

Untersuchung ausgewählter organischer Schadstoffe und Zustandsindikatoren in Oberflächensedimenten des Jadebusens

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften

der

Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

zur Erlangung des Grades und Titels einer

Doktorin der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

angenommene Dissertation

von

Angelika D. Klugkist

geboren am 16.08.1981 in Aurich

Erstreferent: Prof. Dr. Jürgen Rullkötter

Korreferent: Prof. Dr. Hans-Jürgen Brumsack

Tag der Disputation: 12.08.2014

Teile dieser Arbeit wurden auf folgenden Tagungen präsentiert

North German Meeting on
Organic Geochemistry (NGOGM)
Hamburg, 2.9.2010

Vortrag: PAHs in surface sediments of the
Jade Bay – first results.

25th International Meeting on
Organic Geochemistry (IMOG)
Interlaken, 18. bis 23.09.2011

Poster: Polycyclic aromatic hydrocarbons in
surface sediments of the Jade Bay, North Sea,
Germany. Klugkist, A., Scholz-Böttcher, B., Rull-
kötter, J.

Jadebusen Symposium
Wilhelmshaven, 6. bis 7.10.2011

Vortrag: Relationship between PAHs and organic
matter in the Jade Bay.

International Symposium
on the Ecology of the Wadden Sea
Texel, 10. bis 14.10.2011

Poster: Polycyclic aromatic hydrocarbons in
surface sediments of the Jade Bay, North Sea,
Germany. Klugkist, A., Scholz-Böttcher, B., Rull-
kötter, J.

Danksagung

Eine Arbeit wie die vorliegende entsteht nicht allein aus eigenem Engagement heraus, sie braucht immer auch ein Umfeld vielfältiger Unterstützung und Anregung.

In diesem Sinne gilt mein Dank Prof. Dr. Jürgen Rullkötter, der mir als Leiter der Arbeitsgruppe Organische Geochemie und Antragsteller für das Jadebusen-Teilprojekt 3 die Möglichkeit eröffnete, tätig zu werden und im Weiteren die Umsetzung eigener Ideen und Ziele immer gerne und unkompliziert förderte.

Weiterhin sei an dieser Stelle Prof. Dr. Hans-Jürgen Brumsack für die Übernahme des Korreferats gedankt.

Ganz besonders danken möchte ich Dr. Barbara Scholz-Böttcher, die als meine Betreuerin wichtigste Ansprechpartnerin für alle Fragen rund um diese Arbeit war. Sie stand mir mit ihrer fachlich-analytischen Kenntnis und vielen Anregungen zur Seite, und natürlich war sie es auch, die meinen Text einer kritisch-konstruktiven Prüfung unterzog.

Keinesfalls fehlen auf meiner Dankesliste dürfen die „Jadebusenprojektler“.

Mein Dank gilt Prof. Dr. Gerd Liebezeit für die Zusammenarbeit im Jadebusenprojekt.

Ein großes Dankeschön richte ich an Dr. Melanie Beck, Teilprojektkoordinatorin und Kollegin, die mir u.a. ihre anorganischen Daten unkompliziert zur Verfügung stellte.

Ein herzlicher Dank gilt auch Thorsten Stiehl, verlässlicher Mitstreiter im Projekt, nicht zuletzt für die Weitergabe interessanter Jadebusen-Daten, die er im Zuge seiner „Data Warehouse Recherche“ ausgrub.

Danken möchte ich darüber hinaus Dr. Jürgen Meyerdirks, der mir das nötige Detail-Wissen zur zufriedenstellenden Gestaltung meiner GIS-Jadebusenkarten vermittelte.

Und natürlich Ulrike Schückel, die auf meine kleine Idee hin ihren Datensatz durchforstete und mir die relevanten Daten zukommen ließ.

Außerdem danke ich den fleißigen Probenehmern, die schon vor meiner Zeit am ICBM die vielen Sedimentproben aus dem Jadebusen holten sowie René Ungermann, der als studentische Hilfskraft den größten Teil der Jadebusen-Korngrößenmessungen durchführte.

Sehr wohlgeföhlt habe ich mich in der Arbeitsgruppe Organische Geochemie. Danken möchte ich Anke Müllenmeister und Regina Grundmann für ihre Unterstützung im Laboralltag, Charlotte Versteegen für die Messungen am Cube und Bernd Kopke für die Analysen am Isotopenmassenspektrometer sowie Björn Kempken und Robert Brünjes, die sich als studentische Hilfskräfte vor allem auf das UIC einließen.

Ohne die Hilfe von Keno Faust und Lene Meiners, Auszubildende in der Arbeitsgruppe, wie auch von Hergen Haase, der unser Team für einige Zeit verstärkte, hätte der PAK-Jadebusenprobensatz nicht in dem vorliegenden Umfang aufgearbeitet werden können. Vielen Dank dafür!

Dr. Jürgen Köster danke ich für seine große Hilfsbereitschaft, z.B. in Computerfragen. Vor allem aber wird mir die frische Begeisterung und Diskussionsbereitschaft im Gedächtnis bleiben, mit der er sich auf die unterschiedlichsten wissenschaftlichen Themengebiete einließ.

Aus den Reihen der Modellierer danke ich Oliver Bleich, der aufbauend auf seiner Bachelorarbeit die in dieser Arbeit verwendete FVCOM-Simulation durchführte. Ein großes Dankeschön auch an Dr. Karsten Lettmann, der dieses Modellierungs-Projekt betreute und sich darüber hinaus die Zeit nahm, mir Fragen zu seinem Fachgebiet zu beantworten und die Teile dieser Arbeit, die sich mit seinem Themengebiet befassen, Korrektur zu lesen.

Neben fachlicher Zuwendung braucht es immer auch den persönlichen Rückhalt, um ein Vorhaben wie dieses bis zum Ende durchzuführen.

Hier möchte ich in erster Linie meiner Familie für ihre große Unterstützung danken.

Ein Dankeschön aber auch an meine vielen lieben Freunde, die sich immer wieder etwas einfallen ließen, um mich abzulenken und zu motivieren.

Zu letzteren zu zählen sind auch viele meiner nun zum Teil bereits in alle Winde verstreuten Weggefährten aus der AG OGC und AG MBG, die meine Zeit am ICBM unverwechselbar machten.

Anmerkungen

Das Jadebusenprojekt

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen eines Verbundprojektes, des „Jadebusenprojekts“ und war angesiedelt im Teilprojekt 3: „Natürliche und anthropogen bedingte Dynamik von Nährstoffen, Schwermetallen, organischen Schadstoffen und Markersubstanzen im Jadebusen – Erfassung von der Grundlagendaten für eine niedersächsische Küstendatenbank im Sinne einer *Baseline Study*“.

Antragssteller: Prof. Dr. Jürgen Rullkötter

Laufzeit des Teilprojekts 3: 01.09.2008 bis 30.08.2011.

Weitere Teilprojekte:

Teilprojekt 1:

Geologische, geophysikalische, kulturhistorische und benthosökologische Entwicklung des Jadebusengebietes

Teilprojekt 2:

Disziplinübergreifendes Data Warehouse als georeferenziertes Datenlager und als Schnittstelle für anwenderorientierte Werkzeuge

Das Jadebusenprojekt wurde finanziert durch das Niedersächsische Ministerium für Wissenschaft und Kultur (Niedersächsisches Vorab der VolkswagenStiftung).

Herkunft der Basisdaten des verwendeten GIS-Kartenmaterials

Soweit nicht anders aufgeführt, stammen die Basisdaten der verwendeten Jadebusenkarten vom LGLN (Landesamt für Geoinformation und Landentwicklung Niedersachsen). Sie wurden im Rahmen des Jadebusenprojekts in der Arbeitsgruppe Integrative Modellierung (AG IM) modifiziert und dann im „Jadebusenportal“ zur individuellen Verwendung und Gestaltung bereitgestellt.

Messdaten des NLWKN

Der NLWKN erhebt in einem Zeitintervall von 3 Jahren Daten zu polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen an 4 Stationen in einem Transekt an der Westküste des Jadebusens. Die Daten der Jahre 1997 bis 2009 wurden im Rahmen der Jadebusenprojekt-bezogenen Datenrecherche von Thorsten Stiehl durch den NLWKN zur Verfügung gestellt.

Kurzfassung

Gehalte, Eintrittspfade und Verteilungsmechanismen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (15-EPA-PAKs) im Jadebusen (Deutsche Bucht) bilden den Untersuchungsschwerpunkt der vorliegenden Arbeit. Der Studie liegt ein engmaschiges, das Untersuchungsgebiet weitgehend abdeckendes Beprobungsraster zugrunde. Die Quantifizierung der PAKs (138 Proben) erfolgte an einem UPLC-System mit Fluoreszenzdetektion. Ergänzend wurde eine mögliche Verschmutzung der Bucht mit fossilen gesättigten Kohlenwasserstoffen an repräsentativen Proben unter Verwendung ausgewählter geochemischer Biomarker (CPI-Werte (74 Proben), Hopan- und Steran-Verhältnisse (23 Proben)) untersucht.

Im Rahmen der Fragestellung wurde das „System Jadebusen“ hinsichtlich abiotischer und biotischer Faktoren charakterisiert, die einen Einfluss auf die Verteilung von hydrophoben Schadstoffen haben. Hierbei handelt es sich um die lokale Korngrößenverteilung der Sedimente als Abbild des Strömungs- und Ablagerungsregimes sowie Gehalte, Verteilung und Zusammensetzung des organischen Materials, letztere ausgedrückt durch C/N-Verhältnisse und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte.

- Die PAK-Konzentrationen im Jadebusen (EPA-15) reichen von 7 bis 652 $\mu\text{g kg}^{-1}$ TM. Somit liegen alle analysierten Proben über der in dieser Studie bestimmten natürlichen Hintergrundbelastung des Jadebusens von 5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ TM. Dennoch ist die PAK-Belastung in der gesamten Bucht nach unterschiedlichen aktuellen Bewertungskriterien als gering einzustufen.

- Etablierte PAK-Einzelkomponentenverhältnisse und die PAK-Signatur der Sedimente deuten auf die unvollständige Verbrennung fossiler Kohlenwasserstoffe (Hausbrand, Kraftfahrzeug-/Schiffsverkehr) als vorherrschende Quelle der PAKs in der Jadebusenregion.

- Weitgehend übereinstimmende PAK-Signaturen zweier städtischer Staubproben und nahezu aller Jadebusensedimente weisen die Stadt Wilhelmshaven als Haupt-PAK-Emittenten in der Region aus. Urbaner Oberflächenabfluss in das Hafenbecken und die anschließende Verbreitung durch den Tidestrom von am Eingangsbereich des Jadebusens verklapptem Hafenschlick wird als Haupteintragspfad eingestuft. So lässt die Konzentrationsverteilung der PAKs im Jadebusen in Kombination mit einem auf FVCOM basierenden Strömungsmodell den Schluss zu, dass es sich bei den eng benachbarten Klapstellen um Punktquellen mit entscheidendem Einfluss in der Bucht handelt. PAK-Einträge durch die Siele, die Nordsee und durch äolische Deposition werden demgegenüber als untergeordnet bewertet.

- Eine flächendeckende Belastung des Jadebusens mit fossilen gesättigten Kohlenwasserstoffen als Folge des Schiffsverkehrs (Haupteintrag: Baggergut aus dem Hafenbereich von Wilhelmshaven) wurde auf der Basis der untersuchten geochemischen Biomarker festgestellt. Diese Belastung ist nach

behördlichen Vorgaben als unbedenklich zu klassifizieren.

- Im Jadebusen sind alle Korngrößenklassen von grob (hoher Anteil der Fraktion $>63 \mu\text{m}$) bis fein (über 90% der Fraktion $<6,3 \mu\text{m}$) meist als Mischsedimente vertreten. Ihre Verteilung im Untersuchungsgebiet spiegelt den Einfluss der Strömungs- und der vorherrschenden Windverhältnisse wider. Erhöhte Feinkornanteile im Priel des zentralen Jadebusens stehen möglicherweise mit der Verklappung schllickigen Hafensediments in der näheren Umgebung in Zusammenhang.

- Der Anteil des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) in den Sedimenten des Jadebusens liegt bei 0,05 bis 3,62%. Die TOC-Gehalte in den Prielen sind tendenziell höher als auf den Watten. $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von -20,48 bis -22,98‰ und C/N-Verhältnisse von 6 bis 10 für einen Großteil der untersuchten Sedimente legen eine vorwiegend marine Herkunft des organischen Materials im Jadebusen nahe.

- Das organische Material im Jadebusen ist größtenteils an Tonminerale assoziiert. Hinweise auf freies organisches Material gibt es vorwiegend für Proben aus den Prielen

- Pyrolytische PAKs liegen fest an Rußpartikel gebunden vor. Nach dem Ansatz von Oen et al. (2006) wurde der Anteil des Black Carbon am TOC auf unter 1% geschätzt und aufgrund dessen auf eine Separierung verzichtet. Anhand der Gegenüberstellung von PAKs und Korngrößenverteilung lässt sich für den Black Carbon im Jadebusen eine Größe von $<2 \mu\text{m}$ ableiten.

- Vorausgesetzt, die PAK-Verteilung im Jadebusen wird vornehmlich von den physikalischen Eigenschaften des Black Carbon bestimmt, sedimentiert dieser unter Bildung von Agglomeraten mit z.B. Tonpartikeln und organischem Detritus vor allem in den strömungsberuhigten Bereichen der Bucht. Hierbei stellt sich ein „Jadebusen-spezifisches“ Verhältnis zwischen dem PAK-belasteten Black Carbon und dem vorwiegend marinen Detritus ein, das indirekt durch ein PAK-TOC-Verhältnis von 10 bis 25 μg PAK pro g TOC ausgedrückt wird.

- PAKs und die meisten in den Jadebusensedimenten untersuchten Metalle (Haupt- und Spurenelemente; Beck et al., 2013) weisen dieselben räumlichen Belastungsschwerpunkte in der Bucht auf, charakterisiert durch die höchsten gemessenen Anteile an Feinkornfraktion (Tonpartikel, organischer Detritus, Black Carbon). Somit kann über die PAK-Verteilung auf den Belastungstrend weiterer mit der Feinkornfraktion assoziierter Schadstoffe im Jadebusen geschlossen werden und umgekehrt. Alternativ besteht die Möglichkeit, diese Einschätzung auf der Basis einiger weniger repräsentativer Schadstoffdaten und der Verteilung der Feinkornfraktion im Ablagerungsraum vorzunehmen, ausgedrückt durch den prozentualen Anteil von Al + TOC. Sowohl der Aluminium- als auch der TOC-Gehalt lassen sich hierbei vergleichsweise einfach ermitteln.

Abstract

Input, distribution mechanisms and content of polycyclic aromatic hydrocarbons (15-EPA-PAHs, 138 samples) in surface sediments of the Jade Bay (German Bight) are the main subject of this work. The study is based on a high resolution sampling grid, covering the study area to a large extent. Quantification was carried out by applying ultrahigh performance liquid chromatography (UPLC) coupled with fluorescence detection. Complementarily selected geochemical saturated hydrocarbon biomarkers (CPI-values (74 samples) and hopane and sterane ratios (23 samples)) were used to assess the study area for a potential contamination by fossil hydrocarbons.

Additionally the effects of abiotic and biotic factors (grain size distribution reflecting the local current strength, TOC content, distribution and quality (the latter expressed by C/N ratios and $\delta^{13}\text{C}$ signatures) known to have an influence on the distribution of hydrophobic contaminants were investigated.

- The PAH contents in the study area range from 7 to 652 $\mu\text{g kg}^{-1}$ dry weight (dw). All analyzed sediments show an anthropogenic impact in excess of the natural background concentration (5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ dw) of PAHs in the Jade Bay. Nevertheless, the whole Jade Bay can be categorized as not seriously polluted considering latest assessment criteria.

- PAH ratios and the PAH fingerprints of the sediments indicate that PAHs in the Jade Bay region basically derive from incomplete combustion of fossil hydrocarbons (e.g. domestic heating and traffic/shipping traffic).

- Jade Bay sediments and two representative street dust samples collected in Wilhelmshaven exhibit a distinct similarity in their PAH signatures, indicating Wilhelmshaven to be the main PAH emitter in the region. It is assumed that PAHs predominantly enter the marine environment by urban runoff into the harbor basin. The contaminated harbor sludge is regularly dumped in the inlet area of the Jade Bay and spread over the whole area by tidal currents. This conclusion can be drawn from the PAH distribution pattern in the bay together with results of an FVCOM-based current simulation tagging the dumping area as key point source with significant impact. PAH input via tidal gates, the North Sea and aeolic deposition is of minor importance.

- The analyzed geochemical biomarkers show evidence of a broad contamination of the Jade Bay by fossil hydrocarbons, mainly caused by shipping traffic in the harbor area of Wilhelmshaven and by dumping of harbor sludge. Nevertheless, referring to recent standards the pollution is classified as uncritical.

- The grain size distribution in the Jade Bay ranges from coarse (classified by a high content of the fraction $>63 \mu\text{m}$) to fine (more than 90% of the fraction $<6.3 \mu\text{m}$). Most sediments show a mixture of

several grain size fractions. Their distribution in the Jade Bay mirrors the influence of current and the predominant wind direction. Increased proportions of fine sediments in the tidal creak of the central Jade Bay were connected to the fact that fine grained harbor sludge is dumped nearby.

- TOC contents in Jade Bay sediments range from 0.05 to 3.62%. Its concentration in the tidal creaks tends to be higher than on the flats. The organic material in the Jade Bay is mainly of marine origin. For the better part of the examined samples C/N ratios vary from 6 to 10 and $\delta^{13}\text{C}$ signatures from -20.48 to -22.98‰.

- The organic material is mostly associated with the mineral fraction. Indicators for free organic matter are largely found in samples coming from the subtidal area.

- Pyrolytic PAHs are tightly bond to black carbon, mainly soot particles. Based on results of Oen et al. (2006) the black carbon content in the Jade Bay is roughly estimated to contribute less than 1% to the TOC. Therefore, no separation was performed. Considering the relationship between PAHs and grain size distribution it was concluded that the particle size of black carbon in the Jade Bay is mostly smaller than 2 μm .

- It is hypothesized that black carbon basically controls the PAH distribution in the Jade Bay. According to its physical characteristics, it forms agglomerates with clay particles and organic detritus and settles primarily in those parts of the Jade Bay where currents are weak. As a consequence, PAH-loaded black carbon and unpolluted marine detritus develop a “Jade Bay-specific” relation. It can indirectly be expressed by a PAH-to-TOC ratio from 10 to 25 μg PAH per g TOC.

- PAHs and most analyzed metals (major and minor elements; Beck et al., 2013) in the Jade Bay show the same concentration pattern indicating areas with high proportions of the fine fraction (clay minerals, organic detritus, black carbon). Therefore, the PAH distribution indirectly indicates “hot spots” of other contaminants associated with the fine fraction.

Alternatively, this information can be obtained with the help of few representative data of contaminants and the distribution of the fine fraction in the area. The latter one is expressed by the percentaged parameter Al + TOC, which is comparatively easy to be determined.

INHALT

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Zielsetzung	3
2	WISSENSCHAFTLICHE DER GRUNDLAGEN	5
2.1	Der Jadebusen	5
2.2	Herkunftsindikatoren für organisches Material	9
2.2.1	Kohlenstoff-Stickstoff-Verhältnis	9
2.2.2	Kohlenstoffisotope zur Differenzierung zwischen terrestrischen und marinen Eintragsquellen	10
2.3	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	12
2.3.1	Aufbau und chemische Eigenschaften	12
2.3.2	Bildungsprozesse	13
2.3.3	PAK-Quellen, Transportverhalten und Eintragspfade in die aquatische Umwelt	15
2.3.4	Lokale Verteilung von PAKs in der aquatischen (marinen) Umwelt	17
2.3.5	PAK-Abbaumechanismen in Sedimenten	18
2.3.6	Eigenschaften und Schadwirkung von PAKs in der aquatischen Umwelt	19
2.3.7	Quellenidentifizierung unter Verwendung von PAK-Verhältnissen und relativer PAK-Zusammensetzung	21
2.4	Geochemische Biomarker als Schadstoffindikatoren	24
2.4.1	Mineralöl in der marinen Umwelt	24
2.4.2	Geothermische Reifeindikatoren als Marker für einen anthropogenen Mineralöleintrag	27
2.5	Aktuelle politische Regulierungsmaßnahmen zum Schutz der Nordsee	31
3	MATERIAL UND METHODEN	33
3.1	Beprobungsraster und Probenahme im Jadebusen	33
3.2	Übersichtsschema Aufarbeitung	36
3.2.1	Probenvorbereitung und Homogenisierung	37
3.2.2	Extraktion und interne Standardisierung	37
3.2.3	Volumenreduktion und Entschwefelung	38
3.2.4	Fraktionierung durch MPLC	38
3.2.5	Charakterisierung der Kohlenwasserstoff-Fraktionen	39

3.2.6	Wiederfindungen und Reproduzierbarkeit	45
3.3	Elementanalyse	49
3.4	Zur Bestimmung der Messunsicherheit verwendete Formeln	52
3.5	Isotopenmessung	53
3.6	Korngrößenbestimmung	54
3.7	Eingesetzte Reagenzien	55
4	DIE BELASTUNGSSITUATION IM JADEBUSEN	56
4.1	Polycyclische Kohlenwasserstoffe	56
4.2	Quellen der PAKs im Untersuchungsgebiet: Identifizierung durch PAK-Signaturen und Einzelkomponentenverhältnisse	68
4.2.1	Ölbürtige PAKs	76
4.3	Haupt-PAK-Eintragspfade in den Jadebussen	78
4.3.1	Weitere potentielle PAK-Eintragspfade in den Jadebussen	82
4.3.2	Lokale Abweichungen von der Jadebussen-Signatur	88
4.4	Belastung des Jadebusens mit Mineralöl	90
4.4.1	Verteilungsschwerpunkte und Eintrag von Mineralöl im Jadebusen	95
4.4.2	Hinweise auf punktuelle Mineralöleinträge über die PAK-Signatur	97
5	SCHADSTOFFDYNAMIK – PAKS ALS TRACER	99
5.1	Die Korngrößenverteilung im Jadebusen als Spiegel der Sedimentationsbedingungen	99
5.1.1	Die Feinkornfraktion im Jadebusen	103
5.1.2	Grenzen der Korngrößenfraktion <63 µm als Bezugsparameter	103
5.2	PAK-Gehalte der Jadebusensedimente im Verhältnis zur Ton- und organischen Fraktion	106
5.3	Organisches Material im Jadebusen	111
5.3.1	TOC-Gehalte und -Verteilung im Untersuchungsgebiet	111
5.3.2	Zusammensetzung des organischen Materials im Jadebusen	115
5.3.2.1	Organischer Detritus	116
5.3.3	Black Carbon	119
5.3.3.1	Grundlegende Eigenschaften	119
5.3.3.2	Jadebussen – Einschätzung von Größe und Menge des Black Carbon	121
5.4	Ablagerungsprozesse von PAK-belastetem Black Carbon und marinen organischem Material	123
5.4.1	PAK-TOC-Normalisierung – ein Proxy für den Ablagerungstrend im Jadebusen	126

5.4.2	<i>Hediste (Nereis) diversicolor</i> : Ein möglicher Einfluss von Benthoslebewesen auf die PAK-Akkumulation im westlichen Jadebusen	129
5.5	PAKs als Tracer für Belastungsschwerpunkte im Jadebusen im Vergleich mit der geographischen Verteilung von Erdölkohlenwasserstoffen und Metallen	131
6	VERTEILUNG UND SEDIMENTATION VON VERKLAPPTEM HAFENSCHLICK IM JADEBUSEN – EINE MODELLIERUNG MIT FVCOM	135
7	ZUSAMMENFASSENDER SCHLUSSBETRACHTUNG UND AUSBLICK	140
7.1	Zusammenfassung der Ergebnisse	140
7.2	Ausblick	145
8	LITERATUR	147
9	ANHANG	I

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Lage des Jadebusens und der Innenjade an der deutschen Nordseeküste, leicht verändert aus Beck et al. (2013)	5
Abb. 2.2: Lage der Siele und industrieller Anlagen im Jahr 2009 an Jadebusen und Innenjade	6
Abb. 2.3: Die 16 EPA-PAKs	13
Abb. 2.4: Beispiel für „Bay- oder Fjord-Regionen“ bei PAKs, leicht verändert nach Luch und Jacob (2004)	21
Abb. 2.5: Grundstruktur Hopane	29
Abb. 2.6: Grundstruktur Sterane	29
Abb. 3.1: Probenahmelokationen im Jadebusen	35
Abb. 3.2: Übersichtsartige Darstellung der Aufarbeitungsmethode	36
Abb. 4.1: Lokale Verteilung der PAKs im Jadebusen	60
Abb. 4.2: Vergleich der PAK-Signatur der im Rahmen dieser Arbeit und vom NLWKN untersuchten Proben	62
Abb. 4.3: Probenahmestationen in der Innenjade 1997, aus Rinne et al. (2005)	62
Abb. 4.4: Probenahmestationen in der Niederländischen Nordsee aus Klamer et al. (2005), leicht modifiziert	67
Abb. 4.5: Jadebusen-PAK-Signatur	69
Abb. 4.6: PAK-Quotienten: $I123P/(I123P+BghiP)$ zu $FLU/(FLU+PYR)$	70
Abb. 4.7: PAK-Quotienten $ANT/(ANT+PHE)$ zu $FLU/(FLU+PYR)$	71
Abb. 4.8: Verhältnis BaA/CHR	73
Abb. 4.9: Lage der Klappstellen Südreede und Vareler Fahrwasser im Jadebusen	78
Abb. 4.10: PAK-Signatur Jadebusensedimente, Hafensedimente, Straßenstaub	80
Abb. 4.11: Signaturvergleich Jadebusen und Weser (Schwebstoffe)	83
Abb. 4.12: PAK-Signatur Jadebusen und Deutsche Bucht	83
Abb. 4.13: Signaturvergleich des Jadebusens, des Rhein-Maas-Ästuars und der Weser	84
Abb. 4.14: Signaturvergleich des Jadebusens und zweier Lokationen der offenen Nordsee	84
Abb. 4.15: Stationsnetze des BSH, leicht verändert aus BSH (2009)	86
Abb. 4.16: Probenlokationen mit starken Abweichungen von der Jadebusensignatur	88
Abb. 4.17: PAK-Verteilung in Proben des zentralen Jadebusens nach Subtraktion der "Jadebusen-Signatur"	89
Abb. 4.18: Repräsentative <i>n</i> -Alkanverteilung im Jadebusen (Station JB09-Eul-25)	91
Abb. 4.19: Die Werte ausgewählter geochemischer Reifeparameter im Jadebusen	94

Abb. 4.20: Bereiche erhöhter Belastung mit fossilen Kohlenwasserstoffen im Jadebusen, dargestellt auf der Basis des C ₃₀ -Hopan/ISTD-Verhältnisses von Oberflächensedimenten	97
Abb. 5.1: Typische Korngrößenverteilungen in Sedimenten des Jadebusens	100
Abb. 5.2: Anteile der Fraktion <6,3 µm in verschiedenen Bereichen des Jadebusens	101
Abb. 5.3: Gegenüberstellung der absoluten PAK- und relativen TOC-Gehalte der Jadebusen-sedimente, dargestellt als Funktion der Korngrößenfraktionen <6,3, <6,3 und <2 µm	105
Abb. 5.4: Beziehung zwischen dem Aluminium-Gehalt und dem prozentualen Anteil <6,3 µm der Jadebusenproben	107
Abb. 5.5: Beziehung zwischen den Gesamt-PAKs und der Feinkornfraktion (ausgedrückt in chemischen Parametern)	108
Abb. 5.6: Auftragung der absoluten PAK-Gehalte gegen den relativen Aluminiumgehalt	109
Abb. 5.7: Beziehung zwischen der Summe der PAKs und dem TOC-Gehalt	110
Abb. 5.8: Räumliche Verteilung des TOC im Jadebusen	111
Abb. 5.9: Auftragung der relativen Al- gegen die relativen TOC-Gehalte in den Jadebusen-sedimenten	112
Abb. 5.10: Seegrassvorkommen im Jadebusen, aus NLWKN (2010), leicht modifiziert.	118
Abb. 5.11: Vergleichende Darstellung aller untersuchten Sedimentproben in Hinblick auf ihr PAK-zu-TOC-Verhältnis	128
Abb. 5.12: Vergleichende Darstellung der räumlichen Verteilung von Mineralölkohlenwasserstoffen, PAKs und Blei im Jadebusen	134
Abb. 6.1: Gitternetzstruktur des FVCOM-Modells für den Jadebusen (Ausschnitt)	136
Abb. 6.2: PAK-Verteilung im Jadebusen – Vergleichende Darstellung zwischen Realwerten und Simulationsergebnissen	139

