

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

Endbericht – Teil Quellwasser

Helmholtz Zentrum München PSP Element.: S-776360-5051-001

K.-W. Schramm
B. Henkelmann
N. Fischer
W. Levy

Helmholtz Zentrum München GmbH
Institut für Ökologische Chemie

Ingolstädter Landstraße 1, D-85764 Neuherberg

Im Auftrag des Bayerischen Landesamtes für Umwelt

FKZ 16-8733.3-37683/2008

Mai 2011

INHALT

VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN	4
VERZEICHNIS DER TABELLEN	4
1 ZUSAMMENFASSUNG	5
SUMMARY	5
2 EINLEITUNG	6
3 ZIELSETZUNG UND DURCHFÜHRUNG	6
4 METHODEN	7
4.1 Substanzen	7
4.2 Ort der Probenahme	8
4.3 Probenahmemethodik	10
4.4 Isotopenmethoden zur Grundwasseranalyse	11
4.5 Analytik	12
4.5.1 PCDD/F	13
4.5.2 PCB	14
4.5.3 OCP/PAH	14
5 ERGEBNISSE	14
5.1 Validierung der Probenahmemethodik	14
5.2 Probenahmemethodik : Niederschlagsmessungen und Umgebungstemperatur	15
5.3 Ergebnisse und Interpretation der isotopenhydrologischen Untersuchungen	17
5.4 Ergebnisse Substanzen	19
5.4.1 PCDD/F	19
5.4.2 PCB	21
5.4.3 OCP	23
5.4.4 PAH	26
5.5 Probenahmen Quellwasser und Depositionssammler	28
6 AUSBLICK UND WEITERE ARBEITEN	31
7 ANMERKUNGEN	32

8 LITERATUR	33
ANHANG 1	34
ANHANG 2	35
ANHANG 3	36

Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1:	Probenahmeorte A und B des Quellwassers im Tunnelsystem des hochalpinen Zugspitzmassivs (modifiziert aus Krautblatter et al., 2009).....	9
Abbildung 2:	Ausführung der luftdichten Fassung des Quellwassers.....	10
Abbildung 3:	Sammeleinrichtung und Durchflussmeter für die im Wasser gelösten POP.....	11
Abbildung 4:	Zeitlicher Verlauf des ³ H-Gehalts in Niederschlägen in Mitteleuropa.....	12
Abbildung 5:	Arbeitsschritte zur Analyse der XAD-Kartuschen (vereinfachtes Schema).....	13
Abbildung 6:	Abscheidecharakteristik der PAH auf den Adsorberharzkartuschen bei einem Probenahmevolumen von 55 m ³ (Trap 1 = Masterkartusche, Trap 2 = Backupkartusche)....	15
Abbildung 7:	Tunnelprobenahme (L/Tag) in Vergleich zu Niederschlagsmessungen (mm) und Umgebungstemperatur (°C).....	16
Abbildung 8:	δ ¹⁸ O/δ ² H-Diagramm mit der Niederschlagsgeraden (Meteoric Water Line) und dem Messwert der Sickerwasserprobe (rot).....	18
Abbildung 9:	Wiederfindung (in %) der ¹³ C ₁₂ -PCDF Probenahmestandards in Kartuschen vom Tunnelsystem in den Sommer- und Winterperioden.....	19
Abbildung 10:	Konzentration PCDD/F (pg/m ³) im Tunnelsystem in den Sommer- und Winterperioden.....	20
Abbildung 12:	WHO-TEQ Werte (pg/m ³) im Tunnelsystem in den Sommer- und Winterperioden.....	21
Abbildung 15:	Akkumulierte Menge (pg) einiger mono-ortho PCB in Backup- und Probekartuschen in 5 Probenahmeperioden. 1: 07.09.09-11.11.09, 2: 11.11.09-18.05.10, 3: Periode ausgefallen, 4: 17.06.10-13.07.10, 5: 13.07.10-25.08.10 und 6: 25.08.10-20.10.10.....	23
Abbildung 16:	Konzentrationen an α-, β-, und δ-HCH (pg/m ³) in 5 Probenahmeperioden. 1: 07.09.09-11.11.09, 2: 11.11.09-18.05.10, 3: Periode ausgefallen, 4: 17.06.10-13.07.10, 5: 13.07.10-25.08.10 und 6: 25.08.10-20.10.10.....	24
Abbildung 17:	Konzentration an γ-HCH (pg/m ³) in 5 Probenahmeperioden, Periode 3 ist ausgefallen.....	25
Abbildung 18:	Mengen an ausgewählten Pestiziden (ng/Kartusche) in 5 Probenahmeperioden.....	25
Abbildung 19:	Mengen niedermolekularer PAH (ng/Kartusche) in 5 Probenahmeperioden.....	27
Abbildung 20:	Konzentrationen an hochmolekularen PAH (ng/m ³) in 5 Probenahmeperioden.....	27
Abbildung 21:	Pestizidkonzentrationen (pg/L) der Deposition und des Quellwassers für die Zeiträume vom 08.10.09-20.04.10 und 11.11.09-18.05.10.....	29
Abbildung 22:	Pestizidkonzentrationen (pg/L) der Deposition und des Quellwassers für die Zeiträume vom 26.07.10-09.11.10 und 13.07.10-20.10.10.....	30
Abbildung 23:	Konzentrationen an PAH (pg/L) im Niederschlag und im Quellwasser in den Sommer- und Winterperioden. PHE: Phenanthren, FA: Fluoranthen, PY: Pyren, BbFA: Benzo(b)fluoranthen.....	31

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1:	Stoffgruppen der Untersuchungen in Quellwässern.....	7
Tabelle 2:	Wiederfindungen der Probenahmestandards der Adsorberharz-Abscheideeinrichtung.....	14
Tabelle 3:	Isotopensignaturen Sickerwasser Zugspitze.....	17
Tabelle 4:	Vorherrschende OCP (% der gesamten OCP Probenahmen) für 5 Probenahmeperioden im Quellwasser. Periode 3 von 18.05.10 bis 17.06.10 ist ausgefallen.....	26
Tabelle 5:	Depositionssammler- und Wasserprobenahmeperioden.....	28
Tabelle 6:	Konzentrationen an PCB (pg/m ³) in fünf Probenahmeperioden (Periode 18.05.10-17.06.10 ist ausgefallen) im Tunnelsystem. n.n.: nicht nachweisbar.....	34
Tabelle 7:	Pestizidkonzentrationen (pg/m ³) in fünf Probenahmeperioden (Periode 18.05.10-17.06.10 ist ausgefallen) im Tunnelsystem. n.n.: nicht nachweisbar.....	35
Tabelle 8:	Konzentrationen an PAH (ng/m ³) in fünf Probenahmeperioden (Periode 18.05.10-17.06.10 ist ausgefallen) im Tunnelsystem. n.n.: nicht nachweisbar. Naphthalin war nicht analysierbar.....	36

1 Zusammenfassung

Die Belastung hochalpiner Quellwässer mit persistenten organischen Schadstoffen (POP) ist weitestgehend unbekannt. Hinzu kommt die durch den Klimawandel eingeleitete Abschmelzung der Gletscher und auch der hochalpinen Permafrostbereiche der inneren geologischen Formationen. Ziele derartiger Untersuchungen sind die Erfassung der POP in Quell- und Schmelzwässern im Ultraspurenbereich. Dazu wurde eine spezielle Probenahmeeinrichtung entwickelt und validiert, die es erlaubt Wasser integrativ über längere Zeiträume von bis zu 6 Monaten mit Volumina bis zu 100 m³ zu beproben. Die Zugspitze mit dem angeschlossenen Tunnelsystem am Schneefernerhaus wurde hier als geeignet identifiziert und ein Standort an der Grenzfläche zwischen Permafrost und Niederschlagspenetration etabliert. Dort wurden 2 Messstellen etabliert, von denen eine seit September 2009 kontinuierlich beprobt wird. Von der zweiten Messstelle konnten ab Oktober 2010 Proben gewonnen werden, deren Ergebnisse aber noch nicht für diesen Bericht vorliegen. Beide Messstellen sollen in der Zukunft weiter beprobt werden, um mehr Analysenergebnisse über einen längeren Zeitraum zu erhalten.

Bislang konnte festgestellt werden, dass die hier untersuchten POP mit dem Perkolat durch das klüftige anstehende Kalksteinmassiv transportiert werden. Die beobachteten Transportphänomene der einzelnen Chemikalien basieren vorwiegend auf deren physikalisch-chemischen Eigenschaften. Jedoch werden selbst die schwer wasserlöslichen Chemikalien im Quellwasser gefunden, wobei hier auch Hinweise auf Transport in adsorbierter Phase gegeben sind. Vor dem Hintergrund der Klimaänderung konnte der Einfluss des Permafrostkörpers auf die Quellwasserqualität in der vorliegenden Untersuchungsperiode noch nicht herausgearbeitet werden.

Summary

The amount of persistent organic compounds (POP) in alpine spring water is until nowadays unknown. In addition, the thawing of permafrost rocks and melting of glaciers due to the climate change create new sources of compound loading to the alpine water system. In order to detect this potential hazard, POP from the permafrost ice body and spring water were monitored in the fg/L range. To achieve this aim, a high volume sampler was developed, allowing the sampling of water volumes up to 100 m³ in an integrative way for a time span of months. At the Zugspitze, an adequate location in a tunnel system was found. The identified location with two sampling sites is receiving water percolated from the above Zugspitze rock and potentially melted water from the permafrost body. One of the two sites has already being sampled since September 2009 with five water samples analyzed until October 2010. The two sites are being monitored from October 2010 to the forthcoming years in order to assess quantitatively the alpine water quality.

Up to now, this study shows that the chemicals here studied are detected in the sampling water from the tunnel system. The amounts being transported through the jointed limestone bedrock are strongly dependent on the physical-chemical properties of the compounds, such as water solubility. However, chemicals with very low water solubility and absorbed in particulate phases are being transported with the water flow and they are also found in the sampled spring water. In the light of the climate change, the influence of the permafrost body in the spring water quality cannot still be determined based on the current elaborated data.

2 Einleitung

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

Gletscher hingegen weisen auch jüngere Depositionsschichten der früheren Folgen der Industrialisierung auf, die eine durchaus höhere Belastung einiger POP aufweisen können, die beim Abschmelzen dann freigesetzt werden können. So ist bekannt, dass die PCB etwa ein Maximum in datierten Sedimenten und anderen Matrices in der Mitte der siebziger Jahre aufweisen, die PCDD/F Mitte der achtziger Jahre peaken und z.B. DDT in den 60-iger Jahren erhebliche höhere Anwendung erfuhr. Soweit nun derartige Bereiche abschmelzen sind massive Remobilisierungen derartiger Schadstoffe zu erwarten und zum Teil bereits nachgewiesen (Bogdal et al., 2009). Im bayerischen Alpenraum ist dieses Phänomen jedoch mangels geeigneter Gletscher, beziehungsweise Zugänglichkeit zu deren Schmelzwässern, experimentell bislang nicht zu beschreiben.

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

3 Zielsetzung und Durchführung

Die Analyse hochalpiner Quellwässer im Kontext mit der durch den Klimawandel eingeleiteten Dynamik der Schmelzvorgänge steht im Fokus der Untersuchungen.

Zunächst wurde ein dementsprechender zentraler Probenahmestandort identifiziert und geeignete Sammelsysteme für großvolumige Proben bis ca. 100 m³ potentielle Probenmenge entwickelt und validiert. Die entsprechenden Probenahmen sind langfristig integrativ konzipiert und werden voraussichtlich alle drei Monate durchgeführt, so dass eine kontinuierliche Zeitreihe mit Bezug zu saisonalen Aspekten avisiert wird. Zunächst war erwartet worden, dass der Permafrostkörper im Zugspitzmassiv auch in weiteren Bereichen abschmilzt, so dass im Idealfall zwei Messstellen vorliegen würden, davon eine mit Einfluss des Permafrostschmelzwassers und eine weitere, die das rezente Perkolat des Gebirgsmassivs widerspiegelt.

4 Methoden

4.1 Substanzen

Die Liste der POP ist in der Stockholmer Konvention festgelegt. Mit Ausnahme der Toxaphene werden POP und darüber hinaus die in Tabelle 1 gelisteten Stoffe untersucht:

Tabelle 1: Stoffgruppen der Untersuchungen in Quellwässern.

Organochlorpestizide (OCP)	
<u>1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexane:</u>	
alpha-Hexachlorcyclohexan	α -HCH
beta-Hexachlorcyclohexan	β -HCH
gamma-Hexachlorcyclohexan	γ -HCH
delta-Hexachlorcyclohexan	δ -HCH
epsilon-Hexachlorcyclohexan	ϵ -HCH
Pentachlorbenzol	PeCB
Hexachlorbenzol	HCB
Pentachloranisol	PCA
Octachlorstyrol	OCS
<u>DDT-verwandte Pestizide:</u>	
4,4'-Dichlordiphenyltrichlorethan	4,4'-DDT
2,4'-Dichlordiphenyltrichlorethan	2,4'-DDT
4,4'-Dichlordiphenyldichlorethan	4,4'-DDD
2,4'-Dichlordiphenyldichlorethan	2,4'-DDD
4,4'-Dichlordiphenyldichlorethen	4,4'-DDE
2,4'-Dichlordiphenyldichlorethen	2,4'-DDE
<u>Chlordan-verwandte Pestizide:</u>	
trans-Chlordan	trans-CHL
cis-Chlordan	cis-CHL
oxy-Chlordan	oxy-CHL
Heptachlor	HC
cis-Heptachlorepoxyd	cis-HCE
trans-Heptachlorepoxyd	trans-HCE
Aldrin	
Dieldrin	
Endrin	
alpha-Endosulfan	α -Endo
beta-Endosulfan	β -Endo
Methoxychlor	
Mirex	
<u>Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH)</u>	
Naphthalin	
Acenaphthylen	
Acenaphthen	
Fluoren	
Phenanthren	
Anthracen	
Fluoranthen	
Pyren	
Benzo(a)anthracen	
Chrysen	
Benzo(b)fluoranthen	
Benzo(k)fluoranthen	
Benzo(a)pyren	
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	
Benzo(g,h,i)perle	
Dibenzo(a,h)anthracen	

Polychlorierte Biphenyle (PCB)	
<u>Indikator PCB:</u>	
2,4,4'/2,5,4'-Trichlorobiphenyl	PCB #28
2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl	PCB #52
2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl	PCB #101
2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl	PCB #138
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	PCB #153
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl	PCB #180
<u>Non-ortho PCB:</u>	
3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl	PCB #77
3,4,4',5-Tetrachlorobiphenyl	PCB #81
3,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl	PCB #126
3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	PCB #169
<u>Mono-ortho PCB:</u>	
2,3,3',4,4'-Pentachlorobiphenyl	PCB #105
2,3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl	PCB #114
2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl	PCB #118
2',3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl	PCB #123
2,3,3',4,4',5-Hexachlorobiphenyl	PCB #156
2,3,3',4,4',5'-Hexachlorobiphenyl	PCB #157
2,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	PCB #167
2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl	PCB #189
Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F)	
2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin	
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzo-p-dioxin	
1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzo-p-dioxin	
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzo-p-dioxin	
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzo-p-dioxin	
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzo-p-dioxin	
1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlordibenzo-p-dioxin	
2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran	
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran	
2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran	
1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzofuran	
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran	
2,3,4,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran	
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlordibenzofuran	
1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlordibenzofuran	

4.2 Ort der Probenahme

Der Ort der Probenahme liegt im Inneren des Zugspitzmassivs im Tunnelsystem, das das Schneefernerhaus über die unterirdische Landesgrenze mit Österreich verbindet. Die Lokalität ist ganzjährig zugänglich und damit besonders geeignet für kontinuierliche Probennahmen, ohne aufgrund von Witterungsbedingungen keinen Zugang zu den Messstellen zu haben. Die Quellwasserfassung liegt auf deutscher Seite am Rande des dort vorhandenen Permafrostkörpers, der offenbar von rezentem versickerndem Niederschlagswasser umspült und dabei vermutlich je nach Jahreszeit abgeschmolzen wird (Abbildung 1).

