu beschreiben und den Antransport von Luftmassen zu charakterisieren, und eignen sich in Bezug auf Trenduntersuchungen in hervorragender Weise als Kontrollgebiete hinsichtlich der 2004 in Kraft getretenen Maßnahmen der Stockholmer Konvention.

Die wichtigsten Ergebnisse des Berichts lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die typischen Immissionsmuster, die zeitlichen Trends und die jahreszeitlichen Variationen der einzelnen Substanzen oder Stoffgruppen waren für die Konzentration in der Luft und für die Deposition nicht immer einheitlich. Als Ursache dafür kommen offensichtlich auch unterschiedliche

Emissionsmuster, also jahreszeitlich variierende Emissionen in den definierten Herkunftsgebieten in Frage.

Die Immissionskonzentrationen der Dioxine, Furane und PCB zeigten für fast alle Herkunftsgebiete einen abnehmenden Trend, nur für Nordost (NE) wird eine Zunahme der PCDD/F-Konzentrationen beobachtet; auch für PCB-Werte wurden für Luftmassen aus NE die höchsten Werte gemessen. Das Konzentrationsniveau lag allerdings meist im Bereich für „entlegene“ Stationen. Bei den PAH dagegen wurde ein geringer bis deutlicher Trend zu höheren Immissionen für alle Herkunftsgebiete, für NE allerdings sogar um Faktor 3, gefunden. Für die meisten OCP wurden unabhängig vom Herkunftsgebiet eine Abnahme, nur für HCB für NE und Nordwest (NW) eine Zunahme der mittleren Immissionskonzentrationen beobachtet. In MONARPOP konnte festgestellt werden, dass der nördliche Alpenrand (insbes. UFS) die höchsten Immissionskonzentrationen aufweist.

Die Depositionsraten der Dioxine und Furane lagen im Winter meist höher als im Sommer und zeigten eine abnehmende Tendenz. Für die PCB ergibt sich dagegen kein einheitliches Bild. Hier werden für einzelne Kongenere sowohl Zu- als auch Abnahmen beobachtet. Ein zeitlicher Trend wurde nicht festgestellt. Die DDT-Depositionsraten waren im Sommer höher als im Winter. Für andere OCP, wie Endosulfan und trans-Chlordan, wurden abnehmende, für HCB dagegen zunehmende Werte gefunden. Für die PBDE deuteten sich zunehmende Depositionsraten an.

Die Untersuchungen am Höhenprofil Berchtesgaden brachten insbesondere durch die Verdichtung des Messprofils in POPALP eine Reihe von interessanten Ergebnissen. Je nach Substanzgruppe zeigten viele POPs in den Fichtennadeln eine Höhenabhängigkeit. Während die Nadelgehalte hinsichtlich einiger PAH eher eine U-Verteilung mit den höchsten Werten im Tal, geringeren Konzentrationen in mittleren Höhen und nach oben wieder einen leichten Anstieg aufwiesen, findet sich bei den OCP und den PCB eher eine generelle Zunahme mit der Höhe über den ganzen Höhengradienten. Die Form des Anstiegs gibt Aufschluss über die Rolle möglicher Quellen im Talbereich und den Einflusses des Ferntransports sowie der meteorologischen Verhältnisse, wie z.B. der Inversionshäufigkeit und der Existenz einer sog. „warmen Hangzone“, im Höhenprofil. Aus dem Vergleich der Ergebnisse aus den verschiedenen Messkampagnen in MONARPOP und POPALP resultiert ein ähnlicher Rückgang der Konzentrationen wie bei den Luftmessungen an der UFS Schneefernerhaus. Insgesamt erweisen sich die Fichtennadeln als geeignete Bioindikatoren für alle POPs, besonders in Gebieten mit fehlender Infrastruktur für aktive Luftmessungen. Die Einsetzbarkeit der semipermeablen Membranen (SPMDs) als Passivsammler ist dagegen für manche Substanzen, bei kalten Temperaturen und zu langen Expositionszeiten eingeschränkt.

Es zeigt sich aus dem Vergleich der Ergebnisse aus MONARPOP und POPALP, dass trotz verminderten Eintrags, aber auf Grund der hohen Persistenz die Konzentrationen der meisten POPs im Humus und oberen Mineralboden eher zu- als abnehmen. Bei der Persistenz der Stoffe spielen meteorologische Parameter und weitere Standortparameter eine wichtige Rolle. Höhenlage, Exposition, Beschattung etc. prägen das Mikroklima und wirken sich auf den Verbleib der POPs in den verschiedenen Bodenschichten aus. In vielen Fällen (z.B. PBDE) nimmt der Gehalt mit der Höhenlage zu. Generell stellen primär die Humusschicht und sekundär der obere Mineralboden in Ökosystemen das wichtigste Reservoir für POPs dar. Die Gehalte in der Nadelstreu und vor allem in tieferen Bodenschichten weisen dagegen signifikant geringere Konzentrationen auf. In Abhängigkeit von der Temperatur findet eine Re-Emission aus den Böden (und von den Pflanzen, z.B. Fichtennadeln unterschiedlichen Alters) statt. Überraschend ist, dass die Gehalte in den Böden am Höhenprofil Berchtesgaden in ähnlicher Weise mit POPs beaufschlagt sind wie mitteleuropäische Böden, die eine geringere Entfernung zu Quellen aufweisen. Dabei darf nicht vergessen werden, dass in MONARPOP auch alpine Böden untersucht wurden, die eine höhere Belastung aufwiesen als die hier beschriebenen am Höhenprofil Berchtesgaden.

Die Ergebnisse aus MONARPOP und POPALP zeigen einen umfassenden Überblick über die derzeitige Belastungssituation insbesondere der Nordalpen in Bezug auf persistente organische

Schadstoffe. Es bedarf weiterer intensiver Datenanalysen und Interpretationsansätze, um Signale singulärer Ereignisse (Vulkanausbrüche, Waldbrände etc.) zu identifizieren, die Ursachen jahreszeitlicher Variationen sowie stationsspezifischer und interstationärer Unterschiede näher untersuchen zu können. Hierbei könnten Messergebnisse anderer Schadstoffe aus anderen Projekten evtl. als Indikator herangezogen und weitere meteorologische Modelle und Klimadaten mit einbezogen werden.

Ein besonderes Augenmerk sollte bei zukünftigen Untersuchungen auf den Klimawandel gelegt werden. In dessen Verlauf kann sich nicht nur das makroskalige Transport-, Depositions- und Revolatilisationsverhalten und damit die globale Verteilung von POPs verändern. Auch regionale Klimaveränderungen, die in Gebirgsregionen mittlerweile besonders intensiv untersucht werden, können zu Veränderungen der vertikalen Temperatur- und Niederschlagsverteilung und damit der Deposition führen. Die Mobilisierung bereits deponierter Schadstoffe, insbesondere auch aus dem Permafrostbereich, könnte den Eintrag ins Grundwasser erhöhen und damit in verstärktem Maße in die menschliche Nahrungskette gelangen. Deswegen ist es dringend geboten, die Monitoring-Aktivitäten in Bayern und in den übrigen Alpenländern im Sinne des Artikels 16 der Stockholmer Konvention fortzusetzen, zumal die Konvention die Aufnahme weiterer persistenter Stoffe vorsieht. Die globale Emissionssituation und die hohe Persistenz der POPs sind Gründe dafür, dass längst nicht alle Substanzen in der Luft, in den Zielmedien und der atmosphärischen Deposition einen signifikant negativen Trend aufweisen, wie in den politischen Abkommen anvisiert. Zudem sollte geprüft werden, ob möglicherweise neue persistente organische Schadstoffe – sog. emerging pollutants, wie z. B. Perfluorooctansäure (PFOA, Hangen et al., 2010) – in verschiedenen Kompartimenten (z.B. Abfluss) untersucht werden sollten, deren Aufnahme in die POP-Konvention noch nicht zu erwarten ist.

Es zeigt sich, dass ökosystemare Untersuchungen mit dem Schwerpunkt der horizontbezogenen Bodenuntersuchungen wenigstens im 5-jährigen Rhythmus erfolgen sollten, wobei das Vertikalprofil Berchtesgaden als wenig von lokalen Quellen beeinflusstes Referenzprofil dafür prädestiniert ist. Hierzu genügt es allerdings, die obersten Horizonte (O- und A-Horizonte) zu beproben. Ggf. ist es angebracht, im selben zeitlichen Abstand auch die Beprobungen an Fichtennadeln zu wiederholen.

Die große Variabilität der meteorologischen Verhältnisse und die messtechnisch bedingten relativ langen Probenahmezeiträume machen es dagegen erforderlich, dass die Immissions- und Depositionsmessungen an den beiden GAW (Global Atmosphere Watch)-Stationen UFS Schneefernerhaus und Sonnblick sowie auch am Weißfluhjoch kontinuierlich weitergeführt werden. Die Aufnahme einer höher gelegenen südalpinen Station in ein solches Beobachtungsnetz scheint wissenschaftlich sehr sinnvoll. Hierzu ist eine Abstimmung mit den übrigen Alpenländern anzustreben. Prinzipiell sollte überlegt werden, ob für die Immissionsmessung eine zeitlich kürzere anströmungsunabhängige Exposition einen Erkenntnisgewinn bringt und eine wissenschaftliche Alternative zur trajektorienabhängigen Erfassung darstellt, oder ob beide Expositionsvarianten parallel erfolgen sollten.

2. Einleitung

Atmosphärische Schadstoffeinträge durch trockene, nasse und feuchte Deposition stellen einen potentiellen Belastungsfaktor für empfindliche Ökosysteme und den Menschen dar. Hinsichtlich organischer Verbindungen sind vor allem diejenigen durch den Menschen in den Naturhaushalt eingebrachten Substanzen von Interesse, die sich wegen ihrer geringen Abbaubarkeit in der Biosphäre anreichern können. Besondere Bedeutung kommt dabei den persistenten organischen Schadstoffen, den sog. POPs zu, zu denen zunächst ein Dutzend besonders gefährlicher Chemikalien gerechnet wurde. Es sind dies Aldrin, Dieldrin, Endrin, DDT, Chlordan, Heptachlor, Hexachlorbenzol, Mirex, PCB, polychlorierte Dioxine und Furane und Toxaphen. 2009 wurden neun weitere Chemikalien in die Stockholmer POP-Konvention aufgenommen: α - und β -Hexachlorcyclohexan (HCH), Lindan (γ -HCH), Chlordecan, Pentachlorbenzol, Hexabrombiphenyl, Tetra-, Penta-, Hexa- und Heptabromdiphenylether (PBDE) sowie Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) und ihre Salze. Bei den POPs handelt es sich in der Mehrzahl um anthropogene Verbindungen, wie Pestizide (Insektizide, Fungizide) und Industriechemikalien sowie Nebenprodukte von Verbrennungsprozessen.

In den Mitgliedstaaten der EU wurde die Produktion und Applikation von POPs im Rahmen der POP-Konvention 2004 verboten. In Entwicklungsländern Afrikas und Asiens dagegen, auch in den USA und Ländern Lateinamerikas werden sie zum Teil noch produziert und eingesetzt.

POPs sind ein globales Umweltproblem. Sie sind schwer abbaubare Substanzen mit Halbwertszeiten bis zu 10 Jahren und länger. Sie können als Gase oder angelagert an Staub oder Aerosolen in der Atmosphäre über weite Strecken transportiert sowie mehrfach deponiert und revolatilisiert werden (*Grashopper effect*) und haben sich mittlerweile ubiquitär in allen Umweltmedien verteilt. POPs werden bevorzugt in kälteren Regionen wie in den Polgebieten und im Gebirge deponiert (*cold trap effect*). Aufgrund ihrer lipophilen Eigenschaften können sie sich in unterschiedlichen Ökosystemen, in Nutzpflanzen und Tieren anreichern, in die menschliche Nahrungskette gelangen und schließlich auch in menschlichen Organen gespeichert und angereichert werden.

Die Alpen stellen für meteorologische Transportprozesse ein physikalisches Strömungshindernis dar, können durch die mit der Höhe abnehmenden Temperaturen für POPs als Kondensationsfalle wirken und durch die nach oben zunehmenden Niederschlagsmengen zu verstärkter Deposition für Stoffe aus der Atmosphäre führen. Auch alpine Waldökosysteme stellen aufgrund ihrer großen effektiven Oberfläche (POPs werden bevorzugt in den fettartigen äußeren Wachsschichten der Nadeln und Blätter eingelagert) und des geringen Biomasseentzugs eine effektive Senke dar.

Im Rahmen von Klimaveränderungen, mit steigenden Temperaturen und Veränderung der Niederschlagsmengen, sind ein verändertes Depositions- und Revolatilisierungsverhalten von persistenten organischen Schadstoffen denkbar, bisher aber nur durch wenige Studien belegt (Lamon et al., 2009).

Die Auswirkungen des Klimawandels rücken auch die Betrachtung des Wasserkreislaufs stärker in den Fokus. Durch das Phänomen der ‚cold condensation‘ können in Hochlagen organische Schadstoffe in beträchtlichen Mengen im Schnee und im Gletschereis langjährig gebunden werden. Durch das Abschmelzen der Gletscher, den Rückgang des Permafrosts, aber auch durch die generelle Temperaturerhöhung können diese Reservoirs freigesetzt werden und gelangen in Hochgebirgsregionen ohne die Filterung durch Humusaufgabe und Boden möglicherweise direkt in den Wasserkreislauf. In aquatischen Systemen wiederum können semi- oder vollanaerobe Verhältnisse zu anderen Umsetzungs- und Transformationsprozessen führen, als dies unter aeroben Verhältnissen der Fall wäre. Was das für die alpine Grundwassersituation bedeutet, wurde bisher nicht untersucht.

3. Zielsetzung

Ziel der Untersuchungen in POPALP war die Darstellung von Ausmaß und Bedeutung des Ferntransports von POPs für den Alpenraum, die höhenabhängige Quantifizierung der Deposition der POPs in den bayerischen Alpen und die Beschreibung der Expositionspfade in alpinen Ökosystemen, auch unter dem Aspekt der fortschreitenden Klimaerwärmung. Die Untersuchungen sollten quellenfern einerseits an einem von Emissionen aus Alpentälern nahezu unbeeinflussten hochalpinen Standort (Zugspitze) und andererseits in ebenfalls lokal nur mäßig beeinflussten Bergwaldökosystemen im Nationalpark Berchtesgaden stattfinden.

An der Umweltforschungsstation Schneefernerhaus (UFS), unterhalb der Zugspitze, sollte die Hintergrundbelastung in den Nordalpen oberhalb der meteorologischen Grenzschicht charakterisiert werden. Mit den bestehenden Messeinrichtungen aus dem Projekt MONARPOP konnten die Konzentrationen verschiedener POPs in Luft und Niederschlag untersucht werden. Hinsichtlich der Konzentrationen in der Luft wurde trajektorienabhängig nach der Herkunft der jeweiligen Luftmasse unterschieden. Damit sollten auch eine Quantifizierung und Bilanzierung des Schadstofftransportes möglich gemacht werden.

Für derartige Untersuchungen sind mittel- bis längerfristige Messungen notwendig, um die hohe Variabilität der Zusammensetzung der Atmosphäre und der komplexen meteorologischen Vorgänge möglichst umfassend charakterisieren zu können. Erschwerend kommt hinzu, dass aufgrund der messtechnisch-analytischen Anforderungen die Sammelzeiten für die Immissions- und Depositionsmessungen drei Monate betragen müssen. Die Trajektorienprognosen für die Zuordnung der Herkunft der Luftmassen stammen von der Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik (ZAMG). Die Untersuchungen an der UFS waren in MONARPOP zusammen mit den parallel dazu durchgeführten Messungen auf dem Sonnblick (SONN) in Österreich und dem Weißfluhjoch (WEISS) in der Schweiz integraler Bestandteil einer Gesamtbetrachtung der Belastung in hochalpinen Bereichen. POPALP war auf eine intensivierete Weiterführung der Untersuchungen im bayerischen Alpenraum ausgerichtet.

Im Rahmen der Untersuchungen entlang bzw. im Umfeld des Höhenprofils im Nationalpark Berchtesgaden (NP BG) wurden primär die unterschiedlichen Expositionspfade (Luft, Fichtennadeln, Humus, Mineralboden) untersucht und zueinander in Beziehung gesetzt, um Aussagen über den Verbleib der POPs in Ökosystemen machen zu können. Die Untersuchung der organischen Auflage und des Oberbodens diente zur Abschätzung der langfristigen Stoffanreicherung. Um diese bewerten zu können, sollten die Ergebnisse in das landesweite Messraster zur Ableitung von Hintergrundwerten (GRABEN-Projekt, z.B. Joneck et al., 2006) eingehängt, mit den Dauerbeobachtungsflächen abgeglichen und in Zusammenhang zu Ergebnissen aus früheren Messungen in anderen Gebieten gestellt werden.

Die vorliegenden Untersuchungen sind vor dem Hintergrund der internationalen Bedeutung zu sehen, die den POPs inzwischen zuerkannt wird. So wurde im Rahmen des Übereinkommens zur Begrenzung solcher grenzüberschreitender, weiträumig transportierter Luftverunreinigungen der UN-ECE zur Begrenzung des Eintrages dieser Stoffe im Juni 1998 ein Protokoll in Aarhus von mehr als 35 Vertragsstaaten, darunter Deutschland, unterzeichnet (POP-Protokoll). Im Jahre 2004 trat die Stockholmer Konvention, eine Übereinkunft über völkerrechtlich bindende Verbots- und Beschränkungsmaßnahmen für bestimmte langlebige organische Schadstoffe (engl. *persistent organic pollutants*, POPs), in Kraft. Mit der Stockholmer Konvention, die inzwischen von mehr als 130 Staaten unterzeichnet wurde, werden die Herstellung und der Gebrauch von neun Pestiziden, einer Gruppe von Industriechemikalien (PCB) sowie zwei Gruppen unerwünschter Nebenprodukte (PCDD/F) eingeschränkt bzw. verboten. In Europa wurde die Anwendung eines Teils dieser POPs schon in den 1980er und 1990er Jahren verboten. Die Emissionen in den EU-Ländern (EEA, 2010) reduzierten sich damit drastisch (z.B. HCB: -89%; HCH: -86%; PCB: -76%; PCDD/F: -81%; PAH: -60%).

4. Untersuchungsraum

Die Auswahl der Messstandorte für das Projekt POPALP erfolgte auf Basis der Ergebnisse des Projektes MONARPOP. Damit konnten spezielle Untersuchungsergebnisse zum einen inhaltlich zielgerichtet verdichtet und zum anderen kontinuierliche Messreihen generiert werden, die Grundlage einer besseren Interpretierbarkeit der Untersuchungsergebnisse sind. Der Untersuchungsraum ist der bayerische Alpenraum (Abbildung 1).

Das Messtransekt im Gebiet des Nationalparks Berchtesgaden, ein Vertikalprofil mit bisher 4 Messpunkten in Fichtenbeständen, wurde um zwei weitere Messpunkte in Beständen (BG 4 und BG 6) und einem zusätzlichen Messpunkt knapp oberhalb der Baumgrenze (BG 7) erweitert. Dieses Gebiet am nördlichen Alpenrand schien für derartige Untersuchungen prädestiniert zu sein, zeigte es doch, verglichen mit anderen Regionen der Alpen, höhere Depositionen und einen signifikanten Vertikalgradienten (MONARPOP, 2008). Die definitive Standortauswahl und eine bodenkundliche Vorerkundung der 6 Waldstandorte erfolgten im Herbst 2008 unter Einbeziehung der Wasserwirtschaftsämter Traunstein und München. Besondere Berücksichtigung fanden dabei die Vorgaben zur Standortwahl und Festlegung von Bilanzierungsstandorten im Projekt GRABEN.

Der Messstandort Umweltforschungsstation Schneefernerhaus (UFS, 2650m) an der Zugspitze wurde im Rahmen von POPALP unverändert weiterbetrieben (Abbildung 4). Auch die Messungen an den anderen beiden hochalpinen Standorte, am Rauriser Sonnblick (3106m) in Österreich und am Weißfluhjoch (2663m) in der Schweiz, wurden durch das Umweltbundesamt in Wien (Ansprechpartner Herr Moche) bzw. die Eidgenössische Forschungsanstalt für Wald, Schnee und Landschaft (WSL) in Zürich (Ansprechpartner Herr Dr. Schaub) fortgeführt. Diese drei Standorte sind durch ihre Lage und ihre messtechnische Infrastruktur in exzellenter Weise für die Erfassung und Interpretation des Schadstoffentransportes geeignet. Im vorliegenden Bericht wird allerdings nur über die Ergebnisse der POPALP-Standorte (d.h. in Bayern) berichtet.



Abbildung 1: Untersuchungsgebiete

5. Material und Methoden

5.1. Substanzgruppen

5.1.1. Polychlorierte Dibenzodioxine und –furane (PCDD/F)

Die Gruppe der Dioxine und Furane besteht aus insgesamt 75 polychlorierten Dibenzo-para-Dioxinen (PCDD) und 135 polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF). Deren Grundstruktur ist in Abbildung 2 dargestellt.

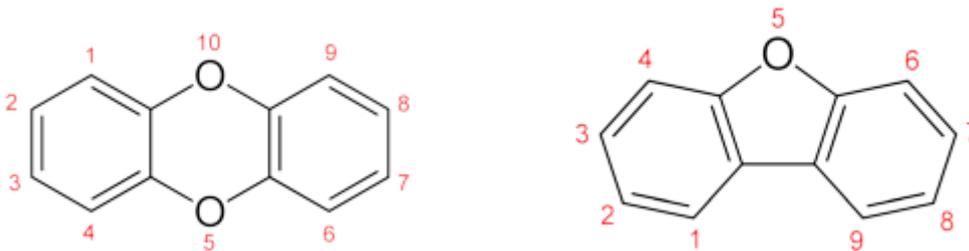


Abbildung 2: Molekularstruktur der Dioxine (links) und der Furane (rechts)

Dioxine und Furane entstehen als unvermeidliche Nebenprodukte bei Verbrennungsprozessen organischer Verbindungen in Anwesenheit chlorhaltiger Substanzen. Emissionsquellen, bei denen Dioxine und Furane freigesetzt werden können, sind verschiedene industrielle Prozesse (Bleichen von Papier, metallurgische Prozesse, Herstellung von Pflanzenschutzmitteln), die Müllverbrennung und Zigarettenrauch. Sie können aber auch bei Waldbränden oder Vulkanausbrüchen entstehen. Sie werden hauptsächlich gebunden an Staubpartikeln oder Aerosolen in der Atmosphäre verteilt.

Die chemischen Eigenschaften der Dioxine und Furane, wie deren Löslichkeit, deren Flüchtigkeit, die Abbaubarkeit oder auch deren Toxizität werden durch ihr jeweiliges Chlorsubstitutionsmuster bestimmt. Das giftigste Kongener ist das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin (2,3,7,8-TCDD), welches auch als „Sevesogift, Sevesodioxin“ bekannt wurde. Zur Bewertung der Giftigkeit von Dioxingemischen wurde die Toxizität der einzelnen Kongenere auf dieses 2,3,7,8-TCDD bezogen und als Toxizitätsäquivalent bezeichnet. Dampfdruck und Wasserlöslichkeit nehmen mit zunehmendem Chlorierungsgrad ab. Bei einer sehr geringen Wasserlöslichkeit (z.B. TCDD: 0,02 µg/l; OCDD: 0,36 ng/l) ist die Mobilität im Boden sehr gering. Wie alle POPs sind die PCDD/F lipophil und werden in organischem Material (Pflanzen) sowie tierischem und menschlichem Fettgewebe akkumuliert.

PCDD/F sind bereits in sehr niedrigen Konzentrationen giftig. Vom Menschen können sie über die Nahrungskette (Milch, Fleisch, Fisch) aufgenommen werden. Ein Aufnahmepfad für Säuglinge ist die Muttermilch. Obwohl Rückstands-Analysen belegen, dass die Gehalte dieser Fremdstoffe in der Muttermilch in den letzten Jahren zurückgegangen sind, sind Säuglinge in besonderem Maß über die Aufnahme von Muttermilch belastet. Dioxine und Furane können die kindliche Entwicklung, das Immun- und das Hormonsystem beeinflussen. Dioxine beeinflussen überdies die Entwicklung von Krebszellen.

5.1.2. Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Polychlorierte Biphenyle (PCB) sind eine Gruppe von insgesamt 209 möglichen Verbindungen (Derivate) des Biphenyls (Abbildung 3). Bei diesen sogenannten Kongeneren sind zwischen 1 und 10 Wasserstoffatome an unterschiedlichen Positionen (2 - 6 und 2' - 6') durch Chlor ersetzt.

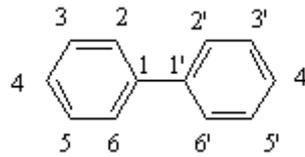


Abbildung 3: Molekularstruktur der polychlorierten Biphenyle (PCB)

Die Molekulargewichte der Kongenere liegen zwischen 188 und 498 g/mol mit einem Chlorierungsgrad zwischen 18% bis 71%. Die Wasserlöslichkeit der PCB ist prinzipiell sehr gering und nimmt mit steigendem Chlorierungsgrad noch ab, ebenso der Dampfdruck.

PCB sind chemisch stabil, hitzebeständig, nicht brennbar, plastifizierend, elektrisch nicht leitend und billig. Diesen Eigenschaften verdanken sie ihren weltweiten industriellen Einsatz, als Isolations- und Kühlmittel in elektrischen Bauteilen und Geräten (Transformatoren, elektrischen Kondensatoren, Starter für Leuchtstofflampen) und als Hydrauliköl vor allem im Bergbau. Sie dienen als Weichmacher und Flammenschutzmittel in Anstrichstoffen (Wilhelmi-Deckenplatten), in Dichtungsmassen und Kunststoffen (z.B. Kabelummantelungen), als Schmiermittel und vieles mehr.

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

Die akute Toxizität der PCB für Mensch und Tier ist gering. Langfristig kann es jedoch durch Speicherung im Körperfett zu toxischen Wirkungen kommen. Bei beruflicher Exposition wurden Chlorakne, Veränderungen der Leberenzyme, endokrine sowie neurotoxische Effekte beobachtet. Bei Tieren wurden aufgrund dessen schon abnehmende Populationen beobachtet. Eine krebserregende Wirkung beim Menschen wird diskutiert.

In den meisten Ländern wurde die Applikation von PCB, u.a. nach Massenvergiftungen und Havarien (Japan, 1969 und Taiwan, 1979), in den 1980er Jahren verboten. Die Produktion wurde zumeist schon früher eingestellt. Die umweltgerechte Entsorgung PCB-haltiger Abfälle ist ein weltweites Problem, das nur in einigen Staaten, insbesondere innerhalb der EU, zufriedenstellend gelöst ist. Trotz der Emissionsreduktionen nimmt die Immission nur geringfügig ab (Teil et al., 2004).

Im Rahmen der Projekte MONARPOP und POPALP wurden insgesamt 18 Kongenere analysiert, welche in Tabelle 1 aufgelistet sind. Nach der Position der Substitution kann man die untersuchten PCB in non-ortho, mono-ortho und di-ortho PCB einteilen. Die quantitativ wichtigsten nicht dioxinähnlichen PCB-Kongenere werden summarisch auch als Indikator-, Marker- oder (früher) Ballschmüter-PCB bezeichnet.

Eine unter toxikologischen Gesichtspunkten besondere Gruppe sind die so genannten „dioxin-ähnlichen PCB“, welche sich molekularbiologisch ähnlich dem Dioxin 2,3,7,8-TCDD (Sevesodioxin) verhalten. Deshalb wurden von der WHO für diese 12 PCB Toxizitätsäquivalentfaktoren vorgegeben, welche deren Giftigkeit mit dem 2,3,7,8-TCDD vergleichen. Durch Multiplikation werden die analysierten PCB-Gehalte in Dioxinäquivalente umgerechnet und deren Addition ergibt dann die Toxizitätsäquivalente, WHO-TEQ.

Die quantitativ wichtigsten nicht dioxinähnlichen PCB-Kongenere werden summarisch auch als Indikator-, Marker- oder (früher) Ballschmitter-PCB bezeichnet.

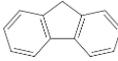
Tabelle 1: Einteilung der untersuchten PCB, Anzahl der substituierten Chlor-Atome und Toxizitätsäquivalentfaktoren

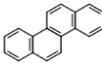
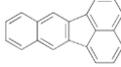
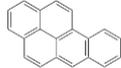
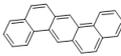
	IUPAC-Nr.		Anzahl Cl	WHO-TEF 1998
- dioxinähnliche PCB - WHO-PCB	#77	- non-ortho PCB	4	0,0001
	#81	- coplanare PCB	4	0,0001
	#126		5	0,01
	#169		6	0,01
	# 105	- mono-ortho PCB	5	0,0001
	# 114		5	0,0005
	# 118		5	0,0001
	# 123		5	0,0001
	# 156		6	0,0005
	# 157		6	0,0005
	# 167		6	0,00001
	# 189		7	0,0001
	- Indikator PCB - Ballschmitter PCB	# 28		3
# 52		- di-ortho PCB	4	
# 101			5	
# 138			6	
# 153			6	
	# 180		7	

5.1.3. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH)

Die Stoffgruppe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe umfasst Verbindungen, deren Grundgerüst aus mindestens zwei miteinander verbundenen (kondensierten, anellierten) aromatischen Ringsystemen besteht. Der einfachste PAH, Naphthalin, besteht aus zwei kondensierten Benzolringen. Insgesamt existieren mehr als 300 bekannte PAH. In POPALP wurden die 16 Einzelsubstanzen, die von der amerikanischen Umweltbehörde EPA auf die Liste der „prioritären Umweltschadstoffe“ gesetzt wurden, analysiert. In dieser Liste sind auch die von der WHO und der TVO (Deutsche Trinkwasserverordnung) vorgeschlagenen PAH enthalten (Tabelle 2).

Tabelle 2: Untersuchte EPA-PAH, verwendete Abkürzung, Molekularstruktur, Anzahl der anellierten Ringe (R) und Molekulargewicht (MG)

EPA-PAH	Abkürzung	Strukturformel	R	MG	
Naphthalin	NAP		2	128	leichte PAH (LW)
Acenaphthylen	ACY		3	152	
Acenaphthen	ACE		3	154	
Fluoren	FLU		3	166	
Phenanthren	PHE		3	178	

Anthracen	ANT		3	178	
Fluoranthen	FLA		4	202	
Pyren	PYR		4	202	
Benzo(a)anthracen	BaA		4	228	
Chrysen	CHR		4	228	
Benzo(b)fluoranthen *	BbF		5	252	schwere PAH (HW)
Benzo(k)fluoranthen *	BkF		5	252	
Benzo(a)pyren **	BaP		5	252	
Indeno(1,2,3-c,d)pyren *	IcdP		5	276	
Benzo(g,h,i)perle *	BghiP		6	276	
Dibenzo(a,h)anthracen	DahA		5	278	

* PAH Summenparameter (Grenzwert 0.0001 mg/l) lt. Trinkwasserverordnung Teil 2 (TVO)

** Grenzwert 0.00001 mg/l lt. Trinkwasserverordnung Teil 2 (TVO)

Die PAH sind nur gering wasserlöslich, und mit der Anzahl der kondensierten Ringe nimmt deren Wasserlöslichkeit ab (NAP 35 mg/l – BkF 0.55 µg/l). Analog nimmt auch deren Flüchtigkeit (10^{-2} bis 10^{-8} Pa) ab, nur Naphthalin ist mit einem Dampfdruck von 11.3 Pa (Geruch nach Mottenkugeln) relativ flüchtig. Der n-Oktanol/Wasser – Verteilungskoeffizient, welcher als Maß für die Verteilung der PAH zwischen wässriger Phase und organischen Bestandteilen verwendet wird, weist die PAH prinzipiell als stark lipophile Substanzen aus und steigt ebenfalls mit der Anzahl der kondensierten Ringe an.

Wenige Verbindungen, wie Anthracen und Pyren werden als Basisprodukte für die chemische Industrie synthetisiert. Viele PAH kommen natürlich, in fossilen Brennstoffen, Rohöl und Steinkohlenteer, Phenanthren auch in einem Mineral (Ravatit) vor. Die meisten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe aber entstehen als Nebenprodukte unvollständiger Verbrennung von organischen Materialien, so bei Holz und anderen fossilen Rohstoffen, oder wie das bekannteste PAH Benzo(a)pyren (BaP), beim Kfz-Verkehr, beim Rauchen oder auch beim Grillen von Fleisch.

Die durch Verbrennungsvorgänge in die Luft emittierten PAH verbleiben in geringerem Maße in der Gasphase, werden aber überwiegend an Rußpartikel gebunden. Sie deponieren in Wasser, Böden und Pflanzen und können sowohl inhalativ (normale Atemluft, Konsum von Tabak) oder oral durch Nahrungsaufnahme in den menschlichen oder tierischen Organismus gelangen.

Die Toxizität allgemein, und die Mutagenität und Kanzerogenität der aus 4 und mehr Ringen bestehenden PAH nehmen mit zunehmender Molekülgröße zu. Diese PAH können Lungenkarzinome, Tumore an der Harnblase und Hautkrebs verursachen. So wird Benzo(a)pyren bei Schornsteinfeuern als Ursache für deren Hautkrebshäufigkeit verantwortlich gemacht. Signifikante Einflüsse auf andere Krebsarten oder die Förderung der kanzerogenen Wirkung anderer Substanzen werden diskutiert. Sie gelten außerdem als fortpflanzungsschädlich und teratogen.

Aufgrund ihrer Flüchtigkeit (Dampfdruck) werden PAH mit 2 und 3 Ringen somit hauptsächlich in der Gasphase in der Atmosphäre nachgewiesen und transportiert, solche mit 4 und mehr Ringen fast ausschließlich in der partikelgebundenen Phase, im Nebel und in Wolken (Pichler et al., 1996; Lehdorf und Schwark, 2004, Wong et al., 2004). Im Boden lagern sich PAH an stark sorptiv wirkende Komponenten (humusreiche organische Substanz) mit zunehmender Molekülgröße stärker an, deren biologische Abbaubarkeit nimmt in umgekehrtem Maße ab. Damit nimmt deren Persistenz in Boden und Grundwasser zu (Kettrup und Heinisch, 1997). Hinsichtlich der Angabe der Depositionsgeschwindigkeit liegen große Unsicherheiten vor. Von starken Abhängigkeiten von Witterung und Oberflächenart muss ausgegangen werden. Für Laubwälder ist nach Horstmann und McLachlan (1998) von deutlich höheren Depositionsgeschwindigkeiten (bis Faktor 10) im Vergleich zu anderen Oberflächen auszugehen.

Die Quellenanalyse stützt sich u.a. auf Unterschiede in den relativen Gehalten der einzelnen PAH-Vertreter. Ratios aus den Isomeren IcdP und BghiP werden so als Indikatoren zur Quellenanalyse verwendet; $IcdP/(IcdP + BghiP)$ wird zur Abgrenzung verschiedener Verbrennungsquellen (Holz, Kohle, Mineralöl) herangezogen. Entsprechend dazu lässt sich auch das Verhältnis aus FLA und $(FLA+PYR)$ berechnen. In beiden Fällen deuten Verhältnisse von >0.5 überwiegend auf Holz- und Kohleverbrennung, von <0.5 auf Verbrennung von flüssigen Brennstoffen hin (Yunker et al., 2002).

Für vorbelastete Böden in den Niederlanden wurden Critical Load-Werte von 7 bis 21 g/ha*a errechnet. Es sind allerdings Werte, die derzeit in den Wäldern nicht erreicht werden (de Vries et al., 1988).

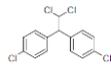
In Island, in dem fossile Brennstoffe durch die Nutzung von natürlichen Heißwasserquellen für die Energieerzeugung kaum herangezogen werden, ließen sich in Bodenproben kaum PAH nachweisen. Die Konzentration von PAH in der Luft ist in der Regel von der Bevölkerungsdichte und dem Grad der Industrialisierung abhängig; sie ist im Winter als Folge der Heizungsemissionen höher als im Sommer. Generell sind die PAH-Konzentrationen in der Luft der Bundesrepublik Deutschland fünf- bis zehnmals höher als in den USA, was auf die größere Zahl von häuslichen Kohleöfen und vermehrt von Kachelöfen zurückzuführen ist. Für BaP wurde in der 4. Tochterrichtlinie 2004/107/EG ein Immissionsgrenzwert von 1 ng/m³ im Jahresmittel festgelegt (Gas oder Partikel).

5.1.4. Organochlorpestizide (OCP)

Die Gruppe der Organochlorpestizide umfasst Organochlorverbindungen, die als Schädlingsbekämpfungsmittel in Deutschland eingesetzt wurden und teilweise in anderen Ländern noch verwendet werden. Diese Verbindungen sind äußerst persistent und reichern sich vor allem im Fettgewebe an. Eine Übersicht über die untersuchten Substanzen ist in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Untersuchten Organochlorpestizide (OCP).

Substanzname	Abkürzung	Strukturformel
α -(+)- Hexachlorcyclohexan	α -(+)-HCH	
α (-)- Hexachlorcyclohexan	α -(-)-HCH	
β – Hexachlorcyclohexan	β – HCH	
γ – Hexachlorcyclohexan	γ – HCH, Lindan	
δ – Hexachlorcyclohexan	δ – HCH	
ϵ – Hexachlorcyclohexan	ϵ – HCH	
Hexachlorbenzol	HCB	
Pentachlorbenzol	QCB	
Chlordan		
Heptachlor	HC	
Aldrin		
Dieldrin		
Endosulfan		
Mirex		
Methoxychlor		
p,p' Dichlordiphenyltrichlorethan	p,p' DDT	
p,p' Dichlordiphenyldichlorethen	p,p' DDE	

p,p' Dichlordiphenyldichlorethan	p,p' DDD	
o,p' Dichlordiphenyltrichlorethan	o,p' DDT	
o,p' Dichlordiphenyldichlorethen	o,p' DDE	
o,p' Dichlordiphenyldichlorethan	o,p' DDD	

1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan (HCH) ist ein monozyklischer chlorierter Kohlenwasserstoff. Von den theoretisch möglichen HCH-Isomeren gelten fünf als umweltrelevant (α , β , γ , δ , ϵ), wovon lediglich das γ -Isomer (Lindan) insektizid wirksam ist. Bei der Herstellung von HCH fielen auch die anderen Isomere an, wodurch die Umwelt nicht nur mit Lindan, sondern auch mit den anderen Isomeren kontaminiert wurde. Unter Freilandbedingungen (mitteleuropäisches Klima) sind alle Isomere sehr persistent. Insbesondere das β -HCH fällt durch seine große Reaktionsträgheit auf, so dass es sowohl biologisch als auch physikalisch-chemisch so gut wie nicht abgebaut wird. Die einzelnen HCH-Isomere gelten als unterschiedlich akut und chronisch toxisch. Bei einigen Isomeren wurde eine kanzerogene Wirkung nachgewiesen. Besonders das β -HCH weist eine starke Bioakkumulation auf und reichert sich in der Nahrungskette an. Die HCH-Isomere sind in der Umwelt verschieden mobil. α - und γ -HCH (Lindan) sind am flüchtigsten. Das δ -HCH ist am besten wasserlöslich, wird aber auch stark an organischem Material adsorbiert. Das γ -HCH wird zwar relativ gut von humusreichen Böden gebunden, es kann aber wie die anderen Isomere in Abhängigkeit von meteorologischen Parametern (insbesondere der Lufttemperatur) auch leicht wieder desorbiert und revolatilisiert werden (Scheyer et al., 2005). Grundwasserkontaminationen werden von allen HCH-Isomeren berichtet. Sind sie erst einmal ins Grundwasser gelangt, so erscheint ein Abbau sehr problematisch.

Die Verwendung des technischen HCH wird als die größte Quelle von γ -HCH angesehen; allerdings sank die Verwendung von Lindan zwischen 1970 und 1996 um zwei Drittel. Als Zielwert für Bodenkonzentrationen von Lindan wird in den Niederlanden 0.00005 mg/kg angesehen (de Vries et al., 1988). Angesichts der aktuellen Belastung werden als Critical Load-Werte für Sand von 0.8 g/ha*a und Kalkböden von 0.16 g/ha*a angegeben; diese Werte werden aktuell in den Wäldern noch überschritten (Ecomed, 2004).

Eines der Hauptgefährdungspotentiale der OCP liegt in ihrer Anreicherung im Organismus und den daraus resultierenden chronischen Wirkungen, die vor allem zu einer Schädigung des Nervensystems führen können. Einige der OCP sind wegen ihrer möglichen krebserzeugenden Wirkung beim Menschen in die Kategorie 3 (Carc.Cat.3) auf Grundlage der GefahrstoffV, GHS-Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 eingestuft worden. Diese Stoffe geben beim Menschen Anlass zur Besorgnis, da aus Tierstudien Anhaltspunkte für eine kanzerogene Wirkung vorliegen.

Penta- und Hexachlorbenzol sind Fungizide, die zur Behandlung von Saatgut eingesetzt wurden. Hexachlorbenzol entsteht aber auch als Nebenprodukt bei der Herstellung anderer Chemikalien und bei Verbrennungsprozessen. Zwischen 1954 und 1959 aßen Menschen in der Türkei mit Hexachlorbenzol behandeltes Getreide. 3000 bis 4000 Menschen litten in der Folge unter einer Störung bei der Synthese des Blutfarbstoffes, 14% der Patienten starben. Hexachlorbenzol steht im Verdacht, Krebs zu erregen. Je nach Boden kann es über 20 Jahre dauern, bis die Hälfte der Hexachlorbenzol Belastung abgebaut ist. Pflanzenschutzmittel, die aus HCB bestehen, dürfen seit 1981 in Deutschland nicht mehr angewendet werden. Pentachloranisol ist ein Abbau- bzw. Umwandlungsprodukt des vielfach eingesetzten Schädlingsbekämpfungsmittels Pentachlorphenol.

Oktachlorstyrol wird nicht direkt produziert und hat auch keine direkte Verwendung. Es ist u.a. Bestandteil des teerartigen Rückstands bei der Chloralkali-Elektrolyse mit Graphitelektrode. Über akute und chronische Toxizität sowie Persistenz und Akkumulationsverhalten dieses Stoffes liegen bislang nur wenige Angaben vor.

Chlordan ist ein Insektizid und wurde im Gemüse-, Mais-, Frucht- oder Kartoffelanbau verwendet und gegen Feuerameisen und Termiten eingesetzt. Chlordan wurde als möglicherweise krebserzeugend beim Menschen eingestuft und kann zu einer Schädigung des Nervensystems führen. 1997 stellte der letzte Hersteller von Chlordanen in den USA die Produktion ein.

Heptachlor tötet Insekten durch Kontakt oder Ingestion. Es wurde vor allem gegen Bodeninsekten und Termiten, teilweise auch gegen Malaria und Pflanzenschädlinge eingesetzt. Heptachlor kann bei chronischer Exposition zu Leber- und Nierenschäden führen. Außerdem können das Nervensystem und das Blut geschädigt werden. Ferner gehören zu dieser Gruppe die Derivate trans-Chlordan, cis-Chlordan und oxo-Chlordan. Heptachlor wird für den Rückgang mehrerer Vogelpopulationen verantwortlich gemacht. Es dauert bis zu zwei Jahre, bis Heptachlor im Boden zur Hälfte abgebaut ist. Von Bedeutung sind weiter die Metaboliten cis- und trans-Hexachlorepoxyd.

Weitere chlororganische Verbindungen sind Substanzen, wie Aldrin, Dieldrin und Endosulfane. Aldrin ist ein Insektizid gegen Bodeninsekten wie Termiten oder Heuschrecken und Insektenlarven wie den Drahtwurm. Aldrin wandelt sich in pflanzlichen und tierischen Organismen in Dieldrin um, das ebenfalls auf der Liste des ‚Verbotenen Dutzends‘ steht. Aldrin ist für den Menschen giftig; es wird geschätzt, dass 5 g einen erwachsenen Menschen töten können. Die toxische Wirkung des Aldrins stimmt weitgehend mit der des Metaboliten Dieldrin überein. Sie wird beim Menschen bei akuter und chronischer Exposition von einer ausgeprägten Neurotoxizität bestimmt. Beide Substanzen haben möglicherweise eine krebserzeugende Wirkung beim Menschen. Aldrin wird für den Tod von Wasservögeln verantwortlich gemacht. Dieldrin ist ein Insektizid, das gegen Bodeninsekten und verschiedene Insekten eingesetzt wurde, die Krankheiten übertragen. Für die meisten Fische ist Dieldrin hochgiftig. Dieldrin haftet sehr stark an Bodenpartikeln. Erst nach 5 Jahren ist bei gemäßigtem Klima die Hälfte des Pestizids abgebaut. Ein großer Teil davon dürfte in die Atmosphäre verdampfen.

Endosulfane werden im Pflanzenschutz und Forst gegen beißende und saugende Insekten eingesetzt. Bei Endosulfan wird über beruflich verursachte systematische Intoxikation berichtet. Im Vordergrund stehen neurotoxische Wirkungen. In Tierversuchen wird bei chronischer Exposition über Veränderungen an Leber und Niere berichtet. Außerdem ist der Nachweis in der Muttermilch möglich. Endosulfan-I (α) und -II (β) haben eine Halbwertszeit von ca. 35 bzw. 150 Tagen im Boden, wobei im sauren Milieu diese Werte noch überschritten werden können.

Methoxychlor und Mirex sind weitere Pflanzenschutzmittel. Mirex wurde vor allem gegen Feuerameisen, Blattschneiderameisen und Termiten eingesetzt. In Plastik- und Gummiteilen, Farben und elektrischen Geräten wurde es außerdem als Flammenschutzmittel eingesetzt. Die Datenbasis über Mirex zur Wirkung beim Menschen ist sehr begrenzt. Bei akuter Exposition treten im Tierversuch insbesondere neurologische Symptome auf. In Tierstudien mit wiederholter Applikation sind die Zielorgane vor allem die Leber, aber auch Niere, Milz, Schilddrüse und Testes. Mirex ist als möglicherweise krebserzeugend beim Menschen eingestuft. Die Halbwertszeit für den Abbau beträgt bis zu 10 Jahre. Unter dem Einfluss von Sonnenlicht entsteht das noch stärkere Gift Photomirex (Xu et al., 2004).

DDT ist das wohl bekannteste Insektizid. Durch den massiven Einsatz des Pflanzenschutzmittels als Kontakt- und Fraßgift vor allem in den tropischen Ländern konnten viele Krankheiten, die durch Stechmücken, Fliegen und Läuse übertragen wurden, wirksam bekämpft werden. So gingen die Erkrankungen an Malaria, Fleckfieber, Typhus und Cholera in der Folgezeit stark zurück. 1963 wurden weltweit 100000 Tonnen des Insektizids hergestellt und eingesetzt. Nach und nach stellte sich

jedoch heraus, dass sich das Gift über die Nahrungskette weltweit verteilt. Aufgrund der Fettlöslichkeit reicherte sich DDT zunächst im Fettgewebe von Fischen und Vögeln und schließlich auch im Menschen an. Schließlich war DDT selbst in der Muttermilch europäischer Frauen nachweisbar. DDT wird in der Umwelt nur langsam abgebaut. Es wirkt auf das zentrale Nervensystem, ist in Tierstudien hepatotoxisch, immunotoxisch, reproduktions- und fetotoxisch. Im Tierversuch ist DDT kanzerogen, beim Menschen ist die Sachlage nicht geklärt. Heute sind die Produktion und der Einsatz von DDT in den meisten europäischen Ländern verboten, während es in vielen Entwicklungsländern immer noch hergestellt wird. Dichlordiphenyldichlorethan (DDD) und Dichlordiphenyldichlorethen (DDE) sind ebenfalls biologisch schwer abbaubar und weisen ähnliche Eigenschaften auf wie DDT.

5.1.5. Polybromierte Diphenylether (PBDE)

Bromierte organische Verbindungen sind Chemikalien, welche zwecks Herabsetzung der Entflammbarkeit häufige Anwendung in den Kunststoffteilen von Haushaltsgeräten und Industrieprodukten finden. Mengenmäßig etwa 25 % aller Flammenschutzmittel sind polybromierte organische Substanzen. Typische Beispiele hierfür sind Leiterplatten und Gehäuse von Elektro- und Elektronikgeräten, Isoliermaterialien, Matratzen und Polstermöbel. Die meisten dieser Stoffe werden den Polymeren als Additiv zugesetzt, sind also – ähnlich wie Weichmacher – nicht chemisch in die Polymermatrix gebunden. Sie können deshalb während des Produktlebenszyklus aus den Produkten durch Diffusion verdunsten oder durch Partikelabrieb und Hydrolyse in die Umwelt gelangen. Viele dieser Substanzen werden noch in großen Mengen hergestellt und weltweit eingesetzt. Aufgrund der industriellen Produktion, der vielfältigen Anwendungsformen sowie diverser Entsorgungsprozesse sind bromierte Verbindungen in der gesamten Umwelt weitverbreitet.

In den letzten Jahrzehnten gehörte die Stoffgruppe der polybromierten Diphenylether (PBDE) zu den am meisten verwendeten bromierten Flammenschutzmitteln. PBDE wurden in Kunststoffen vor allem in Elektro- und Elektronikgeräten (technisches Okta- und Dekabromdiphenylether) sowie in Schaumstoffen und Textilien von Polstermöbeln, Matratzen und Autositzen (technisches Pentabromdiphenylether) eingesetzt. Seit 1999 werden sie nicht mehr in Deutschland produziert, aber noch jahrelang zumindest in Form von Produkten importiert. Seit dem 15.08.2004 dürfen in der EU Stoffe und Zubereitungen mit Gehalten von technischem Penta- oder Oktabromdiphenylether von mehr als 0,1 % nicht mehr in Verkehr gebracht werden (Richtlinie 2003/11/EG). Diese PBDE wurden im Mai 2009 in die Stockholmer POP-Konvention und mit der EU-Verordnung Nr. 756/2010 vom 24. August 2010 in die Liste der besonders überwachungsbedürftigen persistenten organischen Schadstoffe aufgenommen. Seit dem 1. Juli 2008 dürfen zudem nach der RoHS-Richtlinie keine Elektro- und Elektronikgeräte in Europa auf den Markt gebracht werden, die mit Dekabromdiphenylether (DecaBDE) ausgerüstet sind. Dieses Verbot gilt unabhängig vom Herstellungsort der Geräte und für alle enthaltenen Bauteile (UBA 2008). Die Hauptkongenere des technischen Pentabromdiphenylether (BDE 28, 47, 99, 100, 153 und 154) wurden in die Liste der prioritären Stoffe in den Anhang X der EU-Wasserrahmenrichtlinie aufgenommen (Richtlinie 2000/60/EG).

Zahlreiche Studien haben gezeigt, dass insbesondere Fischerzeugnisse aber auch andere tierische Lebensmittel (z. B. Milchprodukte, Fleisch) erhöhte Belastungen aufweisen. Die PBDE-Gehalte in Humanproben aus Schweden sind innerhalb von 25 Jahren um nahezu den Faktor 100 angestiegen (Meironyté et al., 1999). Da bromierte POPs lipophile, persistente und bioakkumulative Eigenschaften zeigen, wird die toxikologische Wirkung zunehmend kritisch betrachtet. Zu PBDE liegen kaum Humandaten zur Toxizität vor. Die akute Toxizität aller PBDE im Tierversuch ist gering. Bei längerfristiger Exposition zeigen sich in Tierstudien Effekte auf Leber, Schilddrüse und Immunsystem. Weiterhin führen einzelne PBDE im Tierversuch zu Fertilitätsstörungen.

Das Monitoring von bromierten POPs sollte fester Bestandteil behördlicher Untersuchungsprogramme und eines zukunftsweisenden Qualitätsmanagements in der Lebens- und Futtermittelindustrie sein.

5.2. Probenahme

5.2.1. Immissionsmessungen mit High und Low Volume Samplern

Zur aktiven Luftprobenahme werden an der UFS ein *HVS* und ein *LVS* eingesetzt (Abbildung 4). Diese aus MONARPOP übernommene Sammlerkonfiguration (Abbildung 5) besteht aus einem Low Volume Sampler (Durchflussrate 3 m³/h, Fa. Digitel) mit einem mechanisch umschaltbaren Kartuschenkarusell und einem ventilgesteuertem High Volume Sampler (Durchflussrate 8 m³/h, Fa. Kroneis).



Abbildung 4: Messstandort an der Umweltforschungsstation Schneefernerhaus (UFS). 1 Low Volume Sampler (inklusive Steuereinheit), 2 High Volume Sampler, 3 Depositionssammler, 4 Schutzhütte für Passivsammler (SPMD), im Rahmen von POPALP nur im NP Berchtesgaden.

Zentrale Steuereinheit ist ein beheiztes programmierbares Pumpenaggregat (DPA 96, Fa. Digitel). An dieses wird täglich via Internet das auf der Trajektorienvorhersage basierende Steuerfile gesendet, welches die Information, zu welcher Zeit welche Kartusche/Filter belüftet werden, enthält. Die im Low Volume Sampler verwendeten Glaskartuschen sind mit einem Glasfaserfilter versehen und mit XAD-2- Harz gefüllt. Beide werden nach gemeinsamer Extraktion auf PAH und OCP analysiert. Der Sammelkopf des High Volume Samplers besteht aus einem Glasfaserfilter und zwei zylinderförmigen Polyurethanschäumen, welche nach Extraktion auf PCDD und PCDF, PCB und PBDE hin analysiert werden.

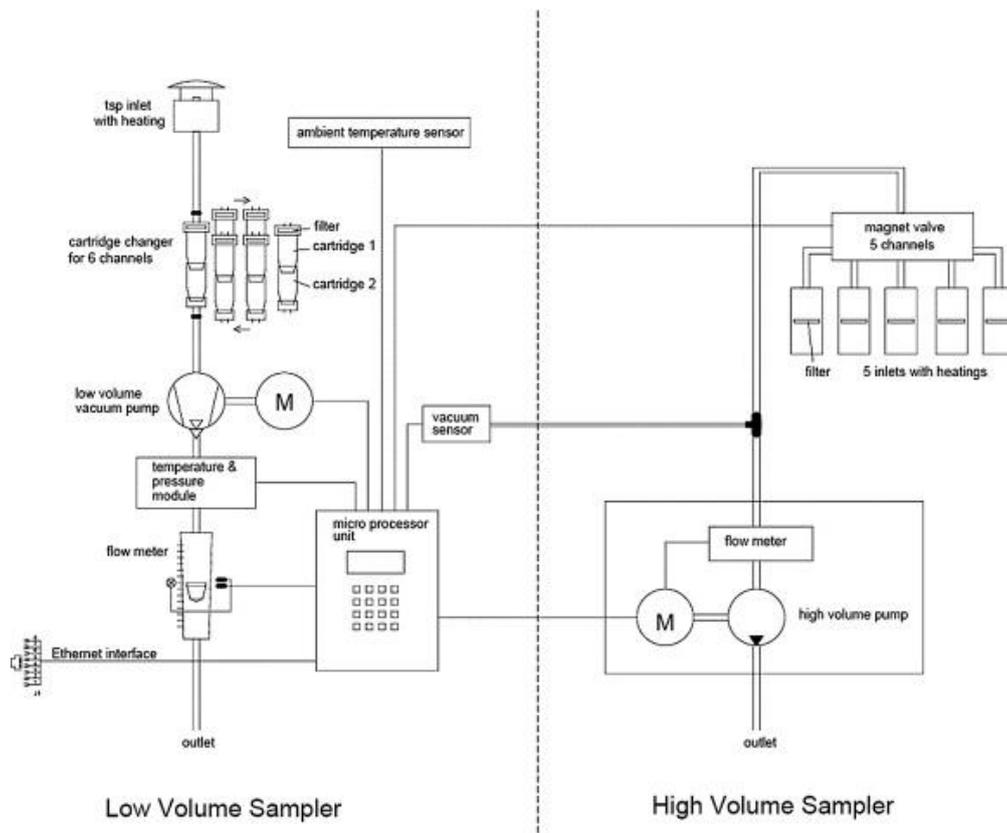


Abbildung 5: Schematischer Aufbau von LVS und HVS

Erfahrungswerte haben gezeigt, dass an diesen hochalpinen quellfernen Standorten ein Probenahmezeitraum von mindestens drei Monaten notwendig ist, um die für die Laboranalyse notwendigen Stoffmengen im Extrakt zu erreichen (Offenthaler et al., 2009).

5.2.2. Trajektorienvorhersage

Die Messungen auf den drei Alpengipfeln haben unter anderem das Ziel, die gemessenen POP-Konzentrationen hinsichtlich der Herkunft der Luftmassen aus Europa zu differenzieren. Dazu wurden drei sogenannte Herkunfts/Quellgebiete (Nordwest-NW, Nordost-NE, Süd-S) festgelegt (Abbildung 6). Mit Hilfe der Trajektorienanalyse wird bestimmt, wann eine Luftmasse, die sich mindestens zwei Tage über einem dieser Gebiete aufgehalten hat, einen der drei Messstandorte erreicht. Dazu wird von der Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik (ZAMG) weiterhin (wie im Projekt MONARPOP) eine tägliche Trajektorienvorhersage mit einer zeitlichen Auflösung von einer Stunde erstellt. Diese basiert auf der täglichen Wettervorhersage und auf zwei voneinander unabhängigen numerischen Trajektorienmodellen. Alle Luftmassen, die weniger als zwei Tage über einem dieser Quellgebiete verweilt haben, wurden einer unspezifischen (undefiniert-UD) Region zugeordnet. Basierend auf dieser Trajektorienvorhersage werden die täglichen Steuerfiles erstellt, welche via Internet an die Geräte geschickt werden.

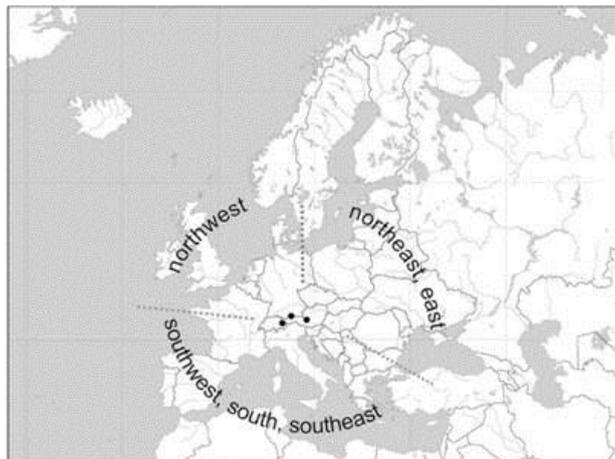


Abbildung 6: Definition der Quellgebiete für die Trajektorienvorhersage

Die Steuereinheit des Low- und High-Volume Samplers steuert den Sampler so, dass für jedes der drei definierten Herkunftsgebiete (NW, NE, S) über den gesamten Messzeitraum stets dieselbe Kartusche bzw. derselbe Filter und für die Zeit, während der die Luftmasse aus keinem der drei vordefinierten Gebiete (UD) kommt, stets die vierte Kartusche/Filter belüftet wird.

Die Immissionsmessungen wurden wegen Problemen mit der Internetverbindung von der ZAMG zur UFS im Sommer und Herbst 2008 allerdings mehrmals für einige Wochen unterbrochen; seit November 2008 erfolgte der Versand der Steuerfiles für den Low und High Volume Sampler wieder störungsfrei.

Wegen Spreng- und Bohrarbeiten im Zusammenhang mit dem Bau der neuen Seilbahn an die UFS und damit zu erwartender Staubbelastung wurden im Zeitraum 07.05.-17.06.09 sämtliche Messgeräte prophylaktisch abgeschaltet und die Geräte verpackt. Seit diesem Zeitpunkt liefen alle Messungen an der UFS mit kurzen Unterbrechungen (Stunden bis wenige Tage) planmäßig.

5.2.3. Immissionsmessungen mit Passivsammlern (SPMDs) im NP BG

Zur Messung der POPs in der Luft an Punkten ohne Stromversorgung (Höhenprofil Berchtesgaden) werden passiv akkumulierende SPMDs (Semipermeable Membrane Devices) eingesetzt. Diese bestehen aus einem dünnwandigen Polyethylenschlauch (LDPE), gefüllt mit einem natürlichen Lipid (Triolein). Die Aufnahme der POPs erfolgt durch Diffusion (Levy et al., 2009). Die SPMDs werden in einen Metallrahmen gespannt und in einer unbehandelten Holzhütte (Wetterhütte), geschützt vor direkter Sonneneinstrahlung, Wind und Niederschlägen, exponiert (Abbildung 7).



Abbildung 7: SPMD-Expositionschute

Der 2.5 cm breite und 65 μm dicke Polyethylenschlauch (LDPE) der SPMD wurde von der Firma VWR (Ismaning, Deutschland) bezogen. Der LDPE-Schlauch wurde in einer Entfernung von 2.5 cm von einem Ende verschweißt und mit 700 μl Triolein (Sigma, Deutschland, 99 %), welches zuvor mit Performance Reference Compounds (PRC: alle 16 EPA-PAH als ^{13}C -markierte Verbindungen) dotiert wurde, blasenfrei mit einer Pipette befüllt. Das offene Schlauchende wurde in einem Abstand von 23 cm zur ersten Naht nochmals verschweißt. An beiden Enden wurden durch Umklappen des Schlauchendes und Verschweißen noch Aufhängungsösen angebracht. Die Gesamtlänge des Schlauches betrug 29 cm, die mit Triolein gefüllte Fläche 115 cm^2 . Die Herstellung der SPMD erfolgte in einer mit Toluol gereinigten Glove-Box unter Stickstoffatmosphäre, um Kontaminationen zu verhindern. Die gebrauchsfertigen SPMDs wurden in ausgeheizten Glasfläschchen bei -28°C gelagert. Der Transport zum und vom Einsatzort erfolgte gekühlt.

5.2.4. Depositionsmessungen

Die Probenahme zur Messung der POPs im Niederschlag erfolgte an allen drei alpinen Standorten in gleicher Weise mit Depositionssammlern (Fa. Kroneis, Wien), einer Art modifizierter Bulksammler (Abbildung 8). Auch für die Deposition wurde die Messeinrichtung aus MONARPOP unverändert übernommen. Der Niederschlag wird im beheizten Glastrichter aufgefangen, Schnee aufgetaut und läuft durch eine mit XAD-2-Harz gefüllte Glaskartusche. Das Harz wird im Labor extrahiert, die Extrakte gereinigt und anschließend analysiert (Offenthaler et al., 2009).

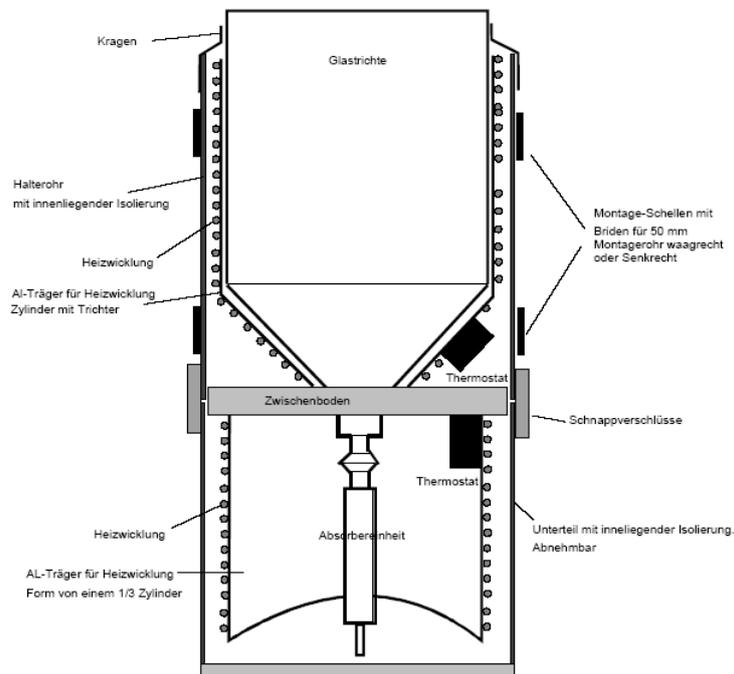


Abbildung 8: Schematischer Aufbau der eingesetzten Depositionssammler

Niederschlagsmessungen im Gebirge sind bekanntermaßen wegen des Windeffekts problematisch. Eine genaue Erfassung der Menge ist im Hochgebirge nur in erster Näherung möglich. Bisher wurde die Niederschlagsmenge, die zur Berechnung des Eintrages von POPs essentiell ist, gutachterlich an Hand der vom DWD zur Verfügung gestellten Niederschlagsdaten vom Zugspitzgipfel und der Messung direkt an der UFS abgeschätzt. Da für eine exakte Berechnung der Deposition die genauen Niederschlagsmengen, die über die Kartusche gelaufen sind, erforderlich sind, wurde seit dem Probenahmezeitraum 17.06. - 08.10.2009 der effektive Durchfluss durch die Depositionssammler direkt gemessen. Dazu wurde unter zwei Depositionssammlern jeweils ein Fass mit einem Fassungsvermögen von 100 Litern installiert. Die Fässer werden monatlich gewechselt, notfalls aufgetaut und die Niederschlagsmenge bestimmt; die möglichen Verluste durch Verdunstung werden selbst für die Sommermonate als eher gering eingeschätzt.

Die Depositionsmessungen erfolgten in der Regel problemlos; während der Bauarbeiten an der neuen Seilbahn wurden die Messungen unterbrochen. Im Spätherbst 2010 wurden zwei Sammler wegen defekter Heizung abgebaut und in der Folge ersetzt.

5.2.5. Bodenuntersuchung im NP BG

Die Untersuchung von Auflagehumus, Ober-, Unterboden und Untergrund diente der Abschätzung der langfristigen Stoffanreicherung. Um das Ausmaß der Stoffanreicherung bewerten zu können, sollen die Humus- und Mineralbodenuntersuchungen in das landesweite Messraster zur Ableitung von Hintergrundwerten (GRABEN-Projekt, z.B. Joneck et al., 2006) eingehängt und mit den Bodendauerbeobachtungsflächen abgeglichen werden. Hierzu wurde die Beprobungsmethodik an das Verfahren des LfU angeglichen.

Die Standort- und Profilaufnahme sowie die Beprobung der Flächen erfolgten nach dem GRABEN-Standard. Dabei erfolgte eine horizontweise Beprobung des Bodens. Die mineralischen Bodenhorizonte wurden aus der Profilwand eines Schurfs entnommen, der von Hand am GPS-

vermessenen Mittelpunkt der 180 m² großen Beprobungsfläche angelegt wurde. Die organische Auflage (Of- und Oh-Horizont), der Ah- (humoser Oberboden), der Bv- und der Cv-Horizont wurde an 8 regelmäßig über die Fläche verteilten Satelliten beprobt (Abbildung 9), womit eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und eine ausreichende Flächenrepräsentativität gewährleistet wurden. Bedingt durch die spezielle Fragestellung wurde zusätzlich die Blatt- und Nadelförna (L-Horizont) beprobt.

Abbildung 9: Schematische Darstellung der Beprobungsfläche mit den Beprobungspunkten

Die Mischproben wurden in sauberen Edelstahlschüsseln homogenisiert und in die entsprechenden Einzelproben aufgeteilt. Die Proben für die Untersuchung auf organische Schadstoffe wurden in Braunglasflaschen gefüllt und bei -18°C tiefgekühlt transportiert und zwischengelagert. Die Proben für die Schwermetallanalytik und zur Bestimmung der Lagerungsdichte wurden in PE-Beutel gefüllt und kühl, trocken und lichtgeschützt transportiert und zwischengelagert. Zusätzlich wurden die Tütenproben zur Qualitätssicherung vor Ort gewogen (Abbildung 10).