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1: Atomare C/N-Verhältnisse verschiedener Organismengruppen, Werte nach Meyers (1994) und Hedges und Oades (1997)	9
Tab. 2.2: Öleinträge in die Nordsee, Schätzung nach Brenk (2003), Datengrundlage von 1993	25
Tab. 2.3: Anzahl der Vorfälle und die Gesamtmengen der Ölaustritte im OSPAR-Gebiet, entnommen aus OSPAR Commission (2010a)	32
Tab. 3.1: Verwendete Extraktionsmethode	37
Tab. 3.2: Parameter der MPLC-Fraktionierung	39
Tab. 3.3: Aufnahmebedingungen für die GC-FID-Analyse	40
Tab. 3.4: GC/MS-Parameter zur Identifizierung der untersuchten geochemischen Biomarker	41
Tab. 3.5: Messparameter des eingesetzten UPLC-Systems	43
Tab. 3.6: Gradientenprogramm für die PAK-Bestimmung an der UPLC	43
Tab. 3.7: Wellenlängenprogramm zur PAK-Analytik	41
Tab. 3.8: Eingesetzte PAK (EPA-16)-Mischstandardstammlösung	44
Tab. 3.9: 6-Punkt-Kalibrierung zur Quantifizierung der PAKs	44
Tab. 3.10: Wiederfindung mit der angewandten PAK-Methode	46
Tab. 3.11: Reproduzierbarkeit der angewandten PAK-Methode	47
Tab. 3.12: Messparameter am vario El cube	49
Tab. 3.13: Messbedingungen für die EA/irm-MS-Analyse	53
Tab. 3.14: Zur Analyse verwendete Chemikalien	55
Tab. 4.1: Vergleich von PAK-Hintergrundwerten, ermittelt aus Kernsedimenten	58
Tab. 4.2: Einstufung der PAK-Höchstbelastung in Jadebusensedimenten	63
Tab. 4.3: PAK-Belastungseinstufung der Jadebusensedimente nach Vorgaben der BfG (2006)	65
Tab. 4.4: PAK-Herkunftsindikatoren	74
Tab. 4.5: Vergleichende Übersicht zu einem potentiellen punktuellen Eintrag petrogener PAKs	98
Tab. 5.1: Unterschiede in der Korngrößenverteilung zwischen eu- und sublitoraler Zone	102
Tab. 6.1: Für das Jadebusen-Strömungsmodell verwendete Parameter	137

Abkürzungen

Å	Ångström
a	anno (Jahr)
Abb.	Abbildung
ASE	Accelerated Solvent Extraction (beschleunigte Lösemittlextraktion)
BC	Black Carbon
BfG	Bundesanstalt für Gewässerkunde
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
BSH	Bundesamt für Schifffahrt und Hydrographie
C _{anorg}	anorganischer Kohlenstoff
C _{ges}	Gesamtkohlenstoff
C _{org}	organischer Kohlenstoff
CPI	Carbon Preference Index (Kohlenstoffzahlbevorzugung)
δ ¹³ C	Verhältnis der stabilen Kohlenstoffisotope (¹³ C/ ¹² C) relativ zum V-PDB-Standard in Promille (‰)
DCM	Dichlormethan
dw	dry weight (Trockenmasse)
EA-irm-MS	Elementanalysator-Isotopenmassenspektrometrie-Kopplung
EU	Europäische Union
FID	Flammenionisierungsdetektor
FVCOM	Unstructured Grid Finite Volume Coastal Ocean Model
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
ISTD	Interner Standard
JB	Jadebusen
Jhdt.	Jahrhundert
J.v.h.	Jahre vor heute
l	Liter
µl	Mikroliter
µg/kg	Mikrogramm pro Kilogramm
mg	Milligramm
Mio.	Millionen
ml	Milliliter
MS	Massenspektrometrie

MSRL	Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie
<i>m/z</i>	Verhältnis Masse zu Ladung
NAKW	Nichtaromatische Kohlenwasserstoff-Fraktion
n.b.	nicht bestimmt / nicht bestimmbar
ng	Nanogramm
N _{ges}	Gesamtstickstoff
NLWKN	Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz
OC	Organic Carbon (organischer Kohlenstoff)
OSPAR	Oslo-Paris-Konvention, 1992, Völkerrechtlicher Vertrag zum Schutz der Nordsee und des Nordostatlantik, mit OSAPR ist häufig die OSPAR-Kommission als ausführendes Organ gemeint
p.a.	pro analysis (zur Analyse)
PAKs	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PFK	Perfluorkerosin
s	Sekunde
<i>sp.</i>	Species
t	Tonne
Tab.	Tabelle
TOC	Total Organic Carbon (gesamter organischer Kohlenstoff)
TOM	Total Organic Material (gesamtes organisches Material)
TM	Trockenmasse
u.a.	unter anderem
UBA	Umweltbundesamt
UNESCO	United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (Organisation der Vereinten Nationen für Erziehung, Wissenschaft und Kultur)
UPLC	Ultra Performance Liquid Chromatography
US-EPA	U.S.-Environmental Protection Agency (Amerikanische Umweltbehörde)
V-PDB-Standard	Vienna-Pee-Dee-Belemnite-Standard
WSA	Wasser- und Schifffahrtsamt
z.B.	zum Beispiel

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Na	Naphthalin
ACY	Acenaphthylen
ACE	Acenaphthen
FL	Fluoren
PHE	Phenanthren
ANT	Anthracen
FLU	Fluoranthen
PYR	Pyren
BaA	Benzo(a)anthracen
CHR	Chrysen
BbF	Benzo(b)fluroanthen
BkF	Benzo(k)fluroanthen
BaP	Benzo(a)pyren
DahA	Dibenzo(a,h)anthracen
BghiP	Benzo(g,h,i,)perylen, bei Platzmangel, z.B. in Tabellen, als BP abgekürzt
I123P	Indeno(1,2,3-cd)pyren, bei Platzmangel, z.B. in Tabellen, als IP abgekürzt

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Einleitung

Als Folge menschlichen Handelns unterliegen marine Ökosysteme weltweit einer großen Belastung. Die Einflussfaktoren dabei sind vielfältig. Sie reichen von landseitigen Schadstoffeinträgen, z.B. durch große Flüsse oder aus küstennahen Städten, über Auswirkungen des Tourismus hin zur Verklappung von zum Teil gefährlichen Substanzen oder zu Exploration und Förderung von Erdöl und anderen Rohstoffen selbst in entlegensten Tiefseegebieten. Verstärkt wird die allgemeine Problematik durch eine wachsende Weltbevölkerung, die zunehmende Industrialisierung vor allem der großen Schwellenländer sowie den ansteigenden internationalen Warenaustausch und den damit verbundenen Schiffsverkehr.

Auch die Nordsee als Randmeer des Nordostatlantiks unterliegt einer starken Inanspruchnahme durch den Menschen. So ist sie nicht nur eines der global am intensivsten befahrenen Meere, sondern zudem von dicht besiedelten Anrainerstaaten eingegrenzt (van Bernem, 2003). Zugleich erstreckt sich im Nordseeraum von der niederländischen über die deutsche bis hin zur dänischen Küste das weltweit größte zusammenhängende Wattengebiet, ein Bereich in dem sich hochdynamische Prozesse noch beinahe anthropogen unbeeinflusst vollziehen. Nicht zuletzt aufgrund dieser Tatsache wurde das Deutsch-Niederländische Wattenmeer im Jahr 2009 zum Weltnaturerbe erklärt (Deutsche UNESCO-Kommission e.V., 2010).

Insgesamt zeichnet sich das Wattenmeer durch seinen ungewöhnlichen Artenreichtum und seine Bedeutung als Rastgebiet aus. So sind hier ca. 10.000 verschiedene Tier- und Pflanzenarten zu finden, und jährlich stärken sich 10 bis 12 Mio. Zugvögel für ihre lange Reise (Exo,2003; Deutsche UNESCO-Kommission e.V., 2010).

Neben dem Vorhandensein dieser bereits aufgeführten „Alleinstellungsmerkmale“ erfordert der Weltnaturerbestatus zudem die Erfüllung einer weiteren Voraussetzung: Das betreffende Gebiet muss durch gute Umweltschutzmaßnahmen gesichert sein (Deutsche UNESCO-Kommission e.V., 2010). Diese Forderung deckt sich mit den weltweiten Bemühungen, eine Negativentwicklung der marinen Umwelt durch nationale und internationale Schutzabkommen für verschiedenste Meeresregionen zumindest zu begrenzen. Für den Nord-Ostatlantik ist in diesem Zusammenhang insbesondere das OSPAR-Übereinkommen anzuführen, das mit Vorgängerverträgen seit den 70er Jahren Verklappung und Einleitung von Fremdstoffen reguliert.

Derartige Abkommen wie auch konkret daraus abgeleitete Schutzmaßnahmen setzen auf der einen Seite ein detailliertes Wissen über Art, Menge und Wege von Schadstoffeinträgen voraus. Auf der anderen erwächst aus ihnen die Notwendigkeit, den Umweltzustand regelmäßig zu überprüfen.

Im Hinblick darauf ist der Kenntnisstand für den Jadebusen, eine der letzten verbliebenen großen Buchten des Wattenmeers, besonders dünn. So ist für die in vielen Monitoringprogrammen routinemäßig untersuchten Schadstoffe keine Bewertung der Belastungssituation für die gesamte Bucht vorhanden, und über Eintragswege liegen kaum Daten vor.

In diesem Zusammenhang ist neben der Erforschung von in jüngerer Zeit neu als schädlich identifizierten Stoffen, z.B. bromierten Flammschutzmitteln, ein besonderes Augenmerk auf jene Komponenten zu richten, die ein dauerhaft aktuelles Problem darstellen. Diese Schadstoffe sind häufig ein Folge- oder Beiprodukt anthropogener Aktivitäten und können daher nicht wie andere, ursprünglich direkt als Gebrauchsstoff synthetisierte durch einen weniger schädlichen Ersatzstoff ausgetauscht werden.

Eine ebensolche Schadstoffgruppe stellen die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAKs) dar, die durch ein zum Teil hohes toxisches, mutagenes und karzinogenes Potential charakterisiert sind (Neff, 1979; Black et al., 1983; Livingstone, 1993; Tuvikene, 1995; Albers, 2002). Sie entstehen hauptsächlich durch die (unvollständige) Verbrennung fossiler Rohstoffe (Suess, 1976; Gustafsson und Gschwend, 1997; Baumard et al., 1998; Wang et al., 2001). Daher ist ihr anthropogen verursachter Ausstoß an steigende Industrialisierungs- und Wachstumsprozesse geknüpft und somit trotz verbesserter Technologien nach wie vor kritisch. PAKs sind ubiquitär, und ihre Quellen und Verteilungsprozesse werden weltweit erforscht. Dabei zeigt sich, dass zwar grundsätzliche Aussagen über ihr Umweltverhalten getroffen werden können, dass besonders Verteilungsmechanismen aber immer wieder deutlich von lokalen Gegebenheiten beeinflusst werden.

Im Jadebusen werden PAK-Gehalte alle drei Jahre in einem kleinen Transekt von vier eng benachbarten Beprobungsstandorten ermittelt. Dies erlaubt jedoch keinen Rückschluss auf die Eintrittspfade und die Verteilung im gesamten Gebiet.

Ebenfalls den organischen Schadstoffen zuzuordnen und im Jadebusen nicht regelmäßig erfasst sind Mineralölkohlenwasserstoffe mit geringen Anteilen an erdölbürtigen PAKs. Eine Untersuchung dieser Schadstoffgruppe im Jadebusen ist deshalb von großer Relevanz, da sie in hohem Maße als Folge des Schiffsverkehrs in die marine Umwelt eintreten (OSPAR Commission, 2009; Farrington, 2013). Dieser ist ein wichtiger Faktor im Jadebusen, vor allem das Hafensreal der am Eingangsbereich der Bucht gelegenen Stadt Wilhelmshaven zeichnet sich durch eine hohe Schiffsdichte aus. Zudem befindet sich hier ein Ölhafen, über den Rohölimporte abgewickelt werden.

Im neuen JadeWeserPort ist ein weiterer zukünftiger Belastungsfaktor sowohl hinsichtlich einer PAK- als auch einer Erdölverschmutzung im Jadebusen entstanden. Nicht zuletzt, um das Ausmaß dieser neuen Einträge abzuschätzen und bewerten zu können, ist eine umfassende Untersuchung der Bucht vor der Inbetriebnahme des Hafens notwendig.

1.2 Zielsetzung

Der Jadebusen wurde zur Erstellung einer Datenbasis im Rahmen eines disziplinübergreifenden Forschungsvorhabens, zusammengefasst unter dem Begriff „Jadebusenprojekt“, geologisch, historisch und chemisch untersucht¹. Mit der Erfassung des aktuellen Belastungszustandes hinsichtlich ausgewählter organischer Schadstoffe deckt die vorliegende Arbeit einen Teilbereich des genannten Projektes ab. Ziel ist es, den gegenwärtigen Belastungsgrad und die Verteilung von PAKs und Mineralölkohlenwasserstoffen in der Bucht festzustellen, wobei der Schwerpunkt der Arbeit auf der Untersuchung der PAKs liegt.

Darüber hinaus sollen Eintrags- und Ausbreitungspfade von oberflächenaktiven Schadstoffen betrachtet werden. Hierfür können PAKs als Indikatorkomponenten stellvertretend genutzt werden. Sie sind, wie Yunker et al. (2002) festhalten, einer der belastbarsten ubiquitären Tracer für organisches Material. Nicht zuletzt daher steht für sie ein über Jahrzehnte der Forschung entwickeltes und stetig verfeinertes „Anwendungsset“ zur Verfügung. Dieses erlaubte es, zum Teil sehr detaillierte Aussagen über ihre Herkunft und Ausbreitung zu treffen und anhand dieser Fakten ein Stück weit auch ihr Schadverhalten einzuschätzen.

Die Kenntnis von Eintrags- und Ausbreitungsmechanismen ist, wie eingangs bereits erwähnt, zum einen die Grundlage, um gegebenenfalls geeignete Schutzmaßnahmen zu entwickeln. Zum anderen können die im Jadebusen gewonnenen Ergebnisse bei der Begutachtung weiterer Gebiete im Wattenmeer oder in Küstenregionen, die dem Wattenmeer ähnlich sind, herangezogen werden.

Zur Evaluation der PAK-Belastung im Jadebusen sollen die Gehalte der 15 sogenannten EPA-PAKs (von der U.S. Environmental Protection Agency auf die Priority Pollutant List gesetzt, siehe auch Abb. 2.3) in Oberflächensedimenten des Untersuchungsgebietes in einem engmaschigen Beprobungsraster bestimmt werden. Hierzu wird auf eine für Sedimente adaptierte Version der Norm DIN EN ISO 17993:2003 zurückgegriffen. Die Haupt-PAK-Quellen in der Jadebusenregion und die PAK-Eintragspfade werden unter Verwendung von PAK-Einzelkomponenten-Verhältnissen und PAK-Fingerprints ermittelt.

¹ Für weitere Informationen zum Jadebusenprojekt siehe Anmerkungen am Anfang dieser Arbeit

Ausgewählte, repräsentative Proben sollen auf fossile gesättigte Kohlenwasserstoffe unter Nutzung von *n*-Alkan-Verteilungsmustern und geochemischen Biomarkern (Hopan- und Steran-Verhältnisse) untersucht werden.

Die das „System Jadebusen“ kennzeichnenden abiotischen und biotischen Faktoren, von denen ein Einfluss auf die PAK-Verteilung zu erwarten ist, werden durch die Parameter Korngröße, TOC-Gehalte, C/N-Verhältnisse und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte erfasst.

Die Datensätze der PAKs, der Mineralölkohlenwasserstoffe und Metalle (sie wurden im Jadebusenteilprojekt „anorganische Chemie“ erhoben) sollen zudem hinsichtlich der Ausbreitungsmechanismen und möglicher gemeinsamer Belastungsschwerpunkte der Schadstoffe miteinander verglichen werden.

Für den Jadebusen wurde unter Verwendung des prognostischen dreidimensionalen Ozeanmodells FVCOM (Unstructured Grid Finite Volume Coastal Ocean Model) in der ICBM-Arbeitsgruppe Physikalische Ozeanographie (Theorie) (Prof. Dr. Jörg-Olaf Wolff) ein „Verteilungsmodell“ für den Jadebusen aufgesetzt. Dieses soll Anwendung finden, um die Verteilung der PAKs im Jadebusen auf der Grundlage der im Zuge der vorliegenden Studie gewonnenen Erkenntnisse zu simulieren.

Der als Ergebnis dieser Arbeit entstehende ausführliche Basisdatensatz kann als wertvolle Vergleichsgrundlage für nachfolgende Messkampagnen dienen und Entwicklungen im untersuchten Gebiet aufzeigen. Dies ist z.B. hinsichtlich der Ausgestaltung des JadeWeserPorts von Interesse, dessen Auswirkung auf Schadstoffeinträge und -verteilung etwa durch eine Veränderung der Strömungsverhältnisse noch nicht abschließend eingeschätzt werden kann (Kerner et al., 2003).

Zudem ermöglicht die engmaschige Erfassung des Jadebusens hinsichtlich seiner PAK-Verschmutzung die Ermittlung einiger weniger, repräsentativer Monitoringstandorte. An diesen können in regelmäßigen Abständen kleinräumig Daten erhoben werden, die aufgrund der gewonnenen Kenntnisse über die Zusammenhänge im „System Jadebusen“ eine Einschätzung des Umweltzustandes der gesamten Bucht zulassen.

2 Wissenschaftliche Grundlagen

2.1 Der Jadebusen

Morphologie

Der Jadebusen, eine Wattenbucht mit einer Ausdehnung von ca. 160 km², liegt westlich der Ästuar-
re von Elbe und Weser. Durch die etwa 35 km lange Innenjade ist er mit der Nordsee verbunden. Der
Jadebusen selber, die Innen- und die Außenjade, werden geographisch auch unter dem Begriff „Jade“
zusammengefasst (BfG, 2003; Götschenberg und Kahlfeld, 2008, siehe auch Abb. 2.1).



Abb. 2.1: Lage des Jadebusens und der Innenjade an der deutschen Nordseeküste, leicht verändert aus Beck et al. (2013)

Am Eingang des Jadebusens teilt sich die Innenjade in drei große Priele (Ahne, Vareler Fahrwasser
und Stenkentief), die die Bucht von Nord nach Süd durchziehen und sich in kleinere Rinnen auffä-
chern (Abb. 2.2). Diese sublitoralen Bereiche machen etwa 25% der Fläche des Jadebusens aus, die
bei Ebbe trockenfallenden Watten 75% (Little-Gadow und Schäfer, 1974).

Im Nordwesten des Jadebusens liegt die Stadt Wilhelmshaven mit etwa 81.000 Einwohnern. Die
nächstgrößere Stadt in der Region ist Varel mit ca. 25.000 Einwohnern im Westen des Jadebusens,
ca. 4 km landeinwärts gelegen (Stadt Wilhelmshaven, 2013).

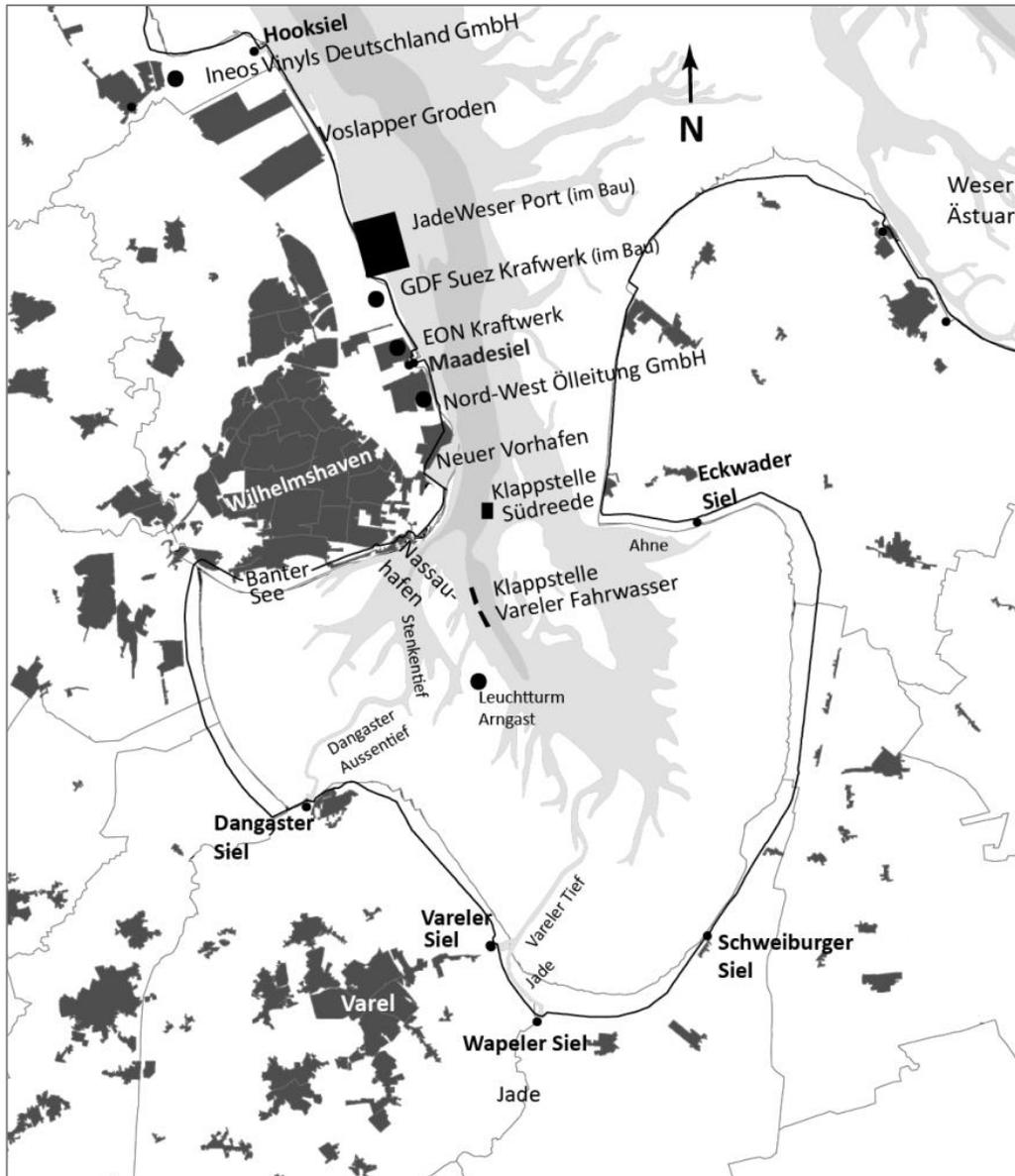


Abb. 2.2: Lage der Siele und industrieller Anlagen im Jahr 2009 an Jadebusen und Innenjade

Entstehung

Die Geschichte des (Ur)Jadebusens beginnt, als um 7000 J.v.h. die Ausläufer der Nordsee sein heutiges Gebiet erreichen und sich ein fossiles Tidesystem bildet. Unter dem Einfluss von Regressions- und Transgressionsphasen nimmt es in den nächsten ca. 3500 Jahren eine wechselnde Ausdehnung ein und verlandet bzw. vermoort ab etwa 3500 bis 3200 J.v.h. (Streif, 1990; Irion, 1994; Behre, 2004). Die Regressionsphasen ermöglichten das Wachstum mächtiger Torfpakete. Bestandteile dieser holozänen Torfe sind auch heute noch auf den Watten zu finden, z.B. nach Erosionsereignissen bei Sturmfluten (Streif, 1990; Irion, 1994; Wöstmann, 2007).

Starke Meereseinbrüche während des Mittelalters initiierten die Entwicklung der heutigen Bucht. Dabei kommt besonders der 1. Marcellus-Flut im 14. Jahrhundert eine große Bedeutung zu, weitere

Landverluste durch schwere Sturmfluten folgten. Seine stärkste Ausdehnung besaß der Jadebusen nach der Antoniusflut 1511 (Streif, 1990; Irion, 1994). Durch Eindeichmaßnahmen wurde in den folgenden Jahrhunderten das Meer zurückgedrängt und der Jadebusen nach und nach in seiner heutigen Form festgelegt (Streif, 1990). Heutzutage ist die Bucht mit einer nahezu geschlossenen Deichlinie umgeben.

Strömungsregime

Der Jadebusen ist einem halbtägigen Gezeitenzyklus unterworfen; während einer durchschnittlichen Tide werden etwa 400×10^6 Liter Wasser bewegt. Füll- und Entleerungsvorgänge der Bucht finden über die drei Hauptprielsysteme Ahne, Vareler Fahrwasser und Stenkentief statt. Am Eingang der Bucht wird die Strömung durch den 1911 erbauten Leitdamm (Krügerdamm) kanalisiert (Irion, 1994). Die mittlere Verweilzeit des Wasserkörpers im Jadebusen, also die Zeit, die es benötigt, bis der gesamte Wasserkörper einmal komplett ausgetauscht ist, wird auf der Basis von Modellrechnungen mit 21 Tagen angegeben (K. Lettmann, unveröffentlichte Ergebnisse).

Der Zulauf aus den das Hinterland entwässernden Sielen in den Jadebusen ist vernachlässigbar gering. Er beträgt nur etwa 0,063% der Wassermenge, die mit der offenen Nordsee ausgetauscht wird (Irion, 1994; Götschenberg und Kahlfeld, 2008). Diese extreme Buchtsituation ist eine Besonderheit des Jadebusens und unterscheidet ihn z.B. von den benachbarten Weser- und Elbe-Ästuaren. Da also im Jadebusen keine Brackwasserzone vorhanden ist, liegt die Salinität in der gesamten Bucht bei 2,9 bis 3,2‰ (Götschenberg und Kahlfeld, 2008).

Im Vergleich zu den stark von Wellenaktivitäten beeinflussten Rückseitenwatten der Ostfriesischen Inseln, die hauptsächlich sandige Sedimente aufweisen, kann der Jadebusen als relativ strömungs- und wellenberuhigtes Gebiet betrachtet werden. Dies bedingt ausgedehnte Ablagerungen von Schlickwatt (Eisma und Irion, 1988; Irion, 1994; Flemming und Ziegler, 1995).

Jährlich wird im Jadebusen eine Menge von etwa $3,5 \times 10^6 \text{ m}^3$ Sediment deponiert, welches beinahe vollständig aus der Nordsee stammt. Bei 90% des Schlicks handelt es sich um älteres, resuspendiertes Material (Eisma und Irion, 1988; Eisma, 1993). Die für die Jade angegebene Depositionsrate von $0,25$ bis $0,27 \text{ cm a}^{-1}$ korrespondiert mit einem relativen Meeresspiegelanstieg von $0,25 \text{ cm a}^{-1}$ (Eisma, 1993). Besonders der strömungsberuhigte Hafen ist durch eine verstärkte Sedimentation gekennzeichnet. Um die für die Containerschiffahrt notwendigen Solltiefen von $-8,4 \text{ SKN}$ im Hafen selbst und -10 SKN im Eingangsbereich des Hafens zu erhalten, finden jährlich Unterhaltungsbaggerungen statt. Diese werden meist in den Wintermonaten kampagnenartig über einen Zeitraum von 1 bis 3 Wochen durchgeführt (BfG, 2003; WSA, 2009b). Die langjährige Durchschnittsmenge des im Neuen Vorhafen ausgebaggerten Schlicks liegt bei etwa $1,2 \text{ Mio. m}^3$. Ziemlich genau diese Menge

wurde auch im Jahr 2008 umgesetzt. Im gesamten Jahr 2009, in dessen Frühjahr und Frühsommer die Probenahme für das Jadebusenprojekt stattfand, wurde mit ca. 0,5 Mio. m³ jedoch etwas weniger als die Hälfte des durchschnittlichen Volumens bewegt (WSA, 2009a, 2010).

Der aus dem Hafbereich und zum Teil auch aus dem Fahrwasser der Innenjade entfernte Schlick wird unter anderem auf die Klappstellen Vareler Fahrwasser und Südreede am Eingangsbereich des Jadebusens verbracht (siehe Abb. 2.2). Für den Zeitraum von 1994 bis 2001 waren dies Unterbringungsmengen von 3,9 Mio. m³ auf der Klappstelle Vareler Fahrwasser und 2,9 Mio. m³ auf der Klappstelle Südreede (BfG, 2003; Götschenberg und Kahlfeld, 2008).

Wilhelmshaven

Die direkt im Nordwesten an den Jadebusen grenzende Stadt Wilhelmshaven ist besonders durch ihren ausgedehnten Hafbereich geprägt (Abb. 2.2). Dieser beherbergt neben Deutschlands einzigem Tiefwasserhafen auch den wichtigsten Marinestützpunkt des Landes, was eine Konzentration größerer Schiffseinheiten bedingt (Götschenberg und Kahlfeld, 2008; Stadt Wilhelmshaven, 2013)

In Wilhelmshaven finden sich vor allem mittelständische Betriebe, ein Schwerpunkt liegt im metallverarbeitenden Gewerbe. Als großindustrielle Unternehmen sind allein die PVC- und Chlorgasproduktion und ein seit 1976 betriebenes Kohlekraftwerk an der Innenjade zu nennen (Stadt Wilhelmshaven, 2013). Zur Energiegewinnung werden hier hauptsächlich Steinkohle und Öl eingesetzt (E.ON SE, 2012).

Ferner läuft über Wilhelmshaven beinahe 28% des deutschen Rohölimports. Die fossilen Kohlenwasserstoffe werden durch die Nord-West-Ölleitung ins Emsland und Ruhrgebiet weitergeführt. Seit der Inbetriebnahme dieser Ölleitung im Jahr 1958 wurden in Wilhelmshaven beinahe 1 Milliarde Tonnen Rohöl umgeschlagen (Nord-West Oelleitung GmbH, 2012; Stadt Wilhelmshaven, 2013).

Die in den 70er Jahren erbaute Raffinerie am Voslapper Groden ist seit 2010 endgültig stillgelegt. Sie wurde zuletzt als Lager für Flugbenzin genutzt (Hestya Energy B.V., 2011; Stadt Wilhelmshaven, 2013). Während der Projektdurchführung waren der neue Tiefsee-Container-Terminal (JadeWeser-Port) und ein weiteres Kohlekraftwerk an der Innenjade noch im Bau.