4.3 Probenahmemethodik

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



Abbildung 2: Ausführung der luftdichten Fassung des Quellwassers.

Durch eine 10 m lange Edelstahlleitung wird ein natürliches Gefälle und damit etwa ein Überdruck von ca. 0.2-0.3 bar erzeugt, der das Wasser über eine Sammelkartusche mit Backup führt, bevor der Durchfluss mit Hilfe eines Kippzählers ermittelt und in einem Datalogger aufgezeichnet wird (Abbildung 3).



Abbildung 3: Sammeleinrichtung und Durchflussmeter für die im Wasser gelösten POP.

Die Sammelkartusche ist mit hochreinem XAD-2 gefüllt und wird von unten nach oben durchflossen, um eine optimale, luftblasenfreie Benetzung des Adsorberharzes zu gewährleisten. Bisherige Durchflüsse lagen im Bereich von 10-15 L/h und liegen deutlich unter den Bedingungen (1-5 L/min), bei denen die Abscheideeffizienz der Adsorberharzkartuschen untersucht und validiert worden ist. Zur Validierung wurde mit gleichartigen Kartuschen im Labor des Helmholtz Zentrums Trink- und Brunnenwasser im Bereich von 50-125 m³ gesammelt und anschließend die Kartuschen getrennt analysiert. Zusätzlich wird die erste, so genannte Masterkartusche mit ausgewählten ¹³C-isotopenmarkierten Probenahmestandards dotiert, um so mögliche Verluste zu quantifizieren und die Funktionalität der Abscheideeinrichtung einschätzen zu können.

4.4 Isotopenmethoden zur Grundwasseranalyse

Sauerstoff-18 (¹⁸O) und Deuterium (²H)

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

Die Isotopenwerte von Niederschlagswasser werden von Kondensations- und Verdunstungsprozessen bestimmt, die von klimatischen Verhältnissen, der geographischen Höhe den Einzugsgebieten sowie der Temperatur während der Niederschlagsbildung abhängig sind. Niederschläge in höher gelegenen Einzugsgebieten sind aufgrund von Temperatur- und Kondensationseffekten isotopisch leichter (niedrigere $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^2\text{H}$ -Werte). Die jahreszeitliche Temperaturschwankung führt außerdem zu einem sinusförmigen Jahresgang mit maximalen

Isotopenwerten im Sommer und minimalen Werten im Winter. Zu diesem Effekt kann in tiefer gelegenen Gewässern insbesondere das Schmelzwasser beitragen.

Die Isotopensignaturen von Sauerstoff ($\delta^{18}\text{O}$) und Wasserstoff ($\delta^2\text{H}$) verändern sich durch Niederschlagsprozesse proportional zueinander. Diese Beziehung wird durch die so genannte Niederschlagsgerade beschrieben, die für den mitteleuropäischen Raum durch die Relation¹ $\delta^2\text{H} = 8 \times \delta^{18}\text{O} + 10$ wiedergegeben ist (so genannte mittlere Niederschlagsgerade MWL, Vergleich Abbildung 8). Fließendes oder stehendes Oberflächenwasser besitzt aufgrund der anhaltenden und stärkeren Verdunstung von Molekülen mit leichten Isotopen zunehmend schwerere Isotopensignaturen. Dabei kommt es zu einer stärkeren Anreicherung von schweren Sauerstoffisotopen gegenüber schweren Wasserstoffisotopen. Dieser so genannte Deuterium-Exzess ($d = \delta^2\text{H} - 8 \times \delta^{18}\text{O}$) ist abhängig von der Luftfeuchtigkeit während der Verdunstung. Er führt zu einer Abweichung des Messwertes von der Niederschlagsgeraden und kann zur Abschätzung für eine Verdunstungsbeeinflussung benutzt werden.

Tritium (^3H)

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

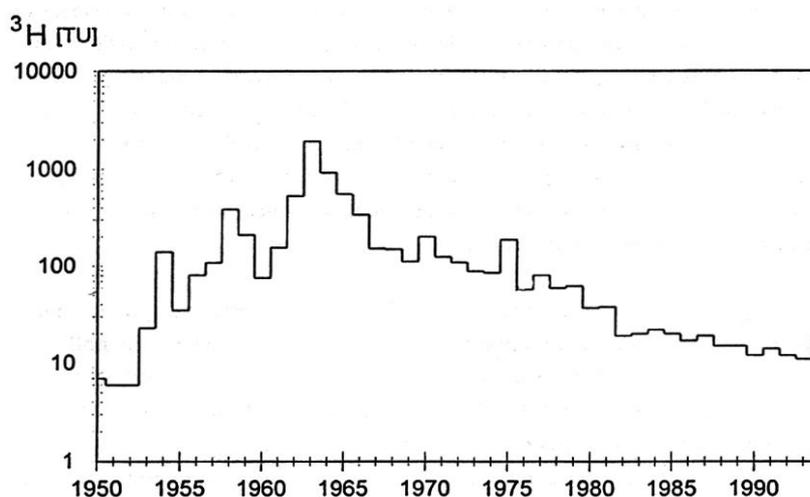


Abbildung 4: Zeitlicher Verlauf des ^3H -Gehalts in Niederschlägen in Mitteleuropa.

4.5 Analytik

Die Aufarbeitung der XAD-Kartuschen folgt dem in

¹ Die Parameter der Geraden $y = mx + t$ sind wesentlich durch meteorologische Bedingungen wie z.B. die mittlere Luftfeuchtigkeit bestimmt.

Abbildung 5 wiedergegebenen Flussdiagramm und ist weitestgehend bereits publiziert (Wang et al., 2009).

Die Extraktion des XAD wurde direkt in den von außen mittels n-Hexan:Aceton (2:1 v/v) gereinigten Glaskartuschen in einer dazu geeigneten Soxhlet-Apparatur für 24 Stunden durchgeführt. Anschließend wurde der Extrakt in zwei gleiche Teile geteilt, auf wenige mL am Rotationsverdampfer eingengt und den diversen Cleanupschritten unterzogen.

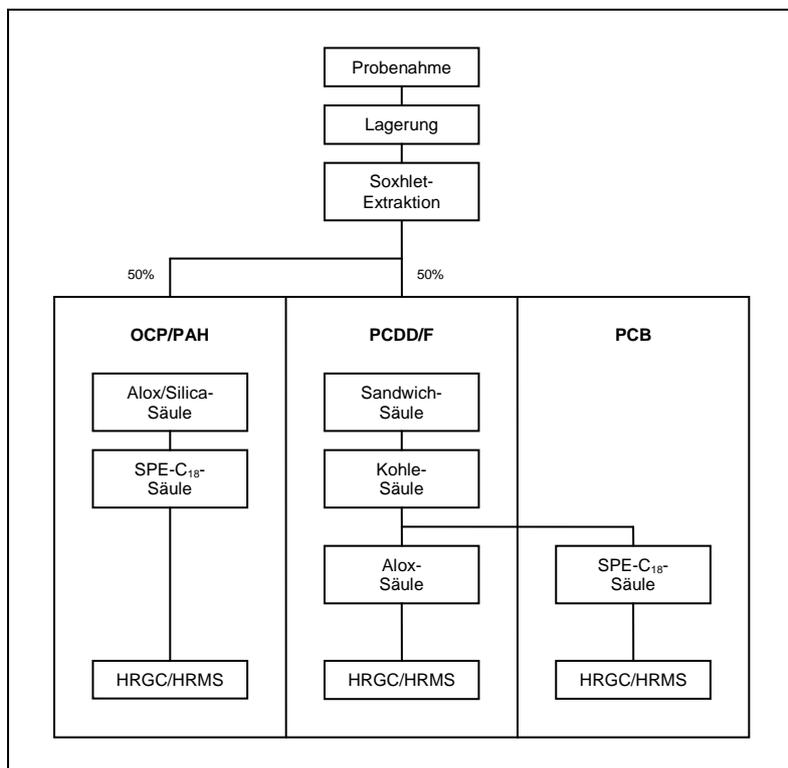


Abbildung 5: Arbeitsschritte zur Analyse der XAD-Kartuschen (vereinfachtes Schema).

4.5.1 PCDD/F

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

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

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 bei Cok et al., (2009) nachgelesen werden.

4.5.2 PCB

Die im vorherigen Abschnitt erhaltene PCB-Fraktion wird eingeeengt und über eine C₁₈-Kartusche gespült. Bei dieser Festphasen-Extraktion (SPE) stellt das C₁₈-Material durch sein oktadecyl-funktionalisiertes Kieselgel eine umgekehrte Phase dar, an deren hydrophoben Gruppen langkettige Kohlenwasserstoffe zurückgehalten werden. Als Eluens wird Acetonitril verwendet. Die erhaltene Fraktion wird unter gleichzeitigem Lösemittelwechsel für die HRGC/HRMS Analytik in ein Messvial überführt.

4.5.3 OCP/PAH

Der für die OCP/PAH Bestimmung vorgesehene Extraktteil wird eingeeengt und einer weiteren Probenvorbereitung unterzogen, um Störkomponenten zu entfernen. Im ersten Schritt, zur Entfernung polarer Matrixkomponenten, handelt es sich um eine Chromatographie an 10 g Kieselgel, kombiniert mit 5 g bas. Aluminiumoxid, welches mit 3% Wasser deaktiviert wird. Die Elution erfolgt mit n-Hexan/Dichlormethan (1:1 v:v). Danach folgt ein zweiter Schritt mit C₁₈-SPE und Elution mit Acetonitril. Anschließend erfolgt die Überführung in ein Messvial unter Wechsel des Lösemittels auf n-Nonan. Die Bestimmung der OCP und PAH erfolgt in zwei getrennten Messungen mittels HRGC/HRMS. Genauere Angaben zu der Probenaufreinigung und instrumentellen Analytik können bei Wang et al., (2009) nachgelesen werden.

5 Ergebnisse

5.1 Validierung der Probenahmemethodik

Die Ergebnisse der Methodvalidierung der Probenahme sind in Tabelle 2 dargestellt. Die Wiederfindungen zeigen deutlich, dass selbst bei Probenahmeholumina von über 100 m³ keine Verluste auftreten, die die quantitative Grundlage der Probenahme in Frage stellen.

Tabelle 2: Wiederfindungen der Probenahmestandards der Adsorberharz-Abscheideeinrichtung.

Sample	Drinking water	Drinking water	Drinking water	Well water	Well water
Volume	101 m ³	125 m ³	87 m ³	55 m ³	52 m ³
1,2,3,7,8-PeCDF- ¹³ C ₁₂	98%	130%	103%	137%	79%
1,2,3,7,8,9-HxCDF- ¹³ C ₁₂	83%	98%	95%	82%	98%
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF- ¹³ C ₁₂	68%	99%	97%	99%	99%
PCB #60- ¹³ C ₁₂	96%	80%	123%	69%	80%
PCB #127- ¹³ C ₁₂	107%	106%	106%	161%	129%
PCB #159- ¹³ C ₁₂	82%	90%	110%	91%	108%

Im Hinblick auf die quantitative Abscheidung der nativen Chemikalien zeigt die Abbildung 6: Abscheidecharakteristik der PAH auf den Adsorberharzkartuschen bei einem Probenahmeholumen von 55 m³ (Trap 1 = Masterkartusche, Trap 2 = Backupkartusche). beispielhaft und repräsentativ für die weiteren Analyten die Abscheidecharakteristik der PAH.