Zur Herstellung des Volumenbezugs für die Bestimmung der Trockenrohddichte wurden aus der organischen Auflage (Of + Oh) und dem Oberbodenhorizont (Ah) Proben mittels Stechrahmen (Fläche 400 cm²) entnommen. Die mineralischen Unterboden- und Untergrundhorizonte wurden zur Herstellung des Volumenbezugs mittels Stechzylinder beprobt. Soweit vom Skelettgehalt des Bodens her möglich wurden je Bodenhorizont drei Stechzylinderproben mit einem Volumen von je 100 cm³ entnommen. Detaillierte Angaben zur Probenahme und den Proben sind den Probenprotokollen in der Anlage zu entnehmen.



Abbildung 10: Proben von BG 3: L, Of+Oh, Ah, Bv-Ah, Bv-cCv, cICv (v. links nach rechts). Im Vordergrund LD-Proben in PE-Beuteln.

5.2.6. Standort- und Bodendaten

Neben den bodenkundlichen Daten wurden auch die Standortdaten erfasst und protokolliert (Abbildung 11). Die wichtigsten Standort- und Bodendaten sind in der Tabelle 4 zusammengestellt. Detailangaben sind den Profilbeschreibungen in der Anlage zu entnehmen. Die Standorte und Bodenprofile sind auch in der Photodokumentation (Anhang) dargestellt. Die Höhenangaben geben den Höhenbereich an, in dem Boden- und Nadeluntersuchungen in MONARPOP und POPALP stattfanden und auch die meteorologischen Messungen erfolgten.

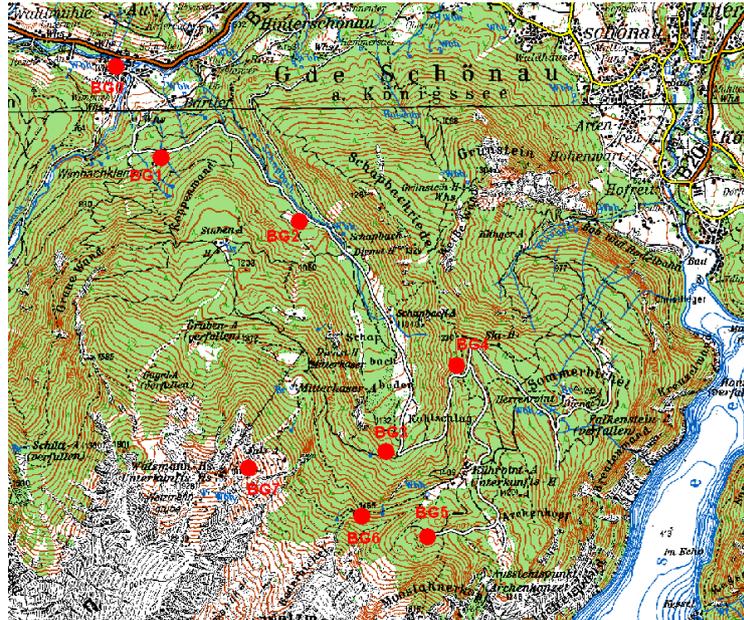


Abbildung 11: Lage der Probenahmestandorte im Nationalpark Berchtesgaden. BG 0: Freiland (Meteorologie), BG 1 – BG 6: Fichtenbestände (Boden, Fichtennadeln, SPMDs, Meteorologie), BG 7: Freiland (SPMDs, Meteorologie)

Tabelle 4: Übersicht über Lage, Standort- und Bodenparameter im NP Berchtesgaden

Standort	BG 0	BG 1 (DE 23-1)	BG 2 (DE 23-2)	BG 3 (DE 23-3)	BG 4	BG 5 (DE 23-4)	BG 6	BG 7
Rechtswert		4569835	4571089	4571852	4572398	4572249	4571753	
Hochwert		5273524	5272985	5270980	5271670	5270168	5270387	
Höhe Bestand (GPS) [m ü NN]	entfällt	797	974	1198	1334	1421	1505	entfällt
Höhe Bestand (TK) [m ü NN]	entfällt	770	950	1190	1330	1420	1500	entfällt
Höhe Klimahütte (TK) [m ü NN]	634	800	970	1215	1339	1425	1492	1670
Überschirmung	z.T. (abgeschattet von Holzhütte)	z.T. (kleine Lichtung)	Keine (Freiland)	z.T. (kleine Lichtung)	Gering (Geländekante)	z.T. (Bestandesrand)	Ja (Bestand)	Keine (Freiland)
Exposition	keine	Nord	Südwest	Nordost	West	Nordost	Nord	Ost
Inklination [°]	0	25	18	20	12	15	32	15
Formtyp	Bachtal	Hang	Hang	Hang	Hang	Hangverflachung	Hang	Hang
Baumarten	entfällt	Fichte, Lärche	Fichte	Fichte	Fichte	Fichte, Lärche	Fichte, Lärche	entfällt
Bestand	entfällt	Fi JD	Fi AD	Fi alt mit Verjüngung	Fi AD	Fi AD	Fi AD	oberhalb Waldgrenze
Bodenform	Nicht untersucht	Braunerde-Rendzina	Braunerde	Braunerde-Rendzina	Braunerde	Braunerde	Rendzina	Nicht untersucht
Humusform	Nicht untersucht	feinhumusarmer Moder	F-Mull	Graswurzelfilzmoder	F-Mull	F-Mull	Graswurzelfilzmoder	Nicht untersucht
Substrat	Nicht untersucht	Dolomit-Hangschutt über Lokalmoräne	Lehmig-tonige Abschwemmmassen über Lokalmoräne	Dachsteinkalkhangschutt über Lokalmoräne	Blockreiche Lokalmoräne	Dachsteinkalk-Hangschutt	Dachsteinkalk	Dachsteinkalk-Hangschutt

5.2.7. Untersuchung der Fichtennadeln im NP BG

Mit der Untersuchung von Fichtennadeln wurde die direkte Wirkung der Schadstoffe auf Pflanzen untersucht. Diese Untersuchung stand im Zusammenhang mit der Beprobung des landesweiten bayerischen Dioxin-Fichtenmessnetzes; ferner bot sich der Vergleich mit den Ergebnissen aus MONARPOP an. Durch die Beprobung der drei jüngsten Nadeljahrgänge war es möglich, die Unterschiede und Gemeinsamkeiten zwischen einer mehrjährigen Eintragssituation (ältere Nadeln) und der Belastungssituation während einer kürzeren Zeitspanne, z.B. einer Vegetationsperiode (Luft, einjährige Fichtennadeln) zu identifizieren.

Die vier Probenahmestandorte des MONARPOP-Projektes im Nationalpark Berchtesgaden wurden um zwei Fichtenflächen erweitert, wo ebenfalls durch Baumsteiger Nadeln entnommen wurden. Die Erhöhung der Anzahl im Höhenprofil sollte zu genaueren Aussagen hinsichtlich der vertikalen Verteilung von POPs im Höhenprofil führen. Nach Festlegung der Messstandorte am 14.10.2008 erfolgte die erste Nadelprobenahme. Die zweite Nadelprobenahme (Frühjahrsbeprobung) wurde am 11./12.05.2009, die letzte Nadelprobenahme (Herbstbeprobung) am 28./29.10.2009 durchgeführt; das

Nadelalter bei der Ernte im Herbst betrug ca. ½, 1½ bzw. 2½ Jahre und bei der Ernte im Frühjahr ca. 1, 2 bzw. 3 Jahre (Tabelle 5). Vergleiche man die Expositionszeiten verschiedener Nadeln, so ergäben sich jeweils vergleichbare Zeiträume für die Perioden H und der Summe aus den Perioden D + G.

Für die Nadelprobenahme wurden drei gesund erscheinende, den mittleren Baumbestand repräsentierende dominante Fichten (*picea abies L. Karst*) nicht zu nah am Bestandesrand und in der Nähe des Ortes der Bodenprobenahme ausgesucht. Die Ernte des Nadelmaterials erfolgte durch professionelle Baumsteiger, die unterschiedlich ausgerichtete Äste des 7. Wirtels auswählten. Die Bäume wurden gekennzeichnet, um ein Wiederfinden für die weiteren Beerntungen zu ermöglichen. Am Waldboden wurde mit einer gesäuberten Gartenschere (keine Verwendung von Schmiermitteln) und unter Verwendung von Handschuhen Astbereiche des ersten, zweiten und dritten Jahrgangs von den Ästen abgetrennt. Die Nadeln wurden in vorher ausgeheizte 3l-Gläser gefüllt, diese mit einer Alufolie zwischen Glas und Deckel, versehen, luftdicht verschlossen und in Kühltruhen (-18°C) im HMGU gelagert.

Tabelle 5: Expositionszeit der einzelnen Nadeljahrgänge (NJG) für die drei Probenahmen (PRN)

	Kennung	2006	2006	2007	2007	2008	2008	2009	2009
		2006	2006	2007	2007	2008	2008	2009	2009
PRN1/NJG1	A								
PRN1/NJG2	B								
PRN1/NJG3	C								
PRN2/NJG1	D								
PRN2/NJG2	E								
PRN2/NJG3	F								
PRN3/NJG1	G								
PRN3/NJG2	H								
PRN3/NJG3	I								

Vor der Entnadelung wurde im Labor eine Glovebox mit einer Stickstoffleitung versehen und während der Entnadelung permanent gespült, um Kontaminationen mit Laborluft zu vermeiden. Sämtliche Arbeitsutensilien inklusive der Glovebox selbst wurden vorher mit Methanol p.a. gereinigt. Alle benötigten Geräte und die Aufbewahrungsgläschen für die Nadeln wurden vorher ausgeheizt (Abbildung 12).



Abbildung 12: Entnadelung in einer Glovebox

Die Flaschen mit den tiefgefrorenen Zweigen wurden zusammen mit den Fläschchen für die Nadeln in ein Trockeneisbad in der Glovebox gestellt. Anschließend wurden die Zweige in flüssigen Stickstoff gegeben, und nach einer Verweilzeit von etwa 10 Minuten mittels Sieb und Pinzetten entnommen und in die vorbereiteten Fläschchen abgefüllt, gewogen, verschlossen und etikettiert. Verunreinigungen wie Ästchen oder Knospen wurden sorgfältig entfernt.

Die frischen Nadeln (Frischgewicht) wurden ausgeheizt und somit das Trockengewicht bestimmt. Für den Vergleich mit Ergebnissen aus anderen Projekten standen somit beide Bezugsgrößen zur Verfügung.

5.2.8. Meteorologische Messungen im NP BG

In orographisch gegliedertem Gelände ist einerseits neben einer grundsätzlichen Höhenabhängigkeit die kleinräumige Variabilität der meteorologischen Parameter bedingt durch Inversionen, Kaltluftabflüsse sowie Berg-, Tal- und Hangwindssysteme enorm groß. Andererseits ist bekannt, dass die Temperatur einen signifikanten Einfluss auf die Deposition von POPs in der Umwelt besitzt. Die Lage und Häufigkeit von Inversionen prägen infolge der eingeschränkten vertikalen Durchmischung der Atmosphäre auch den Vertikalverlauf einer Schadstoffverteilung im Gebirge (Kirchner et al., 2009, MONARPOP, 2008).

Deshalb wurden im Rahmen von POPALP an allen 7 Messhöhen klimatologische Messungen durchgeführt, welche für die Interpretation der gemessenen POPs in allen Kompartimenten eine wesentlich bessere Datenbasis lieferten, als aus der Extrapolation von Klimadaten von mehr oder weniger weit entfernten Klimastationen entsprechender Höhen möglich gewesen wäre.

Dazu wurden an allen SPMD-Hütten außen in einem kommerziellen Strahlungsschutz (Fa. Friedrichs) Temperatur- und Feuchtemesssensoren (Thermo/Hgyrobutton 23) angebracht. Zusätzlich wurden an den Messpunkten BG 1 (HMGU), BG 2 (NP BG), BG 4 (DWD), BG 5 (DWD) und BG 7 (DWD) meteorologische Stationen (Lufttemperatur, Luftfeuchte, Strahlung, Windrichtung, Windgeschwindigkeit) installiert. Diese Messungen liefen seit April 2009 kontinuierlich. Im Dezember 2009 wurde ein weiterer Messpunkt (Temperatur und Feuchte) im Tal an der Wimbachbrücke (BG 0) eingerichtet, um bessere Aussagen zur Inversionshäufigkeit im unteren Hangbereich machen zu können.

Die gemessenen Temperaturen stellten unmittelbar die Grundlage für die Interpretation der ermittelten Schadstoffdaten am Höhenprofil dar. Für die Ableitung einer Inversionsstatistik allerdings wurden die Temperaturdaten wie folgt behandelt: Da jeweilige Standortfaktoren den Temperaturverlauf am Hang prägen, und somit auch Inversionen mitunter eingeschränkt zu erkennen sind, wurde anhand der sich während absolut inversionsfreier Perioden ergebenden Temperaturmittelwerte ein monatsbezogener Korrekturfaktor auf Grund eines linearen Regressionsmodells errechnet. Anschließend wurde für jede der Messpunkte BG 0 bis BG 7 universell jeder Stundenwert neu bestimmt. Die Ermittlung von Inversionen erfolgte ebenfalls stundenweise, wobei ein Feuchtesprung (rF) um wenigstens $\pm 10\%$ zwischen jeweils zwei Höhen in einer beliebigen Höhe am Profil die erste Voraussetzung für das Auftreten einer Inversion war. Als zweites Kriterium wurde eine Temperaturzunahme mit der Höhe zwischen jeweils zwei Messpunkten von wenigstens 0.2 K definiert. Mit diesem Wert wurden auch mögliche Messunsicherheiten bei der Temperaturmessung mittels Thermobuttons berücksichtigt. Mit Hilfe dieses sehr vereinfachten Berechnungsschemas, das keine detaillierte Einzelfallprüfung unter Zuhilfenahme weiterer meteorologischer Parameter ersetzen kann, konnten Hinweise zur Lage und Häufigkeit von Inversionen abgeleitet werden.

5.3. Analytik

Nachdem die Analytik der POPs in POPALP nahezu identisch zu jener in MONARPOP war, sei im Wesentlichen hinsichtlich der verwendeten Chemikalien, der Extraktion, des Clean-up und der Detektion auf den Technical Report in MONARPOP (2008) verwiesen. Boden-, Nadel-, SPMD- und XAD-Proben wurden hinsichtlich der verschiedenen POPs mit Hilfe eines High-Resolution Massenspektrometers in Koppelung an einen Gaschromatographen analysiert. Weitere Analysenschritte sind den Arbeiten von Iozza et al. (2009), Belis et al. (2009), Offenthaler et al. (2009) und Levy et al. (2009) zu entnehmen. Da die Analytik der PCDD/PCDF, PCB und PBDE hinsichtlich Nadel-, Boden-, Luft- und Depositionsuntersuchungen vom UBA Wien (A) bzw. vom

UBA Langen (D) zum LfU (D) wechselte, wird hier auf die betreffenden Stoffgruppen eigens eingegangen.

5.3.1. PCDD/F- und PCB-Analytik des LfU

Analysiert wurde eine Vielzahl tetra- bis oktachlorierter Dioxine und Furane, wie in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 6: Analyisierte Dioxine und Furane

Dioxine	Furane	
2378-TCDD	2378-TCDF	
12378-PeCDD	12378-PeCDF	
123478-HxCDD	23478-PeCDF	
123678-HxCDD	123478-HxCDF	
123789-HxCDD	123678-HxCDF	
1234678-HpCDD	234678-HxCDF	
OCDD	123789-HxCDF	
	1234678-HpCDF	
	1234789-HpCDF	
	OCDF	
Summe TCDD	Summe TCDF	
Summe PeCDD	Summe PeCDF	
Summe HxCDD	Summe HxCDF	
Summe HpCDD	Summe HpCDF	
Summe PCDD	Summe PCDF	Summe PCDD/F
		Summe 2378-Kongenere
		TEQ (ITEF)
		TEQ (WHO-98)

Das LfU-Labor in Augsburg ist seit 2002 nach DIN EN ISO/IEC 17025 für die Analytik der PCDD/PCDF, dl-PCB und Indikator-PCB in Feststoffproben und seit 2007 auch für Immissions- und Emissionsproben akkreditiert. Um dennoch die Vergleichbarkeit der Analysenergebnisse der PCDD/PCDF und PCB (dl-PCB und Indikator-PCB) aus dem POPALP-Projekt mit den Daten des MONARPOP-Projektes zu gewährleisten, war es für das LfU zunächst notwendig, ausgewählte Rückstellproben zu analysieren. Dadurch sollten die MONARPOP-Ergebnisse für längere Zeitreihen und auch hinsichtlich prozessorientierter Fragestellungen nutzbar gemacht werden.

Zum Methodenvergleich der PCDD/PCDF- und PCB-Analytik stellte das UBA Österreich, in dessen Labor zeitweise die Depositionsproben und Sammelkartuschen von der Zugspitze analysiert wurden, dem LfU zwei Depositionsrückstellproben vom Sonnblick (A) und Weißfluhjoch (CH) sowie die zugehörige Feldblindwertprobe (FBW) vom Sonnblick zur Verfügung. In Tabelle 7 und Tabelle 8 sind die PCDD/PCDF- und PCB-Ergebnisse jeweils den Werten aus dem MONARPOP-Projekt gegenübergestellt.

Bei den PCDD/PCDF spielte der Feldblindwert keine Rolle. Bei den PCB lag der Feldblindwert für die leichter flüchtigen tri- und tetrachlorierten Kongenere PCB 28, 52 und 77 bei 53 %, 41 % und 30 % des jeweiligen Wertes der Probe vom Sonnblick, für das hexachlorierte PCB 169 bei 69 %. Bei allen anderen Kongeneren sowie dem TEQ-Wert lagen die Feldblindwerte bei weniger als 25 % der Werte in der Probe. In der im gleichen Zeitraum (März 2009) aufgearbeiteten Laborblindwertprobe des LfU-Labors (15 g Kieselgel als Matrix) lag nur für PCB 52 und PCB 105 mit 36 % bzw. 26 % der Blindwert über 25 % des Wertes der Probe vom Sonnblick.

Bei den PCDD/PCDF wie bei den PCB erkennt man relativ häufig eine Abweichung der Resultate um einen Faktor 2-3 ohne einen durchgehend systematischen Trend, oft aber auch eine gute Übereinstimmung. Als Ursache für die Abweichungen kann ein wesentlicher Einfluss von Labor- bzw. Feldblindwerten mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

Tabelle 7: Vergleich der PCDD/PCDF-Ergebnisse in Depositionsproben (Werte in $\text{pg}/\text{m}^2\cdot\text{d}$)

LIMS-Nr. LFU	090057_01		090057_02		090057_03	
Standort	Weissfluhjoch		Sonnblick FBW	Sonnblick		
Zeitraum	21.04.-09.09.05	MONARPOP	03.05.-08.09.05	03.05.-08.09.05	MONARPOP	
2378-TCDD	0.022		< 0.018	0.056		
12378-PeCDD	< 0.079		< 0.13	0.735		
123478-HxCDD	0.099		< 0.042	0.878		
123678-HxCDD	0.21		< 0.046	2.44		
123789-HxCDD	0.16		< 0.038	1.00		
1234678-HpCDD	7.48		0.18	52.5		
OCDD	16.6	24.0	1.05	421		170
2378-TCDF	1.05		< 0.056	2.87		
12378-PeCDF	0.38		< 0.10	0.81		
23478-PeCDF	0.51		< 0.088	1.30		
123478-HxCDF	0.57		< 0.022	6.37		
123678-HxCDF	0.51		< 0.020	1.71		
123789-HxCDF	< 0.15		< 0.039	0.67		
234678-HxCDF	0.35		< 0.028	1.18		
1234678-HpCDF	1.76		< 0.080	17.3		
1234789-HpCDF	< 0.17		< 0.12	4.54		
OCDF	1.27	1.7	< 0.056	30.1		18.0
I-TEQ	0.70		0.003	4.02		
I-TEQ (mit halber NG)	0.71		0.030	4.02		
WHO-TEQ	0.69		0.002	3.98		
WHO-TEQ (mit halber NG)	0.70	0.4	0.040	3.98		2.3
Summe TCDD	0.15	nn		4.3		0.8
Summe PeCDD	3.1	0.4		12.3		3.4
Summe HxCDD	3.2	1.8		16.4		15.0
Summe HpCDD	11.5	14.0		107		87.0
Summe TCDF	14.8	4.1		35.6		13.0
Summe PeCDF	9.9	3.9		31.6		13.0
Summe HxCDF	5.5	2.9		23.4		15.0
Summe HpCDF	2.8	2.8		44.8		19.0

Bei Gehalten < Bestimmungsgrenze (BG) ist die BG (Signal/Rausch-Verhältnis von 10:1 der betreffenden Massenspur) angegeben. NG = Nachweisgrenze (Signal/Rausch-Verhältnis von 3:1)

Die Übereinstimmung ist gut bis zufriedenstellend, da es sich trotz gleichen Standortes jeweils um verschiedene Depositionskartuschen, d.h. um unterschiedliche Proben handelt. Zudem liegt die Analytik der PCDD/PCDF und dl-PCB im Ultraspurenbereich, häufig im Bereich der analytischen Bestimmungsgrenze. Dies ist sehr wahrscheinlich die Ursache für die auffallend hohen Abweichungen bei den Homologensummen der Tetra- und PentaCDD. Die Ursache für die deutlich höheren eigenen Werte für das PCB 123 ist eine Koelution mit einem anderen PCB-Kongener auf der verwendeten GC-Säule (DB-XLB, 60 m). Der Einfluss auf den TEQ-Wert ist jedoch vernachlässigbar.

Tabelle 8: Vergleich der PCB-Ergebnisse in Depositionsproben (pg/m²*d)

LIMS-Nr. LfU	090057_01		090057_03	
Tage	141		129	
Standort	Weissfluhjoch		Sonnblick	
Zeitraum	21.04.-09.09.05	MONARPOP	03.05.-08.09.05	MONARPOP
Indikator-PCB				
PCB 28	41	81	57	120
PCB 52	38	63	40	70
PCB 101	69	160	68	140
PCB 138	122	230	117	200
PCB 153	172	390	135	280
PCB 180	94	180	87	180
Summe 6 Indikator-PCB	536	1104	503	990
Mono-ortho PCB				
PCB123	6.4	1.5	4.2	1.3
PCB118	58	86	44	63
PCB114	< 0.689	1.5	< 0.680	1.3
PCB105	25	42	22	31
PCB167	6.7	14	5.1	12
PCB156	15	28	10	24
PCB157	2.8	5.4	1.3	3.9
PCB189	2.2	3.9	3.6	3.9
Non-ortho PCB				
PCB81	0.33	0.29	0.43	0.41
PCB77	9.1	9.3	8.9	12
PCB126	1.8	2.6	2.6	2.1
PCB169	2.2	0.37	1.0	0.38
PCB-WHO-TEQ	0.226	0.296	0.29	0.24

5.3.2. PBDE-Analytik des LfU

Am LfU ist die Analytik der PBDE in die gleichzeitige Bestimmung der PCDD/PCDF und PCB integriert. Während der mehrstufigen Reinigung der Extrakte verhalten sich die PBDE weitgehend wie die PCDD/PCDF. Bei Proben, in denen nur die PBDE bestimmt wurden, genügte ein zweistufiger Clean-up der Extrakte. Wie es international inzwischen üblich ist, wurden die acht in der folgenden Tabelle aufgeführten PBDE-Kongenerere bestimmt, welche den Hauptanteil in den drei technischen PBDE-Gemischen repräsentieren.

Tabelle 9: Analysierte PBDE-Kongenerere

BDE-Kongener	Anzahl Bromatome	Substitutionsmuster
28	3	2,4,4'
47	4	2,2',4,4'
99	5	2,2',4,4',5
100	5	2,2',4,4',6
153	6	2,2',4,4',5,5'
154	6	2,2',4,4',5,6'
183	7	2,2',3,4,4',5',6
209	10	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'

Der technische Pentabromdiphenylether ist ein relativ komplexes Gemisch aus Kongeneren verschiedener Bromierungsgrade und besteht hauptsächlich aus Tetra- und Penta-, aber auch aus Tri- und Hexa-BDE. Die Bestimmung der Kongenere BDE 28, 47, 99, 100, 153 und 154 umfasst mehr als 70 % des technischen Pentabromdiphenylether in Material- und Umweltproben. Der technische Oktabromdiphenylether ist ebenfalls ein Gemisch aus Kongeneren verschiedener Bromierungsgrade und enthält hohe Anteile an Hexa- und HeptaBDEs. Die Leitkongenere BDE 153 und 154 bzw. BDE 183 umfassen auch hier jeweils mehr als 70 % des jeweiligen Bromierungsgrades. Der technische Dekabromdiphenylether hat eine hohe Reinheit und besteht zu ca. 97 % aus BDE 209.

Nach dem Clean-up und Zugabe von $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE 138 als Wiederfindungsstandard wurden die PBDE mit HRGC-LRMS an einer unpolaren kurzen Kapillarsäule (DB-5ms, 15 m Länge, 0.25 mm ID, 0.1 μm Filmdicke) analysiert. Details zur instrumentellen Analytik sind bei Schütz (2004) beschrieben.

Für jeden Bromierungsgrad wurden die Massenspuren der zwei bzw. drei intensivsten Molekülionenmassen für die nativen Verbindungen und die internen $^{13}\text{C}_{12}$ -Standards aufgenommen (für BDE 209: Massen des $[\text{M}-2\text{Br}]^+$ -Fragmentions). Die Quantifizierung erfolgte über die analogen internen $^{13}\text{C}_{12}$ -Standards nach der Isotopenverdünnungsmethode unter Berücksichtigung der aktuellen Responsefaktoren (Drei-Punkt-Kalibrierung). Vor jeder Messserie erfolgte eine Überprüfung der Responsefaktoren durch Messung einer Kalibrierlösung. Die maximal zulässige Abweichung betrug 20 %.

Um die Vergleichbarkeit der Analysenergebnisse der PBDE aus dem laufenden Projekt POPALP mit den Daten des MONARPOP-Projektes zu gewährleisten, war es für das LfU ebenfalls notwendig, ausgewählte Rückstellproben zu analysieren. Dadurch sollten die MONARPOP-Ergebnisse für längere Zeitreihen und auch hinsichtlich prozessorientierter Fragestellungen nutzbar gemacht werden. Für den Methodenvergleich der PBDE-Analytik stellte das UBA Österreich dem LfU drei Depositionsrückstellproben vom Sonnblick, Weißfluhjoch und der Zugspitze, die zugehörige Feldblindwertprobe vom Sonnblick sowie eine nicht exponierte Kartusche als Laborblindwertprobe zur Verfügung. In Tabelle 10 sind zunächst die Ergebnisse aller analysierten Proben in ng absolut dargestellt. Dabei ist zunächst zu erkennen, dass die PBDE-Blindwerte von Feldblindwertprobe, Leerkartusche und der im gleichen Zeitraum (April 2009) aufgearbeiteten Laborblindwertprobe des LfU-Labors ähnlich liegen, d.h. die Blindwerte werden im wesentlichen bei der Probenaufarbeitung im Labor (Extraktion und Reinigung des Extraktes) eingetragen. Für BDE 153, 154 und 183 ist die Höhe der Blindwerte kritisch, da der Labor- und Feldblindwert jeweils mehr als 50 % des niedrigsten Wertes in den Proben (Probe Weißfluhjoch) betragen. D.h. diese drei Kongenere sind in den Rückstellproben vom Weißfluhjoch und der Zugspitze (BDE 153 und 154) nicht bestimmbar, wobei der Blindwert die analytische Bestimmungsgrenze darstellt. In Tabelle 11 sind die Ergebnisse der drei Depositionsproben den Werten aus dem MONARPOP-Projekt gegenübergestellt. Da im MONARPOP-Bericht für BDE 153, 154 und 183 jeweils Werte angegeben sind, sind die eigenen Ergebnisse trotz der oben beschriebenen zu hohen Blindwerte auch angegeben.

Tabelle 10: PBDE-Ergebnisse in Depositionsrückstellproben und zugehörigen Blindwertproben (alle Werte in ng absolut)

LIMS-Nr. LfU	090057_04	090057_05	090057_06	090057_07	090057_08	090005_04
Kartuschen-Nr.	104	118 BW	113	108	103	-
Standort	Sonnblick	Sonnblick FBW	Zugspitze	Weissfluhjoch	BW Kartusche	Laborblindwert
Zeitraum	16.03.-20.07.06	16.03.-20.07.06	14.03.-11.07.06	16.03.-14.07.06		April 2009
BDE 28	2.45	<0.18	0.062	0.075	<0.053	<0.14
BDE 47	263	0.19	0.74	0.58	0.18	0.066
BDE 99	422	0.17	0.63	0.45	0.13	0.084
BDE 100	76.7	0.075	0.19	0.16	0.060	0.065
BDE 153	40.8	0.12	0.25	0.15	0.14	0.094
BDE 154	31.2	0.13	0.20	0.18	0.14	0.12
BDE 183	1.69	0.21	0.39	0.27	0.14	<0.082
BDE 209	110	1.35	50.4	45.8	1.53	<1.97

Tabelle 11: Vergleich der PBDE-Ergebnisse in Depositionsproben (Werte in pg/m²*d)

Standort / Zeitraum	Sonnblick	16.03.-20.07.06	Zugspitze	14.03.-11.07.06	Weissfluhjoch	16.03.-14.07.06
LIMS-Nr. LfU	090057_04	MONARPOP	090057_06	MONARPOP	090057_07	MONARPOP
BDE 28	367	275	10	6.0	12	5.4
BDE 47	39243	36900	117	175	90	153
BDE 99	63114	52100	99	100	71	119
BDE 100	11465	6350	30	22	25	27
BDE 153	6095	3950	39	15	23	179
BDE 154	4663	2520	32	13	28	292
BDE 183	253	172	62	34	42	887
BDE 209	16474	64800	7978	11000	7187	232000

Ähnlich wie bei den PCDD/PCDF und PCB weichen die Resultate relativ häufig um einen Faktor 2-3 ohne einen durchgehend systematischen Trend ab, z.T. besteht auch eine gute Übereinstimmung. Nur bei BDE 153, 154, 183 und 209 der Probe Weißfluhjoch betragen die Unterschiede eine Größenordnung. Dafür gibt es keine plausible Erklärung. Grundsätzlich ist die Beherrschung der Laborblindwerte bei den PBDE noch schwieriger als bei den PCB.

Aufarbeitung der Immissionsproben

Die Vorreinigung der Probenahmematerialien (jeweils 2 PU-Schäume und ein Glasfaserfilter) und die Extraktion der Materialien nach den Probenahmen wurden vom österreichischen Umweltbundesamt durchgeführt. Wie im MONARPOP-Projekt standen 20% des Toluol-Extraktes der High Volume Sampler-Proben für die PBDE-Analytik zur Verfügung.

Zunächst wurden die vier Probenextrakte von der UFS vom Zeitraum 02.04.-29.07.2008 aufgearbeitet. Die gemessenen Werte lagen in allen Proben für alle 8 PBDE-Kongenere im Bereich des Blindwertes der parallel aufgearbeiteten Blindwertprobe, die alle Laborverfahrensschritte ab der Vorreinigung der Probenahmematerialien umfasste. Parallel wurde eine weitere Laborblindwertprobe aufgearbeitet die nur den Clean-up umfasste. Die Blindwerte dieser Probe lagen für 5 der 8 Kongenere im Bereich der Werte der kompletten Blindwertprobe, für BDE 99 und BDE 209 betragen sie etwa die Hälfte. Lediglich für BDE 47 betrug der Clean-up-Blindwert nur 18 % des kompletten Verfahrensblindwertes. Die BDE-Blindwerte wurden hier also überwiegend durch die flüssigchromatographische Reinigung der Extrakte und das jeweilige Einengen am Rotationsverdampfer eingetragen. Allerdings lagen die Blindwerte bei dieser Probenserie relativ hoch.

Deshalb wurden als nächstes die vier Probenextrakte vom Sonnblick vom Zeitraum 20.03.–24.07.2008 aufgearbeitet, da aufgrund der höheren gemessenen PBDE-Depositionsraten an diesem Standort auch mit höheren Immissionswerten zu rechnen war. Allerdings lagen mit drei Ausnahmen auch hier die gemessenen Werte in allen Proben für die 8 PBDE-Kongenere im Bereich des Blindwertes der parallel aufgearbeiteten Verfahrensblindwertprobe. Die Clean-up-Blindwerte lagen um einen Faktor 2–10 niedriger als bei der ersten Aufarbeitungsserie, für BDE 209 sogar um einen Faktor 40. Trotzdem lagen sie noch für 4 BDE-Kongenere im Bereich der Werte der kompletten Blindwertprobe, für die Kongenere 47, 99 und 209 betrug der Clean-up-Blindwert 11-27 % des kompletten Verfahrensblindwertes.

Auch bei praktisch minimal möglichen Laborblindwerten sind die PBDE-Absolutmengen in den 20%-Aliquoten der Luftprobenextrakte folglich so niedrig, dass in der Kombination aller notwendigen Arbeitsschritte im Labor der Verfahrensblindwert noch zu hoch ist. Deshalb wurde auf die Aufarbeitung und Analytik der weiteren Extrakte verzichtet. Die einzige mögliche Lösung wäre gewesen, die kompletten Extrakte für die PBDE-Analytik zu verwenden um dadurch die PBDE-Mengen entsprechend um das Fünffache zu erhöhen.

Aufarbeitung der Bodenproben

Das LfU führte die gesamte Probenvorbereitung für die Bodenproben des POPALP-Projektes mit Ausnahme der Streuauflagen durch. Von den Proben der O- und A-Horizonte wurde das komplette Material gefriergetrocknet und dann mit einer Kugelmühle gemahlen. Die Proben der B- und C-Horizonte wurden ebenfalls komplett gefriergetrocknet und anschließend mit einer Siebmaschine 20 Min. lang auf <2 mm gesiebt. Vor Entnahme der Teilproben für das HMGU und das deutsche Umweltbundesamt (UBA) wurden die entsprechend vorbereiteten Proben zunächst für 16-20 h in einem Überkopfschüttler zur Homogenisierung geschüttelt. Kieselgel 60, welches durch Erhitzen auf 600°C von organischen Verunreinigungen gereinigt war, wurde als Laborblindprobe verwendet.

Wie im MONARPOP-Projekt führte das Labor des UBA in Langen (Arbeitsgruppe Dr. Wilhelm Knoth) die PBDE-Analytik der Bodenproben mit HRGC-HRMS durch. Von den Streuauflagen (L-Horizonte) führte das LfU selbst die PBDE-Bestimmung zusammen mit der PCDD/PCDF- und PCB-Analytik durch. Dazu erhielt das LfU vom HMGU das nicht benötigte Probenmaterial und führte nach der Gefriertrocknung in analoger Weise die Extraktion mit einer großen Probenmenge (ca. 40 g TS) durch um eine möglichst repräsentative Teilprobe zu erhalten. Aufgearbeitet und analysiert wurde ein 50%-Aliquot der Extrakte.

Sowohl im LfU-Labor Augsburg als auch im UBA-Labor waren PBDE-Laborblindwerte messbar, welche etwa in der gleichen Größenordnung lagen. Allerdings zeigte sich bei genauerer Betrachtung, dass das LfU-Labor deutlich höhere Blindwerte des BDE 209 hatte, während im UBA-Labor die typischen Kongenere des technischen Pentabromdiphenylethers deutlich höhere Blindwerte aufwiesen. Bei nachweisbaren Blindwerten wurde die analytische Bestimmungsgrenze analog der VDI-Richtlinie 2464 Blatt 3 (VDI 2010) aus dem doppelten Blindwert der parallel aufgearbeiteten Laborblindwertprobe berechnet.

5.3.3. Analytik des IÖC-HMGU

Die Analytik des IÖC umfasste die OCP, PCB und PAH in den Matrices Boden, Nadeln, SPMDs, Aktivsammel- und Depositionssammelkartuschen; zusätzlich wurden die PCDD/F in den SPMDs analysiert. Vor allen Extraktionen erfolgte die Zugabe von ¹³C-markierten bzw. deuterierten Standardmischungen zum Probenmaterial.

Zur Stoffextraktion aus den SPMDs wurden die Schläuche zerschnitten und mit Cyclohexan (100 mL) im Erlenmeyer-Kolben 24 h auf einer Schüttelmaschine extrahiert.

Bei der Nadelextraktion wurden etwa 10 g unzerkleinerte Nadeln mit Cyclohexan (100 mL) im Erlenmeyer-Kolben 24 h auf einer Schüttelmaschine extrahiert.

Zur Stoffextraktion aus dem Boden wurden etwa 10 g Boden mit Diatomeenerde verrieben und mit der beschleunigten Lösungsmittlextraktion mit Hexan/Aceton (3:1, V/V) extrahiert (2 statische Zyklen à 10 Minuten).

Entsprechend wurden die mit XAD gefüllten Aktivsammel-Kartuschen 24 h im Soxhlet mit Hexan/Aceton (3:1, V/V) extrahiert.

Hinsichtlich der Depositionssammlerkartuschen erfolgte nach dem Ausblasen des in der Kartusche befindlichen Wassers mit reinem Stickstoff die Extraktion im Soxhlet analog den Aktivsammlern.

Vor der instrumentellen Messung war eine Aufreinigung des Probenextrakts notwendig. Die Aufreinigungsschritte im Rahmen des Cleanup-Verfahrens sind für die verschiedenen Verbindungsklassen unterschiedlich. Innerhalb einer Verbindungsklasse sind sie für alle Matrices gleich.

Hinsichtlich OCP, PCB und PAH erfolgte die Aufreinigung des eingeeengten Extrakts mittels Chromatographie an einer kombinierten Säule mit Kieselgel und basischem Aluminiumoxid, welches mit 3% Wasser deaktiviert wurde. Die Elution wurde mit n-Hexan/Dichlormethan (1:1 v:v) durchgeführt. Danach folgte ein zweiter Schritt mit C18-modifiziertem Kieselgel und Acetonitril als Elutionsmittel. Das eingeeengte Eluat wird in ein Messvial unter Zugabe eines geeigneten Wiederfindungsstandards überführt und zur GC/MS-Bestimmung bereitgestellt.

Die Endbestimmung der auf PCB, PAH, OCP und PCDD/F zu bestimmenden, aufgereinigten Probenextrakte erfolgte ausschließlich mittels HRGC-HRMS. Für jede Substanzklasse wird ein separater Analysenlauf mit optimierten Bedingungen (GC-Säulentyp, GC-Temperaturprogramm) durchgeführt. Das hochauflösende Massenspektrometer arbeitet im Selected Ion Monitoring (SIM) Modus, wobei die intensivsten Ionen aus dem Molekül- oder einem Fragmentionencluster aufgezeichnet werden.

Genauere Angaben zu der Probenaufreinigung und instrumentellen Analytik können in der Literatur (Wang et al., 2009; Cok et al., 2009) nachgelesen werden.

5.3.4. Mikro-EROD-Bioassay-Bestimmung am IÖC-HMGU

2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-*p*-dioxin (TCDD) und dioxin-ähnliche Substanzen, z.B. einige PAH, weisen eine Vielzahl von toxischen Wirkungen und biologischen Effekten auf. Diese Substanzklasse besitzt die Eigenschaft der Bindung an ein zytosolisches Rezeptor-Protein, gefolgt von der Synthese bestimmter Genprodukte, u.a. von Cytochrom P450 1A1 (CYP 1A1). Anhand des beschriebenen Bioassays war es möglich, die Induktion von CYP 1A1 als Summenparameter für die biologische Wirksamkeit der kritischen halogenierten Verbindungen in umweltrelevanten Matrices, wie hier im Boden, zu bestimmen.

Die bioakkumulativen Stoffe wurden zuerst im Soxhlet extrahiert (Toluol, 24 Stunden). Es wurden die nicht persistenten Stoffe durch ein Clean-up Verfahren entfernt. Zur Abtrennung von Substanzen, die den Bioassay stören können (z.B. Naturstoffe und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe), wurde eine Chromatographiesäule eingesetzt (Kieselgel, Kieselgel mit 44 % H₂SO₄ w/w, Kieselgel + 4 % H₂O v/v und wasserfreies Natriumsulfat). Das Probenextrakt wird mit n-Hexan/Dichlormethan (10:1) eluiert, das Eluat eingeeengt und in 200 µL DMSO unter leichtem Stickstoffstrom überführt. Anschließend wurden zusätzlich 200 µL DMSO und 100 µL Isopropanol hinzugeben.

Der Mikro-EROD-Biossay wurde nach Donato et al. (1993) in modifizierter Form durchgeführt. Die Rattenhepatozellen H4IIEC3/T (H4IIE) wurden im Brutschrank (bei 95% Luftfeuchtigkeit, 37°C und 7% CO₂) in angereichertem Dulbecco's Minimum Essential-Kulturmedium (DMEM) kultiviert.

Die Inkubation der Zellen erfolgte mit einer Reihe von TCDD-Standardlösungen, Blanks und Probenextrakten in angereichertem DMEM Medium. Nach 24- bzw. 72-stündiger Exposition wurde das DMEM-Kulturmedium entfernt. Während der Inkubationszeit wurde das Cytochrom CYP1A1 aktiviert, aber nur bei den Zellen, die in Kontakt mit dioxinähnlichen Stoffen waren. Anschließend wurden die inkubierten H4IIE Zellen mit einer Mischung aus 7-Ethoxyresorufin, Dicumarol und DMEM-Kulturmedium versetzt. Das Cytochrom P450 1A1 deethyliert das 7-Ethoxyresorufin zu Resorufin. Der Umsatz von 7-Ethoxyresorufin ist quantitativ und wurde bei Fluoreszenz des Resorufins bei 535 nm Extinktion und 590 nm Emission gemessen. Danach wurde die Masse von Zellen gemessen (Proteinbestimmung nach Pierce, SOPD_Z05), die das Cytochrom P4501A1 induziert haben. Die Fluoreszenz per Menge Protein entspricht einer spezifischen EROD-Aktivität.

Für die Quantifizierung der Proben wurde eine Standardkurve mit den Konzentrationen des TCDD-Standards und deren spezifischen EROD-Aktivitäten berechnet. Diese Kurve ist eine Vier-Parameter-Funktion, daraus lässt sich die Masse an 2,3,7,8-TCDD bzw. deren Äquivalentmasse pro Probe bestimmen (EROD-TEQ-Werte pro Probe).

6. Ergebnisse und Diskussion

6.1. Immissionsmessungen an der UFS

Die Messung der Konzentration der POPs in der Luft erfolgte getrennt für drei vordefinierte Herkunftsgebiete, für die Quellregion Nordwest (NW), Nordost (NE) und Süd (S). Konnte die an die Stationen antransportierte Luftmasse keinem der Quellgebiete zugeordnet werden, wurde sie als undefinierte Quellregion (UD) bezeichnet. Im Projektzeitraum MONARPOP/POPALP konnten an der UFS Schneefernerhaus (UFS) insgesamt 16 Messperioden (6 im Sommer, 10 im Winter), weitestgehend parallel auch zu den Depositionsmessungen, realisiert werden. In den Sommermessperioden lagen die Temperaturen im Mittel bei etwa 3.5°C und in den Wintermessperioden bei etwa -4.7°C (Tabelle 16). Die Häufigkeit, mit der die Luftmassen aus den entsprechenden Herkunftsregionen an der UFS gemessen wurden, ist in Tabelle 12 als prozentualer Anteil an der Gesamtsammelzeit aufgeführt.

Tabelle 12: Prozentualer Anteil der einzelnen Sektoren an der Gesamtsammelzeit im jeweiligen Messzeitraum

UFS Schneefernerhaus				
	NW	NE	S	UD
Dez 05-März 06	42	21	17	20
März 06-Jul 06	24	23	36	17
Jul 06-Nov 06	37	12	32	19
Nov 06-Feb 07	2	31	25	42
Feb 07-Jun 07	13	0	50	37
Jun 07-Okt 07	20	26	21	33
Okt 07-Jan 08				
Jan 08-Apr 08				
Apr 08-Jul 08	18	17	52	13
Jul 08-Nov 08				
Nov 08-März 09	31	12	40	17
März 09-Mai09	19	22	52	7
Mai 09-Okt 09	33	11	37	20
Okt 09-Jan 10	21	10	35	35
Jan 10-Apr 10	24	12	26	38
Apr 10-Jul 10	35	14	41	10

rot Sommermesszeiträume, blau Wintermesszeiträume

6.1.1. PCDD/F

Die Darstellung der prozentualen Anteile der Summen der tetra- bis oktachlorierten Dioxine und Furane an der Gesamtsumme der PCDD/F liefert meist ein charakteristisches Homologenprofil. Im Allgemeinen nimmt der Anteil der PCDF mit dem Chlorierungsgrad ab, während es sich für die PCDD genau umgekehrt verhält. Lohmann und Jones (1998) leiteten aus umfangreichen weltweiten Literaturdaten dafür ein „mittleres Umweltmuster“ ab. Spezielle Labor- und Verbrennungsversuche sowie zahlreiche PCDD/F-Messungen in der Umwelt führten daneben auch zur Definition quellencharakteristischer Homologenprofile, welche oft als halbquantitative Methoden zur Quellidentifikation der PCDD/F herangezogen werden (Hagenmaier et al., 1994; Ogura et al., 2001b; Coutinho et al., 2007). Diese Muster werden aber meist nur in relativ quellenahen Gebieten gut abgebildet.

Die an der UFS gefundenen Homologenprofile (Abbildung 13) für die Herkunftsgebiete NW und S entsprechen weitestgehend diesem mittleren Umweltmuster. Dieses bildet sowohl Verbrennungsprozesse aus dem Hausbrand (Kohle, Holz), erkennbar an relativ hohen Anteilen höherchlorierter Dioxine, als auch industrielle Verbrennungsprozesse, erkennbar an mittleren Anteilen von niedrig-chlorierten Furanen, ab. Für das Herkunftsgebiet NE wird eher ein suburbanes Muster abgebildet (Ogura et al., 2001).

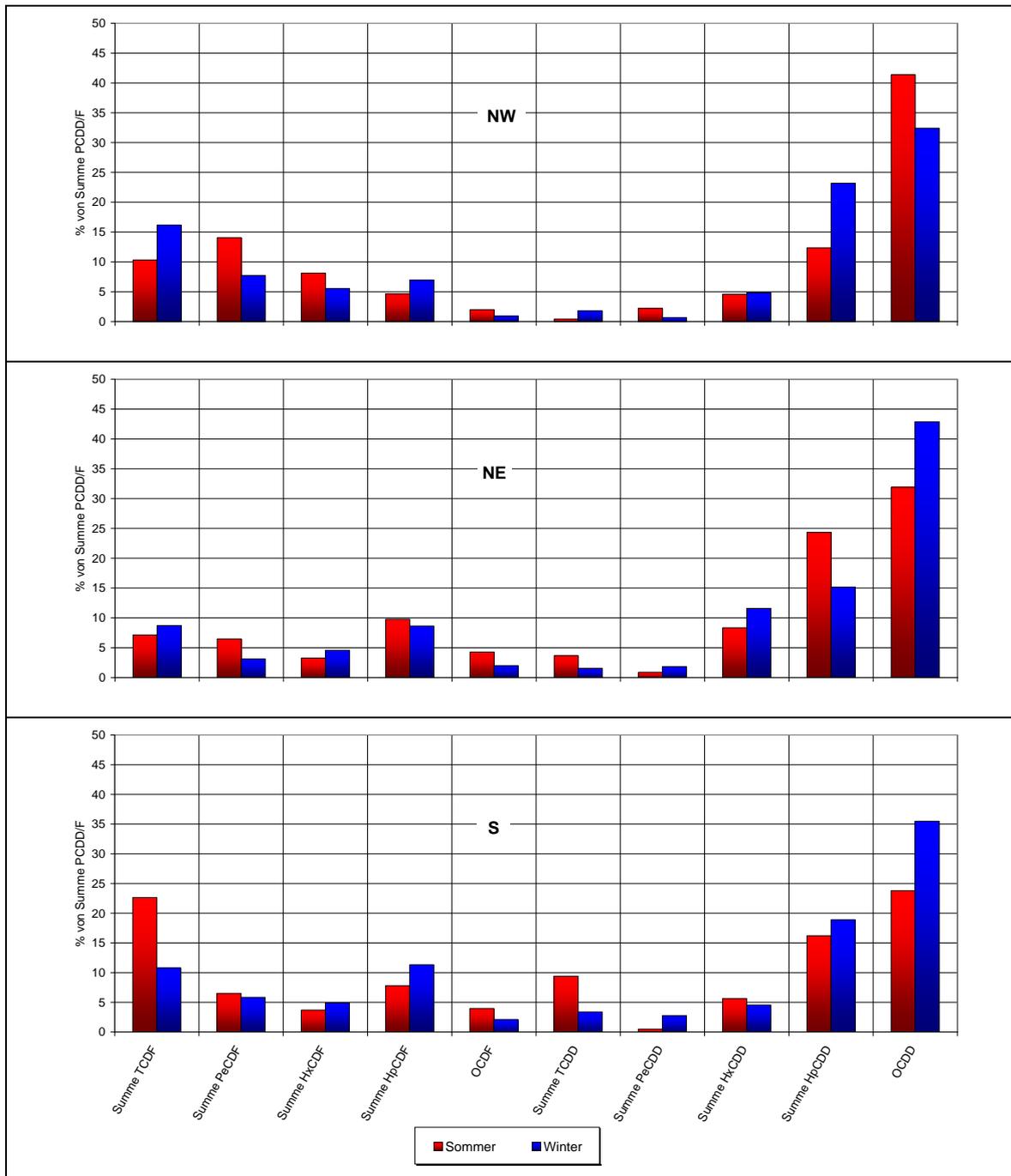


Abbildung 13: Mittlere Homologenprofile der PCDD/F-Immissionskonzentration an der UFS Schneefenerhaus über den gesamten Zeitraum (2005-2010), getrennt für die Sommer- und Wintermessperioden

Für das Herkunftsgebiet S zeigt sich im Sommer die Tendenz einer Verschiebung der Anteile hin zu niedrig-chlorierten Furanen und Dioxinen. Inwieweit dies auf einen erhöhten Anteil industrieller Verbrennungsprozesse zurückgeführt werden kann, oder ob im Sommer möglicherweise auch andere Prozesse (chemische Umwandlungs- oder Abbaureaktionen, meteorologische Prozesse) eine Rolle spielen, die zu veränderten Mustern führen, bedarf weiterer detaillierterer Datenanalysen.

In Abbildung 14 sind die Verhältnisse der mittleren Immissionskonzentrationen (Sommer/Winter) der tetra- bis oktachlorierten PCDD/F getrennt für die einzelnen Herkunftsgebiete und Sommer- und Winterhalbjahr dargestellt.

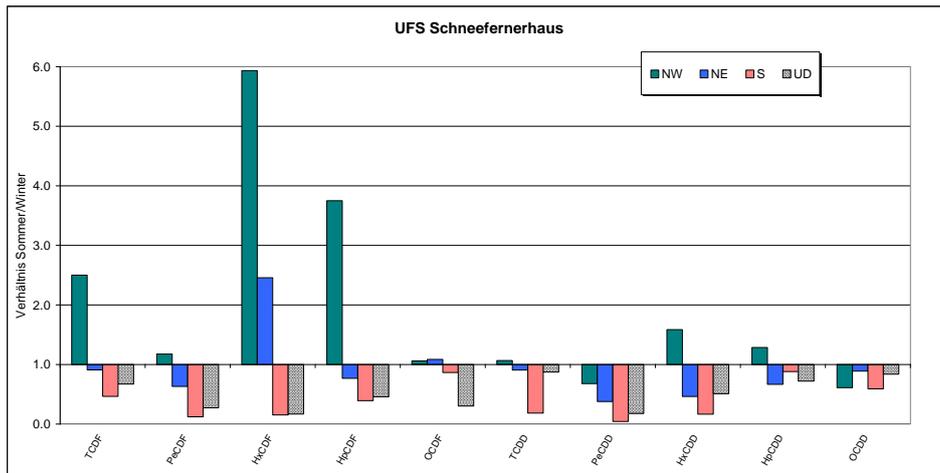


Abbildung 14: Verhältnisse der mittleren Immissionskonzentrationen Sommer/Winter getrennt gemittelt (Median) für die Summen der tetra- bis oktachlorierten PCDD/F

Besonders auffällig ist hierbei, dass für das Gebiet NW im Sommer meist höhere Konzentrationen gemessen wurden als im Winter. Für NE und S wurden im Sommer meist geringere Konzentrationen gemessen.

Diese Ergebnisse liefern erste Hinweise darauf, dass die vordefinierten Herkunftsgebiete unterschiedliche Emissionsmuster aufweisen. Diese könnten sowohl auf aktuelle Emissionsprozesse, wie z.B. nicht oder schlecht gefilterte Müllverbrennungsanlagen oder aber auch auf jahreszeitlich unterschiedliche Revolatisation von in der Vergangenheit deponierten PCDD/F zurückzuführen sein. Hinweise auf konkrete Quellen sind a priori nicht nachweisbar. Auch die Beurteilung einzelner Peaks ist nicht ohne weiteres möglich.

Das zur Abschätzung der Toxizität von PCDD/F-Gemischen herangezogene Toxizitätsäquivalent (TEQ) ist in Abbildung 15 im zeitlichen Verlauf über den gesamten Messzeitraum getrennt für die Herkunftsgebiete dargestellt. Auch wenn aufgrund einiger Datenlücken keine statistischen Aussagen möglich sind, so ist für NW und S die Tendenz einer Abnahme der Toxizitätsäquivalente zu beobachten, für NE hingegen nicht.

Da die TEQ sehr wesentlich durch die giftigsten Kongenere gebildet werden, ergibt sich für die Darstellung der Summe der 2,3,7,8-PCDD/F ein analoges Bild (nicht dargestellt).

Nähere Diskussionen zu diesen Trends oder zu extremen Einzelwerten sind vorerst (noch) nicht sinnvoll. Dazu müsste zunächst noch die jahreszeitliche Variabilität separiert werden, was aufgrund der noch zu geringen Anzahl an Messperioden nicht möglich ist. Zudem sind die Messzeiträume in den Jahren sowohl von der Jahreszeit (Monate), als auch von der Anzahl der Tage nicht identisch.

Für die Interpretation singulärer Ereignisse wie Vulkanausbrüche oder Waldbrände sind diese Messungen ohne weitere Zusatzinformationen derzeit nicht geeignet.

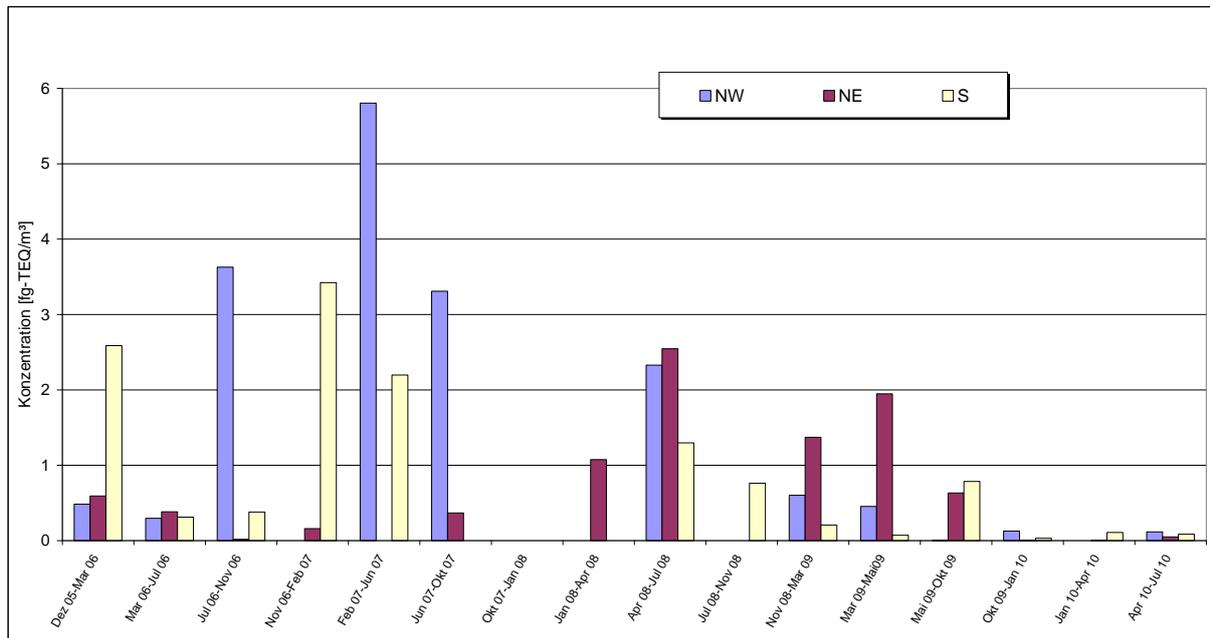


Abbildung 15: Zeitlicher Verlauf der PCDD/F-Toxizitätsäquivalente TEQ (WHO-98) an der UFS über den gesamten Zeitraum (2005-2010)

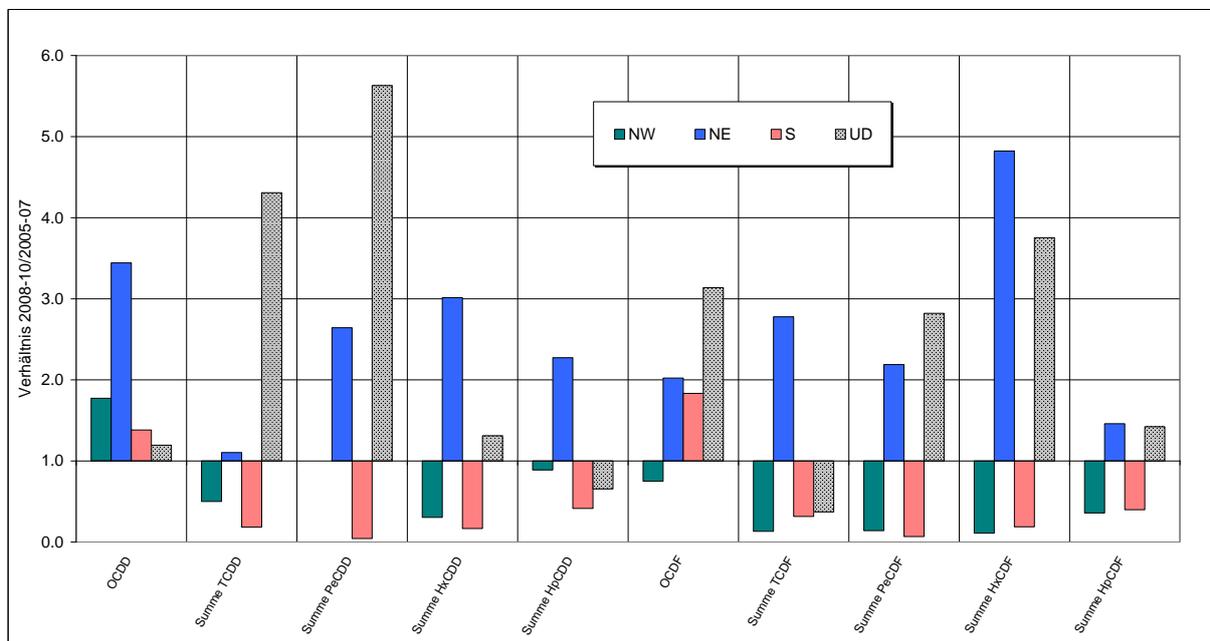


Abbildung 16: Verhältnisse der mittleren PCDD/F-Immissionskonzentrationen (Median) der Zeiträume 2008-2010/2005-2007).

Die Abnahme der PCDD/F-Immissionskonzentration in den letzten 5 Jahren wird auch deutlich, vergleicht man die Verhältnisse der Konzentrationen gemittelt für die Jahre 2008-10 und 2005-07. Auch hier zeigt sich für die Herkunftsgebiete NW und S eine Abnahme der Immissionskonzentration (Abbildung 16). Für das Herkunftsgebiet NE dagegen zeigt sich eine Zunahme der PCDD/F-Konzentration. Eine solche Zunahme für das Herkunftsgebiet NE wird auch für PAH beobachtet.

Auch die Konzentrationen der Luftmassen, die nicht eindeutig einem definierten Herkunftsgebiet zugeordnet werden können (UD), zeigen einen Anstieg. Eine Erklärung hierfür ist nicht einfach zu geben. Da zur Einteilung der Herkunftsgebiete per Definition die Luftmasse mindestens zwei Tage über einem der drei Herkunftsgebiete liegen muss (Trajektorienvorhersage), könnten rein theoretisch die gemessenen UD-Konzentrationswerte ebenso fast ausschließlich oder überwiegend auf Schadstofftransporten aus dem Sektor NE basieren, wenn sich die Luftmasse sehr häufig, aber immer kürzer als zwei Tage über dem NE Sektor aufgehalten hat.

In einer Übersichtspublikation von 1998 wird auf der Basis umfangreicher Studien eine Klassifikation für entlegene, ländliche und urbane/industrialisierte Standorte anhand der PCDD/F-Konzentration definiert (Lohmann, Jones 1998). Standorte mit mittleren Konzentrationen der $\sum P_{4,8}CDD/F < 0.5$ pg/m³ (TEQ < 10 fg/m³), werden als entlegene Standorte bezeichnet. In diesem Konzentrationsbereich liegen auch die an der UFS gemessenen Werte (Tabelle 13).

Deutlich über diesen Werten lagen Ergebnisse von Wallenhorst et al. (1997) aus den Jahren 1992/93. Er bestimmte in ländlichen Gebieten Baden-Württembergs (Schwarzwald) für den PCDD/F-I-TEQ Werte um 14 fg I-TEQ/m³. Diese Ergebnisse gehen mit den gefundenen Konzentrationsabnahmen in den letzten Jahren konform. Eine mediane PCDD/F-Konzentration von 14 fg WHO-TEQ/m³ wurde im Zeitraum September 2002 bis Dezember 2003 vom LfU an der immissionsökologischen Dauerbeobachtungsstation (DBS) Grassau am Chiemsee gemessen (Körner et al. 2006). An den DBS Augsburg und Kulmbach lagen die PCDD/F-Konzentrationen im vergleichbaren Zeitraum im Mittel geringfügig höher.

Ein umfangreicher Literaturvergleich ist auch in Hung et al. (2002) enthalten. Darin sind für reine „background“ Luft in Schweden (Rörvik) für Anfang der 1990-er Jahre PCDD- und PCDF-Summen von 0.22-0.47 bzw. 0.08-0.24 pg/m³ angegeben, ähnliche Werte wurden zu dieser Zeit auch in der Antarktis gemessen.

Tabelle 13: Mediane und Maxima der PCDD und PCDF Konzentrationen

	UFS (Median/Max)
TEQ (ITEF) *	0.52/7.1
$\sum PCDD/F$ **	0.04/0.6
$\sum PCDD$ **	0.03/0.42
$\sum PCDF$ **	0.01/0.22

* fg-TEQ/m³ ** pg/m³

Messungen der PCDD/F-Konzentration ($\sum P_{4,8}CDD/F$) im Jahr 1999 zeigen für ländliche Standorte und Wälder auf Madeira $\sum P_{4,8}CDD/F$ – Konzentration von 0.2-1.8 pg/m³ und für den $\sum TEQ$ Werte zwischen 1.7 und 59.6 fg/m³ (Coutinho et al., 2007).

Für eine Background-Station in der Nähe von Barcelona fanden Mari et al. (2008) Werte von etwa 10 fg WHO-TEQ/m³ und ein Homologenprofil mit einer Verschiebung zu erhöhten TCDF Werten, welches auf industrielle Emissionen deutet.

6.1.2. PCB

Analysiert wurden die dioxinähnlichen PCB (insgesamt 12 Kongenere) sowie die 6 Indikator-PCB. Da die Konzentration einiger dioxinähnlicher PCB teils nahe an der Bestimmungsgrenze lag, ist es speziell für Trendaussagen sinnvoll, nur die Summe der Indikator-PCB zu verwenden. Die höchsten mittleren PCB-Konzentrationen wurden für das Herkunftsgebiet NE gemessen. Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der Indikator-PCB (Abbildung 17) über den gesamten Messzeitraum, so ist für alle Herkunftsgebiete ein abnehmender Trend zu erkennen. Betrachtet man die Mittelwerte für die MONARPOP- und POPALP-Zeiträume getrennt, so ergibt sich eine Abnahme der Indikator-PCB-Konzentration um etwa 50%.

Im Sommer werden an der UFS stets höhere Konzentrationen gefunden. Höhere PCB-Konzentrationen im Sommer im Vergleich zum Winter wurden auch an den LfU-Messstationen im bayerischen Voralpenland (Grassau, Augsburg) sowie in Nordbayern gemessen (Körner et al. 2006).

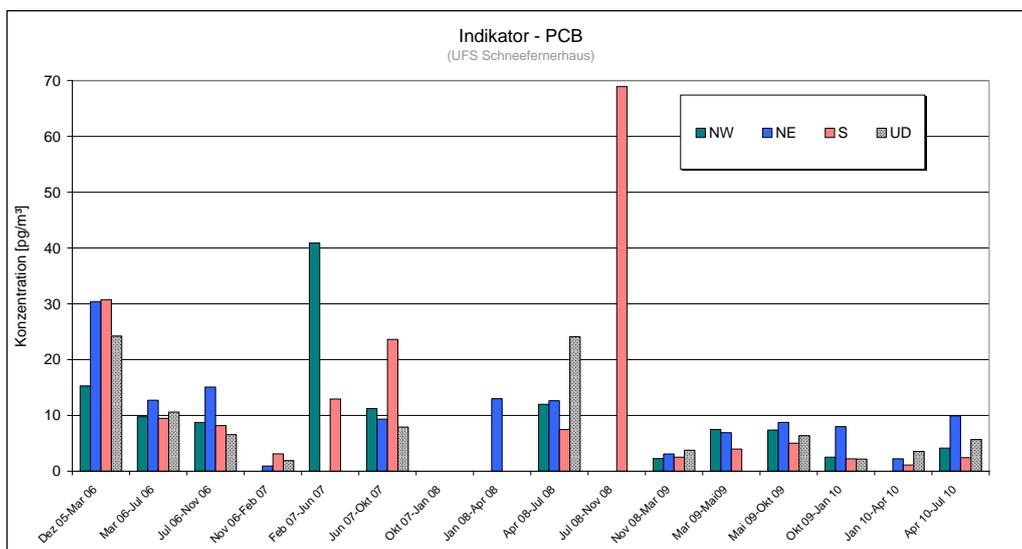


Abbildung 17: Zeitlicher Verlauf der Summe der Indikator PCB, getrennt für die untersuchten Herkunftsgebiete für die Jahre 2005-2010

6.1.3. PAH

Analysiert wurden die sogenannten EPA-PAH, die 16 bezüglich ihrer Umweltbelastung wichtigsten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe. Der zeitliche Verlauf der Summe der EPA-PAH (ohne NAP)-Konzentration in der Luft zeigt für alle Sektoren über den betrachteten Messzeitraum zwischen 2005 und 2010 die Tendenz eines leichten Anstiegs (Abbildung 18), lässt man den Extremwert für den Südsektor in der ersten Messperiode unberücksichtigt.

Dies wird auch deutlich, vergleicht man die Mediane der Zeiträume 2005-2007 und 2008-2010 für die einzelnen PAH miteinander. Dargestellt als das Verhältnis des Medians 2008-10/2006-07, zeigt sich für den Sektor NE für alle PAH eine Zunahme der mittleren Konzentrationen in den betrachteten Zeiträumen bis um den Faktor 3. Während die Konzentrationen der leichten PAH für die anderen beiden Sektoren und UD ebenfalls eine zunehmende Tendenz zeigen, nehmen die Konzentrationen der schweren PAH im Sektor Süd ab. (Abbildung 19).