Im südwestlich gelegenen Varel ist die industrielle Ausprägung noch geringer als in Wilhelmshaven. Schadstoffe im Sinne der vorliegenden Arbeit dürften hier vor allem durch Kraftfahrzeugverkehr und Hausbrand entstehen.

2.2 Herkunftsindikatoren für organisches Material

2.2.1 Kohlenstoff-Stickstoff-Verhältnis

Als Folge der Anpassung an die jeweiligen Lebensbedingungen im Wasser oder an Land unterscheidet sich die molekulare Zusammensetzung aquatischen und terrestrischen organischen Materials. Aquatische Organismen zeichnen sich dadurch aus, dass sie im Regelfall keine Zellwände und hohe Gehalte an Polysacchariden und stickstoffreichen Proteinen besitzen (Hedges und Oades, 1997; Meyers, 1997; de Leeuw et al., 2006).

Terrestrische Gefäßpflanzen hingegen sind reich an abbauresistenten stickstoffarmen Biomakromolekülen wie Lignin, Tannin, Hemicellulose, Cellulose, Cutin und Suberin (Meyers, 1997; de Leeuw et al., 2006). Diese sind beispielsweise Bestandteil von Stützelementen (Zellwände) oder schützenden Wachsbeschichtungen von Blättern. Gegenüber dem stickstoffreichen marinen organischen Material ist terrestrische Biomasse reich an Kohlenstoff. Dies lässt sich durch atomare Kohlenstoff-zu-Stickstoff-Verhältnisse (C/N-Verhältnisse) erfassen, die sowohl für marine als auch für terrestrische Biomasse typische Werte aufweisen (Tab. 2.1). Auch zwischen verschiedenen Organismenformen, z.B. Bakterien und Pilzen, bestehen unterschiedliche C/N-Verhältnisse aufgrund verschiedenartiger molekularer Zusammensetzung. Diese können zur Herkunftsidentifizierung herangezogen werden.

Tab. 2.1: Atomare C/N-Verhältnisse verschiedener Organismengruppen, Werte nach Meyers (1994), Hedges und Oades (1997)

Organismengruppe	C/N-Wert
Marines Plankton	~ 6 bis 7
Vaskuläre Landpflanzen	~ 20 bis 500
Pilze	~ 10
Bakterien	~ 4
Böden	~ 8 bis 14

In Sedimenten bleibt die ursprüngliche Zusammensetzung des organischen Materials in der Regel gut erhalten. In manchen Fällen können jedoch frühdiagenetische Prozesse Einfluss auf das C/N-Verhältnis nehmen und zu Fehlinterpretationen bezüglich der Herkunft des organischen Materials führen (Meyers, 1997). Beim mikrobiellen Abbau von Algen in der Wassersäule werden beispielsweise bevorzugt proteinhaltige Verbindungen remineralisiert, was zu einer Erhöhung der C/N-Verhältnisse führen kann. Finden Abbauprozesse in Ozeansedimenten oder auch in Böden statt, können die Produkte in die marine Umwelt eingetragen werden. Hierbei erniedrigt sich das C/N-Verhältnis (Hedges und Oades, 1997; Meyers, 1997).

Häufig wird eine Korrelation zwischen abnehmender Korngröße und abnehmenden C/N-Werten gefunden (Meyers, 1997). Dieser Zusammenhang wird darauf zurückgeführt, dass größere Korngrößenfraktionen höhere Anteile noch wenig abgebauten terrestrischen Detritus enthalten. Demgegenüber besteht die Feinfraktion zu einem großen Teil aus negativ geladenen Tonmineralen, an denen Stickstoff, hauptsächlich mariner Herkunft, gut binden kann (Keil et al., 1994). Um die Zusammensetzung organischen Materials in Sedimenten zu bestimmen, sollte daher immer die Gesamtfraktion herangezogen werden (Meyers, 1997).

2.2.2 Kohlenstoffisotope zur Differenzierung zwischen terrestrischen und marinen Eintragsquellen

In der Natur liegt Kohlenstoff in Form von zwei stabilen Isotopen, ^{12}C (zu 98,9%) und ^{13}C (zu 1,1%), sowie zu geringen Anteilen dem radioaktiven Isotop ^{14}C vor. Isotope desselben Elements unterscheiden sich geringfügig in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften. Dies kann bei biologischen Prozessen in einer Fraktionierung, d.h. einer An- oder Abreicherung des Isotops gegenüber seiner natürlichen Häufigkeit, resultieren. Solche biologischen Prozesse sind z.B. chemische Umwandlungsreaktionen oder der CO_2 -Transport durch Zellmembranen (O'Leary, 1981, 1988; Peters et al., 2005; Bogdal et al., 2011).

Diese Prozesse wie auch die isotopische Zusammensetzung der vom Organismus verwendeten Kohlenstoffquelle führen zu unterschiedlichen ^{13}C -Anteilen in Biomolekülen (Hayes, 1993). Somit lassen die Isotopenverhältnisse ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) biologischen Materials u.a. Rückschlüsse auf dessen Herkunft zu.

Da absolute Isotopenwerte nur sehr schwer zu bestimmen sind, werden Isotopenverhältnisse der besseren Vergleichbarkeit halber relativ zu einem Standard, in diesem Fall dem V-PDB-Standard (Vienna-Pee-Dee-Belemnite), angegeben (Deuser et al., 1968; O'Leary, 1981, siehe auch Gleichung 2.1).

$$\delta^{13}\text{C}[\text{‰}] = \left[\left(\frac{\frac{^{13}\text{C}_{\text{Probe}}}{^{12}\text{C}_{\text{Probe}}}}{\frac{^{13}\text{C}_{\text{Standard}}}{^{12}\text{C}_{\text{Standard}}}} \right) - 1 \right] \times 1000$$

(2.1)

In Abwesenheit industrieller Vorgänge weist die Atmosphäre im Durchschnitt $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von -7‰ auf. Landpflanzen diskriminieren während der Photosynthese das schwerere $\delta^{13}\text{C}$ -Isotop und fixieren

bevorzugt leichtere CO₂-Moleküle. Dies führt zu dem Resultat, dass Pflanzenmaterial isotopisch leichter ist als das CO₂ der Luft. Es liegt bei Landpflanzen im Durchschnitt bei einem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von -27‰ (O'Leary, 1988; Hedges und Oades, 1997).

C₃- und C₄-Pflanzen weisen eine unterschiedliche CO₂-Assimilation auf, was in engem Zusammenhang mit der Standorttemperatur steht. Erstere zeigen den Calvin-Benson-, letztere den Hatch-Slack-Zyklus, welcher zu isotopisch schwereren Werten von -14‰ führt (O'Leary, 1981). Dies kann bei einer aus etwa gleichen Anteilen von C₃- und C₄-Pflanzen zusammengesetzten Vegetation zu Isotopenwerten ähnlich denen marinen Planktons führen (Hedges und Oades, 1997). In den gemäßigten Breiten dominieren aber üblicherweise C₃-Pflanzen (Still et al., 2003).

Marine Organismen nehmen Kohlenstoff größtenteils als Hydrogencarbonat-Ion auf. Dieser Umstand und die in marinen Systemen vorherrschende thermodynamische Fraktionierung resultieren in $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von durchschnittlich -20‰ für marines organisches Material (Hedges und Oades, 1997). Insgesamt reicht die Spanne der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte marinen Planktons von -9 bis -30‰. Als ausschlaggebende Faktoren sind in diesem Zusammenhang vor allem Temperatur und pH des Meerwassers anzuführen. Sie kontrollieren den Gehalt an gelöstem (atmosphärischem) CO₂, das für das Phytoplankton zur Photosynthese verfügbar ist (Deuser et al., 1968).

Änderungen der Isotopenverhältnisse marinen organischen Materials aufgrund diagenetischer Prozesse und daraus möglicherweise resultierende Fehlinterpretationen werden als nur wenig relevant eingeschätzt (Meyers, 1994).

2.3 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

2.3.1 Aufbau und chemische Eigenschaften

Unter der Bezeichnung polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) wird eine mehrere hundert Verbindungen zählende Substanzgruppe zusammengefasst. Deren Vertreter mit dem geringsten Molekulargewicht ist Naphthalin ($C_{10}H_8$); Graphit kann als das ultimative aromatische Ringsystem betrachtet werden (Neff, 1979; Zander, 1995).

Das Grundgerüst der PAKs besteht aus mindestens zwei kondensierten aromatischen Ringen. Die Vielzahl an Möglichkeiten von Anzahl und Position dieser Ringe macht PAKs zu einem komplexen Substanzgemisch mit variablen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Dampfdruck und Wasserlöslichkeit nehmen beinahe logarithmisch mit steigendem Molekulargewicht ab. Grundsätzlich sind PAKs als lipophil und nicht leicht flüchtig zu charakterisieren (Neff, 1979; Zander, 1995; Baumard et al., 1998). So ist selbst Naphthalin als polarster Vertreter mit ca. 31 mg l^{-1} (bei 25°C) relativ schlecht wasserlöslich (May und Wasik, 1978). Das auf ihrer Zusammensetzung basierende Umwelt- und Schadverhalten von PAKs wird unter Abschnitt 2.3.4 und 2.3.6 näher beleuchtet.

Ausgewählte Einzelsubstanzen – die 16 EPA-PAKs

Auf der „List of Priority Pollutants“ hat die amerikanische Umweltbehörde (US-EPA, Environmental Protection Agency) eine Auswahl von Schadstoffgruppen, repräsentiert durch Einzelschadstoffe, zusammengestellt, die bei der Überwachung des Umweltgütezustandes besondere Berücksichtigung finden sollten. Bewertungskriterien für die Aufnahme eines Schadstoffs in diese Liste sind sein hohes Vorkommen in Umweltproben, ein ausgeprägtes Gefährdungspotential und eine relativ einfache chemische Nachweisbarkeit (U.S. EPA, 1978).

Auf der vorgestellten Liste finden sich u.a. 16 PAKs (U.S. EPA, 1978). Diese 16 sogenannten EPA-PAKs werden weltweit als Repräsentanten dieser inhomogenen Stoffgruppe in Umweltproben herangezogen, z.B. für Monitoringprogramme oder als Grundlage für Forschungsvorhaben sowie gesetzliche Bestimmungen. In Anlehnung an die Norm DIN EN ISO 17993:2003 wurden in dieser Arbeit 15 der 16 EPA-PAKs bestimmt (DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 2004).

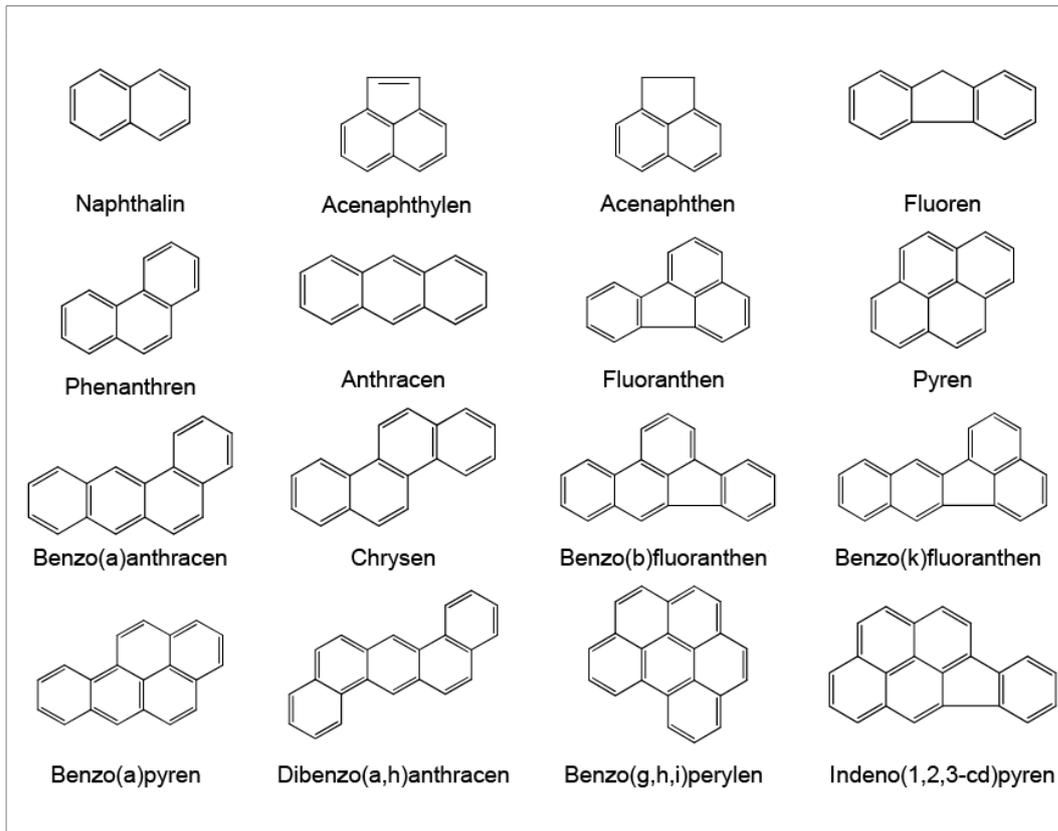


Abb. 2.3: Die 16 EPA-PAKs

2.3.2 Bildungsprozesse

PAKs entstehen durch Pyrolysereaktionen sowohl bei unvollständigen Verbrennungen im Hochtemperaturbereich als auch bei diagenetischen Reaktionen im Zuge der Erdölbildung. Bei letzterer laufen sie bei niedrigen bis moderaten Temperaturen, dafür aber hohem Druck ab (Neff, 1979; Ravindra et al., 2008).

In beiden Fällen werden durch Wärmeeinwirkung komplexe organische Moleküle gespalten. Die entstehenden niedermolekularen freien Kohlenwasserstoffradikale reagieren über unterschiedliche Zwischenstufen zu PAKs mittlerer Ringzahl (3 bis 4 Ringe). Zum Teil bilden sich aus diesen hochmolekulare PAKs in vielfältigen Folgereaktionen, z.B. Diels-Alder-Reaktion und Ringerweiterung (Neff, 1979; Zander, 1995). Die Menge und das Verhältnis der einzelnen PAK-Moleküle zueinander werden u.a. von der chemischen Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und der Reaktionszeit beeinflusst, hauptausschlaggebend ist jedoch die Pyrolysetemperatur. Mit abnehmender Pyrolysetemperatur verschiebt sich das Verhältnis von unsubstituierten zu substituierten PAKs zugunsten letzterer. So zeichnen sich PAKs im Erdöl durch einen hohen Anteil an substituierten Molekülen aus, da sie über einen geologischen Zeitraum von 500 bis 600 Millionen Jahren bei vergleichsweise niedrigen

Temperaturen von 150 bis 200°C vornehmlich aus Isoprenoiden (Terpene, Steroide) gebildet werden (Neff, 1979; Zander, 1995). Zudem findet sich in Rohöl eine erhöhte Menge niedermolekularer PAK-Verbindungen (de Luca et al., 2005; Peters et al., 2005). Peters et al. (2005) nennen C₀-C₄ Naphthaline, C₀-C₄ Phenanthrene und C₀-C₄ Chrysene als wichtige Vertreter der „Erdöl-PAKs“, wobei vornehmlich methylierte (C₁) und ethylierte (C₂) Substanzen vorkommen. Insgesamt machen PAKs jedoch nur einen geringen Anteil am Erdöl aus, ihre mittlere Konzentration liegt bei 2,8%. Auch bei Raffinerieprozessen werden PAKs nur in niedrigem Ausmaß gebildet (Zander, 1995).

Der Großteil der heutzutage in der Umwelt gefundenen PAKs stammt aus unvollständigen Verbrennungsprozessen von organischem Material (Ravindra et al., 2008). Bei hohen Temperaturen von etwa 400 bis 2000°C und unter partiellem Sauerstoffmangel laufen die beschriebenen Pyrolysereaktionen ab. PAK-Gemische, die aus unvollständigen Verbrennungen stammen, weisen nur einen geringen Anteil substituierter Einzelkomponenten auf. Tendenziell werden zudem verstärkt hochmolekulare PAKs (> 5 Ringe) gebildet (Soclo et al., 2000 und Zitate dort).

Isomere

Ein weiterer von der Pyrolysetemperatur abhängiger Faktor ist das Verhältnis, mit dem unterschiedliche Isomere gebildet werden. So hängt von der Pyrolysetemperatur ab, ob die PAK-Bildung hauptsächlich kinetisch (bei Hochtemperaturprozessen) oder thermodynamisch (bei moderaten Temperaturen, also diagenetischen Prozessen) kontrolliert ist (Alberty und Reif, 1988; Baumard et al., 1998). Voraussetzung für diese selektive Wirkung der Reaktionsprozesse ist, dass sich zwei Produkte wechselseitig ineinander umwandeln können. Dann hängen ihre relativen Mengen im Gleichgewichtszustand von ihren relativen Stabilitäten ab. Bei kinetischen Reaktionen erfolgt die Hinreaktion schneller als die Rückreaktion, und das instabilere Produkt wird gebildet (siehe Gleichung 2.2). Bei thermodynamisch kontrollierten Reaktionen stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Hin- und Rückreaktion ein, und über einen zumeist längeren Zeitraum bildet sich das stabilere Produkt (siehe Gleichung 2.3). PAK-Verhältnisse, die zur Herkunftsidentifizierung der Aromaten gebildet werden, bestehen häufig aus Isomerenpaaren (Alberty und Reif, 1988; Baumard et al., 1998; Yunker et al., 2002, siehe auch Abschnitt 2.3.7).

Ein großer, sich stark auf das Umweltverhalten der PAKs auswirkender Unterschied ist die Tatsache, dass PAKs bei unvollständigen Verbrennungsprozessen gewöhnlich zusammen mit Rußpartikeln entstehen, an die sie fest gebunden sind und die Schutz vor biologischen und photolytischen Abbauprozessen bieten (Gustafsson und Gschwend, 1997; Thorsen et al., 2004, vgl. auch Abschnitt 2.3.5).

$$\ln\left(\frac{[A]_t}{[B]_t}\right) = \ln\left(\frac{k_A}{k_B}\right) = -\frac{\Delta E_a}{RT}$$

(2.2)

Thermodynamische Reaktionskontrolle

$$\ln\left(\frac{[A]_\infty}{[B]_\infty}\right) = \ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

(2.3)

A = Produkt A, B = Produkt B, $\Delta^\circ G$ = freie Standard-Reaktionsenthalpie K = Gleichgewichtskonstante, R = ideale Gaskonstante ($8,314 \text{ kPa}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T = Temperatur E_a = Aktivierungsenergie nach Bruice (2011)

Unterschiedliche Bezeichnung der bei Hochtemperaturprozessen und der diagenetisch gebildeten PAKs

In der englischsprachigen Literatur werden erdölbürtige PAKs als „petrogenic“ und solche, die aus unvollständigen Verbrennungsprozessen stammen, als „pyrogenic“ bezeichnet. Die Bedeutung des deutschen Begriffs „pyrogen“ weicht jedoch vom englischen „pyrogenic“ ab, bezeichnet explosive oder im medizinischen Kontext Fieber erzeugende Stoffe (Bibliographisches Institut GmbH, 2013). Daher werden in dieser Arbeit PAKs, die aus Hochtemperaturprozessen stammen, „pyrolytisch“ und Mineralöl-PAKs „petrogen“ genannt.

2.3.3 PAK-Quellen, Transportverhalten und Eintragspfade in die aquatische Umwelt

Der weitaus überwiegende Teil der heutzutage in die Umwelt eingebrachten PAKs ist anthropogenen Ursprungs und entstammt der Verbrennung fossiler Kohlenwasserstoffe (Suess, 1976; Gustafsson und Gschwend, 1997; Baumard et al., 1998; Wang et al., 2001). Als Industriezweige, die die intensivste PAK-Freisetzung zeigen, werden die Aluminium-, Kohle- und Betonproduktion, die petrochemische Industrie, die Bitumen- und Asphaltherstellung, die Reifenfertigung und die kommerzielle Wärme- und Stromerzeugung aufgeführt (Khalili et al., 1995; Ravindra et al., 2008). Khalili et al. (1995) identifizierten die Anteile der Haupt-PAK-Quellen in den USA wie folgt: Kraftfahrzeuge 35%, Aluminiumproduktion 17%, Waldbrände 17%, der Rest entfällt auf private Holzfeuerung, Kohleherstellung und Stromerzeugung. Eine Vielzahl von Studien zeigt, dass der Hauptausstoß von PAKs in

urbanen Regionen dem Kraftfahrzeugverkehr zuzuordnen ist. Dabei entstehen bei der Verbrennung von Dieselmotoren mehr PAKs als bei der Verbrennung von Benzin (Ravindra et al., 2008).

Die EU-weiten PAK-Emissionen betragen etwa 3.000 t pro Jahr, davon werden ca. 2.000 t in die Luft emittiert und etwa 900 t in die Gewässer eingeleitet. Die dominanten PAK-Quellen in der EU entfallen auf die Bereiche Hausbrand und Straßenverkehr, aber auch auf Emissionen aus Holzschutzmitteln (UBA, 2008).

Petrogene PAKs gelangen durch direkte Mineralöleinträge (Rohöl und Destillationsprodukte), z.B. durch Leckagen an Kraftfahrzeugen und Schiffen oder durch Verluste bei der Befüllung von Treibstofftanks in die Umwelt (Ravindra et al., 2008).

Den wenigen natürlichen PAK-Quellen wie Wald- oder Buschbränden, möglicherweise auch Vulkanausbrüchen sowie natürlichen Ölaustritten kommt weltweit nur eine vergleichsweise untergeordnete Bedeutung zu (Stout et al., 2001; Brenner et al., 2002; Ravindra et al., 2008).

Transportverhalten

Ein Großteil der gebildeten PAKs, dies betrifft besonders die hochmolekularen (>4 Ringe), wird nahe ihrem Emissionsort deponiert (Domínguez et al., 2010). Niedermolekulare PAKs sind aufgrund ihres höheren Dampfdrucks mobiler als Moleküle mit höherer Ringzahl. Grundsätzlich nimmt die Konzentration von PAKs in der Gasphase mit dem Molekulargewicht ab (Neff, 1979).

Besonders in der Atmosphäre können vor allem an Partikel gebundene (pyrolytische) PAKs unabhängig von ihrer Ringzahl große Entfernungen zurücklegen, z.B. mit den Passatwinden über die Ozeane. So werden PAKs heutzutage auch in sehr entlegenen Regionen gefunden und sind ein ubiquitärer organischer Schadstoff in marinen Sedimenten (Ahmed et al., 2006).

Generell hängt die Verweilzeit von PAKs in der Atmosphäre und somit auch ihr Langstreckentransport von ihrer Mobilität und Abbaubarkeit ab. Diese resultieren aus einem Zusammenspiel der physikalisch-chemischen Eigenschaften der PAKs mit meteorologischen und klimatischen Parametern der Atmosphäre sowie der Speicherkapazität verschiedener Umweltkompartimente wie Böden, Wasser und auch Vegetation (Neff, 1979; Sicre et al., 1987; Nadal et al., 2006).

Eintritt in die aquatische Umwelt

In urbanen Regionen ist der Oberflächenabfluss der wichtigste Eintragspfad von PAKs in die aquatische Umwelt (Stout et al., 2004). Nach Niederschlägen werden PAK-belasteter Straßenstaub, Asphalt- und Reifenabrieb und PAKs beispielsweise aus Ölverlusten bei Autos als Verschmutzungsfracht in die Flüsse oder direkt ins Meer geschwemmt (Yunker et al., 2002; Karlsson und Viklander, 2008). PAKs pyrolytischen Ursprungs können auch trocken oder nass auf Wasseroberflächen deponiert wer-

den (Neff, 1979). Dagegen treten petrogene PAKs vor allem durch direkte Mineralöleinträge, häufig als Folge des Schiffsverkehrs in die marine Umwelt ein.

2.3.4 Lokale Verteilung von PAKs in der aquatischen (marinen) Umwelt

Die PAK-Konzentrationen in der partikulären Phase, also in Sedimenten und an Schwebstoffen, sind 10^5 mal höher als in der Wassersäule (Neff, 1979; BSH, 2009). So treten PAKs pyrolytischen Ursprungs bereits fest gebunden an Rußpartikel in die aquatische Umwelt ein. Ungebundene PAKs, meist petrogenen Herkunft, sorbieren an organische und anorganische Partikel (Neff, 1979; Ahrens und Depree, 2010). Daher kommt der mineralischen und biologischen Zusammensetzung der Sedimente eine wichtige Rolle für die lokale Verteilung von PAKs zu (Witt und Trost, 1999; Ahmed et al., 2006; Christiansen et al., 2009).

Eine besonders starke Beziehung besteht zwischen den PAKs und den organischen Bestandteilen des Sediments. In vielen Studien wird eine positive Korrelation von TOC- und PAK-Gehalt gefunden (z.B. Evans et al., 1990; Witt und Trost, 1999; Wang et al., 2001; Rinne et al., 2005). Dabei kommt neben der Quantität des organischen Materials auch seiner Qualität eine Bedeutung zu.

Die Bindung „freier“ PAKs an organisches Material wird vor allem durch dessen Aromatizität und Polarität bestimmt. So ist die PAK-Sorption negativ mit der Polarität (Anzahl von polaren Gruppen, z.B. Carboxyl- und Amid-Gruppen) des organischen Materials korreliert. Im heterogenen organischen Polymer sorbieren PAKs verstärkt an dessen aromatischen Bereichen. Die Zusammensetzung des organischen Materials hängt von seiner Herkunft und oft auch von seinem Degradationsgrad ab (Hedges und Oades, 1997; Terschak et al., 2003).

Wie bereits erwähnt, treten pyrolytische PAKs in der Regel fest gebunden an Rußpartikel, auch unter dem Begriff „Black Carbon“ gefasst, in die marine Umwelt ein (Thorsen et al., 2004). Besonders in jüngerer Zeit richtet sich der Fokus auf diesen Bestandteil organischen Materials in Sedimenten, wenn die Ausbreitung von PAKs Gegenstand von Untersuchungen ist.

Es zeigt sich, dass Beschaffenheit und Menge des Black Carbon einen maßgeblichen Einfluss auf die PAK-Verteilung haben. Dies ist z.B. darauf zurückzuführen, dass der Black Carbon oft nur einen Anteil von unter 10% an der Gesamtprobe hat und dennoch zu über 90% von deren PAK-Belastung trägt. Häufig wird eine stärkere Korrelation zwischen dem Black Carbon und den PAKs als zwischen den PAKs und organischem Detritus gefunden (Depree und Ahrens, 2003; Mai et al., 2003; Cornelissen und Gustafsson, 2004; Oen et al., 2006). Die Beschaffenheit des Black Carbon und seine Beziehung zu PAKs wird eingehend in Abschnitt 5.3.3. behandelt.

Neben der physikalisch-chemischen Zusammensetzung des Sediments wird auch die Rolle der dort ansässigen Makroorganismen als ein Einflussfaktor auf die PAK-Verteilung diskutiert. Sie können zur lokalen Anreicherung von PAKs beitragen (Wang et al., 2001).

2.3.5 PAK-Abbaumechanismen in Sedimenten

Die beiden Hauptabbaewege von PAKs in der Umwelt sind die biologische Mineralisierung durch unterschiedliche Algen-, Bakterien- und Pilzgattungen und die Photooxidation. In Sedimenten kommt der biologischen Mineralisierung die größere Bedeutung zu, während die photoinduzierte Oxidation beispielsweise in der Atmosphäre eine wichtige Funktion als Abbauweg einnimmt (Neff, 1979; Juhasz und Naidu, 2000).

Die Effektivität sowohl der mikrobiellen Oxidation als auch der photolytischen Abbaureaktionen ist von einer Vielzahl von Umgebungsfaktoren abhängig. Für die biologische PAK-Abbauraten in Sedimenten spielen etwa der Nährstoffgehalt, die Temperatur, die Zusammensetzung der Organismengemeinschaften, ihre Adaptation für den PAK-Abbau sowie die Bioverfügbarkeit und Konzentration der PAKs eine Rolle (Neff, 1979; Mill et al., 1981; Varanasi, 1989; Juhasz und Naidu, 2000; Tang et al., 2006).

Einer der wichtigsten Einflussfaktoren ist die allgemeine Sauerstoffverfügbarkeit, für Sedimente z.B. der Gehalt an gelöstem Sauerstoff im überstehenden Wasserkörper (Boyd et al., 2005). Der Sauerstoff wird unter anderem für die enzymatisch katalysierten Oxidationsreaktionen der Mikroorganismen benötigt. So oxidieren beispielsweise Bakterien PAKs in einem initialen Schritt zu *cis*-Dihydroolen; diese Umwandlung ist zugleich der kontrollierende Faktor der Abbauraten (Juhasz und Naidu, 2000). Ein anaerober PAK-Abbau in der Umwelt wurde nur in sehr stark kontaminierten Gebieten, vor allem in großen Häfen und bei reduzierenden Verhältnissen im Sediment nachgewiesen (Rothermich et al., 2002; Tang et al., 2006).

Die PAK-Abbaueffektivität bei photolytischen Reaktionen ergibt sich in Luft und Wasser aus einem Zusammenwirken von Strahlungsintensität (UV-B-Strahlung), Temperatur und Sauerstoffgehalt (Nadal et al., 2006; Saeed et al., 2011). Limitierend auf die photoinduzierte Oxidation in der aquatischen Umwelt wirkt vor allem die Mächtigkeit des Wasserkörpers und damit die Eindringtiefe des Lichts (Neff, 1979).