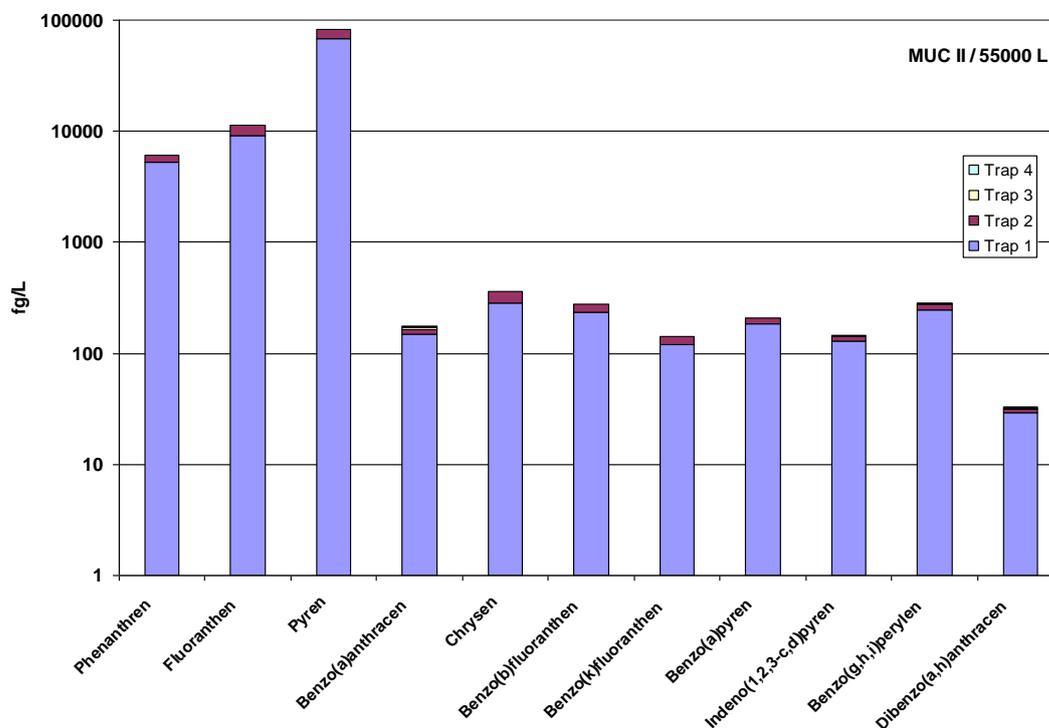


Abbildung 6: Abscheidecharakteristik der PAH auf den Adsorberharzkartuschen bei einem Probenahmevolumen von 55 m³ (Trap 1 = Masterkartusche, Trap 2 = Backupkartusche).

Es kann gezeigt werden, dass die Konzentrationen der PAH auf der Backupkartusche deutlich niedriger als 10 % der Masterkartusche liegen. Ähnliche Ergebnisse sind auch für die anderen Analyten zu beobachten und belegen, dass die Probenahmemethodik quantitativ die Analyten im Wasser erfassen kann (Schramm, Fischer, Henkelmann, 2009). Da die Durchflüsse an der hochalpinen Probenahmestelle nochmals deutlich niedriger liegen, kann angenommen werden, dass die Abscheidung unter diesen Bedingungen eher noch effektiver sein wird.

5.2 Probenahmemethodik : Niederschlagsmessungen und Umgebungstemperatur

Der Niederschlag über dem Permafrostkörper an der Messstelle Umweltforschungsstation Schneefernerhaus wurde in erster Näherung mit der Quellstärke der Probenahmestelle im Tunnelsystem verglichen (Abbildung 7 oben). Aufgrund der langen Periode mit Schneebedeckung sowie aufgrund des Wiedergefrierens des Permafrostkörpers zu Beginn des Winters (Krautblatter et al, 2009) kann ein direkter Zusammenhang zwischen Niederschlag und Quellstärke nicht unbedingt erwartet werden. Die Schüttung im Beobachtungszeitraum scheint im Wesentlichen auf die Sommermonate mit hohen Schwankungen beschränkt zu sein. Von November 2009 bis Ende April 2010 konnte fast kein Wasser im Tunnelsystem gesammelt werden (rote Pfeile in Abbildung 7). Andererseits genügte offenbar ein kurzer Zeitraum (einige Tage) mit Temperaturen über 0°C Außentemperatur am Schneefernerhaus (Abbildung 7 unten), damit sich eine Schüttung an der Messstelle einstellte. Dieser Befund ist nützlich für die weitere Abschätzung geeigneter Probenahmewechselkampagnen mit ausreichenden Sammelvolumina im Sommer, aber auch im Winter, da dann bisher auch mehrfach die Messstelle aufgesucht wurde, ohne einen Probenwechsel vornehmen zu können. Zukünftig ist jedoch auch eine on-line Beobachtung des Abflusses via Satellitenkommunikation geplant, um die Probenahmen noch besser auf die Sammelvolumina abzustimmen.

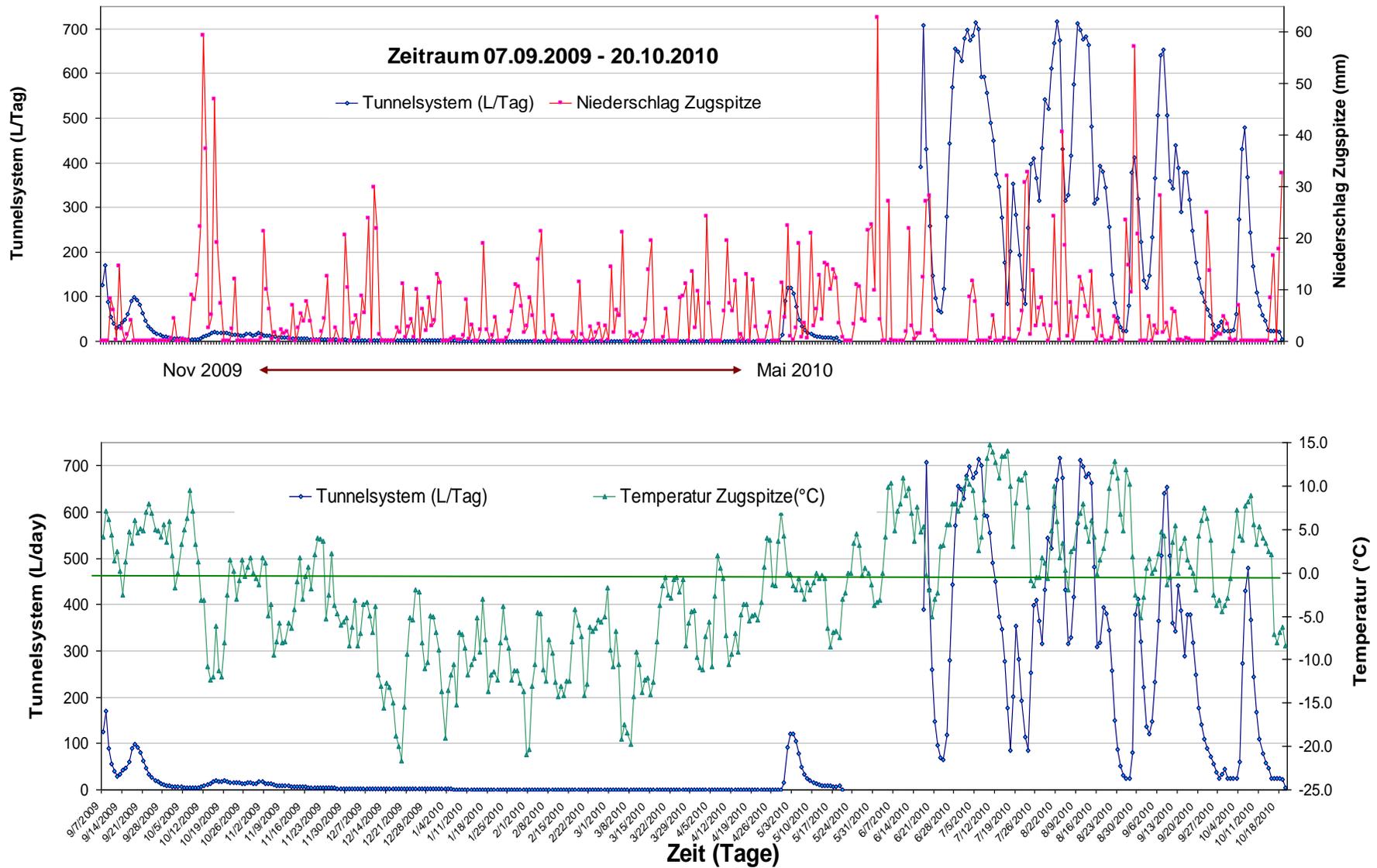


Abbildung 7: Tunnelprobenahme (L/Tag) in Vergleich zu Niederschlagsmessungen (mm) und Umgebungstemperatur (°C).

5.3 Ergebnisse und Interpretation der isotopehydrologischen Untersuchungen

Die Messergebnisse der Isotopenuntersuchungen sind in der Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3: Isotopensignaturen Sickerwasser Zugspitze.

Proben-Bezeichnung	Zugspitze
Tritium ^3H [TU]	9.2 ± 0.7
Deuterium [$\delta\text{‰}$] ^2H	-78.7
Sauerstoff [$\delta\text{‰}$] ^{18}O	-11.7
Deuterium Excess [‰]	14.8

Der im Sickerwasser des Stollens unterhalb des Permafrostbodens der Zugspitze gemessene Tritiumgehalt hat einen Wert von 9.2 ± 0.7 TU. Es bestehen nun drei Erklärungsmöglichkeiten für diesen Tritiumwert.

- 1) Das gesamte Sickerwasser ist sehr jung. Es kann dann höchstens 2 Jahre alt sein, da die Konzentration dem aktuellen Tritiumgehalt im Niederschlag von 8 bis 10 TU entspricht.
- 2) Es handelt sich um Sickerwasser aus der Zeit etwa zwischen 1975 und 1980. Die im damaligen Niederschlag enthaltene Tritiumkonzentration lag bei ca. 80 bis 60 TU. Der Zerfall von Tritium (Halbwertszeit 12.4 Jahre) führte dann zu der gemessenen Konzentration.
- 3) Das Sickerwasser ist durch mehrmaliges Auftauen und Einfrieren von Niederschlägen aus verschiedenen Jahren gemischt. Es enthält Komponenten mit teilweise zerfallenem Tritium (nach 1960) sowie eine Komponente mit sehr jungen Niederschlägen. Zusätzliche Komponenten, können älter sein als 50 Jahre (d.h. vor dem Bombenpeak) und kein Tritium enthalten.

Die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^2\text{H}$ -Werte der Sickerwasserprobe (Abbildung 8, rotes Symbol) liegen über der Niederschlagsgeraden für den mitteleuropäischen Raum. Die schwarzen Symbole stellen Messwerte des Niederschlags auf der Zugspitze in den Jahren 2004 und 2005 dar, die am Institut für Grundwasserökologie (Herr Stichler) gemessen wurden. Sie zeigen die deutlich verschiedenen Isotopenkonzentrationen zwischen Sommer und Winterniederschlägen. Der Niederschlag der Sommermonate zeigt eine deutlich leichtere Isotopensignatur als der Niederschlag im Winterhalbjahr.

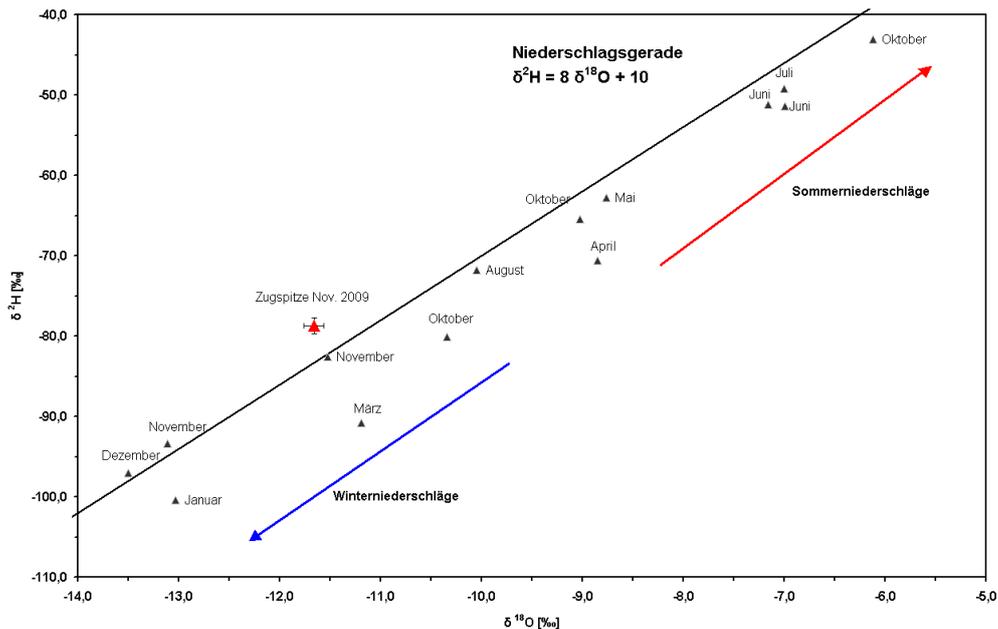


Abbildung 8: $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}$ -Diagramm mit der Niederschlagsgeraden (Meteoric Water Line) und dem Messwert der Sickerwasserprobe (rot).

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

Ungewöhnlich ist der Deuteriumexzess von +14,8 ‰, da normalerweise negative Werte bestimmt werden, d.h. der Datenpunkt liegt oberhalb der Niederschlagsgeraden. Sofern es sich um kein Artefakt handelt, könnten unmittelbare anthropogene Einflüsse zu diesem Wert geführt haben (z.B. undichte Leitungen oder Beschneidungssysteme).

Fazit der Isotopenanalysen

Das beprobte Sickerwasser im Stollen der Zugspitze weist einen Tritiumwert auf, der mit verschiedenen Szenarien erklärt werden kann. Sofern keine Mischung vorliegt, müsste es sich ausschließlich um junges Wasser handeln (max. 3 Jahre) oder um Niederschläge aus den 1970er bis 1980er Jahren. Die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^2\text{H}$ -Werte liegen im mittleren Bereich der jahreszeitlichen Schwankung und können durch eine Mischung von Niederschlägen aus verschiedenen Jahreszeiten entstanden sein oder aus einem Herbst- bzw. Frühjahrsereignis stammen. Der ungewöhnliche, positive Deuteriumexzess von +14,8 ‰ könnte eventuell von anthropogenen Einflüssen stammen. In einem nächsten möglichen Untersuchungsschritt sollte die Dynamik der Isotopenwerte im Hinblick auf jahreszeitliche (monatliche) Einflüsse untersucht werden. Damit sollten bereits erste Zuordnungen zu den verschiedenen Erklärungsvarianten möglich sein. Zur Klärung eventueller Mischungsprozess empfiehlt sich die Untersuchung jüngerer Grundwassertracer (^{85}Kr , SF_6 , FCKWs). Weiterreichende Interpretationen zu den Sickerwasserverhältnissen müssen außerdem unter Berücksichtigung der regionalen Niederschlags- und Klimabedingungen gemacht werden. Dazu ist es notwendig, monatliche Messwerte des Niederschlags mit einzubeziehen.