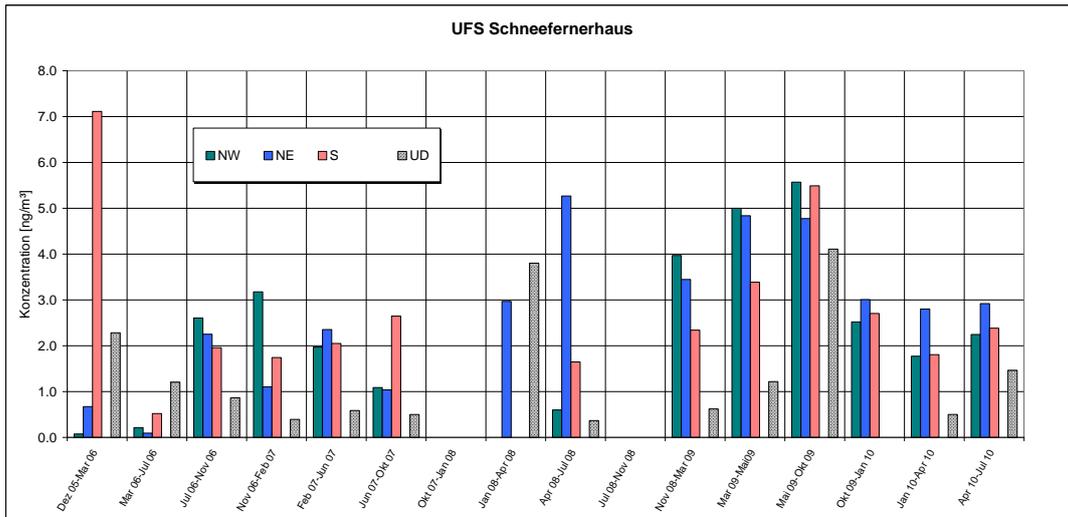


Abbildung 18: Zeitlicher Verlauf der Summe der EPA-PAH (ohne NAP) getrennt für die untersuchten Herkunftsgebiete für die Jahre 2005-2010

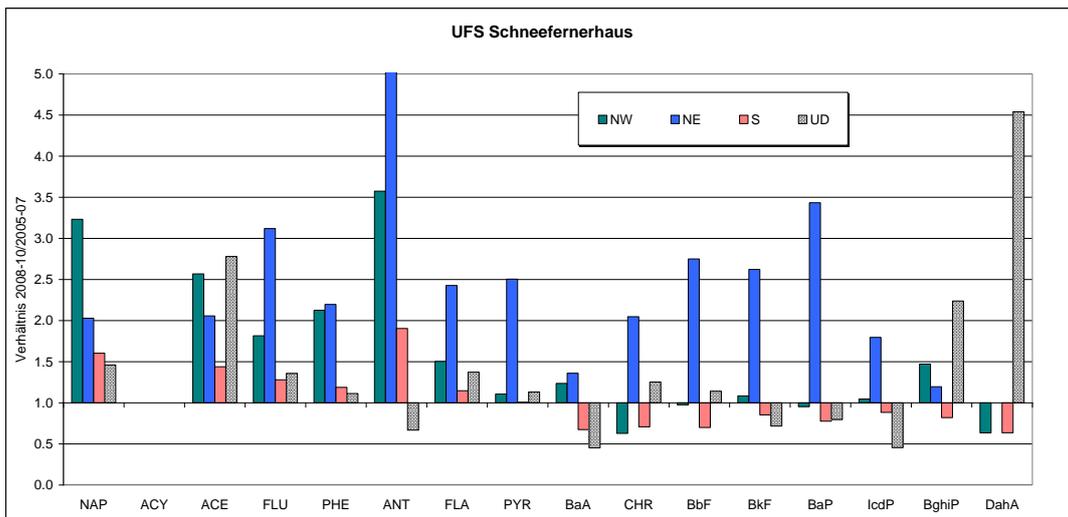


Abbildung 19: Verhältnisse der mittleren Immissionskonzentrationen (Median) der Zeiträume 2008-2010/2005-2007)

Jahreszeitliche Unterschiede zwischen den einzelnen Sektoren lassen sich nicht identifizieren. Auffällig ist, dass die Immissionskonzentrationen der schwereren PAH im Winter höher sind als im Sommer. Die jahreszeitlichen Konzentrationsunterschiede der leichten PAH sind relativ gering, für manche PAH werden auch im Sommer höhere Werte gemessen. Diese Aussagen sind derzeit auf Grund der noch geringen Anzahl der Sommermessperioden allerdings wenig belastbar (Abbildung 20).

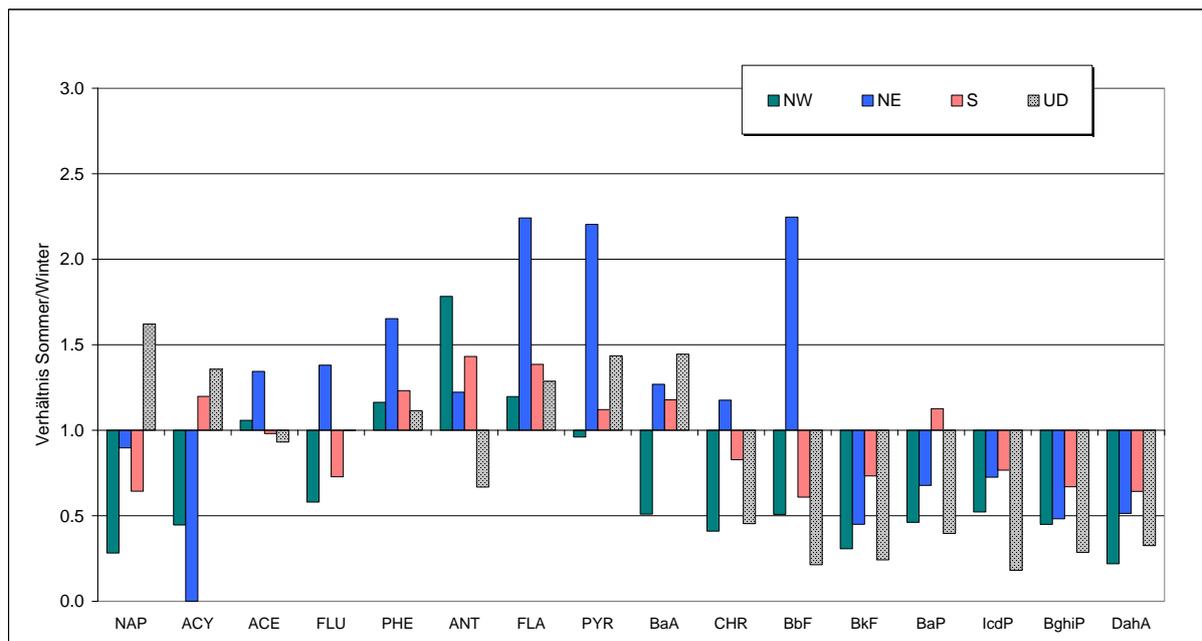


Abbildung 20: Verhältnisse der mittleren Immissionskonzentrationen Sommer/Winter getrennt gemittelt (Median) für die einzelnen PAH

Die an der UFS gemessenen PAH-Konzentrationen in der Luft liegen in derselben Größenordnung wie sie auch in vergleichbaren Höhen in den Pyrenäen, an anderen Orten in den österreichischen Alpen, in der Tschechischen Republik und auf Spitzbergen gemessen wurden (Lammel et al., 2009). Die Ergebnisse von Kurzzeitmessungen an der UFS (Sommer 2007 und Winter 2008) von Lammel et al. (2009) zeigen dagegen deutlich geringere Werte; die Aussagekraft solcher Messungen muss mit Zurückhaltung interpretiert werden.

Die Konzentrationen einiger PAH (FLU, PHE, BaA) an der UFS liegen z.T. im selben Bereich, wie sie in ländlicher Umgebung oder in vorstädtischen Bereichen von Marseille gemessen wurden (Albinet et al., 2007); die Konzentrationen einiger anderer PAH (z.B. PYR, CHR, BkF liegen nur wenig darunter.

Die Substanzverhältnisse zwischen $ANT/(ANT+PHE)$, $BaA/(BaA+CHR)$ oder $FLA/(FLA+PYR)$, wie sie zur Unterscheidung der Verbrennungsquellen als Ursache der PAH-Emissionen herangezogen werden, zeigen keine jahreszeitlichen Unterschiede (Tabelle 14).

Tabelle 14: Verhältnisse der Konzentration von $FLA/(FLA+PYR)$, nach Herkunftssektoren und Jahreszeit (Sommer, Winter) getrennt gemittelt

	UFS
NW	0.67
NE	0.73
S	0.76
UD	0.74
NW	0.62
NE	0.73
S	0.72
UD	0.76

6.1.4. OCP

Für alle Herkunftsgebiete wurden meist 26-28 Organochlorpestizide in der Luft nachgewiesen, auch wenn für einige Verbindungen in manchen Zeiträumen Konzentrationen nur wenig über der Nachweisgrenze gefunden wurden.

Die mittleren γ -HCH Konzentrationen für die drei Herkunftsgebiete (18-21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) unterscheiden sich kaum (Abbildung 21), auch wenn in manchen Messzeiträumen für das Gebiet NE signifikant höhere Werte gefunden wurden.

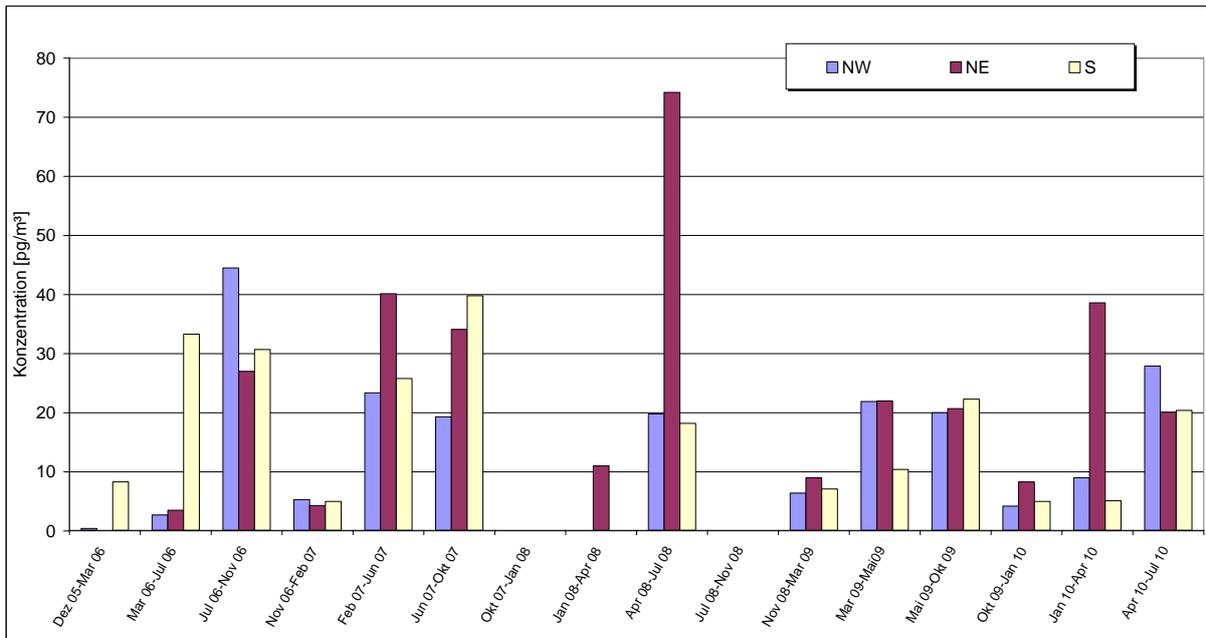


Abbildung 21: Vergleich der Immissionskonzentration von γ -HCH während aller Messzeiträume getrennt für die drei Herkunftsgebiete

Betrachtet man die Verhältnisse von α -HCH/ γ -HCH, so unterscheiden sich diese zwischen den Jahreszeiten, außer für das Gebiet NW, nur geringfügig (Tabelle 15). Geringe Werte deuten dabei auf permanent frisch emittiertes γ -HCH hin (Wang et al., 2006, Scheyer et al., 2005), höhere α -HCH/ γ -HCH Verhältnisse (>1) deuten dagegen auf ältere, antransportierte Luftmassen hin (Sanusi et al., 2000).

Tabelle 15: Verhältnis der α -HCH/ γ -HCH -Konzentration, nach Herkunftssektoren und Jahreszeit (Sommer, Winter) getrennt gemittelt

	UFS	
NW	0.71	1.06
NE	0.70	0.72
S	0.65	0.82
UD	0.57	0.65

Die jahreszeitlichen Unterschiede für die OCP-Konzentrationen in der Luft sind im gesamten Zeitraum ähnlich; meist werden für alle Sektoren im Sommer höhere Konzentrationen gefunden als im Winter (Abbildung 22).

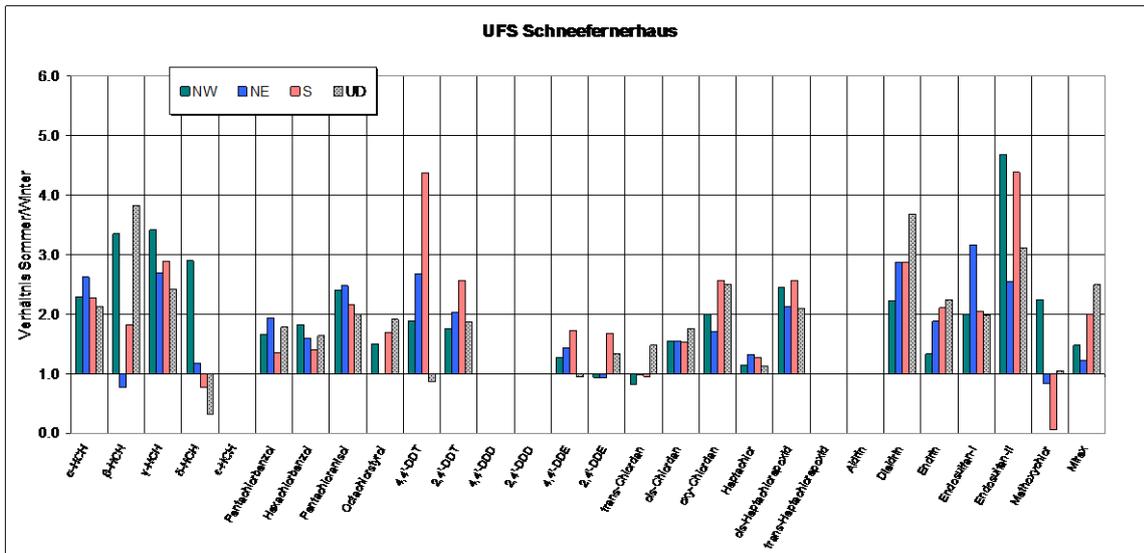


Abbildung 22: Konzentrationsverhältnisse Sommer/Winter für die Sektoren einzeln gemittelt (Median)

Um erste Anhaltspunkte für eine mögliche zeitliche Änderung der OCP-Konzentration in der Luft zu erhalten, wurden für die Zeiträume 2005-2007 (MONARPOP) und 2008-2010 (POPALP) getrennt die Mediane berechnet und deren Verhältnisse dargestellt (Abbildung 23). Für die Mehrzahl der OCP wird dabei eine Abnahme der Immissionskonzentration beobachtet.

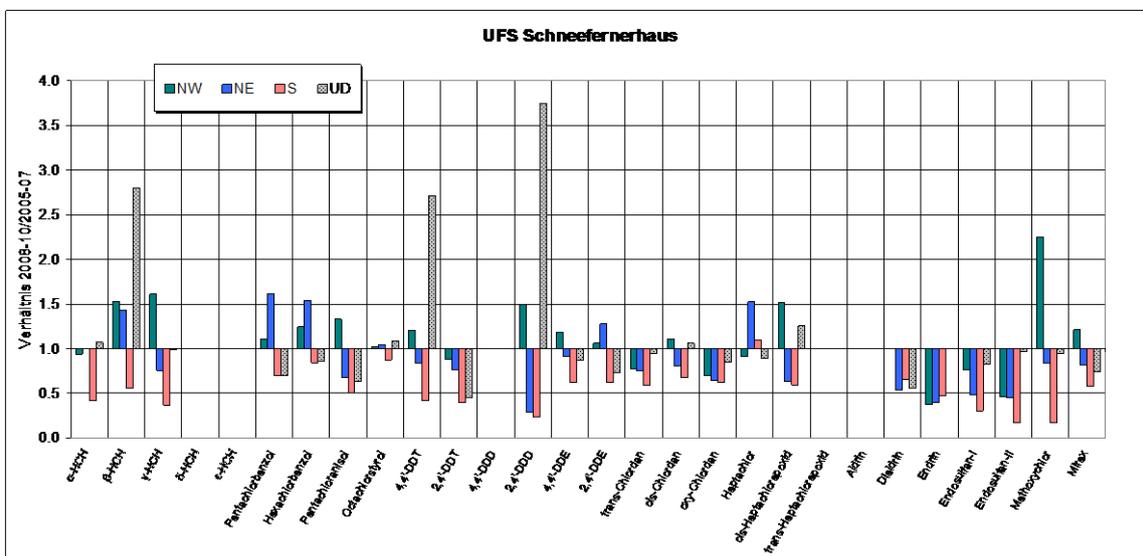


Abbildung 23: Verhältnisse der mittleren Immissionskonzentrationen der OCP (Median) der Zeiträume 2008-2010/2005-2007)

Für Hexachlorbenzol (HCB) dagegen, deutet sich für die beiden Herkunftsgebiete aus NW und NE eine schwache Zunahme der Immissionskonzentration im Gesamtmeszeitraum an (Abbildung 24).

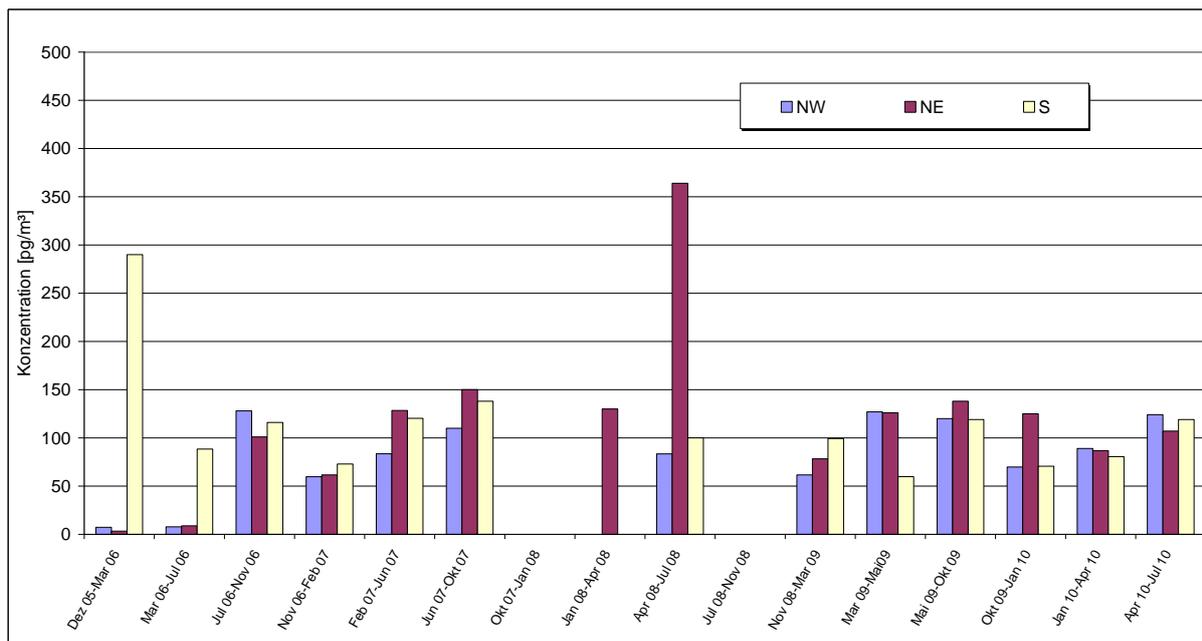


Abbildung 24: Zeitlicher Verlauf der Hexachlorbenzol-Konzentration (HCB) in der Luft, getrennt für die Herkunftsgebiete NW, NE und S

Alle dargestellten Konzentrationen sind Mittelwerte über durchschnittlich dreimonatige Messperioden. Es fällt auf, dass die gemessenen γ -HCH-Konzentrationen in Bereichen liegen, wie sie auch an anderen abgelegenen (Arktis) oder auch städtischen und ländlichen Bereichen in tieferen Lagen bereits vor mehreren Jahren gefunden wurden (Sanusi et al., 2006; Scheyer et al., 2005; Tuduri et al., 2006). Gleiches trifft auch für die gemessenen HCB-Konzentrationen zu (Sanusi et al., 2006).

Für die Zukunft erscheint es sinnvoll, parallel oder alternativ zu der Trennung nach Herkunftsgebieten die Probestränge auf einen Monat zu verkürzen.

6.2. Depositionsmessungen an der UFS

Im Projektzeitraum MONARPOP/POPALP (Mai 2005 bis August 2010) konnten an der UFS Schneefernerhaus (UFS) insgesamt 17 Messperioden (7 im Sommer, 10 im Winter) mit durchschnittlich 112-tägiger Sammelzeit realisiert werden. In den Sommermessperioden lagen die Temperaturen im Mittel bei etwa 3.5°C und in den Wintermessperioden bei etwa -4.7°C (Tabelle 16).

Tabelle 16: Messzeiträume, Niederschlagsmenge und Lufttemperatur an der UFS Schneefernerhaus

Sammelzeitraum	UFS Schneefernerhaus		
	Tage*	NS [#]	TT [°]
Mai 05-Sep 05	105	931.1	4.6
Sep 05-März 06	189	1222.6	-5.3
März 06-Jul 06	119	942.3	-0.2
Jul 06-Nov 06	119	715.3	4.4
Nov 06-Feb 07	106	794.8	-4.0
Feb 07-Jun 07	119	931.7	-0.7
Jun 07-Okt 07	106	1000.9	4.0
Okt 07-Jan 08	102	816.5	-5.0
Jan 08-Apr 08	79	583.7	-6.4
Apr 08-Jul 08	118	980.7	1.7
Jul 08-Nov 08	99	526.3	3.4
Nov 08-März 09	126	1093.9	-9.5
März 09-Mai09	57	479.5	-3.9
Mai 09-Okt 09	113	695.0	5.4
Okt 09-Jan 10	102	849.3	-6.1
Jan 10-Apr 10	92	275.7	-8.8
Apr 10-Jul 10	97	922.5	2.3

* Anzahl der Sammelstage; [#] Niederschlagssumme im Messzeitraume in mm (l/m²); [°] Mittelwert der Lufttemperatur im Messzeitraum (°C); rot Sommermesszeiträume, blau Wintermesszeiträume

Die Unterschiede der mittleren Niederschlagsmengen in den Sommer- und Wintermessperioden sind gering. In den Wintermessperioden fallen etwa 90% der Niederschläge als Schnee, in den Sommermessperioden liegt der Anteil des Schnees bei etwa 50%.

Da die absoluten Niederschlagsmengen (Tabelle 16) aufgrund unterschiedlich langer Sammelzeiträume keine Aussagen zum zeitlichen Trend des Niederschlags erlauben, wurde in Abbildung 25 die mittlere tägliche Niederschlagsmenge für jeden Messzeitraum dargestellt. Ein signifikanter Trend im zeitlichen Verlauf der Niederschlagsmengen im betrachteten Projektzeitraum 2005-2010 wird nicht beobachtet.

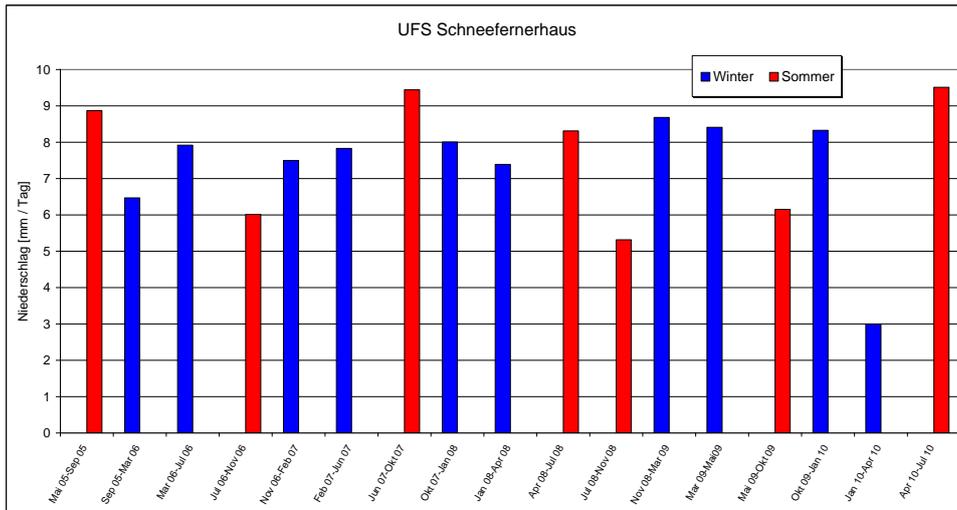


Abbildung 25: Zeitlicher Verlauf der mittleren täglichen Niederschlagsmengen in den Messzeiträumen von 2005-2010

Aufgrund einiger technischer Defekte (Heizungsausfall, Glasbruch) und lokaler Baumaßnahmen liegen nicht für alle Sammelperioden Depositionsproben vor.

6.2.1. PCDD/F

Die mittleren Depositionsraten über den gesamten Messzeitraum (Mediane) für die Summen der tetra-, penta-, hexa-, hepta- und oktachlorierten Dioxine und Furane sowie die Summe der 2,3,7,8 Isomere, getrennt für die Sommer- und Wintermessperioden, sind in Abbildung 26 dargestellt. Sieht man von TCDD ab, so wurden dabei stets im Winter die höheren Depositionsraten gefunden.

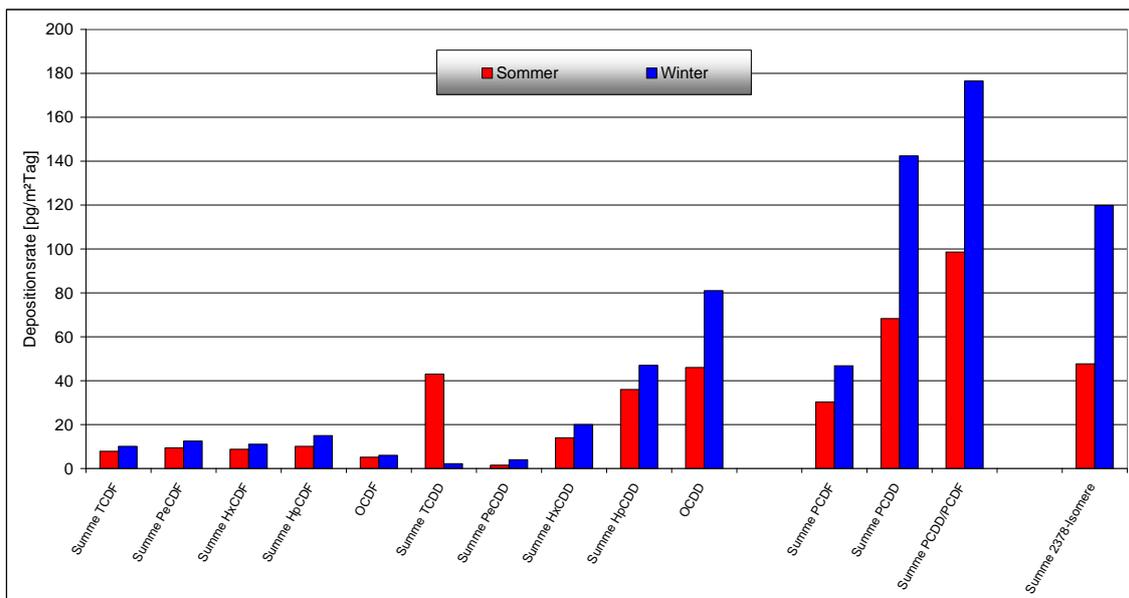


Abbildung 26: Vergleich der mittleren Depositionsraten (Mediane) für die gemessenen PCDD und PCDF jeweils getrennt gemittelt über die Sommer- und Wintermesszeiträume von 2005-2010

Die gemessenen Depositionsraten sind mit den Ergebnissen aus Messungen in Nordbayern (Nähe Bayreuth) aus dem Jahr 1996 vergleichbar (in Ogura et al., 2001a). Deutlich höhere Konzentrationen dürften dort dabei den wesentlich geringeren Niederschlagsmengen gegenüberstehen. In Asien wurden dagegen höhere Einträge beobachtet; so wiesen Messungen in der Region Kanto (Tokio) in den Jahren 1996-1998 etwa um eine Größenordnung höhere Depositionswerte auf (Ogura et al., 2000).

Das Homologenprofil für die Deposition zeigt nicht das typische „mittlere Umweltmuster“, wie es für die Immissionskonzentration beobachtet wird. Der Anteil der Furane bleibt fast konstant. Der Anteil der Dioxine nimmt von den TCDD zum OCDD stark zu (Abbildung 27). Diese Profile sind typisch für die atmosphärische Deposition (Hagenmaier et al., 1994) und sind ein charakteristisches Merkmal für Verbrennungsprozesse als Quelle (Ogura et al., 2001b).

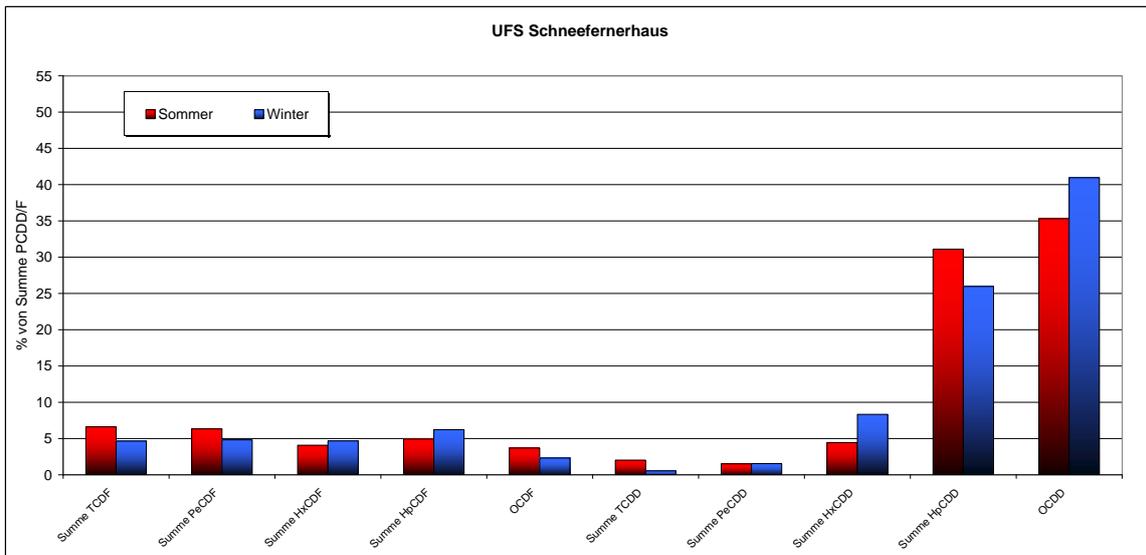


Abbildung 27: Mittlere Homologenprofile der PCDD/F-Depositionsraten über den gesamten Zeitraum (2005-2010) getrennt für die Sommer- und Wintermessperioden

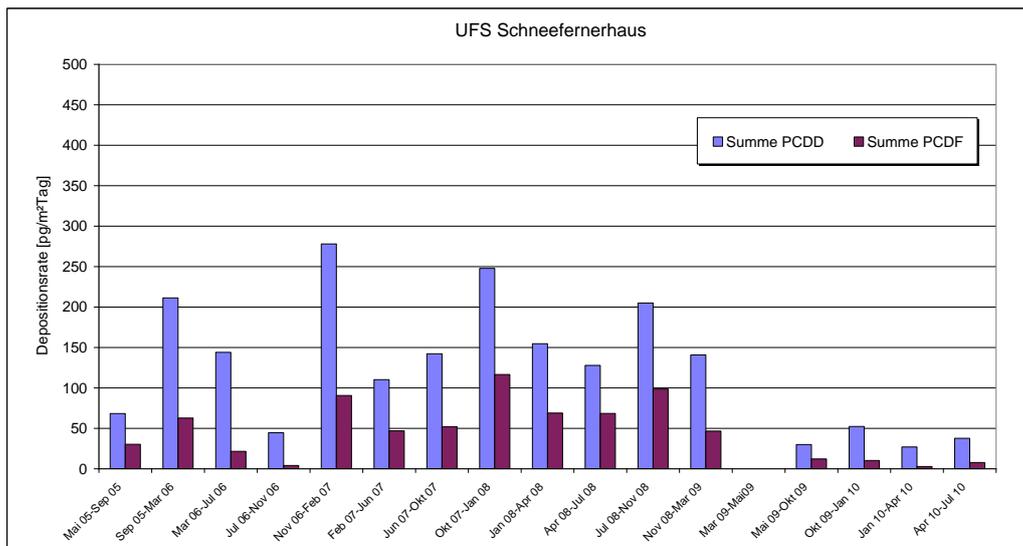


Abbildung 28: Zeitlicher Verlauf der Depositionsraten für die Summe der Dioxine und Furane für den gesamten Messzeitraum 2005-2010

Im betrachteten Zeitraum zeigt sich eine Abnahme der Depositionsraten, die für die Summe der Dioxine stärker ausgeprägt ist als für die Summe der Furane (Abbildung 28). Auch der zeitliche Verlauf der giftigsten Kongenere, der Gruppe der 2,3,7,8-substituierten Dioxine und Furane, zeigt über den Gesamtzeitraum eine leichte Abnahme der Depositionsraten, die im Winter meist stärker ausgeprägt ist als im Sommer (Abbildung 29). Die gemessenen Gesamtdositionsraten - dargestellt ist der TEQ-Wert (Abbildung 30) - zeigen ähnlich wie die Summe der 2,3,7,8-Isomere sehr geringe Werte in 2010. Möglicherweise deutet sich hier ein negativer Trend an.

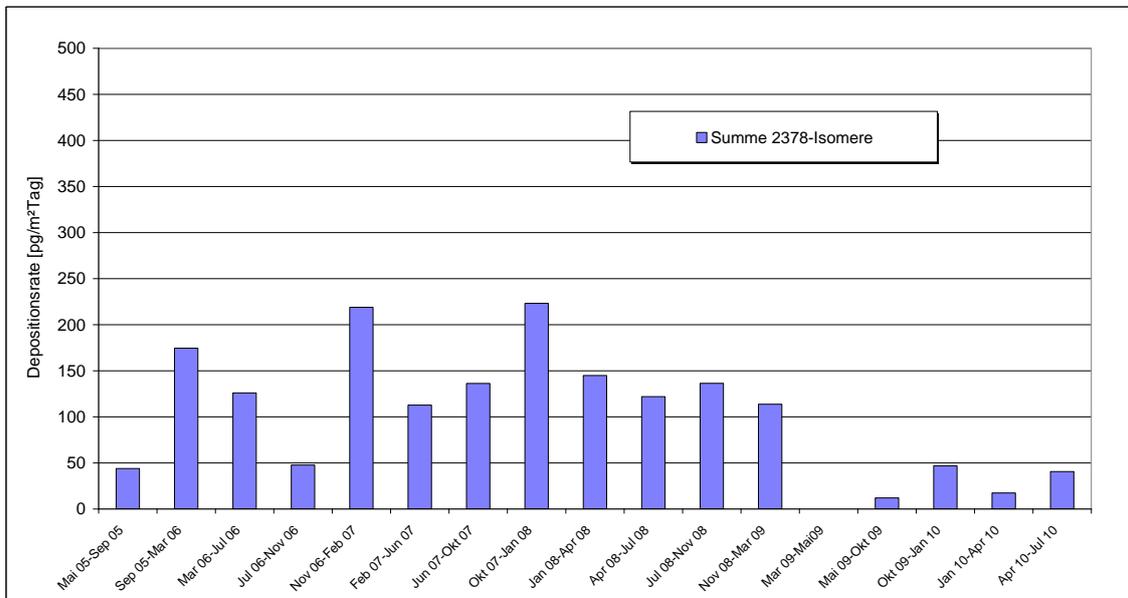


Abbildung 29: Zeitlicher Verlauf der Depositionsraten für die Summe der 2,3,7,8-substituierten Kongenere an allen drei Standorten für den gesamten Messzeitraum 2005-2010

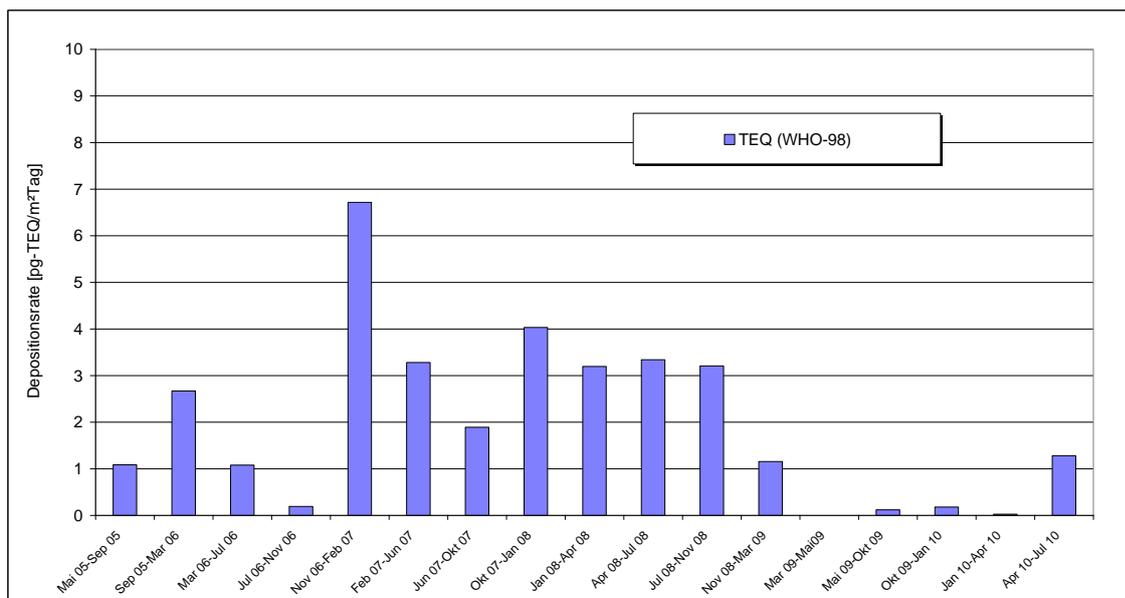


Abbildung 30: Zeitlicher Verlauf der Gesamtdositionsraten der PCDD/F an allen drei Standorten für den gesamten Messzeitraum 2005-2010

An der UFS wurden im Sommer mittlere Gesamtdepositionsraten der PCDD/PCDF von 1.6 und im Winter von 1.9 pg WHO-TEQ/m²Tag gefunden. Diese Werte sind vergleichbar mit den mittleren Depositionsraten, die das LfU an den DBS Augsburg und Kulmbach von Mai 2002 bis März 2003 mit jeweils 1.7 pg WHO-TEQ/m²Tag gemessen hatte (Körner et al., 2006). An der DBS Grassau/Chiemsee wurden im vergleichbaren Zeitraum August 2002 bis April 2003 jedoch höhere Depositionsraten gefunden (Median: 5.2 pg WHO-TEQ/m²Tag); Grassau liegt deutlich näher an möglichen Quellen (Hausfeueuerung, Verkehr).

6.2.2. PCB

In Abbildung 31 sind die mittleren Depositionsraten (Mediane) für die analysierten PCB-Kongenere, getrennt für die Sommer- und Wintermessperioden, an allen drei Stationen dargestellt. Für die meisten PCB werden an der UFS im Sommer höhere Raten beobachtet als im Winter, im Mittel etwa 50%.

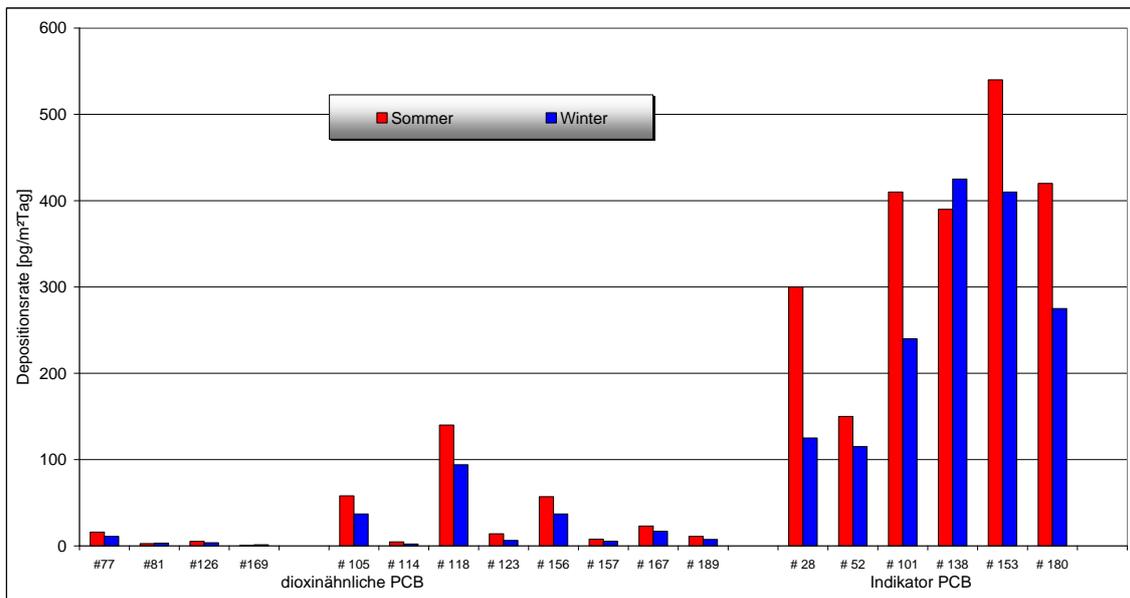


Abbildung 31: Vergleich der mittleren Depositionsraten (Mediane) für die gemessenen PCB - Kongenere getrennt gemittelt über die Sommer- und Wintermesszeiträume, 2005-2010

Die Summen der Indikator-PCB sowie der dioxinähnlichen mono-ortho-PCB und non-ortho-PCB für die einzelnen Messperioden im Zeitraum 2005-2010 sind in Abbildung 32 dargestellt.

Insgesamt ist für den Zeitraum zwischen 2005 und 2010 kein signifikanter zeitlicher Trend für die Depositionsraten einzelner PCB-Kongenere zu erkennen. Vergleicht man die Mediane der einzelnen Kongenere, getrennt berechnet für die Zeiträume 2005-2007 und 2008-2010 (maximal 8 bzw. 9 Messperioden), so zeigen die Indikator-PCB an der UFS einen leichten Rückgang zwischen 4 und 28%, im Mittel um 24%. Ein Rückgang der Depositionsraten um bis zu 30% wurde an der UFS auch für einige dioxinähnliche PCB (118, 156, 167 und 189) bestimmt.

Die Angabe von Toxizitätsäquivalenten scheint aufgrund der geringen Anzahl an nachgewiesenen Kongenere und infolge vorhandener technisch bedingter Datenlücken jedoch nicht sinnvoll.

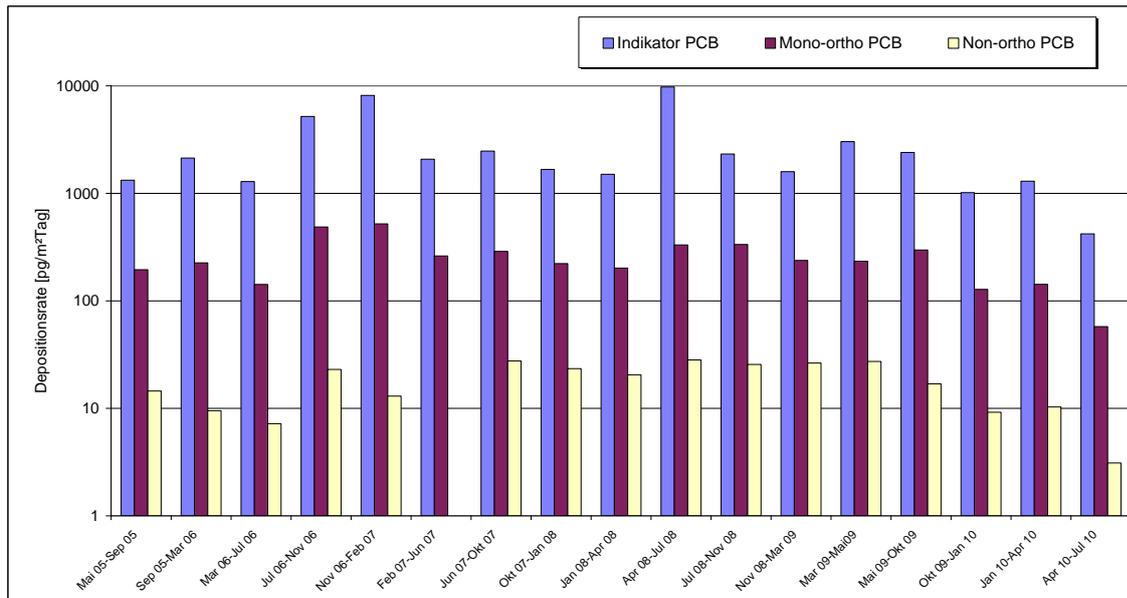


Abbildung 32: Zeitlicher Verlauf der Depositionsraten für die Summen der Indikator-, Mono-ortho- und Non-ortho PCB für den gesamten Messzeitraum 2005-2010 (Ordinate logarithmisch)

Der Tabelle 17 ist ein Vergleich der an der UFS gemessenen Depositionsraten für die Indikator-PCB mit Literaturdaten zu entnehmen. Messungen aus den Jahren 2003-2004 in einem Naturpark im Südosten von Brasilien oder aus den Jahren 1998/99 an unbeeinflussten Standorten in der Lagune von Venedig zeigen recht ähnliche Werte. Auch Depositionsmessungen an einem 2400 m hoch gelegenen Bergsee in den Tiroler Alpen bei Innsbruck zeigen vergleichbare Werte. Höhere Depositionsraten wurden 2002/03 im Alpenvorland sowie in Nordbayern gemessen.

Tabelle 17: Depositionsraten für 6 Indikator-PCB an der UFS im Vergleich zu Messergebnissen aus der Literatur (alle Angaben in ng/m²Tag)

	Sommer (Min/Max)	Winter (Min/Max)	
UFS	0.4-9.7	1.0-8.1	Alpen
Itatiaia (BRA)*	1.3-1.7	5.6-16.3*	Naturreservat
Volta Redonda (BRA)*	8.6-16.3	3.4-62.6*	Stadt
Lagune von Venedig (I)**	0.7-31.9		beeinflusst („impact sites“)
	0.1-3.9		unbeeinflusst („remote sites“)
Ostseegebiet (16 Stationen)#	1.2-5.6/17.9 (Mediane/Max)		küstennah
Gossenköllesee ^{oo}	3.3 (Mittel)		Alpen (2400m ü NN)
Alpenvorland und Nordbayern (3 Stationen)##	38 - 40 (Mediane)		Stadt und Land

* de Souza Pereira et al., 2007, ** Rossini et al., 2005, # Agrell et al., 2002, ^{oo} Carrera et al., 2002
Körner et al., 2006

Für die Summe der dioxinähnlichen PCB ermittelten Castro-Jiménez et al. (2008) in Ispra, Nähe Lago Maggiore (Italien), PCB-Depositionsraten von etwa 5.4 ng/m²Tag. An den DBS Augsburg, Kulmbach

und Grassau ermittelte das LfU 2002/03 mit 3.4, 3.8 und 4.5 ng/m²Tag etwas niedrigere Medianwerte (Körner et al. 2006). An der UFS liegen diese Werte bei 0.1-0.5 ng/m²Tag und somit deutlich niedriger.

Interessant ist auch der Vergleich der in den Jahren 2005-2010 in den Alpen im Niederschlag gemessenen PCB-Konzentrationen (Σ Indikator-PCB 0.1-4.9 ng/l) mit früheren Messungen aus anderen Gebieten. Messungen aus dem Jahr 1992 in Südschweden zeigen etwa vergleichbare Konzentrationen von 1.2-6.1 ng/l, für die Summe von insgesamt 43 PCB (Backe et al., 2002). Diese Ergebnisse liegen im ähnlichen Bereich wie Messungen von Agrell et al. (2002), der in den Jahren 1990 bis 1993 für 16 Stationen rund um die Ostsee Jahresmittelwerte von 0.8-10.7 ng/l für die Summe von 51 PCB-Kongeneren ermittelte. Auch diese liegen im Konzentrationsbereich der heute in den Alpen gemessenen Werte. Bei der Analyse von Spänen der Eiskernbohrungen auf dem 4200 m hoch gelegenen Lys-Gletscher in den italienischen Alpen (Monte Rosa Gebiet), fanden Villa et al. (2006) Konzentrationen von 0.6-2.0 ng/l für die Summe der Tri-, Tetra-, Penta- und Hexa-PCB. Carrera et al. (2001) bestimmten für die Indikator-PCB (+Kongener 118) in 2400 m Höhe im Schnee in den Alpen (Gossenköllesee) Konzentrationen von 0.73 ng/l. Auch in Schneeproben des Aconcagua-Gletschers (Anden) auf 6200 m ü NN wurden für die Summe von 13 PCB Konzentrationen bis zu 0.43 ng/l nachgewiesen (Quiroz et al., 2009).

6.2.3. PAH

Analysiert wurden die sogenannten EPA-PAH, die 16 bezüglich ihrer Umweltbelastung wichtigsten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe. Die mittleren Depositionsraten für die einzelnen PAH sind in Abbildung 33 getrennt für Sommer und Winter dargestellt.

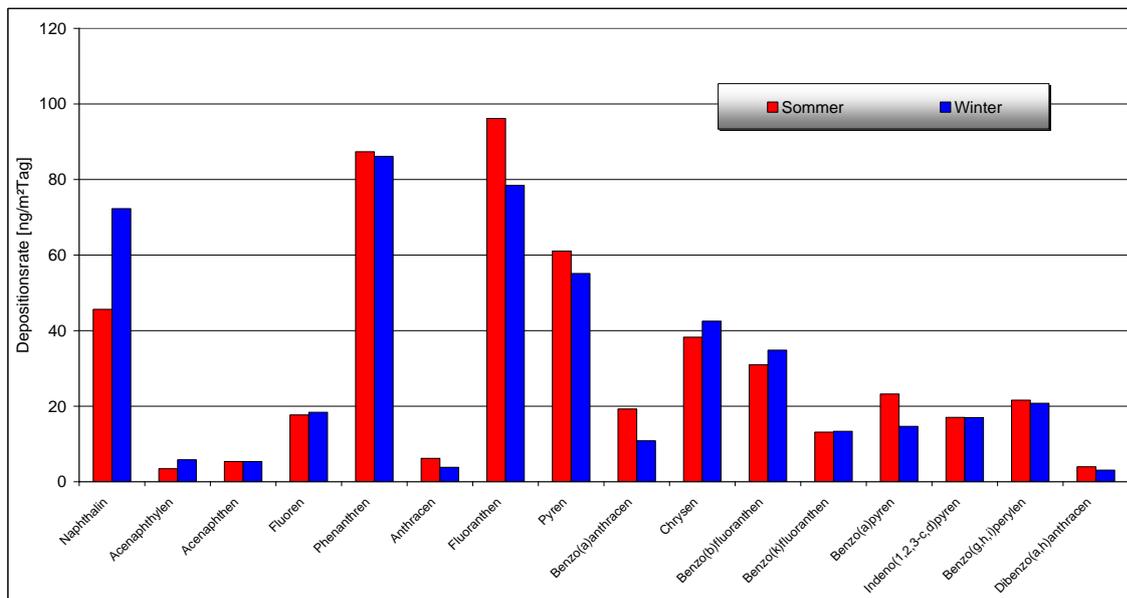


Abbildung 33: Mediane der Depositionsraten (ng/m²Tag) für die 16 EPA-PAH, getrennt gemittelt über die Sommer- und Wintermesszeiträume zwischen 2005 und 2010.

Der jahreszeitliche Verlauf der PAH-Deposition ist an der UFS sehr unterschiedlich ausgeprägt. So werden für die beiden flüchtigsten PAH, NAP und ACY, im Sommer fast 50% geringere, für ANT, BaA und BaP dagegen bis zu 75% höhere Werte gemessen. Die gemessenen Werte stimmen mit früheren Messungen aus der Schweiz (in Motelay-Bassei et al., 2003) recht gut überein. Ergebnisse von Gocht et al. (2007) zeigen für den süddeutschen Raum im Sommer geringere Depositionsraten als im Winter.

Verbrennungsprozesse und Emissionen unverbrannter Erdölprodukte sind die Hauptquellen von PAH in der Umwelt. Basierend auf der unterschiedlichen thermodynamischen Stabilität der einzelnen PAH wird deshalb diskutiert, dass man aus bestimmten Verhältnissen einiger PAH zueinander, Aussagen zu möglichen Quellen der einzelnen PAH erhalten kann. So wird das Verhältnis FLA/PYR zur Unterscheidung von PAH aus pyrolytischen (>1 , Verbrennung Öl, Benzin, Holz, Kohle) und petrogenetischen (<1 , Kohleverbrennung) Prozessen herangezogen (Motelay-Massei et al., 2007). Diese Verhältnisse liegen an der UFS >1 , ein jahreszeitlicher Unterschied wurde für dieses Verhältnis nicht gefunden.

Auch das Verhältnis FLA/FLA+PYR wird zur Quellunterscheidung herangezogen (Yunker et al., 2002, Galarneau, 2008). Allerdings sind die Unterschiede zwischen unterschiedlichen Verbrennungsprozessen sehr gering. Das simultane Verwenden zweier Verhältnisse, IcdP/IcdP+BghiP und FLA/FLA+PYR wird ebenfalls zur Unterscheidung von petrogenetischen und pyrolytischen Herkunftsprozessen von PAH herangezogen (Yunker et al., 2002, Galarneau, 2008). Die Verhältnisse berechnen sich für die UFS auf Werte >0.5 .

Auch das Verhältnis der leichten PAH (LW-PAH, Molgewicht <202) zu den schweren (HW-PAH, $MG > 202$) wird zur Unterscheidung der PAH-Quellen diskutiert, wobei in der Literatur keine definitiven Grenzwerte zu finden sind (Wang et al., 2006). Diese Verhältnisse liegen an der UFS bei etwa 2.5. Während hohe Verhältnisse auch auf reine PAH-Emissionen (keine Verbrennungsprozesse) zurückgeführt werden könnten, deuten geringe Werte auf Verbrennungsprozesse bei hohen Temperaturen, wie Autoabgase hin. Durch die Vielzahl der potentiellen Verbrennungsprozesse und die kaum quantifizierbare Vermischung und Verteilung der PAH in der Atmosphäre ist eine exakte Quellzuordnung an emittententfernten Standorten, wie sich für die UFS zeigt, offensichtlich nicht eindeutig möglich.

Vergleicht man die im Niederschlag gemessenen PAH-Konzentrationen mit Messungen in deutlich quellnäheren Gebieten wie Le Havre, Rouen und Evreux in Frankreich, zeigen sich ähnliche Größenordnungen sowohl für die Mittelwerte (Mediane) als auch die Maxima (Tabelle 18).

Tabelle 18: PAH- Konzentrationen im Niederschlag (ng/l) und Literaturvergleich

	UFS		Literatur*
	Median ng/l	Maximum ng/l	Median/Maximum ng/l
NAP	8.96	42.9	
ACY	0.70	0.8	
ACE	0.64	4.0	0.6-1.9/14.1
FLU	2.26	12.8	1.2-3.0/28.1
PHE	11.10	51.0	6-14/143
ANT	0.88	3.1	0.2-0.6/12.6
FLA	13.48	67.0	5-14/284
PYR	7.75	72.5	4-13/228
BaA	1.94	15.0	1-3/116
CHR	6.32	25.2	2.5-8/223
BbF	4.77	19.8	1.5-5/178
BkF	1.82	9.1	0.7-2.4/88
BaP	2.65	15.1	0.8-2/134
IcdP	2.10	10.6	0.9-2/110
BghiP	2.74	12.5	1.2-4.5/115
DahA	0.46	2.4	0.1-0.4/13

* Motelay-Bassei et al., 2003 und 2007

Die Depositionsraten für die Summe der gemessenen PAH (ohne NAP) liegen an der UFS zwischen 90 und 1700 ng/m²Tag. Ähnliche Werte (200-1400 ng/m²Tag) wurden in den Jahren 2000/2001 an drei süddeutschen Standorten gefunden (Gocht et al., 2007). Messungen aus Südchina ergaben für die Summe von 15 PAH (ohne NAP) mittlere Depositionsraten zwischen 60-795 ng/m²Tag (Li et al., 2010).

6.2.4. OCP

Wie auch in der Luft, konnten in den meisten Depositionsproben insgesamt 28 Organochlorpestizide (inklusive Isomere) nachgewiesen werden. Die mittleren Depositionsraten sind in Abbildung 34 getrennt für Sommer- und Wintermessperioden dargestellt.

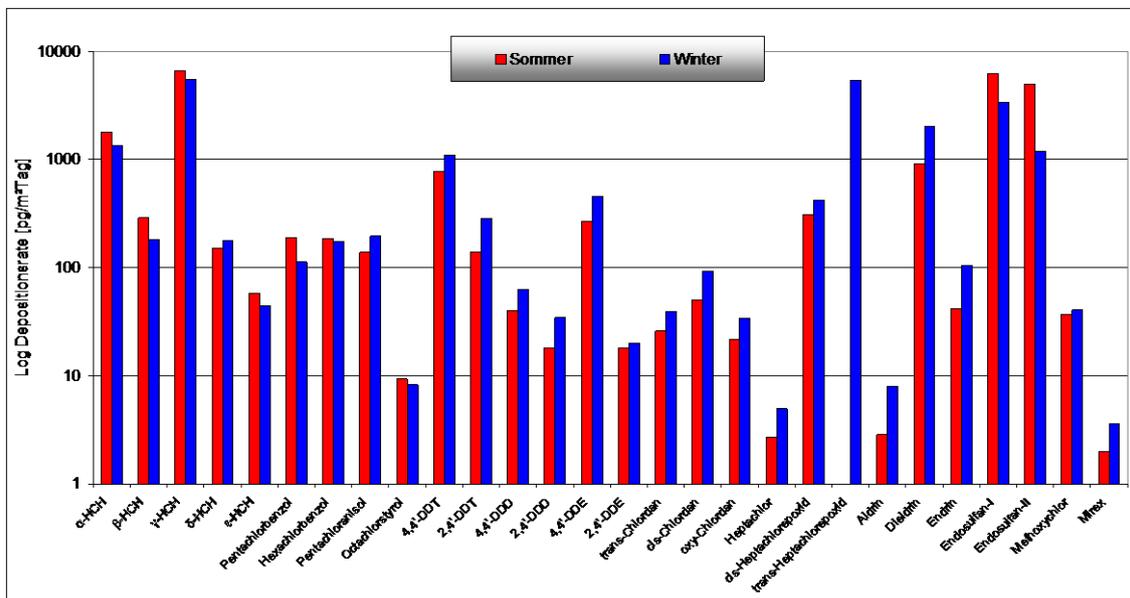


Abbildung 34: Mediane der Depositionsraten (pg/m²Tag) für alle nachgewiesenen OCP, getrennt gemittelt über alle 7 Sommer- und alle 10 Wintermesszeiträume zwischen 2005 und 2010. Um für einen ersten vergleichenden Überblick die sehr unterschiedlichen Depositionsraten aller OCP darstellen zu können wurde die Ordinate logarithmisch skaliert.

Für die Summe der DDT wurden an der UFS in den jeweiligen Messperioden von ungefähr 3 Monaten zwischen 0.32-28.2 pg/m²Tag gemessen. Erstaunlich ist, dass die Maxima dabei in Bereichen liegen, wie sie auch in in Südchina (21.9-30.1 pg/m²Tag) gefunden wurden (Li et al., 2010).

Die jahreszeitlichen Unterschiede sind für die einzelnen OCP nicht einheitlich. So werden an der UFS für die HCH, Pentachlorbenzol und Endosulfan im Sommer deutlich höhere Depositionsraten als im Winter gefunden; für die DDT-Gruppe und einige andere ist es umgekehrt (Abbildung 35).

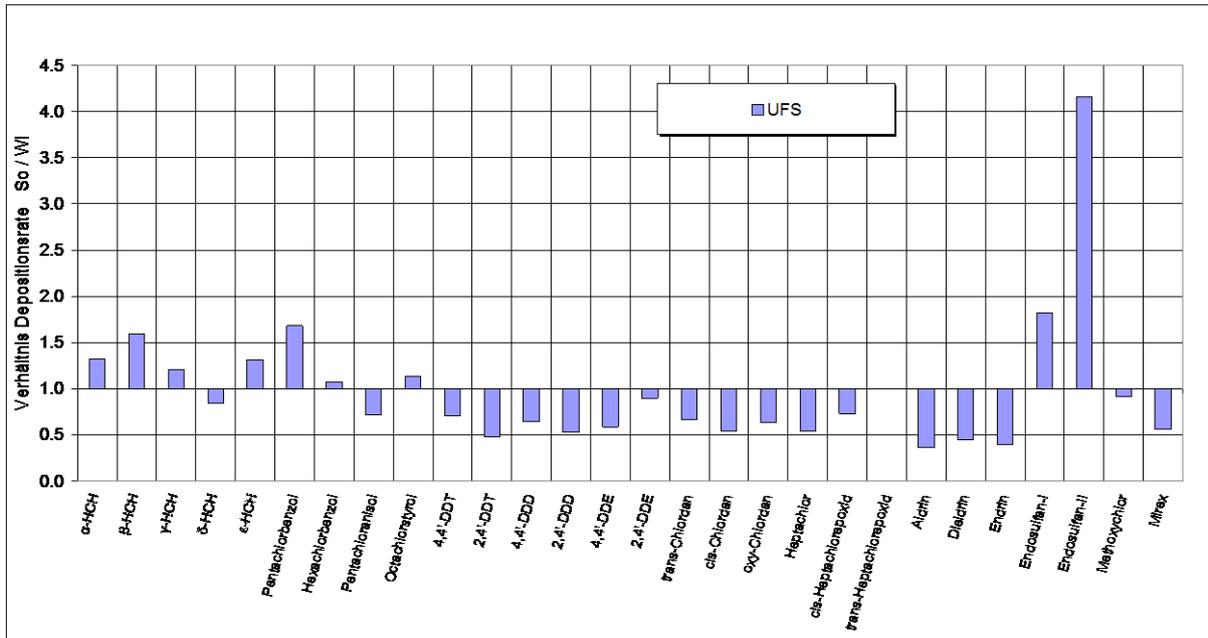


Abbildung 35: Verhältnis der mittleren Depositionsraten (verwendet wurde der Median) zwischen der Deposition im Sommer und im Winter

Insgesamt deutet sich im betrachteten Monitoringzeitraum für γ -HCH (Lindan) eine schwache Abnahme der mittleren Depositionsraten an, die sich in den Jahreszeiten nur wenig unterscheiden. Verglichen mit dem MONARPOP Zeitraum (2005-2007) gingen die Werte in POPALP (2008-2010) an der UFS um 20% zurück (Abbildung 36).

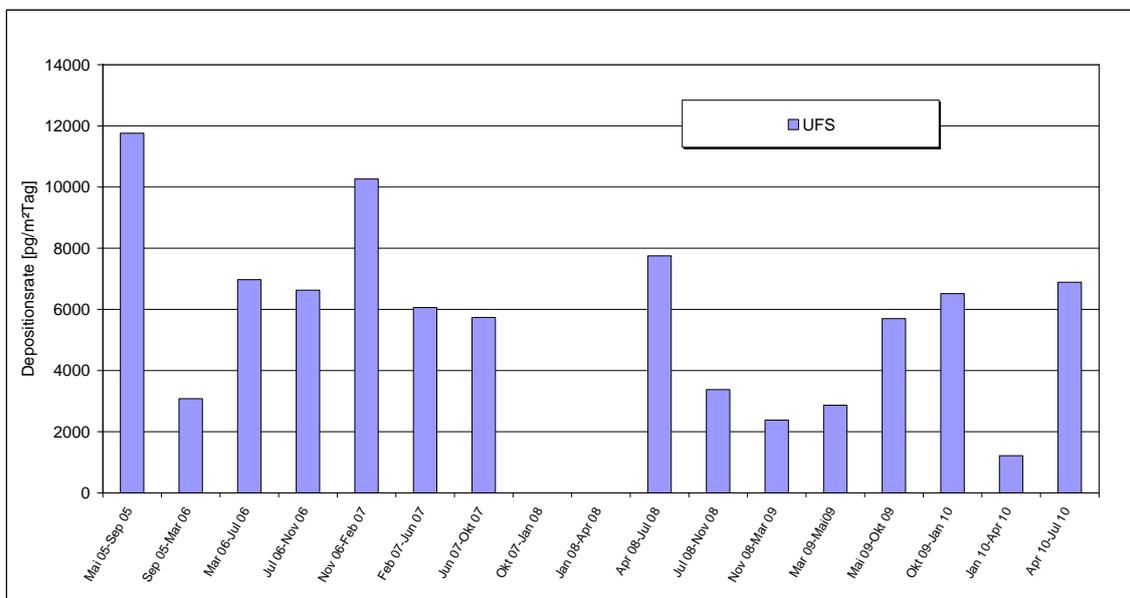


Abbildung 36: Zeitlicher Verlauf der Depositionsraten für γ -HCH an allen drei alpinen Standorten (2005-2010)

In Abbildung 37 ist der zeitliche Verlauf der Depositionsraten für die Summen der DDT-, DDD- und DDE-Isomere im gesamten Messzeitraum dargestellt. Ganz besonders auffällig sind zwei extreme DDT-Werte im Jahr 2006 an der UFS sowie die ebenfalls auffällig hohen Werte für dessen

Abbauprodukte DDD und DDE. Eine Ursache für die bis zu mehr als 10-fach höheren Depositionsraten für DDT kann jedoch nicht identifiziert werden.