Grundsätzlich hindert die Bindung von PAKs an organische Partikel sowohl ihren mikrobiellen als auch ihren photooxidativen Abbau. So konnten Thorsen et al. (2004) für pyrogene PAKs in Sedimenten zeigen, dass ein zunehmender Rußpartikelanteil in den Proben eine linear abnehmende Bioverfügbarkeit verursachte. Petrogene PAKs sind demgegenüber sehr viel besser bioverfügbar.

Auch in der Gasphase sind PAKs durch ihre Bindung vor allem an Rußpartikel in unterschiedlichem Maße vor einem photooxidativen Abbau geschützt. Dabei spielt die Matrix, an die die PAKs gebunden sind, eine größere Rolle als ihre eigene Molekülstruktur (Sicre et al., 1987; Yunker et al., 2002; Nadal et al., 2006).

Da also die Degradation von PAKs von sehr vielen Einflussfaktoren abhängt, kann keine grundsätzliche Aussage über die Abbaubarkeit dieser Schadstoffgruppe getroffen werden. Beispielsweise wird in Anwesenheit von Ozon und Licht für die meisten PAKs eine Halbwertszeit von einigen Minuten bis hin zu wenigen Stunden angenommen. Sind die PAKs jedoch an Partikel gebunden, ist eine Einschätzung schwierig (Neff, 1979).

Gschwend und Hites (1981) gehen davon aus, dass die relativen Anteile von PAKs durch Degradationsprozesse während des atmosphärischen Transports beeinflusst werden können, dass Abbauprozesse aber keine Wichtigkeit mehr besitzen, sobald die PAKs in Wasser oder Sediment eingetreten sind. Für Sedimentkerne wird angegeben, dass sich die PAK-Zusammensetzung mit der Tiefe wenig ändert, was auf geringe Abbauraten hindeutet (Azoury et al., 2013). Für Oberflächensedimente werden hingegen deutlich messbare Abbauraten für PAKs gefunden (Juhasz und Naidu, 2000; Tang et al., 2006).

Generell ist festzuhalten, dass beim mikrobiellen wie auch beim photolytischen PAK-Abbau niedermolekulare PAKs leichter und schneller abgebaut werden als große Moleküle (5 Ringe und mehr). Auch für diese ist in einigen Studien jedoch ein Abbau nachgewiesen worden (Neff, 1979; Juhasz und Naidu, 2000; Rothermich et al., 2002; Yunker et al., 2002; Saeed et al., 2011).

Die saisonale Anhängigkeit der PAK-Konzentration in diversen Umweltkompartimenten, vor allem in der Atmosphäre, ist zu einem gewissen Grad ebenfalls von unterschiedlichen Abbaueffektivitäten abhängig. So nimmt die PAK-Konzentration im Winter bei verstärkter Hausbrandrate und damit steigender PAK-Emission bei zugleich geringerer Sonneneinstrahlung und damit schwächerem Abbau zu (Juhasz und Naidu, 2000).

2.3.6 Eigenschaften und Schadwirkung von PAKs in der aquatischen Umwelt

Die Schadwirkung von PAKs auf marine Ökosysteme geht vor allem von den mobilen Vertretern dieser Stoffgruppe, Naphthalin ($C_{10}H_8$) bis Coronen ($C_{24}H_{12}$), aus (Neff, 1979). Akut toxische, vor allem aber chronische Auswirkungen wie Kanzerogenität, Reprotoxizität und mutagene Effekte von PAKs sind für Säugetiere, Vögel, Fische, Wirbellose, Pflanzen und auch Bakterien nachgewiesen (Neff, 1979; Black et al., 1983; Livingstone, 1993; Tuvikene, 1995; Albers, 2002).

Die Schadwirkung von PAKs ist spezifisch. So differiert die Sensitivität unterschiedlicher Arten gegenüber bestimmten PAK-Molekülen (Neff, 1979; Accardi-Dey und Gschwend, 2001; Neff et al., 2005). Weitere Faktoren, die das toxische Endpotential von PAKs beeinflussen, sind deren Bioverfügbarkeit oder ihre chemische Umwandlung z.B. durch UV-Einstrahlung oder Halogenierungsprozesse (Albers, 2002). Tendenziell verursachen niedermolekulare PAKs eher eine akute Toxizität, während hochmolekulare meist eine chronische Schadwirkung haben. Dies ist teilweise mit ihrer schlechteren Wasserlöslichkeit und der langsameren Penetration der Zellwand erklärbar (Neff, 1979; Juhasz und Naidu, 2000). Die akute Toxizität von PAKs und die ihrer Metaboliten ist hauptsächlich auf eine Bindung an zelluläre Makromoleküle oder Peptide und somit auf eine Störung von Membranfunktionen oder enzymatischen Systemen (Rezeptorbindung) zurückzuführen (Neff, 1979; Tuvikene, 1995; Albers, 2002).

Die Hauptschadwirkung dieser Substanzklasse geht jedoch nicht von den ursprünglichen PAK-Molekülen selber, sondern von ihren elektrophilen Metaboliten aus (Neff, 1979). Während PAKs über die Lipiddschwranke ins Zellinnere gelangen, macht ihre Exkretion eine Derivatisierung durch enzymatische Reaktionen erforderlich (Luch und Jacob, 2004). Enzyme der Phase I führen eine funktionelle Gruppe (-OH, -NH, -COOH, etc.) in lipophile Xenobiotika, z.B. PAKs, ein. Diese dient Enzymen der Phase II als Kopplungsort für einen großen wasserlöslichen Rest (z.B. Tripeptide, Glucuronsäure- oder Glutathionreste) (Luch und Jacob, 2004 und Zitate dort). Mutationen, Fruchtschädigungen oder die Initiation der Tumorgenese entstehen, wenn diese reaktiven Metaboliten kovalent an die Makromoleküle von RNA oder DNA binden.

Das Potential für DNA-Läsionen haben vor allem jene PAKs, die den Strukturparameter einer sogenannten „Bay- oder Fjord-Region“ besitzen (Abb. 2.4). Ihre Intermediate auf dem Weg zum Ausscheidungsprodukt zeigen in verschiedenen Testsystemen für Gentoxizität und Kanzerogenität ausgeprägte Effekte (Luch und Jacob, 2004).

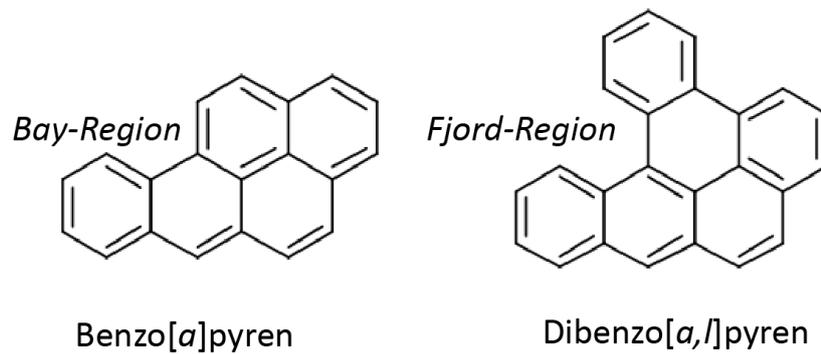


Abb. 2.4: Beispiel für „Bay- oder Fjord-Regionen“ bei PAKs, leicht verändert nach Luch und Jacob (2004)

BaP als Leitsubstanz

In Monitoringprogrammen z.B. zur Trinkwasserreinheit (Rat der Europäischen Union, 1998) oder zum Risk-Assesment für Krebserkrankungen (U.S. EPA, 2011) wird BaP als besonders potentes Karzinogen häufig als Toxizitäts-Referenzsubstanz verwendet (Juhasz und Naidu, 2000). Zum einen ist BaP in beinahe allen PAK-Gemischen in Umweltproben präsent, zum anderen ist die Datenlage über diesen Schadstoff sehr umfangreich und ausgereift (U.S. EPA, 2011). Auch zur Berechnung von Toxizitätsäquivalenten findet die Substanz Verwendung; diese sollen den Vergleich zwischen unterschiedlichen Gebieten erleichtern (Luch und Jacob, 2004).

Bioakkumulation und -magnifikation

PAK-Gehalte im Wasserkörper liegen oft Größenordnungen unter den akuten Toxizitätsleveln, während sie diese in Sedimenten häufig überschreiten. Dies ist damit zu erklären, dass die lipophilen PAKs im Sediment akkumulieren. Da sie hier jedoch stärker als im Wasser an Partikel assoziiert oder gebunden sind, ist ihre Bioverfügbarkeit in Sedimenten oft schlechter als im Wasserkörper (Neff, 1979; de Luca et al., 2004). Daher sind marine Organismen hauptsächlich einer chronischen Exposition ausgesetzt (Neff, 1979).

Der Grad der Bioakkumulation von PAKs in marinen Organismen hängt von der PAK-Konzentration und -Zusammensetzung sowie ihrer Bioverfügbarkeit im Umweltkompartiment ab (Ololade und Lajide, 2010). Dabei ist die Biomagnifikation von PAKs über die Nahrungskette eher gering. Dies lässt sich nicht zuletzt durch die zum Teil sehr guten Ausscheidungs- und Abbaumechanismen in Vertebraten und auch Invertebraten erklären. So verfügen besonders Fische über sehr wirkungsvolle PAK-Exkretionsmechanismen (Ahmed et al., 2006; Kammann und Haarich, 2009; Ololade und Lajide, 2010; Oost et al., 2012).

2.3.7 Quellenidentifizierung unter Verwendung von PAK-Verhältnissen und relativer PAK-Zusammensetzung

Um PAK-Einträge in die Umwelt korrekt einschätzen und ggf. adäquate Schutzmaßnahmen einleiten zu können, ist die Identifizierung der PAK-Quellen essentiell (Yunker et al., 2002). Eine Kenntnis des PAK-Ursprungs ist auch für die Einschätzung von deren Bioverfügbarkeit und daraus resultierende mögliche Umweltauswirkungen von Vorteil.

Abhängig vom Ausgangsmaterial und den jeweiligen Reaktionsbedingungen werden die Einzel-PAKs in unterschiedlichen Verhältnissen zueinander gebildet (siehe auch Abschnitt 2.3.2). Jede PAK-Quelle generiert also ihr spezifisches PAK-Verteilungsmuster. Diese spezifischen PAK-Verteilungsmuster bzw. PAK-Signaturen wurden für diverse charakteristische Quellen, z.B. Emissionen von Holzbrand, Diesel- und Benzinmotoren oder auch petrogene PAK-Ursprünge wie z.B. unbenutztes Schmieröl, ermittelt. Sie dienen als Vergleichsbasis, um die PAK-Herkunft in Umweltproben zu bestimmen (Khalili et al., 1995; Yunker et al., 2002; de Luca et al., 2004; Karlsson und Viklander, 2008). Für gewöhnlich werden die PAK-Signaturen als Relativverteilung angegeben; sie werden meist entweder auf die Summe der EPA-16- oder EPA-15-PAKs oder aber einen ubiquitären PAK, z.B. Benzo(e)pyren, normiert (Simcik et al., 1999).

Bei dieser Art der Herkunftsidentifizierung liegt eine große Herausforderung in der Tatsache begründet, dass PAKs in Umweltproben in der Regel ein Gemisch aus unterschiedlichen Quellen darstellen. Zudem kann die Relativverteilung der Einzelsubstanzen verändert worden sein, beispielsweise durch Abbau- oder Adsorptionsvorgänge. Dies erschwert die Herkunftsidentifizierung (Domínguez et al., 2010).

Neben der Quellenidentifizierung werden PAK-Signaturen auch eingesetzt, um Eintragswege der Schadstoffe in bestimmte Umweltkompartimente zurückzuverfolgen oder um unter Zuhilfenahme mathematischer Modelle wie z.B. dem CBM (chemical mass balance model) die Ausbreitung von PAKs von ihrem Emissionsort her zu simulieren (Li und Kamens, 1993; Khalili et al., 1995; Stout et al., 2004).

Ein weiteres, etabliertes Instrument zur Herkunftsidentifizierung ist die Verwendung von PAK-Quotienten, die meist aus den nicht alkylierten PAKs (Kern-PAKs) gebildet werden. Um ergebnisverfälschende Faktoren (Unterschiede in der Flüchtigkeit, der Wasserlöslichkeit, Adsorptionseigenschaften und daraus resultierende unterschiedliche Abbauraten in der Atmosphäre, u.a.) so gut wie möglich zu kompensieren, werden Verhältnisse häufig nur mit PAKs derselben Molekülmasse gebildet. Diese weisen in der Regel die gleichen Abbauraten auf (Yunker et al., 2002 und Zitate dort).

Charakteristische Quotienten aus Einzel-PAKs können zur Identifizierung bestimmter Quellen herangezogen werden. Am häufigsten finden PAK-Quotienten jedoch als Instrument zur Unterscheidung eines pyrolytischen oder petrogenen Ursprungs der PAKs Anwendung. So können PAKs, die aus unvollständigen Verbrennungsprozessen stammen, durch eine Zunahme des weniger stabilen „kinetischen“ PAK-Isomers relativ zu dem stabileren „thermodynamischen“ bestimmt werden (Soclo et al., 2000; Yunker et al., 2002 und Zitate dort, vgl. auch Abschnitt 2.3.2). Zur sicheren Herkunftsbestimmung von PAKs sollten immer mehrere Indikatoren, z.B. unterschiedliche Quotienten in Verbindung mit Fingerprint-Vergleichen, herangezogen werden (Baumard et al., 1998).

Die PAK-Fingerprints häufig auftretender PAK-Quellen sowie etablierte Einzelkomponenten-Verhältnisse und deren Grenzwerte werden im Abschnitt 4.2 vorgestellt.

2.4 Geochemische Biomarker als Schadstoffindikatoren

2.4.1 Mineralöl in der marinen Umwelt

Chemische Zusammensetzung

Rohöle und ihre Produkte bestehen aus mehr als 10.000 unterschiedlichen Verbindungen, variierend in Molekulargewicht und Struktur. Der größte Anteil dieser Inhaltsstoffe entfällt auf aliphatische, alizyklische und aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen. Daneben werden Heterokomponenten gefunden, die Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff enthalten, u.a. Phenole und organische Säuren, bzw. Schwermetalle (Venosa et al., 1997; van Bernem, 2003; Peters et al., 2005). Die relativen Anteile bestimmter Substanzgruppen können stark zwischen unterschiedlichen Öltypen variieren (Peters et al., 2005).

Wird im Folgenden von „Mineralöl“ gesprochen, so sind damit Rohöl und Destillationsprodukte gemeint. Wird ausschließlich auf Rohöl Bezug genommen, so ist dies explizit erwähnt.

Eintragspfade in die marine Umwelt

Ölunfälle führen in unregelmäßigen Abständen vor allem in Küstennähe zu zwar lokal begrenzten, oft aber gravierenden Schädigungen der Meeresumwelt (van Bernem, 2003).

Dabei haben Großunfälle jedoch nur einen eher geringen Anteil an den Öleinträgen ins Meer. Tankerunfälle machen beispielsweise weltweit nur etwas mehr als ein Zehntel des jährlich in die Meere gelangenden Öls aus (van Bernem, 2003; OSPAR Commission, 2009, Farrington, 2013). Auch auf die Offshore-Ölindustrie gehen nur vergleichsweise niedrigere Ölmengen zurück (OSPAR Commission, 2010a). Der überwiegende Teil der Ölverschmutzung ist „chronisch“ und entsteht z.B. durch Verluste beim Befüllen oder auch dem illegalen Waschen von Tanks, beim Löschen ölhaltiger Schiffsladungen, durch betriebliche Ablässe und durch landseitige Quellen (OSPAR Commission, 2009, Farrington, 2013). Auch durch den alltäglichen Schiffsbetrieb gelangen begrenzte Mengen an Öl und anderen Schadstoffen ins Meer, so z.B. durch Dichtungsöl am Wellenschaft (BMU, 2011a).

Vor diesem Hintergrund ist anzumerken, dass sich in der Nordsee einige der am intensivsten befahrenen Schifffahrtsrouten der Welt befinden (BMU, 2011a). In den Gewässern vor der deutschen Küste werden jährlich etwa 140.000 Schiffsbewegungen registriert (Brenk, 2003).

Auch heute noch können über 80% der durch Überwachung im Luftraum über dem OSPAR-Territorium registrierten Ölteppiche keinem Verschmutzer zugeordnet werden. Ebenso ist die Datenlage über die Quantität der Öleinträge limitiert (OSPAR Commission, 2010b). Daher sind sowohl Schätzungen der eingetragenen Mengen als auch der Verursacher ungenau. In Tab. 2.2 ist eine Zu-

sammenstellung von van Bernem (2003) wiedergegeben, die allerdings auf einem OSPAR-Bericht von 1993 basiert. In der Folgezeit sind jedoch die Einleitbedingungen für Öl oder ölhaltigen Abfall durch die Erweiterung des MARPOL-Annex I stark eingeschränkt und manche Praktiken ganz verboten worden. Trotzdem werden illegale Einleitungen nach wie vor beobachtet, und der Schiffsverkehr hat stetig zugenommen (OSPAR Commission, 2009).

Tab. 2.2 Öleinträge in die Nordsee, Schätzung nach Brenk (2003), Datengrundlage von 1993

Quelle	Menge (10 ³ t Jahr)
Natürliche Quellen	1
Atmosphäre	7 bis 15
Flüsse/Land Abschwemmung	16 bis 46
Abwässer (Küste)	3 bis 15
Raffinerien (Küste)	4
Ölhäfen	1
Industrielle Abwässer (Küste)	5 bis 15
Offshore Öl- u. Gasproduktion	29
Klärschlamm	1 bis 10
Verklappte Industrieabwässer	1 bis 2
Dredge-Arbeiten	2 bis 10
Schifffahrt (betriebsbedingt)	1 bis 2
Schifffahrt (unfallbedingt, illegal)	15 bis 60
Summe	86 bis 210

Insgesamt wächst der Schiffsverkehr in der Nordsee seit 1998 proportional mit der Marktentwicklung und den politischen Bemühungen, den Warenverkehr von den Straßen zu nehmen. Dabei ist insbesondere der Öltransport mit Tankern durch europäische Gewässer rapide gestiegen. Weltweit ist ein Anstieg der Flottenladungsfähigkeit um 60% im Zeitraum von 1980 bis 2007 zu verzeichnen (OSPAR Commission, 2009).

Im Schiffsbetrieb wird überwiegend Schweröl als Treibstoff verwendet (Corbett und Winebrake, 2008; BMU, 2011a). Bunker- und Schmieröle machten etwa 84% der Ölrückstände verölter Seevögel (1990 bis 1992) in deutschen marinen Gewässern aus (Brenk, 2003).

Toxizität

Bei der schädigenden Wirkung von Mineralöl muss zwischen den physikalischen und chemikalischen Effekten unterschieden werden. Größere Volumina ausgelaufenen Mineralöls oder ausgetretener Raffinerieprodukte verstopfen z.B. die Atemwege oder überziehen Federn bzw. Fell höherer

Organismen und setzten auf diese Weise Schwimm- und Spannkraft sowie die Wärmeisolation herunter (Reineking und Fleet, 2003; Peters et al., 2005).

Der chemische Einfluss von Mineralöl reicht von akuten Vergiftungen und Schädigungen von Organen und Geweben hin zu chronischen Wirkungen wie z.B. Mutationen und Krebs. Die Stoffe mit dem höchsten kanzerogenen Potential in Erdöl sind PAKs (Peters et al., 2005, zu ihrer Schadwirkung siehe auch Abschnitt 2.3.6). Generell ist die Toxizität nur für wenige Einzelsubstanzen im Erdölgemisch bestimmt und über synergetische Effekte wenig bekannt (Peters et al., 2005). Gemeinhin ist festzuhalten, dass oxidierte wasserlösliche Produkte, die durch chemische und biologische Umwandlungsprozesse entstehen können, in der Regel toxischer sind als ihre Ausgangsstoffe (van Bernem, 2003; Peters et al., 2005).

Die Aufnahme unterschiedlicher Komponenten des komplexen Erdölgemisches kann oral, dermal und respiratorisch erfolgen, zudem geschieht eine Bioakkumulation über die Nahrungskette. Während höhere Organismen, z.B. Fische und Vögel, sensibel auf Erdöl reagieren, tolerieren viele Algen und Prokaryoten und zum Teil auch benthische Invertebraten gewisse Erdölmengen. Marine Planktonspezies hingegen, insbesondere Zooplankton, sind sehr empfindlich (van Bernem, 2003).

Verteilungsprozesse und Alterung

Die Ausbreitung von Mineralöl im Meer hängt von seinen physikalisch-chemischen Eigenschaften einerseits, z.B. der Viskosität, Benetzbarkeit und Flüchtigkeit, sowie den herrschenden abiotischen Faktoren, z.B. Wind-, Wellen- und Strömungsstärke, der Temperatur und den Tideinflüssen, andererseits ab. Nach dem Eintrag verteilt sich das Öl abhängig von den zuvor genannten Einflüssen meist rasch auf der Wasseroberfläche; leichtflüchtige Substanzen evaporieren. Wenn der Ölfleck dünner als ca. 0,1 mm ist, dispergiert das Öl in kleine Tröpfchen. Diese verbleiben in der Wassersäule oder adsorbieren an organische oder anorganische Partikel, sinken zum Teil ab und gelangen ins Sediment (Prince et al., 2003).

Abbauprozesse

Eine Vielzahl von Organismen, von Bakterien bis hin zu Pilzen, ist in der Lage, Mineralölbestandteile über enzymatische Reaktionen abzubauen (Prince et al., 2003; Head et al., 2006). Dies geschieht hauptsächlich an der Öl-Wasser-Grenzschicht. Stark kontrolliert wird dieser Vorgang durch die Diffusionsrate des Öls, ist also abhängig von der Art der Erdölverbindungen und ihrer Löslichkeit in Wasser. Weitere auf den biologischen Abbau einflussnehmende Umweltfaktoren sind beispielsweise die Sauerstoff- und Nährstoffverfügbarkeit sowie die Umgebungstemperatur. Generell werden aliphati-

sche Kohlenwasserstoffe besser abgebaut als beispielsweise große polare Substanzen (Prince et al., 2003).

Der Effekt der Photodegradation unterscheidet sich deutlich von dem des biologischen Abbaus. In Laborversuchen zur Photodegradation von Rohöl zeigte sich, dass gesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen durch die Bestrahlung mit UV-Licht nicht abgebaut werden, während der Großteil der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Harze oder polare Moleküle umgewandelt wird. Eine zunehmender Alkylierungsgrad steigert die photolytische Abbaubarkeit aromatischer Verbindungen (Garrett et al., 2003; Prince et al., 2003).

2.4.2 Geothermische Reifeindikatoren als Marker für einen anthropogenen Mineralöleintrag

Den Untergrund des Jadebusens bilden pleistozäne und holozäne Sande (Götschenberg und Kahlfeld, 2008). Somit weist der Jadebusen keine Ablagerungsschicht für Erdölmuttergesteine und in Folge dessen auch keine natürlichen Mineralölaustritte auf. Dies ist die Voraussetzung, um geochemische Reifeindikatoren zur Identifizierung von anthropogen eingebrachtem Mineralöl und Mineralölprodukten heranzuziehen. Biomarker werden routinemäßig eingesetzt, um Öl und Raffinerieprodukte in der Umwelt nachzuweisen und im Hinblick auf ihre Zusammensetzung und Herkunft zu analysieren (U.S. EPA, 2002; Christensen et al., 2004).

So greift z.B. das BSH (2009) auf den *Carbon Preference Index* (CPI) (siehe folgenden Abschnitt) zurück, um eine mögliche Verschmutzung des Nordseewassers mit Mineralöl zu untersuchen. Auch zur Differenzierung eines petrogenen oder pyrogenen PAK-Ursprungs oder aber zur grundlegenden Charakterisierung der anthropogenen Belastung von Sedimenten werden sowohl der CPI als auch ausgewählte geochemische Biomarker, z.B. das $17\alpha,21\beta$ -Hopan, verschiedentlich eingesetzt (Schwarzbauer et al., 2000; Stout et al., 2001; Depree und Ahrens, 2003; Scholz-Böttcher et al., 2009).

Geochemische Biomarker

Geochemische Biomarker sind Moleküle, die wegen ihres geringen Reaktionspotentials über geologische Zeiträume (500 bis 600 Millionen Jahre) erhalten bleiben und aus denen sich Informationen über Vorläufersubstanzen, die Reife und das Ablagerungsmilieu von organischem Material ableiten lassen (Tissot und Welte, 1984; Killips und Killips, 2005).

Da geochemische Biomarker in dieser Arbeit zur Identifizierung anthropogen eingetragenen Mineralöls verwendet werden sollen, werden allein Parameter herangezogen, die den Reifegrad organischen Materials charakterisieren. Auf der Basis des Reifegrads kann eine Unterscheidung zwischen

rezentem und fossilem organischem Material vorgenommen werden. Die verwendeten Reifeindikatoren werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Reifeindikatoren:

Carbon Preference Index (CPI)

In kutikularen Blattwachsen terrestrischer Pflanzen zeigen ungeradzahlige *n*-Alkane eine Dominanz über ihre geradzahligen Homologen und prägen mit ihrem starken Auftreten im Bereich von C₂₅ bis C₃₃ das *n*-Alkanverteilungsmuster. Aber auch marine autochthone Biomasse, wahrscheinlich von Algen gebildet, weist eine ungeradzahlige Bevorzugung auf. Diese findet sich allerdings im kurzkettigen *n*-Alkan-Bereich (C₁₅ bis C₁₉) (Killops und Killops, 2005).

Die ungeradzahlige Bevorzugung nimmt im Verlauf der Diagenese von organischem Material immer weiter ab, insbesondere durch die katagenetische Freisetzung von *n*-Alkanen ohne Präferenz bestimmter Kettenlängen. Dies kann durch den CPI in einem Zahlenwert erfasst werden. CPI-Werte >3 charakterisieren rezentes organisches Material; mit fortschreitender Reife des organischen Materials gehen diese Werte gegen 1. Bei der Berechnung des CPIs sollten die *n*-Alkane einbezogen werden, die das Alkanmuster durch ihr hohes quantitatives Auftreten bestimmen. Während der Diagenese verschiebt sich das Maximum der *n*-Alkanverteilung von langkettigen hin zu kürzeren *n*-Alkanen (Bray und Evans, 1961; Zegouagh et al., 1998; Stout et al., 2001; Killops und Killops, 2005).

$$\text{CPI} = \frac{1}{2} \left[\frac{(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31})}{(C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32})} + \frac{(C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})}{(C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32})} \right] \text{ nach Marzi (1993) in Killops und Killops (2005)}$$

für die dominant auftretenden *n*-Alkane in Jadebusensedimenten im Bereich von C₂₃ bis C₃₃

$$\text{berechnet: } \text{CPI} = \frac{1}{2} \left[\frac{(C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31})}{(C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32})} + \frac{(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})}{(C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32})} \right]$$

(2.4)

Hopane und Sterane

Hopanoide, pentacyclische Triterpenoide, sind hauptsächlich Bestandteile bakterieller Membranen (Ourisson et al., 1979, siehe auch Abb. 2.5). Eukarionten hingegen synthetisieren Steroide (Abb. 2.6). Diese sind durch ein tetracyclisches Grundgerüst mit einer Seitenkette gekennzeichnet und variieren in der Zahl ihrer Kohlenstoffatome. In Landpflanzen vorkommende Steroide bestehen häufig aus 27 bis 30 Kohlenstoffatomen. Hierbei dominieren Strukturen mit 29 Kohlenstoffatomen, die sogenannten Phytosterole (Peters et al., 2005).

Sowohl Hopane als auch Sterane sind ubiquitär vorhanden (Peters et al., 2005; Volkman, 2006). In den ersten Stadien der Diagenese bleiben die stereogenen Zentren von Hopanen und Steranen in

ihrer biologischen Konfiguration bestehen, mit fortschreitender Reifung jedoch beginnen sich Isomerisierungsprozesse an den chiralen Zentren zu vollziehen. Das Ausmaß dieser Isomerisierungen lässt Rückschlüsse auf den Reifegrad des organischen Materials zu (Seifert und Moldowan, 1979; Tissot und Welte, 1984; Killops und Killops, 2005).

Da Hopane und Sterane in hohem Maß resistent gegen biologische Degradation sind (Venosa et al., 1997; Killops und Killops, 2005), sind sie ein belastbarer Parameter als der CPI.