5.4 Ergebnisse Substanzen

5.4.1 PCDD/F

Die Wiederfindungen der Probenahmestandards zeigt die Abbildung 9. Insgesamt liegt die Wiederfindung nahe bei 100 % und sinkt leicht mit steigender Wasserlöslichkeit der Kongenere ab. Ein Weitertransport in die Backupkartusche konnte folglich kaum beobachtet werden. Aufgrund dieses Befundes kann die Probenahme als quantitativ angesehen werden, obgleich insgesamt die Wasserlöslichkeiten der gewählten Probenahmestandards niedrig sind und dahingehende Verluste nicht nahe liegen.

Die Homologenverteilungen der Beobachtungszeiträume zeigt die Abbildung 10. Auch hier wird ein deutlicher Unterschied in der Abscheidung zwischen Master- und Backupkartuschen belegt, ist jedoch nicht so ausgeprägt wie bei den Probenahmestandards. Im Quellwasser werden vorwiegend Hepta- und Oktachlordibenzodioxine gefunden, jedoch zugleich auch Anteile der wasserlöslicheren Tetra- und Penta-CDD/F, was einer deutlichen Verschiebung eines typischen Immissionsmusters entspricht. Ähnliche Muster vergleichbarer Zeiträume finden sich auch im Niederschlag (Abbildung 11).

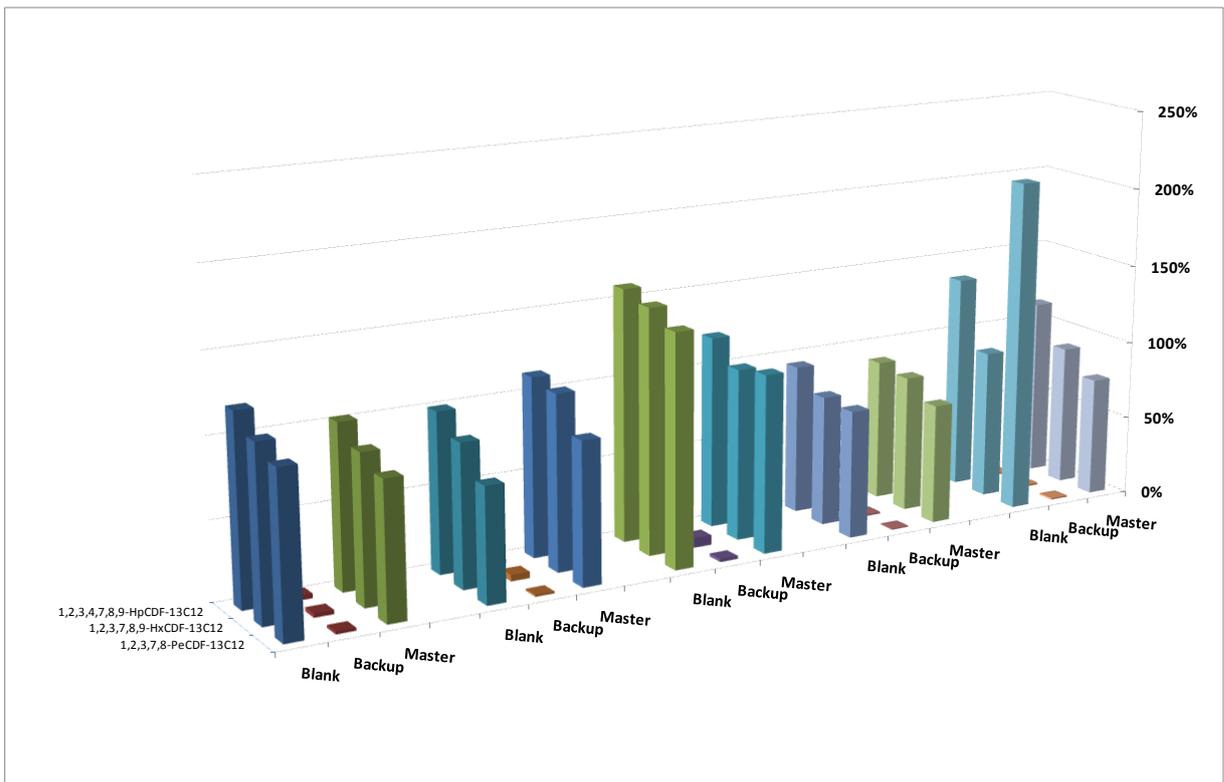


Abbildung 9: Wiederfindung (in %) der $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF Probenahmestandards in Kartuschen vom Tunnelsystem in den Sommer- und Winterperioden.

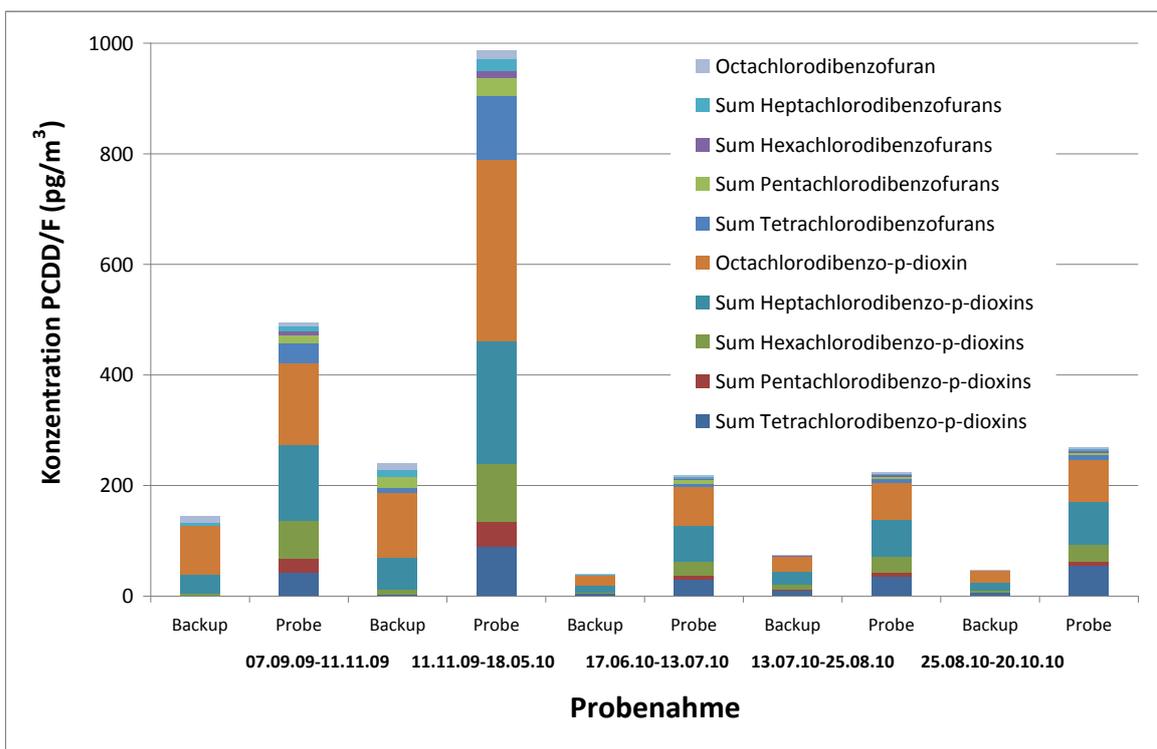


Abbildung 10: Konzentration PCDD/F (pg/m^3) im Tunnelsystem in den Sommer- und Winterperioden.

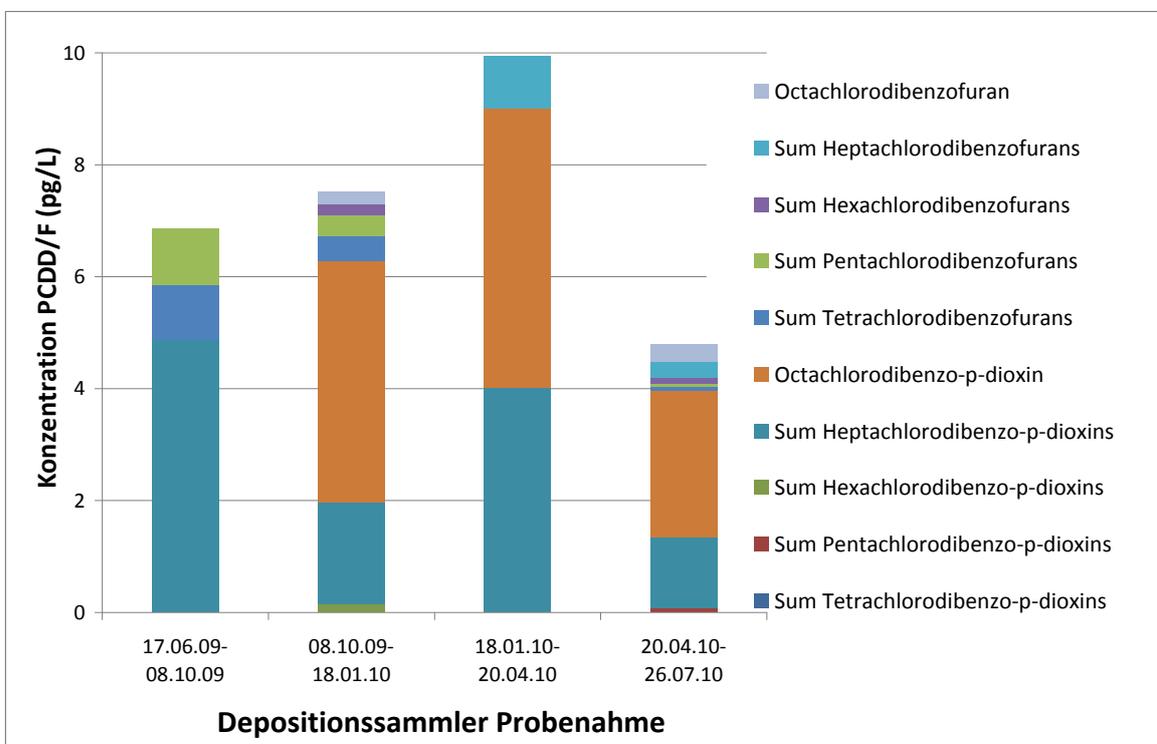


Abbildung 11: PCDD/F (pg/L) im Depositionssammler in den Sommer- und Winterperioden.

Vergleicht man die Daten in TEQ-Einheiten, so ergeben sich sehr niedrigen Belastungen des Quellwassers im pg/m^3 -Bereich (Abbildung 12). Jedoch kommen diese Belastungen aufgrund des Transportes von den wasserlöslichen Kongeneren aber auch der kaum wasserlöslichen Hepta- und Okta-Kongeneren zustande. Das bedeutet, dass offenbar auch partikelsorbierte Anteile des Niederschlages durch die Klüfte des anstehenden Kalksteins transportiert werden können und somit auch in derartigen Gesteinsformationen grundwassergängig zu sein scheinen. Ferner scheint auch hier ein Konzentrationseffekt vorzuliegen, da die Konzentrationen im Winterhalbjahr auch für diese Chemikaliengruppe höher ausfallen.

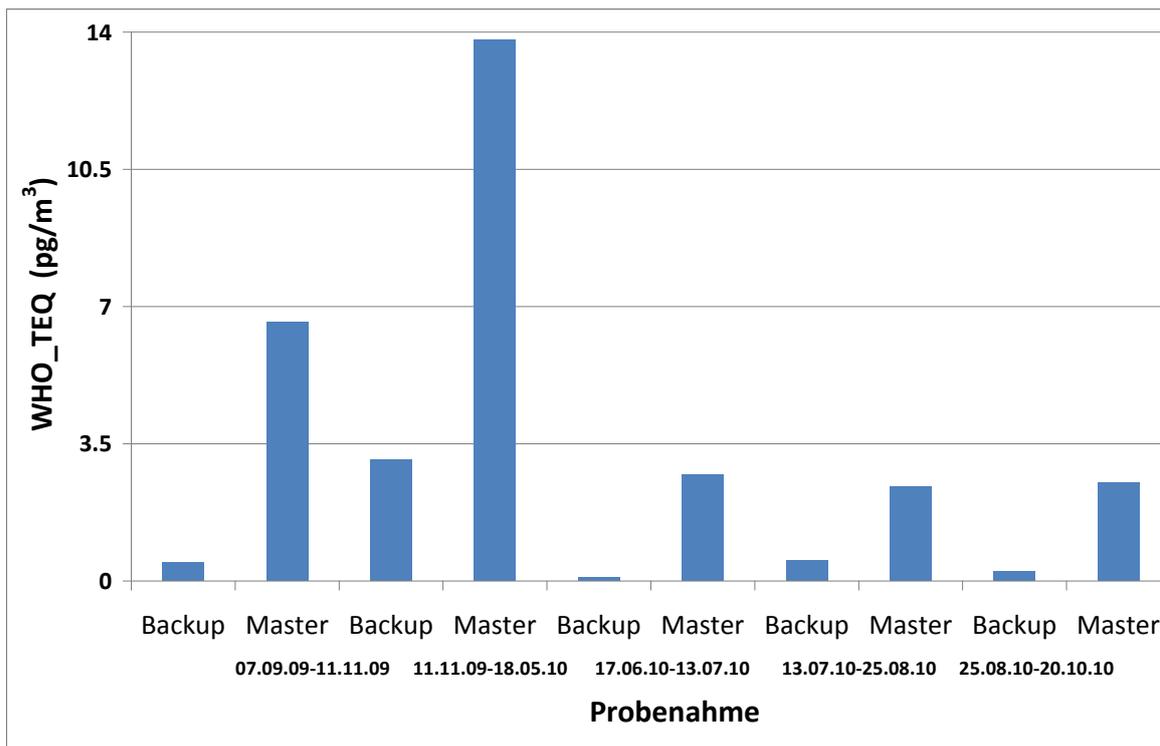


Abbildung 12: WHO-TEQ Werte (pg/m^3) im Tunnelsystem in den Sommer- und Winterperioden.