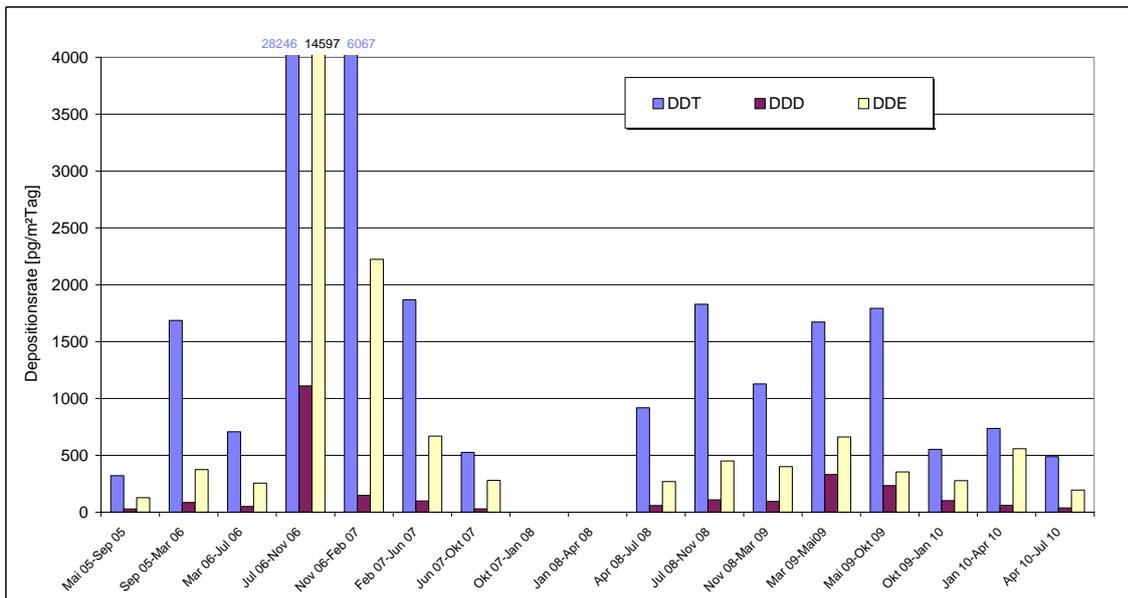


Abbildung 37: Zeitlicher Verlauf der Depositionsraten für DDT, DDD und DDE an allen drei alpinen Standorten (2005-2010)

Ein zeitlicher Trend ist für keine der Isomerensummen an den drei Bergstationen feststellbar. Mittelt man die Isomerensummen getrennt für die Jahre 2005-2007 und 2008-2010 (Tabelle 19) so ergeben sich für den zweiten Zeitraum nur geringfügig geringere Werte. Lässt man die beiden DDT-Extrema außer acht, ergibt sich hier sogar eine Zunahme. Das Verhältnis von 4,4'DDE/4,4'DDT wird im Allgemeinen als Indikator für das Alter des DDT herangezogen werden. Dieser Wert liegt bei etwa 0.5 und zeigt keinerlei jahreszeitliche Unterschiede. Bei diesen Verhältnissen handelt es sich um antransportiertes DDT.

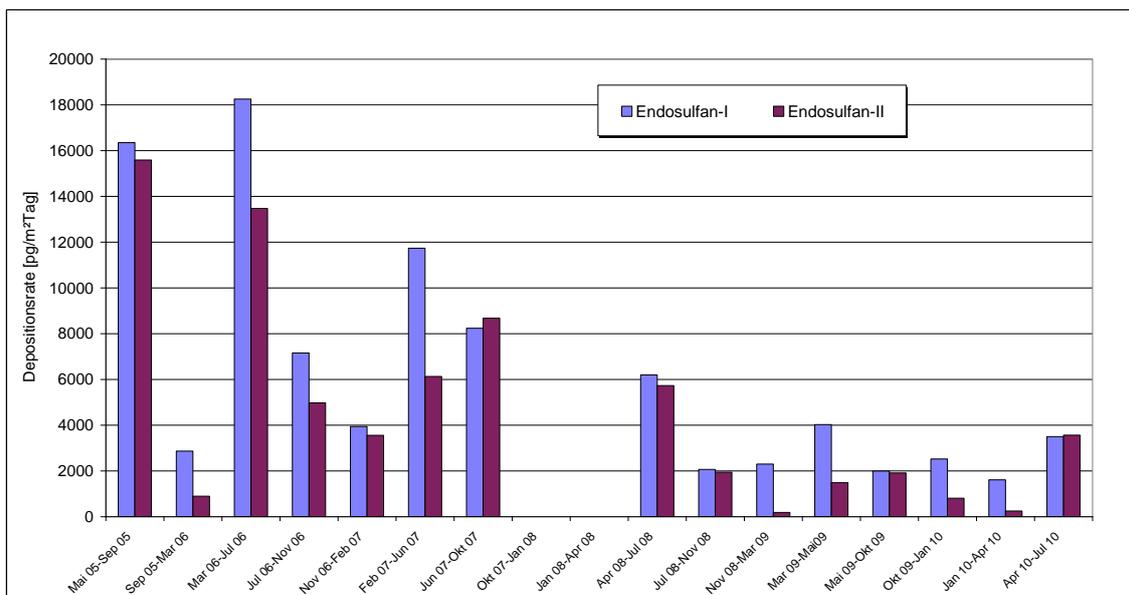


Abbildung 38: Zeitlicher Verlauf der Depositionsraten für Endosulfan-I und -II

Die Endosulfan-Depositionsraten zeigen eine signifikante Abnahme von 2005 bis 2010. Diese ist, bei höheren Absolutwerten, im Sommer ausgeprägter als im Winter (nicht dargestellt). Im Verlauf dieser 6 Jahre nahmen die Depositionsraten im Mittel um ca. zwei Drittel ab (Abbildung 38).

Das Verhältnis Endosulfan-I/Endosulfan-II ist im Sommer und Winter unterschiedlich. So werden im Sommer Isomerenverhältnisse von 1-1.3 und im Winter von 1.8-3.1 beobachtet. Möglicherweise sind meteorologische Einflüsse dafür verantwortlich.

Ein Rückgang der Depositionsraten wird auch für trans-Chlordan beobachtet (Abbildung 39), während er für cis-Chlordan weniger markant ist und für oxy-Chlordan keine Tendenz erkennbar ist. Dabei ist der abnehmende Trend im Sommer stets etwas stärker ausgeprägt als im Winter.

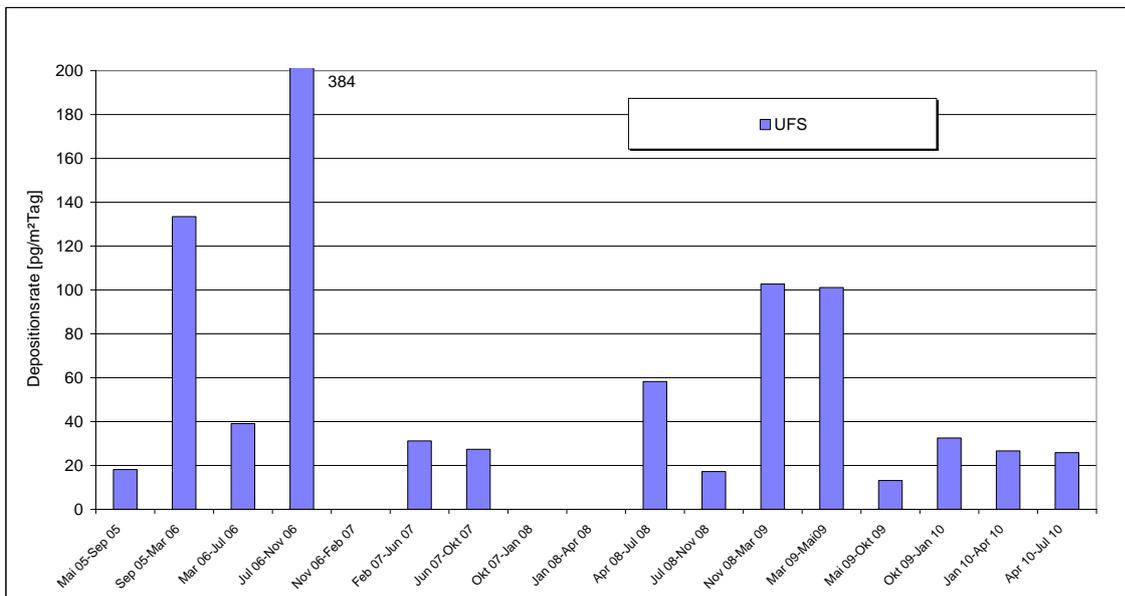


Abbildung 39: Zeitlicher Verlauf der Depositionsraten für trans-Chlordan

Vergleicht man die Mediane für die Messungen zwischen 2005-2007 und 2008-2010, so haben sich die mittleren trans-Chlordan-Depositionsraten um 16% verringert. Messungen der Summe von trans- und cis-Chlordan in Südchina aus den Jahren 2003/2004 ergaben Depositionsraten von 684-5205 pg/m²Tag (Li et al., 2010). Für die UFS liegen diese Werte zwischen 43-731 pg/m²Tag.

Für Hexachlorbenzol dagegen deutet sich zwischen 2005 und 2010 für die UFS ein positiver Trend an (Abbildung 40). Vergleicht man die mittleren Depositionsraten zwischen 2005-2007 und 2008-2010, so haben sich diese ungefähr verdreifacht (Tabelle 19). Die nicht erklärbaren HCB-Depositionsraten in der Messperiode Nov06-Feb07 spielen dabei keine Rolle, da auch hier der Median verwendet wurde.

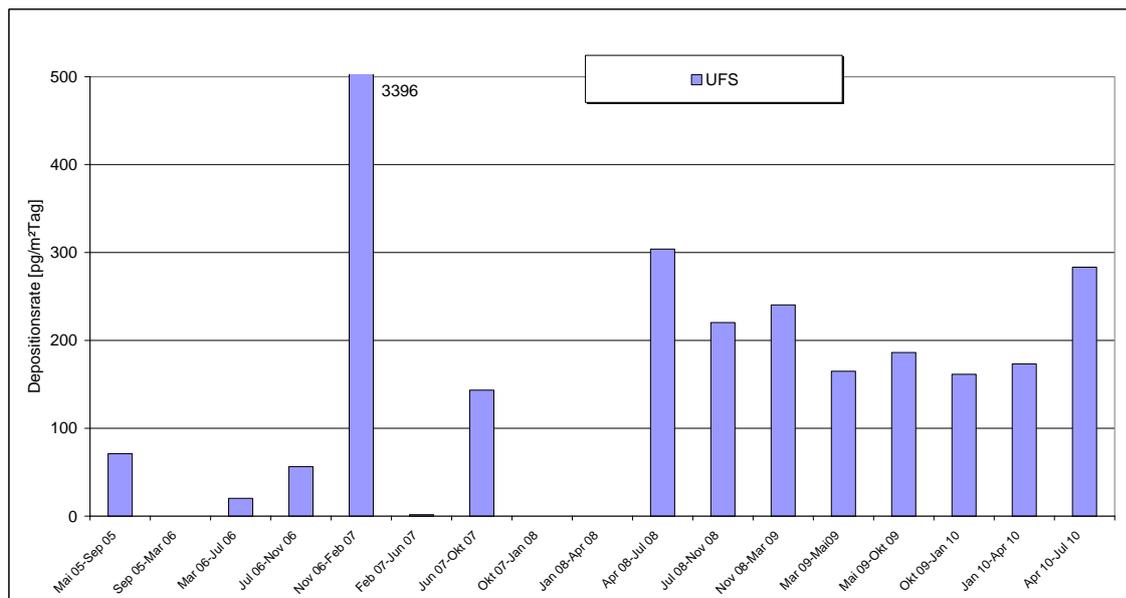


Abbildung 40: Zeitlicher Verlauf der Depositionsraten für Hexachlorbenzol (2005-2010)

Für Endrin wurden im ersten MONARPOP-Messzeitraum (Mai 2005 - September 2005) Werte gemessen, die um das mehr als 20-fache höher lagen als die Messungen in den Folgejahren. Ein Trend ist für Endrin nicht abzuleiten.

Tabelle 19: Mediane für einige OCP-Depositionsraten separat gemittelt für die Jahre 2005-2007 (MONARPOP) und 2008-2010 (POPALP)

	UFS	
	2005-2007	2008-2010
α -HCH	1784.0	1623.7
γ -HCH	6627.0	5311.5
Hexachlorbenzol	63.7**	230.2
DDT	1686 (1196)*	1023
DDD	85 (67)*	98
DDE	374 (327)*	377
trans-Chlordan	35.1	29.6
Endosulfan-I	8235.7	2411.7
Endosulfan-II	6129.7	1702.6

* ohne einen Extremwert im Jahr 2006, ** Datenlücken

Messungen von OCP an drei Standorten in der Niigata-Ebene (Japan) aus dem Jahr 2001, einem städtischen, einem landwirtschaftlich geprägten und einem unbeeinflussten Standort auf einem Berg (634m ü NN) in der Nähe (Takase et al., 2003), zeigen Konzentrationen im Niederschlagswasser, die mit den an der UFS gemessenen Werten etwa vergleichbar sind (Tabelle 20).

Tabelle 20: Konzentration von α -HCH, HCB und 4,4'-DDT im Niederschlag (pg/l) im Vergleich mit Messungen aus der Niigata-Ebene (Japan). Dargestellt sind jeweils Minimum-Maximum.

	UFS	Takase
α -HCH	105-1163	273-2385
HCB	8-453	22-1225
4,4'-DDT	28-3415	13-948

Messungen der γ -HCH - und Endosulfan-I-Konzentration im Schneesmelzwasser arktischer Gebiete in Kanada aus den Jahren 1994/5 und Norwegen 2000/03 liegen im selben Bereich, wie die aktuell im Niederschlagswasser der UFS gemessenen Konzentrationen (Tabelle 21).

Tabelle 21: Konzentrationsbereiche von γ -HCH und Endosulfan-I im Schneesmelzwasser im Vergleich zu den Konzentrationen im Niederschlagswasser (alle Angaben in ng/l)

	Kanada, Norwegen	UFS
γ -HCH	0.17-5.61*	0.27-1.37
Endosulfan-I	0.14-1.59*	0.27-2.30
Endosulfan-II	0.007-0.037*	0.02-1.76

* in Weber et al., 2010

6.2.5. PBDE

Analysiert wurden insgesamt 8 drei- bis zehnfach bromierte Diphenylether, die als Einzelkongenere bestimmt wurden. Die mittleren Depositionsraten (Mediane) sind in Abbildung 41 getrennt für Sommer- und Wintermessperioden dargestellt. Im Winter wurden stets höhere Depositionsraten gefunden als im Sommer.

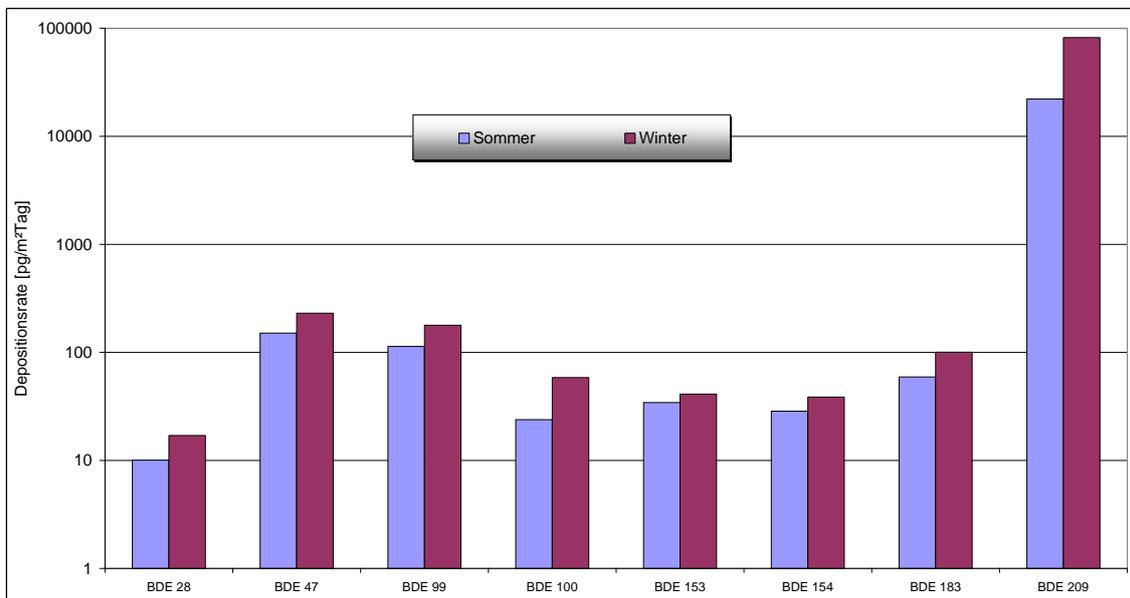


Abbildung 41: Mediane der Depositionsraten (pg/m²Tag) für alle nachgewiesenen PBDE, jeweils getrennt gemittelt über alle Sommer- und alle Wintermesszeiträume zwischen 2005 und 2010. Um einen Vergleich der Depositionsraten aller PBDE darstellen zu können wurde die Ordinate logarithmisch skaliert.

Trendaussagen zum zeitlichen Verlauf der PBDE-Depositionsraten über die gesamte Messperiode 2005 bis 2010 sind aufgrund zahlreicher Datenlücken problematisch. Deshalb wurden für eine erste Abschätzung der zeitlichen Entwicklung der Depositionsraten im Messzeitraum die Depositionsraten für die einzelnen PBDE-Kongenerere separat für die Jahre 2005 bis 2007 und 2008 bis 2010 gemittelt und ins Verhältnis gesetzt. Dabei zeigt sich, wie in Abbildung 42 dargestellt, eine Zunahme der Deposition um meist mehr als 30%.

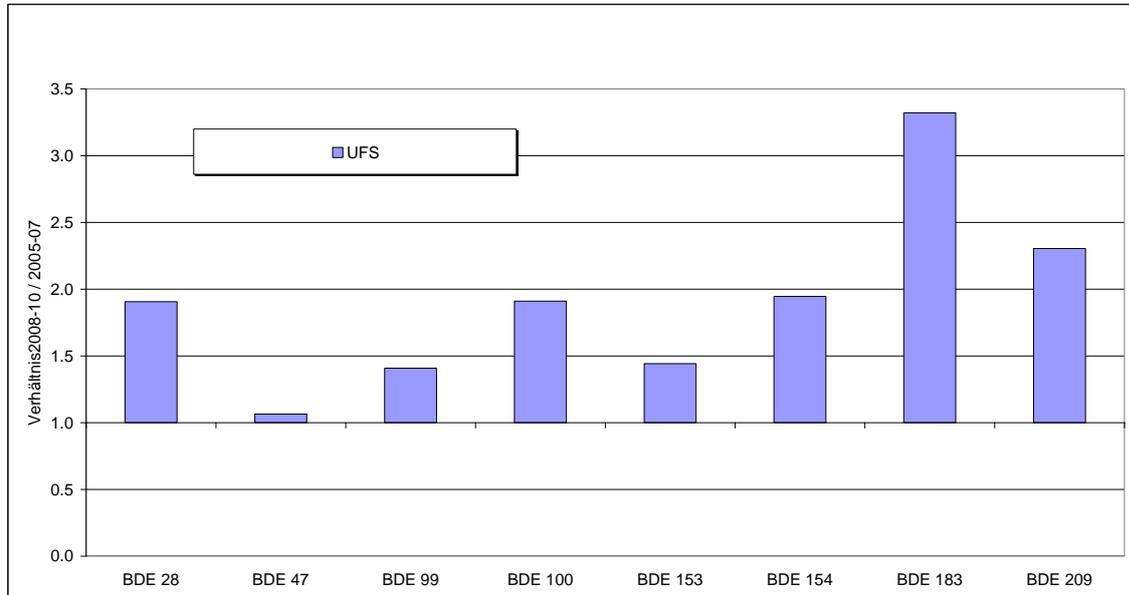


Abbildung 42: Verhältnis der Depositionsraten gemittelt für die Jahre 2008-2010/2005-2007

Betrachtet man die prozentualen Anteile der einzelnen Kongenerere, so überwiegt fast in allen Messzeiträumen das dekabromierte BDE 209 mit über 95%. Diese hohen Kongeneranteile des BDE 209 sind zu erwarten und auf die entsprechend hohen Verwendungsmengen des technischen DecaBDE zurückzuführen. In Tabelle 22 ist eine zusammenfassende Übersicht der gemessenen Depositionsraten für das Kongener 209 und die Summe der anderen 7 analysierten Kongenerere gegeben.

Tabelle 22: Zusammenfassung der gemessenen Depositionsraten. Minimum-Maximum und (Median) in ng/m²Tag

	UFS
BDE 209	9-233 (60.9)
Σ 7PBDE (ohne 209)	0.2-37.4 (0.6)

Die gemessenen Depositionsraten sind mit den Ergebnissen anderer Studien recht gut vergleichbar. Generell kann man auch für die PBDE von einer ubiquitären Verteilung und einer recht hohen Persistenz im Aerosol bzw. im Nierschlag ausgehen.

An der DBS Augsburg hat das LfU von Mai bis Dezember 2002 für die Summe von 10 Tri- bis HexaBDE-Kongeneren Depositionsraten von 0.8 – 9.2 ng/m²Tag gemessen (Kerst und Körner, 2003). An einem städtisch geprägten Standort in Südschweden ohne bekannte Emissionen in der Umgebung ermittelten ter Schure and Larsson (2002) im Jahr 2000 für die Summe von 9 PBDE (dieselben 8 wie in POPALP + BDE 66) Depositionsraten von 1-3 ng/m²Tag.. Untersuchungen ebenfalls in Südschweden, allerdings in der Nähe einer Müllverbrennungsanlage, einem städtischen

Industriestandort mit Asphalt und Betonherstellung (ohne PBDE-Emissionen) und einem ländlichen Standort, ergaben Depositionsraten für die Summe von PBDE (ohne 209) sowie BDE 209 von 21.3/63.8, 7.0/14.7 sowie 0.8/4.3 ng/m²Tag (ter Schure et al., 2004). 2005 wurden am Lago Maggiore (Italien) für die Summe von 7 PBDE (dieselben wie in POPALP) und für BDE 209 Depositionsraten von 9.1 und 8.5 ng/m²Tag gefunden (Mariani et al., 2008). All diese Werte liegen in der gleichen Größenordnung, wie sie an der UFS und am Weißfluhjoch gemessen wurden.

Auch Messungen an einem städtischen Standort in Kyoto (Japan) zeigen für die Summe von 7 PBDE (wie POPALP ohne 209) jahreszeitlich unterschiedliche Werte zwischen 1.3-30 ng/m²Tag (Hayakawa et al., 2004). Deutlich höhere Depositionsraten fanden Li et al. (2010) in Südchina. Im Pearl River Delta wurden für das BDE 209 Werte zwischen 90-5400 ng/m²Tag gemessen.

6.3. Vertikalgradienten der meteorologischen Parameter im NP BG

Die Witterung hat einen entscheidenden Einfluss auf die Konzentrationen der POPs in den verschiedenen Matrices (Nadeln, SPMDs). So ist die Immission selbst, aber auch der Transport in und aus den Matrices temperaturabhängig. Um die Temperaturverteilung im Untersuchungszeitraum und speziell im jeweiligen Expositionszeitraum im Vergleich zum langjährigen Verlauf darstellen und einordnen zu können, wurden die Daten der Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik (ZAMG) für die nächst gelegene offizielle Messstelle, Salzburg, herangezogen (Abbildung 43). Die vielerorts auftretende Temperaturzunahme ab den 1980er Jahren ist auch in der Region Salzburg/Berchtesgaden feststellbar; allerdings fand im Zeitraum 2001 bis 2010 keine weitere Zunahme mehr statt. Der Temperaturverlauf und die Mitteltemperatur während der Vegetationsperioden (Austrieb der Fichte bis Vegetationsruhe) in den Jahren 2004, 2008 und 2009 waren ähnlich (Abbildung 44).

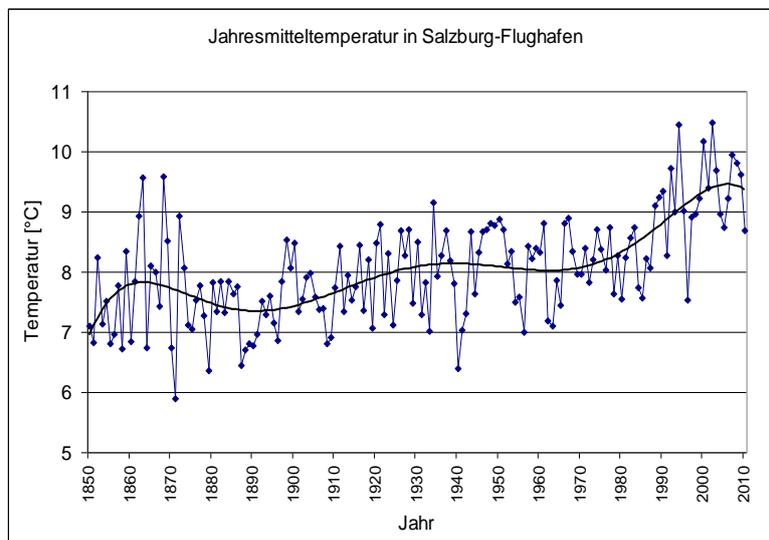


Abbildung 43: Temperaturverlauf der Jahresmittelwerte (1950-2008) in Salzburg-Flughafen

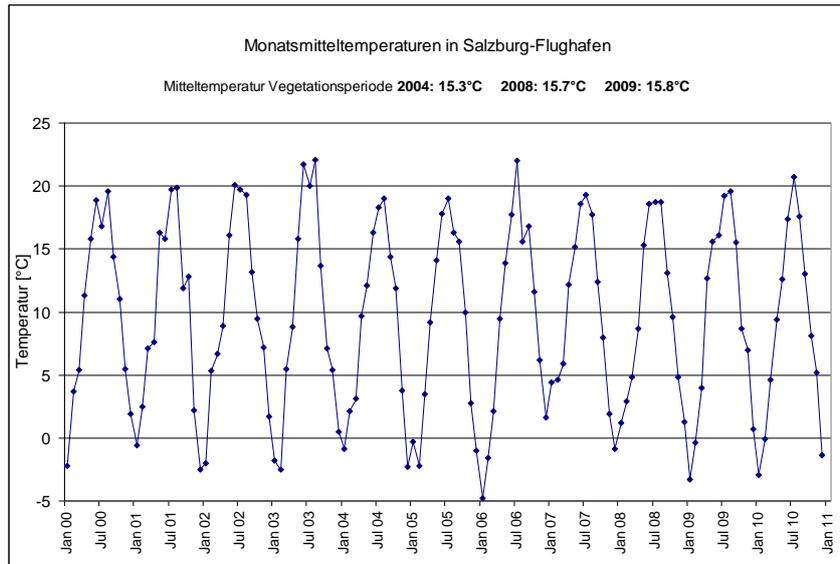


Abbildung 44: Temperaturverlauf (2000-2010) in Salzburg-Flughafen

6.3.1. Vertikalprofil der Lufttemperatur

Die Auswertungen der Temperaturmessungen am Vertikaltransekt Berchtesgaden zeigen die Verteilung der Temperatur in Abhängigkeit von der Höhe. (Abbildung 45 und Abbildung 46). Dargestellt sind Monatsmittelwerte der Lufttemperatur, gemessen an den SPMD-Hütten, welche bestandesnah aufgebaut wurden und primär zur Auswertung und Interpretation der Passivsammlerdaten und der Daten aus den Nadelanalysen herangezogen werden sollen. Den Ansprüchen an meteorologische und klimatologische Messstationen konnten diese Standorte nicht immer gerecht werden, was bei der Interpretation der Daten zu berücksichtigen ist.

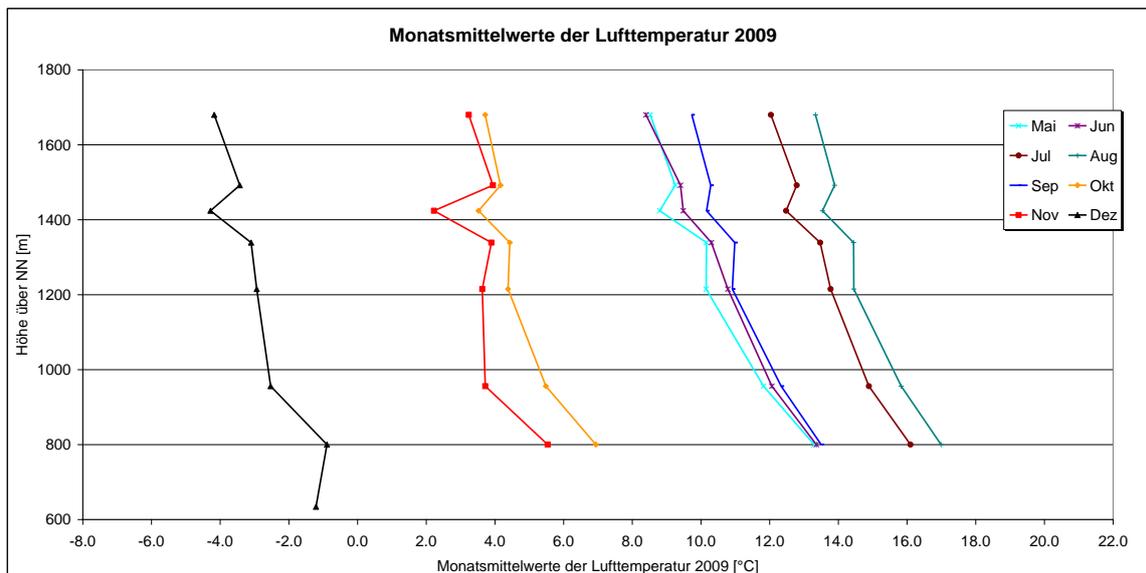


Abbildung 45: Monatsmittelwerte der Lufttemperatur am Messtransekt Berchtesgaden für das Jahr 2009

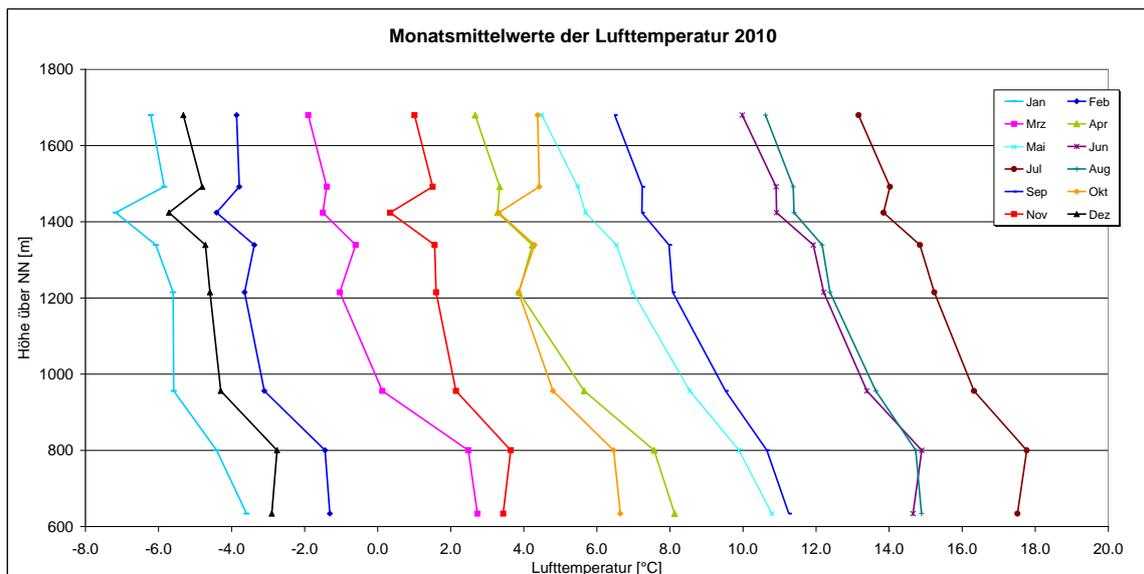


Abbildung 46: Monatsmittelwerte der Lufttemperatur am Messtransect Berchtesgaden für das Jahr 2010

Der vertikale Temperaturverlauf erscheint auf den ersten Blick in allen Monaten ähnlich. Die Abweichung von einem linearen Verlauf ist durch Geländeeigenheiten, das lokale Umfeld und das Auftreten von Inversionen in verschiedenen Höhenbereichen zu erklären. Zum einen befindet sich Messpunkt BG 5 (1421 m ü NN), als Freilandstandort, außerhalb einer geländestrukturmäßig gedachten Linie (N-Hang), auf der alle anderen Messpunkte liegen, und weist durch die extreme Beschattung insbesondere in den Wintermonaten geringere Temperaturen als die höhenmäßig benachbarten Standorte auf. Nur leichte Unterschiede sind zwischen Freilandstationen (insbesondere BG 2, 956 m ü NN) und bestandsnahen Messpunkten auszumachen. Dagegen stören offensichtlich Inversionen im Talbereich die lineare Temperaturabnahme. Kaltluftabflüsse wie an BG 3 sind nicht klar auszumachen.

Um Aussagen zu Inversionen durchführen zu können, wurden zu allererst entsprechend der beschriebenen Methode die einzelnen Messpunkte auf ihre Vergleichbarkeit für inversionsfreie Zeiträume untersucht und dann für jede Station auf Grund einer linearen Regressionsanalyse die Korrekturfaktoren auf Monatsbasis berechnet (Tabelle 23); infolge der abweichenden Exposition wurde auf die Einbeziehung von BG 5 verzichtet. Die stärksten Korrekturen wurden für BG 0 (634 m ü NN) und BG 2 errechnet. Die mikroklimatologischen Eigenheiten der einzelnen Messpunkte an Strahlungstagen konnten durch das Verfahren allerdings nicht berücksichtigt werden.

Tabelle 23: Korrekturfaktoren (°C) für die einzelnen Messpunkte

Station [m ü NN]	BG 0 634	BG 1 800	BG 2 956	BG 3 1215	BG 4 1339	BG 6 1492	BG 7 1680
Jan	-0.3	0.2	0.3	0.0	-0.1	0.0	0.0
Feb	-0.3	0.2	0.3	0.0	-0.1	0.0	0.0
Mrz	-0.3	0.1	0.3	0.0	-0.1	0.0	-0.1
Apr	-0.4	0.2	0.4	0.0	-0.1	0.0	-0.1
Mai	-0.2	0.1	0.2	0.1	0.0	0.0	-0.1
Jun	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.1	0.0
Jul	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.0	0.0
Aug	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Sep	-0.1	0.1	0.1	0.0	-0.1	0.0	0.0
Okt	-0.3	0.1	0.2	0.1	0.0	0.0	-0.1

Nov	-0.4	0.1	0.4	0.1	0.0	-0.1	-0.1
Dez	-0.4	0.2	0.4	0.0	-0.1	-0.1	0.0

Mit den Korrekturfaktoren wurden alle Halbstundenwerte neu berechnet und die Stationstemperaturen am Höhenprofil untereinander monatsweise verglichen (Abbildung 47). Die Drängung der Monatskurven in den Wintermonaten und im Spätherbst deutet auf die Existenz von Inversionen hin; die größte vertikale Durchmischung und die größte vertikale Temperaturabnahme findet im Mai und Juli statt. Die Schwerpunkte der Überschneidung der Monatsverläufe treten im Talbereich und in mittleren Höhen auf.

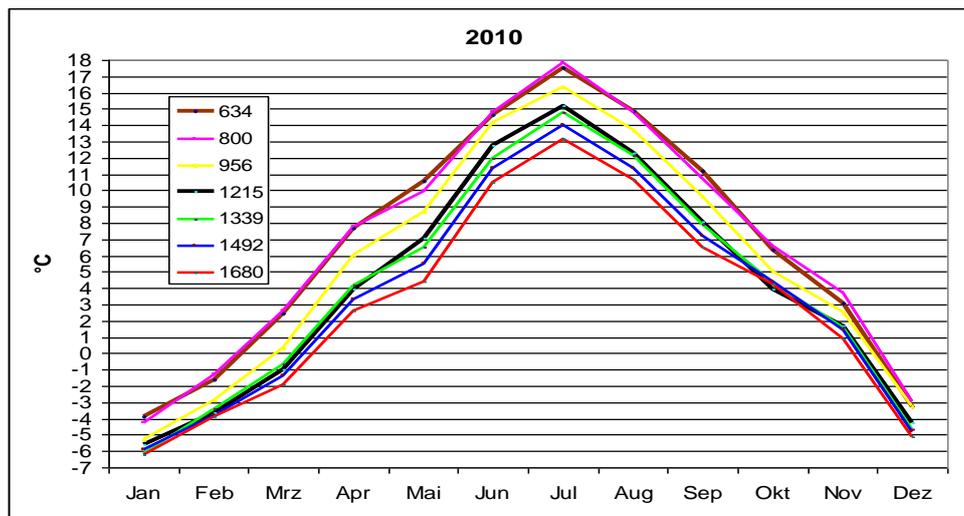


Abbildung 47: Jahresgang der Temperaturen am Höhenprofil

In Abbildung 48 ist zu erkennen, wie oft die Halbstundenwerte der Temperatur zwischen jeweils zwei Messpunkten zunehmen. So treten im November im unteren Talbereich an mehr als 50% der Zeit Temperaturzunahmen auf; im Mai wird das an weniger als 20% aller Fälle beobachtet. Ein zweites Häufigkeitsmaximum tritt im mittleren bis oberen Hangbereich auf, was auf die Existenz einer sog. „warmen Hangzone“ hindeutet.

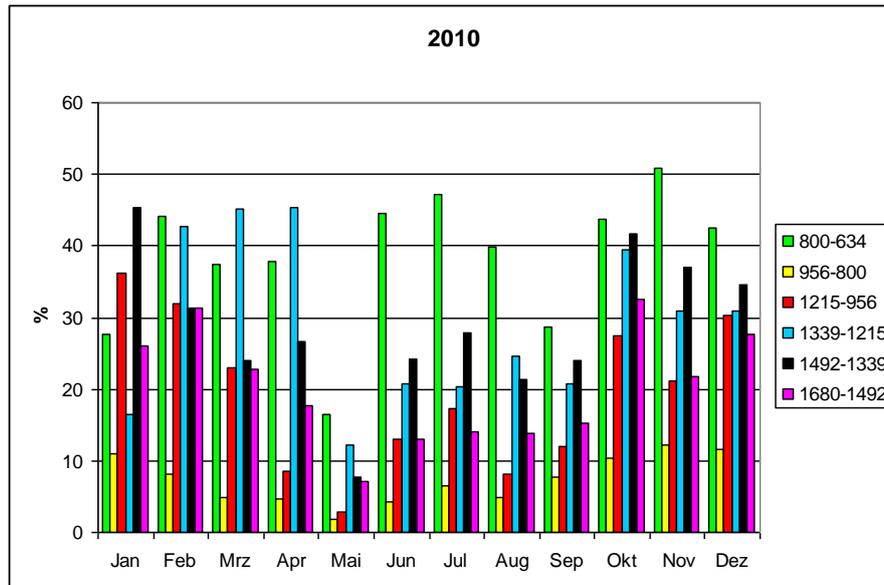


Abbildung 48: Inversionshäufigkeiten zwischen den einzelnen Messpunkten

In Abbildung 49 sind die Lapse rates für das komplette Jahr 2010, für vermeintlich inversionsfreie Vertikalverläufe und für Perioden mit Inversionen eingetragen. Während für inversionsfreie Perioden ein einheitlicher Temperaturgradient von $-0,71$ bis $-0,58^{\circ}\text{C}/100\text{ m}$ errechnet wird, liegt ein erheblicher Jahresgang für die Gesamtdaten bzw. für die Inversionszeiträume vor.

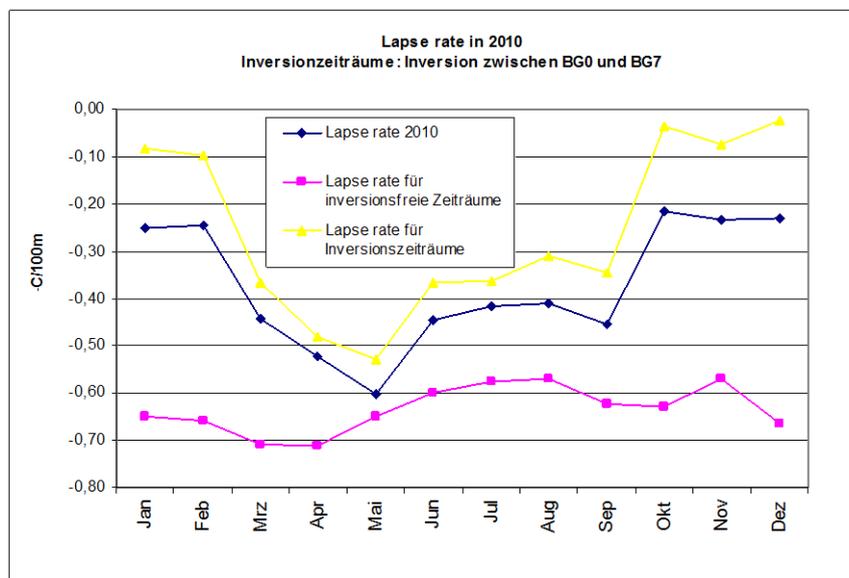


Abbildung 49: Inversionshäufigkeiten zwischen Tal und höchstem Messpunkt

6.3.2. Vergleich der Thermo/Hygrobutton mit meteorologischen Stationen

Hinsichtlich der Qualitätssicherung der eingesetzten Messgeräte wurden die Daten der Messungen mit dem Thermo/Hygrobutton (an den SPMD-Hütten, 3 Werte pro Stunde) von BG 1 direkt mit den entsprechenden Werten einer herkömmlichen meteorologischen Station (PT 100, 30-Minutenmittelwerte) an BG 1 verglichen. Es zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung. Auch für die Messung der relativen Luftfeuchte waren die Abweichungen gering.

Tabelle 24: Vergleich der Monatsmittelwerte der Lufttemperatur am Messpunkt BG 1

	Meteorologische Station BG 1 (PT 100)	SPMD-Hütte (außen) (Thermo/Hygrobutton)
Mai	13.3	13.3
Juni	13.3	13.4
Juli	16.0	16.1
August	16.8	17.0
September	13.3	13.5

6.3.3. Messung der Innentemperaturen in den SPMD-Hütten

Als Witterungsschutz für die SPMD-Sammler wurden unbehandelte (nicht weiß lackierte) kommerziell hergestellte Wetterhütten verwendet. Damit werden mögliche Kontaminationen der Messungen durch ausgasende Stoffe vermieden; allerdings war nicht sicher, ob sich durch die damit verbundene verringerte Reflexion, die SPMD-Hütten an Strahlungstagen aufheizen würden. Um dies zu untersuchen, wurde parallel zur Messung der Lufttemperatur an der Hütte außen, für einen Zeitraum von fünf Monaten auch die Lufttemperatur im Inneren der Hütte gemessen. Die mittleren monatlichen Differenzen der Innen- und Aussentemperaturen sind in Tabelle 25 dargestellt.

Tabelle 25: Mittlere monatliche Differenz der Hütteninnentemperatur und der Lufttemperatur im Sommer 2009

	BG 1	BG 2	BG 3	BG 4	BG 5	BG 6	BG 7
Mai	0.35	0.16	0.08	0.18	0.28	0.12	0.34
Juni	0.48	0.19	0.15	0.22	0.26	0.16	0.34
Juli	0.47	0.13	0.11	0.17	0.19	0.17	0.36
August	0.42	0.07	0.11	0.15	0.17	0.19	0.51
September	0.38	0.21	0.17	0.22	0.28	0.24	0.50

Eine markante Überhitzung der Hütten, welche die SPMD-Messung beeinflussen könnte, wurde auch an Sommertagen, mit einem Maximum der Lufttemperatur größer 25°C, nicht festgestellt (Abbildung 50). Nur für wenige Stunden am späten Nachmittag lag die Hütteninnentemperatur an einigen Standorten mehr als ein Grad über der Lufttemperatur. So zeigt sich die abendliche Besonnung des Messpunktes BG 1, deutlich schwächer ausgeprägt auch am Messpunkt BG 4. Die Außenlufttemperaturfühler an den Messpunkten BG 2, BG 3 und BG 5 liegen dagegen morgens in der Sonne, was für einige Stunden zu leicht höheren Temperaturen als im noch kühleren Hütteninneren führt.

Zur Berechnung der Diffusions- und Permeationsraten der SPMDs konnte deshalb stets die permanent gemessene Außenlufttemperatur herangezogen werden.

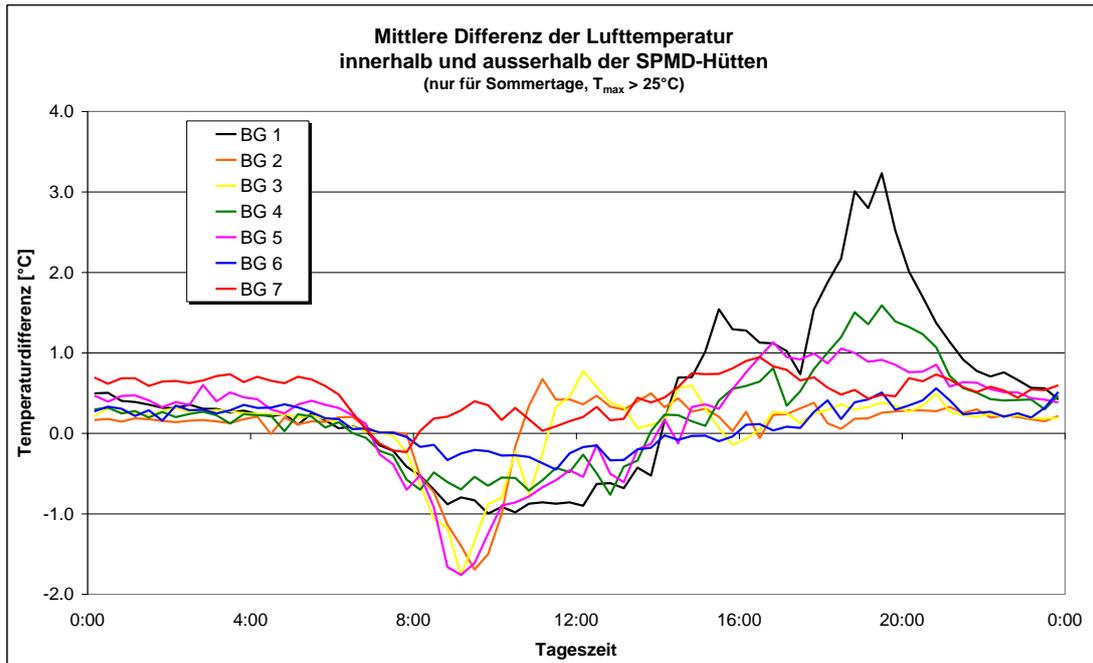


Abbildung 50: Mittlere Differenz der Lufttemperatur innerhalb und außerhalb der SPMD-Hütten. Nur für Tage mit einem Maximum der Lufttemperatur > 25°C

6.4. Vertikalprofil der Immission im NP BG – SPMD-Messungen

Zur Untersuchung der Vertikalstruktur der Immission von POPs mittels Passivsammlern wurden an allen 7 Messhöhen SPMDs exponiert. Die Expositionszeiträume wurden so gewählt, dass sowohl jahreszeitliche Variationen als auch mögliche Parallelen zur Belastung der Nadeln mit POPs untersucht werden konnten.

Exponiert waren die erste Serie SPMD während der Vegetationsperiode 2009 (11.5.09-28.10.09) und die zweite Serie SPMD im Winterhalbjahr 2009/2010 (29.10.09-8.5.10). Eine dritte Serie SPMD war während des gesamten Zeitraums (11.5.09-8.5.10) exponiert. Die mittleren Lufttemperaturen im Vertikalprofil speziell für die untersuchten Expositionszeiträume sind in Tabelle 26 und Abbildung 51 dargestellt. BG 5 zeigt auf Grund des expositionsbedingten extremen Lokalklimas geringere Temperaturen, als dies von der Höhenlage zu erwarten wäre.

Tabelle 26: Expositionszeiträume und Mittelwerte der Lufttemperatur [°C]

	BG 1	BG 2	BG 3	BG 4	BG 5	BG 6	BG 7
Höhe [m ü NN]	800	956	1215	1339	1424	1492	1680
11.5.09-28.10.09 (Vegetationsperiode)	13.6	12.3	11.1	10.9	10.0	10.2	9.6
29.10.09-8.5.10 (Winterhalbjahr)	1.9	0.1	-0.6	-0.5	-1.6	-0.9	-1.4
11.5.09-8.5.10 (Gesamtzeitraum)	7.4	5.9	4.9	4.9	3.8	4.4	3.8

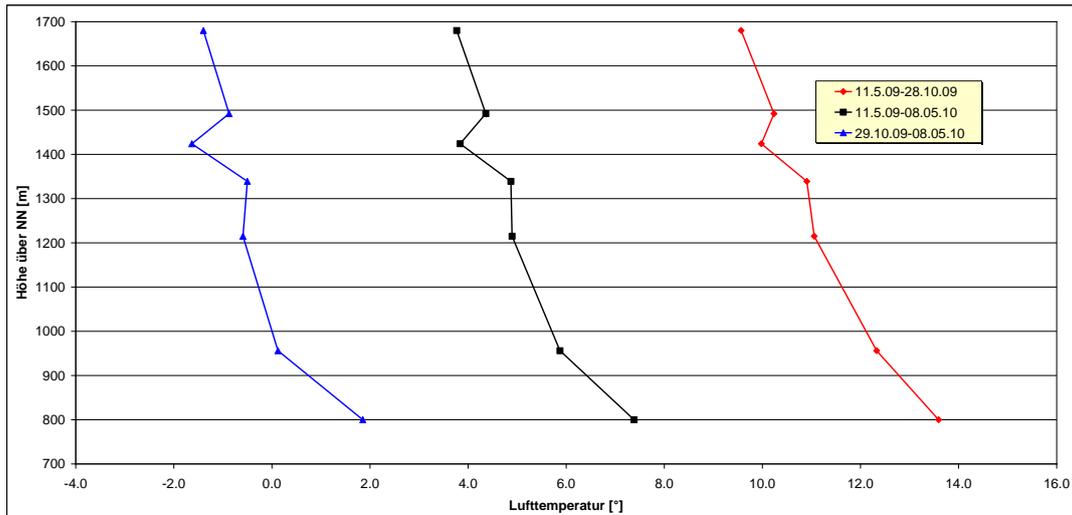


Abbildung 51: Vertikalprofil der Lufttemperatur an den SPMD-Hütten gemittelt über die jeweiligen Expositionszeiträume

6.4.1. PCB

Die Zusammenfassung der Messwerte für die non-ortho und mono-ortho-PCB sowie die Indikator-Kongenerere sind in Tabelle 27 zu finden. Entlang des Höhenprofils wurden Indikator-PCB in allen Zeiträumen und Jahreszeiten nachgewiesen. Diese sind PCB, die auch in höheren Konzentrationen in der Luft vorkommen. Bezug nehmend auf die toxischen Non-ortho PCB, ist PCB 77 das einzige Kongener, das bereits nach einem halben Jahr Exposition akkumuliert. Indessen wird PCB 81 erst nach einem Jahr Exposition detektiert. Die Planarität des Moleküls spielt eine große Rolle; planare und Mono-ortho-PCB haben niedrigere Dampfdrücke als andere Kongenerere innerhalb der gleichen Homologengruppe (Falconer und Bildeman, 1993).

Dies bedeutet, dass diese Verbindungen bevorzugt an Teilchen absorbiert werden und zu gravitativen, bzw. nassen Depositionsprozessen neigen. Sie stehen somit in der Gasphase für die SPMD-Aufnahme nur geringfügig zur Verfügung. Mono-ortho-PCB wurden in SPMDs zehnmal weniger als die Indikator-PCB akkumuliert. Entlang des Höhenprofils wurden die hochmolekularen PCB innerhalb dieser Gruppe nur im Bereich der Bestimmungsgrenze oder gar nicht detektiert (z.B. PCB 189; nicht in der Tabelle).

Hochmolekulare PCB werden also im Vergleich zu PCB mit niedrigem Molekulargewicht in der Regel bevorzugt an Teilchen absorbiert und werden somit nicht direkt von den SPMD aufgenommen. Darüber hinaus nimmt die Löslichkeit in Oktanol von PCB mit zunehmendem Molekulargewicht ab (Komp und McLachlan, 1997) und verursacht eine geringere SPMD-Aufnahme der hochmolekularen PCB. Diese Eigenschaften bestimmen zusammen mit der geringen Luftkonzentration von planaren und Mono-ortho-PCB im Vergleich zu den Indikator-PCB die Muster der Verteilung im SPMD für die untersuchten PCB. Die Untersuchung der möglichen Tendenzen entlang des Höhenprofils wird mit den Indikator-PCB durchgeführt, welche die vorherrschend aufgenommenen PCB im SPMD sind. Da die Konzentrationen dieser Verbindungen deutlich über der Bestimmungsgrenze liegen, können eventuelle analytische Fehler vernachlässigt werden.

Als Beispiel für die beobachteten Unterschiede entlang des Höhenprofils sind ein PCB mit niedrigem (#28) und eines mit hohem (#153) Molekulargewicht dargestellt (Abbildung 52 und Abbildung 53), um die verschiedenen Szenarien mit dem Indikator PCB darzustellen. Im Allgemeinen zeigt das zweite Halbjahr während der SPMD Expositionszeiten in der Tendenz einen Rückgang der SPMD Akkumulation entlang des Höhenprofils bei größeren Höhen (grüne Linie in den Abbildung 52 und Abbildung 53). Allerdings ist diese Tendenz nicht im ersten Halbjahr der Expositionszeit zu beobachten. Dort weisen die niedrigsten und höchsten Standorte des Höhenprofil ähnliche SPMD Konzentrationen auf und ein Maximum wird bei ca. 1200 m ü NN erreicht (rote Linien Abbildung 52

und Abbildung 53). Im Allgemeinen sind für alle PCB, die hier analysiert wurden, die SPMD Konzentrationen im ersten Halbjahr höher als jene im zweiten Halbjahr der Probenahme.

Tabelle 27: PCB Konzentrationen (pg PCB/g Triolein) in Berchtesgaden (BG) am Höhenprofil. SP1: Erstes ½ Jahr Expositionszeit, SP2: zweites ½ Jahr Expositionszeit und SP3: 1 Jahr Expositionszeit (n.n.= nicht nachweisbar)

Verbindung	½ Jahr Expositionszeit 10.05.2009-28.10.2009 (Sommer auf Winterzeit)						
	SP1-BG-1	SP1-BG-2	SP1-BG-3	SP1-BG-4	SP1-BG-5	SP1-BG-6	SP1-BG-7
PCB #28	725	1042	965	1166	661	1038	869
PCB #52	734	1270	1156	1414	553	948	1056
PCB #101	562	1831	1572	1419	911	1213	796
PCB #138	184	959	1035	627	215	247	163
PCB #153	394	1578	1651	1095	441	899	498
PCB #180	71,2	462	359	221	n.n.	101	109
PCB #77	44,5	65,1	47,2	49,6	14,0	29,3	22,7
PCB #81	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PCB #105	8,3	108	162	82,4	79,4	89,0	58,8
PCB #114	7,0	n.n.	9,7	n.n.	n.n.	38,4	n.n.
PCB #118	60,8	473	519	387	158	45,5	82,0
PCB #123	9,7	n.n.	5,5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PCB #156	n.n.	57,5	62,3	25,9	n.n.	14,4	n.n.
PCB #157	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PCB #167	n.n.	34,1	33,8	n.n.	5,4	21,7	0,4
Verbindung	½ Jahr Expositionszeit 28.10.2009-08.05.2010 (Winter auf Sommerzeit)						
	SP2-BG-1	SP2-BG-2	SP2-BG-3	SP2-BG-4	SP2-BG-5	SP2-BG-6	SP2-BG-7
PCB #28	942	574	301	501	582	650	631
PCB #52	1152	539	287	346	862	682	560
PCB #101	1525	515	289	183	440	603	338
PCB #138	629	199	58,4	51,7	85,9	122	n.n.
PCB #153	1232	447	107	191	191	298	192
PCB #180	364	144	n.n.	n.n.	57,7	73,8	n.n.
PCB #77	57,1	34,2	11,7	17,3	18,8	17,9	36,2
PCB #81	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	7,6
PCB #105	171	36,1	10,3	n.n.	5,7	23,5	n.n.
PCB #114	46,3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	8,5
PCB #118	254	93,0	n.n.	n.n.	30,1	59,3	n.n.
PCB #123	44,3	n.n.	n.n.	n.n.	8,9	n.n.	4,9
PCB #156	70,0	n.n.	n.n.	n.n.	3,8	n.n.	n.n.
PCB #157	14,6	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PCB #167	44,6	12,7	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Verbindung	1 Jahr Expositionszeit 10.05.2009-08.05.2010						
	SP3-BG-1	SP3-BG-2	SP3-BG-3	SP3-BG-4	SP3-BG-5	SP3-BG-6	SP3-BG-7
PCB #28	1136	1721	1179	1421	1107	978	1708
PCB #52	1123	1637	1462	1535	859	1049	1698
PCB #101	853	2222	1450	1339	757	730	1718
PCB #138	97,2	1107	442	512	207	41,8	622
PCB #153	466	2342	1003	1361	618	395	1662
PCB #180	34,5	1143	176	227	30,0	n.n.	226
PCB #77	30,9	86,7	44,0	48,6	44,2	n.n.	99,5
PCB #81	3,2	7,3	10,0	8,7	5,6	4,3	13,2
PCB #105	25,4	183	85,7	102	29,4	14,4	97,2
PCB #114	n.n.	n.n.	n.n.	34,5	29,7	2,3	53,7
PCB #118	54,6	310	189	229	54,5	55,8	158
PCB #123	21,7	n.n.	n.n.	48,5	24,2	29,8	59,5
PCB #156	n.n.	n.n.	n.n.	23,6	n.n.	n.n.	n.n.
PCB #157	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	6,3	n.n.	6,7
PCB #167	n.n.	n.n.	n.n.	12,1	5,3	n.n.	20,1

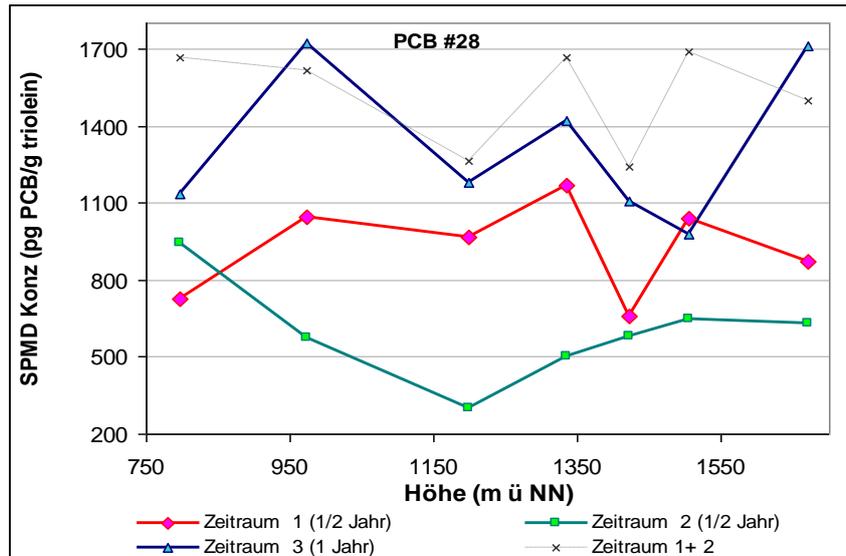


Abbildung 52: Akkumulierte PCB (pg PCB #28 g⁻¹ Triolein) im SPMD in Berchtesgaden am Höhenprofil. Zwei ½ Jahr Expositionszeit und einjährige Expositionszeit

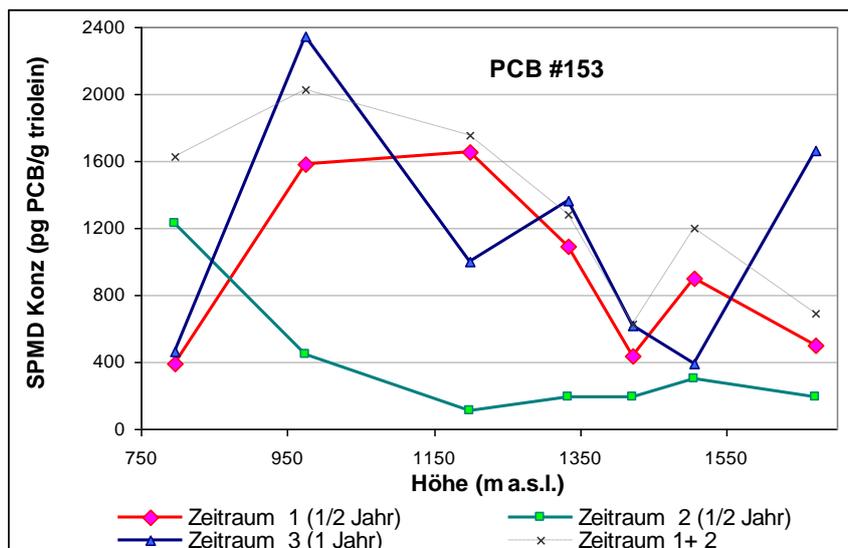


Abbildung 53: Akkumulierte PCB (pg PCB #153 g⁻¹ Triolein) im SPMD in Berchtesgaden am Höhenprofil. 2,5 Jahre Expositionszeit und eine einjährige Expositionszeit

Dies kann sehr wahrscheinlich auf die verschiedenen Temperaturbereiche während der beiden halbjährigen Perioden zurückgeführt werden: Die mittleren Temperaturen für die erste und zweite Periode betragen 10 bzw. 0°C. Dies könnte bedeuten, dass die in dieser ersten Periode höheren PCB-Konzentrationen in der Luft, zu höheren SPMD-Aufnahmen führten. Allerdings können saisonale Schwankungen der Konzentrationen in der Luft nicht vollständig die verschiedenen SPMD-Sequestrierungen in den Halbjahres-Perioden erklären. Die Unterschiede lassen sich vermutlich auf Schwankungen der Umweltbedingungen (vor allem der Temperatur), die die SPMD Aufnahme beeinflussen, zurückführen. Frühere Studien mit SPMD in Berggebieten zeigten, dass Aufnahmezeiten für SPMD, die bei Temperaturen oberhalb von -4°C exponiert waren, höher waren als entsprechende unterhalb dieses Schwellenwertes (Levy et al., 2009). Betrachtet man die SPMD Aufnahme der jährlichen Expositionszeit unter Berücksichtigung der akkumulierten Menge und der Tendenz mit der Höhe, so wird deutlich, dass diese der SPMD Aufnahme des ersten Halbjahrs der Expositionszeit ähnelt (rote und blaue Linien).

Aus dem Akkumulationsverhalten der Passivsammler kann geschlossen werden, dass die Indikator-PCB mit hohem Molekulargewicht das Gleichgewicht weder nach einem halben Jahr Expositionszeit noch nach einem Jahr erreichen. Würden die Verbindungen das Gleichgewicht innerhalb von 6 Monaten erreicht haben, wäre die Akkumulation für beide Halbjahre Expositionszeit ähnlich (rote und grüne Linien in Abbildung 52 und Abbildung 53). Der Grund dafür ist, dass unter Gleichgewichtsbedingungen, niedrigere Temperaturen einen höheren Verteilungskoeffizienten, K_{oa} , und damit eine größere Kapazität für die PCB-Akkumulation im SPMD bedeuten. Daher bestimmen die vorherrschenden Temperaturen am Ende der Expositionszeit die SPMD-Akkumulierung unter Gleichgewichtsbedingungen, wenn sich die Luftkonzentrationen der PCB nicht wesentlich ändern.

In der vorliegenden Studie war die mittlere Umgebungstemperatur unmittelbar vor der SPMD-Probenahme in den beiden halbjährigen Perioden ähnlich. Weiterhin wird, wenn die Akkumulation einer Chemikalie in der linearen Aufnahmephase des SPMD liegt, die Akkumulation in der jährlichen Expositionszeit voraussichtlich als die Summe der beiden Halbjahresperioden erscheinen: die Addition der roten und grünen Linien in den Figuren sollte mit der blauen Linie übereinstimmen. Mit dem Ziel, diesen Punkt zu visualisieren, ist eine gepunktete Linie hinzugefügt worden, die die Summe der beiden Halbjahresperioden repräsentiert.

6.4.2. PAH

Aus der Gruppe der PAH waren Benzo(j)fluoranthen und Benzo(b)fluoranthen schwer zu analysieren. Das Verteilungsmuster der Sequestrierung zeigt, dass im SPMD niedermolekulare PAH überwiegen. Zwei wichtige Faktoren zusammen mit der Tatsache, dass niedermolekulare PAH in höheren Konzentrationen in der Luft als hochmolekulare PAH vorliegen, bestimmen dieses Muster. Zunächst befinden sich niedermolekulare PAH überwiegend in der Gasphase und sind besser verfügbar für die Aufnahme in den SPMDs. Zweitens sinkt die Oktanol-Löslichkeit von PAH grundsätzlich mit der Zunahme der Molmasse (Martin et al., 2007), was zu einer geringeren Affinität für die Triolein-Phase führt und damit die Sequestrierung von hochmolekularen PAH verringert.

Die Sequestrierungsmengen in den Halbjahres-Expositionszeiten zeigten einen großen Unterschied zwischen Sommer und Winter, was auf die hohe SPMD-Aufnahme im Winter aufgrund der hohen PAH-Winteremission (Hausbrand) zurückgeführt werden könnte. Generell nimmt die Sequestrierung von PAH mit der Höhe ab, weil Kontaminationsquellen hauptsächlich in den Tälern liegen. Abbildung 54 und Abbildung 55 zeigen die Verteilungsmuster von Phenanthren (PHE, 1,9 % in der partikulären Phase) und Fluoranthen (FLA, 19,1% in der partikulären Phase) entlang des Höhenprofils. Da diese Verbindungen vor allem in der Gasphase vorkommen (Horstmann und McLachlan, 1998), kann nicht von einer linearen Aufnahmekinetik in den Passivsammlern ausgegangen werden. Somit entspricht die Akkumulation während einer einjährigen Expositionszeit nicht genau der Akkumulation, die sich aus der Summe der beiden Halbjahresperioden ergäbe.

Diese Verbindungen befinden sich wahrscheinlich im Gleichgewicht zwischen Atmosphäre (Gasphase) und Passivsammler, aber es ist nicht zu erwarten, dass die akkumulierte Menge am Ende der beiden Halbjahresperioden ähnlich wird, selbst wenn vergleichbare Temperatur- und Umweltbedingungen am Ende der beiden Halbjahresperioden vorherrschen. Dies ist vor allem auf den sehr unterschiedlichen atmosphärischen Input in den beiden untersuchten Halbjahresperioden zurückzuführen.

Im Rahmen eines früheren Projekts (BAYPOP), in dem Luftdaten aus dem Bayerischen Wald untersucht wurden, wurden die niedermolekularen PAH (Acenaphtylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen) gemessen und lagen im Durchschnitt bei 80% der gesamten erfassten PAH in Aktivsammlern bzw. 86% im SPMD.

Der Anteil dieser Verbindungen entspricht in der aktuellen Studie rund 98% der gesamten PAH. Obwohl PAH eindeutige Muster entlang des Höhenprofils aufzeigte und deutliche Unterschiede in den

verschiedenen Perioden beobachtet werden konnten, erscheint die Verwendung von SPMDs als quantitative Instrumente zur Bestimmung von Konzentrationen in der Luft nicht möglich, solange die Performance-Referenz-Substanzen (PRC) nicht verwendet werden können (vgl. Kap. 5.2.3). Dies ist ein wichtiger Unterschied zwischen den hier erhaltenen semi-quantitativen Daten und künftigen quantitativen Ergebnissen. Die verwendeten PRC in dieser Arbeit wurden fast vollständig von dem Passivsammler am Ende der Expositionszeit eliminiert. Es konnte festgestellt werden, dass kürzere Expositionszeiten als ein halbes Jahr ratsam wären; allerdings würde dadurch die Nachweisbarkeit verringert. Alternativ wird zukünftig die Ausrichtung der PRC auf längere Untersuchungsintervalle angepasst.