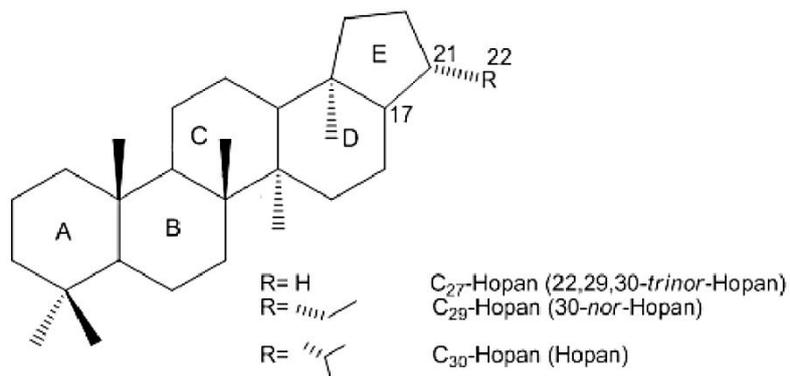


Abb. 2.5: Grundstruktur Hopane

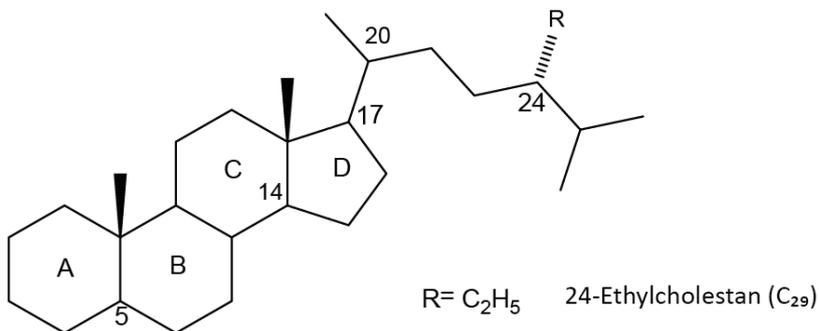


Abb. 2.6: Grundstruktur Sterane

Die sich während des Reifeprozesses vollziehenden Isomerisierungen und die daraus entwickelten Reifeparameter werden nachstehend übersichtsartig aufgeführt:

Reifeparameter Hopane

Thermische Stabilitätsreihen:

- 17 β ,21 β -Form (biogene Form) -> 17 β ,21 α -Form (Moretan, teilweise auch biogen eingetragen) und 17 α ,21 β -Form (thermodynamisch stabilste Form)
- ab dem C₃₁-Hopan Epimerisierung am C-22: 22R – <22S (bis zu einem S-Epimeranteil von 60%)

Reifeparameter:

$$\frac{17\alpha,21\beta}{17\alpha,21\beta+17\beta,21\alpha} = \text{variabel bis } \approx 0,9 \text{ (meist C}_{30}\text{-Hopan-Moretan-Verhältnis)}$$

$$\frac{22S}{22S+22R} = 0 \text{ bis } \approx 0,6 \text{ (anhand der C}_{31}\text{- bis C}_{35}\text{-Hopane)}$$

Nach Seifert und Moldowan (1979), entnommen aus Mangelsdorf (2000).

Reifeparameter Sterane

Thermische Stabilitätsreihen:

- 5 α ,14 α ,17 α -Form (Endstufe der Diagenese) -> 5 α ,14 β ,17 β -Form (thermodynamische stabilste Form)
- 20R (Endstufe der Diagenese) -> 20S (bis zu einem S-Epimerenanteil von etwa 50%)

Die Parameter werden üblicherweise anhand des 24-Ethylcholestans (C₂₉) berechnet.

Reifeparameter:

$$\frac{5\alpha,14\beta,17\beta}{5\alpha,14\alpha,17\alpha+5\alpha,14\beta,17\beta} = 0 \text{ bis } \approx 0,8 \text{ (20R+S-Konfiguration)}$$

$$\frac{20S}{20S+20R} = 0 \text{ bis } \approx 0,54 \text{ (5}\alpha\text{,14}\alpha\text{,17}\alpha\text{-Konfiguration)}$$

Nach Seifert und Moldowan (1978) und Mackenzie et al. (1980), entnommen aus Mangelsdorf (2000).

2.5 Aktuelle politische Regulierungsmaßnahmen zum Schutz der Nordsee

2008 wurde die europäische Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie (2008/56/EG; MSRL) verabschiedet, mit der erstmals ein einheitlicher Ordnungsrahmen für den Umweltzustand der Meere innerhalb der Europäischen Union festgesetzt wurde. Ziel ist es, bis zum Jahr 2020 einen guten Zustand der Meeresumwelt zu erreichen bzw. zu erhalten.

In diesem Zusammenhang ist jeder Mitgliedsstaat aufgefordert, eine Strategie für seine angrenzenden Meere zu erstellen. Diese muss eine Bewertung des Ist-Zustandes (Anfangsbewertung), eine Zieldefinition (Definition des guten Umweltzustandes) und ein Maßnahmenprogramm (Festlegung von Umweltzielen) enthalten (BMU, 2011b).

In der deutschen Zielsetzung wird der „gute Umweltzustand“ in Bezug auf die Einleitungen von Schadstoffen derart definiert, dass diese auf ein so geringes Maß zurückgeführt werden müssen, dass keine Schädigung von Organismen stattfindet, ihre Reproduktion nicht behindert wird und sie fertile Nachkommen erzeugen.

Zur dazu notwendigen Klassifizierung, Analyse und Bewertung der Schadstoffe werden bereits bestehende Instrumentarien und Richtlinien herangezogen und zum Teil neu kombiniert. Diesbezüglich sind vor allem das Übereinkommen zum Schutz der Meeresumwelt des Nordostatlantiks, das sogenannte OSPAR-Übereinkommen (Paris 1992), die trilaterale Wattenmeerzusammenarbeit (Trilateral Wadden Sea Cooperation; TWSC 1982/2010) sowie die Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG) und die Tochterrichtlinie zu Umweltqualitätsnormen (2008/105/EG) aufzuführen.

Die Besonderheit der MSRL ist eine integrierte ökologische Gesamtbewertung. Diese basiert auf 11 qualitativen Deskriptoren wie z.B. dem Deskriptor 1: „Biologische Vielfalt“ oder dem Deskriptor 5: „Eutrophierung“. PAKs und Erdöl fallen unter den Deskriptor 8: „Schadstoffe“. Die Gesamtbewertung des Meereszustandes setzt sich aus der jeweiligen Bewertung der einzelnen Deskriptoren zusammen.

Trends in der Belastung der Nordsee mit PAKs und fossilen Kohlenwasserstoffen

Aktuelle Ergebnisse für die Nordsee sind im jüngsten Quality Status Report der OSPAR-Kommission veröffentlicht. Für die OSPAR-Region II, die „Greater North Sea“, wird festgestellt, dass immer noch 55% der untersuchten Flächen die OSPAR-Vorgaben für PAKs überschreiten (Datengrundlage sind die Jahre 2000 bis 2007). Der PAK-Ausstoß der 15 OSPAR-Staaten ist mit etwa 1000 t pro Jahr über die letzte Dekade hin ziemlich konstant geblieben. Als ein mögliches zukünftiges Problem werden PAK-

Emissionen aus den industriell stark wachsenden Nationen z.B. in Asien aufgeführt. Sie könnten über den Langstreckentransport auch in die Nordsee-Region gelangen (OSPAR Commission, 2010c).

Die Ölverschmutzung im OSPAR-Territorium ist gesunken. Dies wurde auf der Grundlage der Anzahl angeschwemmter verölte Seevögel im Rahmen der Ecological Quality Objectives (EcoQOs) ermittelt (OSPAR Commission, 2010a). Der Rückgang von Ölverschmutzungen ist zum Teil auf die verschärften Einleitbedingungen von ölkontaminiertem Material in die Nordsee zurückzuführen. So ist z.B. das Waschen von Öltanks seit dem Inkrafttreten der „North West European Waters Special Area“ unter MARPOL Annex I im Jahr 1999 vollständig verboten. Ölhaltige Bohrschlämme und Ölrückstände dürfen unter keinen Umständen in die See entsorgt werden (OSPAR Commission, 2010a). Bilgewasser darf nur dann ins Meer abgelassen werden, wenn der Anteil an Kohlenwasserstoffen 15 ppm nicht überschreitet und sich das Schiff in Fahrt befindet (BMU, 2011a).

Bezüglich der Verschmutzung der marinen Umwelt mit Mineralöl im OSPAR-Territorium wird angegeben, dass die Zahl der „großen“ Ölverschmutzungen (>1 t) relativ konstant bleibt, die der „kleinen“ (<1 t) im Beobachtungszeitraum aber abgenommen haben (siehe Tab. 2.3). Für die Zukunft wird zu bedenken gegeben, dass die Infrastruktur, z.B. Pipelines, altert und somit die Gefahr von Ölunfällen beispielsweise durch Leckagen wächst (OSPAR Commission, 2010c).

Tab. 2.3 Anzahl der Vorfälle und die Gesamt mengen der Ölaustritte im OSPAR-Gebiet, entnommen aus OSPAR Commission (2010a)

Ölaustritte		2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
> 1 t	Vorfälle	22	25	27	19	24	17	15	22
	Ölmenge [t]	454	537	158	744	157	345	135	3882 ^{a)}
≤ 1 t	Vorfälle	700	743	774	602	654	638	494	493
	Ölmenge [t]	60	68	56	80	42	54	38	25

a) Gesamtsumme dominiert von einem großen Ölunfall im Statfjord-Ölfeld in Norwegen, 2007 (OSPAR Commission, 2010a).

3 Material und Methoden

3.1 Beprobungsraster und Probenahme im Jadebusen

Beprobungsraster

Diese Arbeit ist Teil des „Jadebusen-Projekts“², in dessen Verlauf Bereiche der Geosphäre, Biosphäre und Anthroposphäre mit dem Ziel untersucht wurden, miteinander verknüpfbare Grundlagendaten für die Meeresbucht zu erhalten.

Um die in den Disziplinen der organischen und anorganische Geochemie sowie der Benthosökologie erhobenen Daten direkt miteinander in Bezug setzen zu können, wurde in allen drei Studien ein einheitliches Beprobungsraster zugrunde gelegt. Die Wahl der Probenlokationen orientierte sich dabei an Beprobungsrastern älterer benthosökologischer Untersuchungen (Schückel et al., 2013). Dies schuf für die Benthosökologie die Möglichkeit, zeitliche Entwicklungen der Organismengemeinschaften zu erforschen. Gleichzeitig wird mit dem vorliegenden Beprobungsraster der gesamte Jadebusen repräsentativ erfasst (Abb. 3.1).

Insgesamt wurden die Oberflächensedimente von 166 Stationen in einem Zeitraum von April bis Juli 2009 beprobt, 36 davon stammten aus der sublitoralen, die restlichen 130 aus der eulitoral Zone. Die sublitoralen Sedimente wurden mit einem Van-Veen-Greifer vom Boot aus, die eulitoralen bei Niedrigwasser zu Fuß genommen.

Ergänzend zu diesem Beprobungsraster wurden drei ausgewählte Sedimente aus einer vorhergehenden Probenahmekampagne im Jadebusen (Januar 2009) einbezogen. Diese Proben liefern zusätzliche Daten für den südöstlichen Jadebusen. Sie waren bei Hochwassernähe mittels eines Van-Veen-Greifers vom Boot aus genommen worden (G. Liebezeit, persönliche Mitteilung, 2009).

Hafenproben

Im März 2010 wurden 8 Sedimente im Hafengebiet von Wilhelmshaven beprobt und zwar in Bereichen, in denen Unterhaltungsbaggerungen stattfinden (BfG, 2003, siehe auch Abb. 3.1). Die alle in der sublitoralen Zone liegenden Sedimente wurden mit einem Kastenkernprobenehmer (Box-corer) vom Boot aus genommen.

² Ausführlichere Informationen zum Jadebusenprojekt sind in den „Anmerkungen“ am Anfang dieser Arbeit aufgeführt.

Beprobung der Oberflächensedimente

Bei allen Probenahmekampagnen wurde der oberste oxische Teil des Sediments (ca. 2 cm tief) einer ca. 20 x 20 cm großen Fläche beprobt. An manchen Probenahmestationen begann die anoxische Schicht bereits wenige Millimeter unter der Oberfläche; in diesen Fällen konnten beide Schichten nicht separiert werden.

Kernproben

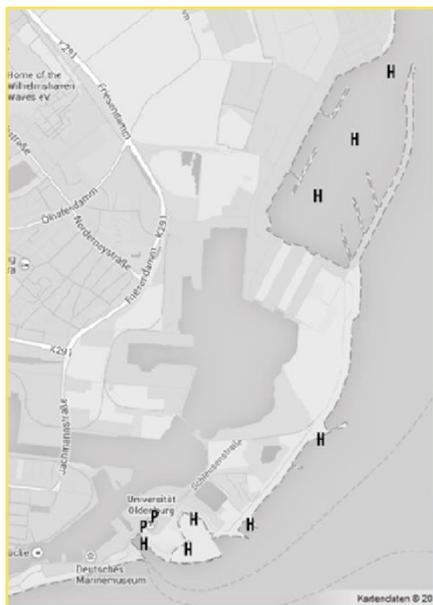
Im Oktober 2010 wurde im nordöstlichen Jadebusen (Stollhammer Watt, 53°30'N und 8°16'O) ein etwa 4,8 m langer Kern erbohrt (Abb. 3.1). Dazu wurde ein Vibro-Corer mit Aluminiumrohr verwendet. Der Kern wurde halbiert, und in Abständen von 10 cm wurden über die gesamte Länge Segmente von etwa 3 cm beprobt.

Staubproben

Im Oktober 2011 wurden zwei repräsentative Staubproben von Parkplätzen in Hafennähe der Stadt Wilhelmshaven zusammengestellt. Dazu wurde in unterschiedlichen Bereichen des jeweiligen Parkplatzes Straßenstaub mit einem Löffel aufgenommen und zu einer Mischprobe zusammengeführt. Eine Staubmischprobe stammte von einem hochfrequentierten Parkplatz direkt am Südhafen, die andere von dem nur Institutsmitgliedern und Besuchern vorbehaltenen Parkplatz des ICBM-Terramare (Abb. 3.1).

Die Proben aller aufgeführten Kampagnen wurden direkt nach der Probennahme gekühlt und spätestens einige Stunden danach eingefroren.

a)



b)

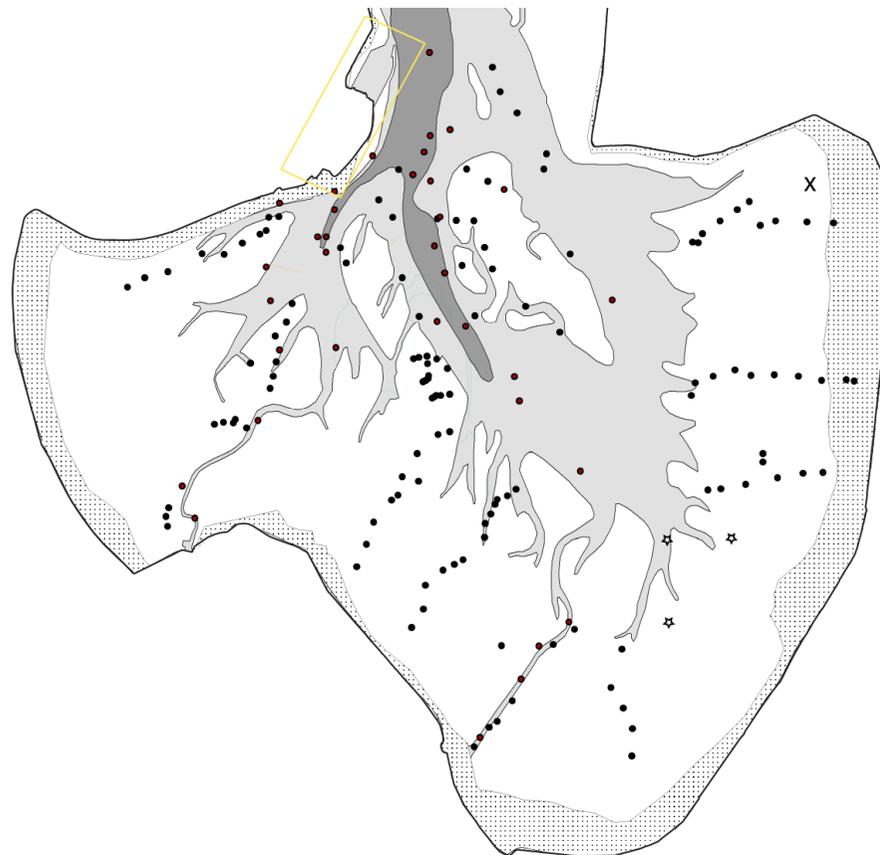


Abb. 3.1: Probenahmelokationen im Jadebusen

a) Hafengebiete Wilhelmshafen, Karte aus Google maps, leicht modifiziert. An den mit P beschrifteten Lokationen wurden Staubproben und an den mit H gekennzeichneten Oberflächensedimente genommen.

b) Jadebusen, an der mit einem X gekennzeichneten Lokation wurde ein Sedimentkern von etwa 4,8 m Länge erbohrt. Die Sedimente der mit einem Stern versehenen Bereiche stammen aus einer Probenahmekampagne im Januar 2009.

3.2 Übersichtsschema Aufarbeitung

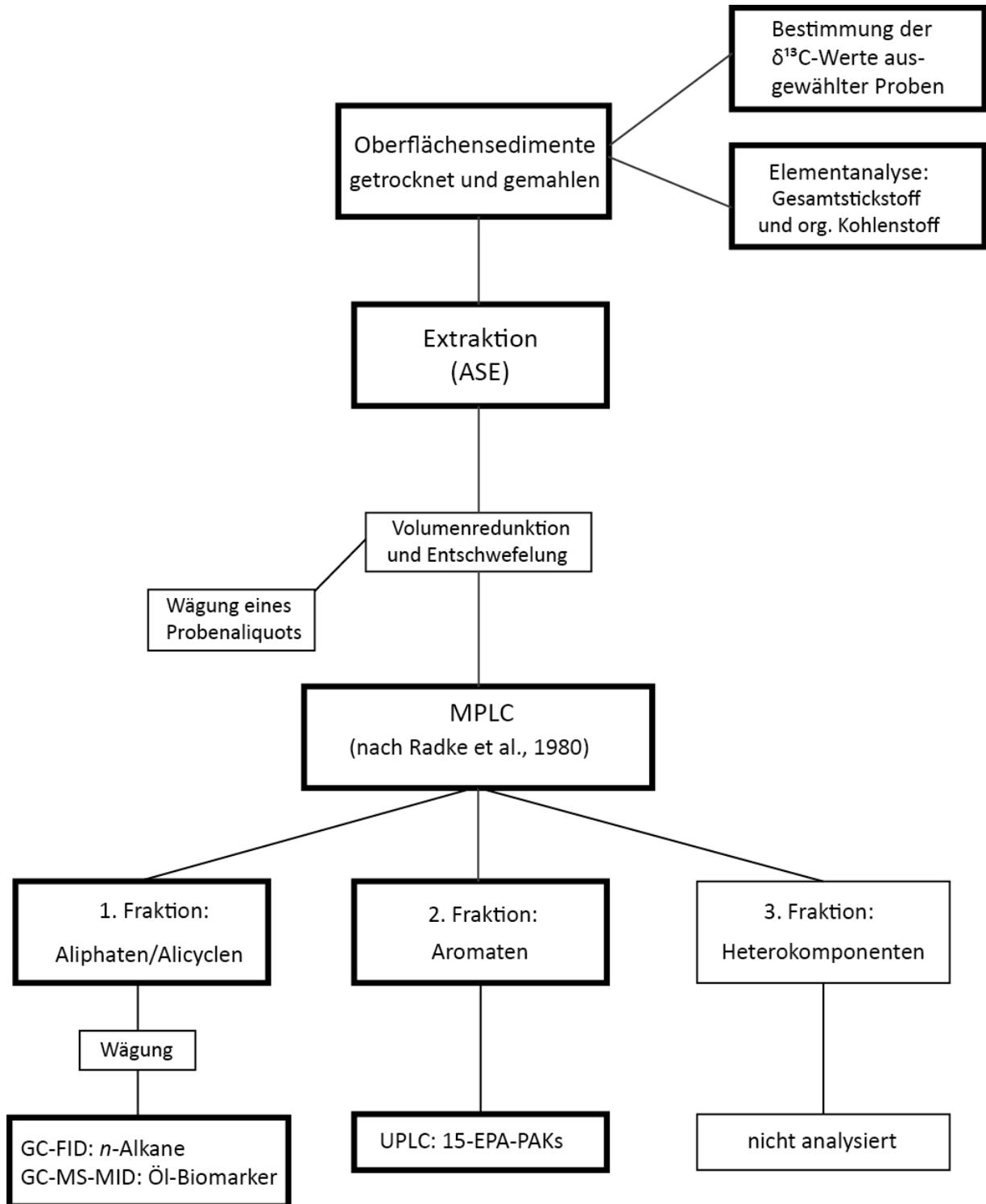


Abb. 3.2: Übersichtartige Darstellung der Aufarbeitungsmethode

3.2.1 Probenvorbereitung und Homogenisierung

Alle Proben (Sedimente und Staubproben) wurden ca. 3 bis 4 Tage gefriergetrocknet (Gefrier-trocknungsanlage BETA 1-8, Firma CHRIST). Das gefriergetrocknete Probenmaterial wurde anschlie- ßend in einer Kugelmühle (planetary pulverisette 5, Firma Fritsch) unter Verwendung von Achatbe- chern und -kugeln homogenisiert und bis zur weiteren Verarbeitung in Braunglasschraubdeckelglä- sern gelagert.

3.2.2 Extraktion und interne Standardisierung

Die Staub- und Sedimentproben wurden durch beschleunigte Lösemittlextraktion (ASE, Accelera- ted Solvent Extraction) mit *n*-Hexan:Dichlormethan (9:1) extrahiert. Bei diesem Verfahren sorgen hohe Temperaturen des Extraktionsmittels (bis 200 °C) und hohe Drücke (bis 200 bar) für eine schnel- le Extraktionskinetik bei einem im Vergleich zu anderen Verfahren geringen Lösemittelverbrauch.

Zur Extraktion wurden 20 g jeder Probe in ASE-Edelstahlextraktionszellen (22 ml) eingewogen, oben und unten mit einem Glasfaserfilter (Whatman) versehen, mit Dichtkappen verschraubt und in 4 Extraktionszyklen extrahiert (Tab. 3.1).

Tab. 3.1: Verwendete Extraktionsmethode

Parameter der angewandten ASE-Methode	ASE 200, Firma Dionex
Extraktionsmittel	<i>n</i> -Hexan : DCM (9:1)
Druck	140 bar
Temperatur	120 °C
Aufheizphase	6 min
Statische Phase	5 min
Zyklen	4
Spülvolumen	70%
Spülzeit	180 s
Zellvolumen	22 ml

Interne Standardisierung

Nach der Extraktion wurde den Proben 10 μl Squalan (1 mg ml^{-1}) als interner Standard für die Aufarbeitung der nichtaromatischen Kohlenwasserstofffraktion zugesetzt. Im Verlauf der Studie waren die eingesetzten Volumina für den ISTD auf 10 μl herabgesetzt worden, um seine Konzentration den in den Proben gefundenen *n*-Alkangehalten anzunähern. Interne Standards für die PAK-Messungen wurden in Anlehnung an die Norm DIN EN ISO 17993 nicht verwendet.

3.2.3 Volumenreduktion und Entschwefelung

Die Sedimentextrakte wurden am Rotationsverdampfer auf ein Volumen von etwa 5 bis 7 ml reduziert und entschwefelt. Dazu wurde den Proben eine ausreichende Menge mit 2 N HCl aktiviertes Kupfer hinzugefügt, bis auch nach einer längeren Standzeit keine Schwarzfärbung des Metalls mehr zu erkennen war. Um die Kupferspäne abzutrennen, wurden die Proben durch eine ca. 1 cm dicke Schicht Natriumsulfat filtriert.

Gewichtbestimmung von 1/5 des aufgereinigten Probenextraktes

Die aufgereinigten Extrakte wurden auf ca. 1,5 ml (Büchi Syncore, Firma BÜCHI) eingeeengt. Hierbei verhindern die Glasform der Apparatur und eine Wasserkühlung die vollständige Lösungsmittelabtrennung, die zu Verlusten der leichtflüchtigen Aromaten, insbesondere von Naphthalin führen würde. Die Proben wurden quantitativ in 5-ml-Meßkolben überführt und mit *n*-Hexan aufgefüllt. Von diesen definierten 5 ml wurde jeweils 1 ml mit einer Hamiltonspritze abgenommen und unter Stickstoff bis zur Gewichtskonstanz eingedampft und gewogen.

Anhand dieses ausgewogenen Gesamtextrakt-Aliquots wurde, wie unter Abschnitt 3.1.6 beschrieben, die Verdünnung der jeweiligen Probe zur Messung der PAKs an der UPLC festgelegt. Die direkte Auswaage eines Aliquots (1 ml) der Aromatenfraktion (nach Durchführung der MPLC) hatte sich als nicht praktikabel erwiesen. Die Gewichte der untersuchten Aromatenfraktionen lagen alle im unteren Erfassungsbereich der Waage und waren daher mit einem sehr hohen Messfehler behaftet.

3.2.4 Fraktionierung durch MPLC

Zur säulenchromatographischen Fraktionierung der Extrakte in nichtaromatische Kohlenwasserstoffe, Aromaten und Heterokomponenten wurde ein MPLC-System (Medium Pressure Liquid Chromatography System, Firma Margot Köhnen-Willsch) wie in Radke et al. (1980) beschrieben eingesetzt.

Die angewandten Trennungparameter sind Tab. 3.2. zu entnehmen. Das Volumen der verbliebenen 4/5 der Probe wurde auf ca. 500 bis 1000 μl reduziert, und die Probe danach mit einer Spritze in die hierfür vorgesehenen Probenschleifen injiziert. Anschließend wurde mit jeweils 3 x 250 μl nachgespült.

Die Heterokomponenten wurden im Zuge dieser Arbeit nicht betrachtet und daher nicht weiter aufgearbeitet.

Tab. 3.2: Parameter der MPLC-Fraktionierung

MPLC-Parameter	
Druck	max. 2,5 bar
mobile Phase	<i>n</i> -Hexan
Vorsäule	Kieselgel 63 bis 200 μm bzw. 200 bis 500 μm (oberes Ende der Säule) (aktiviert bei 600 °C / 2 h)
Hauptsäule	Merck LiChroPrep Kieselgel 60 (45 bis 63 μm)
Elution: Aliphaten	Fluss: 8 ml min ⁻¹ / 4 min
Elution: Aromaten	Umkehr-Flussrichtung, Fluss 12 ml min ⁻¹ / 6 min

3.2.5 Charakterisierung der Kohlenwasserstoff-Fractionen

Auf eine vor allem in der anorganischen Analytik übliche Salzgehaltskorrektur wurde generell verzichtet, da der Korrekturfaktor für alle Proben bis auf sehr wenige Ausnahmen einen Wert von 1,05 unterschreitet (M. Beck, persönliche Mitteilung, 2013). Werden Messwerte auf die Trockenmasse der Sedimente bezogen, ist dieser Faktor vernachlässigbar gering. Häufig ist zudem der Gehalt des organischen Kohlenstoffs Bezugsgrundlage für die in dieser Arbeit ermittelten Schadstoffe; in diesem Fall ist eine Salzkorrektur irrelevant.

Nichtaromatische Kohlenwasserstoff-Fraktion (NAKW)

Die NAKW-Fractionen wurden volumenreduziert und anschließend mit leichtem Stickstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und ausgewogen. Je nach Gewicht wurde die Fraktion in 100 bis 1000 μl *n*-Hexan aufgenommen, sodass die zur Messung eingesetzte Lösung ca. 10 $\mu\text{g ml}^{-1}$ enthielt. Die *n*-Alkane wurden durch GC-FID anhand von Standardkomponenten identifiziert und die für sie ermittelten Intensitäten zur Berechnung des CPI eingesetzt. Zur Überprüfung des GC-Systems sowie

zur Unterstützung der Identifizierung der Einzelkomponenten wurden bei jeder Messreihe zwei Alkanmischstandards ($n\text{-C}_{16}$ bis $n\text{-C}_{26}$, $n\text{-C}_{28}$, $n\text{-C}_{30}$, $n\text{-C}_{32}$, $n\text{-C}_{34}$, Pristan, Anthracen, $n\text{-C}_{22}\text{ME}$, $n\text{-C}_{23}\text{ME}$, Squalan) sowie ($n\text{-C}_{34}$, $n\text{-C}_{35}$, $n\text{-C}_{38}$, Squalan) analysiert. Die Datenauswertung erfolgte mit der Software *HPChemStation A.04.01* (Hewlett Packard).

Tab. 3.3: Aufnahmebedingungen für die GC-FID-Analyse

Gaschromatograph	Agilent 7890A
Injektor	KAS 4 Temperaturprogramm: 60°C (0,08 min) -> 480°C min ⁻¹ -> 350 °C (2 min)
Inj.-Volumen	1 µl (Combi PAL, Firma CTC ANALYTICALS, SIM)
Trägergas	Helium, lineare Flussgeschwindigkeit von 1 ml min ⁻¹
Trennsäule	30 m x 0,25 mm/0,1 µm ID DB-5HT (J&W Scientific) Temperaturprogramm: 60°C (3 min) -> 3°C min ⁻¹ -> 350 °C (5 min)
Detektor	FID (Flammenionisationsdetektor) synthetische Luft 300 ml min ⁻¹ , H ₂ 40 ml min ⁻¹ , N ₂ 30 ml min ⁻¹

Bestimmung ausgewählter Biomarker (Hopane und Sterane)

Von den zur FID-Messung verdünnten NAKW-Fractionen wurden jeweils 30 µl abgenommen. Diese wurden zur Bestimmung ausgewählter Biomarker mittels GC/MS im MID-Modus eingesetzt. Die erhöhte Nachweisempfindlichkeit im MID-Modus war notwendig, da die untersuchten Biomarker nur in sehr geringen Konzentrationen in den Proben vorhanden waren. Die Messparameter sind in Tab. 3.4 zusammengefasst. Die Datenauswertung wurde manuell durch Abmessen der Peakhöhen vorgenommen.