5.4.2 PCB

Die detaillierten Ergebnisse der Indikator-, non-ortho und mono-ortho PCB sind im Anhang 1 tabellarisch dargestellt. Die Feldblindwerte sind für PCB nicht zu vernachlässigen, jedoch liegen diese unter 10% der Messwerte der Indikator-PCB und der mono-ortho PCB. Für die non-ortho PCB lagen die Blindwerte nahe oder unterhalb der Nachweisgrenze, jedoch auch im Bereich der Messwerte, so dass für die Diskussion der Ergebnisse nur die Daten der Indikator- und mono-ortho PCB herangezogen werden. Die Konzentrationen der Indikator-PCB (pg/m^3) sind im Winterhalbjahr höher in Zusammenhang mit den niedrigen Schüttungen der Quelle im Tunnel (Abbildung 13).

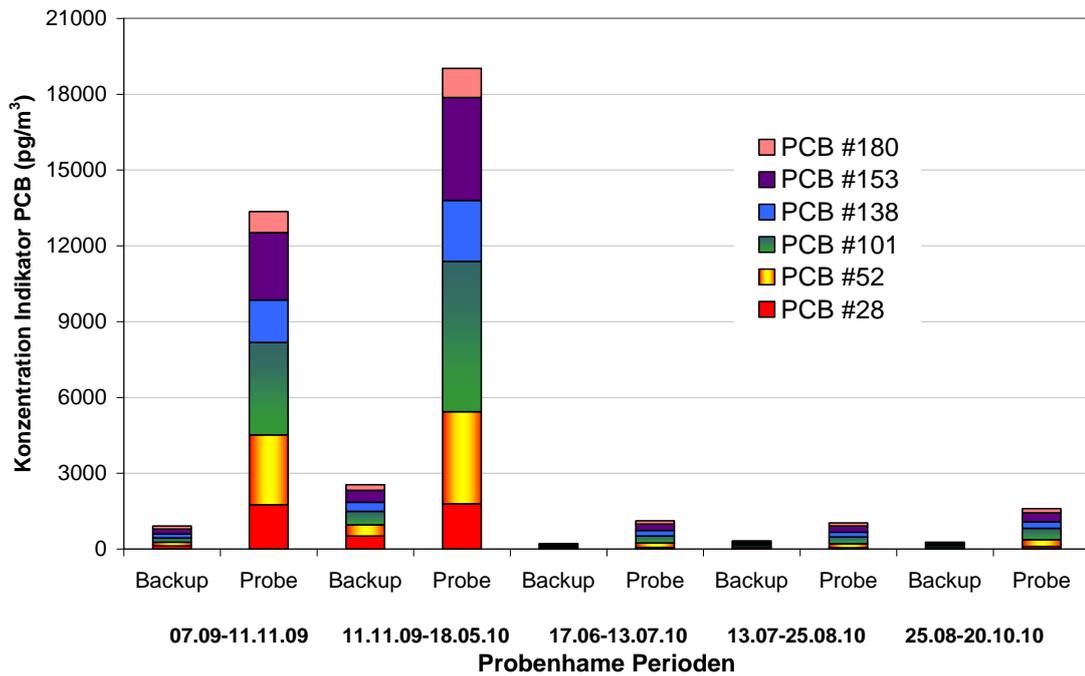


Abbildung 13: Konzentration Indikator-PCB in den Kartuschen vom Tunnelsystem in den Sommer- und Winterperioden.

Betrachtet man die Frachten in den Kartuschen, ändert sich das Muster der PCB analog zu deren Molekulargewicht. Die PCB mit niedrigem Molekulargewicht sind reichlicher zu Beginn der Winterperiode (07.09.09-11.11.09), wogegen die schwereren PCB in ihren Frachten einigermaßen konstant auftreten (Abbildung 14).

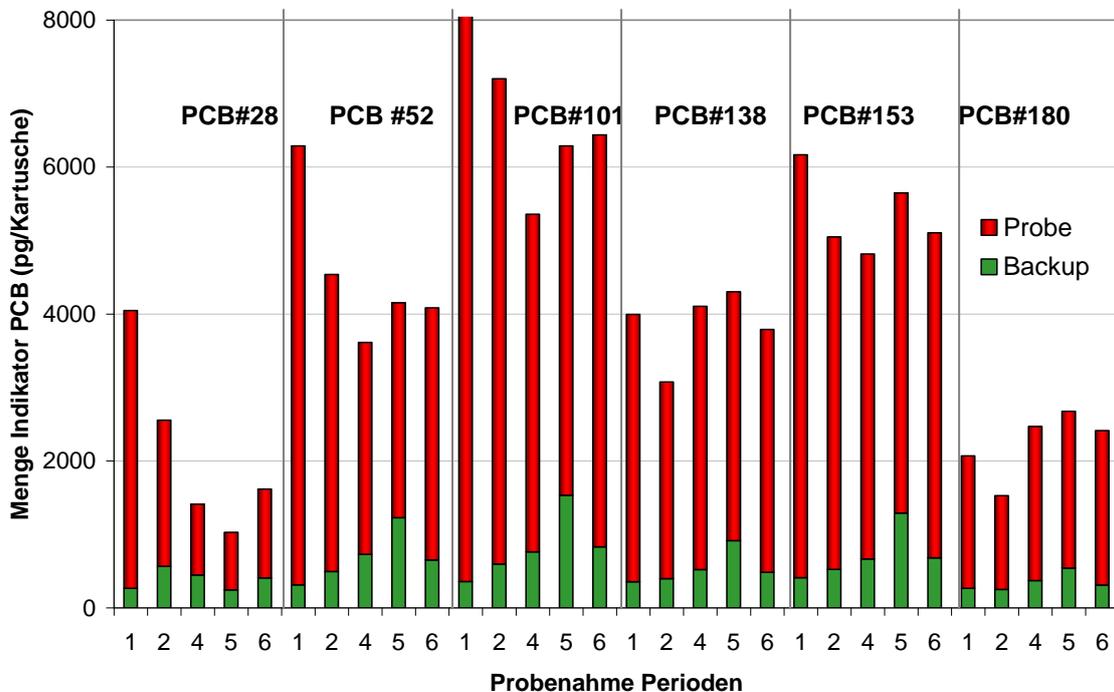


Abbildung 14: Akkumulierte Menge Indikator-PCB in Backup- und Probekartuschen in 5 Probenahmeperioden. 1: 07.09.09-11.11.09, 2: 11.11.09-18.05.10, 3: Periode ausgefallen, 4: 17.06.10-13.07.10, 5: 13.07.10-25.08.10 und 6: 25.08.10-20.10.10.

Aufgrund der physikochemischen Eigenschaften der PCB - die Wasserlöslichkeit und der Dampfdruck nehmen mit steigendem Molekulargewicht um Größenordnungen ab (Beyer et al., 2002) - ist einerseits eine bessere Mobilität im Wasser, jedoch auch eine verstärkte Verdampfung nach Deposition auf der Oberfläche des Wassereinzugsgebietes zu erwarten. Besonders im Sommer dominiert jedoch die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes über den Temperatureffekt zur Wasserlöslichkeit, und somit wird ein verminderter Transport der leichter flüchtigen PCB im Quellwasser zu erwarten sein. Die stärker partikelgebundenen und weniger flüchtigen PCB hingegen werden offenbar auch wie die PCDD/F in adsorbierter Phase durch das Anstehende transportiert. In Folge ist zu erwarten, dass bei gleichbleibender Deposition auch die Perkolationsfrachten eher saisonunabhängig ausfallen. Dieser Trend wird auch für die mono-ortho PCB beobachtet. Abbildung 15 zeigt, dass die mono-ortho PCB in den Quellwasserproben der letzten Perioden ähnlich sind, im Gegensatz zu den OCP, die in höheren Mengen vorliegen. Die Indikator PCB, die in höheren Konzentrationen bestimmt wurden, zeigten auch höhere Mengen in den Backupkartuschen, vor allem wenn auch hohe Sammelvolumina vorlagen (Periode 5 und 6, Abbildung 14). Im Falle der mono-ortho PCB sind die Backup-Werte im Vergleich zur Probe niedriger, was durchaus auch im Zusammenhang mit einer stärkeren Affinität zum Adsorberharz XAD stehen kann und als ein interessanter anwendungsrelevanter Aspekt weiter beobachtet wird.

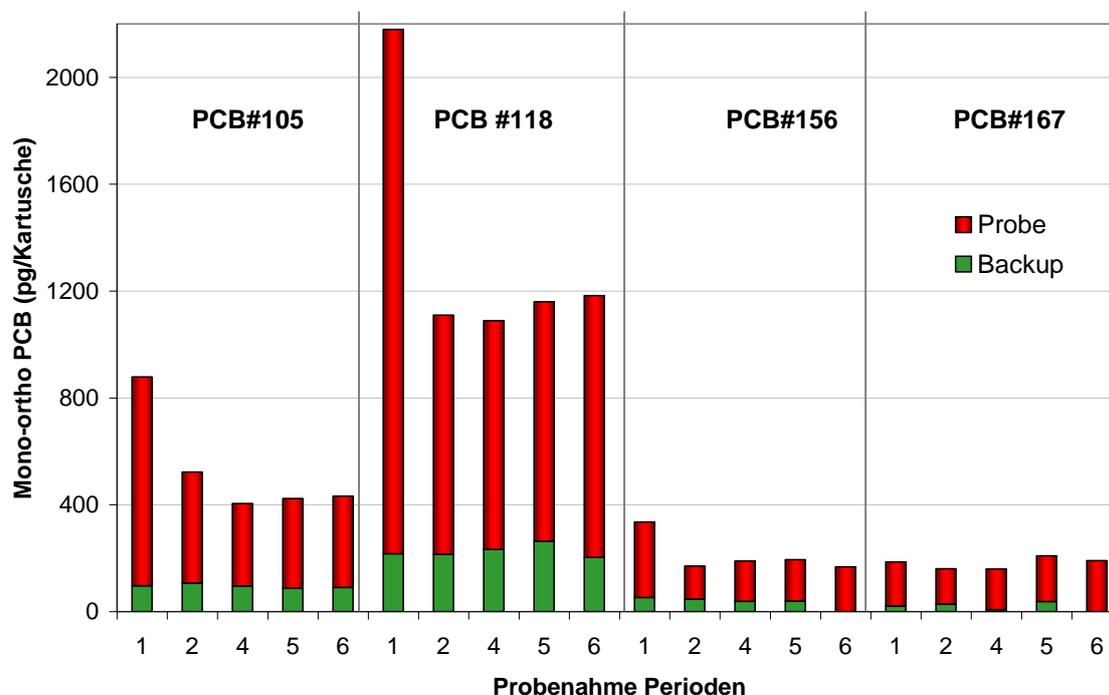


Abbildung 15: Akkumulierte Menge (pg) einiger mono-ortho PCB in Backup- und Probekartuschen in 5 Probenahmeperioden. 1: 07.09.09-11.11.09, 2: 11.11.09-18.05.10, 3: Periode ausgefallen, 4: 17.06.10-13.07.10, 5: 13.07.10-25.08.10 und 6: 25.08.10-20.10.10.

5.4.3 OCP

Anhang 3 enthält die tabellarische Darstellung aller erhobenen OCP-Daten. Die Feldblindwerte für diese Chemikaliengruppe sind im Vergleich zu den Messwerten zu vernachlässigen und deshalb auch nicht in grafischen Darstellungen einbezogen worden. Die Messwerte der Backupkartusche sind für die niedrigen Probenahmevolumina (Winterperioden) sehr niedrig, jedoch sind für die hohen Probenahmevolumina bzw. Flussraten in den Sommerperioden deutliche Anteile der Analyten noch auf der zweiten Kartusche gefunden worden. Deshalb werden für alle Ergebnisse die Gehalte der Masterkartusche und der Backupkartusche zusammengefasst. Die Gehalte in den

Backupkartuschen spiegeln auch die Quantität der Abscheidung insgesamt wieder, und diese ist insoweit zufrieden stellend.

Im Allgemeinen zeigen sich in allen Messperioden ähnliche Tendenzen für alle Pestizide. So wurden die höchsten Konzentrationen in der zweiten Periode vom 11.11.09-18.05.10 mit den niedrigsten Sammelvolumina gefunden. Abbildung 16 und Abbildung 17 zeigen die Ergebnisse für die α -, β -, γ - und δ -Konformere. Die letzten Messperioden 5 und 6 zeigen, dass die Backupkartusche noch einen substanziellen Beitrag zum Gesamtergebnis für diese gut wasserlöslichen Verbindungen lieferte. Andererseits treten die höchsten Frachten durch das Anstehende in den Sommermonaten aufgrund der hohen Probenahmevolumina auf. Abbildung 18 zeigt die absolut transportierten Massen für die wichtigsten Chemikalien. γ -HCH, PeCB, HCB, cis-HCE, Dieldrin und Endrin bestreiten dabei 90% der Massenanteile aller OCP in allen Probenahmeperioden.

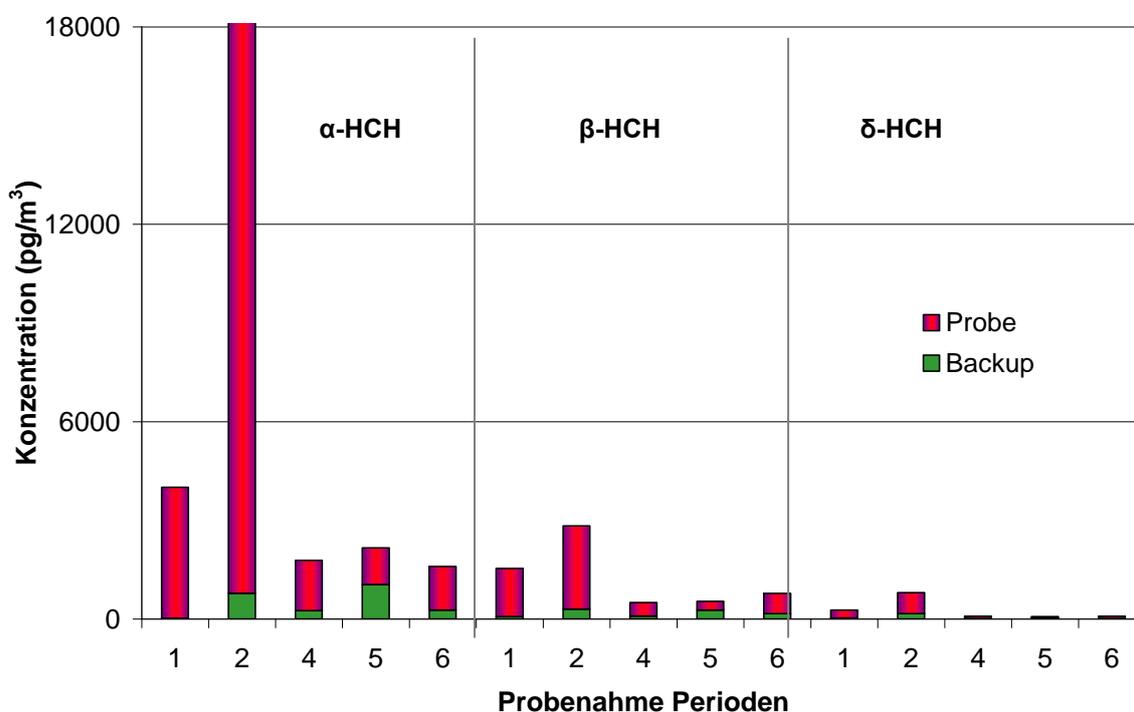


Abbildung 16: Konzentrationen an α -, β -, und δ -HCH (pg/m³) in 5 Probenahmeperioden. 1: 07.09.09-11.11.09, 2: 11.11.09-18.05.10, 3: Periode ausgefallen, 4: 17.06.10-13.07.10, 5: 13.07.10-25.08.10 und 6: 25.08.10-20.10.10.