Tabelle 28: PAH-Konzentrationen in SPMDs ($\mu\text{g PAH g}^{-1}$ Triolein) am Höhenprofil Berchtesgaden

<i>½ Jahr Expositionszeit 10.05.2009-28.10.2009</i>							
	SP1-BG-1	SP1-BG-2	SP1-BG-3	SP1-BG-4	SP1-BG-5	SP1-BG-6	SP1-BG-7
ACY	6424	3379	n.n.	767	186	401	n.a.
ACE	2047	46	297	491	146	726	n.a.
FLU	27213	12461	14030	20689	11795	13614	7123
PHE	103826	28295	37237	42929	13349	58044	2501
ANT	2774	9441	1450	295	n.n.	670	24.6
FLA	8644	1094	3108	2400	n.n.	14427	n.n.
PYR	1894	194	362	1209	n.n.	399	n.n.
BaA	145	54.3	127	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
CHR	484	n.n.	352	152.3	n.n.	8.5	n.n.
BbF*	69.2	325	61.1	251	n.n.	634	8.8
BkF	156	161	133	72	n.n.	127	n.n.
BaP	127	0	260	76	n.n.	107	472
IcdP	117	0	201	n.n.	n.n.	245	n.n.
BghiP	72.5	6.0	109.0	n.n.	n.n.	401	84.6
DahA	6.3	27,2	26.2	n.n.	n.n.	n.n.	52.7
<i>½ Jahr Expositionszeit 28.10.2009-08.05.2010</i>							
	SP2-BG-1	SP2-BG-2	SP2-BG-3	SP2-BG-4	SP2-BG-5	SP2-BG-6	SP2-BG-7
ACY	4027	2195	1318	1144	850	481	484
ACE	699	1560	1068	1182	702	1353	n.n.
FLU	35692	45105	34797	41237	23792	31002	18253
PHE	182927	122036	61293	102703	40755	88377	21500
ANT	1866	1304	210	831	529	631	319
FLA	20059	14500	4306	10618	4187	10652	1880
PYR	342	1988	n.n.	487	1588	1502	n.n.
BaA	166	94.7	28.5	151.7	131.8	n.n.	27.6
CHR	279	591.1	209.6	n.n.	712.9	n.n.	63.8
BbF*	1085	597	609	144	448	n.n.	324
BkF	215	174	210	73.3	229	129	105
BaP	45.2	106	263	129	148	n.n.	124
IcdP	433	243	492	294	273	n.n.	237
BghiP	11.0	187	541	145	77	n.n.	66
DahA	n.n.	n.n.	96.2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
<i>1 Jahr Expositionszeit 10.05.2009-08.05.2010</i>							
	SP3-BG-1	SP3-BG-2	SP3-BG-3	SP3-BG-4	SP3-BG-5	SP3-BG-6	SP3-BG-7
ACY	n.a.	2041	1366	857	1283	4213	279
ACE	n.a.	2140	821	1240	649	573	146
FLU	n.a.	35485	28380	26874	26572	30602	22856
PHE	169906	141110	59998	75715	85051	140997	26383
ANT	2734	1530	n.n.	1209	820	33600	3845
FLA	10448	12697	4712	7353	3186	17300	2141
PYR	1446	901	759	1256	372	2336	n.n.
BaA	98	73	n.n.	103	63	166	29
CHR	378	786	237	158	131	348	n.n.
BbF*	497	705	413	406	298	654	319
BkF	94.9	196	137	96.1	70.4	348	92
BaP	53.9	179	n.n.	128	65.4	110	n.n.
IcdP	39.2	173	20	225	221	282	n.n.
BghiP	34.0	46.1	207	46.8	96.5	n.n.	143
DahA	74.5	46.0	288	13.6	16.3	220.8	65.8

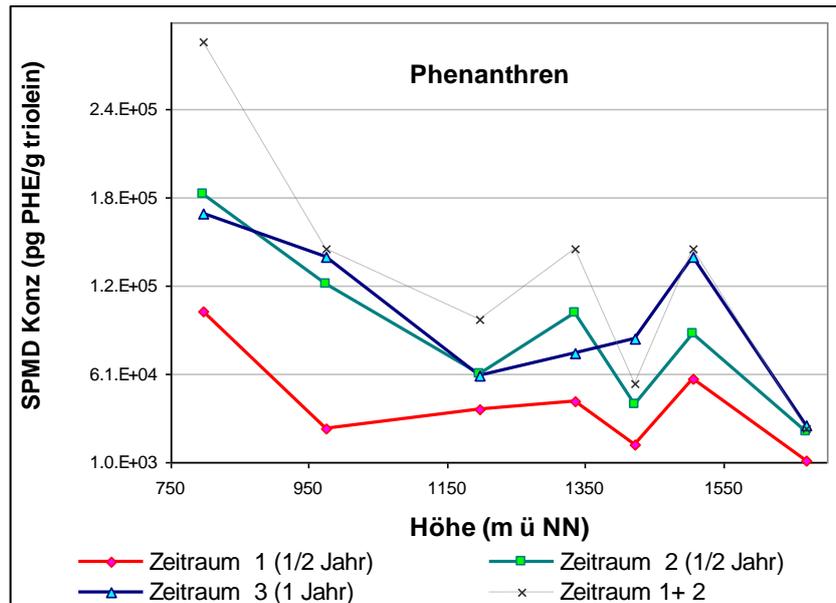


Abbildung 54: Akkumuliertes Phenanthren (pg PHE g⁻¹ Triolein) im SPMD in Berchtesgaden am Höhenprofil. Zwei Halbjahre Expositionszeit und eine einjährige Expositionszeit.

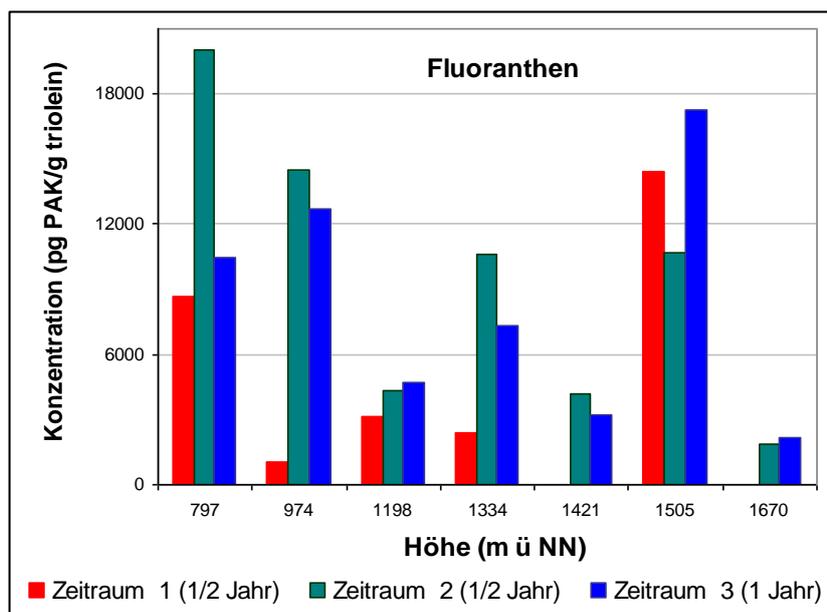


Abbildung 55: Akkumuliertes Fluoranthen (pg FLA g⁻¹ Triolein) im SPMD in Berchtesgaden am Höhenprofil. Zwei Halbjahre Expositionszeit und einjährige Expositionszeit.

6.4.3. OCP

Die hier analysierten 28 Pestizide decken ein breites Spektrum von physikalisch-chemischen Eigenschaften ab. Von diesen waren Aldrin und trans-Heptachlorepoxyd in den Passivsammlern nicht detektierbar, da die Konzentrationen in Reinluftgebieten, wie den Alpen, als sehr gering erachtet werden (MONARPOP, 2008). Trans-Heptachlorepoxyd ist überdies in der Umwelt nicht stabil und wandelt sich in oxy-Chlordan um. Im Fall von p,p'-DDD, o,p'-DDD, Heptachlor und Methoxychlor war die Detektierbarkeit gering (an der Bestimmungsgrenze: Daten nicht gezeigt). Die Daten bezüglich der restlichen Pestizide sind in Tabelle 29 zusammengefasst. Für die Diskussion der

Ergebnisse wurden diese Pestizide in Abhängigkeit von ihren Eigenschaften, historischer Nutzung und ihrer Aufnahme in die Passivsammler separat betrachtet. Diejenigen Verbindungen, die in geringen Konzentrationen in dem Passivsammler gefunden wurden, wurden nicht in die Diskussion einbezogen. Für die dominierenden Verbindungen wurde der relative Prozentsatz (Akkumulation der Summe der beiden Halbjahre im Verhältnis zur Gesamtakkumulation nach einem Jahr Expositionszeit) berechnet und am Ende der Tabelle 4 berücksichtigt. Dieser Prozentsatz ist ein grober Indikator für die Nähe zum Gleichgewicht oder zur linearen Aufnahme im Passivsammler, wenn folgende Bedingungen eingehalten werden: ähnliche Umweltbedingungen (insbesondere die Temperatur) und vergleichbare Schadstoff-Konzentrationen in der Luft am Ende der Expositionszeit. Die Temperaturen waren am Ende beider Halbjahres-Perioden vergleichbar. Die Konzentration der Pestizide variierte abhängig vom untersuchten Pestizidtyp. Die Verbindungen, deren Kinetik noch im linearen Bereich zu erwarten ist, zeigen eine relative Beziehung zwischen der Summe der Halbjahres- Expositionszeiten und der ganzjährigen Periode in der Nähe von 1 (100%). Es wird gefolgert, dass die Werte, die in der Nähe von 50% liegen, Gleichgewichtsbedingungen im Passivsammler nur für Verbindungen aufzeigen, die keine signifikante Abweichung in ihrer Luftkonzentrationen am Ende der Expositionszeit haben.

Aus dieser Gruppe wird auf die Betrachtung der Verbindungen α -HCH und γ -HCH fokussiert. Diese Verbindungen weisen höhere Konzentrationen in den Sommermonaten aufgrund der saisonalen Ausbringung von Pestiziden auf (Gouin et al, 2005). Die früheren Luftmessungen im Alpenraum bestätigen diese Annahme (MONARPOP Technical Report). Als Beispiel wurde α -HCH dargestellt (Abbildung 56). Es wird ein deutlicher Unterschied zwischen beiden Zeiträumen beobachtet, wobei während der Winterzeit (grüne Linie) geringere Mengen als während der Sommermonate (rote Linie) akkumuliert werden. Dieser Effekt wird auch für den Rest der Isomere innerhalb dieser Stoffgruppe beobachtet (Tabelle 29).

Ein Grund für deren höhere Aufnahme in der Sommerzeit sind zweifelsohne die höheren Konzentrationen in der Luft. Darüber hinaus wird die Sampler-Aufnahme stark von der Umgebungstemperatur beeinflusst, was zu niedrigeren Aufnahmeraten bei Temperaturen unter 4°C und damit zu einer geringen Akkumulation im zweiten Halbjahr der Expositionszeit führt (grüne Linie). Obwohl frühere Studien Unterschiede entlang von Höhenprofilen gefunden haben (Daly et al., 2007, Tremolada et al., 2008), konnten hier keine klaren Tendenzen hinsichtlich der Profile festgestellt werden.

Tabelle 29: OCP-Konzentrationen in SPMDs (pg Pestizide g⁻¹ Triolein) am Höhenprofil Berchtesgadens (BG). SP1: erstes ½ Jahr, SP2: zweites ½ Jahr, SP3: 1 Jahr. Expositionszeit. n.n. = nicht nachweisbar; n.a. = nicht analysierbar.

<i>½ Jahr Expositionszeit 10.05.2009-28.10.2009 (Sommer auf Winterzeit)</i>							
Verbindung	SP1-BG-1	SP1-BG-2	SP1-BG-3	SP1-BG-4	SP1-BG-5	SP1-BG-6	SP1-BG-7
α-HCH	1656	1629	1932	2612	2234	1629	1871
β-HCH	168	120	167	154	107	120	95
γ-HCH	3662	4114	3352	3163	1592	4114	1312
δ-HCH	105	115	87.4	96.9	56.6	115	53.0
ε-HCH	36.4	55	n.n.	86.5	n.n.	55	37.7
Pentachlorbenzol	913	822	946	1033	975	822	757
Hexachlorbenzol	10424	12847	15477	14916	12475	12847	9707
Pentachloranisol	1533	1099	1302	1703	1284	1099	1098
Octachlorstyrol	166	276	337	446	214	354	268
4,4'-DDT	944	743	1651	557	125	743	356
2,4'-DDT	123	467	134	630	233	467	386
4,4'-DDE	914	986	1130	1063	427	986	480
2,4'-DDE	127	64	92	98	34.1	64.1	61
trans-Chlordan	77	107	132	143	92	158	97
cis-Chlordan	255	245	380	435	268	471	316
oxy-Chlordan	206	199	276	249	185	196	151
cis-Heptachlorepoxyd	513	515	658	619	399	542	410
Dieldrin	330	770	1257	1332	764	879	800
Endrin	13.8	n.n.	68.0	46.3	n.n.	n.n.	37.8
α-Endosulfan	3612	3688	4581	4279	2860	4974	3919
β-Endosulfan	207	357	408	500	214	411	339
Mirex	28.4	56.1	51.3	63.3	33.7	65.5	51.8
<i>½ Jahr Expositionszeit 28.10.2009-08.05.2010 (Winter auf Sommerzeit)</i>							
	SP2-BG-1	SP2-BG-2	SP2-BG-3	SP2-BG-4	SP2-BG-5	SP2-BG-6	SP2-BG-7
α-HCH	552	634	525	652	528	589	615
β-HCH	44.7	54.4	34.1	36.0	n.a.	46.1	58.4
γ-HCH	n.n.	585	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	339
δ-HCH	49.1	55.2	29.4	44.8	n.n.	n.n.	n.n.
ε-HCH	n.n.	17.8	13.7	13.9	n.n.	n.n.	n.n.
Pentachlorbenzol	820	1397	1721	1702	1610	1427	1629
Hexachlorbenzol	11561	14850	16602	17684	12448	15749	9247
Pentachloranisol	837	1332	1126	1354	870	1098	866
Octachlorstyrol	214	353	281	372	228	n.a.	293
4,4'-DDT	227	408	143	221	226	337	325
2,4'-DDT	190	253	136	208	186	274	230
4,4'-DDE	387	489	322	546	270	651	322
2,4'-DDE	50.8	64.5	49.9	73.1	44.4	65.9	64.0
trans-Chlordan	87.6	104	82.3	98.7	98.7	0.0	128
cis-Chlordan	158	207	202	276	158	266	323
oxy-Chlordan	74.5	78.2	83.6	99	80	n.n.	98
cis-Heptachlorepoxyd	174	194	179	218	194	243	249
Dieldrin	264	579	402	574	447	563	581
Endrin	n.n.	29	n.n.	39	n.n.	n.n.	38
α-Endosulfan	1936	2830	2332	3746	3126	4570	5421
β-Endosulfan	43.7	304	124	71.1	57.6	274	201
Mirex	42.0	32.6	24.2	51.4	32.7	n.n.	51.2

Tabelle 30: OCP-Konzentrationen in SPMDs (pg Pestizide g⁻¹ Triolein) am Höhenprofil Berchtesgadens (BG). SP3: 1 Jahr Expositionszeit. n.n. = nicht nachweisbar n.a.= nicht analysierbar.

Verbindung	1 Jahr Expositionszeit 10.05.2009-08.05.2010						
	SP3-BG-1	SP3-BG-2	SP3-BG-3	SP3-BG-4	SP3-BG-5	SP3-BG-6	SP3-BG-7
α-HCH	1768	2148	1948	1685	2309	1788	2169
β-HCH	196	257	169	193	181	151	217
γ-HCH	3767	4535	2533	3248	2878	2457	3723
δ-HCH	153	318	92.7	112	107	126	126
ε-HCH	76.1	100	43.6	0	58.4	65.8	51.4
Pentachlorbenzol	n.a.	1296	1643	1241	1929	1396	1643
Hexachlorbenzol	14777	15308	19246	14451	18106	18710	11800
Pentachloranisol	1540	1684	1526	1396	1526	1295	1461
Octachlorstyrol	453	618	487	671	469	574	526
4,4'-DDT	1324	1581	730	1039	690	599	1133
2,4'-DDT	755	970	571	826	563	560	950
4,4'-DDE	1291	1340	1148	1248	704	1194	727
2,4'-DDE	172	155	117	132	164	115	189
trans-Chlordan	158	209	204	154	228	202	242
cis-Chlordan	388	517	470	397	480	504	645
oxy-Chlordan	256	310	248	211	355	222	339
cis-Heptachlorepoxyd	657	926	732	719	924	673	918
Dieldrin	984	1378	1123	1331	1129	1196	936
Endrin	42.2	55.4	52.5	54.4	49.7	48.8	73.3
α-Endosulfan	4923	7314	6153	7946	6885	7388	12371
β-Endosulfan	375	680	455	617	482	316	960
Mirex	45.0	84.3	58.2	86.9	83.9	87.2	114
	<i>Relative Anteil: ((Summe ½ Jahr Expositionszeiten)/1JahrExpositionszeit)*100</i>						
	SP3-BG-1	SP3-BG-2	SP3-BG-3	SP3-BG-4	SP3-BG-5	SP3-BG-6	SP3-BG-7
α-HCH	80	100	79	52	84	69	87
β-HCH	92	128	84	102	169	65	142
γ-HCH	105	157	76	103	181	48	226
δ-HCH							
ε-HCH							
Pentachlorbenzol	-	60	62	45	75	98	69
Hexachlorbenzol	67	59	60	44	73	58	62
Pentachloranisol	65	67	63	46	71	45	74
Octachlorstyrol	119	104	79	82	106	128	94
4,4'-DDT	113	173	41	134	196	47	166
2,4'-DDT	242	108	212	99	135	56	154
4,4'-DDE	99	104	79	78	101	59	91
2,4'-DDE							
trans-Chlordan							
cis-Chlordan	94	115	81	56	113	73	101
oxy-Chlordan	91	112	69	61	134	87	137
cis-Heptachlorepoxyd	96	131	87	86	156	69	139
Dieldrin	166	102	68	70	93	73	68
Endrin							
α-Endosulfan	89	112	89	99	115	65	132
β-Endosulfan	150	103	85	108	177	34	178
Mirex							

Die SPMD verhalten sich somit nicht wie ein kinetischer Sampler (vgl. gestrichelte Linie mit blauer Linie), sind aber auch nicht im Gleichgewicht mit der Umgebungsluft. Im Gleichgewicht würden für die Winterhalbjahresperiode der Expositionszeiten (grüne Linie) ähnliche Mengen wie in der ganzjährigen Periode (blaue Linie) akkumuliert. Andererseits könnte jedoch auch eine sehr geringe Desorption der HCH - konträr zur Theorie - die Befunde erklären.

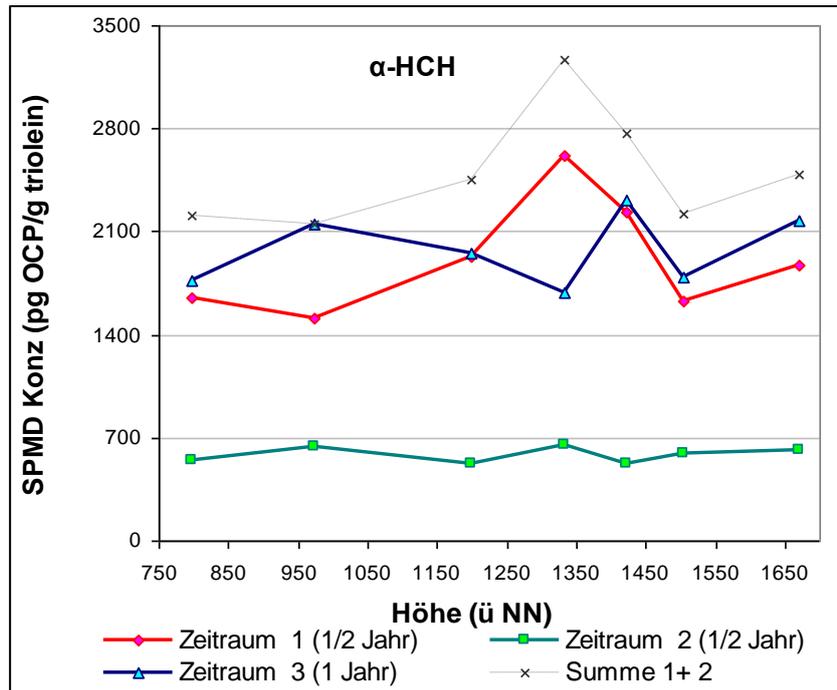


Abbildung 56: Akkumuliertes α -HCH ($\text{pg } \alpha\text{-HCH g}^{-1}$ Triolein) in SPMD in Berchtesgaden entlang des Höhenprofils für zwei halbjährliche Expositionsperioden und eine jährliche Periode. Die gestrichelte Linie symbolisiert die Summe der beiden Halbjahresperioden.

In der Stoffgruppe der HCB, PeCB, Pentachloranisol und Oktachlorstyrene akkumulieren die höchsten Stoffmengen in den SPMDs. HCB und das assoziierte PeCB haben eine hohe Affinität zur Gasphase und sind in der Atmosphäre global in größeren Mengen als viele andere Pestizide vorhanden. Diese Verbindungen mit Ausnahme der Oktachlorstyrene scheinen ein Gleichgewicht im SPMD in weniger als 6 Monaten Expositionszeit zu erreichen (siehe prozentuale Werte am Ende der Tabelle 30).

Eine klare Tendenz für diese Verbindungen entlang des Höhenprofils konnte nicht nachgewiesen werden, da diese Verbindungen vermutlich ähnliche Anreicherungen entlang des Höhenprofils aufweisen. Dies ist kongruent mit früheren Ergebnissen, die im Rahmen des Projekts MONARPOP erhalten wurden (Levy et al., 2009), und auch mit der Tatsache, dass diese Verbindungen die niedrigsten K_{oa} Werte von allen Verbindungen, die hier untersucht wurden, haben (Shen und Wania, 2005). Niedrige K_{oa} Werte bedeuten eine geringe Akkumulationskapazität und somit eine schnelle Sättigung des SPMDs mit diesen Verbindungen. Als Beispiel für diese Gruppe wurde die Vertikalverteilung für HCB dargestellt (Abbildung 57). Sowohl die auftretenden Temperaturen als auch die Luftkonzentrationen dürften am Ende beider Halbjahresexpositionszeiten ähnlich gewesen sein. Dies erklärt die ähnlichen Sequestrierungen für die halbjährigen Expositionszeiten unter Gleichgewichtsbedingungen (vgl. rote und grüne Linien, Abbildung 57). Dagegen zeigen Verbindungen, die nicht im Gleichgewicht stehen, eine höhere Akkumulation während der ersten Halbjahresexposition.

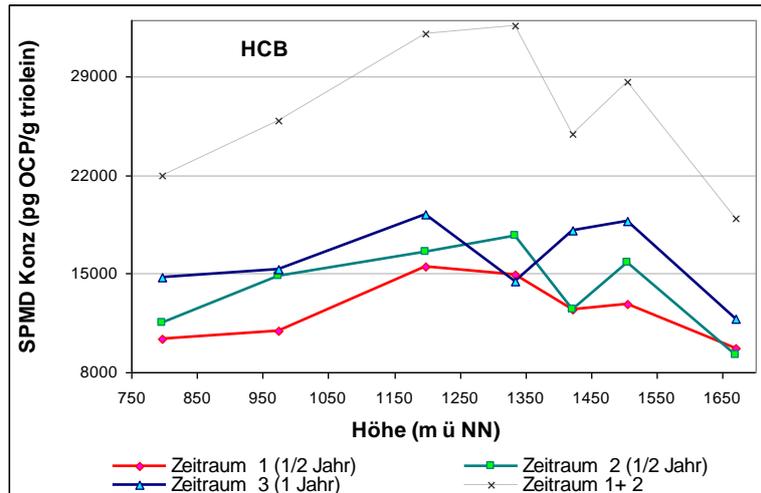


Abbildung 57: Akkumuliertes HCB ($\text{pg } \alpha\text{-HCB g}^{-1} \text{ Triolein}$) in SPMD in Berchtesgaden entlang des Höhenprofils für zwei halbjährliche Expositionsperioden und eine jährliche Periode. Die gestrichelte Linie symbolisiert die Summe der beiden $\frac{1}{2}$ Jahres Perioden.

Für DDTs, Chlordane, Dieldrin und Endosulfane kann Folgendes festgestellt werden: Vor allem aufgrund der Temperaturdifferenz in den Halbjahresexpositionszeiten, wie sie bei den nachfolgend betrachteten Chemikaliengruppen mit mittlerem und hohem K_{oa} Wert beobachtet wurde, werden im Sommerhalbjahr höhere Akkumulationen erwartet.

Frühere Studien (Levy et al., 2009) zeigten die lineare Aufnahme für einige Verbindungen dieser Stoffgruppe in den SPMDs; die aktuellen Daten lassen dagegen eine endgültige Schlussfolgerung nicht zu (siehe Prozentsätze am Ende der Tabelle). Trotzdem sammelten sich während des ersten Halbjahres größere Mengen an als während der zweiten Periode, was den früheren Beobachtungen (MONARPOP) entsprach. Die Abbildung 58 zeigt die Verbindung dieser Gruppe, die die höchste Akkumulierung in den SPMDs aufweist.

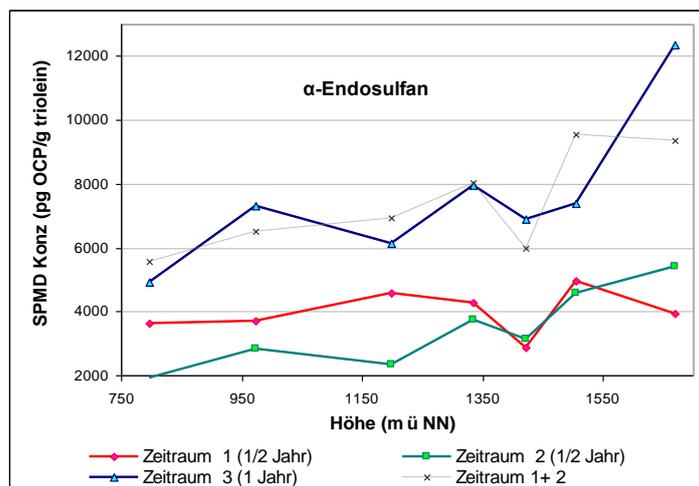


Abbildung 58: Akkumuliertes α -Endosulfan ($\text{pg } \alpha\text{-Endosulfan g}^{-1} \text{ Triolein}$) in SPMD in Berchtesgaden entlang des Höhenprofils für zwei halbjährige Expositionsperioden und für eine einjährige Expositionszeit. Die gestrichelte Linie symbolisiert die Summe der beiden $\frac{1}{2}$ -jährigen Expositionen.

6.5. Vertikalprofil der Bodenproben im NP BG

Die Probenahme für die Bodenuntersuchungen in POPALP erfolgten im Durchschnitt etwa 30 Meter horizontal versetzt zu den Probenahmestellen im MONARPOP-Projekt. Ebenfalls verändert wurde die Horizonteinteilung. Im Rahmen von MONARPOP wurde nur die Humusschicht und der Mineralboden untersucht, während im Rahmen von POPALP sechs Horizonte unterschieden wurden (siehe Tabelle 31). Dabei entsprechen die ersten beiden Schichten, die Streuauflage und schwerpunktmäßig der O-Horizont, aus POPALP in erster Näherung der Humusschicht aus MONARPOP und die nächsten beiden Schichten, insbesondere der Ah-Horizont, dem Mineralboden. Insgesamt erwies sich die Trennung der Bodenschichten, insbesondere vor allem auf den steilen Flächen und höheren Messpunkten, mitunter als nicht ganz unproblematisch.

Die Ergebnisse müssen vor dem Hintergrund weiterer Parameter, wie z.B. dem C/N-Verhältnis oder dem pH-Wert interpretiert werden (Tabelle 32). Die Anteile organischen Kohlenstoffs im O-Horizont sind vor allem auf den stärker geneigten Flächen, BG 3 und BG 6 größer.

Tabelle 31: Kohlenstoffanteil (C-org [%]) im Boden entlang des Höhenprofils NP BG

	BG 1	BG 2	BG 3	BG 4	BG 5	BG 6
O-Horizont	40,9	40,7	49,7	40,0	47,1	49,7
Ah-Horizont	14,1	8,1	31,4	8,7	23,6	16,4

Tabelle 32: pH-Wert (CaCl₂) in den Horizonten der Böden entlang des Höhenprofils NP BG

BG 1	Of+Oh: 5.5	IAh: 6.9	IBv-cCv: 7.5	IcICv: 7.8	IcICn: 8.0
BG 2	Of:4.2	IAh: 4.6	IBv: 7.2	IIBv-cCv1: 7.6	IIBv-cCv2: 7.8
BG 3	Of+Oh: 4.4	IAh: 6.1	IBv-Ah: 7.2	IIBv-cCv: 7.5	IICv: 7.5
BG 4	Of: 4.2	IAh: 5.0	IBv: 5.9	IIBv-cCv1: 7.5	IIBv-cCv2: 7.6
BG 5	Of: 4.2	IAh: 4.7	IBv: 7.0	IIBv-cCv1: 7.5	IIBv-cCv2: 7.6
BG 6	Of+Oh: 4.0	IAh: 5.8	IICv1: 7.4	IICv2: 7.6	

6.5.1. PCDD/F und PCB

Die Ergebnisse aus MONARPOP und POPALP liefern für die Substanzgruppen der Dioxine, Furane und PCB ähnliche Ergebnisse; die Analysen in MONARPOP erfolgten beim UBA Wien, in POPALP am LfU. Da das LfU keine PCDD/PCDF-Homologensummen bestimmte, wurden für den Vergleich von MONARPOP und POPALP bei den PCDD/F die Ergebnisse von ausgewählten Einzelkongenere und des WHO-TEQ verwendet. Für die Substanzen HpCDD, OCDD, OCDF, Summe der 6 Indikator-PCB und die entsprechenden WHO-TEQ-Werte sind die Ergebnisse im Vergleich dargestellt (Abbildung 60 bis Abbildung 64). Durch die Verdichtung des Transekts in POPALP wird die Tendenz einer vertikalen Zunahme der Konzentrationen im Boden sowohl im Humus als auch im Mineralboden klarer. Bemerkenswert sind die Konzentrationen auf den Flächen BG 3 und BG 5, die durch ein besonderes Mikroklima charakterisiert sind. Allerdings zeigt sich auch, dass in Böden mit höherem organischem Kohlenstoffanteil auf Grund der größeren Persistenz die Konzentrationen höher sind. Das Verhältnis zwischen den Konzentrationen im oberen Mineralboden, d.h. dem A-Horizont, und dem Auflagehumus (O-Horizont) ist nicht einheitlich. Im unteren Mineralboden, d.h. den B- und C-Horizonten, der in MONARPOP nicht analysiert wurde, waren die Gehalte der Einzelkongenere von PCDD/F und PCB meist sehr niedrig und lagen z.T. unter der analytischen Bestimmungsgrenze. Die Gehalte von OCDD und OCDF lagen im unteren Mineralboden um den Faktor 5-10 unterhalb der Werte in der Streu (L-Horizont).

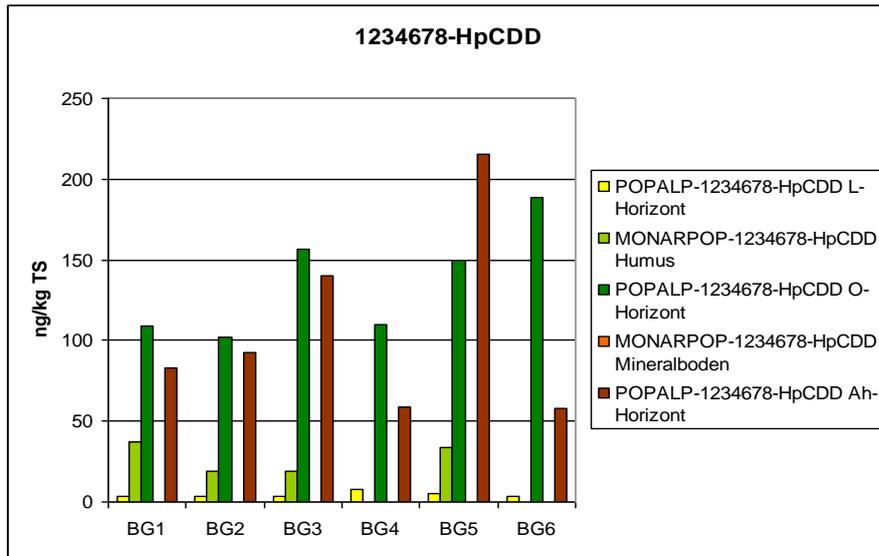


Abbildung 59: 1234678-HpCDD am Höhenprofil im Humus und Mineralboden im Vergleich MONARPOP-POPALP

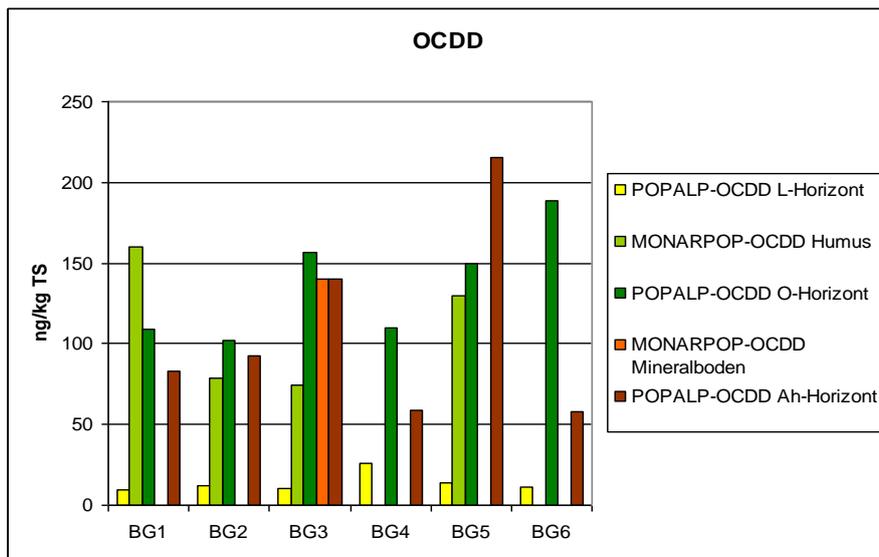


Abbildung 60: OCDD am Höhenprofil im Humus und Mineralboden im Vergleich MONARPOP-POPALP

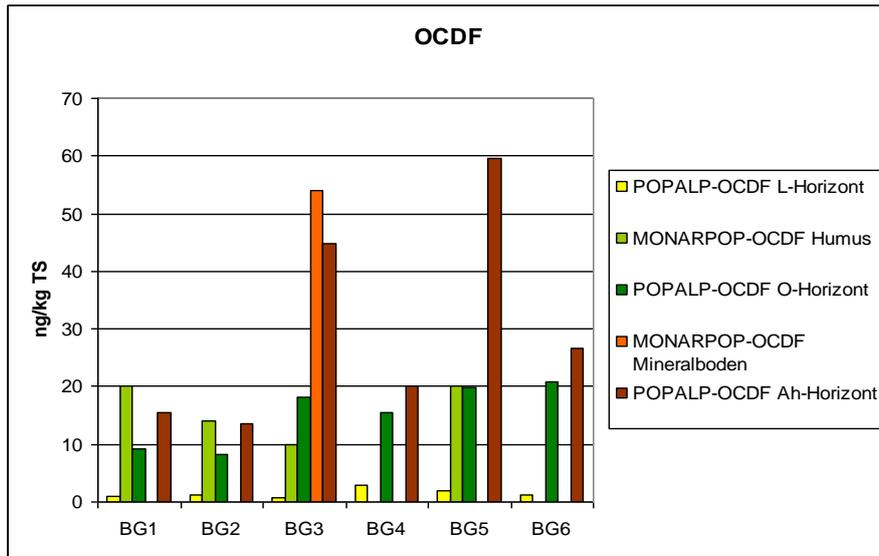


Abbildung 61: OCDF am Höhenprofil im Humus und Mineralboden im Vergleich MONARPOP-POPALP

Hinsichtlich der PCDD/F-Konzentrationen (Summe PCDD/F) wiesen im Vergleich zum Raum Berchtesgaden (BG 5: 394 ng/kg TS; in POPALP wohl deutlich höher) andere Standorte am nördlichen Alpenrand, insbesondere im Werdenfelser Land und in Ober- und Niederösterreich (bis 650 ng/kg TS), deutlich höhere Belastungen auf. Geringere Werte wurden in den Zentralalpen (<150 ng/kg TS) registriert (MONARPOP, 2008). Der Vergleich MONARPOP zu POPALP zeigt einen leicht positiven Trend bei den Konzentrationen im Boden.

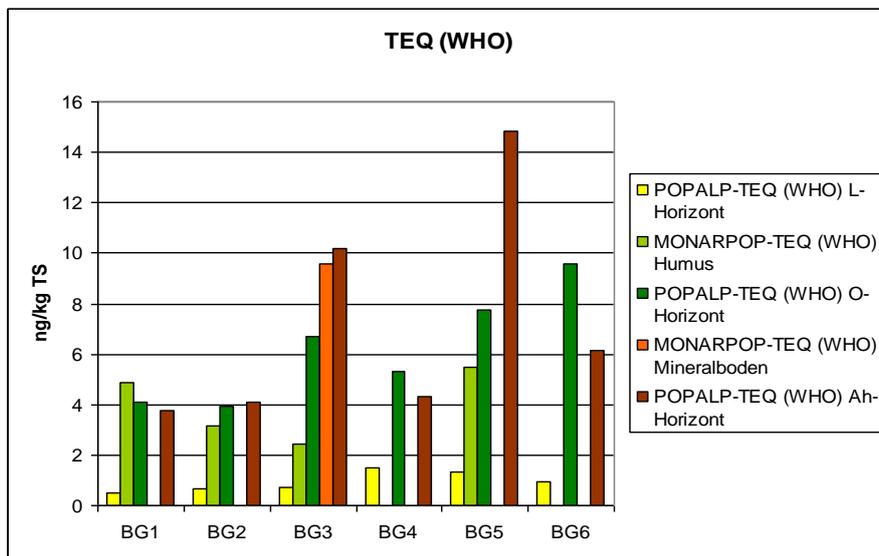


Abbildung 62: WHO-TEQ der PCDD/F am Höhenprofil im Humus und Mineralboden im Vergleich MONARPOP-POPALP

Im gesamten Alpenraum, der in MONARPOP länderübergreifend untersucht wurde, schwankten für mittlere Höhen (z.B. BG 5) die Toxizitätsäquivalente zwischen 1.5 (Zentralalpen) und ca. 10 ng TEQ/kg TS (Alpenrand: Oberösterreich).

In Abbildung 63 ist die Summe aus den 6 Indikatorkongeneren PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153 und PCB 180 dargestellt; die PCB-Gesamtsumme kann näherungsweise aus den 6 Indikatorkongeneren * Faktor 5 abgeschätzt werden. Der Konzentrationsbereich für die Summe der 6 Indikator-PCB in MONARPOP lag alpenweit zwischen 3200 und 17200 ng/kg TS (BG 5: 8400 ng/kg TS) und in einem an quellenfernen Standorten 1993 durchgeführten österreichischen Vorläuferprojekt bei 200-7500 ng/kg TS (Weiß et al., 2000). Weiter westlich am oberbayerischen bzw. schwäbischen Alpenrand lagen in MONARPOP um ca. 50% höhere Konzentrationen im Humus vor als an BG 5.

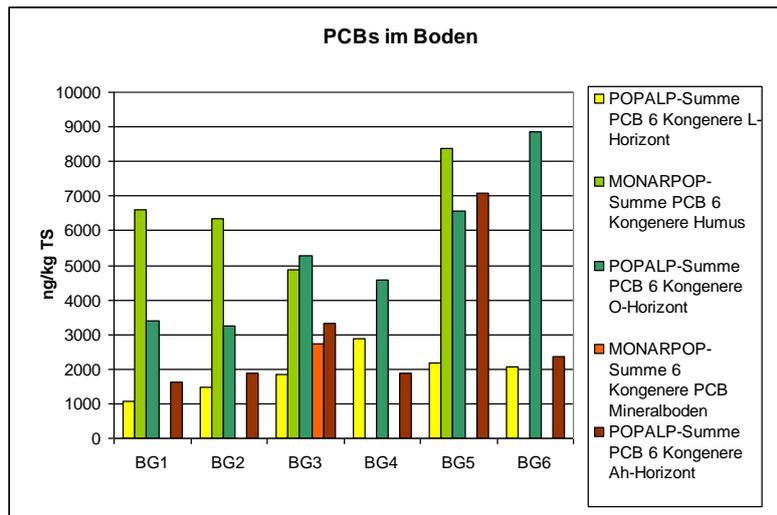


Abbildung 63: Summe der 6 Indikator-PCB am Höhenprofil im Humus und Mineralboden im Vergleich MONARPOP-POPALP

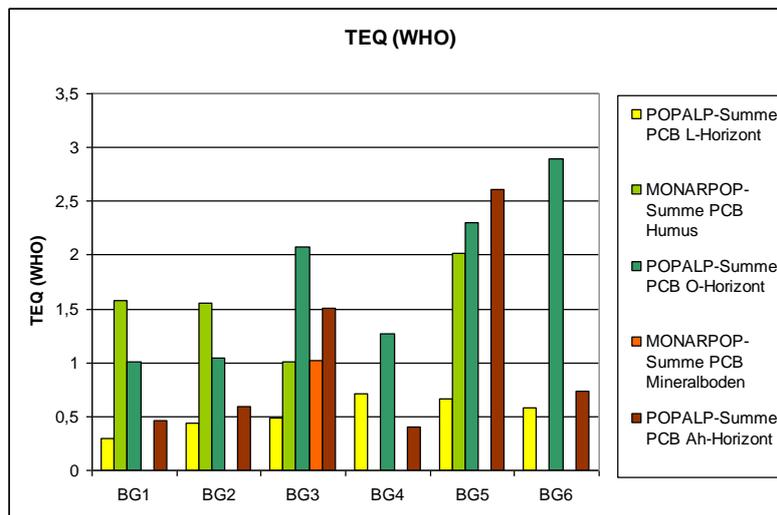


Abbildung 64: WHO-TEQ der PCB am Höhenprofil im Humus und Mineralboden im Vergleich MONARPOP-POPALP

Vergleicht man die Ergebnisse aus MONARPOP und POPALP, so zeigt sich bei den PCDD/F und PCB in Talnähe vielfach mit der Zeit eine Abnahme, während im mittleren und oberen Hangbereich eine leichte Zunahme der Belastungen im Boden zu erkennen ist. In der Regel sind die PCB-Konzentrationen im Humus höher als im Mineralboden. Die Streu, die in POPALP eigens analysiert

wurde, weist deutlich geringere PCB-Konzentrationen als der Boden auf. Das Verhältnis der Gehalte in der Streu zu denjenigen im Humus ist jedoch bei den PCB deutlich höher als bei den PCDD/F. Dass der Vertikalverlauf der PCB-Konzentrationen im Humus und dem oberen Mineralboden mit den Maxima an den Flächen BG 3 und BG 5 nicht mit dem Vertikalverlauf der Konzentrationen in der Streu (Maximum bei BG 4, ebenso bei den PBDE) übereinstimmt, kann mit dem unterschiedlichen Mikroklima der Bestände am Hang und dem unterschiedlichen Abbauverhalten erklärt werden; BG 3 und BG 5 sind steile, wenig besonnte Nordhänge, wo ein Streuabbau und ein entsprechender Abbau der betrachteten Substanzgruppen in den Bodenschichten eingeschränkt sind.

6.5.2. Mikro-EROD-Bioassay

Bodenproben von den 6 Standorten des Höhenprofils wurden auf ihren Gehalt an dioxin-ähnlichen Stoffen mittels Mikro-EROD-Bioassay analysiert. Die Werte nach einer 24-stündigen Inkubation repräsentieren die Stoffe (z.B. polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe), die noch in der Zelle metabolisiert werden können und dadurch als CYP1A1-Induktoren inaktiviert werden. Die Ergebnisse nach 72 h Inkubation geben die persistenten dioxin-ähnlichen Stoffe (DLC) wieder. In Tabelle 33 sind die Ergebnisse des EROD-Bioassays am L, O und A Horizonten des Höhenprofils zusammengefasst.

Tabelle 33: EROD Ergebnisse (TE pg TCDD g⁻¹ TS) nach 24 und 72 Stunden Inkubation (n=3). n.n.: nicht nachweisbar.

<i>Bodenprobenkennung</i>	<i>Horizont</i>	<i>Höhe (m ü NN)</i>	<i>EROD 24 Stunden TE-Wert (pg TCDD g⁻¹ trocken Boden)</i>	<i>EROD 72 Stunden TE-Wert (pg TCDD g⁻¹ trocken Boden)</i>
BG 1-110509	L	797	4.2 ± 0.2	n.n.
BG 2-110509	L	974	7.2 ± 3.7	n.n.
BG 3-110509	L	1198	5.1 ± 1.6	n.n.
BG 4-110509	L	1334	5.0 ± 0.3	3.0 ± 0.2
BG 5-110509	L	1421	3.7 ± 0.3	n.n.
BG 6-110509	L	1505	12.5 ± 4.2	3.3 ± 0.4
BG 1-110509	Oh Of +	797	20.5 ± 3.2	10.2 ± 0.3
BG 2-110509	Oh Of	974	18.2 ± 7.7	7.6 ± 0.4
BG 3-110509	Oh Of +	1198	89 ± 18	15.7 ± 4.4
BG 4-110509	Oh Of	1334	24.7 ± 11.5	6.0 ± 0.3
BG 5-110509	Oh Of	1421	85 ± 3	9.5 ± 4.5
BG 6-110509	Oh Of +	1505	84 ± 26	9.3 ± 0.5
BG 1-110509	Ah	797	56.2 ± 9.4	6.2 ± 0.3
BG 2-110509	Ah	974	11.8 ± 3.1	7.4 ± 2.3
BG 3-110509	Ah	1198	117 ± 25	9.2 ± 1.3
BG 4-110509	Ah	1334	24 ± 5	5.0 ± 1.6
BG 5-110509	Ah	1421	107 ± 19	29.6 ± 0.4
BG 6-110509	Ah	1505	46 ± 17	6.4 ± 0.6

Bei den O- und A-Horizonten ist eine hohe Akkumulation von Stoffen zu erkennen. Der L-Horizont beinhaltet vorwiegend Nadelstreu, die im Vergleich mit den anderen Horizonten keine signifikante Menge an dioxin-ähnlichen Stoffen akkumulieren kann. Die 72-stündigen L-Horizont-Werte entsprechen stärker den 2005 ermittelten Nadelwerten des Projekts MONARPOP, die jedoch häufig unter der Bestimmungsgrenze lagen. Entlang des Höhenprofils ist kein spezifischer Zusammenhang zur Höhe ersichtlich; aber ein Peak erscheint in ca. 1200 m ü NN nach 24 und 72 Stunden Inkubation. Außerdem wurden generell höhere Werte an höher gelegenen Standorten des Profils detektiert.

Aus Tabelle 33 ist ersichtlich, dass das Muster in den O- und A- Horizonten beibehalten bleibt. Das bedeutet, dass die auftretenden hohen EROD-Werte an einem Standort für die beiden Horizonte, A und O, hoch waren. Die Höhenprofilmuster des Bodens sind in den Abbildung 65 bis Abbildung 67 dargestellt.

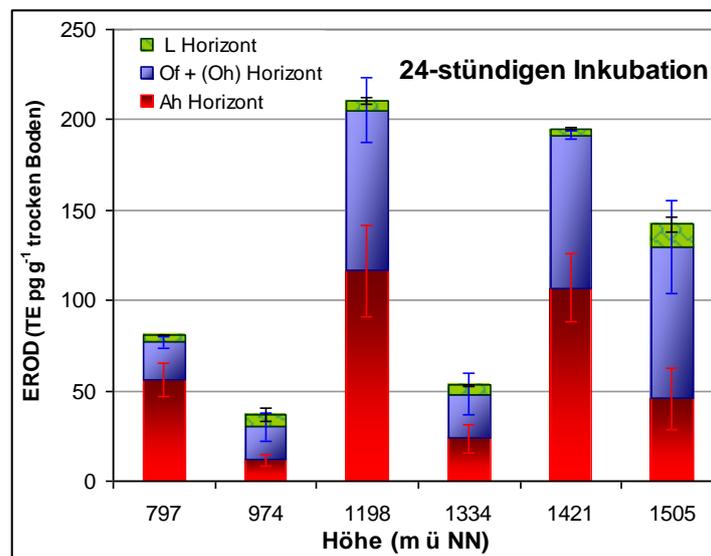


Abbildung 65: EROD-Werte (TE pg TCDD g⁻¹ trockener Boden) nach 24 Stunden Inkubation von L, O und A Horizonten am Höhenprofil (n=3). Die Quantifizierungsgrenze für EROD ist 3 pg TE g⁻¹ trockener Boden. TE: Toxizitätsäquivalente.

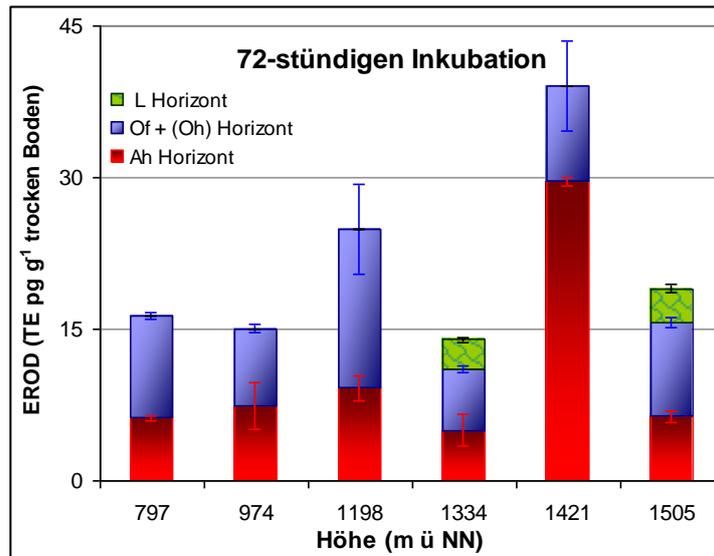


Abbildung 66: EROD-Werte (TE pg TCDD g⁻¹ trockener Boden) nach 72 Stunden Inkubation von L, O und A Horizonten am Höhenprofil (n=3).

Die persistenten dioxin-ähnlichen Stoffe sind gegenüber den nicht-persistenten Stoffen (24 Stunden Inkubation) in geringen Konzentrationen vertreten. Die hier dargestellten Ergebnisse liegen in derselben Größenordnung wie die EROD-Werte aus MONARPOP (Levy et al., 2011), die sich auf 6 Höhenprofile und 25 Standorte beziehen (Levy et al., 2011).

Als Ergänzung wurden EROD-Ergebnisse, die aus MONARPOP stammen, mit denjenigen aus POPALP verglichen. Da in MONARPOP die Bodenprobenahme ohne Horizontdifferenzierung durchgeführt wurde, wurden die EROD Werte von den L-, O- und A-Horizonten für jeden Standort einbezogen und abgewogen.

Die Übereinstimmung zwischen den MONARPOP- und POPALP-Ergebnissen kann als befriedigend bezeichnet werden (Abbildung 67). Lediglich der POPALP-Boden des Beprobungspunkts BG 3 (1198 m ü NN) löst einen deutlich höheren Response als der entsprechende (ca. 50 m entfernte) MONARPOP-Boden BG 3 (1210 m ü NN) nach 24 Stunden Inkubation aus.

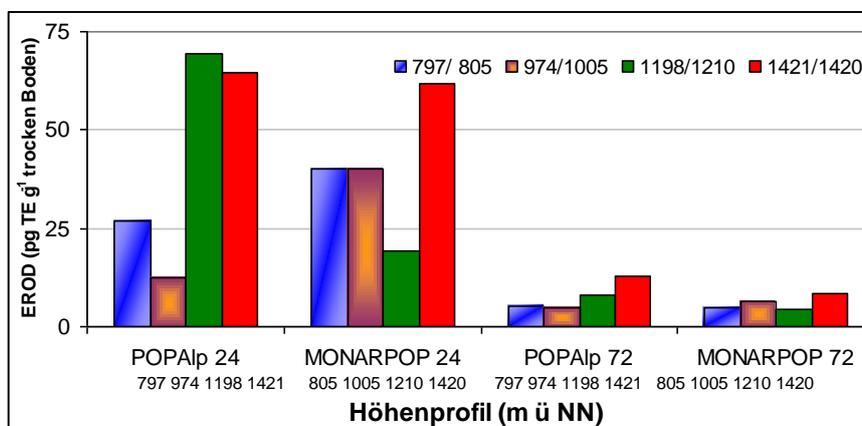


Abbildung 67: Vergleich zwischen POPALP- und MONARPOP-EROD-Werte (TE pg TCDD g⁻¹ trockener Boden) nach 24 und 72 Stunden Inkubation an vier BG 1, BG 2, BG 3 und BG 5 (n=3). 24 und 72 entsprechen 24 und 72 Stunden Inkubation.

6.5.3. PAH

Bei den PAH erfolgten die Analysen beim italienischen Projektpartner (MONARPOP) bzw. im IÖC/HMGU (POPALP), die vergleichbare analytische Voraussetzungen gewährleisteten. Am Höhenprofil Berchtesgaden ergab sich für die Beprobung in MONARPOP kein einheitlicher Vertikalgradient für die einzelnen PAH (Abbildung 68).

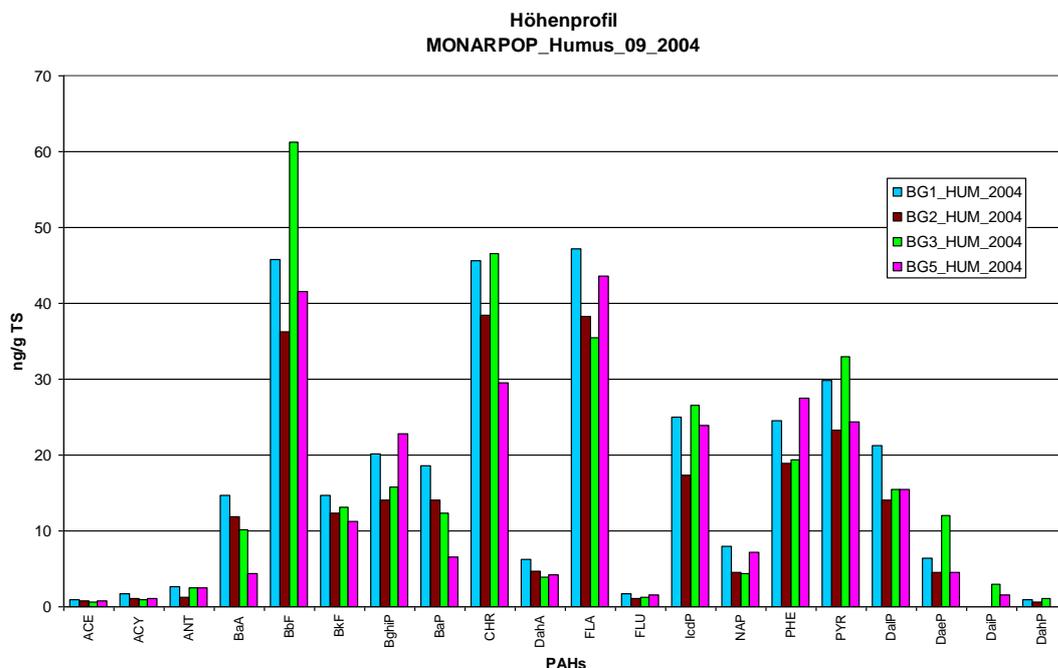


Abbildung 68: Vertikalverteilung der PAH im Humus am Höhenprofil Berchtesgaden in MONARPOP

In Abbildung 69 bis Abbildung 73 sind einige Einzelsubstanzen für das Höhenprofil Berchtesgaden aufgeteilt nach Bodenhorizonten aus MONARPOP (2004) und POPALP (2009) aufgetragen. Bei den POPALP-Ergebnissen weisen erwartungsgemäß die Of(+Oh)- und die IAh-Horizonte die höchsten Konzentrationen auf. Die Konzentrationen für die Streu (L), den unteren Mineralboden, d.h. den B- und den C-Horizont, sind dagegen in der Regel gering. Eine Ausnahme bildet hier der C-Horizont des höchsten Punktes aus dem Höhenprofil (BG 6).

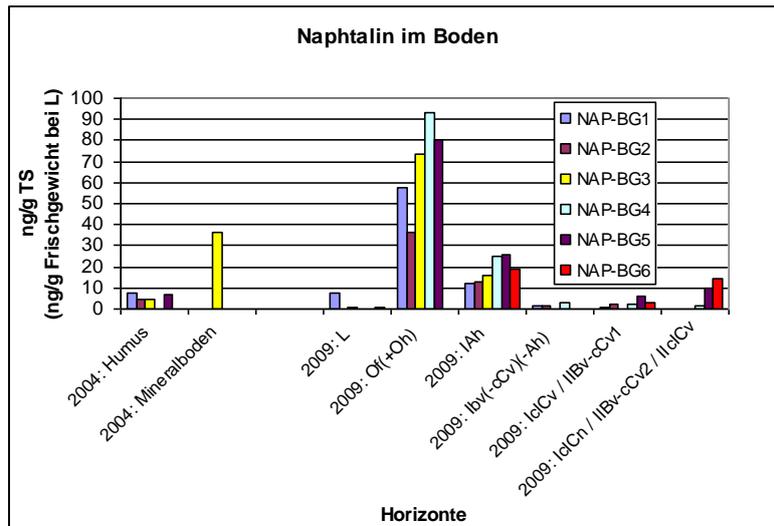


Abbildung 69: Naphthalin-Konzentrationen im Boden am Höhenprofil Berchtesgaden in MONARPOP (2004) und POPALP (2009)

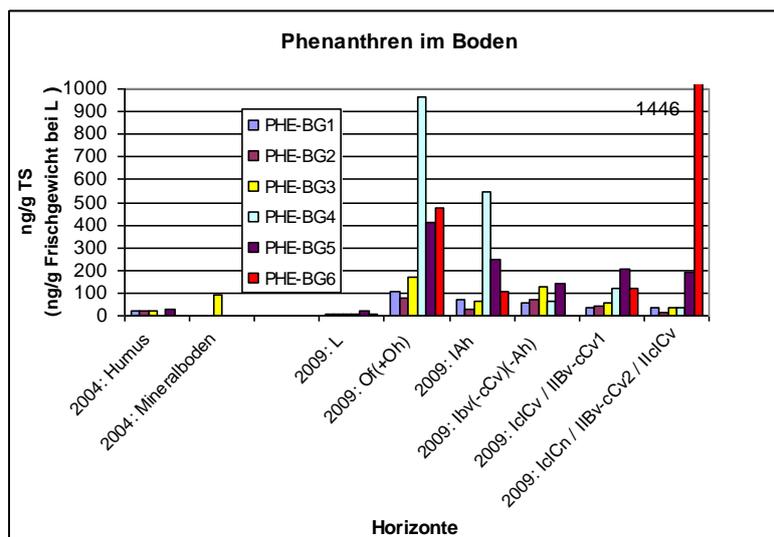


Abbildung 70: Phenanthren-Konzentrationen im Boden am Höhenprofil Berchtesgaden in MONARPOP (2004) und POPALP (2009)

Von Ausreißern ist hier eher weniger auszugehen, da nicht nur Phenanthren, sondern abgeschwächt auch Naphthalin und Pyren eine solche Tendenz zeigt. Ob die Probenahme, die erfahrungsgemäß im zerklüfteten Gelände insbesondere auf den höheren Flächen schwierig ist, hierbei z.B. durch Einmischung oberflächennäherer Bodenpartikel einen Einfluss hat, bleibt unklar. Es fällt auf, dass die Verlagerung der Kontamination nach unten umso größer ist, je löslicher die Einzel-PAH sind. Naphthalin, Phenanthren und Pyren lassen noch substanzielle Konzentrationen in den beiden untersten Horizonten erkennen.

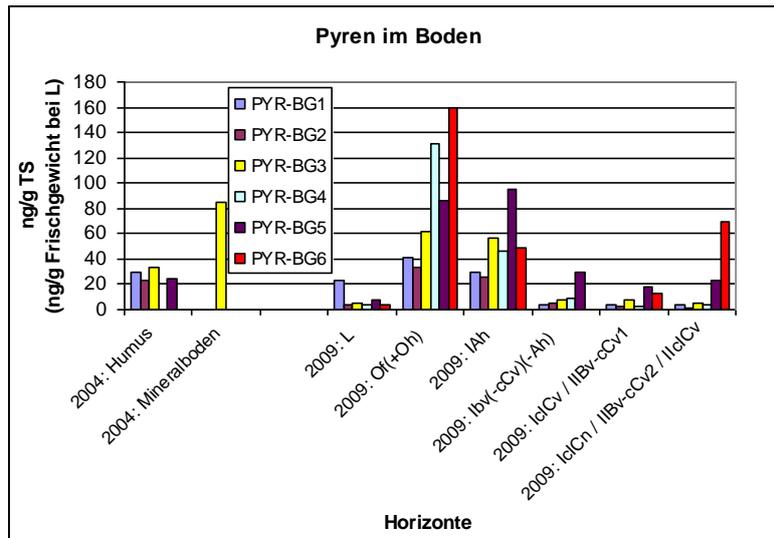


Abbildung 71: Pyren-Konzentrationen im Boden am Höhenprofil Berchtesgaden in MONARPOP (2004) und POPALP (2009)

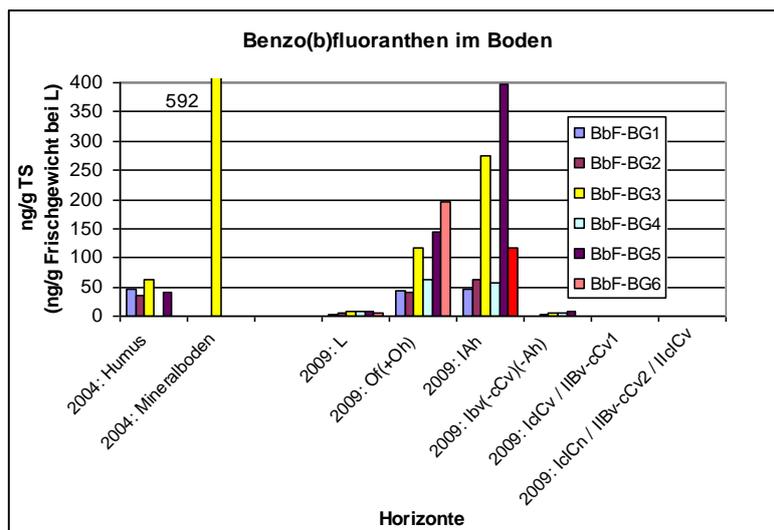


Abbildung 72: Benzo(b)fluoranthen-Konzentrationen im Boden am Höhenprofil Berchtesgaden in MONARPOP (2004) und POPALP (2009)

Insgesamt liegen bei den POPALP-Untersuchungen die höchsten Konzentrationen bei Phenanthren und Fluoranthen vor. Bei den MONARPOP-Erhebungen - bezogen auf Humus - weisen zusätzlich Benzo(b)fluoranthen und Chrysen im Vergleich zu den anderen Einzel-PAH höhere Konzentrationen auf.

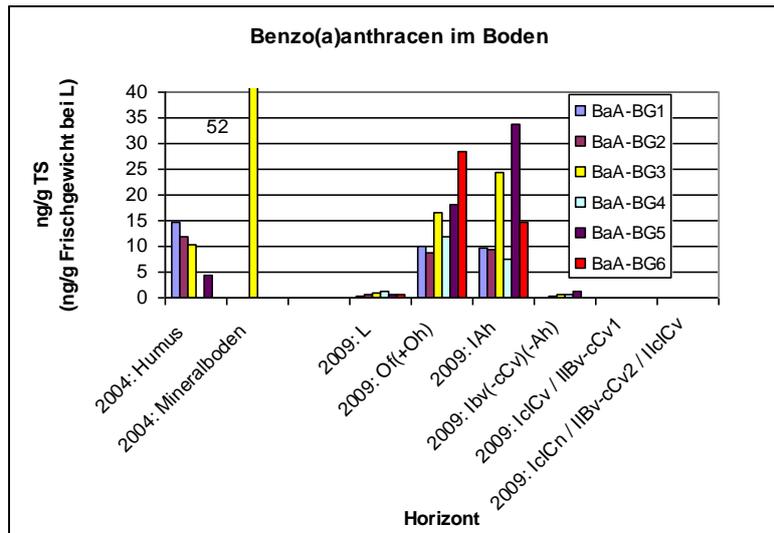


Abbildung 73: Benzo(a)anthracen-Konzentrationen im Boden am Höhenprofil Berchtesgaden in MONARPOP (2004) und POPALP (2009)

Beim Vergleich der Ergebnisse der Jahre 2004 und 2009 fällt Folgendes auf: Während die MONARPOP-Konzentrationen für den Humus in den meisten Fällen niedriger waren als für die entsprechenden Of(+Oh)-Horizonte in POPALP, überrascht der für drei Substanzen (CHR, BbF, BaA) gleichermaßen hohe Wert im Mineralboden des Punktes BG 3 aus MONARPOP. Für die übrigen drei Punkte des 2004er Höhenprofils liegen keine Ergebnisse vor.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen aus MONARPOP liegt für die meisten Einzel-PAH bei den POPALP-Erhebungen eine Zunahme der Konzentrationen mit der Höhe vor. Das Ausmaß des Anstiegs ist zwar unterschiedlich, doch sind die Konzentrationen der Flächen BG 4, BG 5 und BG 6 signifikant höher als die der drei unteren Flächen. Die Zunahme ist ferner in allen Bodenhorizonten - mit teilweiser Ausnahme der Streu - zu erkennen. Die kalten Temperaturen der Standorte BG 6 und BG 5 dürften einem Abbau, der für die Substanzen mit geringer Volatilität und geringer Wasserlöslichkeit ohnehin stark eingeschränkt ist, entgegenwirken. Bei der Summe der 16 PAH nach US-EPA wurde ebenfalls eine vertikale Zunahme mit der Höhe errechnet, wobei die maximalen Konzentrationen überwiegend bei BG 5 anzutreffen sind: Of(+Oh): 423-1663 ng/g TS – IAh: 288-1416 ng/g TS.

Hinsichtlich der Herkunft der PAH, welche in der Vergangenheit in die Böden am Höhenprofil Berchtesgaden eingetragen wurden, sind Verkehr und Hausbrand zu nennen. Dies lässt sich aus den Verhältnissen FLA/(FLA+PYR) und BaP/BghiP abschätzen (Abbildung 74); es wurden hier nur die Humusschicht aus MONARPOP und die Of- und IAh-Horizonte aus POPALP berücksichtigt. Unterschiede für die einzelnen Höhenlagen bzw. die ausgewählten Bodenschichten gab es nicht.