Tab. 3.4: GC/MS-Parameter zur Identifizierung der untersuchten geochemischen Biomarker

Gaschromatograph	HP 5890 Serie II
Injektor	Gerstel KAS 3 Temperaturprogramm: 55 °C (5s) -> 8°C s ⁻¹ -> 320 °C (2min)
Injektionsvolumen	1 µl (Autosampler HP 7673)
Trägergas	Helium, 15 psi, konstanter Druck
Trennsäule	DB-5HT (J&W Scientific) Temperaturprogramm: 60°C (2 min) -> 3°C min ⁻¹ -> 360°C (10 min)
Massenspektrometer	MAT 95 Q, Finnigan MAT, Bremen
Ionisierungsenergie	70 eV
Aufnahmebedingungen	MID mit interner Kalibrierung (PFK)
Zykluszeit	1 s
Aufnahme (<i>m/z</i>)	169,0 -> Lock Masse 183 -> <i>n</i> -Alkane, acyclische Isoprenoide 191 -> tri-, tetra-, penta-, hexacyclische Terpane 217-> Sterane 218-> Sterane ¹⁾ 268,98 -> Kalibriermasse

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Die nach der MPLC-Trennung des Gesamtextrakts erhaltenen Aromatenfraktionen wurden zwecks eines Lösungsmittelwechsels von *n*-Hexan zu Acetonitril mit 250 µl N'N'-Dimethylformamid als Keeper versetzt. Das *n*-Hexan wurde unter Verwendung des Büchi Syncore bis auf ca. 1,5 ml eingengt und abschließend unter einem Stickstoffstrom vorsichtig vollständig abgedampft. Die verbleibenden 250 µl N'N'-Dimethylformamid wurden mit etwa 500 µl Acetonitril versetzt, quantitativ in 2-ml-Messkolben überführt und mit Acetonitril aufgefüllt. Um eine Verstopfung der für die Messung eingesetzten UPLC-Säule zu verhindern, wurden die Proben in einem letzten Aufreinigungsschritt durch einen Spritzenfilter (NALGENE, 4 mm, Nylonmembran) gedrückt.

Die Bestimmung der PAKs erfolgte mittels eines UPLC-Systems (Aquity, Firma Waters). Die Parameter der Messung sind in Tab. 3.5 und Tab. 3.6 aufgeführt.

Anhand des Gewichts des nach der ASE-Extraktion separierten Probenaliquots (siehe Abschnitt Gewichtbestimmung von 1/5 des aufgereinigten Probenextraktes) wurde die für die Messung erforderliche

derliche Verdünnung mit Acetonitril abgeschätzt. Die eingesetzten Messlösungen der Sedimentproben lagen zwischen $0,1$ und 8 g ml^{-1} , die der zwei Staubproben bei $0,008$ bzw. $0,2 \text{ g ml}^{-1}$.

Die Umschaltzeiten der Wellenlängen des Fluoreszenzdetektors wurden vor jeder Messung den eventuellen Verschiebungen der Retentionszeiten der einzelnen PAKs angeglichen (Tab. 3.7). Diese wurden durch die Messung eines 80- oder 100-ml-Standards überprüft. Anschließend wurde vor jeder Probenserie eine Standardreihe gemessen, um eine externe Kalibrierung zu erstellen (Tab. 3.8 und 3.9). Diese wurde durch Kontrollen (Standards aller Verdünnungsstufen) innerhalb der Sequenzen überprüft. Die Datenauswertung wurde mit der Software Waters Empower 2 durchgeführt. Die Quantifizierung erfolgte anhand der externen Kalibrierung.

Auf eine Blindwertkorrektur wurde verzichtet, da relevante Signale im Elutionsbereich der EPA-PAKs in der Regel so klein waren, dass keine Integration durchgeführt werden konnte. In den wenigen Fällen, in denen die Konzentration von Einzel-PAKs im unverdünnt zur Messung eingesetzten Blindwert quantifiziert werden konnte, lagen diese unter einem Gehalt von 1 ng ml^{-1} . Dies entspräche bei einem unverdünnt zur Messung eingesetzten Sedimentextrakt (Messlösung 8 g ml^{-1}) einer Konzentration von $<0,13 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1} \text{ TM}$. Im Schnitt wurden die PAK-Extrakte ca. 4fach verdünnt; die wenigen Proben mit sehr hohen PAK-Gehalten bis zu 20fach. Integrierbare PAK-Peaks traten im Blindwert von Sequenzen mit Proben mit sehr hohen PAK-Gehalten auf und könnten auf Verschleppungen in der MPLC hinweisen. Die starken Verdünnungen dieser Extrakte machen die PAK-Funde in einigen wenigen Blindproben vernachlässigbar.

Tab. 3.5: Messparameter des eingesetzten UPLC-Systems

UPLC-System	Waters Acquity
Flussrate	0,35 ml min ⁻¹
Injektionsvolumen	2 µl
Säulen	Vorsäule: ACQUITY UPLC BHE C18 VanGuard Pre-Column, 2,1 x 5 mm, 1,7 µm Hauptsäule: ZORBAX Eclipse PAH 600 bar, 2,1 x 100 mm, 1,8 µm (RP-C18)
Temperatur Säule	30°C
Temperatur Probe	20°C
Mobile Phase	Gradientenelution: Acetonitril-Wasser-Gradient, siehe Tab. 3.6
Detektor	ACQUITY UPLC FLR Detector (Hg-Xe-Lampe), Anregungswellenbereich 200 bis 890 nm, Emissionswellenlängenbereich 210 bis 900 nm

Tab. 3.6: Gradientenprogramm für die PAK-Bestimmung an der UPLC

Zeit [min]	Wasser [%]	Acetonitril [%]	Flussrate
Initial	50	50	
2,92	35	65	
4,18	1,0	99,0	durchgängig
7,80	1,0	99,0	0,35 ml ⁻¹ min
8,0	5,0	95,0	
9,0	50	50	

Tab. 3.7: Wellenlängenprogramm zur PAK-Analytik (Fluoreszenzdetektion)

Verbindung ^{a)}	Wellenlänge Anregung [nm]	Wellenlänge Emission [nm]
NA	275	350
ACY	UV-Detektion ^{b)}	
ACE	275	350
FL	275	350
PHE	275	350
ANT	260	420
FLU	270	440
PYR	270	440
BaA	260	420
CHR	260	420
BbF	290	430
BkF	290	430
BaP	290	430
DahA	290	430
BghiP	290	430
I123P	300	500

a) Retentionszeiten nach Säulenwechsel leicht variierend, Laufzeit insg. 10 min

b) in Anlehnung an DIN EN ISO 17993: 2003 nicht erfasst. Zur Bestimmung von ACY mittels UV-Detektion (Waters Photodioden-Array-Detektor) wären ca. 1000fach höhere Konzentrationen nötig gewesen, als sie zur Fluoreszenzdetektion eingesetzt wurden.

c) Anhand der Symbole #, * und + können die Einzel-PAKs (Tab. 3.8) ihrer entsprechenden Konzentrationsstufe in der Messlösung (6-Punkt-Kalibration; Tab. 3.9) zugeordnet werden.

Tab. 3.8: Eingesetzte PAK (EPA-16)-Mischstandardstammlösung ^{c)}

Verbindung	Konzentration [$\mu\text{g ml}^{-1}$]
NA [#]	1,0
ACY [#]	1,0
ACE [#]	1,0
FL [*]	0,2
PHE [*]	0,2
ANT [*]	0,2
FLU [*]	0,2
PYR [*]	0,2
BaA [*]	0,2
CHR [*]	0,2
BbF [*]	0,2
BkF ⁺	0,1
BaP ⁺	0,1
DahA [*]	0,2
BghiP ⁺	0,1
I123P [*]	0,2

Tab. 3.9: 6-Punkt-Kalibrierung zur Quantifizierung der EPA-PAKs

Konzentration [ng ml^{-1}]
1 ⁺ -2 [*] -10 [#]
2-4-20
4-8-40
6-12-60
8-16-80
10-20-100

3.2.6 Wiederfindungen und Reproduzierbarkeit

Wiederfindungen

Ein vom Bundesamt für Materialforschung und -prüfung (BAM) herausgegebener, zertifizierter Bodenstandard (Ursprung: ein Berliner Sanierungsstandort) wurde als Referenzsubstanz zur Überprüfung der Methode in größeren zeitlichen Abständen aufgearbeitet und gemessen. Hierfür wurden 0,5 g Boden exakt eingewogen und nach derselben Methode wie für die Sedimentproben beschrieben aufgearbeitet und gemessen. Die eingesetzte Messlösung hatte eine Konzentration von $0,005 \text{ g ml}^{-1}$.

Die prozentualen Abweichungen zum Sollwert sind in Tab. 3.10 zusammengestellt. Messungen aus dem Jahr 2011 lassen, verglichen mit denen vorausgegangener Jahre, vermuten, dass sich die PAK-Gehalte des Standards unter empfohlener Lagerung bei Raumtemperatur verändert haben. So wären Abbauprozesse und/oder eine irreversible Bindung an Bodenpartikel denkbar. Inzwischen hat das BAM die Sollwerte für den Standard angeglichen und empfiehlt eine unbedingte Lagerung bei -20°C . Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich bei den im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Abweichungen um kein Einzelphänomen handelt. Die Wiederfindung wurde entsprechend ausschließlich auf der Datenbasis der Jahre 2009 und 2010 berechnet. Für die meisten Analyten sind die Abweichungen der bestimmten Gehalte von den Sollwerten des Bodenstandards gering. Lediglich bei den Substanzen NA, BbF und I123P sind stärkere Diskrepanzen zu verzeichnen. Bei NA lassen sich diese durch Verluste beim Einengen des Lösemittels erklären.

Die Substanzen ACE und DahA wurden im untersuchten Bodenstandard in geringen Mengen gefunden; diese Werte sind jedoch nicht zertifiziert.

Tab. 3.10: Wiederfindung mit der angewandten PAK-Methode

Angaben in mg kg⁻¹

PAKs	Bodenstd. Sollwerte	Herbst ^{a)} 2009	Winter 2010	Frühjahr 2010	Sommer 2010	Mittelwert	Abweichung Mittelwert vom Sollwert	STABW ^{b)}	Winter 2011	Sommer 2011	Herbst 2011	Mittelwert alle	Abweichung Mittelwert vom Sollwert alle	STABW alle
NA	2,4	1,01	1,35	1,54	1,85	1,51	-37%	0,34	0,0	0,0	0,61	1,02	-58%	0,75
ACE	-	n.b.	0,3	0,59	0,6	0,46	-	0,16	0,0	0,0	0,31	0,31	-	0,25
FL	1,14	0,8	1,02	1,0	0,98	0,98	-14%	0,11	0,0	0,45	1,53	0,86	-25%	0,46
PHE	12	10,9	11,59	11,8	11,96	11,58	-3%	0,41	8,56	7,03	10,93	10,55	-12%	1,79
ANT	1,41	1,34	1,36	1,22	1,26	1,29	-9%	0,06	0,67	0,42	0,83	1,04	-26%	0,36
FLU	12,9	10,85	11,11	11,31	11,26	11,14	-14%	0,18	10,46	10,18	12,13	11,06	-14%	0,59
PYR	9,6	7,94	8,73	9,2	9,12	8,82	-8%	0,52	7,29	5,49	7,66	8,07	-16%	1,27
BaA	5,6	5,45,	5,64	5,99	6,28	5,78	+3%	0,35	4,39	3,72	4,14	5,14	-8%	0,94
CHR	5,3	5,13	5,61	5,89	5,84	5,62	+6%	0,30	5,29	6,10	5,66	5,64	+6%	0,32
BbF	7,1	5,83	5,63	4,83	4,82	5,40	-24%	0,53	4,13	4,92	5,19	5,15	-27%	0,6
BkF	3,4	3,98	3,12	2,58	2,58	3,10	-9%	0,58	2,22	1,88	2,33	2,74	-19%	0,68
BaP	4,9	4,01	4,79	4,75	4,74	4,60	-6%	0,33	1,71	1,02	2,05	3,47	-29%	1,60
DahA	-	n.b.	0,43	0,43	0,34	0,39	-	0,05	0,28	0,55	0,66	0,44	-	0,13
BghiP	4,6	4,74	4,6	4,27	4,13	4,48	-3%	0,27	1,93	1,56	2,90	3,6	-22%	1,29
I123P	5,2	2,21	2,54	2,71	2,76	2,54	-51%	0,22	1,64	1,46	2,06	2,23	-57%	0,48

a) An einem Waters HPLC/FLD-System gemessen; Methode analog zu UPLC-Methode mit für die HPLC entsprechend längeren Laufzeiten.

b) STABW berechnet nach Gleichung 3.1

Reproduzierbarkeit der Gesamtmethode

Da das in dieser Arbeit angewandte Verfahren zur Aufarbeitung der Sedimentproben sehr zeitintensiv ist, wurde nicht für alle Proben eine Doppelbestimmung durchgeführt. Stattdessen wurden 14 repräsentative Sedimente aus dem eu- wie sublitoralen Bereich in einem Zeitraum von ca. 2 bis 2 ½ Jahren doppelt aufgearbeitet. Auf dieser Grundlage wurde die geeinte relative Standardabweichung über das gesamte Verfahren nach Gleichung 3.2 (Abschnitt 3.4) errechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.11 aufgeführt. Die Einzelwerte der Doppelbestimmungen finden sich in Tab. A.2.

Die geeinte relative Standardabweichung liegt für den überwiegenden Teil der Einzel-PAKs in einem Wertebereich von etwa 10 bis 20% und unterschreitet 20%, wenn nur Duplikate mit Konzentrationen $>5 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ TM}$ in die Rechnung einbezogen werden.

Dies ist in Anbetracht der Tatsache, dass die Konzentrationen der Einzel-PAKs der zur Doppelbestimmung herangezogenen Proben in einem Wertebereich von unter 10 bis max. $60 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ TM}$ liegen (Tab. A.2), also im Spurenbereich gearbeitet wird, ein annehmbares Ergebnis.

Die geeinte relative Standardabweichung für die Einzel-PAKs NA, ACE und DahA fällt weniger gut aus (Tab. 3.11). Für NA, ACE und auch FL ist dies auf die vergleichsweise hohe Flüchtigkeit der Analyten und die daraus leicht resultierenden Verluste bei der Lösungsmittelabtrennung zurückzuführen. ACE liegt zudem nur in sehr geringen Konzentrationen (max. $3,1 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TM}$) vor.

Da NA, ACE und auch FL bei der Aufarbeitung schnell verloren gehen, werden diese Einzel-PAKs in einigen Studien gar nicht aufgeführt (z.B. in Klamer et al., 2005). Für die Jadebusensedimente tragen ihre Werte jedoch zur Informationsvervollständigung bei, ohne aber z.B. bei der Berechnung von Relativverhältnissen in ihren Mengen ausschlaggebend zu sein.

DahA weist sehr geringe Konzentrationen (zum Teil unter $1 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ TM}$) auf, was eine große Herausforderung an die Quantifizierung darstellt.

Tab. 3.11: Reproduzierbarkeit der angewandten PAK-Methode

Verbindung ^{a)}	Geeinte rel. Stand.abw. gesamt [%]	Anzahl der in die Berechnung eingegangenen Proben	Geeinte rel. Stand.abw. C >5 µg kg⁻¹ TM [%] ^{f)}	Anzahl der in die Berechnung eingegangenen Proben
NA	47,9 ^{b)}	7	21,4	5
ACE	68,1 ^{b,c)}	8	-	-
FL	32,5 ^{b)}	14	17,3	5
PHE	15,1	12	15,7	11
ANT	14,1 ^{c)}	13	7,9	6
FLU	16,0 ^{c)}	13	14,3	11
PYR	10,0	14	10,2	13
BaA	13,0	14	13,9	11
CHR	20,7	14	18,4	12
BbF	13,0	14	12,5	11
BkF	11,4	14	11,1	9
BaP	17,4	14	15,8	10
DahA	38,1 ^{c)}	11	-	-
BghiP	19,0 ^{d)}	13	15,3	10
I123P	21,5 ^{d)}	13	16,8	10

a) Die Werte der Doppelbestimmung der einzelnen Proben sind in Tab. A.2 aufgeführt.

b) Verluste bei Lösemittelinengung

c) Sehr geringe Konzentrationen in allen Proben (zum Teil unter 1 µg kg⁻¹ TM)

d) Integration in manchen Proben durch Koelution beeinträchtigt

e) Minderbefund in einer Probe durch zu frühes Umschalten des Fluoreszenzdetektors

f) Nur Duplikate mit einer Konzentration >5,0 µg kg⁻¹ TM wurden in die Berechnung einbezogen

Erhöhte BghiP-Werte

In einer im März 2010 gemessenen Probenserie von 9 Sedimenten wurden konstant erhöhte Werte für BghiP erhalten. Die Proben stammen aus unterschiedlichen Bereichen des Jadebusens; ein lokaler Zusammenhang, der auf einen erhöhten BghiP-Eintrag schließen ließe, ist also nicht gegeben. Die abweichenden BghiP-Werte konnten auf eine Fehlfunktion der Fluoreszenzlampe zurückgeführt werden, die deshalb ausgewechselt wurde. Diese Daten sind entsprechend nur begrenzt aussagekräftig und wurden, so sie in der Diskussion auftreten, gekennzeichnet.

3.3 Elementanalyse

Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs und des Gesamtstickstoffs

Die Bestimmung der Gesamtkohlenstoff- und Gesamtstickstoffgehalte der Jadebusensedimente erfolgte am vario El cube (Firma ELEMENTAR Analysensysteme GmbH, ehem. Heraeus). Zur Bestimmung der einzelnen Elementgehalte wurden die Sedimentproben quantitativ in einem Sauerstoffstrom verbrannt. Kohlenstoff wird dabei zu CO₂ oxidiert, entstandene Stickoxide durch eine nachgeschaltete katalytische Reaktion in N₂ überführt. Die Trennung von CO₂ und Stickstoff erfolgt dadurch, dass CO₂ in einer Sorptionsfalle zurückgehalten und erst zur Messung thermodesorbiert wird. Stickstoff hingegen wird direkt der verwendeten Detektionseinheit, einem Wärmeleitfähigkeitdetektor, zugeführt.

Zur Kalibrierung des Gerätes (über einen langen Zeitraum stabil) wird Sulfanilsäure in einem Gewichtsbereich von 0,001 mg bis 10,4 mg eingewogen. Dies entspricht absoluten N-Gehalten von 0,08 µg bis 0,83 mg und C-Gehalten von 0,42 µg bis 4,2 mg.

Zur Feinanpassung der Gerätekalibrierung an die Umgebungsbedingungen (Luftdruck und Temperatur) zum Analysezeitpunkt wurde vor jeder Probenserie ein Tagesfaktor ermittelt. Dazu wurden drei Sulfanilsäureproben mit bekannten Elementgehalten verbrannt.

Zur Messung wurden jeweils 50 mg der 166 Sediment- und der 2 Staubproben in ein Zinnhütchen eingewogen und mit Wolframoxid als Katalysator versetzt. Die Elementgehalte der Proben wurden jeweils in einer Doppelbestimmung erfasst. Die Messparameter des vario El cube sind in Tab. 3.12 aufgeführt.

Tab. 3.12: Messparameter am vario El cube

Gerät	vario El cube
Sauerstoffzufuhr	2 mg 70 s ⁻¹
Trägergas	Helium
Temperatur Verbrennungsrohr	1150°C
Temperatur Reduktionsrohr	850°C
Desorbtionstemperatur CO ₂	260°C
Stickstoff wird nicht in einer Sorptionsfalle zurückgehalten	

Die Messunsicherheit wurde unter Verwendung von Gleichung 3.2 ermittelt. Für den Gesamtkohlenstoff liegt sie bei 1,5%. Für den Gesamtstickstoff beträgt sie 6,9%. Von diesem Wert ausgenommen sind 20 Proben mit zum Teil sehr geringen N_{ges} -Werten (0,03 bis 0,11%). Der Unterschied zwischen den jeweiligen Duplikaten (ermittelt durch die Subtraktion des geringeren vom höheren Messwert) überschreitet 22%, in manchen Fällen sogar deutlich. Werden diese Proben in die Berechnung des Messfehlers mit einbezogen, liegt er bei 13,1% (Tab A.6).

Die diesen 20 Proben (mit sehr niedrigen N_{ges} -Werten) zugehörigen C_{org} -Gehalte sind mit 0,05 bis 0,38 % ebenfalls gering bis sehr gering. Unter Abschnitt 5.3.2 werden zur Herkunftsidentifizierung von organischem Material atomare C/N-Verhältnisse berechnet. Für die abweichenden 20 Proben wurden die jeweils maximale positive und negative Abweichung vom Messwert des Stickstoffs (13,1%) und des organischen Kohlenstoffs (knapp 5%) errechnet und in allen hierbei möglichen Konstellationen zueinander ins Verhältnis gesetzt (Tab. A.8). Die sich für diese Wertepaare ergebenden niedrigen C/N-Verhältnisse, die meist unter 4 lagen, wurden als eine Folge mikrobieller Abbauprozesse interpretiert (siehe Abschnitt 5.3.2.1). Daher wurden die genannten Proben, auch aufgrund des hohen Messfehlers, nicht zur Quellenidentifizierung des organischen Materials im Jadebusen herangezogen.

Verwendung des Gesamtstickstoffs zur Errechnung der C/N-Werte

Für die Jadebusensedimente wurde keine Differenzierung des Gesamtstickstoffs in seinen organischen und anorganischen Anteil vorgenommen. Entsprechend wurde der Gesamtstickstoffgehalt zur Berechnung der atomaren C/N-Werte eingesetzt. Der Anteil des anorganischen Stickstoffs am Gesamtstickstoff in marinen Sedimenten wird von verschiedenen Autoren als gering eingeschätzt. So zeigten Keil et al. (1994) für vor der Washingtoner Küste genommene Oberflächensedimente, dass die Ammoniumkonzentration weniger als 5% des Gesamtstickstoffs ausmacht. Dieser Wert läge im Bereich der Messunsicherheit, die für den Gesamtstickstoff für die vorliegende Studie bestimmt wurde.

Für 8 Nordsee-Oberflächensedimente, charakterisiert durch unterschiedliche Korngrößenzusammensetzung, bestimmten van Raaphorst und Malschaert (1996) die Gehalte von organischem Stickstoff sowie extrahierbarem (an Partikel gebundenem) und freiem (in Porenwasser vorhandenem) Ammonium. Hierbei gingen sie davon aus, dass der anorganische Stickstoff in marinen Sedimenten hauptsächlich als Ammonium gebunden an Tonminerale und organisches Material vorliegt.

Unter der Annahme, dass die Nitrifikationsprodukte im über den Sedimenten liegenden Wasserkörper gelöst sind, wurden die von van Raaphorst und Malschaert (1996) erhobenen Daten als Grundlage genutzt, um den Gesamtstickstoffgehalt und den zugehörigen Anteil an anorganischem

Stickstoff (Ammonium) für die einzelnen Proben abzuschätzen. Der höchste errechnete Wert für extrahierbares Ammonium lag noch eine Größenordnung unter den von Keil et al. (1994) angegebenen 5% für Sedimente vor der Washingtoner Küste.

Meyers (1997) hält ebenfalls fest, dass der Anteil anorganischen Stickstoffs in den meisten Sedimenten im Vergleich zu dem organischen so gering ist, dass auch C/N-Verhältnisse, die auf der Basis der Gesamtstickstoffwerte gebildet werden, die Herkunft organischen Materials gut wiedergeben. Erst bei Sedimenten mit sehr geringen Kohlenstoffgehalten ($C_{org} < 0,3\%$) kann der Anteil des anorganischen Stickstoffs die Aussage zur Herkunft des organischen Materials verfälschen. C_{org} -Gehalte $< 0,3\%$ sind im Jadebusen hauptsächlich in sandigen Sedimenten zu finden. Diese enthalten wenig Aluminium, das als Bindungsort für Ammonium dient. Somit kann es in diesen Sedimenten des Jadebusens zu keiner Anreicherung kommen.

Messung des anorganischen Kohlenstoffs

Der anorganische Anteil des Kohlenstoffs in den Sedimenten des Jadebusens wurde unter Verwendung eines CM5012 CO₂-Coulometers mit CM5139 Säuremodul (UIC Inc., Joliet, Illinois, USA) coulometrisch bestimmt. Seine quantitative Freisetzung als CO₂ aus dem Sediment erfolgte durch Zugabe von Perchlorsäure (4 ml, 2 N).

Zur Messung wurden jeweils 300 mg gefriergetrocknetes, homogenisiertes Material eingesetzt. Die Messung erfolgte in Doppelbestimmung. Die Messunsicherheit, bestimmt nach Gleichung 3.2, lag bei 2,09%.

Organischer Kohlenstoffgehalt

Der Gehalt an organischem Kohlenstoff (C_{org}) ergibt sich aus der Differenz von C_{ges} und C_{anorg} . Die gezielte relative Standardabweichung zwischen den errechneten Werten liegt nach Gleichung 3.2 knapp unter 5%.

3.4 Zur Bestimmung der Messunsicherheit verwendete Formeln

Standardabweichung

1) STABW berechnet nach der Formel:
$$s = \sqrt{\frac{N \sum x^2 - (\sum x)^2}{N(N-1)}}$$
 (3.1)

Geeinte relative Standardabweichung (RSD)

$$\%RSD = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^g \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_{i,j} - \bar{x}_j}{\bar{x}_j} \right)^2}{N - g}}$$
 (3.2)

$x_{i,j}$ = i-ter Messwert der Probe j

N = Gesamtanzahl aller Messungen

n = Anzahl der Messungen jeder einzelnen Probe j

g = Anzahl der mehrfach gemessenen Proben

\bar{x}_j = Mittelwert der Mehrfachbestimmung der Proben j

$N - g$ = Anzahl an Freiheitsgraden

(Formeln aus Skoog und Leary, 1996)

3.5 Isotopenmessung

Die Bestimmung der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisse erfolgte an einem Isotopenmassenspektrometer (MAT 252, Firma Finnigan MAT) in Kopplung mit einem Elementaranalysator (Carlo Erba EA1108). Die gefriergetrockneten, homogenisierten Proben wurden vor der Messung mit 1 N Salzsäure entkarbonatisiert. Die Salzsäure wurde bei ca. 80°C verdampft. Die Entkarbonatisierung wurde insgesamt dreimal durchgeführt. Zur Messung wurden je nach TOC-Gehalt 1,3 bis 30 mg der entkarbonatisierten Sedimente in Zinnkapseln eingewogen. Die Messbedingungen sind Tab. 3.13 zu entnehmen. Es wurden die Massenspuren m/z 44, m/z 45 und m/z 46 aufgenommen. Die Richtigkeit der Analyse wurde durch die Messungen eines Standards mit bekannten $\delta^{13}\text{C}$ -Werten überprüft. Alle Proben wurden in Doppelbestimmung analysiert, eine Blindwertkorrektur wurde vorgenommen. Die Unterschiede zwischen den jeweiligen Duplikaten lagen unter 0,5‰.

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte wurden nach Gleichung 2.1 errechnet.

Tab. 3.13: Messbedingungen für die EA/irm-MS-Analyse

Elementaranalysator	Carlo Erba EA 1108
Trägergas	Helium 100 ml s ⁻¹
Oxidation	Oxidationsreaktor (Cr ₂ O ₃ ; Co ₂ O ₃ /Ag) Sauerstoff Temperatur: 1040°C
Reduktion	Reduktionsreaktor Kupfer Temperatur: 640 °C
Wasserentfernung	MgClO ₄ -Wasserfalle
Trennsäule	2 m x 4 mm ID Stahlsäule, gepackt mit Porapack QS (80 bis 100 mesh), Temperatur 60 °C
Massenspektrometer	Finnigan MAT 252
Ionisierungsenergie	70 eV
Beschleunigungsspannung	10 kV

3.6 Korngrößenbestimmung

Die Bestimmung der Korngrößen der unterschiedlichen Sedimente wurde an der Analysette 22 (Firma Fritsch) durchgeführt. Diese Messung beruht auf dem physikalischen Prinzip der Streuung elektromagnetischer Wellen.

Die nasse Probe wurde vor der Messung durch ein 500 µm-Sieb gegeben, um Steinchen und Muschelstückchen zurückzuhalten. Je nach Beschaffenheit der Proben wurden 7 bis 15 Volumenprozent in das Messgerät eingefüllt. Bei tonigen Proben entspricht dies etwa einer Spatelspitze, bei sandigen einem Volumen von ca. 2 Kaffeelöffeln. Die Probe wurde im Gerät im Ultraschallbad, eingestellt auf die höchste Stufe, aufgeschlämmt und dann durch einen parallelen Laserstrahl gepumpt. Partikel in einem parallelen Laserstrahl streuen das Licht in feste Raumwinkel, die vom Durchmesser der Partikel anhängig sind (Hergert und Wriedt, 2012). Es wurden jeweils mindestens drei Probenparallelen gemessen und daraus ein Mittelwert berechnet.

Messung bereits gefriergetrockneter Proben

Bei 21 Proben musste die Bestimmung der Korngröße umständehalber aus dem gefriergetrockneten Zustand heraus erfolgen. Dazu wurden die Proben vor Eingabe in das Analysegerät aufgeschlämmt und einige Zeit im Ultraschallbad behandelt. Die Eignung dieser Vorgehensweise wurde dadurch überprüft, dass bereits nass gemessene Sedimente zusätzlich im gefriergetrockneten Zustand gemessen und die Ergebnisse verglichen wurden. Diese zeigten eine gute Übereinstimmung (M. Beck, persönliche Mitteilung, 2010).