Unter den Pestiziden γ -HCH, PeCB, HCB, cis-HCE, Dieldrin und Endrin ist Dieldrin mit 50 % Massenanteil die dominanteste Verbindung (s.a. Tabelle 4). γ -HCH ist eine Substanz, die stärker saisonalen Einflüssen unterliegt, wobei die prozentualen Unterschiede auf physikochemische Eigenschaften wie Wasserlöslichkeit und Dampfdruck, möglicherweise jedoch auch auf verbleibende zeitverzögerte Anwendungsmuster, zurückzuführen sind. Tabelle 4 zeigt jedoch andererseits deutlich die niedrigen prozentualen Anteile in den Sommerperioden, was einem zeitnahen Einfluss von Anwendungsmustern im Frühjahr/Sommer widerspricht.

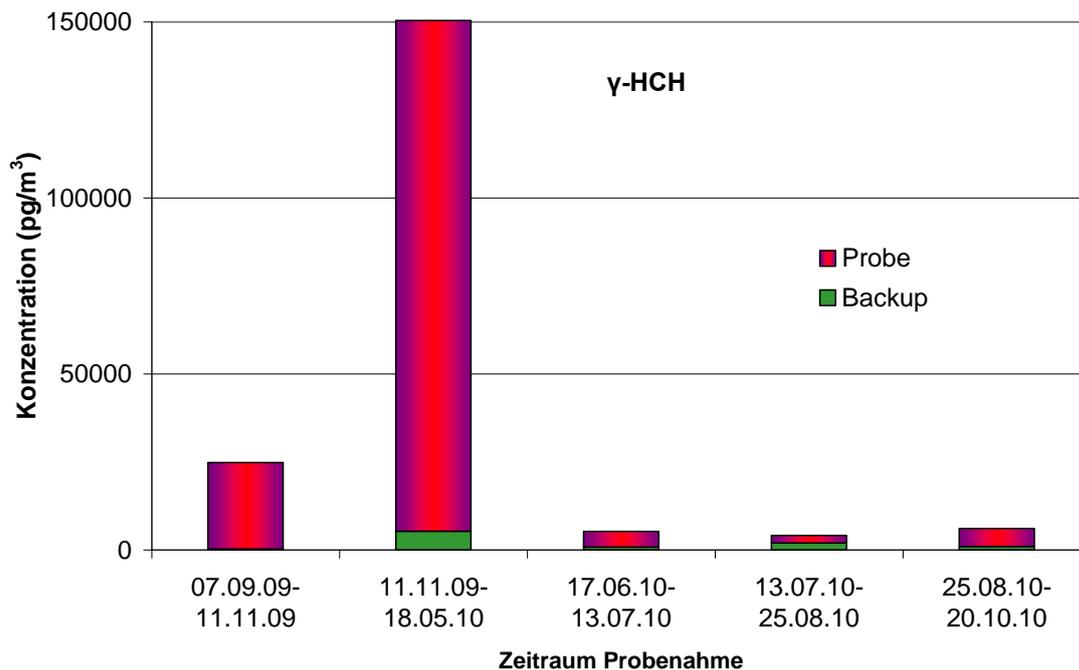


Abbildung 17: Konzentration an γ -HCH (pg/m³) in 5 Probenahmeperioden, Periode 3 ist ausgefallen.

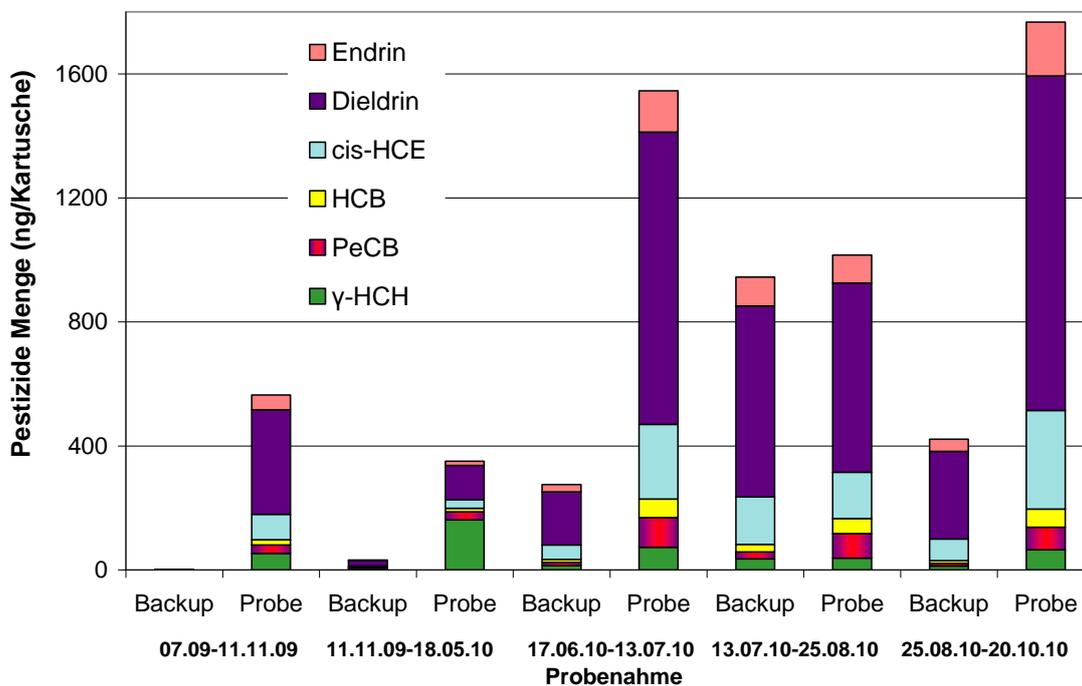


Abbildung 18: Mengen an ausgewählten Pestiziden (ng/Kartusche) in 5 Probenahmeperioden.

Tabelle 4: Vorherrschende OCP (% der gesamten OCP Probenahmen) für 5 Probenahmeperioden im Quellwasser. Periode 3 von 18.05.10 bis 17.06.10 ist ausgefallen.

<i>Verbindung</i> \ <i>Periode</i>	<i>07.09.09- 11.11.09</i>	<i>11.11.09- 18.05.10</i>	<i>17.06.10- 13.07.10</i>	<i>13.07.10- 25.08.10</i>	<i>25.08.10- 20.10.10</i>
γ-HCH	8.6	40.2	6.3	4.3	3.4
PeCB	4.4	6.6	11.9	5.7	7.1
HCb	2.7	2.9	5.4	3.6	4.4
cis-HCE	13.3	7.0	12.0	14.3	13.5
Dieldrin	54.4	27.5	48.9	55.9	55.2
Endrin	7.8	3.5	6.7	7.9	8.2
Andere OCP	8.8	12.4	8.8	8.4	8.1

Trans-Heptachlorepid war die einzige Substanz, die in keiner Periode im Quellwasser bestimmbar war. Ferner wurden Mirex, Aldrin, Heptachlor und DDDs in sehr geringen Quantitäten aufgefunden. Dieser Befund beruht auf zwei Faktoren: Zum einen sind diese Substanzen bereits im Niederschlag und so der Immission untergeordnet, und zum anderen ist deren Wasserlöslichkeit sehr gering, so dass eine hohe Retardation der Stoffe zu erwarten ist.

5.4.4 PAH

Detaillierte Daten der PAH sind im Anhang 3 zusammengestellt. Die Feldblindwerte und die Durchbrüche in die Backupkartusche haben in allen Fällen kaum einen Einfluss auf die erzielten Messwerte.

Naphthalin ist hier eine Ausnahme, jedoch ist diese Substanz aus der Gruppe der EPA-PAH erfahrungsgemäß immer mit besonderer analytischer Unsicherheit verbunden. Die Flüchtigkeit von Naphthalin und auch das Vorhandensein in vielen analytischen Reagenzien ist eine wesentliche Ursache für dieses Problem. Somit sind die Daten für Naphthalin mit besonderer Aufmerksamkeit im Falle einer Interpretation zu versehen.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der PAH wie Dampfdruck, Wasserlöslichkeit, Molekulargewicht, Diffusion verändern sich um Größenordnungen in Abhängigkeit von der Molekülgröße bzw. Anzahl der aromatischen Ringsysteme. Hochmolekulare PAH weisen niedrige Dampfdrücke, Wasserlöslichkeiten, aber auch geringere Diffusionskonstanten auf, sind jedoch mit hohen Verteilungskoeffizienten zu Biota, in Wasser suspendierten Partikeln und Aerosolen behaftet. Daraufhin sind die niedermolekularen PAH in der Gasphase, haben jedoch aufgrund der Wasserlöslichkeit auch ein hohes Transportpotential in gelöster Phase. Partikelgebundener Transport ist im Gegensatz zu den hochmolekularen PAH in Gas und Wasser eher nicht zu erwarten.

In Abbildung 19 sind die Ergebnisse der eher wasserlöslichen PAH (Massen) und in Abbildung 20 die der hochmolekularen PAH (Konzentrationen) dargestellt. Phenanthren, Fluoranthren und Pyren sind erwartungsgemäß die dominierenden Substanzen in der Wasserphase, jedoch auch in den gesammelten Niederschlagsproben.

Die in den Kartuschen abgeschiedenen Gehalte sind im Spätherbst (07.09.09-11.11.09) am höchsten und fallen dann in den Kälteperioden des Winters bis zum Frühjahr (11.11.09-18.05.2010) rapide ab, obwohl eigentlich eine Zunahme der Konzentrationen im emissionsintensiven Winterhalbjahr zu erwarten wäre, sofern der Transport durch das Anstehende zeitnah erfolgen würde.

Höhere Konzentrationen in Winterperioden wurden aufgrund der geringen Wasserführung für die PAH festgestellt (Abbildung 20).

Ferner waren über den gesamten Beobachtungszeitraum die hochmolekularen PAH detektierbar, obwohl die Substanzen schlecht wasserlöslich sind. Somit müssen dafür andere Transportmechanismen neben deren Löslichkeit in Wasser vermutet werden. Wie bereits für andere Analyten festgestellt, sind die Backup-Werte in den Sommermonaten aufgrund der durch hohe Durchflussraten bedingten verminderten Retardation in der Probenkartusche erhöht (Abbildung 19).

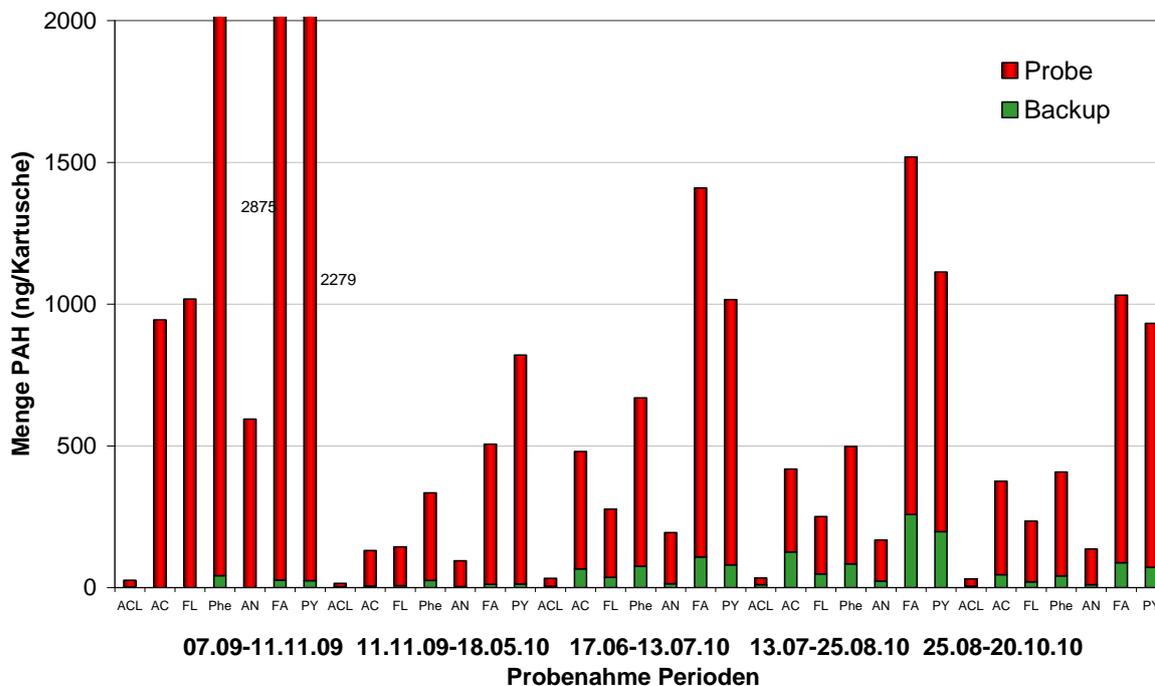


Abbildung 19: Mengen niedermolekularer PAH (ng/Kartusche) in 5 Probenahmeperioden.