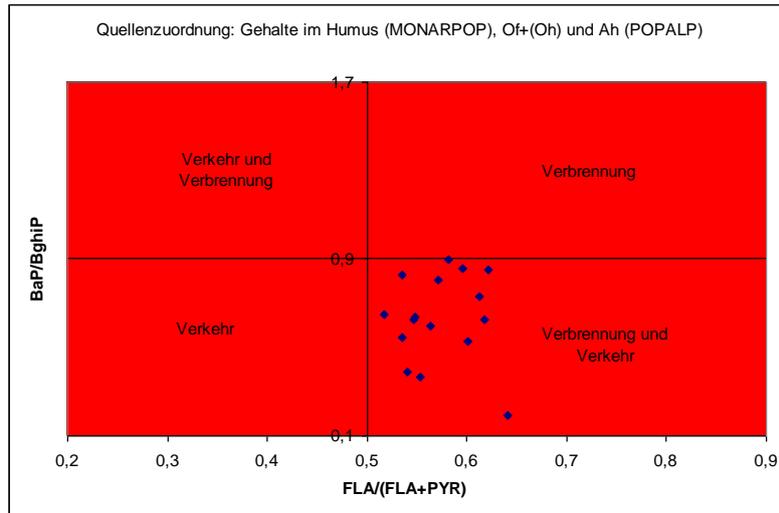


Abbildung 74: Quellenzuordnung hinsichtlich der in den Boden eingetragenen PAH

Das Verhältnis niedermolekularer PAH (NAP bis PYR) zu den Gesamt-PAH weist im O- und A-Horizont bei BG 4 ein Maximum (0.8-0.9) gegenüber den Standorten im Tal und im höheren Hangbereich (0.2-0.6) auf; dies könnte mit der Existenz einer ‚warmen Hangzone‘, der stärkeren Einstrahlung bzw. mit der Tatsache, dass am Hang dort die Häufigkeit von Nebellagen am geringsten ist (Pichler et al., 1996), zusammenhängen; möglicherweise rührt es auch daher, dass infolge der geringeren Hangneigung die Ausfilterung von Nebel- und Wolkenwasser geringer ist.

Der Vergleich mit der Belastung von Standorten aus anderen Studien ergibt Folgendes: Innerhalb des Alpenraumes sind die höchsten Konzentrationen in den Randgebieten zu finden, wie das Projekt MONARPOP ergeben hat; dabei sind die PAH-Belastungen im Nationalpark Berchtesgaden etwas geringer als in anderen Teilen des Bayerischen Alpenraumes (z.B. Werdenfelser Land). Allerdings hat sich gezeigt, dass - möglicherweise bedingt durch die veränderte Bodenprobenahme und spekulativerweise durch weiteren Eintrag - in POPALP höhere Konzentrationen ermittelt wurden als in MONARPOP. Im Vergleich zu früheren Erhebungen in der Schweiz (Bucheli et al., 2004) liegen die Konzentrationen in POPALP ebenfalls höher. In bayerischen Mittelgebirgen, wie dem Bayerischen Wald, wurden allerdings deutlich höhere Konzentrationen zwischen 2700 (Vorderer Bayerischer Wald) und 6300 ng/g TS (Haidel/Dreiländereck) ermittelt (Kirchner et al., 2007); noch höhere Gehalte waren in NO-Bayern (Fichtelgebirge) anzutreffen (Pichler et al., 1996). In Kosetice (Südböhmen) waren im Boden 41-5400 ng Gesamt-PAH/g Trockengewicht (Mittel: 600 ng/g; Median; 280 ng/g) anzutreffen, wobei ein leichter Rückgang im Zeitraum 1995-2006 festgestellt wurde (Holoubek, 2007).

Dass die gemessenen Werte im Berchtesgadener Land allerdings um ein bis über zwei Größenordnungen über denjenigen in wenig anthropogen beeinflussten Gebieten liegt, zeigt der Vergleich mit Erhebungen an der schwedischen Westküste (Brorström-Lunden, 1998) und in amerikanischen Nationalparks sowie auf Island, wo man PAH-Konzentrationen (Summe PAH) im Boden von <10 ng/gTS fand (Ecomed, 2004). In Waldböden im Umkreis von Toronto wurden für BaA Konzentrationsbereiche von 1-200 ng/g TS (POPALP: 10-30 ng/g TS), für BbF von 1-220 ng/g TS (POPALP: 50-400 ng/g TS) und für PYR von 5-370 ng/g TS (POPALP: 20-160 ng/g TS) ermittelt (Wong et al., 2004). Die Konzentrationen der in POPALP untersuchten Böden zeigen in der Regel höhere Werte als die 40-100 km von Toronto entfernten Standorte mit Ausnahme der Gebiete, in denen von Waldbränden bzw. von Holzverbrennung berichtet wurde.

Aus den Ergebnissen der vorliegenden Erhebungen aus MONARPOP und POPALP muss gefolgert werden, dass die Belastung im Boden möglicherweise weiter zunimmt, da die Persistenz vieler PAH hoch ist.

6.5.4. OCP

Die Ergebnisse für die Organochlorpestizide sind in Abbildung 75 bis Abbildung 80 dargestellt. Das γ -HCH ist in POPALP in der Streu, der Humusschicht und im oberen Mineralboden zu finden. Ob die Gehalte tatsächlich zurückgehen, wie der Vergleich zwischen MONARPOP und POPALP vermuten lässt, kann nicht beurteilt werden. Jedenfalls nehmen die Konzentrationen mit der Höhe zu. Dies gilt in besonderem Maße auch für p,p'-DDT, HCB und Endosulfan-I. Am Standort BG 5 mit seinem extremen Mikroklima treten vielfach auch die höchsten Konzentrationen auf.

Beim Endosulfan-I, für das aus MONARPOP keine Ergebnisse vorliegen, fällt im Gegensatz zu den meisten Substanzen auf, dass in der Streu (bezogen auf Frischgewicht) die Konzentrationen höher sind als im Auflagehumus. Mit Alterung, d.h. Umwandlung der Streu zu Humusauflage und schließlich Einarbeitung in den Mineralboden nimmt das Verhältnis Endosulfan-I/Endosulfan-II (0,6-2,0 zu 0,4-1,1 je nach Standort) ab, da sich Endosulfan-I schneller als Endosulfan-II abbaut.

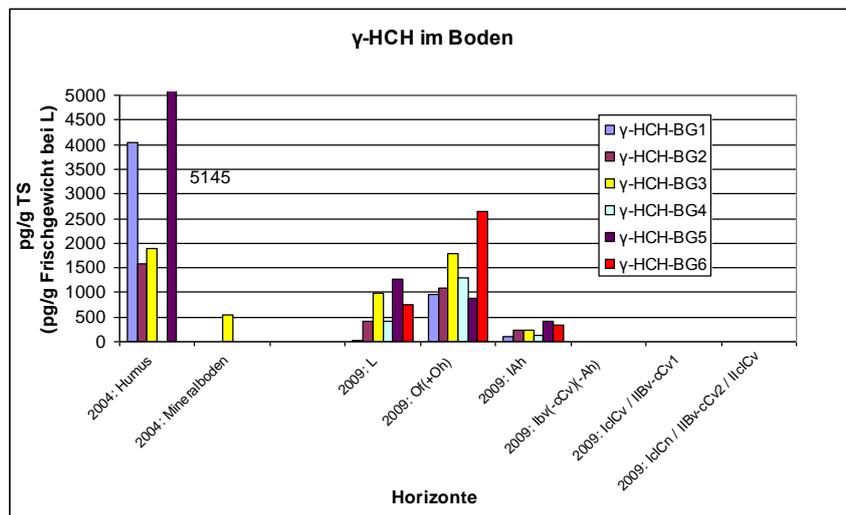


Abbildung 75: γ -HCH in den Böden am Höhenprofil Berchtesgaden

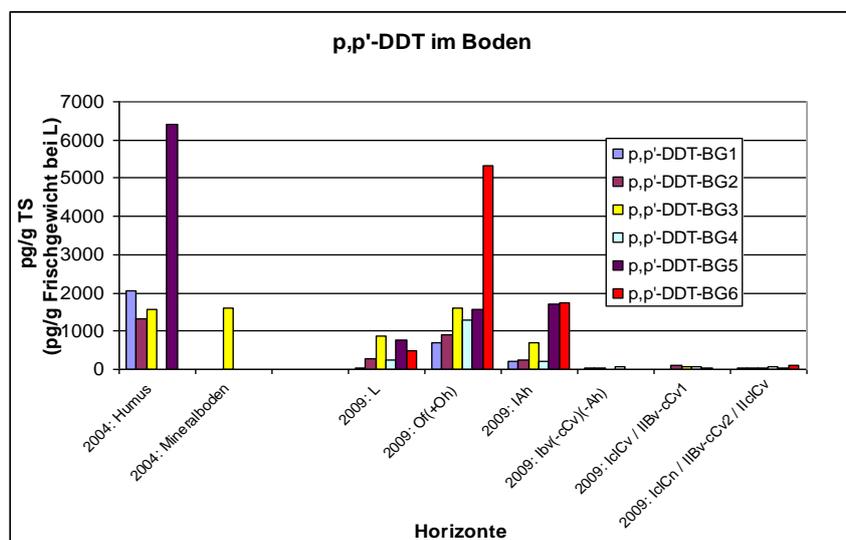


Abbildung 76: p,p'-DDT in den Böden am Höhenprofil Berchtesgaden

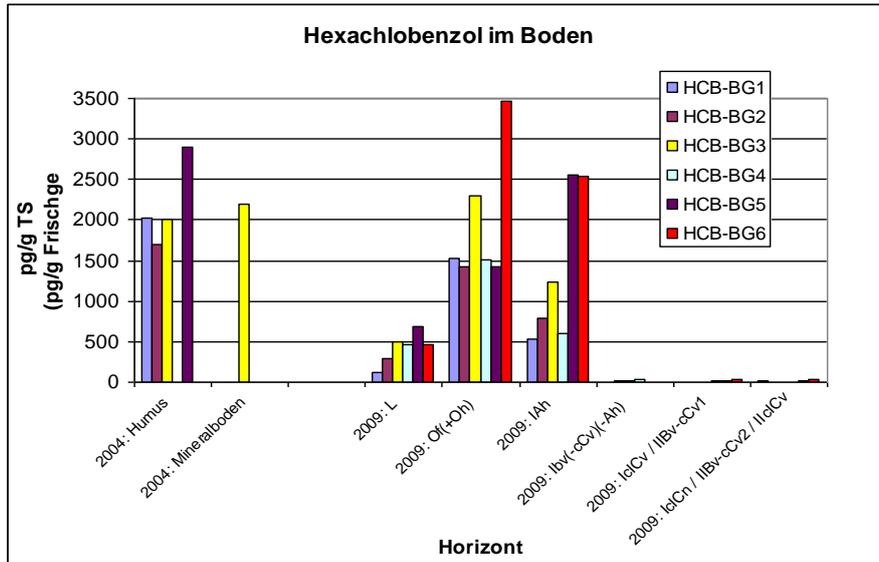


Abbildung 77: Hexachlorbenzol in den Böden am Höhenprofil Berchtesgaden

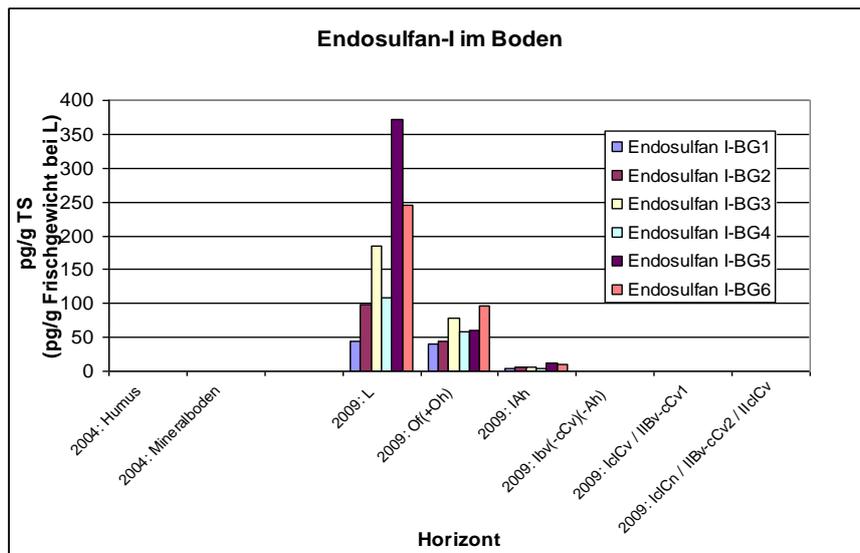


Abbildung 78: Endosulfan-I in den Böden am Höhenprofil Berchtesgaden

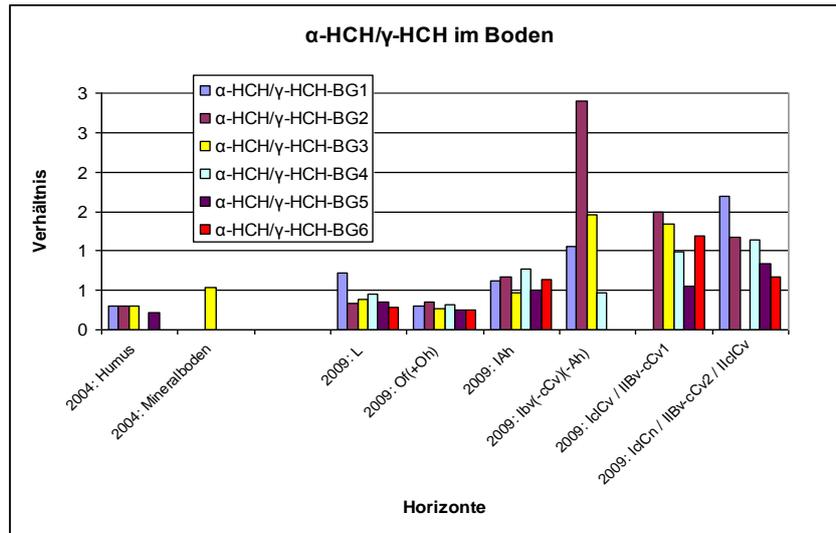


Abbildung 79: α-HCH/γ-HCH in den Böden am Höhenprofil Berchtesgaden

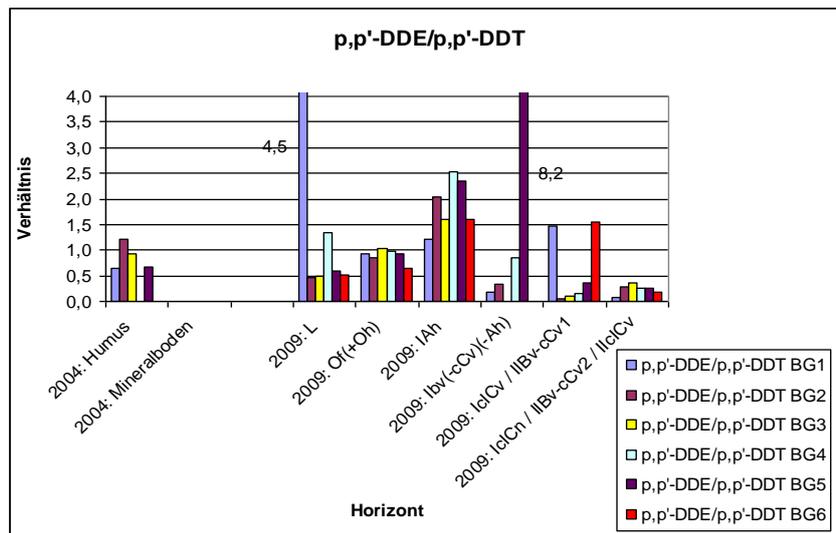


Abbildung 80: p,p'-DDE/p,p'-DDT in den Böden am Höhenprofil Berchtesgaden

Substanzspezifische (z.B. Wasserlöslichkeit, Volatilität) und bodenspezifische Parameter (z.B. pH-Wert, Temperatur, C/N-Anteil) bestimmen den Verbleib der verschiedenen Substanzen in den einzelnen Bodenhorizonten (Wenzel et al., 2002). Hinsichtlich des Abbaus von DDT im Boden lassen verschiedene Studien Zeiträume von wenigen Jahren bis Jahrzehnten vermuten, wobei die einzelnen Prozesse noch nicht völlig geklärt sind (Harner et al., 1999). In den vorliegenden Böden sollte der Abbau von DDT direkt zu DDE erfolgen, da das Verhältnis DDE/DDT größer als DDD/DDT ist.

Im Vergleich zu anderen Gebieten kann die Belastung am Höhenprofil Berchtesgaden wie folgt charakterisiert werden: HCB-Konzentrationen variieren entsprechend den Erhebungen in MONARPOP (2008) im Alpenraum in mittlerer Hanghöhe zwischen 900 und 3200 ng/g TS; die Ergebnisse für den Humus am Höhenprofil Berchtesgaden (BG 5: 2900 ng/g TS) lagen dabei vergleichsweise hoch. Die DDX-Konzentrationen von ca. 12000 ng/g TS an BG 5 lagen dagegen im Bereich der mittleren Belastung in den Alpen (3000-30000 ng/g TS). Ähnlich ist die Situation für die HCH-Konzentrationen (BG 5: ca. 7000 ng/g TS gegenüber einer allgemeinen Belastung in den Alpen von 1000-11000 ng/g TS).

Untersuchungen in Waldgebieten ca. 10 km nordöstlich des Industriezentrums von Bitterfeld (Sachsen-Anhalt) ergaben etwa 10 Jahre nach Beendigung der massiven Einträge von POPs γ -HCH-Konzentrationen in der Streu von 5200-12200 pg/g TS, im Humus 9700-12300 pg/g TS und im oberen Mineralboden 2400-6200 pg/g TS. Im Vergleich dazu belaufen sich die am Höhenprofil gemessenen Konzentrationen mit 500-2500 pg/g TS im Humus auf maximal ein Fünftel.

Bei p,p'-DDT lagen die bei Bitterfeld gemessenen Konzentrationen in der Streu bei 700-1700 pg/g TS, im Humus bei 1600-3800 pg/g TS und im oberen Mineralboden bei 2400-6200 pg/g TS. Somit unterschreiten die Konzentrationen am Höhenprofil Berchtesgaden die aus dem Waldboden bei Bitterfeld stammenden Werte meist deutlich, aber weniger stark im Vergleich zu den HCH (L: <1000 pg/g TS, Of: 1000-5000 pg/g TS, A: <2000 pg/g TS). Die Unterschreitung ist am größten im Mineralboden, während an BG 6 im Humus sogar höhere Werte gemessen wurden. Streng genommen sind beide Standorte schwerlich miteinander zu vergleichen, da Entfernung zu (ehemaligen) Quellen, Orographie, Bestand, Boden und Klima (Temperatur, Niederschlag) an beiden Orten stark voneinander abweichen.

Von großem Interesse ist der Vergleich mit den Ergebnissen aus dem Bayerischen Wald/Böhmerwald (Kirchner et al., 2007). Im Humus lagen die Konzentrationen an den vier Standorten im Bereich von 2200-7000 pg/g TS, also zwischen den Werten vom Höhenprofil Berchtesgaden und den Beständen bei Bitterfeld. Hinsichtlich p,p'-DDT wurden in dem ostbayerischen Mittelgebirge und im angrenzenden Böhmerwald im Humus allerdings 17000-36000 pg/g TS gemessen, was das 10fache der Konzentrationen des Bitterfelder Standorts beträgt. Beim Hexachlorbenzol ergaben sich im Berchtesgadener Raum ähnliche Konzentrationen wie in Ostbayern und Südböhmen.

6.5.5. PBDE

In den Bodenproben wurden insgesamt 8 drei- bis zehnfach bromierte Diphenylether als Einzelkongenere (BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, 209) analysiert. In MONARPOP wurde nur der Auflagehumus auf PBDE untersucht, in POPALP jeweils getrennt die Streuauflage, der Of- und Oh-Horizont, der A-Horizont sowie verschiedene B- und C-Horizonte. Die PBDE-Gehalte in den B- und C-Horizonten lagen aber bis auf sehr wenige Werte für einzelne Kongenere unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Das Kongener BDE 209 stellte erwartungsgemäß den prozentual höchsten Anteil an der Gesamtsumme der PBDE dar. Während der Anteil im Depositionspfad mehr als 90% ausmacht, werden im Humus (nur MONARPOP) Werte von 60-80% gemessen. Die Werte in der jüngsten (obersten) Schicht, der Streuauflage, lagen bis auf BG 4 meist unter der Bestimmungsgrenze. Setzt man deren Hälfte als Werte an, so ergibt sich für BDE 209 in der Streuauflage ein Anteil von 35-50 %. Im O-Horizont liegt dieser bei 50-60% und im A-Horizont bei 40-70%.

Die vertikale Verteilung der PBDE für die MONARPOP-Untersuchung ist in Abbildung 81 dargestellt. Für diese Messung ist keine Tendenz zu erkennen. Eine Erklärung für den mehr als 10-fach höheren Wert am Messpunkt BG 3 kann nicht ohne Weiteres gegeben werden; ob die Tatsache, dass ein in den 1940er Jahren in der Nähe an der Straße vorhandenes Treibstoffdepot (mögliche Löschung eines Brandes) dafür verantwortlich gemacht werden kann, ist unklar. Jedenfalls wurden in Kenntnis dieses Unfalls vor Beginn von POPALP die Bodenuntersuchungsflächen von BG 3 um ca. 50 m weiter in den Bestand verlegt.

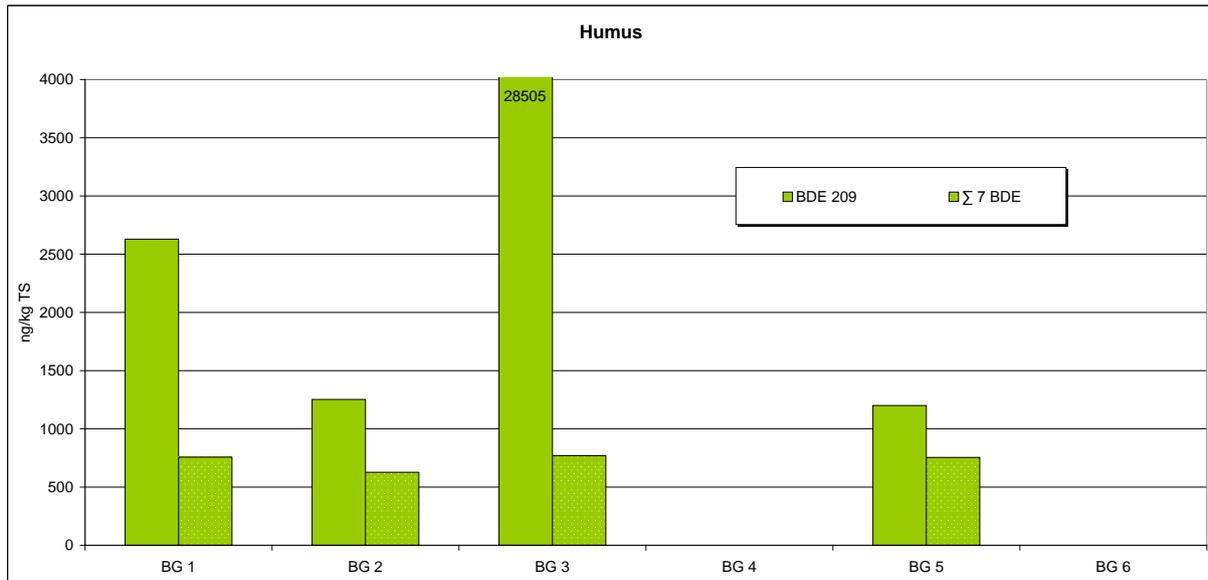


Abbildung 81: Höhenprofil des Gehaltes von BDE 209 und der Σ 7 BDE im Humus (MONARPOP-Messung)

Für die Bodenuntersuchungen des um zwei Standorte (BG 4 und BG 6) erweiterten Höhenprofils im Projekt POPALP zeigt sich ein anderes Bild, wie in Abbildung 82 getrennt für die Summe der 7 BDE und für BDE 209 dargestellt. Die höchsten PBDE-Gehalte werden im O-Horizont gemessen. In dieser Bodenschicht ist offensichtlich auch eine Zunahme mit der Höhe zu beobachten. Dieser Trend ist für den O-Horizont auch für andere POPs zu verzeichnen.

Für die Summe der 7 PBDE in der Streuauflage ist kein eindeutiger Trend erkennbar. Die Werte für das BDE 209 (Abbildung 82, unteres Bild) lagen nur am Messpunkt BG 4 oberhalb der Bestimmungsgrenze, für die anderen Messpunkte ist jeweils der Wert für die halbe Bestimmungsgrenze dargestellt.

Wie bereits erwähnt, wird der Messpunkt BG 5, welcher nicht in direkter Linie auf dem nördlich exponierten Profil liegt, durch ein etwas anderes Mikroklima charakterisiert. Interessanterweise wurden an diesem Punkt für den A-Horizont die höchsten PBDE-Gehalte im Boden gefunden. Lässt man diese Werte unberücksichtigt, könnte man im A-Horizont sogar von einer leicht abnehmenden Tendenz sprechen.

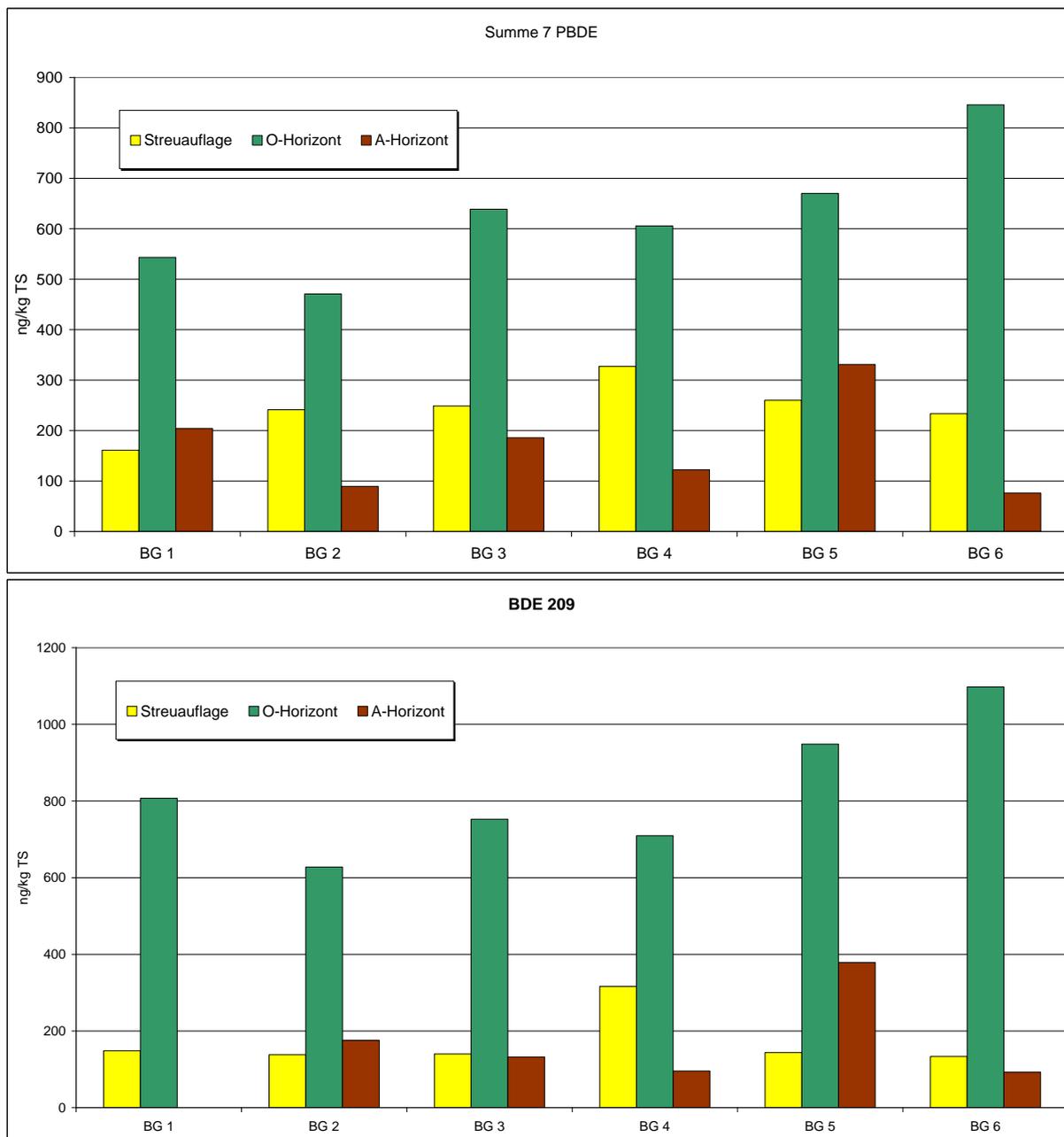


Abbildung 82: Höhenprofil des Gehaltes der \sum 7 BDE (oberes Bild) und BDE 209 (unteres Bild) in den unterschiedlichen Bodenhorizonten (POPALP-Messung)

6.6. Vertikalprofil der Nadelproben im NP BG

Während der Gehalt im Boden die Situation nach jahrzehntelangem Eintrag darstellt, spiegelt der Gehalt in den Nadeln die momentanen Verhältnisse nach minimal einem halben Jahr bis maximal drei Jahren Expositionszeit wider. Entsprechend sind die Konzentrationen in den Nadeln um eine bis zwei Größenordnungen geringer als in der Humusauflage des Bodens. Durch die meist höheren Temperaturen der Pflanzenoberflächen werden die POPs aus den Nadeln entsprechend leichter als aus dem Boden in die Atmosphäre reemittiert.

6.6.1. PCDD/F

Von den im Oktober 2008 und im Mai 2009 geernteten Fichtennadeln wurden alle Proben vom LfU aufgearbeitet und auf PCDD/PCDF, PCB und PBDE analysiert. Die PCDD/PCDF-Gehalte während der Erhebungen in POPALP lagen in einem Konzentrationsbereich, wie er auch im MONARPOP-Projekt ermittelt wurde; die Konzentrationen nahmen geringfügig zu. Bei den WHO-TEQ-Werten erscheint die Konzentrationszunahme - ausgehend von einem relativ geringen Niveau - deutlicher (Abbildung 83 bis Abbildung 86). Damit schlägt sich die EU-weite Emissionsminderung von Dioxinen und Furanen um 78% (EEA, 2010) nicht in den Nadelspiegelwerten nieder; Schadstoffflüsse aus den Böden in die bodennahen Kompartimente (Pflanzenorgane) sind nicht völlig auszuschließen.

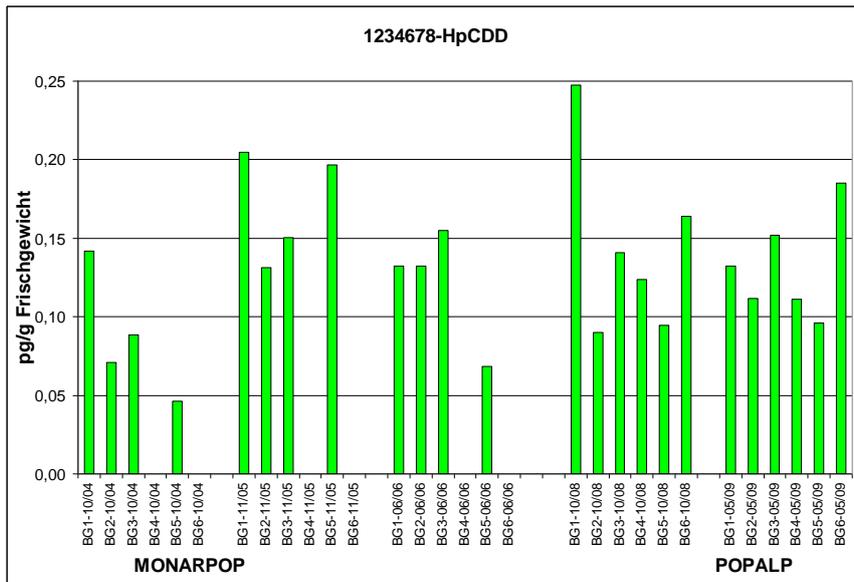


Abbildung 83: 1234678-HpCDD-Konzentration in frischen Fichtennadeln (1. Njg.)

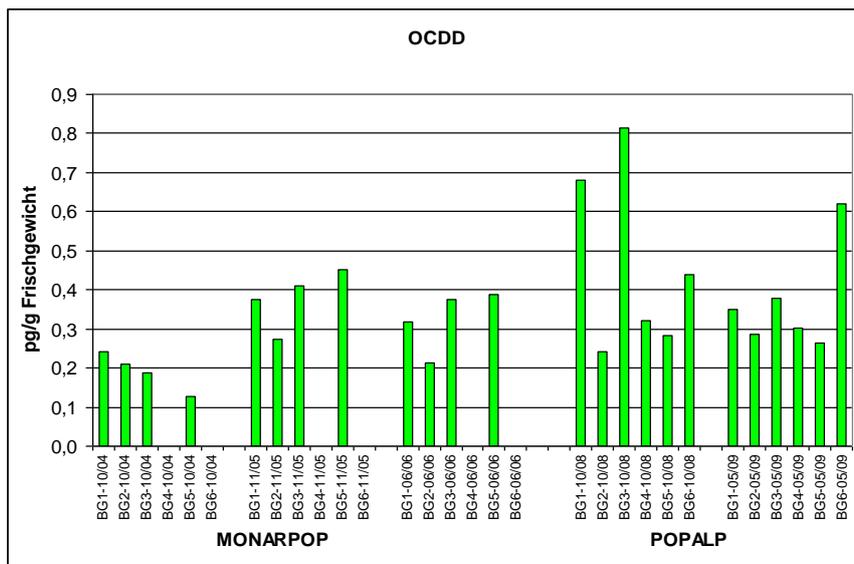


Abbildung 84: OCDD-Konzentration in frischen Fichtennadeln (1. Njg.)

Bei vielen Dioxinen und Furanen, insbesondere bei den 1234678-HpCDD/F, sind die Konzentrationen im Tal und im oberen Hangbereich am höchsten. Vielfach sind am Standort BG 5 die geringsten Werte wegen der möglicherweise größten Quellenferne zu erkennen.

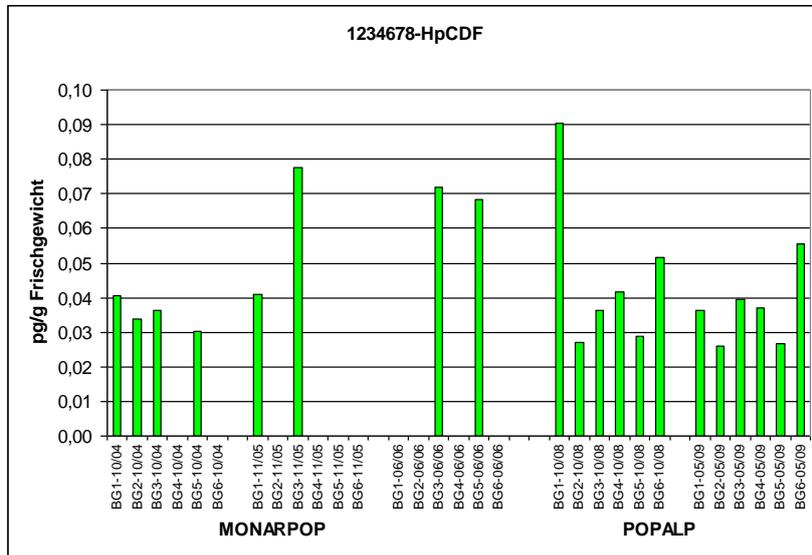


Abbildung 85: 1234678-HpCDF-Konzentration in frischen Fichtennadeln (1. Njg.)

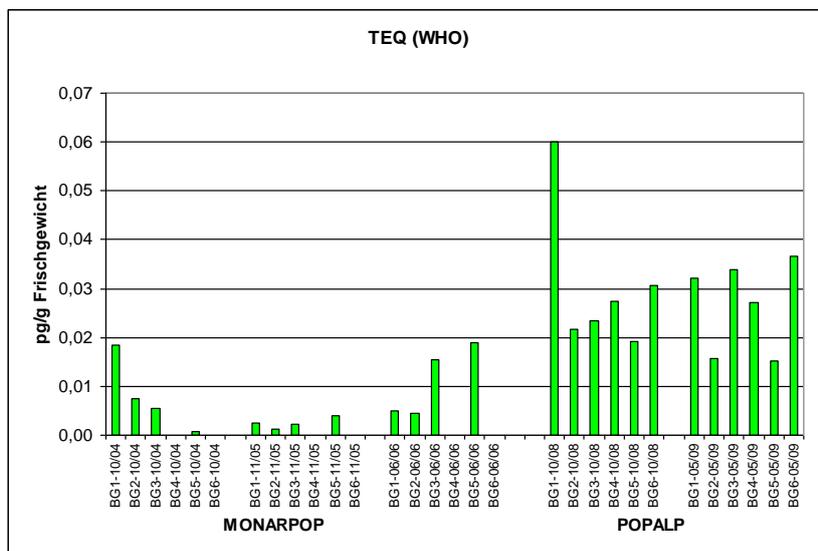


Abbildung 86: TEQ (WHO)-Werte in Fichtennadeln (1. Njg.)

Im Alpenraum wurden in MONARPOP große Unterschiede bei den PCDD/F-Gehalten in den Nadeln (0,5-jährig) beobachtet. Während an BG 5 sehr geringe Konzentrationen (<2 pg/g TS) gemessen wurden, wurden am ober-, niederösterreichischen und lombardischen Alpenrand z.T. Werte von >9 pg/g TS ermittelt. Ähnlich gering wie im Berchtesgadener Raum waren die Konzentrationen vor allem in den Zentralalpen.

Hinsichtlich der Gehalte von Dioxinen und Furanen in Fichtennadeln unterschiedlichen Alters sollte davon auszugehen sein, dass die Konzentrationen mit Zunahme der Expositionszeit ansteigen

(Abbildung 87 bis Abbildung 89). Dabei ist tatsächlich der Konzentrationsanstieg von OCDD und OCDF bei ein-, zwei- bzw. dreijährigen Nadeln, d.h. wenn das Winterhalbjahr als Expositionszeitraum direkt vor der Beerntung liegt, in allen Höhen zu erkennen. Bei den 0.5, 1.5 bzw. 2.5 Jahre alten Nadeln, bei denen nach dem Sommerhalbjahr geerntet wird, muss von einem Abbau der PCDD/F in und auf den Nadeln in der wärmeren und strahlungsreicheren Halbjahresperiode bei gleichzeitig geringerer Immission ausgegangen werden. Somit ist hier der Anstieg nicht durchgängig zu erkennen.

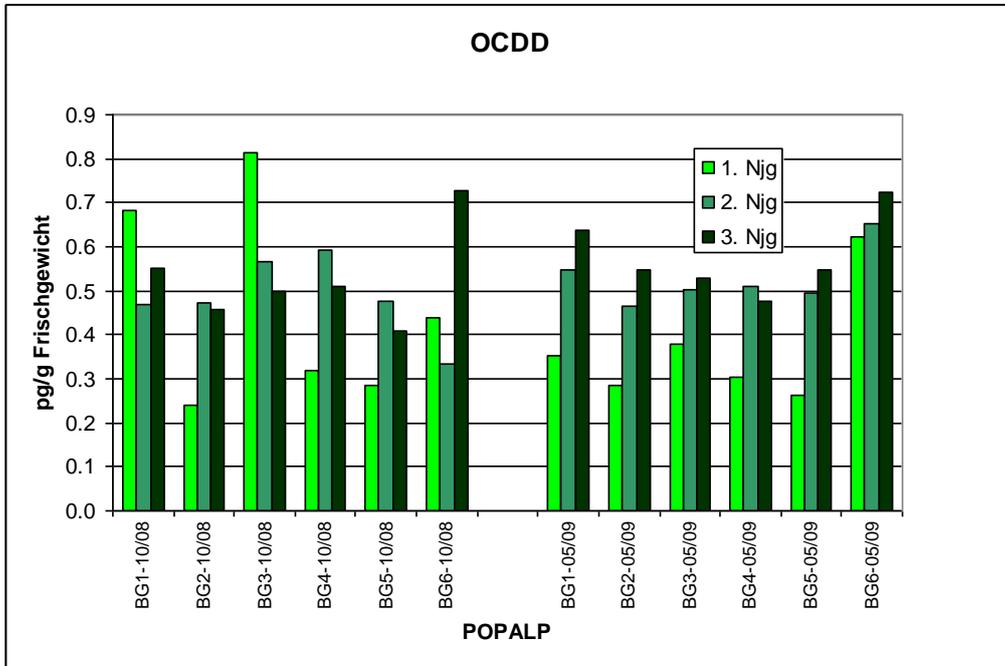


Abbildung 87: OCDD-Konzentrationen in Fichtennadeln unterschiedlichen Alters

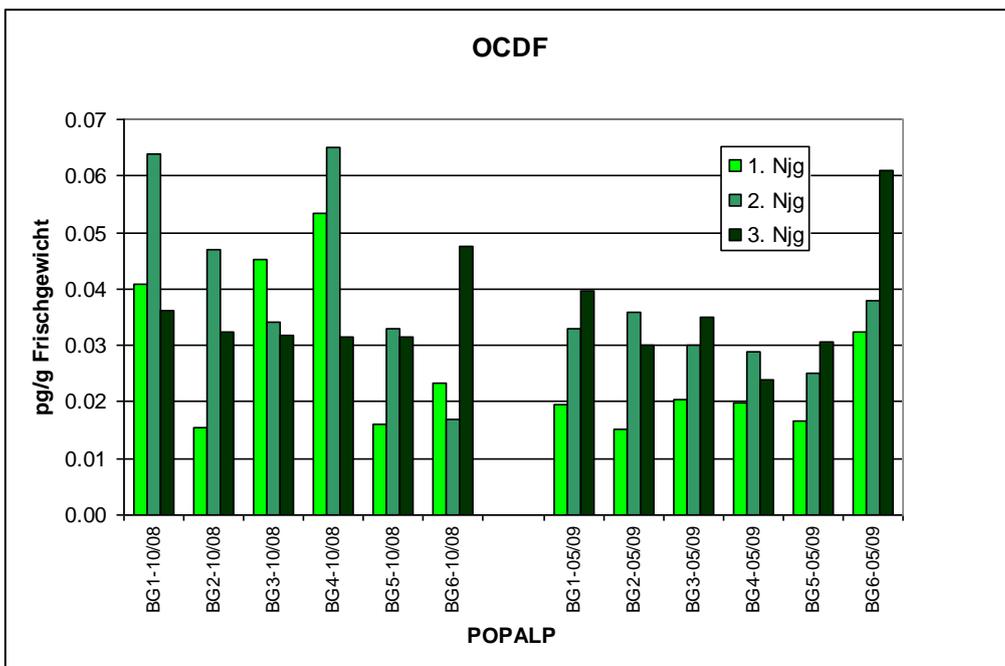


Abbildung 88: OCDF-Konzentrationen in Fichtennadeln unterschiedlichen Alters

Tendenziell nehmen die Konzentrationen in allen drei Nadeljahrgängen am Hang von unten nach oben bis in mittlere Höhen ab und nehmen anschließend wieder zu. Ungeachtet der leicht unterschiedlichen lokalen Bedingungen an den Standorten des Höhenprofils sind für den vertikalen Konzentrationsverlauf die Emissionen im Talbereich, die unterschiedliche Beschattung und die Temperaturabnahme mit der Höhe von Bedeutung. Auch ein möglicher Effekt der sog. „warmen Hangzone“ stünde mit den Ergebnissen bei den OCDD/F im Einklang.

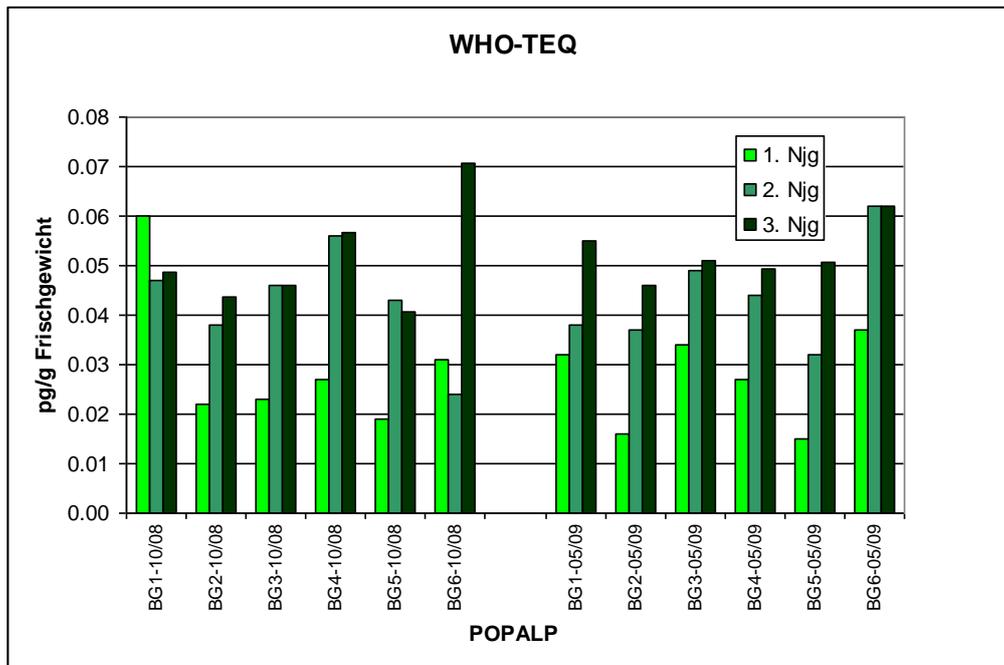


Abbildung 89: TEQ (WHO)-Werte der PCDD/F für Fichtennadeln unterschiedlichen Alters

6.6.2. PCB

Bei den PCB ist in den Fichtennadeln vom Oktober 2008 eine leichte Zunahme der Konzentrationen mit steigender Höhe zu erkennen: Bei den Proben des 1. Nadeljahrgangs stieg die Summe der 6 Indikator-PCB von 0.22 auf 0.39 ng/g TS an und bei den Proben des 3. Nadeljahrgangs von 0.30 auf 0.48 ng/g TS. Vom 1. zum 3. Nadeljahrgang ist an den einzelnen Standorten jeweils eine leichte Zunahme der PCB-Gehalte festzustellen. Für die Summe der PCB verdoppelt sich die Konzentration in Fichtennadeln mit Zunahme der Höhe und nimmt auch leicht mit dem Nadelalter zu (Abbildung 90).

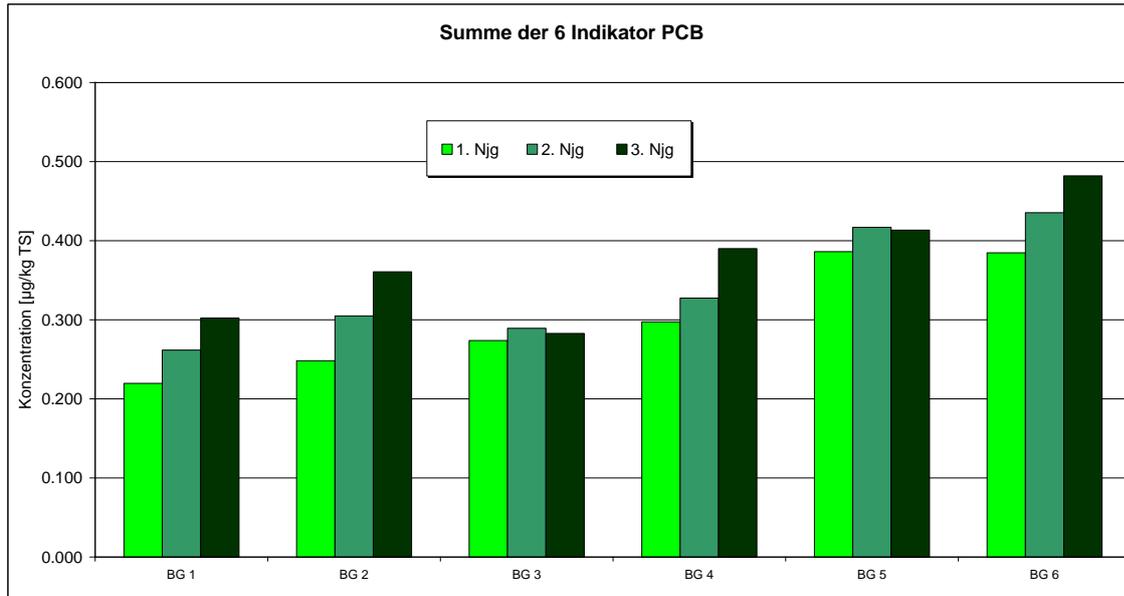


Abbildung 90: PCB-Gehalt (Summe der 6 Indikator Kongenere) in den Fichtennadeln am Vertikalprofil im NP BG, Probenahme Oktober 2008

Beide Trends sind für den TEQ-Wert der dl-PCB nicht so klar ausgeprägt, wobei wie in vielen anderen Umweltmedien der TEQ-Wert stark vom non-ortho-substituierten PCB 126 mit einem Anteil von 79 – 93 % dominiert wird. Der PCB-TEQ-Wert ist in allen Proben ähnlich dem PCDD/F-TEQ-Wert; am Gesamt-WHO-TEQ (PCDD/F + PCB) haben die dl-PCB im Mittelwert einen Anteil von 50 % (Bereich: 30 – 63 %). Nach Analyse von 12 der 18 Proben scheinen die beiden o.g. Trends auch bei den Fichtennadeln vom Mai 2009 erkennbar. Die PCB-Konzentrationen sind denen der Proben vom Okt. 2008 sehr ähnlich.

Bei den Fichtennadeln vom Mai 2009 ist bei sehr ähnlichem Konzentrationsniveau wie in den Proben vom Oktober 2008 bei allen drei Nadeljahrgängen ebenfalls ein Anstieg mit der Höhe zu erkennen. In den Proben des 1. Nadeljahrgangs stieg die Summe der 6 Indikator-PCB von 0.23 auf 0.41 ng/g TS und bei den Proben vom 3. Nadeljahrgang von 0.28 auf 0.43 ng/g TS an. Ebenso ist vom 1. zum 3. Nadeljahrgang an den einzelnen Standorten jeweils eine leichte Zunahme der PCB-Gehalte festzustellen. Die TEQ-Werte der dl-PCB liegen im Mittel bei 0.114 ng/kg TS (Bereich: 0.089 – 0.164 ng/kg TS) und damit etwas höher als in den Fichtennadeln vom Oktober 2008 mit einem Mittelwert von 0.093 ng/kg TS (Bereich: 0.043 – 0.137 ng/kg TS). Entsprechend ist auch der Beitrag der dl-PCB zum Gesamt-WHO-TEQ in den Proben vom Mai 2009 mit einem mittleren Anteil von 60 % (Bereich: 52 – 76 %) höher.

6.6.3. PBDE

Zum Gehalt von bromierten Diphenylethern in Fichtennadeln können aus POPALP nur begrenzte Aussagen hinsichtlich eines Trends und der Vertikalverteilung am Hang getroffen werden, da aufgrund der niedrigen Gehalte und der unvermeidbaren Laborblindwerte die Werte in den parallel aufgearbeiteten Laborblindproben häufig mehr als 50% der Werte in den Proben betragen. Bei den Fichtennadeln vom Oktober 2008 waren in den Proben vom 3. Nadeljahrgang 5 von 8 Kongeneren (BDE 28, 47, 99, 100, 209) bestimmbar, während in den ersten beiden Nadeljahrgängen nur das BDE 47 über der Bestimmungsgrenze (= doppelter Laborblindwert) lag. Bei einigen Proben vom Mai 2009 waren die PBDE wegen der Zugabe eines falschen internen Standards nicht quantifizierbar.

So ist in Abbildung 91 nur das Kongener BDE-47 dargestellt. Vom 1. zum 3. Nadeljahrgang ist an den einzelnen Standorten mit Ausnahme von BG 1 jeweils eine Zunahme der Konzentrationen festzustellen. Für den 3. Nadeljahrgang zeigt sich ein zunehmender Gehalt an BDE 47 mit der Höhe.

Zieht man die diskutierten Unsicherheiten mit in Betracht, sind sowohl für den 1. und 2. Nadeljahrgang ebenfalls ein leicht zunehmender Trend mit der Höhe, als auch ein steigender Gehalt in den Höhen mit zunehmendem Alter als wahrscheinlich anzusehen.

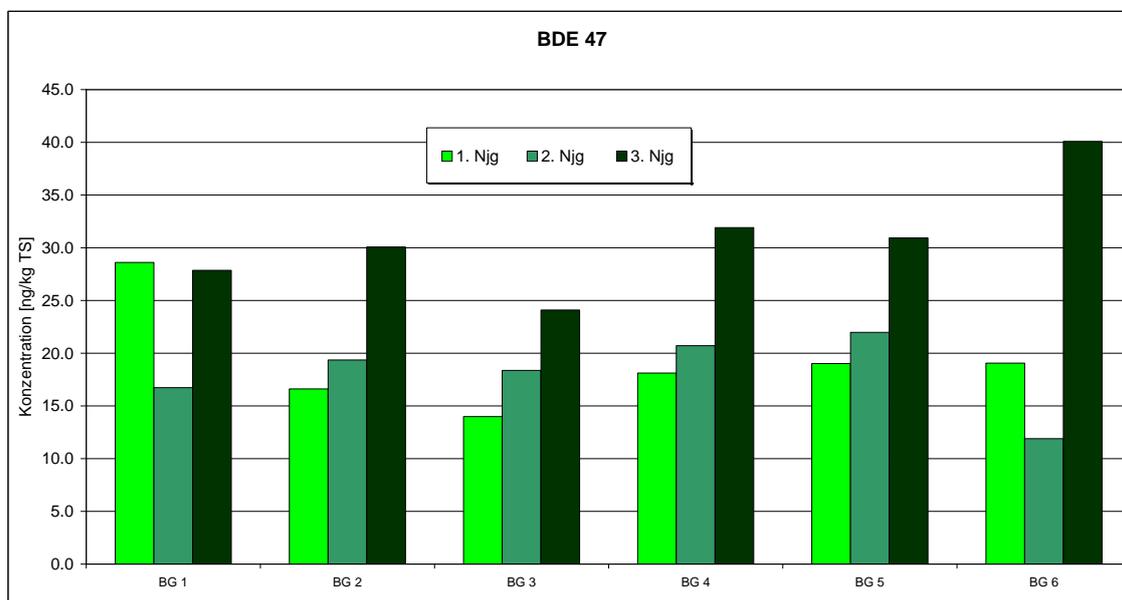


Abbildung 91: Gehalt des Kongeners BDE 47 in den Fichtennadeln am Vertikalprofil im NP BG, Probenahme Oktober 2008

In Abbildung 92 ist der Vergleich des Gehaltes von BDE 47 in Fichtennadeln des 1. Nadeljahrganges (0,5-jährige Nadeln) für die Probenahme in den Jahren 2004 und 2008 dargestellt. Für dieses Kongener wurden in 2004 5 bis 10-fach höhere Werte in den Nadeln als 2008 bestimmt. Inwieweit sich tatsächlich die Immission derart verringert hat, ob evt. analytische Unsicherheiten eine Rolle spielen oder ob meteorologische Faktoren, wie Wetterlagen und Häufigkeit des Luftmassenansportes aus bestimmten Richtungen ausschlaggebend für diese Unterschiede sind, lässt sich nicht abschließend beurteilen. Hier wären wiederholende Messungen für eine Verifizierung der Daten notwendig.

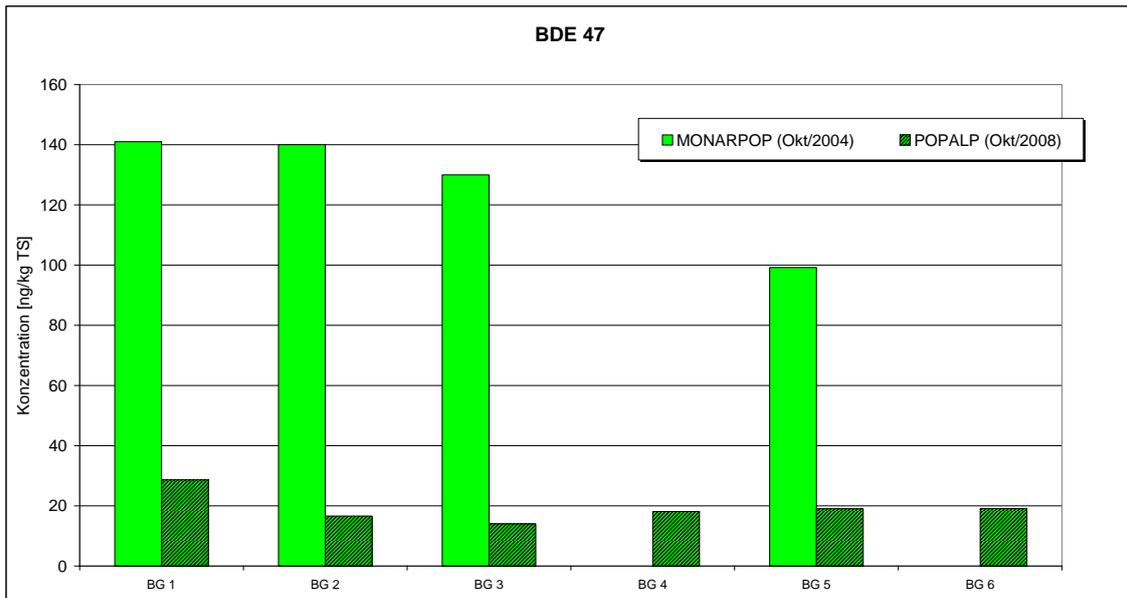


Abbildung 92: Gehalt des Kongeners BDE 47 in den Fichtennadeln des 1. Nadeljahrgangs am Vertikalprofil im NP BG, Vergleich der Probenahme Oktober 2004 und 2008

Hinsichtlich der in MONARPOP erfolgten Darstellung der regionalen Verteilung von PBDE in Fichtennadeln liegen nur von wenigen Standorten für die Summe aus den 6 wichtigsten Kongeneren Konzentrationen über der Nachweisgrenze vor, diese befinden sich vornehmlich in den Westalpen (Schweiz, Italien).

6.6.4. PAH

Beim Vergleich der Ergebnisse aus den beiden Projekten MONARPOP und POPALP deutet sich an, dass die PAH-Konzentrationen in Fichtennadeln zwischen 2004/05 und 2009/10 abgenommen haben. Die negative Tendenz könnte in Zusammenhang damit stehen, dass europaweit die PAH-Emissionen im Zeitraum 1990-2008 um 60% abgenommen haben (EEA, 2010). Entlang des Höhenprofils gibt es in der Regel eine Abnahme der Summe der PAH mit Entfernung vom Talbereich bis in mittlere Höhen; darüber findet wieder eine leichte Zunahme statt (Abbildung 93). Die höheren Konzentrationen unten sind möglicherweise auf Emissionen im Tal zurückzuführen, während das sekundäre Maximum in der Höhe auf Ferntransporte und einen verminderten Abbau auf Grund der tiefen Temperaturen erklärt werden kann.

Im Bayerischen Wald/Böhmerwald lagen die Konzentrationen hinsichtlich der Summe der PAH bei 10000-35000 pg/g Frischgewicht, also deutlich höher als die in MONARPOP und POPALP gemessenen Werte (Kirchner et al., 2007); in Kosetice, einer südböhmischen Reinluftmessstation ergaben sich mit 33000-79000 pg/g Trockengewicht (2006) noch wesentlich höhere Gehalte in Fichtennadeln, wobei während der Zeit von 1995-2006 ein Rückgang zu verzeichnen war (Holoubek et al., 2007). In Österreich ergaben sich nach Weiß (1998) bei früheren Erhebungen ähnlich wie in Bayern geringere Werte im Alpenraum im Vergleich zum Böhmerwald.

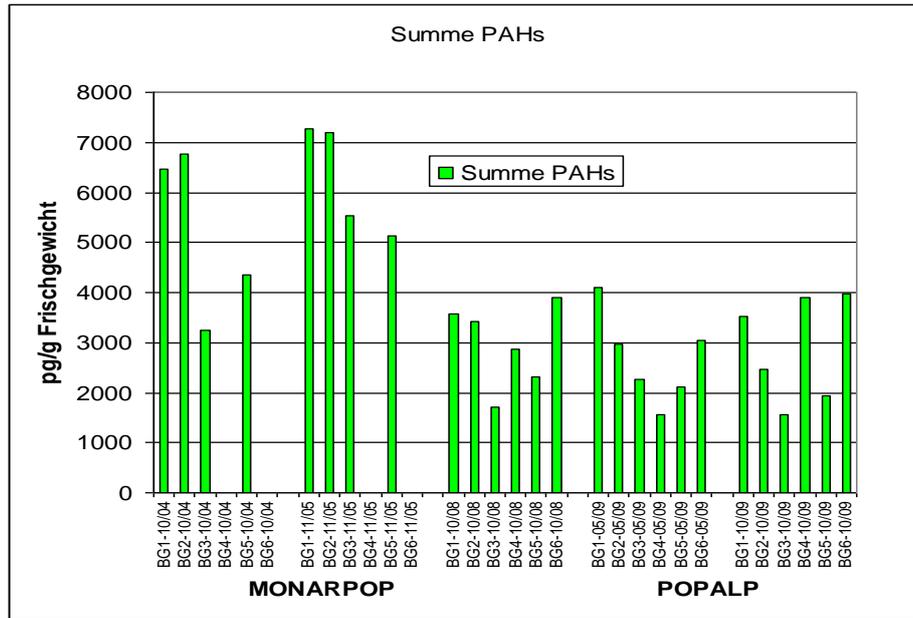


Abbildung 93: PAH-Konzentrationen in Fichtennadeln (1. Njg.)

Bei den Einzelsubstanzen ist im Grunde ein ähnlicher Sachverhalt anzutreffen. Bei Phenanthren liegen die geringsten Werte in den mittleren Höhenlagen (Abbildung 94). Im Gegensatz zu dieser Substanz kann kaum eine zeitliche Abnahme bei Fluoranthen festgestellt werden (Abbildung 95).

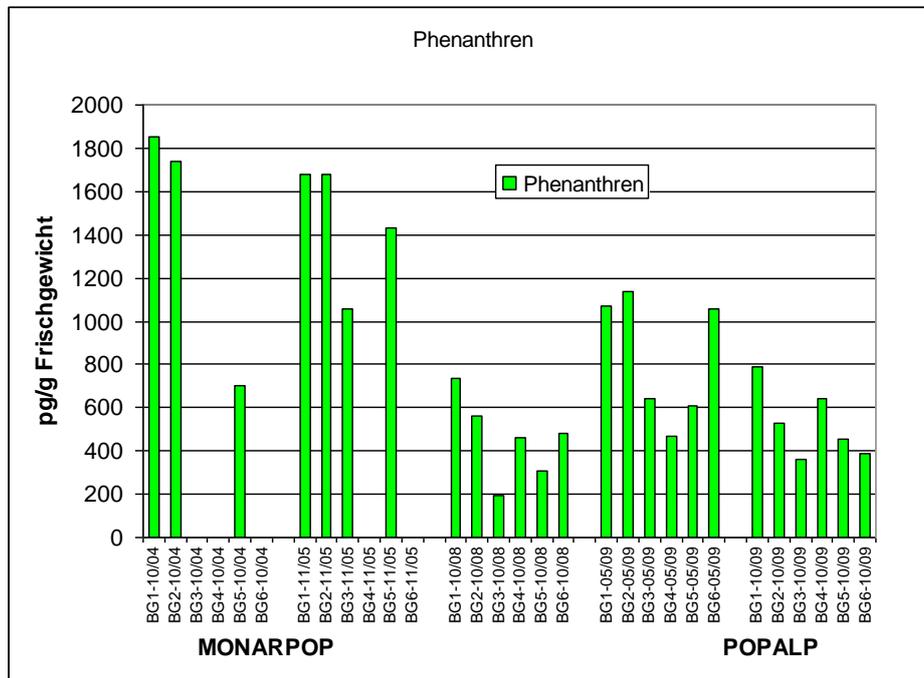


Abbildung 94: Phenanthren-Konzentration in Fichtennadeln (1. Njg.)

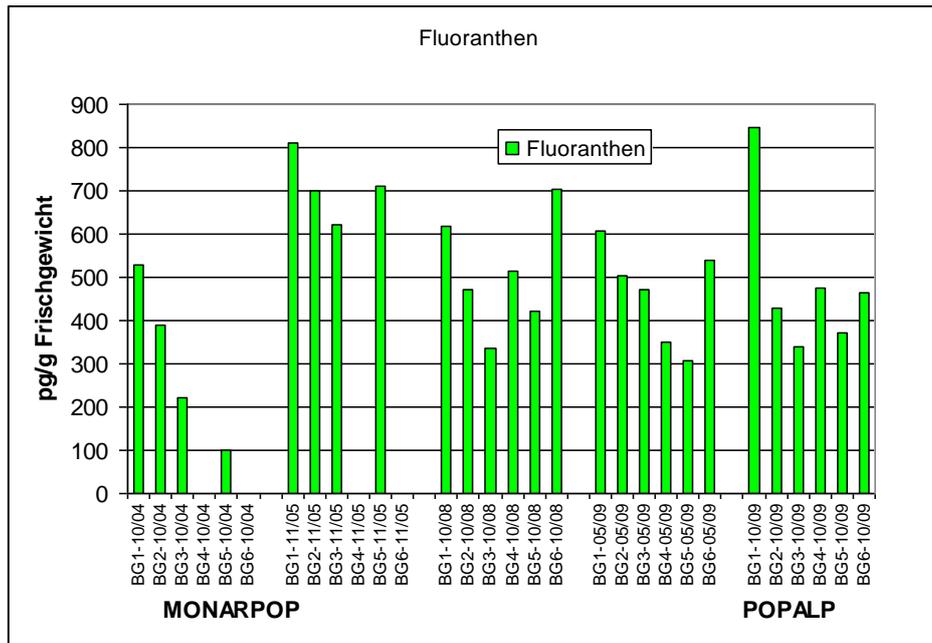


Abbildung 95: Fluoranthen-Konzentrationen in Fichtennadeln (1.Njg.)

Bei Benzo(a)pyren ist der Trend zu niedrigeren Werten nicht eindeutig. Meist weisen sowohl der unterste als auch der oberste Punkt im Höhenprofil maximale Konzentrationen auf (Abbildung 96).

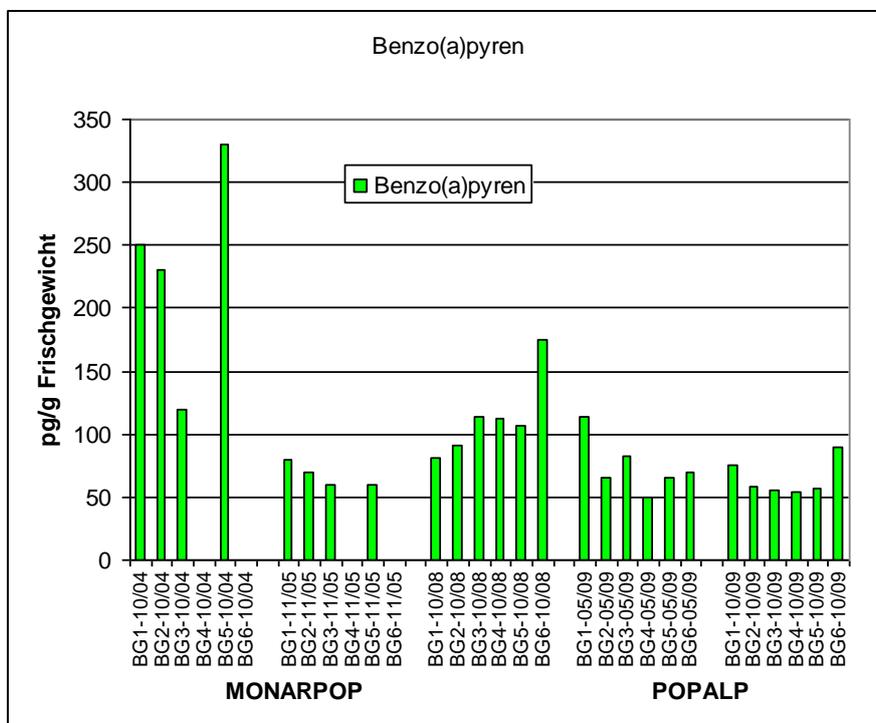


Abbildung 96: Benzo(a)pyren-Konzentrationen in Fichtennadeln (1.Njg.)