Bei 6 dieser 21 Proben wird jedoch davon ausgegangen, dass die gefriergetrockneten Sedimente nicht vollständig aufgeschlämmt werden konnten und einzelne Partikel aufgrund interpartikulärer Wechselwirkungen als Agglomerate aneinander haften geblieben sind. Somit wurde der Anteil kleiner Partikel (<2 bis <63 µm) nicht korrekt, d.h. als zu gering bestimmt. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass es sich bei den vorgestellten Proben um sehr feinkörnige Sedimente handelt. Sie stammen alle aus Bereichen des Jadebusens, die durch die Korngrößenwerte der ihnen benachbarten Stationen als „sehr schlickig“ charakterisiert sind.

3.7 Eingesetzte Reagenzien

Tab. 3.14: Zur Analyse verwendete Chemikalien

Reagenz	Reinheit bzw. Bemerkung	Hersteller
Acetonitril	ULC/MS	Biosolve BV, Valkenswaard, NL
Dichlormethan	in der Arbeitsgruppe selbst destilliert	Merck KGaA, Darmstadt
Kieselgel	<i>fein</i> : Silica 100; 63 bis 200 μm <i>grob</i> : Silica 100; 200 bis 500 μm	Merck KGaA, Darmstadt
Kupferspäne	Reduzierend	Elementar
Natriumsulfat	wasserfrei, gekörnt für die org. Spurenanalyse	Merck KGaA, Darmstadt
N´N-Dimethylformamid	99,9%	Riedel-de Häen, Seelze
<i>n</i> -Hexan	LV-GC, für die org. Spurenanalyse	Biosolve BV, Valkenswaard, NL
Methanol	ULC/MS	Biosolve BV, Valkenswaard, NL
Salzsäure	2 mol l ⁻¹	Merck KGaA, Darmstadt
Seesand (geglüht)	p.a.	Merck KGaA Darmstadt
Standards PAKs	-	Sigma-Aldrich
Standards <i>n</i> -Alkane (Einzelsubstanzen eingewogen)	GC-Grade	Sigma-Aldrich
Standard Sulfanilsäure	k. A.	Elementar
Wasser	ISO 3696 Grad 1 Spezifikation	Reinigung durch Elgastat Maxima
Wolfram(VI)oxidpulver	k. A.	Elementar

4 Die Belastungssituation im Jadebusen

4.1 Polycyclische Kohlenwasserstoffe

Für Schadstoffe, die sowohl anthropogenen als auch nichtanthropogenen Ursprungs sein können, werden natürliche Hintergrundkonzentrationen bestimmt, um durch menschliches Handeln verursachte Umweltverschmutzungen identifizieren und einstufen zu können. Definiert sind diese Hintergrundwerte als die Konzentrationen, die in Abwesenheit jeglicher anthropogener Aktivitäten gefunden würden (OSPAR Commission, 2004). Für den europäischen Raum gibt die OSPAR-Kommission natürliche Hintergrundkonzentrationen für diverse Schadstoffgruppen heraus, die jedoch nicht rechtlich bindend sind. Ermittelt werden die Hintergrundkonzentrationen beispielsweise in Oberflächensedimenten entlegener, möglichst unbelasteter Regionen des OSPAR-Territoriums oder aber in Schichten von Sedimentkernen, die aus historischen oder sogar geologischen Zeiten stammen (OSPAR Commission, 2004).

Für PAKs gestaltet es sich schwierig, Hintergrundkonzentrationen aus rezenten Oberflächensedimenten abzuleiten. Einerseits können ihre Konzentrationen selbst in Gebieten ohne offenkundigen Eintrag erheblich schwanken, andererseits werden in manchen Fällen unerwartet hohe Gehalte in sehr abseitigen Regionen gemessen (OSPAR Commission, 2004). So liegen z.B. in Oberflächensedimenten der nördlichen Nordsee bestimmte PAK-Hintergrundkonzentrationen zum Teil deutlich über Gehalten, die im Rahmen einer französischen Studie in Sedimentkernen gemessen wurden.

Zur Bestimmung der regionalen natürlichen Hintergrundkonzentration für den Jadebusen wurde auf ein Kernsediment zurückgegriffen, da aufgrund der küstennahen Lage seiner Watten von einer flächendeckenden anthropogenen PAK-Belastung ausgegangen werden muss. Der Abbau von PAKs im Sediment wird als sehr langsam eingestuft (Gschwend und Hites, 1981). Daher kann angenommen werden, dass auch tiefere Kernschichten in etwa die PAK-Konzentrationen zum Ablagerungszeitpunkt wiedergeben.

Das historische Jadebusensediment stammt aus einem insgesamt 4,8 m langen Kern, der in der nordöstlichen Bucht erbohrt wurde. Für diesen Sedimentkern schlossen Beck et al. (2013) aus der Abnahme der ^{210}Pb -Gehalte mit zunehmender Tiefe, dass 20 cm unter der Oberfläche abgelagerte Sedimente älter als 100 Jahre sind. Diese Altersdatierung stimmt gut mit einer Sedimentationsrate von ca. 0,25 bis 0,27 cm a⁻¹ für die Jade überein (Eisma, 1993).

Historische Sedimente, die zur Ermittlung von natürlichen Hintergrundkonzentrationen herangezogen werden, sollten aus der Zeit vor der Industriellen Revolution stammen, da mit dieser eine starke Zunahme von Schadstoffemissionen einherging. So fanden Azoury et al. (2013) für PAKs einen deutlichen Konzentrationsanstieg in Sedimenten, die um die 1850er Jahre im östlichen Mittelmeer abgelagert wurden. Die PAK-Gehalte in älteren Kernschichten, für deren unterste ein Ablagerungsbeginn um 1600 angenommen wurde, zeigten hingegen ziemlich einheitliche Werte. Den Anstieg der PAK-Konzentrationen um 1850 führten Azoury et al. (2013) auf eine vermehrte Verbrennung von Kohle in Zentral- und Osteuropa und somit einen Eintrag durch atmosphärischen Ferntransport zurück.

Um Material aus einem Ablagerungszeitraum mit möglichst geringer anthropogener Beeinflussung als Untersuchungsgrundlage zu erhalten, wurde die natürliche PAK-Hintergrundkonzentration im Jadebusen in einem Kernsegment aus einer Tiefe von 230 cm bestimmt. Auf der Grundlänge der Sedimentationsrate von 0,25 bis 0,27 cm a⁻¹ (Eisma, 1993) ist das Material dieses Kernsegments auf etwa aus der Mitte des 12. Jhdts. stammend zu datieren, eine Zeit, in der der Jadebusen noch nicht in seiner heutigen Form vorlag (Streif, 1990).

Diese Schätzung stellt allerdings nur einen groben Näherungswert dar. So bedingten schwere Sturmfluten, hauptsächlich im hohen Mittelalter (Streif, 1990; Behre, 2004), Umlagerungen des Wattenkörpers. Zudem kann angenommen werden, dass in strömungsberuhigten Gebieten, entstanden beispielsweise als Folge eines Meereseinbruchs, eine höhere Sedimentationsrate herrschte als heute.

Auch unter Berücksichtigung dieser Unsicherheiten kann bei der gewählten Tiefe jedoch davon ausgegangen werden, dass das Kernmaterial auf jeden Fall ein Alter von 200 Jahren überschreitet.

Das Kernsegment aus 230 cm Tiefe besteht aus einer lockeren Sand-Tonmischung ohne ausgeprägte Einschübe von Pflanzendetritus. Bei einem TOC-Gehalt von 0,68% liegt die Summe der bestimmbareren PAKs bei 1,8 µg kg⁻¹ TM, die Konzentrationen der Einzelkomponenten fallen entsprechend gering aus (Tab. 4.1). Der auf den organischen Kohlenstoff normierte PAK-Gehalt liegt mit 0,27 µg PAK pro g TOC zwei Größenordnungen unter der im Jahr 2009 gemessenen aktuellen Wertespanne von 10 bis 25 µg PAK pro g TOC (siehe Abschnitt 5.4.1).

Ein besonders umfangreicher Datensatz zu PAK-Hintergrundkonzentrationen in marinen Sedimenten stammt aus dem Golf von Biskaya aus den Schichten verschiedener Kerne, die auf den Zeitraum von ca. 1700 bis 1830 datiert wurden (Tab. 4.1). Frankreich schlug vor, diese Daten als Richtwerte für OSPAR-Hintergrundkonzentrationen zu verwenden (OSPAR Commission, 2004).

Ein Vergleich der in beiden Studien ermittelten Hintergrundkonzentrationen zeigt, dass die im Jadebusenkern gefundenen Gehalte der meisten Einzel-PAKs die äußerst geringe Wertespanne noch unterschreiten, die in den Biskaya-Kernen gemessen wurde. Dies dürfte sowohl auf das wahrschein-

lich höhere Alter des Jadebusensediments als auch auf regionale Belastungs- bzw. PAK-Eintragsunterschiede zurückzuführen sein.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass zumindest zum Zeitpunkt der Ablagerung doch von einem leichten PAK-Abbau ausgegangen werden kann (Juhasz und Naidu, 2000; Tang et al., 2006), wird der natürliche Hintergrundwert für PAKs im Jadebusen auf der Basis der regional wie auch der in der Biskaya ermittelten PAK-Hintergrundkonzentrationen auf unter $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ TM veranschlagt. Wird dieser überschritten, ist von einer anthropogenen Belastung auszugehen.

Tab. 4.1: Vergleich von PAK-Hintergrundwerten ermittelt aus Kernsedimenten
Angaben in $\mu\text{g kg}^{-1}$ TM

Substanz	Golf von Biskaya ^{a)}	Nordöstlicher Jadebusen ^{b)}
Naphthalin	0,07 - 0,32	0,00
Acenaphthen	n. b.	0,00
Fluoren	0,14 - 0,24	0,76
Phenanthren	1,20 - 1,67	0,29
Anthracen	0,16 - 0,29	0,00
Pyren	1,11 - 1,50	0,14
Fluoranthen	0,69 - 1,00	0,18
Benzo(a)anthracen	0,37 - 0,50	0,11
Chrysen	0,69 - 0,88	0,13
Benzo(b)fluoranthen	1,75 - 2,49	0,05
Benzo(k)fluoranthen	0,42 - 0,56	0,02
Benzo(e)pyren	0,57 - 0,71	n. b.
Benzo(a)pyren	0,26 - 0,49	0,02
Dibenzo(ah)anthracen	1,17 - 1,75	0,00
Benzo(ghi)perylen	0,14 - 0,17	0,11
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,93 - 1,30	0,00

a) Werte 2004 aufgrund des Umfangs des Datensatzes als OSPAR-Hintergrundkonzentration vorgeschlagen. Die Sedimenttiefe entspricht einem Ablagerungszeitraum von ca. 1700 bis 1830 (OSPAR Commission, 2004).

b) Kernsegment aus 230 cm Tiefe; eine Altersabschätzung (etwa Mitte 12 Jhdt.) auf der Grundlage der für den heutigen Jadebusen vorgegeben Sedimentationsrate ist nur als grober Näherungswert zu betrachten.

PAK-Gehalte in Oberflächensedimenten des Jadebusens

Die PAK-Konzentrationen (Σ EPA-15) in den Oberflächensedimenten des Jadebusens reichen von etwas über $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ TM bis hin zu Werten von über $600 \mu\text{g kg}^{-1}$ TM. Damit liegen die PAK-Konzentrationen im gesamten Jadebusen über dem natürlichen Hintergrundwert, an einigen wenigen Standorten allerdings nur knapp. Nur ein sehr kleiner Teil der Proben überschreitet Werte von $400 \mu\text{g kg}^{-1}$ TM, etwa die Hälfte weist Konzentrationen von 100 bis $400 \mu\text{g kg}^{-1}$ TM auf, der Rest liegt unter $100 \mu\text{g kg}^{-1}$.

Wie in Abb. 4.1 ersichtlich, variieren die PAK-Gehalte im Untersuchungsgebiet auf kleinräumiger Skala. Besonders Sedimente der trockenen, sandigen Zentralbucht und des östlichen Eingangsbereichs des Jadebusens weisen nur marginale PAK-Belastungen von 10 bis $40 \mu\text{g kg}^{-1}$ TM auf. Relativ hohe PAK-Konzentrationen von 500 bis $600 \mu\text{g kg}^{-1}$ TM wurden hingegen im Hafengebiet der Stadt Wilhelmshaven, in der Umgebung des Dangaster Sieles und vereinzelt in Sedimenten des südwestlichen Uferbereiches gemessen. Grundsätzlich ist aber festzuhalten, dass die PAK-Konzentrationen im Untersuchungsgebiet ziemlich gering ausfallen.

Watten und Priele unterscheiden sich in der PAK-Belastung. Sie ist in den dauerhaft wasserbedeckten Bereichen des Jadebusens tendenziell höher als in der Gezeitenzone. Dies drückt sich auch in den mittleren PAK-Konzentrationen aus: Mit $276 \mu\text{g kg}^{-1}$ TM ist sie in den Prielen etwa doppelt so hoch wie auf den Watten mit $136 \mu\text{g kg}^{-1}$ TM.

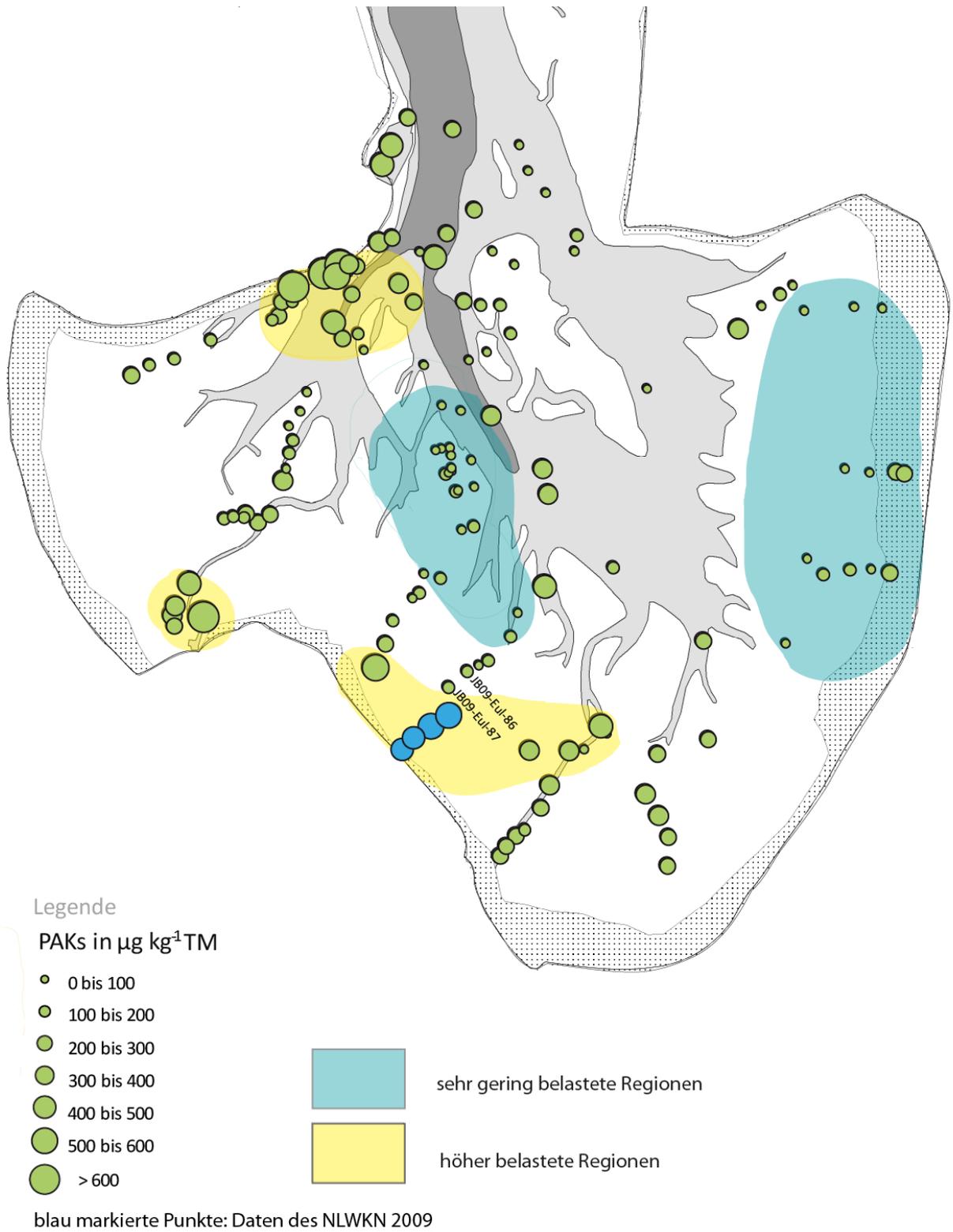


Abb. 4.1: Lokale Verteilung der PAKs im Jadebusen

Vergleich mit den Messdaten anderer Studien im Jadebusen

Im Südwesten des Jadebusens erhebt der NLWKN (Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz) alle drei Jahre an vier Stationen vom Vorland in die Watten hinein PAK-Gehalte (Σ EPA-15) für Monitoringzwecke. Die an diesen Stationen im August 2009 gemessenen PAK-Konzentrationen zeigen Werte von 434 $\mu\text{g kg}^{-1}$ TM im Deichvorland bis hin zu 566 $\mu\text{g kg}^{-1}$ TM in den Watten (blaue Punkte in Abb. 4.1).

Aufgrund der geographischen Lage (ermittelt durch einen Abgleich von GIS-Koordinaten) sind die vom NLWKN³ erhobenen Werte am ehesten mit denen der Stationen JB09-Eul-86 und JB09-Eul-87 dieser Studie vergleichbar (siehe Beschriftung in Abb. 4.1).

Auffällig ist, dass sich die vom NLWKN und die im Rahmen dieser Studie beprobten Sedimente trotz der geographischen Nähe hinsichtlich des Feinkorn- und TOC-Gehaltes stark unterscheiden. So weisen die NLWKN-Proben einen Anteil der Mineralfraktion $<20 \mu\text{m}$ von 62 bis 85% und TOC-Gehalte von 2 bis ca. 4,5% auf. Der Anteil der Fraktion $<20 \mu\text{m}$ der Stationen JB09-Eul-86 und JB09-Eul-87 liegt in einer Spanne von 38 bis 54% und der TOC-Gehalt ist mit Werten von 0,7 und 1,04% ebenfalls deutlich geringer.

Die auf den TOC-Gehalt normierten PAK-Konzentrationen entsprechen sich jedoch in beiden Studien. So liegen die vom NLWKN erhobenen Werte in einer Spanne von 12 bis 22 $\mu\text{g PAK pro kg TOC}$, die Proben JB09-Eul-86 und JB09-Eul-87 weisen Konzentrationen von 18 bzw. 12 $\mu\text{g PAK pro kg TOC}$ auf.

Auch das PAK-Verteilungsmuster (der relative Anteil der Einzelsubstanzen an der Gesamtsumme, siehe Abschnitt 4.2 und Abb. 4.2) zeigt eine ziemlich gute Übereinstimmung zwischen beiden Studien. Die stärksten prozentualen Abweichungen zwischen den gemittelten Werten der NLWKN-Daten und dem Mittelwert der Stationen JB09-Eul-86 und JB09-Eul-87 finden sich bei den Analyten PHE und I123P.

Die in der vorliegenden Studie gemessenen PHE-Werte (16%) überschreiten diejenigen des NLWKN (9%). Hingegen ist der I123P-Wert mit etwa 8% in den NLWKN-Proben höher als der in den Sedimenten, die im Rahmen der vorliegenden Studie untersucht wurden: Er liegt hier bei etwa 5%.

Diese leichten Unterschiede können z.B. durch die lokal variierenden Sedimenttypen und daraus evtl. resultierende unterschiedliche PAK-Abbauraten oder aber durch Abweichungen in Aufarbeitung und Wiederfindung erklärt werden. So fällt auf, dass in den NLWKN-Proben die flüchtigeren niedermolekularen Analyten (NA bis PHE) alle in etwas geringerem Maße vorhanden sind als in den Proben der vorliegenden Studie. Dies könnte u.U. auf leichte Aufarbeitungsverluste hindeuten.

³ Sowohl die vom NLWKN als auch die von Rinne et al. (2005) erhobenen Daten beruhen auf einer Trennung der Analyten durch Hochleistungsflüssigchromatographie gekoppelt mit Fluoreszenzdetektion.

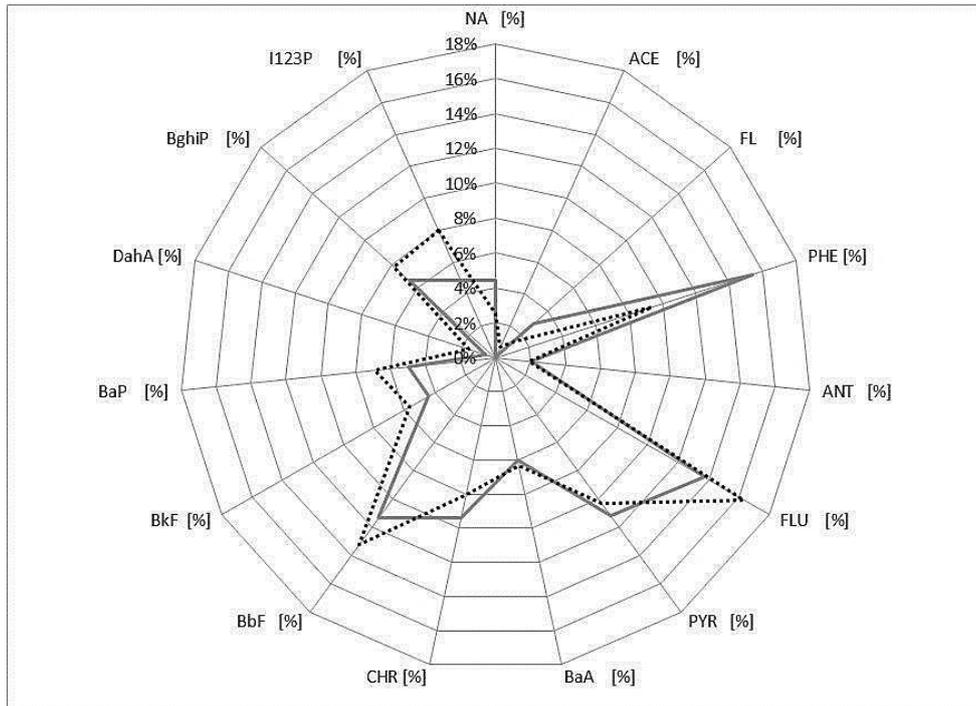


Abb. 4.2: Vergleich der PAK-Signatur der im Rahmen dieser Arbeit von vom NLWKN und untersuchten Proben
 Grau: Mittelwert der Proben JB09-Eul-86 und -87 (westl. Jadebusen)
 Schwarz gestrichelt: Mittelwert aus vier vom NLWKN untersuchten Proben (westl. Jadebusen)

Rinne et al. (2005)³ analysierten im Jahr 1997 PAK-Gehalte in der Außen- und Innenjade sowie wenigen direkt im Eingangsbereich des Jadebusens genommenen Proben (Abb. 4.3). Der Probensatz umfasste 58 Oberflächensedimente. Insgesamt fanden sie PAK-Konzentrationen von 6 bis 821 $\mu\text{g kg}^{-1}$, die höchsten Werte im Nassau-Hafen und nahe dem EVC-Terminal (European Vinyls Cooperation Deutschland GmbH) in der Innenjade.

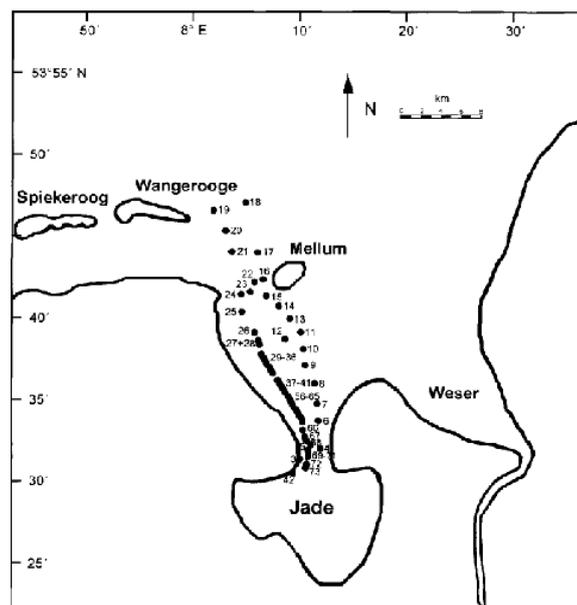


Abb. 4.3: Probenahmestationen in der Innenjade 1997, aus Rinne et al. (2005)

Ein Vergleich zeigt, dass im Nassauhafen sowohl von Rinne et al. (2005) als auch in der vorliegenden Studie PAK-Konzentrationen von knapp über 20 µg PAK pro kg TOC gemessen wurden. Diese sehr ähnlichen, in einem Abstand von über 10 Jahren bestimmten PAK-Gehalte deuten an, dass die Konzentration polycyclischer Aromaten im Jadebusen relativ konstant ist. Die vom NLWKN im westlichen Jadebusen erhobene Zeitreihe vom Jahr 1997 bis 2009 unterstreicht dies; es ist kein deutlicher Trend zu- oder abnehmender PAK-Gehalte festzustellen.

Einstufung der PAK-Belastung im Jadebusen

Neben natürlichen Hintergrundwerten gibt die OSPAR-Kommission auch ökotoxikologische Bewertungskriterien (EACs: *Ecotoxicological Assessment Criteria*) für diverse Schadstoffgruppen heraus. In diese fließen in der Regel Vorgaben und Monitoringdaten der einzelnen Mitgliedsstaaten ein. Wie die natürlichen Hintergrundwerte haben auch sie jedoch keine rechtliche Relevanz. Die EAC-Werte markieren einen Grenzbereich, bei dessen Unterschreitung keine nachteiligen Effekte für Biota und Umwelt zu erwarten sind.

Tab. 4.2: Einstufung der PAK-Höchstbelastung in Jadebusensedimenten
Angabe in mg kg⁻¹ TM

Substanz	EAC ^{a)}	Station JB09-Sub-22 ^{b)}
Naphthalin	0,05-0,5 (f)	0,04
Phenanthren	0,1-1 (f)	0,09
Anthracen	0,05-0,5 (f)	0,01
Fluoranthen	0,5-5 (p)	0,09
Pyren	0,05-0,5 (p)	0,07
Benzo(a)anthracen	0,1-1 (p)	0,04
Chrysen	0,1-1 (p)	0,05
Benzo(k)fluoranthen	n. d.	0,03
Benzo(a)pyren	0,1-1 (p)	0,04
Benzo(ghi)perylen	n. d.	0,03
Indeno(1,2,3-cd)pyren	n. d.	0,03
Summe (EPA-11)	1,05 bis 10,5	0,52

a) Ecotoxicological assessment criteria (EAC) für marine Sedimente, erarbeitet auf einem OSPAR-Workshop 1995, neu evaluiert im Jahr 2004 (f=firm, p = provisional, n.d. = no data available or insufficient data available). Bei Konzentrationen unterhalb der angegebenen Wertespanne wird keine Schädigung der Umwelt oder der Biota erwartet. (OSPAR Commission, 2004). Die höchsten im Jadebusen gemessenen PAK-Konzentrationen (ΣEPA-15: 652 µg kg⁻¹ TM) im Oberflächensediment der Station JB09-Sub 22, nahe dem Dangaster Siel.

Ökotoxikologische Bewertungskriterien für PAKs sind in Tab. 4.2 angegeben. Daneben sind die Einzel-PAK-Gehalte des am höchsten belasteten Jadebusensediments von Station JB09-Sub-22 (nahe dem Einlassbereich Dangaster Siel) aufgeführt. Aufgrund des sehr einheitlichen relativen PAK-Verteilungsmusters in den Jadebusenproben (siehe Abschnitt 4.2) ist nicht davon auszugehen, dass Einzelsubstanzen in insgesamt weniger stark belasteten Sedimenten die für sie vorgegebene EAC-Richtwertspanne signifikant überschreiten.

Ein Vergleich der PAK-Gehalte der repräsentativen Probe JB09-Sub-22 mit den OSPAR-Vorgaben zeigt, dass gemäß der OSAPR-Einstufung selbst in den am stärksten belasteten Gebieten im Jadebusen keine nachteiligen Auswirkungen auf Flora und Fauna zu erwarten sind.

Der Jadebusen wird im Kontext behördlicher Zuständigkeiten als Teil der „Flußgebietseinheit Weser“ betrachtet. Daher bietet es sich an, für eine ergänzende Einschätzung seines Belastungszustandes Kriterien heranzuziehen, die von der BfG (2006) zur Evaluation von Wesersedimenten erarbeitet wurden. Insgesamt beinhalten diese BfG-Kriterien Richtwerte für eine Vielzahl von Schadstoffgruppen, z.B. PAKs, PCBs oder Schwermetalle. Die Einstufungen für PAKs sind in Tab. 4.3 dargestellt. Generell gilt: Wird die Wertstufe 4 von einer der von der BfG aufgeführten Schadstoffgruppen nicht erreicht, muss mit Blick auf die Gesamtschadstoffverteilung entschieden werden, ob eine uneingeschränkte Sedimentumlagerung zulässig ist. Diese wird für gewöhnlich bei Unterhaltungsbaggerungen vorgenommen.