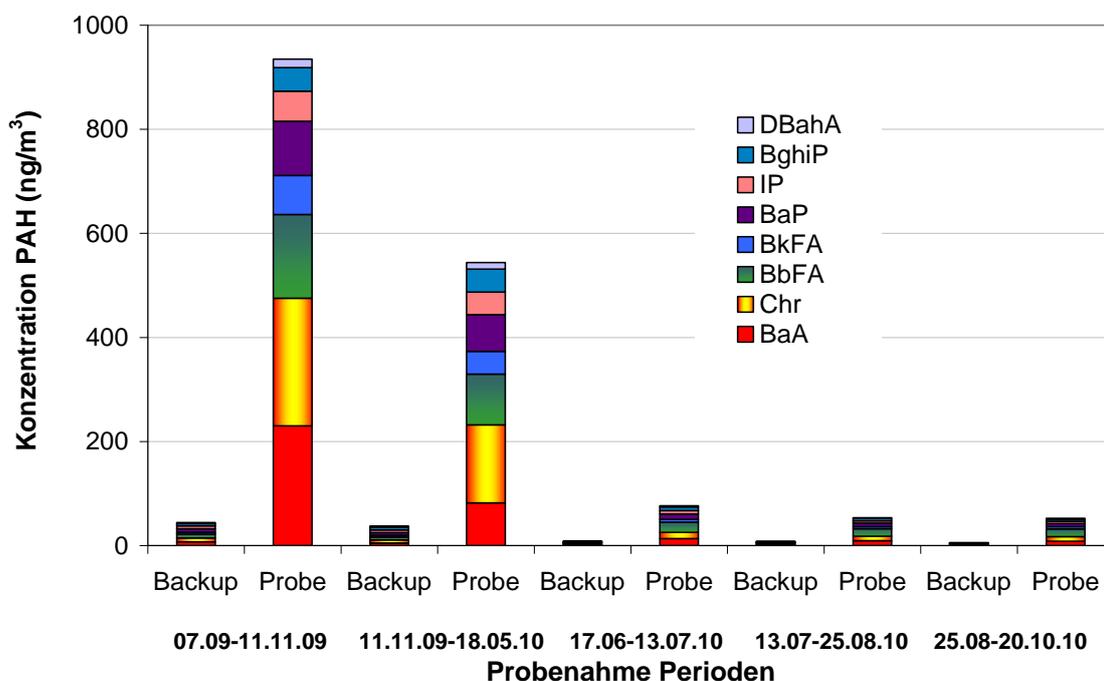


Abbildung 20: Konzentrationen an hochmolekularen PAH (ng/m³) in 5 Probenahmeperioden.

5.5 Probenahmen Quellwasser und Depositionssammler

Ein direkter zeitlicher Vergleich zwischen Niederschlagsmessungen am Schneefernerhaus und im Tunnel ist aufgrund der zeitlichen Verzögerung durch die Wasserpassage in das Tunnelsystem, das Einzugsgebiet der Quelle (bislang noch nicht bekannt) sowie aufgrund der unterschiedlichen Probenahmeperioden nicht naheliegend. Jedoch ist eine Betrachtung von Tendenzen u.a. im Hinblick auf das Verhalten der Substanzen (Retardation, Abbau, Vorkommen etc.) durchaus sinnvoll. Dazu wurden zeitverwandte Sammelperioden betrachtet (in Fett markiert, Tabelle 5). Eine Zusammenstellung aller Perioden findet sich in Tabelle 5.

Tabelle 5: Depositionssammler- und Wasserprobenahmeperioden.

<i>Depositionssammler</i>	<i>Tunnelsystem</i>	<i>Depositionssammler</i>		<i>Tunnelsystem</i>	
Probenahme	Probenahme	Zeit (Tage)	Volumina (L/Periode)	Zeit (Tage)	Volumina (L/Periode)
17.06.09-.08.10.09	07.09.09-11.11.09	113	36.9	65	2158
08.10.09-18.01.10 18.01.10-20.04.10	11.11.09-18.05.10	194	59.7	188	1109
20.04.10-.26.07.10	18.05.10-17.06.10* 17.06.10-13.07.10	97	49.0	56	13577
26.07.10-09.11.10	13.07.10-25.08.10 25.08.10-20.10.10	106	38.9	99	30374

* Periode ausgefallen.

Bemerkenswert sind die Unterschiede in den generierten Volumina der unterschiedlichen Sammeltechniken. Der Oberflächenniederschlag liegt über ein Jahr in derselben Größenordnung ganz im Gegenteil zu den Volumina nach Gesteinspassage, die im Wesentlichen von den Umweltbedingungen hier vor allem von der Temperatur, jedoch zum Teil auch der Einstrahlung (Daten nicht gezeigt) abhängt und in Kapitel 5.2. bereits diskutiert wurde.

Das Vorkommen der Substanzen nach Retardation im Gesteinskörper und möglicherweise die Interaktion mit dem Permafrostkörper für ausgewählte Pestizide ist für die Perioden von Winter bis Frühling in Abbildung 21 dargestellt. Alle Pestizide weisen niedrigere Konzentrationen im Tunnelquellwasser im Vergleich zu den Niederschlagskonzentrationen auf. Weitere Prozesse wie Volatilisierung oder Abbauvorgänge der Substanzen sind natürlich vorwiegend in den Sommermonaten während der Gesteinspassage aktiv. Im Falle der Hexachlorcyclohexane erscheint das γ -Konformer mit der höchsten Wasserlöslichkeit und mit den höchsten Konzentrationen im Vergleich zu α -HCH und β -HCH, wo dieses Verhalten nicht zu beobachten ist (Abbildung 21).

Soweit die Eigenschaften Dampfdruck und Stabilität der Isomere für die Untergrundpassage relevant sind, sollte auch β -HCH ebenso transloziert werden. Jedoch ist dieses Konformer das planarste aller HCHs und könnte somit besondere adsorptive Eigenschaften aufweisen. In der Tat sind auch der Dampfdruck und die Abbaubarkeit von β -HCH wesentlich niedriger, jedoch offenbar aufgrund der Planarität und des Biokonzentrationsfaktors (BCF) der deutlich höchste unter den HCHs ist (Willett et al., 1998). Die $\log K_{ow}$ -Werte der α -, β -, und γ -Isomere sind interessanterweise mit 3.80, 3.81 und 3.72 sehr ähnlich. (Xiao et al., 2004). Somit beruht der hohe BCF des β -HCH offenbar auf Interaktionen mit Molekülen und Oberflächen sowie dessen Stabilität und ist nicht allein durch die Fettlöslichkeit begründet.

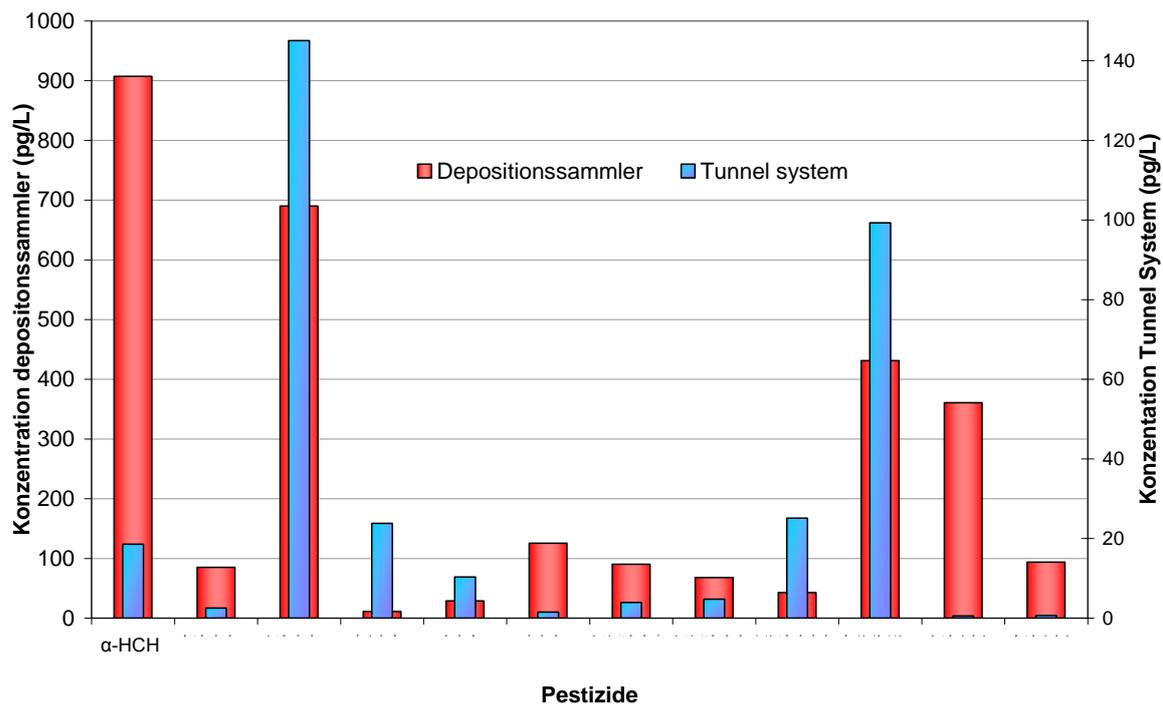


Abbildung 21: Pestizidkonzentrationen (pg/L) der Deposition und des Quellwassers für die Zeiträume vom 08.10.09-20.04.10 und 11.11.09-18.05.10.

Dieldrin, cis-Heptachlorepoxide, PeCB, und HCB sind Substanzen mit relativ guter Wasserlöslichkeit im Vergleich zu anderen Pestiziden (Shen and Wania, 2005). Dadurch werden diese Komponenten relativ gut mit dem Sickerwasser durch das anstehende Gestein bzw. deren Klüfte transportiert. Die Endosulfan-Isomere folgen diesem Trend nicht und sind sehr wahrscheinlich aufgrund ihrer Instabilität gegen Oxidation zu Endosulfansulfat unter aeroben Bedingungen oder zu Endosulfandiol unter anaeroben Bedingungen umgesetzt worden. Dazu sind zukünftig Bestätigungsuntersuchungen geplant.

Die Befunde der Sommerperiode sind in Abbildung 22 dargestellt. In diesem Zeitraum wurden die höchsten Abflussvolumina beobachtet (30 Mal mehr Abfluss in der Hälfte der Zeit). Die stabilen Substanzen mit hohen Wasserlöslichkeiten werden auch mit hohen Konzentrationen beobachtet. Jedoch sind aufgrund der hohen Abflussmengen, der Umweltbedingungen und der Stoffeigenschaften einige Veränderungen zu vermerken. Die hohen Sommertemperaturen verursachen eine erhöhte Verdampfung von der Oberfläche, so dass weniger Substanz für die Untergrundpassage zur Verfügung steht. Speziell γ -HCH zeigt eine Minderung der im Quellwasser aufgefundenen Mengen. Kalkuliert man jedoch die Frachten der einzelnen Substanzen in den Untergrund, so werden in den Sommermonaten deutlich höhere Mengen an Pestiziden in den Untergrund bzw. mit dem Quellwasser transportiert. Dies gilt insbesondere für die besser wasserlöslichen Komponenten Dieldrin, cis-Heptachlorepoxid, PeCB und HCB.

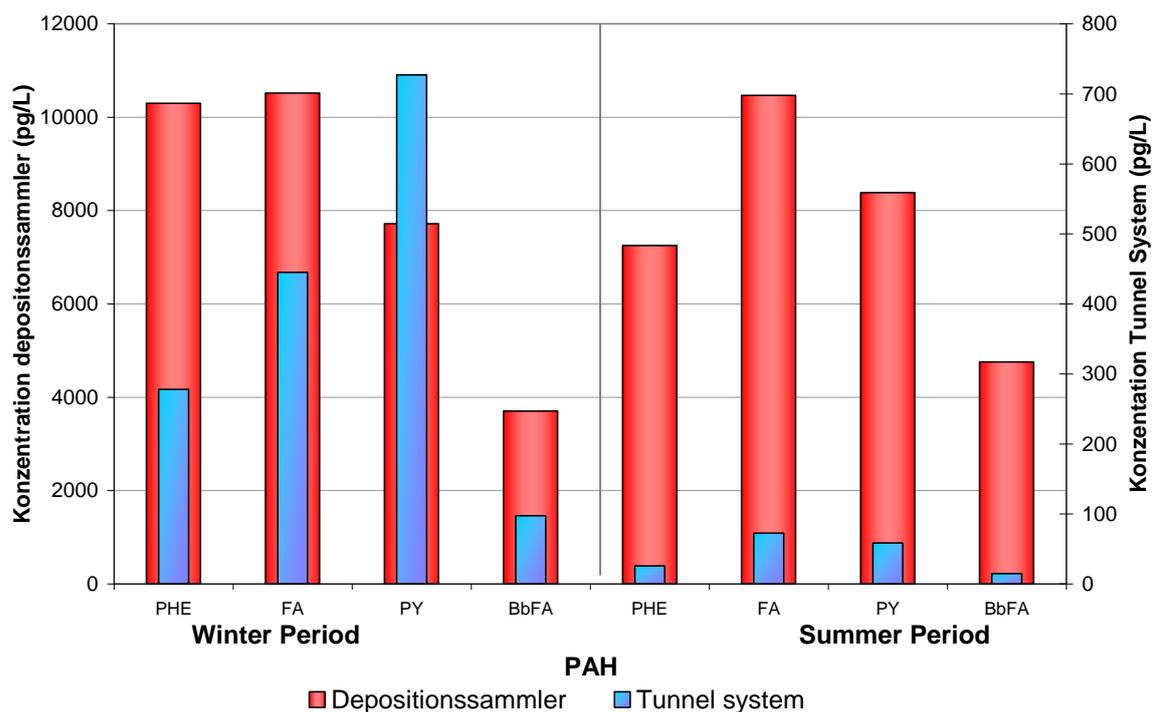


Abbildung 23: Konzentrationen an PAH (pg/L) im Niederschlag und im Quellwasser in den Sommer- und Winterperioden. PHE: Phenanthren, FA: Fluoranthen, PY: Pyren, BbFA: Benzo(b)fluoranthen.