In MONARPOP wurde festgestellt, dass die schwereren und toxischeren PAH (BaA, BbF, BkF, BghiP, BaP) höhere Konzentrationen in den östlichen Teilen der Alpen aufweisen, während die

leichteren und flüchtigeren PAH (NAP, PHE, FLU, FLA, PYR) mehr in den Westalpen zu finden sind. BaP lag im Bereich von 0 bis 15000 pg/g TS (BG 5 Oktober 2004: ca. 700 pg/g TS).

Bei der Betrachtung der unterschiedlichen Nadeljahrgänge fällt wiederum von Ausnahmen abgesehen eine Zunahme mit der Expositionszeit auf (Abbildung 97). Ebenso nehmen die Konzentrationen in der Regel mit der Höhe vom Talniveau nach oben ab und haben am höchstgelegenen Standort ein sekundäres Maximum.

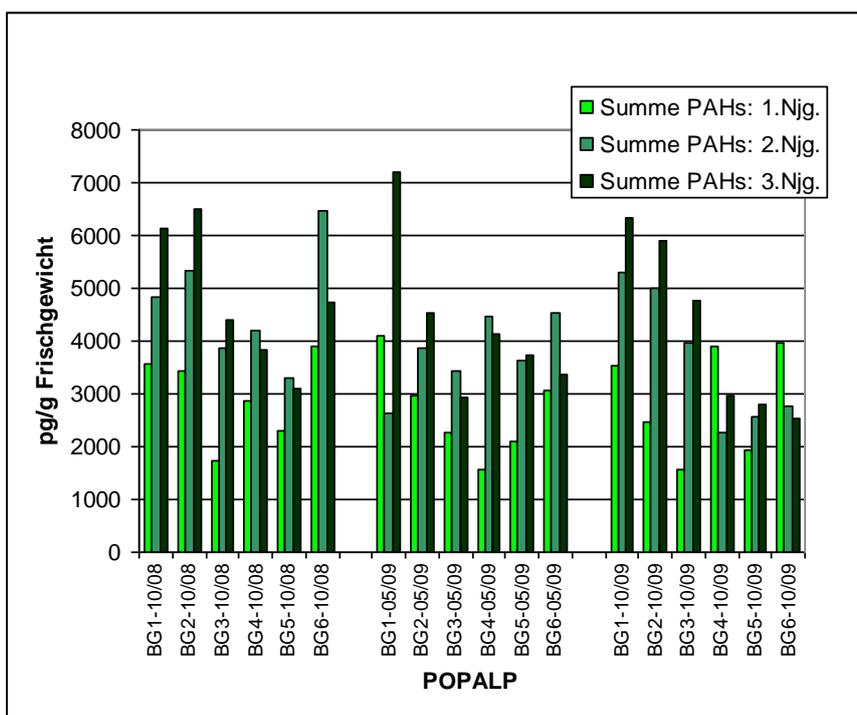


Abbildung 97: PAH-Konzentrationen in Fichtennadeln unterschiedlicher Nadeljahrgänge

Verschiedene Verhältnisse, wie BaP/BghiP oder FLA/(FLA/PYR) wurden berechnet, um die Quellen für PAH, z.B. Verkehr oder Hausbrand, voneinander zu trennen (Zhang und Wang, 2011).

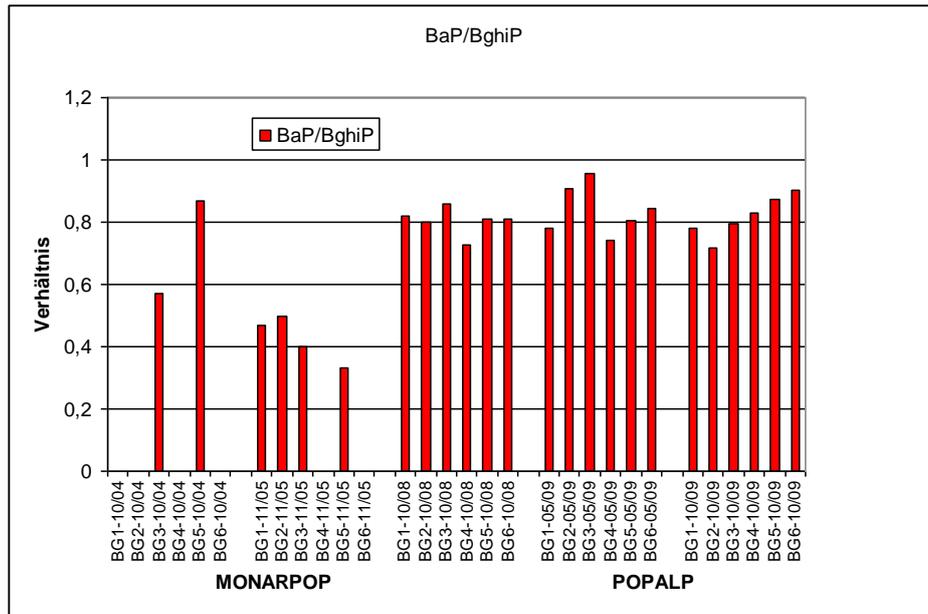


Abbildung 98: BaP/BghiP in Fichtennadeln

Für das erst genannte Verhältnis sind die Ergebnisse aus POPALP konsistent; eindeutige Unterschiede im Höhenprofil ergeben sich aber nicht durchgängig (Abbildung 98). Die großen Unterschiede aus den beiden Kampagnen in MONARPOP sind nicht zu erklären. Aus der Definition von Yunker et al. (2002) ergibt sich bei der Kombination der zwei genannten Verhältnisse der Hinweis, dass als Quellen sowohl der Verkehr als auch die Verbrennung von Holz, Kohle usw. in Frage kommen (Abbildung 99). Dass hier Nahemissionen und Ferntransporte vorliegen, muss angenommen werden.

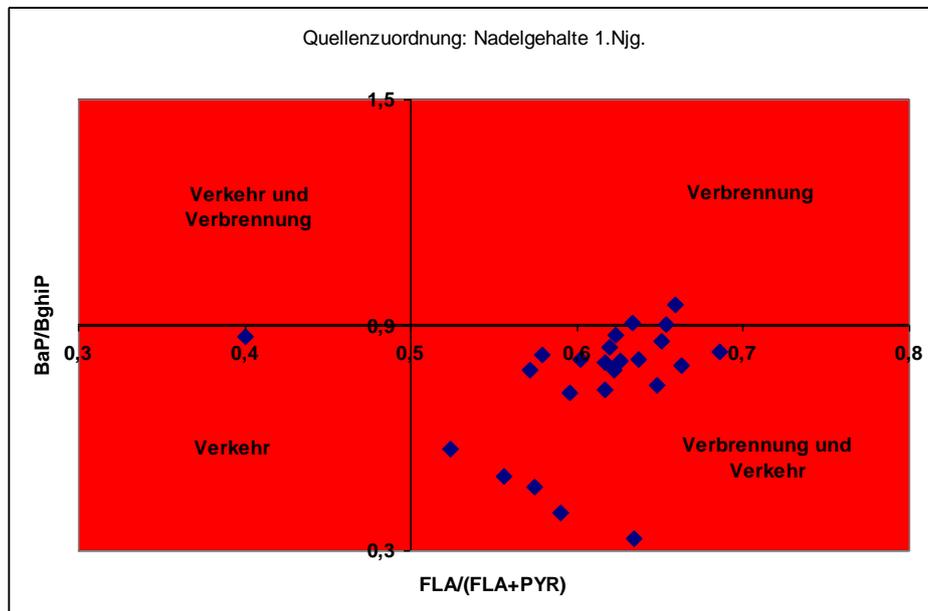


Abbildung 99: Verhältnis (BaP/BghiP)/(FLA/(FLA+PYR)) in Fichtennadeln

6.6.5. OCP

Bei den Pestiziden ist ein leichter bis deutlicher Rückgang bei den Konzentrationen in den Fichtennadeln zu erkennen (Abbildung 100 bis Abbildung 107). Der größte Rückgang liegt bei

Endosulfan-I vor. Da die MONARPOP-Ergebnisse wesentlich inhomogener als die POPALP-Ergebnisse erscheinen, bleiben die Aussagen zum Trend eher spekulativ.

Bei Nadelerte nach dem Sommerhalbjahr fallen die Konzentrationen in den Nadeln höher aus als bei dem Erntetermin im Mai. Dass dieser Sachverhalt bei den MONARPOP-Proben nicht festgestellt werden kann, dürfte weniger an den z.T. etwas späteren Ernteterminen im Juni bzw. November als an der unterschiedlichen Immissionssituation in diesem Zeitraum liegen.

Da trotz vielfacher Inversionen ein Luftaustausch entlang des Profils gewährleistet ist, ist eine komplette Entkoppelung der oberen Hanglagen vom Tal wohl nicht gegeben, wie es für die Zugspitze häufiger vorliegt. Somit ist nicht damit zu rechnen, dass die oberen Messpunkte grundsätzlich anderen Einflüssen ausgesetzt sind als die Tallagen. Hinsichtlich der Vertikalverteilung ist trotzdem eine Art ‚U‘-Verteilung mit leicht erhöhten Werten im Tal und im höheren Hangbereich festzustellen. Allerdings liegt ein solcher Verlauf nicht zu allen Erntezeitpunkten und nicht bei allen Substanzen, insbesondere bei DDD, vor.

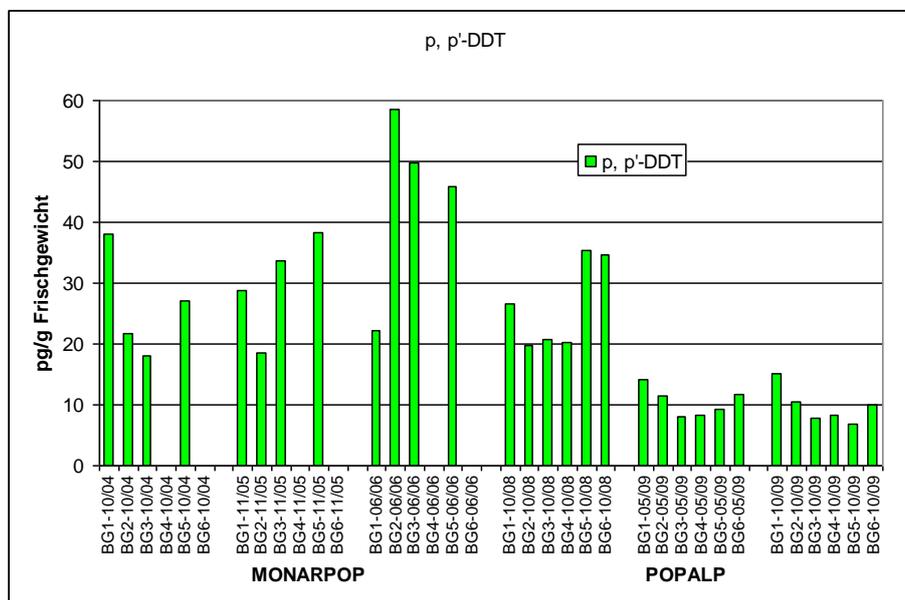


Abbildung 100: p,p'-DDT-Konzentrationen in Fichtennadeln (1.Njg.)

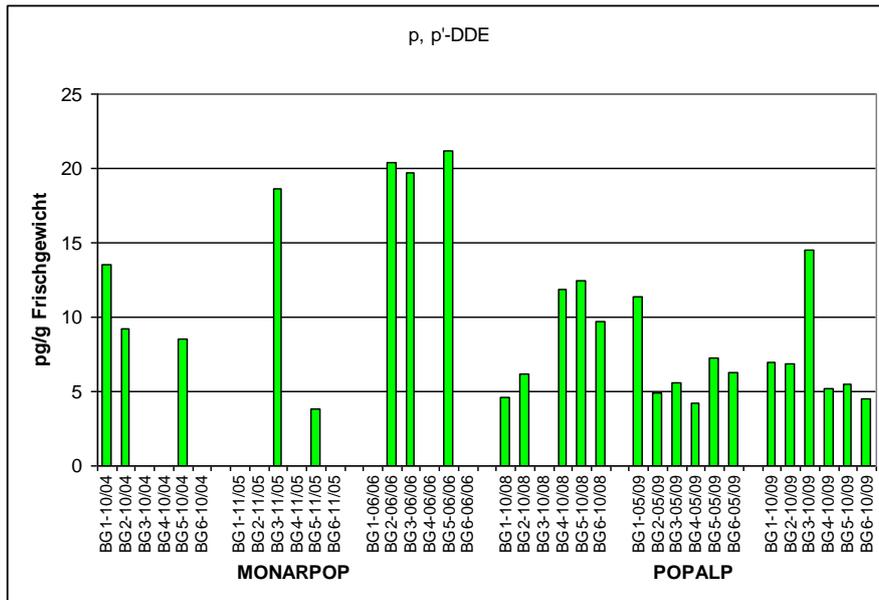


Abbildung 101: p,p'-DDE-Konzentrationen in Fichtennadeln (1.Njg.)

An BG 5 (DDX: 111 pg/g TS) herrschte nach den MONARPOP-Ergebnissen eine mittlere Belastung für den Alpenraum (DDX: 28-317 pg/g TS) vor. Die höchsten Konzentrationen lagen östlich von Salzburg und westlich von Tirol. Die in den Jahren 2003 bis 2005 im Bayerischen Wald/Böhmerwald gemessenen DDX-Konzentrationen ergaben relativ zu den vorliegenden Messungen im Nationalpark Berchtesgaden höhere Werte im Bereich zwischen rd. 50 und 300 pg/g Frischgewicht (Kirchner et al., 2007), wobei nicht immer ein Anstieg mit dem Alter der Nadeln zu verzeichnen war. Die DDT-Konzentrationen in Kosetice (Holoubek, 2007), welche knapp die Hälfte der DDX ausmachen, lagen im Zeitraum 1996-2005 zwischen Werten unter der Nachweisgrenze von 10 pg/g Trockengewicht und 25000 pg/g (Median: 2700 pg/g), damit im Mittel deutlich über den Ergebnissen aus dem Höhenprofil Berchtesgaden.

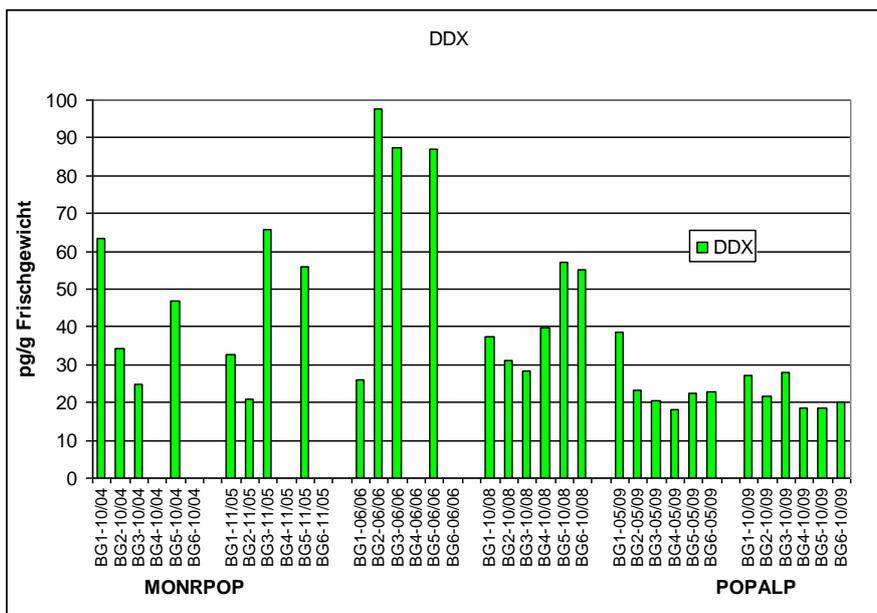


Abbildung 102: DDX-Konzentrationen in Fichtennadeln (1.Njg.)

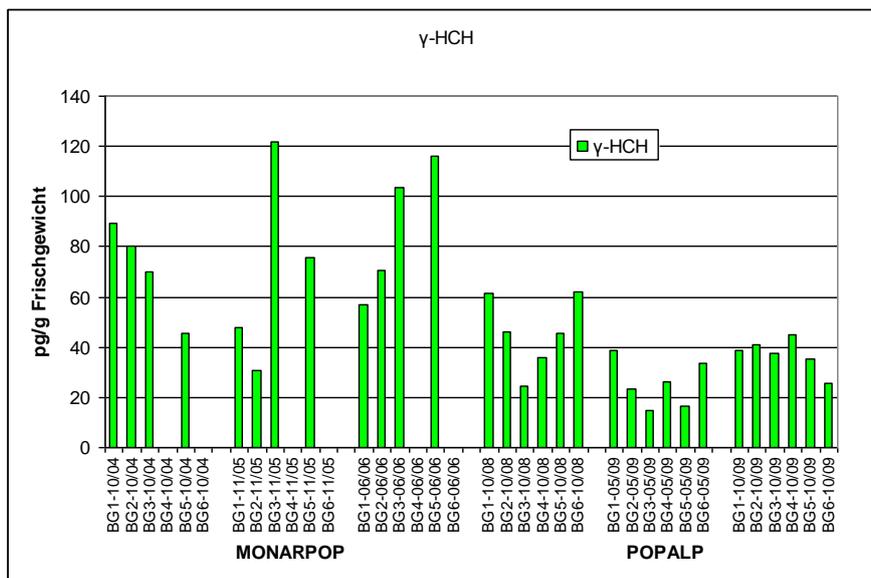


Abbildung 103: γ -HCH-Konzentrationen in Fichtennadeln (1.Njg.)

Die γ -HCH-Konzentrationen tendieren während der 5-jährigen Messphase ebenfalls zu geringeren Werten, wobei eine einheitliche Vertikalverteilung nicht zu erkennen ist. Interessant ist der Vergleich mit Messungen an Höhenprofilen in Tibet, wo Kiefernnadeln untersucht wurden (Yang et al., 2008). Bei um den Faktor 5-10 höheren Konzentrationen liegt bei zwei von drei Profilen eine Abnahme der Gehalte mit der Höhe vor. Die Vertikalverteilungen können hier durch die Nähe zu Quellen, die Topographie, das lokale und regionale Windsystem und die unterschiedliche Verteilung des Niederschlags mit der Höhe erklärt werden.

Entsprechend höhere Konzentrationen liegen auch für andere OCP vor. Der leicht negative Trend bei den HCH-Konzentrationen kann mit den zurückgehenden Emissionen in Europa um 86% in Zusammenhang stehen (EEA, 2010).

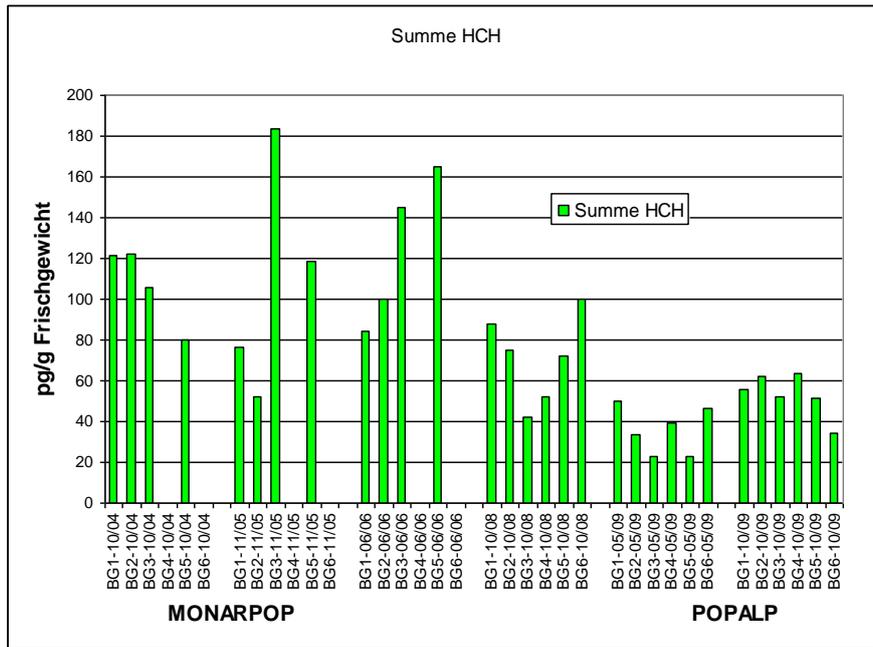


Abbildung 104: HCH-Konzentrationen in Fichtennadeln (1.Njg.)

In MONARPOP gab es große Unterschiede bei den Konzentrationen von HCH (Summe) (71-264 pg/g TS), der Standort BG 5 (189 pg/g TS) lag im mittleren Bereich; die höchsten Werte wurden östlich von Tirol gemessen.

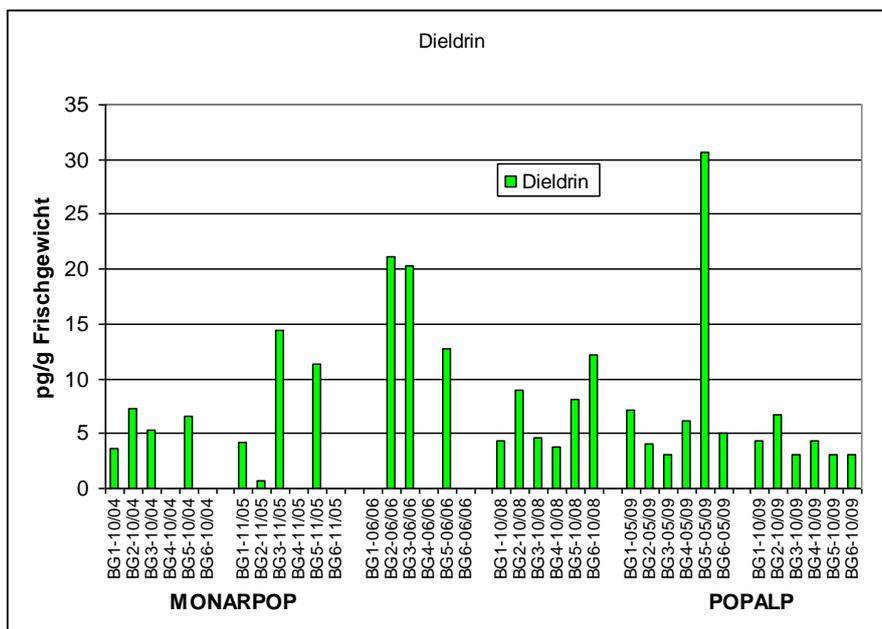


Abbildung 105: Dieldrin-Konzentrationen in Fichtennadeln (1.Njg.)

Dieldrin konnte in den Nadeln im Rahmen von MONARPOP alpenweit mit einer Konzentration von der Nachweisgrenze bis 64 pg/g TS gefunden werden; BG 5 wies eine Konzentration von 15,6 pg/g TS auf.

In der Regel nehmen die OCP-Konzentrationen von wenigen Ausnahmen abgesehen mit dem Nadelalter zu. Dabei enthalten wiederum die nach den Sommerhalbjahren geernteten Proben die höchsten Werte (Abbildung 108 bis Abbildung 111).

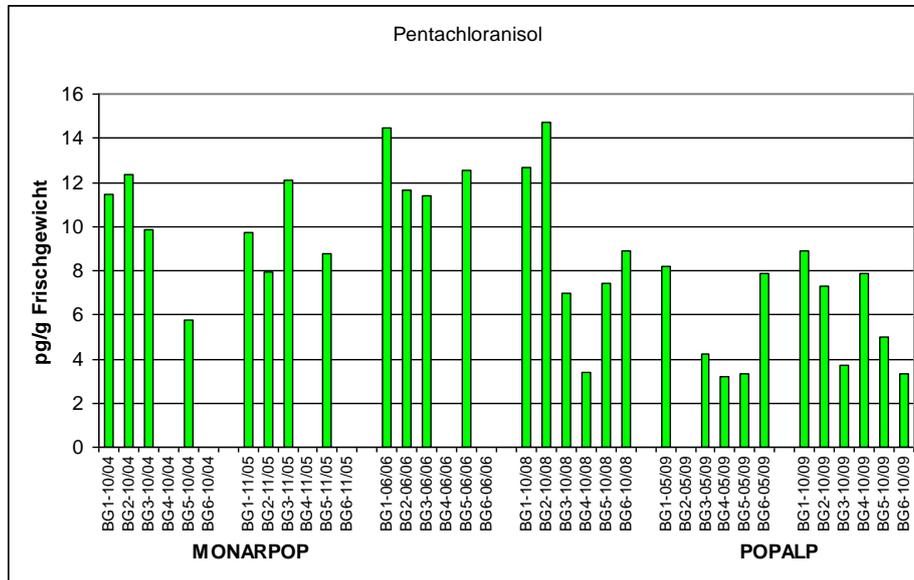


Abbildung 106: Pentachloranisole-Konzentrationen in Fichtennadeln (1.Njg.)

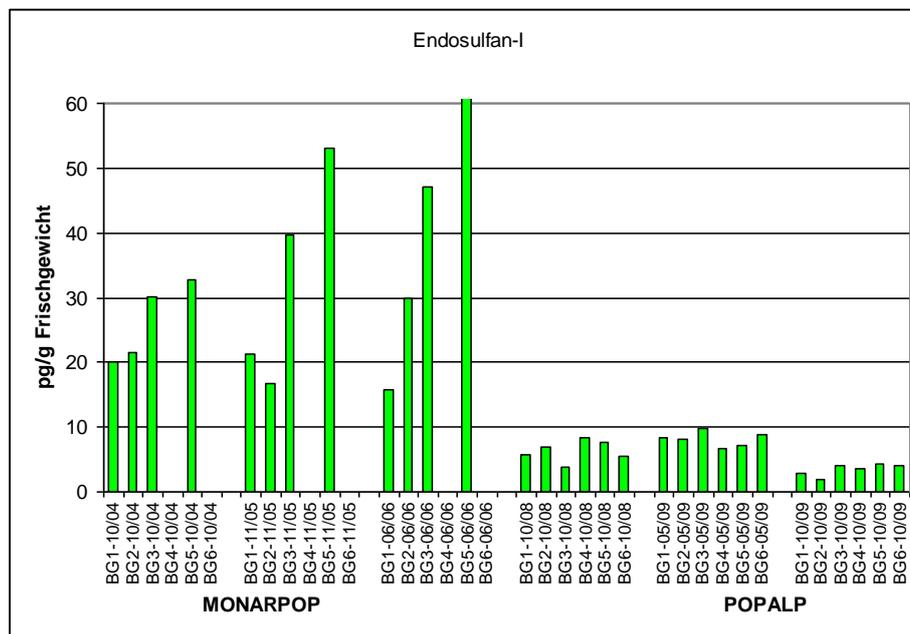


Abbildung 107: Endosulfan-I-Konzentrationen in Fichtennadeln (1.Njg.)

Im Bayerischen Wald/Böhmerwald lagen die HCH-Konzentrationen im Bereich 50-500 pg/g Frischgewicht (Kirchner et al., 2007), wobei ebenfalls ein deutlicher Anstieg mit dem Alter der Nadeln registriert wurde. Die Konzentrationen für das Berchtesgadener Profil liegen auf einem geringeren Niveau (20-180 pg/g Frischgewicht). Die HCH-Konzentrationen in Kosetice (Holoubek, 2007) lagen im Zeitraum 1996-2006 zwischen Werten unter der Nachweisgrenze von 10 pg/g

Trockengewicht und 37000 pg/g (Median: 2600 pg/g); im Jahr 2006 ergaben die Untersuchungen einen Bereich von 1000-10000 pg/g Trockengewicht, also noch um eine Größenordnung höher als am Höhenprofil Berchtesgaden.

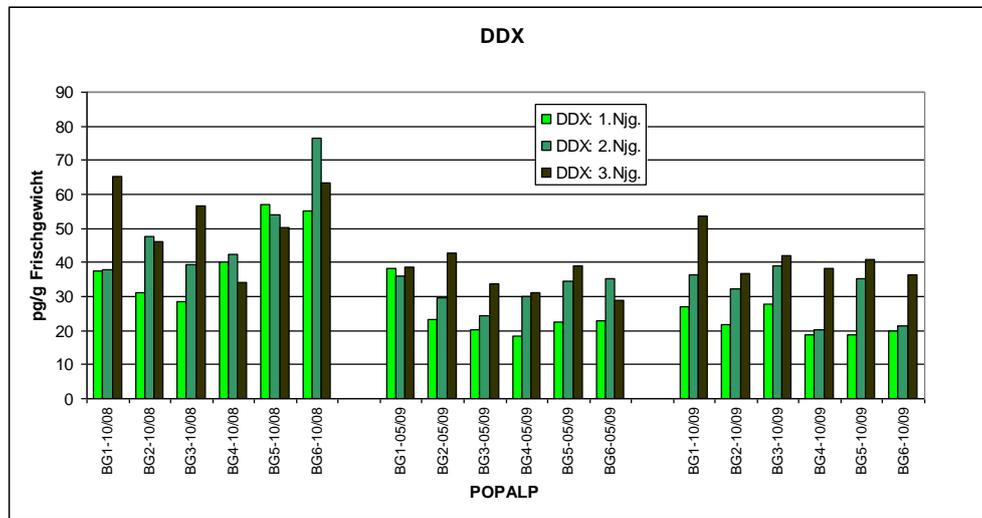


Abbildung 108: DDX-Konzentrationen in Fichtennadeln unterschiedlichen Alters

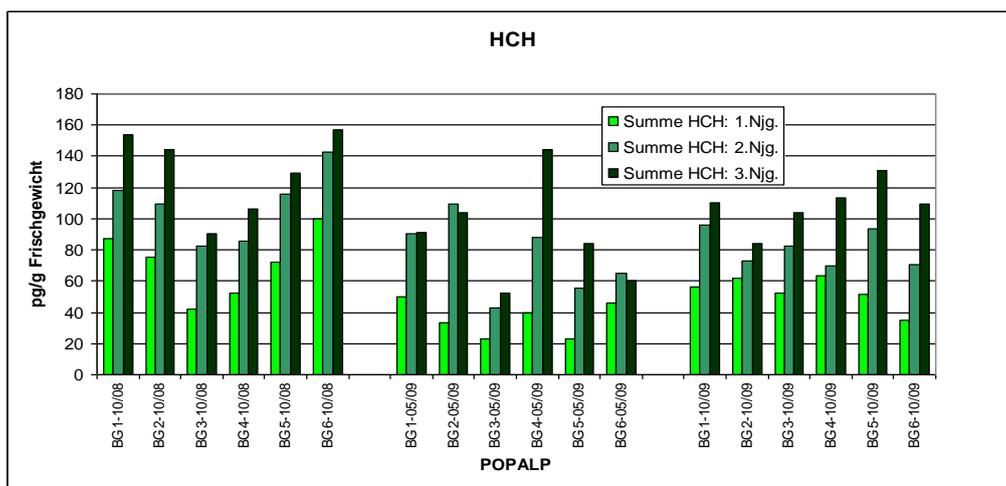


Abbildung 109: HCH-Konzentrationen in Fichtennadeln unterschiedlichen Alters

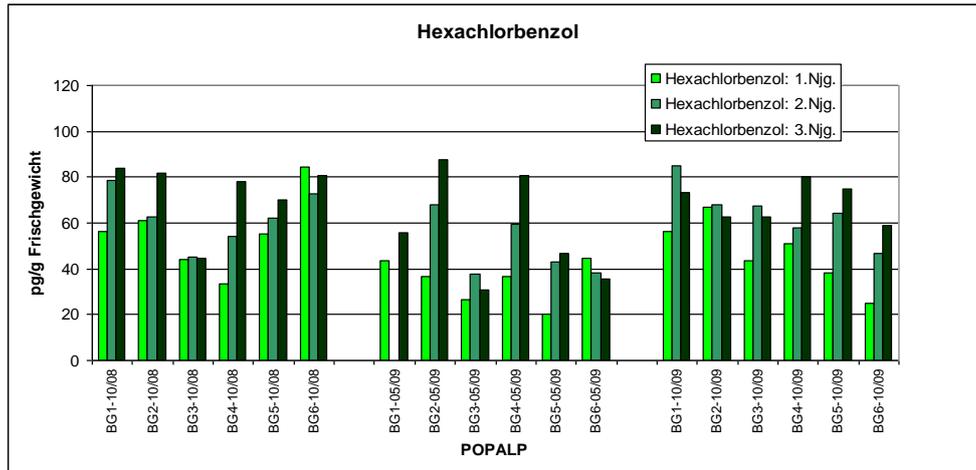


Abbildung 110: Hexachlorbenzol-Konzentrationen in Fichtennadeln unterschiedlichen Alters

Entsprechende Werte von HCB lagen in Kosetice (Holoubek, 2007) im Zeitraum 1996-2006 zwischen Werten unter der Nachweisgrenze von 10 pg/g Trockengewicht und 51000 pg/g (Median: 4800 pg/g), damit im Schnitt auch deutlich über den in Berchtesgaden gemessenen Werten. Im Jahr 2006 lag der Bereich noch bei 300-700 pg/g Trockengewicht, also noch ca. das 3-5fache der Werte von Berchtesgaden.

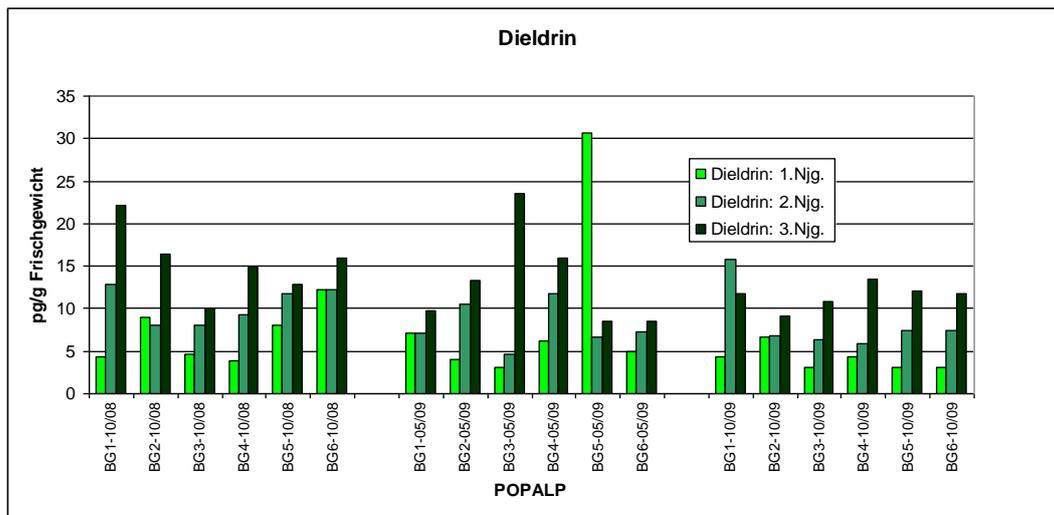


Abbildung 111: Dieldrin-Konzentrationen in Fichtennadeln unterschiedlichen Alters

In der Folge wurden die Verhältnisse α -HCH/ γ -HCH (Abbildung 112), p,p'-DDE/p,p'-DDT (Abbildung 113) und o,p'-DDT/p,p'-DDT (Abbildung 114) berechnet. Die ersten beiden sind in der Lage grobe Hinweise auf das Alter der HCH bzw. DDX zu liefern. Der erste Parameter sollte mit der Alterung zunehmen, da sich α -HCH aus γ -HCH bilden kann. Allerdings lassen die Ergebnisse kaum Rückschlüsse zu. α -HCH/ γ -HCH sollte mit der Höhe abnehmen, da die Umwandlung temperaturabhängig ist. Dies ist allerdings auch kaum zu erkennen.

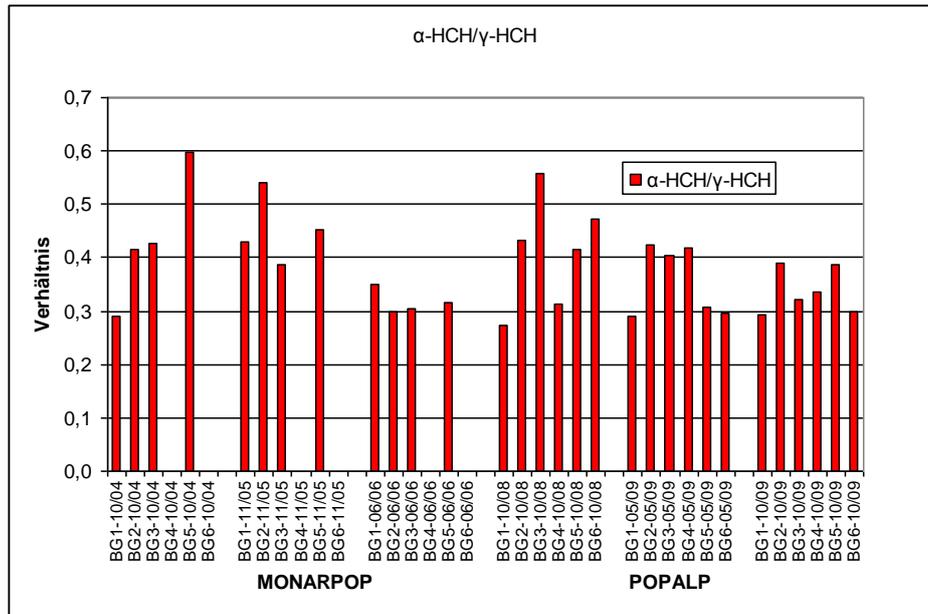


Abbildung 112: Verhältnis α -HCH/ γ -HCH in Fichtennadeln

Beim zweiten Verhältnis, das DDE in Beziehung zu DDT setzt, erkennt man eine Zunahme von MONARPOP zu POPALP, d.h. von 2004/05 zu 2008/09. Bei insgesamt leicht zurückgehenden Konzentrationen von DDX gewinnen somit die Umwandlungsprodukte nicht nur in den Luft- und Wasserproben, sondern auch in den Pflanzen eine größere Rolle.

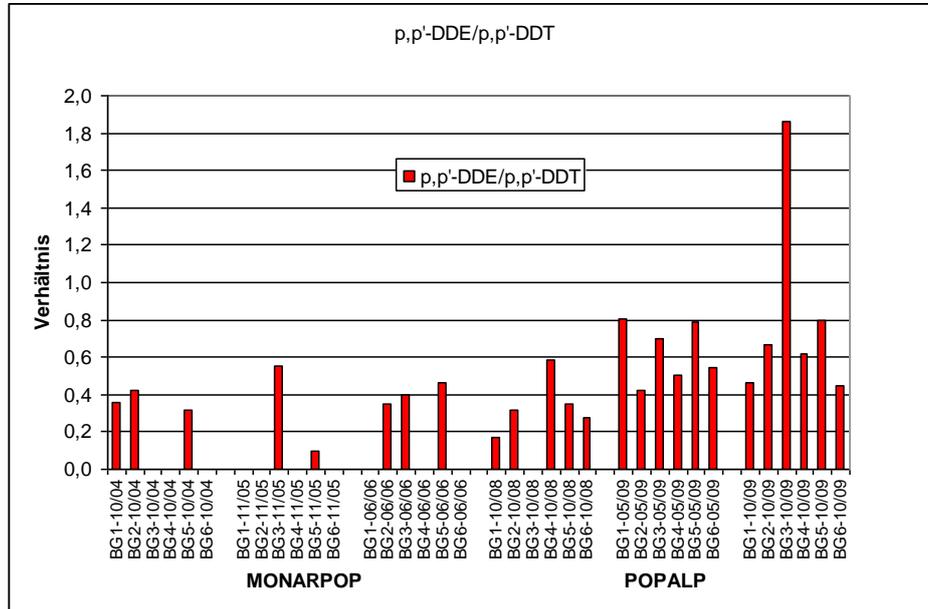


Abbildung 113: p,p'-DDE/p,p'-DDT in Fichtennadeln

Darüber hinaus ist das Verhältnis o,p'-DDT/p,p'-DDT in Fichtennadeln zwischen MONARPOP und POPALP angestiegen; tendenziell liegt auch eine vertikale Zunahme vor. Eine ähnliche Zunahme mit der Höhe wird aus dem Himalaya berichtet (Wang et al., 2006). Hier wird der relative Anstieg von o,p'-DDT mit dem Einsatz eines neuen Pestizids (Dicofol) begründet.

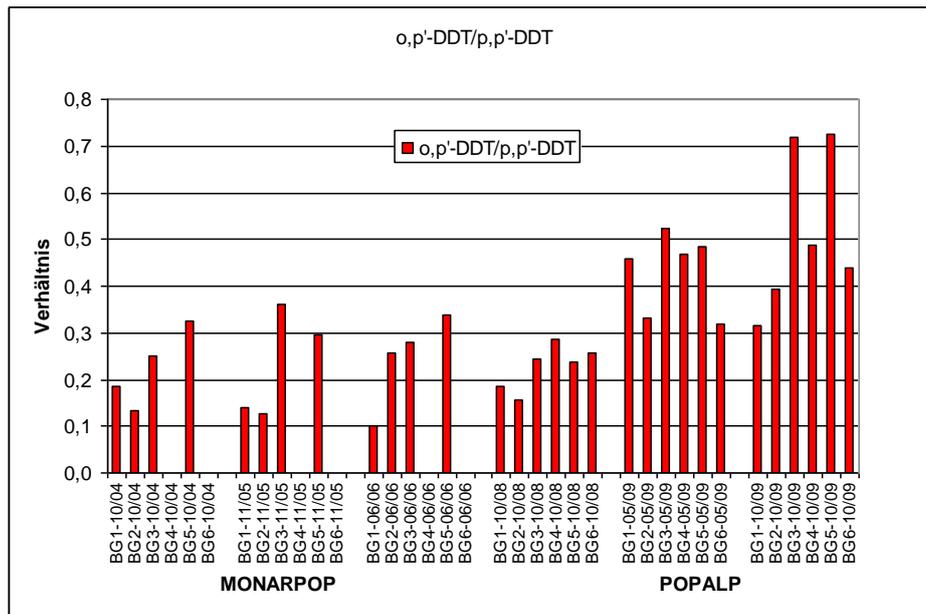


Abbildung 114: o,p'-DDT/p,p'-DDT in Fichtennadeln

6.7. Vergleich der Konzentrationen in Nadeln und SPMD am Vertikalprofil im NP BG

Da die SPMD in den gleichen Zeiträumen wie die Nadeln gegenüber den Außenluftkonzentrationen der POP exponiert waren, werden die Ergebnisse für jeweils zwei Expositionsperioden miteinander verglichen (Sommer: Mai 2008 bis Oktober 2008; Jahr: Mai 2008 bis Mai 2009). Da das Diffusionsverhalten von Fichtennadeln und SPMD voneinander abweicht, sind die Konzentrationen in den jeweiligen Matrices unterschiedlich und mussten in der Abbildung 115 bis Abbildung 117 zur besseren Darstellung mit Faktoren angepasst werden.

Beim Phenanthren weisen die Höhenprofile eine gute Übereinstimmung auf. Die Konzentrationen nehmen vom Tal nach oben ab, wobei ab BG 3 keine weitere Abnahme mehr zu verzeichnen ist. Beide Matrices zeigen mit Zunahme der Expositionszeit von 5 (Sommer) auf 12 Monate (Jahr) auch eine Zunahme in den Konzentrationen.

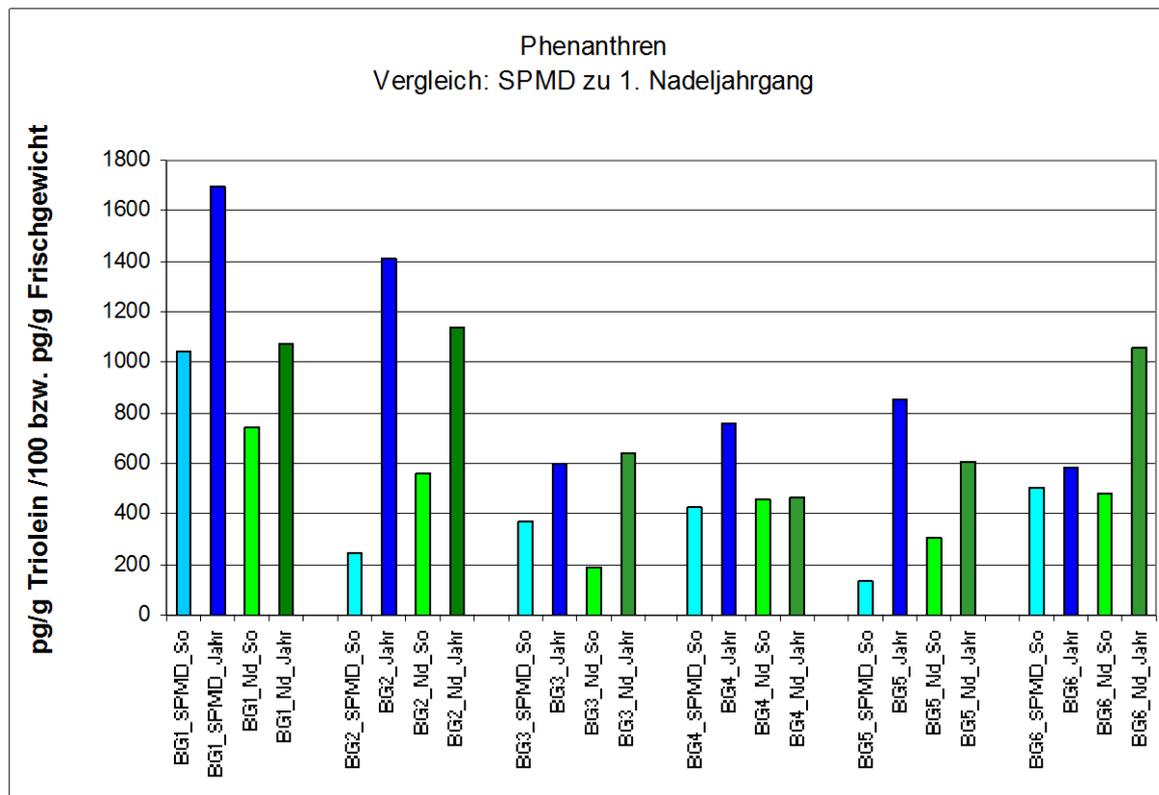


Abbildung 115: Phenanthren-Konzentrationen in Nadeln und SPMD am Höhenprofil

Bei den OCP weisen die Nadeln über den längeren Expositionszeitraum teilweise geringere Konzentrationen auf als für die Sommerexposition zwischen Mai und Oktober 2008. Zu erklären ist dieser Umstand mit den geringeren Konzentrationen von γ -HCH während der Wintermonate. Die SPMD zeigen dagegen meist eine Zunahme mit der Expositionszeit. Beim Endosulfan-I ist bei beiden Matrices eine Zunahme mit der Expositionszeit festzustellen. Für die einzelnen POPs ergeben sich entsprechend den stoffspezifischen Charakteristiken und deren Abhängigkeiten von meteorologischen Faktoren unterschiedliche Diffusions- und Abbaubedingungen.

Im Vergleich zu den halb- bzw. einjährigen Nadeln scheinen die Gehalte in den älteren Nadeln allerdings anzusteigen, was auf deutliche Änderungen in den Diffusionseigenschaften hinweist. Generell sind die Gradienten der Konzentrationen bei beiden Matrices vergleichbar. Jedes der beiden Sammelverfahren zeigt Vor- und Nachteile. Eine Umrechnung von dem einen in das andere Verfahren ist derzeit nicht sinnvoll und macht weitere Vergleiche und kontrollierte Bedingungen erforderlich.

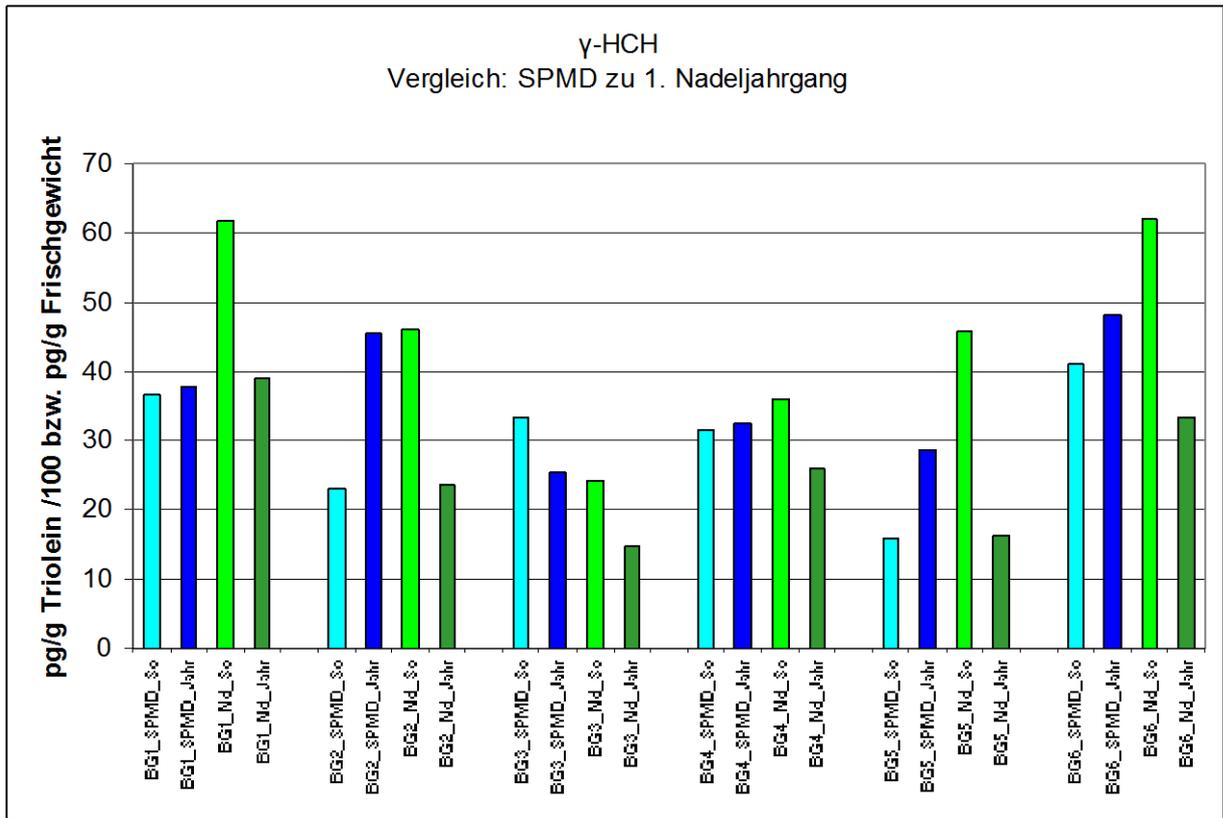


Abbildung 116: γ-HCH-Konzentrationen in Nadeln und SPMD am Höhenprofil

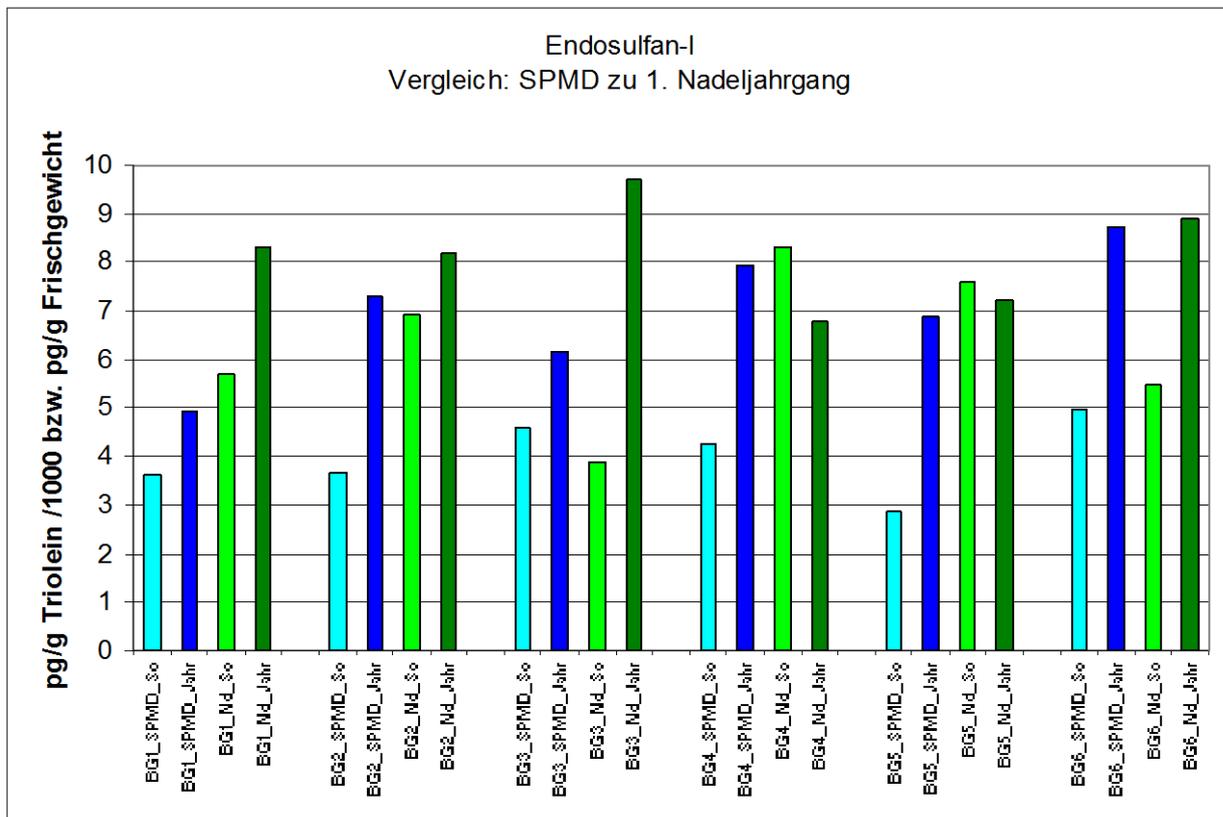


Abbildung 117: Endosulfan-I-Konzentrationen in Nadeln und SPMD am Höhenprofil

7. Literatur

Agrell, C., Larsson, P., Okla, L., Agrell, J., 2002. PCB congeners in precipitation, wash out ratios and depositional fluxes within the Baltic Sea region, Europe. *Atmospheric Environment* 36, 371–383.

Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E., 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): Concentrations and sources. *Science of the Total Environment*, 384, 280–292.

Backe, C., Larsson, P., Agrell, C., 2002, Spatial and temporal variation of polychlorinated biphenyl (PCB) in precipitation in southern Sweden. *The Science of the Total Environment* 285, 117-132.

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU), 2006: Ermittlung der Immissionsbelastung durch polychlorierte Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF) sowie dioxinähnliche PCB in Bayern

Brorström-Lunden E and Löfgren C, 1998. Atmospheric Fluxes of Persistent Semivolatile Organic Pollutants to a Forest Ecological System at the Swedish West Coast and Accumulation in Spruce Needles. *Environmental Pollution* 102, 139-149.

Bucheli, T.D., Blum, F., Desaulles, A., Gustafsson, Ö., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon and molecul markers in soil in Switzerland. *Chemosphere*, 56, 11, 1061-1076.

C.A. Belis, I. Offenthaler, M. Uhl, J. Nurmi-Legat, R. Bassan, G. Jakobi, M. Kirchner, W. Knoth, N. Kräuchi, W. Levy, T. Magnani, W. Moche, K.-W. Schramm, P. Simoncic, P. Weiss, 2009. A comparison of Alpine emissions to forest soil and spruce needle loads for persistent organic pollutants (POPs). *Environmental Pollution* 157(12):3185-3191.

Carrera, G., Fernández, P., Grimalt, J.O., Ventura, M., Camarero, L., Catalan, J., Nickus, U., Thies, H., Psenner, R., 2002. Atmospheric Deposition of Organochlorine Compounds to Remote High Mountain Lakes of Europe. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 2581-2588.

Carrera, G., Fernández, P., Vilanova, P.M., Grimalt, J.O., 2001. Persistent organic pollutants in snow from European high mountain areas. *Atmospheric Environment* 35, 245-254.

Castro-Jiménez, J., Mariani, G., Eisenreich, S.J., Christoph, E.H., Hanke, G., Canuti, E. Skejo, H., Umlauf, G., 2008. Atmospheric input of POPs into Lake Maggiore (Northern Italy): PCDD/F and dioxin-like PCB profiles and fluxes in the atmosphere and aquatic system. *Chemosphere* 73, 122–130.

Çok, I., Donmez, M., Uner, M., Demirkaya, E., Henkelmann, B., Shen, H., Kotalik, J., Schramm, K.-W., 2009. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and polychlorinated biphenyls levels in human breast milk from different regions of Turkey. *Chemosphere* 76, 11, 2009, 1563-1571.

Coutinho, M., Pereira, M., Borrego, C., 2007. Monitoring of ambient air PCDD/F levels in Portugal. *Chemosphere*, 67, 1715–1721.

Crane, M., Whitehouse, P., Comber, S., Ellis, J., Wilby, R., 2005. Climate change influences on environmental and human health chemical standards. *Human and Ecological Risk Assessment* 11, 289-318.

Daly G L. Lei Y D. Teixeira C. Muir D C G. Wania F. 2007. Pesticides in western Canadian mountain air and soil. *Environ Sci and Tech* 41: 6020-6025.

de Souza Pereira, M., Heitmann, D., Reifenhäuser, W., Ornellas Meire, R., Silva Santos, L., Torres, J. P. M., Malm. O., Körner, W., 2007. Persistent organic pollutants in atmospheric deposition and biomonitoring with *Tillandsia usneoides* (L.) in an industrialized area in Rio de Janeiro state, southeast Brazil – Part II: PCB and PAH. *Chemosphere* 67 (2007) 1736–1745.

Donato, M.T., Gómez-Lechón, M.J., Castell J.V., 1993. A microassay for measuring cytochrome P4501A1 and P450IIB1 activities in intact human and rat hepatocytes cultured on 96-well plates, *Anal. Biochem.* 213, 29-33.

Ecomed, 2004. *Umweltchemikalien. Ecomed Sicherheit CD Ausgabe (Rippen) 5/2004.*

EEA, 2010. <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea32-persistent-organic-pollutant-pop-emissions-1/assessment>

European Court of Justice (2008); Cases C-14/06 and C-295/06, Judgement of the Court, 1 April 2008, Directive 2002/95/EC and Commission Decision 2005/717/EC; <http://curia.europa.eu> (accessed 13 May 2011).

Falconer R. L. Bidleman T. F., 1994. Vapour pressures and predicted particle/gas distributions of polychlorinated biphenyl congeners as functions of temperature and ortho-chlorine substitution. *Atmospheric Environ.* 28: 547-554.

Galarneau, E., 2008. Source specificity and atmospheric processing of airborne PAH: Implications for source apportionment. *Atmospheric Environment* 42, 8139–8149.

Gouin T. Harner T. Blanchard B. Mackay D. 2005. Passive and active air samplers as complementary methods for investigating persistent organic pollutants in the Great Lakes basin. *Environ Sci Tech* 39: 9115-9122.

Guerzoni, S., Rampazzo, G., Molinaroli, E., Rossini, P., 2005. Atmospheric bulk deposition to the Lagoon of Venice Part II. Source apportionment analysis near the industrial zone of Porto Marghera, Italy. *Environment International* 31, 975 – 982.

Hagenmaier, H., Lindig, C., She, J., 1994. Correlation of environmental occurrence of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans with possible sources. *Chemosphere*, 29, 2163-2174.

Hangen, E., Klemm, A., Kronawitter, H., Schubert, A., 2010. Perfluorooctanoate (PFO) in forest soils near a fluoropolymer manufacturing facility. *Water, Air and Soil Pollution*, 212, 491-499.

Harner, T., Wideman, J.L., Jantunen, L.M.M., Bidleman, T.F., Parkhurst, W.J., 1999. Residues of organochlorine pesticides in Alabama soils. *Environ Pollut* 106, 323-332.

Hayakawa, K., Takatsuki, H., Watanabe, I., Sakai, S., 2004. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polybrominated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PBDD/Fs) and monobromopolychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (MoBPXDD/Fs) in the atmosphere and bulk deposition in Kyoto, Japan. *Chemosphere* 57, 343–356.

Holoubek, I., Klánová, J., Jarkovský, J., Kubík, V., Helešic, J., 2007: Trends in background levels of persistent organic pollutants at Kosetice observatory, Czech Republic. *J. Environ. Monit.*, 9, 564-571.
Horstmann M. McLachlan M S. 1998. Atmospheric deposition of semivolatile organic compounds to two forest canopies. *Atmospheric Environ* 32: 1799-1809.

Hung, H., Blanchard, P., Poole, G., Thibert, B., Chiu, C. C., 2002. Measurement of particle-bound polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in Arctic air at Alert, Nunavut, Canada. *Atmospheric Environment*, 36, 1041–1050.

Joneck, M., Hangen, E., Wittenbecher, M., Foullois, N., Spörlein, P., Martin, W., Außendorf, M., Reischl, A., 2006. Wissenschaftliche Grundlagen für den Vollzug der Bodenschutzgesetze in Bayern (GRABEN). *Z. f. Bodenschutz* 2, 32-38.

Kerst M. & Körner W. (2003). Ermittlung der atmosphärischen Deposition von persistenten Organohalogenverbindungen (POP) in Bayern.
http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_pop/index.htm

Kirchner, Faus-Kessler, Jakobi, Levy, Henkelmann, Bernhöft, Kotalik, Zsolnay, Bassan, Belis, Kräuchi, Moche, Simončič, Uhl, Weiss, Schramm (2009). Vertical distribution of organochlorine pesticides in humus along Alpine altitudinal profiles in relation to ambient parameters. *Environmental Pollution* 157, 3238–3247.

Kirchner, M., Henkelmann, B., Jakobi, G., Levy Lopez, W., Pfister, G., Niklaus, A., Kotalik, J., Fischer, N., Pandelova, M., Kocsis, G., Bernhöft, S., Schramm, K.-W., 2007. Deposition persistenter Schadstoffe im Bayerisch-Südböhmischen Grenzgebirge. Abschlussbericht für das ByStMUG.

Kömp P. McLachlan M S. 1997. Octanol/air partitioning of Polychlorinated Biphenyls. *Environ Chem* 16:2433-2437.

Körner W., Schädel S., Bahner S., Kerst M., Waller U., Köhler J. (2006). Ermittlung der Immissionsbelastung durch polychlorierte Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF) sowie dioxinähnliche PCB in Bayern. Abschlussbericht zum FuE-Projekt Nr. 7050. LfU Augsburg.
http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_dioxine_pcb/ermittlung_immissionsbelastung/index.htm

Kozul, D., Herceg Romanic, S., 2008. Distribution of organochlorine compounds in pine needles collected in Zagreb. *Bull Environ Toxicol* 81, 339-342.

Lammel, G., Klánová, J., Kohoutek, J., Prokeš, R., Ries, L., Stohl, A., 2009. Observation and origin of organochlorine compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons in the free troposphere over central Europe. *Environmental Pollution*, 157, 3264–327.

Lamon, L., Dalla Valle, M., Critto, A., Marcomini, A., 2009. Introducing an integrated climate change perspective in POPs modelling, monitoring and regulation. *Environmental Pollution* 157, 1971-1980.

Levy W, Henkelmann B, Bernhöft S, Bovee T, Buegger F, Jakobi G, Kirchner M, Bassan R, Kräuchi N, Moche W, Offenthaler I, Simoncic P, Weiss P, Schramm KW, 2011: Persistent aryl hydrocarbon receptor inducers increase with altitude, and estrogen-like disrupters are low in soils of the Alps. *Environ Sci Pollut Res Int*. 18(1):99-110

Levy, Henkelmann, Pfister, Bernhöft, Kirchner, Jakobi, Bassan, Kräuchi, Schramm (2009). Long-term air monitoring of organochlorine pesticides using Semi Permeable Membrane Devices (SPMDs) in the Alps. *Environmental Pollution* 157, 3272–3279

Li, J., Liu, X., Zhang, G., Li, X-D., 2010. Particle deposition fluxes of BDE-209, PAH, DDTs and chlordanes in the Pearl River Delta, South China. *Science of the Total Environment*, 408, 3664–3670.

- Lohmann, R., Jones, K. C., 1998. Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes. *The Science of the Total Environment*, 219, 53-81.
- Mari, M., Schuhmacher, M., Feliubadaló, J., Domingo, J. L. (2008). Air concentrations of PCDD/Fs, PCBs and PCNs using active and passive air samplers. *Chemosphere*, 70, 1637–1643.
- Mariani, G., Canuti, E., Castro-Jiménez, J., Christoph, E.H., Eisenreich, S.J., Hanke, G., Skejo, H., Umlauf, G., 2008. Atmospheric input of POPs into Lake Maggiore (Northern Italy): PBDE concentrations and profile in air, precipitation, settling material and sediments. *Chemosphere* 73, 114–121.
- Martin D. Maran U. Sild S. Karelson M. 2007. QSPR Modelling of Solubility of Polyaromatic Hydrocarbons and Fullerene in 1-Octanol and n-Heptane. *Journal of Physical Chem B*. 111: 9853-9857.
- Meironyté D.; Noren K.; Bergman A. (1999): Analysis of polybrominated diphenyl ethers in Swedish human milk. A time-related trend study, 1972-1997. *J. Toxicol. Environ. Health* 58, 329-341.
- MONARPOP, Technical Report (2008). <http://www.monarpop.at/>
- Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Garban, B., Tiphagne-Larcher, K., Zimmerlin, I., Chevreuil, M., 2007. PAH in the bulk atmospheric deposition of the Seine river basin: Source identification and apportionment by ratios, multivariate statistical techniques and scanning electron microscopy. *Chemosphere* 67, 312-321.
- Motelay-Masseia, A., Ollivon, D., Garbanb, B., Chevreuil, M., 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk deposition at a suburban site: assessment by principal component analysis of the influence of meteorological parameters. *Atmospheric Environment* 37, 3135-3146.
- Offenthaler I, Moche W, Futterknecht P, Schwarzl B, Thanner G, Uhl M, Van Ommen K, Bassan R, Belis C, Jakobi G, Kirchner M, Kräuchi N, Schramm K-W, Levy-Lopez W, Sedivy I, Simoncic P, Weiss P, 2007: Dioxins and dioxin-like pollutants in alpine forests. *Organohalogen Compounds Vol 69* (2007):608-611.
- Offenthaler, I, R. Bassan, C. Belis, G. Jakobi, M. Kirchner, N. Kräuchi, W. Moche, K.-W. Schramm, I. Sedivy, P. Simoncic, M. Uhl, P. Weiss, 2009. PCDD/F and PCB in spruce forests of the Alps. *Environmental Pollution* 157(12):3280-3289.
- Ogura, I., Masunaga, S., Nakanishi, J., 2001a. Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls in the Kanto Region, Japan. *Chemosphere*, 44, 1473-1487.
- Ogura, I., Masunaga, S., Nakanishi, J., 2001b. Congener-specific characterization of PCDDs/PCDFs in atmospheric deposition: comparison of profiles among deposition, source and environmental sink. *Chemosphere*, 45, 173-183.
- Pichler, M., Guggenberger, G., Hartmann, R., Zech, W., 1996. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in different forest humus types. *Environ. Sci. & Pollut. Res.* 3 (1), 24-31.
- Quiroz, R., Popp, P., Barra, R., 2009. Analysis of PCB levels in snow from the Aconcagua Mountain (Southern Andes) using the stir bar sorptive extraction. *Environ Chem Lett*, 7, 283–288.
- Richtlinie 2000/60/EG (2000). Richtlinie 2000/60/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im

Bereich der Wasserpolitik; Geändert durch: Amtsblatt Nr. L331 ► M1 Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 Festlegung der Liste prioritärer Stoffe.

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

Rossini, P., Guerzoni, S., Molinaroli, E., Rampazzo, G., De Lazzari, A., Zancanaro, A., 2005. Atmospheric bulk deposition to the lagoon of Venice Part I. Fluxes of metals, nutrients and organic contaminants. *Environment International* 31, 959 – 974.

Sanusi, A., Millet, M., Mirabel, P., Wortham, H., 2000. Comparison of atmospheric pesticide concentrations measured at three sampling sites: local, regional and long-range transport. *The Science of the Total Environment*, 263, 263-277.

Saverio Iozza, Peter Schmid, Michael Oehme, Rodolfo Bassan, Claudio Belis, Gert Jakobi, Manfred Kirchner, Karl-Werner Schramm, Norbert Kräuchi, Wolfgang Moche, Ivo Offenthaler, Peter Weiss, Primož Simoncic, Wilhelm Knoth, 2009: Altitude profiles of total chlorinated paraffins in humus and spruce needles from the Alps (MONARPOP). *Environmental Pollution* 157(12): 3225-3231.

Scheyer, A., Graeff, C., Morville, S., Mirabel, P., Millet, M., 2005. Analysis of some organochlorine pesticides in an urban atmosphere (Strasbourg, east of France). *Chemosphere*, 58, 1517–1524.

Schütz A. (2004). Bestimmung polybromierter Diphenylether (PBDE) in Umweltproben unter besonderer Berücksichtigung des DecaBDE. Diplomarbeit, Universität Ulm, Abteilung Analytische Chemie und Umweltchemie.

Shen L. Wania F. 2005. Compilation, evaluation and selection of physical-chemical property data for organochlorine pesticides. *Journal of Chem and Engineering Data* 50: 742-768.

Takase, Y., Murayama, H., Mitobe, H., Aoki, T., Yagoh, H., Shibuya, N., Shimizu, K., Kitayama, Y., 2003. Persistent organic pollutants in rain at Niigata, Japan. *Atmospheric Environment* 37, 4077-4085.
Teil, M.-J., Blanchard, M., Chevreuil, M., 2004. Atmospheric deposition of organochlorines (PCB and pesticides) in northern France. *Chemosphere* 55, 501–514.

ter Schure, A. F.H., Larsson, P., 2002. Polybrominated diphenyl ethers in precipitation in Southern Sweden (Skane, Lund). *Atmospheric Environment* 36, 4015–4022.

ter Schure, A. F.H., Agrell, C., Bokenstranda, A., Sveder, J., Larsson, P., Zegers, B.N., 2004. Polybrominated diphenyl ethers at a solid waste incineration plant II: atmospheric deposition. *Atmospheric Environment* 38, 5149–5155.

Tremolada P. Villa S. Bazzarin P. Bizzotto E. Comolli R. Vighi M. 2008. POPs in mountain soils from the Alps and Andes: suggestions for a “precipitation effect” on altitudinal gradients. *Water Air Soil Pollut* 188:93-109.

Tuduri, L., Harner, T., Blanchard, P., Li, Y., Poissant, L., Waite, D. T., Murphy, C., Belzer, W., 2006. A review of currently used pesticides (CUPs) in Canadian air and precipitation: Part 1: Lindane and endosulfans. *Atmospheric Environment*, 40, 1563–1578.

UBA (2008): Bromierte Flammschutzmittel – Schutzengel mit schlechten Eigenschaften?

VDI (2010). VDI-Richtlinie 2464 Blatt 3 (Entwurf). Messen von Immissionen - Messen von Innenraumlufte. Messen von polybromierten Diphenylethern, Hexabromocyclododecan und Hexabrombenzol. Beuth-Verlag, Berlin.

Villa, S., Negrelli, C., Maggi, V., Finizio, A., Vighi, M., 2006. Analysis of a firn core for assessing POP seasonal accumulation on an Alpine glacier. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 63, 17–24.

Wallenhorst, T., Krauß, P., Hagenmaier, H. (1997). PCDD/F in ambient air and deposition in Baden-Württemberg, Germany. *Chemosphere*, 34, 1369-1378.

Wang, X., Bi, Y., Pfister, G., Henkelmann, B., Zhu, K., Schramm, K.-W., 2009. Determination of PAH, PCB, and OCP in water from the Three Gorges Reservoir accumulated by semipermeable membrane devices (SPMD). *Chemosphere* 75, 1119-1127.

Wang, X., Yao, T., Cong, Z., Yan, X., Kang, S., Zhang, Y., 2006. Gradient distribution of persistent organic contaminants along northern slope of central-Himalayas, China. *Science of the Total Environment*, 372, 193–202.

Weber, J., Halsall, C.J., Muir, D., Teixeira, C., Small, J., Solomon, K., Hermanson, M., Hung, H., Bidleman, T., 2010. Endosulfan, a global pesticide: A review of its fate in the environment and occurrence in the Arctic. *Science of the Total Environment*, 408, 2966–2984.

Weiß, 1998. Persistente organische Schadstoffe in Hintergrund-Waldgebieten Österreichs. Monographien Band 97. Bundesmin. F. Umwelt, Jugend und Familie.

Weiß, 2000. Regional aspects and statistical characterisation of the load with semivolatile organic compounds at remote Austrian forest sites. *Chemosphere* 40, 1159-1171.

Wenzel, K.-D., Manz, M., Hubert, A., Schüürmann, G., 2002. Fate of POPs (DDX, HCH, PCB) in upper soil layers of pine forests. *The Science of the Total Environment* 286, 143-154.

Wong, F., T. Harner, Q.-T. Liu and M.L. Diamond, 2004. Using experimental and forest soils to investigate the uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) along an urban-rural gradient. *Environ. Pollut.* 129:387-398.

Yang, R., Yao, T., Xu, B., Jiang, G., Zheng, X., 2008. Distribution of organochlorine pesticides (OCP) in conifer needles in the southeast Tibetan Plateau. *Environmental Pollution* 153, 92-100.

Yunker, M.B.; Macdonald, R.W.; Vingarzan, R.; Mitchell, R.H.; Goyette, D.; Sylvestre, S.. 2002. PAH in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, Volume 33, Issue 4, April 2002, Pages 489-515.

Zhang, Y., Wang, J., 2011. Distribution and source of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the surface soil along main transportation routes in Jiaying City, China *Environmental main transportation routes in Jiaying City, China. Monitoring and Assessment*, Jan 2011.

8.2. Standortbeschreibungen



Abbildung 119: Standort BG 1



Abbildung 120: Bodenprofil BG 1 (Braunerde-Rendzina)



Abbildung 121: Standort BG 2



Abbildung 122: Bodenprofil BG 2 (Braunerde)



Abbildung 123: Standort BG 3



Abbildung 124: Bodenprofil BG 3 (Braunerde-Rendzina)



Abbildung 125: Standort BG 4



Abbildung 126: Bodenprofil BG 4 (Braunerde)



Abbildung 127: Standort BG 5



Abbildung 128: Bodenprofil BG 5 (Braunerde)



Abbildung 129: Standort BG 6



Abbildung 130: Bodenprofil BG 6 (Rendzina)

Profilkennung					Projektkennung			Lage			Zuordnung				Aufnahme							
Obj.-Id	Blatt-Nr. TK25	Aufn.-Serie	Profil-Nr.	Prof.-Nr.	LASU19			R	4569835	Höhe m ü. NN	Pireg.	Landsch.-Einheit		Name	mue kro	Aufschl.-Art						
Blattname TK25	Königssee	8443	70	2	Fremdkennung			H	5273524	797	Lkr. Gde.	Berchtesgadener Land Ramsau b. Berchtesgaden	15.9	Datum externe Aufn.	01.07.2009 WWA_M	GS						
Intensität		Klima			Nutzung				Relief													
Aufnahme	AM	Temperatur	Niederschlag	Trockenh. Index	Ökolog. Feuchte	aktuelle N.	Zusatz N.	ehem. N.	Baumarten	Best.-Zust.	Inklima-tion	Exposition	Reliefwölbung vert.	Reliefwölbung horiz.	Formtyp	Länge	Lage	Mikro-relief	Entf. z. Hankok.			
Beprobung	GV	6	1500	100		FN			LA1,	S	25	NN	V1	X1	H	Breite H/T	UZ	RW				
Substratstrateg.	NO																					
Bodensyst. E.		Bodenform			Substratsyst. E.		Legenden-zuordnung		Humusform		Bodenab/-auftrag		GW-Stand		Bodenschätzung		Bemerk.					
BB-RR		Braunerde-Rendzina aus Dolomithangschutt über sehr carbonatreicher Lokalmoräne			u-uz/g-k		Nr. 28b Thema KBK25		mota		Vorg. Grad		GOK Status		Acker Grünland							
Horizontkennzeichnung					Bodenfarbe		Skelett	Bodenart		Hyrdom. Merkmale		Gefüge		Bemerkung								
fld. Proben-Nr.	Symbol	Ober- bzw. Untergrenze	Form	Schärfe	Munsell	subjektiv	Anteil von-bis (Vol.-%)	Grob-boden	Feinboden bzw. Torf-zers.-Stufe	Humus	Carbonat	Rost fl.	Bleich fl.	Fe / Mn Konkret.	Form	Größe	Robelichte(r)	Durchwur-z	Schicht-Nr.	Schicht-Sym.	Bemerkung	
		Gränze [cm]										Ant.	Gr.	Ausbill.								
1	L	-4,5 -4	w	de						7										1	F	
2	Of	-4 -2	w	de						7										5	1	F
3	Oh	-2 0	w	de						7										5	1	F
4	I Ah	0 8	w	de			10YR 3/2	2 10	g3r4 Lu	4	d2	-	-	-	-	kru	2			4	2	V1
5	I Bv-cCv	8 35	w	de			10YR 6/4	70 90	g3r4 Siu	1	d6	-	-	-	-	ein-sub	2			3	2	V1
6	II clCv	35 70	e	de			2.5Y 6/3	70 90	o2r2g4 Su3	1	c6	-	-	-	-	ein-sub	2			2	3	V2
7	II clCn	70 100+	-	-			2.5Y 6/2	70 90	o2r2g4 Us	0	c6	-	-	-	-	ein-sub	2			1	3	V2

Profilkennung					Projektkennung			Lage			Zuordnung				Aufnahme				
Obj.-Id	Blatt-Nr. TK25	Aufn.-Serie	Profil-Nr.	Prof.-Nr.	LASU19			R	4569835	Höhe m ü. NN	Pireg.	Landsch.-Einheit		Name	mue kro	Aufschl.-Art			
Blattname TK25	Königssee	8443	70	2	Fremdkennung			H	5273524	797	Lkr. Gde.	Berchtesgadener Land Ramsau b. Berchtesgaden	15.9	Datum externe Aufn.	01.07.2009 WWA_M	GS			
Schicht-Nr.		Schicht-Sym.		Geopense		Gesamt-skelett		Bodenarten-gruppen		Substrant-Symb.		Substrant-Bez.		Skelett		Verfestigung		Bemerkung	
				Anteil von - bis (Vol.-%)	grob	fein													
1	F	og	0	-	-	og-(O)													
2	V1	uhg	55 75	kz	tu	u-uz													
3	V2	g	70 90	kk	us	g-k													

A POP-Probenahme für Helmholtz-Gesellschaft; fld. Profilverzeichnis auf Foto falsch, Fremdkennung stimmt; Gk 25: W, gl (Lokalmoräne)

- Bemerkungen
- A
 - B Horizont Nr. 1: sehr wenig L, hauptsächlich Zweige die beim Sturm abgefallen sind
 - B Horizont Nr. 2: Wurzelfilz
 - B Horizont Nr. 3: Wurzelfilz
 - Substrat nr. 2: holozän umgelagertes Moränenmaterial und Dolomithangschutt

C

Tabelle 34: Bodenprofil am Standort BG 1

Profilkennung					Projektkennung			Lage			Zuordnung				Aufnahme									
Obj.-Id		Blatt-Nr. TK25	Aufn.-Serie	Profil-Nr.	LASU19			R	4571089	Höhe m ü. NN	Pfreg.	Landsch.-Einheit		Name	mue kro	Aufschl.-Art								
Blattname TK25	Königssee	8443	70	3	Fremdkennung			H	5272985	974	Lkr. Berchtesgadener Land	15.9		Datum 02.07.2009	mue kro WWA_M	GS								
					www_ts_pop_2						Ramsau b. Berchtesgaden		externe Aufn.											
Intensität		Klima			Nutzung				Relief															
Aufnahme	AM	Temperatur	Niederschlag	Trockenh. Index	Okolog. Feuchte	aktuelle N.	Zusatz N.	ehem. N.	Baumarten	Best.-Zust.	Inklination	Exposition	Reliefwölbung vert. horz.		Formtyp	Länge	Lage	Mikrorelief	Entf. z. Hankok.					
Beprobung	GV	4	1500	100		FN			Fl6,	S	18	SW	X2	X1	H		UU	RW						
Substrat	NO																							
Bodensyst. E.		Bodenform			Substratsyst. E.		Legenden-zuordnung		Humusform		Bodenab/-auftrag		GW-Stand		Bodenschätzung		Bemerk.							
BBn		Braunerde aus lehmig-tonigen Abschwemmassen über sehr carbonatreicher Lokalmoräne			u-(k)lg-k				muf		Vorg Grad		GOK Status		Acker Grünland									
						Nr. 9c		Thema KBK25				k												
Horizontkennzeichnung				Bodenfarbe		Skelett		Bodenart		Hydrom. Merkmale				Gefüge										
Horizont-Nr.	Proben-Nr.	Symbol	Ober- bzw. Untergrenze	Munsell	Anteil von-bis (Vol.-%)	Grob-boden	Feinboden bzw. Torf-zers.-Stufe	Humus	Carbonat	Rost fl.	Bleich fl.	Fe / Mn Konkret.	Ant. Gr.	Ausfall.	Form	Größe	Rundlichter(tr)	Durchwurz.	Schicht-Nr.	Schicht-Sym.	Bemerkung			
1		L	-1,5 -1	w de				7													1	F		
2		Of	-1 0	w de				7														1	F	
3		I Ah	0 17	w de	10YR 3/3	10 30	o3g4	Lt2	3	c0	-	-	-	-	sub	2	4	4	2			V1		
4		I Bv	17 35	w de	7.5YR 5/6	20 40	o3g4	Li3	1	c0	-	-	-	-	sub	3	3	3	2			V1		
5		II Bv-cCv 1	35 78	w de	10YR 5/4	70 90	r2o3g4	Lu	1	c5	-	-	-	-	sub	2	2	2	3			V2		
6		II Bv-cCv 2	78 102+	- -	10YR 6/4	70 90	r2o3g4	Slu	0	c6	-	-	-	-	ein-sub	2	1	1	3			V2		

Profilkennung					Projektkennung			Lage			Zuordnung				Aufnahme									
Obj.-Id		Blatt-Nr. TK25	Aufn.-Serie	Profil-Nr.	LASU19			R	4571089	Höhe m ü. NN	Pfreg.	Landsch.-Einheit		Name	mue kro	Aufschl.-Art								
Blattname TK25	Königssee	8443	70	3	Fremdkennung			H	5272985	974	Lkr. Berchtesgadener Land	15.9		Datum 02.07.2009	mue kro WWA_M	GS								
					www_ts_pop_2						Ramsau b. Berchtesgaden		externe Aufn.											
Schicht-Nr.	Schicht-Sym.	Geogenese	Gesamt-skelett		Bodenarten-gruppen	Substrat-Symb.	Substrat-Bez.	Skelett		Verfestigung	Bemerkung	Komponenten der Grobfraktion				Komponenten der Feinfraktion								
			Anteil von- bis (Vol.-%)	grob				fein	Verteil.			Einreg.	Bodenkd.- Geolog. Begriff	Petrograph. Bezeichnung	Anteil von- bis (Vol.-%)	Stratigraphie	Verwit.	Bodenkd.- Geolog. Begriff	Petrograph. Bezeichnung	Anteil von- bis (Vol.-%)	Stratigraphie	Verwit.		
1	F	og	0	-	-	og-(O)																		
2	V1	uz	15 35	kk	ll	u-(k)l						Gc.g	CGY	100 - 100	W		.T,r	tKA	70 - 90	W				
																	W.Lol	tKA	10 - 30	W				
3	V2	g	70 90	kk	tu	g-k						Gc.g	CGY	100 - 100	W		Mmat	CTU	70 - 90	W				
																	.T,r	tKA	10 - 30	W				

- POP-Probenahme für Helmholtz-Gesellschaft; Gk 25: W, gl (Lokalmoräne) im Hangenden rSKS und nRD (Ramsaudolomit)
- A**
- B** Horizont Nr. 3: abgeschwemmtes Bodenmaterial aus Moränenverwitterung
Horizont Nr. 4: abgeschwemmtes Bodenmaterial aus Moränenverwitterung
Horizont Nr. 5: Dolomitanteil im Feinboden
- C**

Tabelle 35: Bodenprofil am Standort BG 2

Profilkennung					Projektkennung			Lage			Zuordnung				Aufnahme								
Obj.-Id	Blatt-Nr.	Aufn.-Serie	Profil-Nr.	Profil-Nr.	LASU19			R	4571852	Höhe m ü. NN	Pfreg.	Landsch.-Einheit		Name	mue kro	Aufschl.-Art							
Blattname	Königssee	8443	70	4	Fremdkennung			H	5270980	1198	Lkr.	Berchtesgadener Land	Datum	14.07.2009	GS								
					www_ts_pop_3						Gde.	Ramsau b. Berchtesgaden	15.9	externe Aufn.	WWA_M								
Intensität		Klima			Nutzung				Relief														
Aufnahme	AM	Temperatur	Niederschlag	Trockenh. Index	Ökolog. Feuchte	aktuelle N.	Zusatz N.	ehem. N.	Baumarten	Best.-Zust.	Inklination	Exposition	Reliefwölbung vert.	horiz.	Formtyp	Länge	Lage	Mikrorelief	Entf. z. Hankok.				
Beprobung	GV	3	1500	150		FN			F16,	HU	20	NE	X1	G0	H	Breite	U	RW					
Substraterg.	NO																						
Bodensyst. E.		Bodenform			Substratsyst. E.			Legenden-zuordnung		Humusform		Bodenab/-auftrag		GW-Stand		Bodenschätzung		Bemerk.					
BB-RR		Braunerde-Rendzina aus Dachsteinkalkhangschutt über sehr carbonatreicher Lokalmoräne			u-uw/g-k			Nr. 802		wu		Vorg. Grad		GOK Status		Acker Grünland							
								Thema KBK25						k									
Horizontkennzeichnung					Bodenfarbe		Skelett	Bodenart		Hydrom. Merkmale			Gefüge		Bemerk.								
Horz. Nr.	Proben-Nr.	Symbol	Ober- bzw. Untergrenze	Grenze [cm]	Form	Schärfe	Munsell	Anteil von-bis (Vol.-%)	Grob-boden	Feinboden bzw. Torfzers.-Stufe	Humus	Carbonat	Rost fl.	Bleich fl.	Fe / Mn Konkret.	Form	Größe	Rehlichte(r)	Durchwurz.	Schicht-Nr.	Schicht-Sym.	Bemerkung	
							subjektiv																
1		L	-4,5	-4	w	de					7										1	F	
2		Of	-4	-1	w	de					7										5	1	F
3		Oh	-1	0	w	de					7										5	1	F
4		I Ah	0	12	w	de		10YR 2/2	80	g2o5	Lu	4	c0	-	-	-	-	kru	2		5	2	V1
5		I Bv-Ah	12	35	z	de		10YR 3/3	60	g2o5	Lu	2	c2	-	-	-	-	kru-sub	2		4	2	V1
6		II Bv-cCv	35	72	z	de		10YR 6/4	70	r2g3o3	Slu	1	c6	-	-	-	-	sub	2		2	3	V2
7		II clCv	72	103+	-	-		2.5Y 7/2	70	r2g3o3	Su3	0	c6	-	-	-	-	ein	-		1	3	V2

Profilkennung					Projektkennung			Lage			Zuordnung				Aufnahme														
Obj.-Id	Blatt-Nr.	Aufn.-Serie	Profil-Nr.	Profil-Nr.	LASU19			R	4571852	Höhe m ü. NN	Pfreg.	Landsch.-Einheit		Name	mue kro	Aufschl.-Art													
Blattname	Königssee	8443	70	4	Fremdkennung			H	5270980	1198	Lkr.	Berchtesgadener Land	Datum	14.07.2009	GS														
					www_ts_pop_3						Gde.	Ramsau b. Berchtesgaden	15.9	externe Aufn.	WWA_M														
Schicht-Nr.		Schicht-Sym.	Geogenese	Gesamt-skelett	Bodenarten-gruppen		Substrat-Symb.	Substrat-Bez.	Skelett	Verfestigung	Bemerkung	Komponenten der Grobfraction				Komponenten der Feinfraction													
				Anteil von - bis (Vol.-%)	grob	fein			Verteil.	Eining.		Bodenkd. Geolog. Begriff	Petrograph. Bezeichnung	Anteil von - bis (Vol.-%)	Stratigraphie	Verwit.	Bodenkd. Geolog. Begriff	Petrograph. Bezeichnung	Anteil von - bis (Vol.-%)	Stratigraphie	Verwit.								
1	F	og	0	-	-		og-(O)													100 - 100									
2	V1	uhg	60	80	ww	tu	u-uw(KSt)							CGY	100 - 100	QH		WLol	IKA	5 - 20									
3	V2	g	70	90	wk	ls	g-k					Gc.g	CGY	100 - 100	W		Mmat	CS	100 - 100										

A POP-Probenahme für Helmholtz-Gesellschaft; Gk 25: Übergangsbereich Hangschutt und W, gl (Lokalmoräne) westlich angrenzend nDL Dachsteinkalk in Lofersfazies

- Bemerkungen
- A
 - B Horizont Nr. 2: Wurzelfiz
Horizont Nr. 3: Wurzelfiz
Horizont Nr. 4: glimmerhaltig
 - C

Tabelle 36: Bodenprofil am Standort BG 3

Profilkennung					Projektkennung			Lage			Zuordnung				Aufnahme										
Obj.-Id	Blatt-Nr.	Aufn.-Serie	Profil-Nr.		LASU19			R	4572398	Höhe m ü. NN	Pfreg.	Landsch.-Einheit		Name	mue kro	Aufschl.-Art									
Blattname	Königssee	8443	70	5	Fremdkennung			H	5271670	1334	Lkr.	Berchtesgadener Land	Datum	22.07.2009	GS										
					www_ts_pop_4						Gde.	Ramsau b. Berchtesgaden	externe Aufn.	WWA_M											
Intensität		Klima			Nutzung			Relief																	
Aufnahme	AM	Temperatur	Niederschlag	Trockenh. Index	Ökolog. Feuchte	aktuelle N.	Zusatz N.	ehem. N.	Baumarten	Best.-Zust.	Inklination	Exposition	Reliefwölbung vert.	horiz.	Formtyp	Länge	Lage	Mikrorelief	Entf. z. Hankok.						
Beprobung	GV	3	1500	120		FN			Fl6.	H	12	VV	X2	GO	KH	Breite	OO	RW	30						
Substrat	NO																								
Bodensyst. E.		Bodenform			Substratsyst. E.			Legenden-zuordnung		Humusform		Bodenab/-auftrag		GW-Stand		Bodenschätzung		Bemerk.							
BBn		Braunerde aus blockreicher, sehr carbonatreicher Lokalmoräne			g-lw/g-w			Nr. 802		muf		Vorg		GOK Status		Acker									
								Thema KBK25				Grad		k		Grünland									
Horizontkennzeichnung					Bodenfarbe		Skelett		Bodenart			Hydrom. Merkmale				Gefüge									
Horizont-Nr.	Proben-Nr.	Symbol	Ober- bzw. Untergrenze		Munsell	Anteil von-bis (Vol.-%)	Grob-boden	Feinboden bzw. Torf-zers.-Stufe	Humus	Carbonat	Rost fl.	Bleich fl.	Fe / Mn Konkret.	Ant.	Gr.	Ausfall.	Form	Größe	Rundlichter(tr)	Durchwurzel.	Schicht-Nr.	Schicht-Sym.	Bemerkung		
1		L	-1 -0,5	w de					7													1	F		
2		Of	-0,5 0	w de					7														1	F	
3		I Ah	0 14	w de		10YR 3/2	60 80	g3o4	Lu	4	c0	-	-	-	-	-	krusub	2	4	2			V1		
4		I Bv	14 35	w de		10YR 4/3	60 80	g3o4	Li2	2	c0	-	-	-	-	-	sub	2	3	2			V1		
5		II Bv-cCv 1	35 80	w de		10YR 4/6	70 90	r2g3o4	Slu	1	c6	-	-	-	-	-	sub	2	2	3			V2		
6		II Bv-cCv 2	80 100+	- -		10YR 5/4	70 90	r2g3o4	Sl3	1	c6	-	-	-	-	-	sub	2	1	3			V2		

Profilkennung					Projektkennung			Lage			Zuordnung				Aufnahme										
Obj.-Id	Blatt-Nr.	Aufn.-Serie	Profil-Nr.		LASU19			R	4572398	Höhe m ü. NN	Pfreg.	Landsch.-Einheit		Name	mue kro	Aufschl.-Art									
Blattname	Königssee	8443	70	5	Fremdkennung			H	5271670	1334	Lkr.	Berchtesgadener Land	Datum	22.07.2009	GS										
					www_ts_pop_4						Gde.	Ramsau b. Berchtesgaden	externe Aufn.	WWA_M											
Schicht-Nr.	Schicht-Sym.	Geogenese	Gesamt-skelett		Bodenarten-gruppen		Substrat-Symb.	Substrat-bez.	Skelett		Verfestigung	Bemerkung	Komponenten der Grobfraction				Komponenten der Feinfraction								
			Anteil von - bis (Vol.-%)		grob	fein			Verteil.	Einreg.			Bodenkd.-Geolog. Begriff	Petrograph. Bezeichnung	Anteil von - bis (Vol.-%)	Stratigraphie	Verwilt.	Bodenkd.-Geolog. Begriff	Petrograph. Bezeichnung	Anteil von - bis (Vol.-%)	Stratigraphie	Verwilt.			
1	F	og	0	0	-	-	og-(O)																		
2	V1	g	60	80	kw	ll	g-lw						Gc.g	CGY	100 - 100	W		W.Lol	I/KA	5 - 20	W				
																		.Lv			80 - 95	W			
3	V2	g	70	90	kw	ls	g-w						Gc.g	CGY	100 - 100	W		Mmat	CS	100 - 100	W				

POP-Probenahme für Helmholtz-Gesellschaft; Gk 25: W,gl (Lokalmoräne)

Bemerkungen
A
B
C

Horizont Nr. 3: bessere Horizontbezeichnung wäre Ah+cCv zahlreiche Regenwürmer, glimmerhaltig
Horizont Nr. 4: bessere Horizontbezeichnung wäre Bv+cCv zahlreiche Regenwürmer, humusgefüllte Wurzelgänge, glimmerhaltig
Horizont Nr. 5: humusgefüllte Wurzelgänge

Tabelle 37: Bodenprofil am Standort BG 4

Profilkennung					Projektkennung			Lage			Zuordnung				Aufnahme													
Obj.-Id		Blatt-Nr. TK25	Aufn.-Serie	Profil-Nr.	LASU19			R	4571753	Höhe m u. NN	Pfreg.	Landsch.-Einheit		Name	mue kro	Aufschl.-Art												
Blattname TK25	Königssee	8443	70	7	Fremdkennung			H	5270387	1505	Lkr. Gde.	Berchtesgadener Land Ramsau b. Berchtesgaden	15.9	Datum externe Aufn.	31.07.2009 WWA_M	GS												
Intensität		Klima			Nutzung				Relief																			
Aufnahme	AM	Temperatur	Niederschlag	Trockenh. Index	Okolog. Feuchte	aktuelle N.	Zusatz N.	ehem. N.	Baumarten	Best.-Zust.	Inklination	Exposition	Reliefwölbung vert.	Reliefwölbung horz.	Formtyp	Länge	Lage	Mikrorelief	Entf. z. Hankok.									
Beprobung	GV	3	1500	150		FN			Fl6, LA1,	HU	32	NN	G0	G0	H			MZ										
Substratstrg.	NO																											
Bodensyst. E.		Bodenform			Substratsyst. E.		Legenden-zuordnung		Humusform		Bodenab/-auftrag		GW-Stand		Bodenschätzung		Bemerk.											
RRn		Rendzina aus Dachsteinkalk			u-uw(Kst)u-z(Kst)		Nr. 802 Thema KBK25		wu		Vorg Grad		GOK Status		k		Acker Grünland											
Horizontkennzeichnung					Bodenfarbe		Skelett		Bodenart			Hydrom. Merkmale				Gefüge												
Horz. Nr.	Proben-Nr.	Symbol	Ober- bzw. Untergrenze	Grenze [cm]	Form	Schärfe	Munsell	Anteil von-bis (Vol.-%)	Grob-boden	Feinboden bzw. Torf-zers.-Stufe	Humus	Carbonat	Rost fl.	Bleich fl.	Fe / Mn Konkret.	Ant.	Gr.	Ausfall.	Form	Größe	Rundlichter(tr)	Durchwurz.	Schicht-Nr.	Schicht-Sym.	Bemerkung			
1		L	-4,5 -3,5	w	de						7														1	F		
2		Of	-3,5 -2	w	de						7															1	F	
3		Oh	-2 0	w	de						7															1	F	
4		I Ah	0 25	w	de		10YR 3/2	50 70	g2o5	Lu	4	c0	-	-	-	-	-	-	kru	2		5	2	V1				
5		II c/Cv 1	25 62	w	de		10YR 5/4	70 90	r3x4	Slu	1	c6	-	-	-	-	-	-	ein-sub	2		1	3	V2				
6		II c/Cv 2	62 100 /	w	de		10YR 6/4	80 100	x3r4	Su4	0	c6	-	-	-	-	-	-	ein	-		1	3	V2				

Profilkennung					Projektkennung			Lage			Zuordnung				Aufnahme																						
Obj.-Id		Blatt-Nr. TK25	Aufn.-Serie	Profil-Nr.	LASU19			R	4571753	Höhe m u. NN	Pfreg.	Landsch.-Einheit		Name	mue kro	Aufschl.-Art																					
Blattname TK25	Königssee	8443	70	7	Fremdkennung			H	5270387	1505	Lkr. Gde.	Berchtesgadener Land Ramsau b. Berchtesgaden	15.9	Datum externe Aufn.	31.07.2009 WWA_M	GS																					
Schicht-Nr.		Schicht-Sym.		Gegenseite		Gesamt-skelett		Bodenarten-gruppen		Substrant-Symb.		Substrant-Bez.		Skelett		Verfestigung		Bemerkung		Komponenten der Grobfraction				Komponenten der Feinfraction													
						Anteil von - bis (Vol.-%)		grob fein				Substant-Bez.		Verteil. Einreg.		Verfestigung				Bodenkd. - Geolog. Begriff		Petrograph. Bezeichnung		Anteil von - bis (Vol.-%)		Stratigraphie		Bodenkd. - Geolog. Begriff		Petrograph. Bezeichnung		Anteil von - bis (Vol.-%)		Stratigraphie		Verwit.	
1		F		og		0		- -		og-(O)																											
2		V1		uhg		50 70		ww tu		u-uw(Kst)												CGY		100 - 100		nD		W,Lol		I/KA		0 - 10		W			
3		V2		uhg		75 95		nz sl		u-z(Kst)												CeGY		100 - 100		nD		CS		I/KA		90 - 100		W			

- POP-Probenahme für Helmholtz-Gesellschaft, Gk 25: Übergangsbereich W.,gl (Lokalmoräne) und nD (Dachsteinkalk in Lofersfazies); 1 Woche vor Probenahme Hagel, zahlreiche Zweige und Flechten am Boden
- A**
- B** Horizont Nr. 1: zahlreiche Zweige und Flechten am Boden
Horizont Nr. 4: glimmerhaltig; Regenwürmer
Horizont Nr. 6: fast feinstbodenfreier Grus, darunterliegender Horizont c/Cv (Hangschutt)
- C**

Tabelle 39: Bodenprofil am Standort BG 6

Probenprotokoll:

Profilkennung: 8443 / 70 / 2

Fremdkennung: wwa_ts_pop_1

TK-Blatt Name: Königssee

Probenehmer: mue, kro

Datum: 01.07.2009

Rechtswert: 4569835

Hochwert: 5273524

Proben-Nr	Probenbezeichnung	Beprobungs-		Probenmaterial	Entnahme-		Boden-Probe		Probenentnahme							
		Obergrenze	Untergrenze		Art	Gerät	Probenahme Vorschrift	Anzahl der Einzelproben	Zyl.-Nr.	Zyl.-OK	Anzahl	Bodenphysik-Probe			Gewicht A	Gewicht B
												Vol.-Bez. Fla.-Bez. Sand-Ersatz	VFS			
101	102	104	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	113a	114	115	
1	L	-4,5	-4	org	gh	hand	GR1	2	-			F	400			
2	Of+Oh	-4	0	org	ghf+rh	hand	GR1	4	-			F	400	502	1507	
3	IAh	0	8	bg	ghf+zv	S	GR1	4	-			V	300	264	2178	
4	IBv-cCv	8	35	bf	ghf+zv	S	GR1	4	-			V	300	548	5715	
5	IcCv	35	70	bf	gh+zv	S	GR1	4	-			V	300	583	6005	
6	IcCn	70	100	bf	gh	S	GR1	3	-			k.A.			5201	

Bemerkungen

// 1: nur Organikproben f. Helmholtz, 2 Flaschen (1,0 l + 0,5 l) // 2: 1 l-Flasche RP, 0,5 l POP // 3: 1 l-Flasche RP, 0,5 l POP // 4: 1 l-Flasche RP, 0,5 l POP. Probenmaterial mit 10 mm Edelstahl sieb gesiebt // 5: 1 l-Flasche RP, 0,5 l POP, Probenmaterial mit 10 mm Edelstahl sieb gesiebt // 6: 1 l-Flasche RP, 0,5 l POP, Probenmaterial mit 10 mm Edelstahl sieb gesiebt, keine LD wegen hohem Skelettgehalt und dichter Lagerung

Probenprotokoll:

Profilkennung: 8443 / 70 / 3

Fremdkennung: wwa_ts_pop_2

TK-Blatt Name: Königssee

Probenehmer: mue, kro

Datum: 02.07.2009

Rechtswert: 4571089

Hochwert: 5272985

Proben-Nr	Probenbezeichnung	Beprobungs-		Probenmaterial	Entnahme-		Boden-Probe		Probenentnahme							
		Obergrenze	Untergrenze		Art	Gerät	Probenahme Vorschrift	Anzahl der Einzelproben	Zyl.-Nr.	Zyl.-OK	Anzahl	Bodenphysik-Probe			Gewicht A	Gewicht B
												Vol.-Bez. Fla.-Bez. Sand-Ersatz	VFS			
101	102	104	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	113a	114	115	
1	L	-1,5	1	org	ghf	hand	GR1	2	-							
2	Of	1	0	org	ghf+rh	hand	GR1	4	-					109	1543	
3	IAh	0	17	bf	ghf+zv	S	GR1	4	-					377	3053	
4	IBv	17	35	bf	ghf+zv	S	GR1	4	-					420	3158	
5	IIBv-cCv1	35	78	bf	gh+zv	S	GR1	4	-					527	4722	
6	IIBv-cCv2	78	102	bf	gh+zv	S	GR1	5	-					523	7125	

Bemerkungen

// 1: nur Organikproben f. Helmholtz, 2 Flaschen (1,0 l + 0,5 l) // 2: // 3: Skelett aussortiert // 4: Skelett aussortiert // 5: Proben mit 10 mm Edelstahl sieb gesiebt // 6: Proben mit 10 mm Edelstahl sieb gesiebt, 2 Tüten: 4574 + 2551 gr.

Probenprotokoll:

Profilkennung: 8443 / 70 / 4

Fremdkennung: wwa_ts_pop_3

TK-Blatt Name: Königssee

Probenehmer: mue, kro

Datum: 14.07.2009

Rechtswert: 4571852

Hochwert: 5270980

Proben-Nr	Probenbezeichnung	Beprobungs-		Probenmaterial	Entnahme-		Boden-Probe		Probenentnahme							
		Obergrenze	Untergrenze		Art	Gerät	Probenahme Vorschrift	Anzahl der Einzelproben	Zyl.-Nr.	Zyl.-OK	Anzahl	Bodenphysik-Probe			Gewicht A	Gewicht B
												Vol.-Bez. Fla.-Bez. Sand-Ersatz	VFS			
101	102	104	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	113a	114	115	
1	L	-4,5	-4	org	ghf	hand	GR1	2	-				k.A.			
2	Of+Oh	-4	0	org	ghf+rh	hand	GR1	4	-			F	400	526	866	
3	IAh	0	12	bf	ghf+zv	S	GR1	4	-			V	300	195	2569	
4	IBv-Ah	12	35	bf	ghf+zv	S	GR1	4	-			V	300	297	1884	
5	IIBv-cCv	35	72	bf	gh	S	GR1	3	-			k.A.			5384	
6	IIdCv	72	103	bf	gh	S	GR1	3	-			k.A.			6041	

Bemerkungen

// 1: nur Organikproben f. Helmholtz, 2 Flaschen (1,0 l + 0,5 l) // 2: // 3: // 4: // 5: keine Stechzylinder wg. hohem Skelettgehalt // 6:

Tabelle 40: Probenprotokolle von den Standorten BG 1, BG 2 und BG 3

Probenprotokoll:

Profilkennung: 8443 / 70 / 5

Fremdkennung: wwa_ts_pop_4

TK-Blatt Name: Königssee

Probenehmer: mue, kro

Datum: 22.07.2009

Rechtswert: 4572398

Hochwert: 5271670

Proben-Nr	Probenbezeichnung	Beprobungs-		Probenmaterial	Entnahme-		Boden-Probe		Probenentnahme						
		Obergrenze	Untergrenze		Art	Gerät	Probenahme Vorschrift	Anzahl der Einzelproben	Zyl.-Nr.	Zyl.-OK	Anzahl	Bodenphysik-Probe			
												Vol.-Bez. Fla.-Bez. Sand-Ersatz	VFS	Gewicht A	Gewicht B
101	102	104	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	113a	114	115
1	L	-1	-0,5	org	ghf	hand	GR1	2	-			k.A.			
2	Of	-0,5	0	org	ghf+rh	hand	GR1	4	-			F	400	46	557
3	IAh	0	14	bf	ghf+zv	S	GR1	4	-			V	300	315	2972
4	IBv	14	35	bf	ghf+zv	S	GR1	4	-			V	300	362	2325
5	IIbV-cCv1	35	80	bf	gh	S	GR1	3	-			k.A.			5782
6	IIbV-cCv2	80	100	bf	gh	S	GR1	3	-			k.A.			5543

Bemerkungen

// 1: nur Organikproben f. Helmholtz, 2 Flaschen (1.01 + 0.5 l) // 2: // 3: Skelett aussortiert // 4: Skelett aussortiert // 5: Probenmaterial mit 10 mm Edelstahlsieb gesiebt, keine LD wg. hohem Skelettgehalt // 6: Probenmaterial mit 10 mm Edelstahlsieb gesiebt, keine LD wg. hohem Skelettgehalt

Probenprotokoll:

Profilkennung: 8443 / 70 / 6

Fremdkennung: wwa_ts_pop_5

TK-Blatt Name: Königssee

Probenehmer: mue, kro

Datum: 30.07.2009

Rechtswert: 4572249

Hochwert: 5270168

Proben-Nr	Probenbezeichnung	Beprobungs-		Probenmaterial	Entnahme-		Boden-Probe		Probenentnahme						
		Obergrenze	Untergrenze		Art	Gerät	Probenahme Vorschrift	Anzahl der Einzelproben	Zyl.-Nr.	Zyl.-OK	Anzahl	Bodenphysik-Probe			
												Vol.-Bez. Fla.-Bez. Sand-Ersatz	VFS	Gewicht A	Gewicht B
101	102	104	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	113a	114	115
1	L	-3,5	-0,5	org	ghf	hand	GR1	2	-			k.A.			
2	Of	-0,5	0	org	ghf+rh	hand	GR1	4	-			F	400	65	613
3	IAh	0	12	bf	ghf+zv	S	GR1	4	-			V	300	275	2252
4	IBv	12	35	bf	ghf+zv	S	GR1	4	-			V	300	362	2279
5	IIbV-cCv1	35	65	bf	gh	S	GR1	3	-			k.A.			4918
6	IIbV-cCv2	65	100	bf	gh	S	GR1	3	-			k.A.			6002

Bemerkungen

// 1: nur Organikproben f. Helmholtz, 2 Flaschen (1.01 + 0.5 l) // 2: Lagerungsdichte wenig aussagekräftig wegen geringer Mächtigkeit des Of // 3: Skelett aussortiert // 4: Skelett aussortiert // 5: Probenmaterial mit 10 mm Edelstahlsieb gesiebt, keine LD wg. hohem Skelettgehalt // 6: Probenmaterial mit 10 mm Edelstahlsieb gesiebt, keine LD wg. hohem Skelettgehalt

Probenprotokoll:

Profilkennung: 8443 / 70 / 7

Fremdkennung: wwa_ts_pop_6

TK-Blatt Name: Königssee

Probenehmer: mue, kro

Datum: 31.07.2009

Rechtswert: 4571753

Hochwert: 5270387

Proben-Nr	Probenbezeichnung	Beprobungs-		Probenmaterial	Entnahme-		Boden-Probe		Probenentnahme						
		Obergrenze	Untergrenze		Art	Gerät	Probenahme Vorschrift	Anzahl der Einzelproben	Zyl.-Nr.	Zyl.-OK	Anzahl	Bodenphysik-Probe			
												Vol.-Bez. Fla.-Bez. Sand-Ersatz	VFS	Gewicht A	Gewicht B
101	102	104	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	113a	114	115
1	L	-4,5	-3,5	org	ghf	hand	GR1	2	-			k.A.			
2	Of+Oh	-3,5	0	org	ghf+rh	hand	GR1	4	-			F	400	349	1373
3	IAh	0	25	bf	ghf+zv	S	GR1	4	-			V	300	207	2409
4	IIcCv1	25	62	bf	gh	S	GR1	4	-			k.A.			6000
5	IIcCv2	62	100	bf	gh	S	GR1	4	-			k.A.			9286

Bemerkungen

// 1: nur Organikproben f. Helmholtz, 2 Flaschen (1.01 + 0.5 l) // 2: // 3: Skelett aussortiert // 4: Probenmaterial mit 10 mm Edelstahlsieb gesiebt, keine LD wg. hohem Skelettgehalt // 5: 2 Tüten: 5090 + 4196 gr; Probenmaterial mit 10 mm Edelstahlsieb gesiebt, keine LD wg. hohem Skelettgehalt

Tabelle 41: Probenprotokolle von den Standorten BG 4, BG 5 und BG 6

9. Abbildungen und Tabellen im Text und Anhang

Abbildung 1: Untersuchungsgebiete	9
Abbildung 2: Molekularstruktur der Dioxine (links) und der Furane (rechts)	10
Abbildung 3: Molekularstruktur der polychlorierten Biphenyle (PCB).....	11
Abbildung 4: Messstandort an der Umweltforschungsstation Schneefernerhaus (UFS). 1 Low Volume Sampler (inklusive Steuereinheit), 2 High Volume Sampler, 3 Depositionssammler, 4 Schutzhütte für Passivsammler (SPMD), im Rahmen von POPALP nur im NP Berchtesgaden.	19
Abbildung 5: Schematischer Aufbau von LVS und HVS	20
Abbildung 6: Definition der Quellgebiete für die Trajektorienvorhersage	21
Abbildung 7: SPMD-Expositionshütte.....	22
Abbildung 8: Schematischer Aufbau der eingesetzten Depositionssammler	23
Abbildung 9: Schematische Darstellung der Beprobungsfläche mit den Beprobungspunkten	24
Abbildung 10: Proben von BG 3: L, Of+Oh, Ah, Bv-Ah, Bv-cCv, cICv (v. links nach rechts). Im Vordergrund LD-Proben in PE-Beuteln.	24
Abbildung 11: Lage der Probenahmestandorte im Nationalpark Berchtesgaden. BG 0: Freiland (Meteorologie), BG 1 – BG 6: Fichtenbestände (Boden, Fichtennadeln, SPMDs, Meteorologie), BG 7: Freiland (SPMDs, Meteorologie).....	25
Abbildung 12: Entnadelung in einer Glovebox.....	27
Abbildung 13: Mittlere Homologenprofile der PCDD/F-Immissionskonzentration an der UFS Schneefernerhaus über den gesamten Zeitraum (2005-2010), getrennt für die Sommer- und Wintermessperioden	38
Abbildung 14: Verhältnisse der mittleren Immissionskonzentrationen Sommer/Winter getrennt gemittelt (Median) für die Summen der tetra- bis oktachlorierten PCDD/F	39
Abbildung 15: Zeitlicher Verlauf der PCDD/F-Toxizitätsäquivalente TEQ (WHO-98) an der UFS über den gesamten Zeitraum (2005-2010).....	40
Abbildung 16: Verhältnisse der mittleren PCDD/F-Immissionskonzentrationen (Median) der Zeiträume 2008-2010/2005-2007).....	40
Abbildung 17: Zeitlicher Verlauf der Summe der Indikator PCB, getrennt für die untersuchten Herkunftsgebiete für die Jahre 2005-2010	42
Abbildung 18: Zeitlicher Verlauf der Summe der EPA-PAH (ohne NAP) getrennt für die untersuchten Herkunftsgebiete für die Jahre 2005-2010.....	43
Abbildung 19: Verhältnisse der mittleren Immissionskonzentrationen (Median) der Zeiträume 2008-2010/2005-2007)	43
Abbildung 20: Verhältnisse der mittleren Immissionskonzentrationen Sommer/Winter getrennt gemittelt (Median) für die einzelnen PAH	44
Abbildung 21: Vergleich der Immissionskonzentration von γ -HCH während aller Messzeiträume getrennt für die drei Herkunftsgebiete.....	45
Abbildung 22: Konzentrationsverhältnisse Sommer/Winter für die Sektoren einzeln gemittelt (Median).....	46
Abbildung 23: Verhältnisse der mittleren Immissionskonzentrationen der OCP (Median) der Zeiträume 2008-2010/2005-2007).....	46
Abbildung 24: Zeitlicher Verlauf der Hexachlorbenzol-Konzentration (HCB) in der Luft , getrennt für die Herkunftsgebiete NW, NE und S	47
Abbildung 25: Zeitlicher Verlauf der mittleren täglichen Niederschlagsmengen in den Messzeiträumen von 2005-2010	49
Abbildung 26: Vergleich der mittleren Depositionsraten (Mediane) für die gemessenen PCDD und PCDF jeweils getrennt gemittelt über die Sommer- und Wintermesszeiträume von 2005-2010.....	49
Abbildung 27: Mittlere Homologenprofile der PCDD/F-Depositionsraten über den gesamten Zeitraum (2005-2010) getrennt für die Sommer- und Wintermessperioden	50
Abbildung 28: Zeitlicher Verlauf der Depositionsraten für die Summe der Dioxine und Furane für den gesamten Messzeitraum 2005-2010.....	50
Abbildung 29: Zeitlicher Verlauf der Depositionsraten für die Summe der 2,3,7,8-substituierten Kongenere an allen drei Standorten für den gesamten Messzeitraum 2005-2010.....	51
Abbildung 30: Zeitlicher Verlauf der Gesamtdepositionsraten der PCDD/F an allen drei Standorten für den gesamten Messzeitraum 2005-2010.....	51
Abbildung 31: Vergleich der mittleren Depositionsraten (Mediane) für die gemessenen PCB - Kongenere getrennt gemittelt über die Sommer- und Wintermesszeiträume, 2005-2010.....	52

Abbildung 32: Zeitlicher Verlauf der Depositionsraten für die Summen der Indikator-, Mono-ortho- und Non-ortho PCB für den gesamten Messzeitraum 2005-2010 (Ordinate logarithmisch)	53
Abbildung 33: Mediane der Depositionsraten (ng/m ² Tag) für die 16 EPA-PAH, getrennt gemittelt über die Sommer- und Wintermesszeiträume zwischen 2005 und 2010.	54
Abbildung 34: Mediane der Depositionsraten (pg/m ² Tag) für alle nachgewiesenen OCP, getrennt gemittelt über alle 7 Sommer- und alle 10 Wintermesszeiträume zwischen 2005 und 2010. Um für einen ersten vergleichenden Überblick die sehr unterschiedlichen Depositionsraten aller OCP darstellen zu können wurde die Ordinate logarithmisch skaliert.	56
Abbildung 35: Verhältnis der mittleren Depositionsraten (verwendet wurde der Median) zwischen der Deposition im Sommer und im Winter	57
Abbildung 36: Zeitlicher Verlauf der Depositionsraten für γ -HCH an allen drei alpinen Standorten (2005-2010)	57
Abbildung 37: Zeitlicher Verlauf der Depositionsraten für DDT, DDD und DDE an allen drei alpinen Standorten (2005-2010).....	58
Abbildung 38: Zeitlicher Verlauf der Depositionsraten für Endosulfan-I und -II.....	58
Abbildung 39: Zeitlicher Verlauf der Depositionsraten für trans-Chlordan	59
Abbildung 40: Zeitlicher Verlauf der Depositionsraten für Hexachlorbenzol (2005-2010)	60
Abbildung 41: Mediane der Depositionsraten (pg/m ² Tag) für alle nachgewiesenen PBDE, jeweils getrennt gemittelt über alle Sommer- und alle Wintermesszeiträume zwischen 2005 und 2010. Um einen Vergleich der Depositionsraten aller PBDE darstellen zu können wurde die Ordinate logarithmisch skaliert.	61
Abbildung 42: Verhältnis der Depositionsraten gemittelt für die Jahre 2008-2010/2005-2007	62
Abbildung 43: Temperaturverlauf der Jahresmittelwerte (1950-2008) in Salzburg-Flughafen	63
Abbildung 44: Temperaturverlauf (2000-2010) in Salzburg-Flughafen	64
Abbildung 45: Monatsmittelwerte der Lufttemperatur am Messtransect Berchtesgaden für das Jahr 2009	64
Abbildung 46: Monatsmittelwerte der Lufttemperatur am Messtransect Berchtesgaden für das Jahr 2010	65
Abbildung 47: Jahresgang der Temperaturen am Höhenprofil	66
Abbildung 48: Inversionshäufigkeiten zwischen den einzelnen Messpunkten	67
Abbildung 49: Inversionshäufigkeiten zwischen Tal und höchstem Messpunkt	67
Abbildung 50: Mittlere Differenz der Lufttemperatur innerhalb und außerhalb der SPMD-Hütten. Nur für Tage mit einem Maximum der Lufttemperatur > 25°C	69
Abbildung 51: Vertikalprofil der Lufttemperatur an den SPMD-Hütten gemittelt über die jeweiligen Expositionszeiträume	70
Abbildung 52: Akkumulierte PCB (pg PCB #28 g ⁻¹ Triolein) im SPMD in Berchtesgaden am Höhenprofil. Zwei ½ Jahr Expositionszeit und einjährige Expositionszeit	72
Abbildung 53: Akkumulierte PCB (pg PCB #153 g ⁻¹ Triolein) im SPMD in Berchtesgaden am Höhenprofil. 2,5 Jahre Expositionszeit und eine einjährige Expositionszeit.....	72
Abbildung 54: Akkumuliertes Phenanthren (pg PHE g ⁻¹ Triolein) im SPMD in Berchtesgaden am Höhenprofil. Zwei Halbjahre Expositionszeit und eine einjährige Expositionszeit.	76
Abbildung 55: Akkumuliertes Fluoranthren (pg FLA g ⁻¹ Triolein) im SPMD in Berchtesgaden am Höhenprofil. Zwei Halbjahre Expositionszeit und einjährige Expositionszeit.....	76
Abbildung 56: Akkumuliertes α -HCH (pg α -HCH g ⁻¹ Triolein) in SPMD in Berchtesgaden entlang des Höhenprofils für zwei halbjährliche Expositionsperioden und eine jährliche Periode. Die gestrichelte Linie symbolisiert die Summe der beiden Halbjahresperioden.	80
Abbildung 57: Akkumuliertes HCB (pg α -HCB g ⁻¹ Triolein) in SPMD in Berchtesgaden entlang des Höhenprofils für zwei halbjährliche Expositionsperioden und eine jährliche Periode. Die gestrichelte Linie symbolisiert die Summe der beiden ½ Jahres Perioden.	81
Abbildung 58: Akkumuliertes α -Endosulfan (pg α -Endosulfan g ⁻¹ Triolein) in SPMD in Berchtesgaden entlang des Höhenprofils für zwei halbjährliche Expositionsperioden und für eine einjährige Expositionszeit. Die gestrichelte Linie symbolisiert die Summe der beiden ½-jährigen Expositionen.	81
Abbildung 59: 1234678-HpCDD am Höhenprofil im Humus und Mineralboden im Vergleich MONARPOP-POPALP.....	83
Abbildung 60: OCDD am Höhenprofil im Humus und Mineralboden im Vergleich MONARPOP-POPALP	83
Abbildung 61: OCDF am Höhenprofil im Humus und Mineralboden im Vergleich MONARPOP-POPALP.....	84
Abbildung 62: WHO-TEQ der PCDD/F am Höhenprofil im Humus und Mineralboden im Vergleich MONARPOP-POPALP	84
Abbildung 63: Summe der 6 Indikator-PCB am Höhenprofil im Humus und Mineralboden im Vergleich MONARPOP-POPALP	85
Abbildung 64: WHO-TEQ der PCB am Höhenprofil im Humus und Mineralboden im Vergleich MONARPOP-POPALP.....	85

Abbildung 65: EROD-Werte (TE pg TCDD g ⁻¹ trockener Boden) nach 24 Stunden Inkubation von L, O und A Horizonten am Höhenprofil (n=3). Die Quantifizierungsgrenze für EROD ist 3 pg TE g ⁻¹ trockener Boden. TE: Toxizitätsäquivalente.	87
Abbildung 66: EROD-Werte (TE pg TCDD g ⁻¹ trockener Boden) nach 72 Stunden Inkubation von L, O und A Horizonten am Höhenprofil (n=3).	88
Abbildung 67: Vergleich zwischen POPALP- und MONARPOP-EROD-Werte (TE pg TCDD g ⁻¹ trockener Boden) nach 24 und 72 Stunden Inkubation an vier BG 1, BG 2, BG 3 und BG 5 (n=3). 24 und 72 entsprechen 24 und 72 Stunden Inkubation.	88
Abbildung 68: Vertikalverteilung der PAH im Humus am Höhenprofil Berchtesgaden in MONARPOP	89
Abbildung 69: Naphthalin-Konzentrationen im Boden am Höhenprofil Berchtesgaden in MONARPOP (2004) und POPALP (2009)	90
Abbildung 70: Phenantren-Konzentrationen im Boden am Höhenprofil Berchtesgaden in MONARPOP (2004) und POPALP (2009)	90
Abbildung 71: Pyren-Konzentrationen im Boden am Höhenprofil Berchtesgaden in MONARPOP (2004) und POPALP (2009)	91
Abbildung 72: Benzo(b)fluoranthen-Konzentrationen im Boden am Höhenprofil Berchtesgaden in MONARPOP (2004) und POPALP (2009).....	91
Abbildung 73: Benzo(a)anthracen-Konzentrationen im Boden am Höhenprofil Berchtesgaden in MONARPOP (2004) und POPALP (2009).....	92
Abbildung 74: Quellenzuordnung hinsichtlich der in den Boden eingetragenen PAH	93
Abbildung 75: γ -HCH in den Böden am Höhenprofil Berchtesgaden	94
Abbildung 76: p,p'-DDT in den Böden am Höhenprofil Berchtesgaden	95
Abbildung 77: Hexachlorbenzol in den Böden am Höhenprofil Berchtesgaden.....	95
Abbildung 78: Endosulfan-I in den Böden am Höhenprofil Berchtesgaden	95
Abbildung 79: α -HCH/ γ -HCH in den Böden am Höhenprofil Berchtesgaden	96
Abbildung 80: p,p'-DDE/p,p'-DDT in den Böden am Höhenprofil Berchtesgaden	96
Abbildung 81: Höhenprofil des Gehaltes von BDE 209 und der \sum 7 BDE im Humus (MONARPOP-Messung) 98	
Abbildung 82: Höhenprofil des Gehaltes der \sum 7 BDE (oberes Bild) und BDE 209 (unteres Bild) in den unterschiedlichen Bodenhorizonten (POPALP-Messung)	99
Abbildung 83: 1234678-HpCDD-Konzentration in frischen Fichtennadeln (1. Njg.)	100
Abbildung 84: OCDD-Konzentration in frischen Fichtennadeln (1. Njg.)	100
Abbildung 85: 1234678-HpCDF-Konzentration in frischen Fichtennadeln (1. Njg.).....	101
Abbildung 86: TEQ (WHO)-Werte in Fichtennadeln (1. Njg.)	101
Abbildung 87: OCDD-Konzentrationen in Fichtennadeln unterschiedlichen Alters	102
Abbildung 88: OCDF-Konzentrationen in Fichtennadeln unterschiedlichen Alters	102
Abbildung 89: TEQ (WHO)-Werte der PCDD/F für Fichtennadeln unterschiedlichen Alters.....	103
Abbildung 90: PCB-Gehalt (Summe der 6 Indikator Kongenere) in den Fichtennadeln am Vertikalprofil im NP BG, Probenahme Oktober 2008	104
Abbildung 91: Gehalt des Kongeners BDE 47 in den Fichtennadeln am Vertikalprofil im NP BG, Probenahme Oktober 2008	105
Abbildung 92: Gehalt des Kongeners BDE 47 in den Fichtennadeln des 1. Nadeljahrgangs am Vertikalprofil im NP BG, Vergleich der Probenahme Oktober 2004 und 2008	106
Abbildung 93: PAH-Konzentrationen in Fichtennadeln (1. Njg.).....	107
Abbildung 94: Phenanthren-Konzentration in Fichtennadeln (1. Njg.)	107
Abbildung 95: Fluoranthen-Konzentrationen in Fichtennadeln (1.Njg.)	108
Abbildung 96: Benzo(a)pyren-Konzentrationen in Fichtennadeln (1.Njg.).....	108
Abbildung 97: PAH-Konzentrationen in Fichtennadeln unterschiedlicher Nadeljahrgänge.....	109
Abbildung 98: BaP/BghiP in Fichtennadeln	110
Abbildung 99: Verhältnis (BaP/BghiP)/(FLA/(FLA+PYR)) in Fichtennadeln.....	110
Abbildung 100: p,p'-DDT-Konzentrationen in Fichtennadeln (1.Njg.).....	111
Abbildung 101: p,p'-DDE-Konzentrationen in Fichtennadeln (1.Njg.).....	112
Abbildung 102: DDX-Konzentrationen in Fichtennadeln (1.Njg.).....	112
Abbildung 103: γ -HCH-Konzentrationen in Fichtennadeln (1.Njg.).....	113
Abbildung 104: HCH-Konzentrationen in Fichtennadeln (1.Njg.).....	114
Abbildung 105: Dieldrin-Konzentrationen in Fichtennadeln (1.Njg.).....	114
Abbildung 106: Pentachloranisol-Konzentrationen in Fichtennadeln (1.Njg.).....	115
Abbildung 107: Endosulfan-I-Konzentrationen in Fichtennadeln (1.Njg.).....	115
Abbildung 108: DDX-Konzentrationen in Fichtennadeln unterschiedlichen Alters	116
Abbildung 109: HCH-Konzentrationen in Fichtennadeln unterschiedlichen Alters	116

Abbildung 110: Hexachlorbenzol-Konzentrationen in Fichtennadeln unterschiedlichen Alters	117
Abbildung 111: Dieldrin-Konzentrationen in Fichtennadeln unterschiedlichen Alters	117
Abbildung 112: Verhältnis α -HCH/ γ -HCH in Fichtennadeln	118
Abbildung 113: p,p'-DDE/p,p'-DDT in Fichtennadeln	118
Abbildung 114: o,p'-DDT/p,p'-DDT in Fichtennadeln	119
Abbildung 115: Phenanthren-Konzentrationen in Nadeln und SPMD am Höhenprofil	120
Abbildung 116: γ -HCH-Konzentrationen in Nadeln und SPMD am Höhenprofil.....	121
Abbildung 117: Endosulfan-I-Konzentrationen in Nadeln und SPMD am Höhenprofil	121
Abbildung 118: Geologische Karte mit Bodenprobenahmepunkten.....	128
Abbildung 119: Standort BG 1	129
Abbildung 120: Bodenprofil BG 1 (Braunerde-Rendzina)	129
Abbildung 121: Standort BG 2	130
Abbildung 122: Bodenprofil BG 2 (Braunerde).....	130
Abbildung 123: Standort BG 3	131
Abbildung 124: Bodenprofil BG 3 (Braunerde-Rendzina)	131
Abbildung 125: Standort BG 4	132
Abbildung 126: Bodenprofil BG 4 (Braunerde).....	132
Abbildung 127: Standort BG 5	133
Abbildung 128: Bodenprofil BG 5 (Braunerde).....	133
Abbildung 129: Standort BG 6	134
Abbildung 130: Bodenprofil BG 6 (Rendzina)	134

Tabelle 1: Einteilung der untersuchten PCB, Anzahl der substituierten Chlor-Atome und Toxizitätsäquivalentfaktoren	12
Tabelle 2: Untersuchte EPA-PAH, verwendete Abkürzung, Molekularstruktur, Anzahl der anellierten Ringe (R) und Molekulargewicht (MG)	12
Tabelle 3: Untersuchten Organochlorpestizide (OCP).....	15
Tabelle 3: Übersicht über Lage, Standort- und Bodenparameter im NP Berchtesgaden.....	26
Tabelle 4: Expositionszeit der einzelnen Nadeljahrgänge (NJG) für die drei Probenahmen (PRN)	27
Tabelle 5: Analysierte Dioxine und Furane	29
Tabelle 6: Vergleich der PCDD/PCDF-Ergebnisse in Depositionsproben (Werte in $\text{pg}/\text{m}^2\cdot\text{d}$).....	30
Tabelle 7: Vergleich der PCB-Ergebnisse in Depositionsproben ($\text{pg}/\text{m}^2\cdot\text{d}$)	31
Tabelle 8: Analysierte PBDE-Kongenere	31
Tabelle 9: PBDE-Ergebnisse in Depositionsrückstellproben und zugehörigen Blindwertproben (alle Werte in ng absolut).....	33
Tabelle 10: Vergleich der PBDE-Ergebnisse in Depositionsproben (Werte in $\text{pg}/\text{m}^2\cdot\text{d}$)	33
Tabelle 11: Prozentualer Anteil der einzelnen Sektoren an der Gesamtsammelzeit im jeweiligen Messzeitraum	37
Tabelle 12: Mediane und Maxima der PCDD und PCDF Konzentrationen	41
Tabelle 13: Verhältnisse der Konzentration von FLA/(FLA+PYR), nach Herkunftssektoren und Jahreszeit (Sommer, Winter) getrennt gemittelt	44
Tabelle 14: Verhältnis der α -HCH/ γ -HCH -Konzentration, nach Herkunftssektoren und Jahreszeit (Sommer, Winter) getrennt gemittelt.....	45
Tabelle 15: Messzeiträume, Niederschlagsmenge und Lufttemperatur an der UFS Schneefernerhaus	48
Tabelle 16: Depositionsraten für 6 Indikator-PCB an der UFS im Vergleich zu Messergebnissen aus der Literatur (alle Angaben in $\text{ng}/\text{m}^2\text{Tag}$)	53
Tabelle 17: PAH- Konzentrationen im Niederschlag (ng/l) und Literaturvergleich	55
Tabelle 18: Mediane für einige OCP-Depositionsraten separat gemittelt für die Jahre 2005-2007 (MONARPOP) und 2008-2010 (POPALP).....	60
Tabelle 19: Konzentration von α -HCH, HCB und 4,4'-DDT im Niederschlag (pg/l) im Vergleich mit Messungen aus der Niigata-Ebene (Japan). Dargestellt sind jeweils Minimum-Maximum.	60
Tabelle 20: Konzentrationsbereiche von γ -HCH und Endosulfan-I im Schneeschmelzwasser im Vergleich zu den Konzentrationen im Niederschlagswasser (alle Angaben in ng/l).....	61
Tabelle 21: Zusammenfassung der gemessenen Depositionsraten. Minimum-Maximum und (Median) in $\text{ng}/\text{m}^2\text{Tag}$	62
Tabelle 22: Korrekturfaktoren ($^{\circ}\text{C}$) für die einzelnen Messpunkte.....	65
Tabelle 23: Vergleich der Monatsmittelwerte der Lufttemperatur am Messpunkt BG 1	68
Tabelle 24: Mittlere monatliche Differenz der Hütteninnentemperatur und der Lufttemperatur im Sommer 2009	68

Tabelle 25: Expositionszeiträume und Mittelwerte der Lufttemperatur [°C].....	69
Tabelle 26: PCB Konzentrationen (pg PCB/g Triolein) in Berchtesgaden (BG) am Höhenprofil. SP1: Erstes ½ Jahr Expositionszeit, SP2: zweites ½ Jahr Expositionszeit und SP3: 1 Jahr Expositionszeit (n.n.= nicht nachweisbar)	71
Tabelle 27: PAH-Konzentrationen in SPMDs (pg PAH g ⁻¹ Triolein) am Höhenprofil Berchtesgaden	75
Tabelle 28: OCP-Konzentrationen in SPMDs (pg Pestizide g ⁻¹ Triolein) am Höhenprofil Berchtesgadens (BG). SP1: erstes ½ Jahr, SP2: zweites ½ Jahr, SP3: 1 Jahr. Expositionszeit. n.n. = nicht nachweisbar; n.a. = nicht analysierbar	78
Tabelle 29: OCP-Konzentrationen in SPMDs (pg Pestizide g ⁻¹ Triolein) am Höhenprofil Berchtesgadens (BG). SP3: 1 Jahr Expositionszeit. n.n. = nicht nachweisbar n.a.= nicht analysierbar	79
Tabelle 30: Kohlenstoffanteil (C-org [%]) im Boden entlang des Höhenprofils NP BG	82
Tabelle 31: pH-Wert (CaCl ₂) in den Horizonten der Böden entlang des Höhenprofils NP BG.....	82
Tabelle 32: EROD Ergebnisse (TE pg TCDD g ⁻¹ TS) nach 24 und 72 Stunden Inkubation (n=3). n.n.: nicht nachweisbar.....	86
Tabelle 33: Bodenprofil am Standort BG 1	135
Tabelle 34: Bodenprofil am Standort BG 2	136
Tabelle 35: Bodenprofil am Standort BG 3	137
Tabelle 36: Bodenprofil am Standort BG 4	138
Tabelle 37: Bodenprofil am Standort BG 5	139
Tabelle 38: Bodenprofil am Standort BG 6	140
Tabelle 39: Probenprotokolle von den Standorten BG 1, BG 2 und BG 3.....	141
Tabelle 40: Probenprotokolle von den Standorten BG 4, BG 5 und BG 6.....	142