6 Ausblick und weitere Arbeiten

Nach langwierigen Vorbereitungen und Beobachtungen wurden 2 Messstellen zur Untersuchung der POP in alpinem Quellwasser etabliert. Für klare Interpretationen diverser Aspekte (saisonale Einflüsse, Einfluss des Permafrostkörpers, Zusammenhang zwischen Oberflächendeposition und Schüttung sowie Trendanalysen und Klimaänderung) ist vorgesehen, die Untersuchungen weiterzuführen. Ferner besteht Interesse der Hydrogeologie und des Konsortiums Schneefernerhaus an den Daten zur Schüttung. Auch die Isotopenanalysen sollen sporadisch weiter durchgeführt werden, um den Einfluss des Permafrostkörpers zu beobachten. Ferner steht die Messstelle im Zusammenhang mit einem Antrag zum Einfluss des Skitourismus am Zugspitzplatt, der zur Entscheidung vorgelegt wurde und in dem diese Untersuchungen als Referenz dienen können, da das Einzugsgebiet der Messstellen oberhalb der intensiven Skitourismusaktivitäten liegt.

Aufgrund der Programmatik der Arbeitsgruppe am Helmholtz Zentrum innerhalb der dortigen Programmorientierten Förderung besteht ferner ein Eigeninteresse, diese Arbeiten in diesem Zusammenhang weiter zu verfolgen. Mittelfristig werden dadurch sowohl Synergismen für das Konsortium Umweltforschungszentrum Schneefernerhaus, Helmholtz Zentrum München, LfU Bayern und innerhalb der Wasserinitiative des BMBF (Water Horizon Conferences) zu erwarten sein.

Technisch wird nun eine Fernüberwachung der Messstellen eingerichtet, um die erforderlichen Probenahmevolumina optimaler abgreifen und auf Störungen sofort reagieren zu können.

7 Anmerkungen

Im Nationalpark Berchtesgaden war eine ursprünglich vorgesehene ganzjährige Probenahme an einer potentiellen Messstelle bislang nicht möglich. Die Messstelle läge an einem Wanderweg mit vorhersehbaren Problemen bei der Sicherheit der Probenahme, da dort die Wanderer Wasser fassen. Zudem wäre eine Abdichtung gegen die Atmosphäre problematisch. Im Winter ist damit zu rechnen, dass die Zugänglichkeit aufgrund hoher Schneemassen nicht möglich ist und die Probenahmeapparatur durch Frosteinwirkung zerstört wird. Um letzteres Problem abzuwenden, wären bauliche Maßnahmen und eine „Schließung“ der offenen Quellanwendung notwendig geworden.

Messstellen im Freiland müssten ebenso unterirdisch angelegt werden, so dass ein Einfrieren, ein Luftaustausch und das Erscheinungsbild eine ungestörte Probenahme nicht gefährden. Eine derartige Auslegung der Probenahme soll am Zugspitzplatt im Bereich des Partnachursprungs erprobt werden. Jedoch ist auch dort bei schwierigen Wetterverhältnissen die Zugänglichkeit ggf. saisonal eingeschränkt.

Zudem ist die Hydrogeologie dort vollkommen anders, so dass entschieden wurde, zwei Messstellen in unterschiedlicher Entfernung zum Permafrostkörper der Zugspitze zu etablieren, so dass dadurch doch aussagekräftigere Ergebnisse erwartet werden können. Für einen Vergleich bzw. die Untersuchung des Einflusses eines Permafrostkörpers auf die Wasserqualität ist eine vergleichbare Hydrogeologie jedoch von Vorteil, da das Retardationsverhalten und die Degradationsprozesse einen Unterschied überlagern werden und der Einfluss des Permafrostkörpers so nicht herausgearbeitet werden kann. Zum Zeitpunkt der Antragstellung war noch nicht bekannt, dass es die Möglichkeit am UFS gibt für die Untersuchungen einen Gradientenansatz bei vergleichbarer Hydrogeologie für die Untersuchungen vorzusehen. Bei weiterer Beobachtung scheint es möglich zu sein, den Gradientenansatz am UFS um eine weitere Messstelle zu erweitern. Für Untersuchungen zum Einfluss unterschiedlicher Hydrogeologien auf die Qualität der Grundwassernachbildungsqualität wäre eine Messstelle im Nationalpark sicherlich interessant.

8 Literatur

- Beyer, A., Wania, F., Gouin, T., Mackay, D., Matthies, M.: *Environ. Toxicol. Chem.*, 21, 941-953, 2002.
- Bogdal, C., Schmid, P., Zennegg, M., Ansellmetti, F.S., Scheringer, M., Hungerbühler, K.: *Environ. Sci. Technol.*, 44, 4063-4069, 2010.
- Clark, I., Fritz, P.: *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. CRC Press LLC, Boca Raton, USA, 328, 1997.
- Çok, I., Donmez, M.K., Uner, M., Demirkaya, E., Henkelmann, B., Shen, H., Kotalik, J., Schramm, K.-W.: *Chemosphere*, 76, 1563-1571, 2009.
- Horstmann, M., McLachlan, M.S.: *Atmos. Environ.*, 32, 1799-1809, 1998.
- Ingerson, E., Pearson, F.J.: Estimating of age and rate of motion of groundwater by the ^{14}C method. In: Hiyake, Y., Koyama, T. (eds) *Recent researches in the fields of atmosphere, hydrosphere and nuclear geochemistry*, Nagoya University, 263-283, 1964.
- Krautblatter, M., Verleysdonk, S., Flores-Orozco, A., Kemna, A.: *Geophys. Res. Abstr.*, 11, EGU 2009-7924, 2009.
- Krautblatter, M., Verleysdonk, S., Flores-Orosco, A., Kemna, A.: *J. Geophys. Res. Earth Surf.*, 115, F0 2003, 2010.
- Levin, I., Kromer, B., Schoch-Fischer, H., Bruns, M., Münnich, M., Berdau, D., Vogel, J.C., Münnich, K.O.: $\delta^{14}\text{C}$ record from Vermunt. In *Trends: A Compendium of Data on Global Change. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., U.S.A.* 1994.
- Maloszewski, P., Zuber, A.: Lumped-parameter models. In: *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle, Vol. VI, Modelling*, 2001.
- Münnich, K.O.: *Naturwissenschaften*, 44: 32-39, 1959.
- Schramm, K.-W., Fischer, N., Henkelmann, B.: *Organohal. Comp.*, 71, 724-727, 2009.
- Shen, L. and Wania, F.: *J. Chem. Eng.*, 50, 742-768, 2005.
- Smethie, W.M., Solomon, D.K., Schiff, S.L., Mathieu, G.G.: *J. Hydrol.*, 130, 279-297, 1992.
- Wang, J., Bi, Y., Pfister, G., Henkelmann, B., Zhu, K., Schramm, K.-W.: *Chemosphere*, 75, 1119-1127, 2009.
- Willet, K., Ulrich, E., Hites, R.: *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2197-2207, 1998.
- Xiao, H., Li, N., Wania, F.: *J. Chem. Eng. Data*, 49, 173-185, 2004.

Anhang 1

Tabelle 6: Konzentrationen an PCB (pg/m³) in fünf Probenahmeperioden (Periode 18.05.10-17.06.10 ist ausgefallen) im Tunnelsystem. n.n.: nicht nachweisbar.

<i>Periode</i>	<i>07.09.09-11.11.09</i>		<i>11.11.09-18.05.10</i>		<i>17.06.10-13.07.10</i>		<i>13.07.10-25.08.10</i>		<i>25.08.10-20.10.10</i>	
Verbindung	<i>Backup</i>	<i>Probe</i>								
<i>Indikator PCB</i>										
PCB #28	123	1750	509	1791	27	59	14	44	32	96
PCB #52	145	2766	445	3642	44	176	69	165	52	273
PCB #101	165	3655	537	5952	46	280	86	268	66	446
PCB #138	165	1684	357	2413	32	218	51	191	38	263
PCB #153	190	2665	472	4074	40	253	73	245	54	352
PCB #180	122.5	835	226	1149	23	128	30	120	25	167
<i>Non-ortho PCB</i>										
PCB #77	11.2	50.1	22.9	13.4	n.n.	0.9	1.2	2.3	1.3	1.6
PCB #81	n.n.	4.3	n.n.	n.n.	n.n.	1.1	0.3	n.n.	n.n.	0.1
PCB #126	0.31	1.3	1.1	1.9	n.n.	n.n.	n.n.	0.1	n.n.	0.1
PCB #169	0.75	0.70	n.n.	1.9	n.n.	n.n.	n.n.	1.1	n.n.	0.1
<i>Mono-ortho PCB</i>										
PCB #105	45	362	96	374	5.9	19	4.9	18.9	7.2	27.1
PCB #114	4.7	32.2	7.0	66	1.5	4.3	1.4	3.4	1.4	9.0
PCB #118	100	908	193	807	14.2	52	14.9	50	16.2	77.8
PCB #123	2.7	139	n.n.	59	n.n.	4.2	1.2	3.6	0.9	6.9
PCB #156	24.3	131	42	111	2.4	9.2	2.3	8.7	n.n.	13.3
PCB #157	5.3	29.4	5.4	35	n.n.	4.3	1.4	4.8	n.n.	8.1
PCB #167	9.8	76.1	25.2	119	0.4	9.3	2.1	9.7	n.n.	15.2
PCB #189	4.4	20.5	5.9	26	n.n.	2.7	0.9	2.5	n.n.	4.6

Anhang 2

Tabelle 7: Pestizidkonzentrationen (pg/m³) in fünf Probenahmeperioden (Periode 18.05.10-17.06.10 ist ausgefallen) im Tunnelsystem. n.n.: nicht nachweisbar.

<i>Periode</i>	<i>07.09.09-11.11.09</i>		<i>11.11.09-18.05.10</i>		<i>17.06.10-13.07.10</i>		<i>13.07.10-25.08.10</i>		<i>25.08.10-20.10.10</i>	
Verbindung	<i>Backup</i>	<i>Probe</i>								
α -HCH	25.6	3978	781	18554	251	1534	1045	1118	268	1328
β -HCH	69.3	1467	301	2527	88.4	413	274	260	162	617
γ -HCH	251	24560	5291	145076	839	4449	1984	2135	990	5120
δ -HCH	30.6	239	164	636	15.7	70	33	37.2	20.7	65.1
ϵ -HCH	n.n.	90.5	108	521	9.6	38.2	19.8	22	13.5	47.5
PeCB	42.4	12599	724	23791	630	5817	1259	4441	682	5825
HCB	81	7677	898	10305	561	3645	1364	2735	685	4634
PCA	24.8	1714	165	1484	110	633	366	620	200	1003
OCS	9.5	33.8	18.4	59	1.7	5.4	2.6	6	1.5	9.6
4,4'-DDT	302	2000	398	3931	36.1	219	55.9	113	52	306
2,4'-DDT	79	2167	376	4747	49.6	306	133	229	75.6	471
4,4'-DDD	89.2	244	n.n.	n.n.	3.0	16.3	8.4	14	4.5	22.8
2,4'-DDD	8.3	122	21.6	297	7.3	40.4	27.2	39.7	11.3	54.4
4,4'-DDE	64.7	3950	226	4766	45.6	360	85	302	69.8	573
2,4'-DDE	9.8	834	54.1	1819	11.1	81.5	24.6	65.2	15.7	131
trans-CHL	3.2	2024	202	1525	131	647	416	436	272	1093
cis-CHL	3.5	2621	271	2010	199	968	639	671	449	1961
oxy-CHL	n.n.	800	74.8	367	54.4	290	163	165	110	410
HC	4.1	94.3	26.4	160	2.1	11.2	6.8	7.1	3.7	21.3
cis-HCE	60.6	38234	4156	25089	2841	14638	8623	8394	5543	25259
trans-HCE	n.n.	n.n.								
Aldrin	3.6	41.9	27.2	259	7	46.3	20.9	38	4.4	24.6
Dieldrin	243	155925	15680	99274	10444	57359	34636	34348	22478	85714
Endrin	39.7	22300	1855	12505	1442	8092	5271	5074	3097	13794
α -Endo	31.9	715	280	513	223	1245	247	251	71.7	293
β -Endo	34	1707	307	628	324	1697	623	650	193	858
Methoxy-chlor	42.6	454	37.8	117	n.n.	n.n.	7.2	n.n.	5.3	14.1
Mirex	1.7	4.1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Anhang 3

Tabelle 8: Konzentrationen an PAH (ng/m³) in fünf Probenahmeperioden (Periode 18.05.10-17.06.10 ist ausgefallen) im Tunnelsystem. n.n.: nicht nachweisbar. Naphthalin war nicht analysierbar.

<i>Periode</i>	<i>07.09.09-11.11.09</i>		<i>11.11.09-18.05.10</i>		<i>17.06.10-13.07.10</i>		<i>13.07.10-25.08.10</i>		<i>25.08.10-20.10.10</i>	
Verbindung	<i>Backup</i>	<i>Probe</i>								
Acenaphthylen	1.3	10.6	2.9	10.4	0.28	1.7	0.59	1.3	0.45	2.0
Acenaphthen	n.n.	437	5.8	112	4	25.2	7.1	16.4	3.6	26.2
Fluoren	n.n.	471	6.2	123	2.2	14.6	2.7	11.4	1.6	17.0
Phenanthren	19.5	922	22.9	278	4.6	36.1	4.7	23.3	3.3	29.1
Anthracen	n.n.	275	3.1	82.4	0.82	11.0	1.3	8.1	0.83	10.0
Fluoranthen	12.3	1331	10.7	445	6.6	79.1	14.5	70.9	7.0	74.9
Pyren	11.5	1055	11.7	727	4.9	56.9	11.1	51.5	5.7	68.3
Benzo(a)anthracen	7.1	230	4.8	82	1.3	13.2	1.3	9.2	0.9	8.2
Chrysen	7.3	245	5.9	150	1.1	12	1.2	8.6	0.78	9.0
Benzo(b)-fluoranthen	7.6	161	5.8	97.2	2.1	19.5	2.3	14.4	1.6	14.8
Benzo(k)-fluoranthen	3.5	75.2	3.2	43.8	0.68	5.8	0.64	4.1	0.45	4.4
Benzo(a)-pyren	6.7	104	5.0	70.5	1.0	9.9	1.0	6.7	0.68	6.0
Indeno(1,2,3-c,d)-pyren	5.5	57.8	5.3	43.5	0.81	6.9	0.77	4.6	0.57	4.3
Benzo(g,h,i)-perylen	4.7	45.3	5.7	44.2	0.81	6.9	0.77	4.6	0.57	4.3
Dibenzo(a,h)-anthracen	1.8	16.6	1.6	12.6	0.27	2.1	0.24	1.3	0.16	1.2