Die den BfG-Richtwerten zugrundeliegenden PAK-Konzentrationen sind auf die Korngrößenfraktion $<20\ \mu\text{m}$ bezogen⁴. Zur Schaffung einer Vergleichsbasis wurde daher auch für die Jadebusensedimente ein rechnerischer Bezug der PAK-Gehalte auf die Fraktion $<20\ \mu\text{m}$ vorgenommen.

Diese Praxis basiert allerdings auf der Annahme, dass sich die Hauptlast der PAKs in der Feinfraktion $<20\ \mu\text{m}$ (Berechnungsgrundlage) befindet, was nicht zu 100% der Fall ist (siehe Abschnitt 5.2). Darüber hinaus ist die Bestimmung des prozentualen Anteils der Fraktion $<20\ \mu\text{m}$ mittels Laserbrechung mit einer relativ großen Messunsicherheit belastet. Unter diesen Voraussetzungen ist die Angabe „PAK pro kg der Fraktion $<20\ \mu\text{m}$ “ als Näherungswert zu betrachten.

Normiert auf die Fraktion $<20\ \mu\text{m}$ überschreiten die PAK-Konzentrationen zweier Jadebusensedimente den der Wertstufe 4 zugrundeliegenden Grenzwert. Bezogen auf die Gesamtfraktion weisen diese zwei Sedimente jedoch nur vergleichsweise geringe bis mittelhohe PAK-Konzentrationen (36 und $226\ \mu\text{g kg}^{-1}\ \text{TM}$) bei einem sehr hohen Sandanteil (2,3 und 8,5% der Fraktion $<63\ \mu\text{m}$) auf. Auf der Basis der erhobenen PAK-Gehalte wären alle anderen Jadebusensedimente in die Wertstufe 4

⁴ Die in der Fraktion $<20\ \mu\text{m}$ angereicherten organischen Schadstoffgehalte wurden aus den Messergebnissen für die Gesamtproben und dem prozentualen Anteil der Fraktion $<20\ \mu\text{m}$ (Korngrößenkorrektur) berechnet (BfG, 2006).

und besser einzuordnen und somit eine Sedimentumlagerung nach BfG-Kriterien im gesamten Jadebusen uneingeschränkt zulässig.

Tab. 4.3: PAK-Belastungseinstufung der Jadebusensedimente nach Vorgaben der BfG (2006)^{a)}

Angabe in $\mu\text{g kg}^{-1}\text{TM}$ bezogen auf die Fraktion $<20\ \mu\text{m}$

Wertstufen	sehr hoch 5	hoch 4	mittel 3	gering 2	sehr gering 1
$\Sigma 16$ EPA-PAK	100	2000	6000	18000	>18000
$\Sigma 15$ EPA-PAK ^{b)} Jadebusen	5 Proben	130 Proben	2 Proben		

a) Tabelle verändert nach BfG (2006). Umlagerungseinschränkungen für Sedimente sind gegeben, wenn die Werteklasse 4 nicht eingehalten wird. Dabei sind auch die Konzentrationsverteilungen anderer organischer und anorganischer Schadstoffe zu berücksichtigen.

b) PAK-Summenkonzentrationen, rechnerisch auf die Fraktion $<20\ \mu\text{m}$ bezogen. ACY wurde in der vorliegenden Studie nicht bestimmt, ist in marinen Sedimenten aber in der Regel in äußerst geringen Mengen vorhanden, siehe z.B. Klamer et al. (2005) und BSH (2009). Daher wird ausgeschlossen, dass seine im Jadebusen vorhandenen Konzentrationen einen Einfluss auf die vorgenommene Werteeinteilung haben. Die angegebenen Grenzwerte werden von der Vielzahl der Jadebusenproben deutlich unterschritten.

Die PAK-Konzentrationen in Jadebusensedimenten im Vergleich mit anderen Regionen der Nordsee

Eine Besonderheit des Jadebusens ist sein starker Buchtcharakter. Er wird nicht durch die von einem großen Fluss eingebrachten Schadstofffrachten geprägt. Dies resultiert in einer deutlich geringeren PAK-Belastung, als sie z.B. im benachbarten Weserästuar gemessen wird. So liegen die PAK-Konzentrationen ($\Sigma\text{EPA-16}$) in oberhalb der Gezeitengrenze beprobten Wesersedimenten mit 2 bis $3\ \text{mg kg}^{-1}\text{TM}$ (UBA, 2002) etwa eine Größenordnung über den PAK-Werten im Jadebusen⁵.

Für die Elbe sind keine vergleichbaren Sedimentdaten verfügbar. Allerdings wird die durchschnittliche Gesamt-PAK-Fracht (gelöste und an Partikel gebundene Schadstoffe) mit $4,5\ \text{t a}^{-1}$ angegeben und ist damit ca. dreimal so hoch wie die Gesamtfracht der Weser ($1,6\ \text{t a}^{-1}$) (UBA, 2002). Auf der Basis dieser Werte ist von einer erheblich höheren Belastung der Sedimente der Elbe gegenüber der der Weser und besonders des Jadebusens auszugehen.

Die PAK-Konzentrationen in Oberflächensedimenten im Ausflussgebiet des Rhein-Maas-Ästuars und des Nordostseekanals liegen jeweils bei $1,2\ \text{mg kg}^{-1}\text{TM}$ und damit ebenfalls deutlich oberhalb der in Jadebusensedimenten ermittelten Maximalwerte (Klamer et al., 2005)⁶.

⁵ Bei diesem Vergleich wird davon ausgegangen, dass die PAKs im etwas weiter flussabwärts gelegenen Weserästuar ähnlich hohe Gehalte wie oberhalb der Gezeitengrenze aufweisen.

⁶ Diese Summe bezieht sich auf 12 EPA-PAKs, gemessen in der Fraktion $<63\ \mu\text{m}$. Die niedermolekularen Aromaten NA, ACY, ACE und FL sind nicht angegeben. Ein annähernder Vergleich mit PAK-Gehalten dieser Studie ist dennoch zulässig, da ACY ebenfalls nicht bestimmt wurde und NA, ACE und FL im Mittel zusammen nur einen relativen Anteil von 11% an der Gesamt-PAK-Summe haben. Ein rechnerischer Bezug der Jadebusenergebnisse auf den prozentualen Anteil der Fraktion $<63\ \mu\text{m}$ wurde nicht vorgenommen, da die zum Vergleich herangezogenen

Während sich die PAK-Belastung im Jadebusen deutlich von derjenigen der hier betrachteten Ästuarie unterscheidet, ist sie durchaus mit der der offenen Nordsee vergleichbar: Für die Deutsche Bucht beträgt die aus einem mittleren Konzentrationsmuster (11 Stationen) errechnete Summe für 14 EPA-PAKs⁷ etwa $220 \mu\text{g kg}^{-1}\text{TM}$ (BSH, 2009), das Jadebusenmittel einschließlich des Hafengebiete liegt bei $185 \mu\text{g kg}^{-1}\text{TM}$.

Bei einem Vergleich von Einzelwerten zeigt sich allerdings bereits hier der Einfluss lokal unterschiedlicher Ablagerungsbedingungen. Werden z.B. die höchsten im Jadebusen gemessenen PAK-Gehalte im Hafengebiete ($616 \mu\text{g kg}^{-1}\text{TM}$) und vor dem Dangaster Siel ($652 \mu\text{g kg}^{-1}\text{TM}$) betrachtet, so ist festzuhalten, dass diese über denen zweier küstenferner Referenzgebiete (231 bzw. $342 \mu\text{g kg}^{-1}\text{TM}$ ⁶) in der Nordsee liegen (Klamer et al., 2005, Lokationen siehe blaue Markierung in Abb. 4.4). Allerdings ähneln sie denen zweier Sedimentationsgebiete in der offenen See (Oyster Grounds North und South, siehe grüne Markierung in Abb. 4.4); letztere haben Werte von 649 und $839 \mu\text{g kg}^{-1}\text{TM}$ ⁶ (Klamer et al., 2005).

In den Oyster-Ground-Proben sind die PAKs aus der Fraktion $<63 \mu\text{m}$ heraus bestimmt wurden, deren prozentualer Anteil am Gesamtsediment ist jedoch nicht angegeben. Da es sich bei den Oyster-Ground-Lokationen aber um Sedimentationsgebiete handelt, ist von einem hohen Anteil der Fraktion $<63 \mu\text{m}$ auszugehen. Bezogen auf das Gesamtsediment zeigen auch die am stärksten belasteten Gebiete des Jadebusens einen sehr hohen Anteil der Fraktion $<63 \mu\text{m}$. Es kann also auf ähnliche Ablagerungsbedingungen an den Oyster-Grounds und an den am stärksten belasteten Gebieten im Jadebusen geschlossen werden. Dies deutet darauf hin, dass neben der Nähe zur Emissionsquelle auch die vom Strömungsregime abhängige Sedimentbeschaffenheit einen starken Einfluss auf die PAK-Verteilung hat.

genen, am höchsten belasteten Jadebusensedimente einen Anteil der Fraktion $<63 \mu\text{m}$ von über 99% aufweisen.

⁷ Die Summe bezieht sich auf 14 EPA-PAKs, ausgenommen BkF (in der BSH-Studie nicht bestimmt) und ACY (in dieser Studie nicht bestimmt, in der BSH-Studie aber nur mit sehr geringen Anteilen vertreten). Da BkF in Jadebusensedimenten einen mittleren relativen Anteil von 4% hat, ist eine Vergleichbarkeit dennoch gegeben. Die hier angegebenen Werte wurden mittels „Grab it“ aus einer vom BSH (2009) veröffentlichten Graphik transferiert.

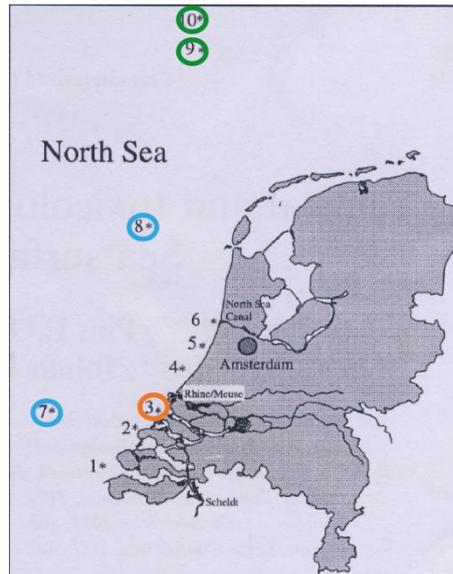


Abb. 4.4: Probenahmestationen in der Niederländischen Nordsee aus Klamer et al. (2005), leicht modifiziert
grüne Markierung: Küstenferne Sedimentationsgebiete „Oyster Grounds“
blaue Markierung: Küstenferne Referenzgebiete in der südlichen Nordsee
orange Markierung: Probenahmestation im Rhein-Maas-Ästuar

4.2 Quellen der PAKs im Untersuchungsgebiet: Identifizierung durch PAK-Signaturen und Einzelkomponentenverhältnisse

PAKs unterschiedlicher Quellen setzen sich regional häufig zu einem individuellen PAK-Verteilungsmuster (bestehend aus den relativen Anteilen der Einzelsubstanzen an der Gesamtsumme) zusammen, dem sogenannten „Fingerprint“ oder der „PAK-Signatur“ (Stout et al., 2004). Dieses Muster ermöglicht es, dominante PAK-Quellen zu identifizieren sowie Eintrittspfade und Ausbreitung der Schadstoffe zurückzuverfolgen.

Ein weiteres, besonders zur Unterscheidung von PAKs pyrolytischer und petrogener Herkunft eingesetztes Instrument sind Einzelkomponentenverhältnisse, meist auf der Basis von Isomeren. Zur Quellenidentifizierung werden beide Parameter, Fingerprint ebenso wie Einzelkomponentenverhältnisse, häufig ergänzend eingesetzt, so auch in dieser Studie.

PAK-Signatur im Jadebusen

Zur Ermittlung der PAK-Verteilungsmuster im Jadebusen wurde für jede Sedimentprobe der relative Anteil der Einzelsubstanzen bezogen auf die jeweilige Gesamtsumme (Σ EPA-15) berechnet. Ein Vergleich aller beprobten Stationen zeigt eine sehr einheitliche PAK-Signatur in den Sedimenten im gesamten Untersuchungsgebiet. Aufgrund der sehr einheitlichen PAK-Relativverteilung im Jadebusen wurde für die gesamte Bucht eine gemittelte PAK-Signatur aller 130 auf PAKs untersuchten Stationen aus dem Beprobungsraster Frühjahr/Sommer 2009 errechnet. Die im März 2010 an ausgewählten Standorten im Wilhelmshavener Hafen genommenen Proben sind nicht in diese mittlere Relativverteilung eingeflossen. Die im Folgenden als „Jadebusen-Signatur“ bezeichnete Verteilung ist in Abb. 4.5 dargestellt und wird im nachstehenden Abschnitt zusammen mit PAK-Einzelkomponentenverhältnissen diskutiert.

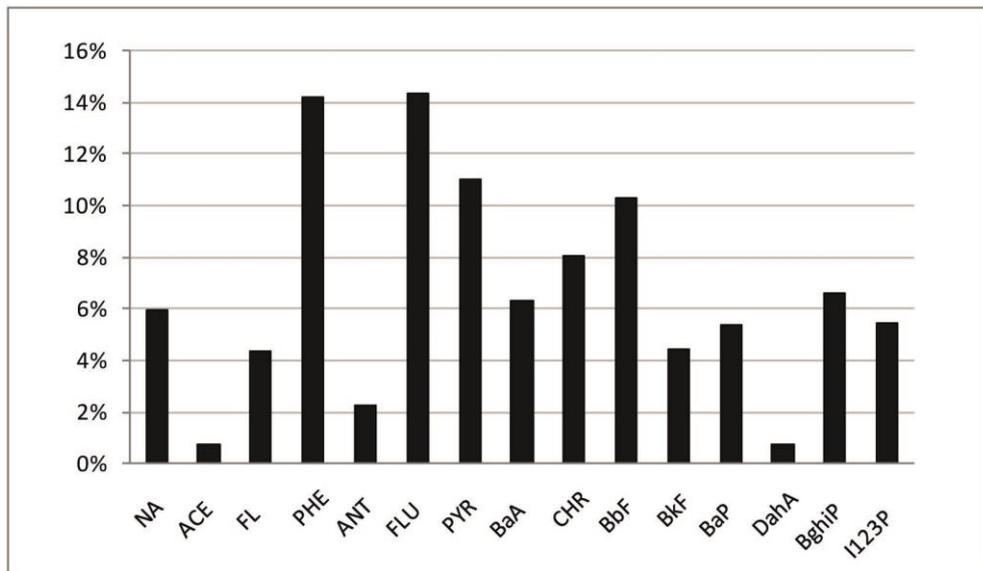


Abb. 4.5: Jadebusen-PAK-Signatur

Die Werte sind gemittelt aus der Relativverteilung von 130 Oberflächensedimenten aus dem Jadebusen. Da das vergleichsweise flüchtige NA in einem Großteil der Proben bestimmt werden konnte, wurde es in die Relativverteilung einbezogen.

Zur Quellenidentifikation eingesetzte Einzelkomponentenverhältnisse

Für diese Arbeit wurden etablierte, häufig angewandte PAK-Verhältnisse ausgewählt. Sie fanden beispielsweise in den Studien von Baumard et al. (1998), Simcik et al. (1999), Soclo et al. (2000), Magi et al. (2002), Yunker et al. (2002), de Luca et al. (2005), Ravindra et al. (2006) Guo et al. (2007), Boll et al. (2008), Karlsson und Viklander (2008) und Domínguez et al. (2010) Anwendung.

Alle PAK-Verhältnisse weisen einige Limitierungen und Unsicherheiten auf (Soclo et al., 2000; Yunker et al., 2002; Guo et al., 2007; Domínguez et al., 2010). Dabei ist vor allem die Aussagekraft der Isomere ANT und PHE als Herkunftsindikatoren von PAKs unter bestimmten Umständen in Frage gestellt worden (de Luca et al., 2004; Karlsson und Viklander, 2008). Es wird für diese Komponenten daher besonders empfohlen, sie nur in Verbindung mit weiteren PAK-Verhältnissen anzuwenden (de Luca et al., 2004; Karlsson und Viklander, 2008).

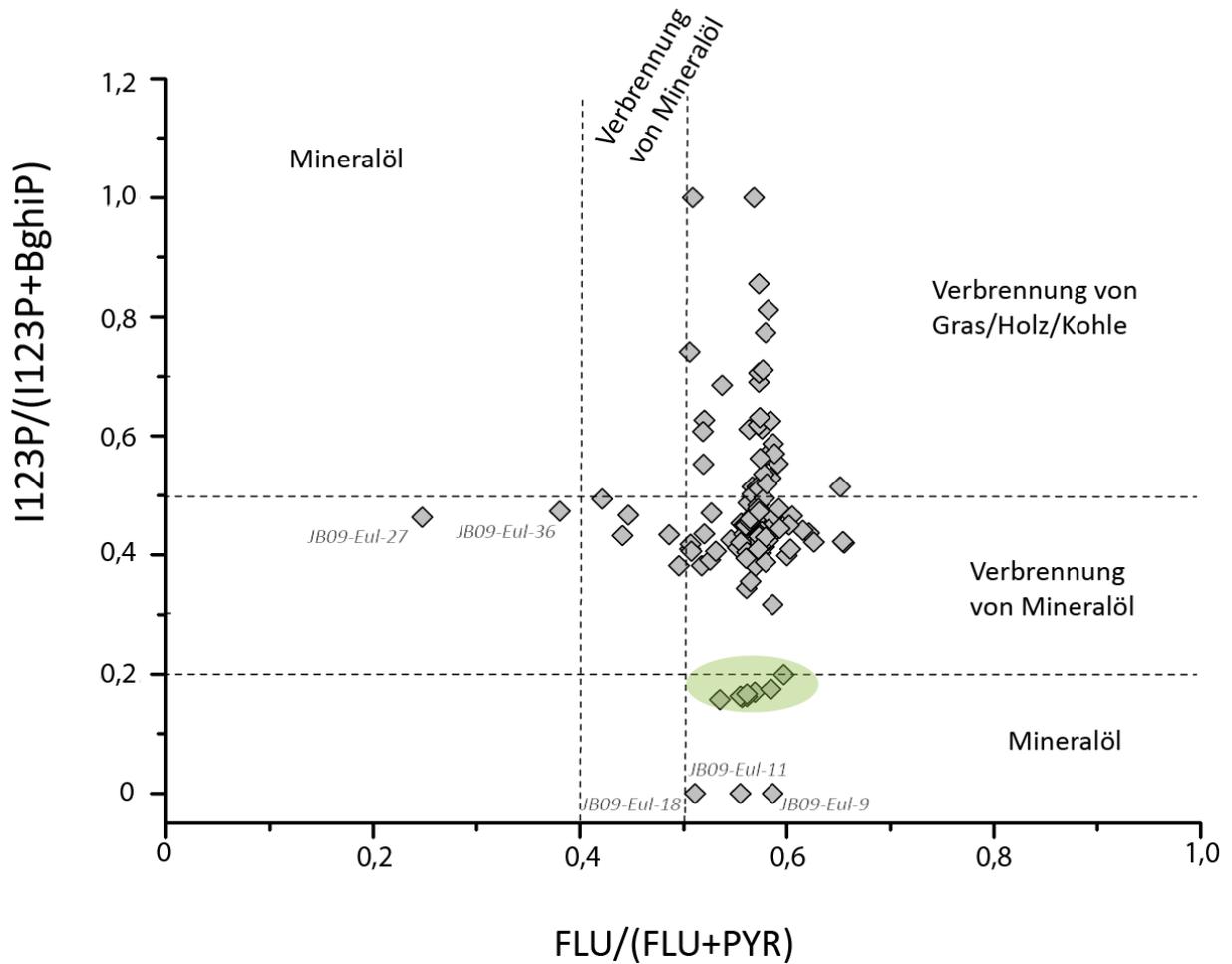


Abb. 4.6.PAK-Quotienten: I123P/(I123P+BghiP) zu FLU/(FLU+PYR)

Abgrenzungen nach Yunker et al. (2002). Der von Yunker et al. (2002) von 0,3 bis 1 aufgetragene Wertebereich für das Verhältnis $FLU/(FLU+PYR)$ wurde hier in Anlehnung an Boll et al. (2008) und Zitate dort bis 0 erweitert.

Grün unterlegte Proben wurden nicht als aus Mineralöl stammend identifiziert, siehe Abschnitt 3.2.6, erhöhte BghiP-Werte.

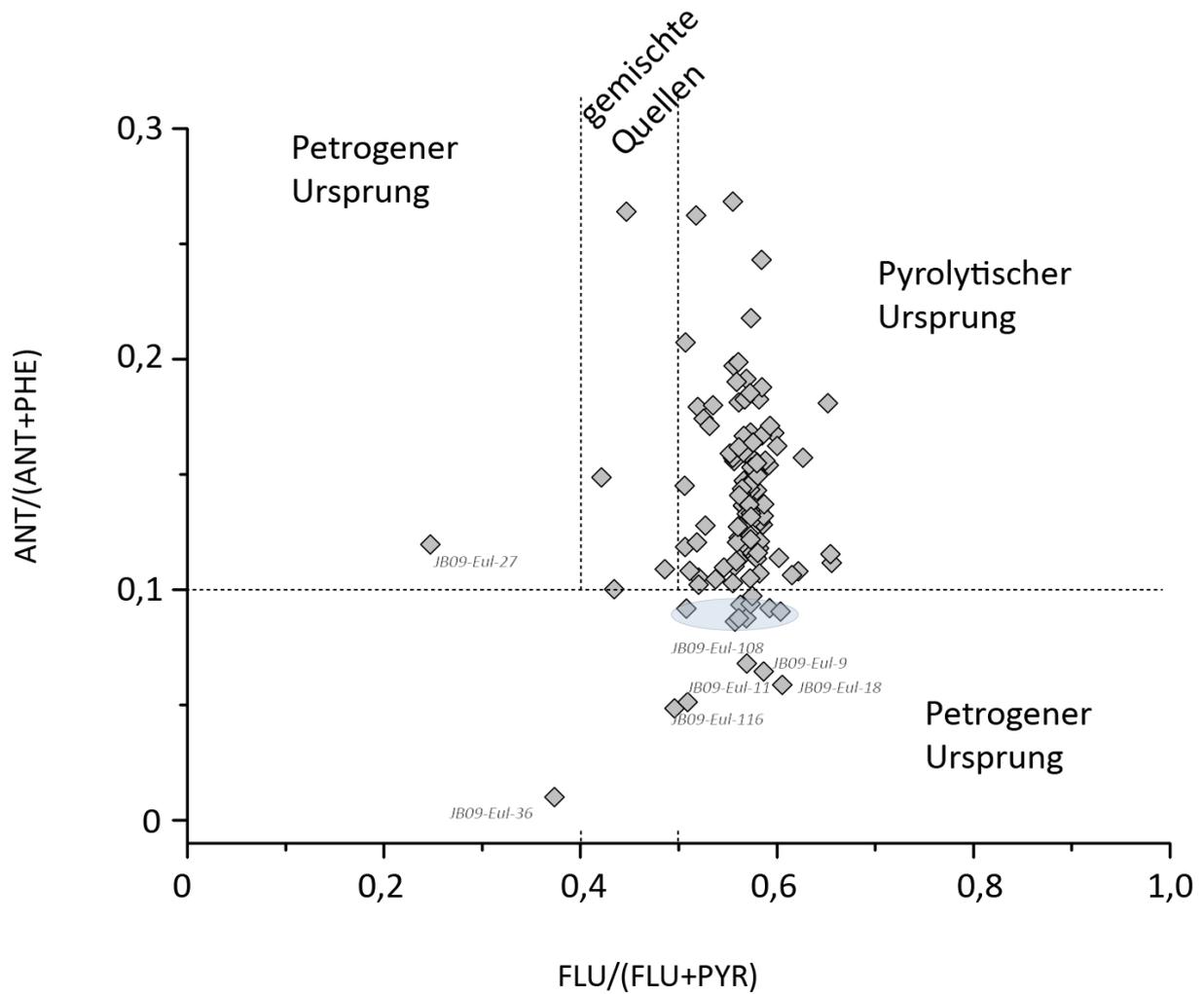


Abb. 4.7: PAK-Quotienten $ANT/(ANT+PHE)$ zu $FLU/(FLU+PYR)$

Diagrammaufbau nach Boll et al. (2008) und Zitaten dort, leicht verändert. Ein „petrogener Ursprung“ bedeutet direkten Mineralöleintrag. Die PAK-Quelle der blau unterlegten Proben wird auf der Grundlage weiterer Indikatoren (vgl. Abschnitt 4.4.2) als pyrolytisch eingestuft.

Pyrolytischer Ursprung

Auf der Grundlage der angewandten Kreuzdiagramme (Abb. 4.6 und 4.7) ist der Ursprung der PAKs im Jadebusen klar als pyrolytisch zu charakterisieren. Die wenigen Proben, deren Verhältnisse auf eine pyrolytisch-petrogen gemischte oder rein petrogene Quelle hinweisen, werden im Abschnitt 4.4.2 diskutiert.

Die am höchsten im PAK-Fingerprint des Jadebusens vertretenden Einzelsubstanzen PHE, FLU und PYR können ebenfalls als Marker für unvollständige Verbrennungsprozesse interpretiert werden, bei denen sie in charakteristischer Zusammensetzung entstehen (Ollivon et al., 1999; Ravindra et al., 2008; Domínguez et al., 2010, siehe auch Tab. 4.4).

FLU und PYR sind zudem typisch für den sogenannten „urbanen Hintergrund“, der Regionen mit überwiegend aus Straßenverkehr und Hausbrand stammenden PAK-Emissionen prägt. Der urbane Hintergrund wird im Regelfall durch PAKs pyrolytischer Herkunft bestimmt und weist eine von Region zu Region variable Komposition der unalkylierten Vier- bis Sechsring-PAKs auf, dominiert von FLU und PYR (Stout et al., 2004).

BaP ist in den Jadebusensedimenten mit einem relativen Anteil von 6% vertreten. Diese Einzelkomponente hat unter den EPA-PAKs das höchste karzinogene Potential (U.S. EPA, 1986) und wird außerdem aufgrund ihres für gewöhnlich vernachlässigbaren Anteils in Mineralöl als Indikator für einen pyrolytischen Ursprung von PAKs vorgeschlagen (Magi et al., 2002). Auch die Präsenz von I123P und ANT deutet auf eine PAK-Genese durch unvollständige Verbrennungsprozesse hin (Geschwend und Hites, 1981; Sicre et al., 1987).

Rinne et al. (2005) kommen in ihrer Studie (Sedimente der Innen- und Außenjade) ebenfalls zu dem Schluss, dass der weitaus überwiegende Teil der gefundenen PAKs pyrolytischer Herkunft ist. Sie identifizierten die PAK-Quelle von nur 2 von 58 Proben unter Anwendung von PHE/ANT- und FLU/PYR-Verhältnissen als petrogen.

Potentielle Emissionsquellen

Ausgewählte PAK-Verhältnisse bieten die Möglichkeit, den pyrolytischen Ursprung von PAKs weiter zu differenzieren und z.B. zwischen der Verbrennung von Gras, Holz und Kohle auf der einen und Mineralöl auf der anderen Seite zu unterscheiden (Abb. 4.8). Bei solch stark abgestuften Interpretationen ist jedoch zu berücksichtigen, dass PAKs in Sedimentproben in der Regel eine Mischung aus unterschiedlichen Quellen darstellen und in der Umwelt zahlreichen Faktoren ausgesetzt sind, die einen Einfluss auf die Verteilung der Einzelsubstanzen haben können. Dies sind beispielsweise komponentenspezifische Abbauprozesse.

Auf der Grundlage des Kreuzdiagramms I123P/(I123P+BghiP) zu FLU/(FLU+PYR) (Abb. 4.6 und 4.7) kann der größte Teil aller PAKs pyrolytischer Herkunft als aus der unvollständigen Verbrennung von Mineralöl stammend klassifiziert werden. Diese lässt sich anhand der errechneten BaA/CHR-Verhältnisse (Abb. 4.8) noch präziser als „Dieselausstoß“ aufschlüsseln.

Auch die in der Jadebusen-Signatur am stärksten vertretenen Einzelkomponenten PHE (ca. 14%), FLU (ca. 14%) und PYR (ca. 10 %) können auf der Grundlage unterschiedlicher Studien als Indikatoren für eine unvollständige Verbrennung von Mineralöl und damit als „verkehrsbürtig“ interpretiert werden (siehe Tab. 4.4). Hohe PHE-Werte werden zwar in manchen Fällen auch als Marker für Mineralöleinträge verwendet (de Luca et al., 2004), in den Oberflächensedimenten des Jadebusens treten PHE und PYR jedoch in einem Relativverhältnis zu anderen Einzel-PAKs auf, das eher typisch für eine pyrolytische Herkunft ist. Und die Dominanz von PYR in Reifenabrieb (Karlsson und Viklander, 2008) ist überwiegend auf partikulären Ruß zurückzuführen, der als schwarzer „Farbstoff“ der Grundstoffmischung von Reifen und Bremsbelägen zugesetzt wird und pyrolytischen Ursprungs ist.

Ein möglicher Eintrag von Mineralöl spiegelt sich also in der PAK-Signatur des Jadebusens nicht wider.

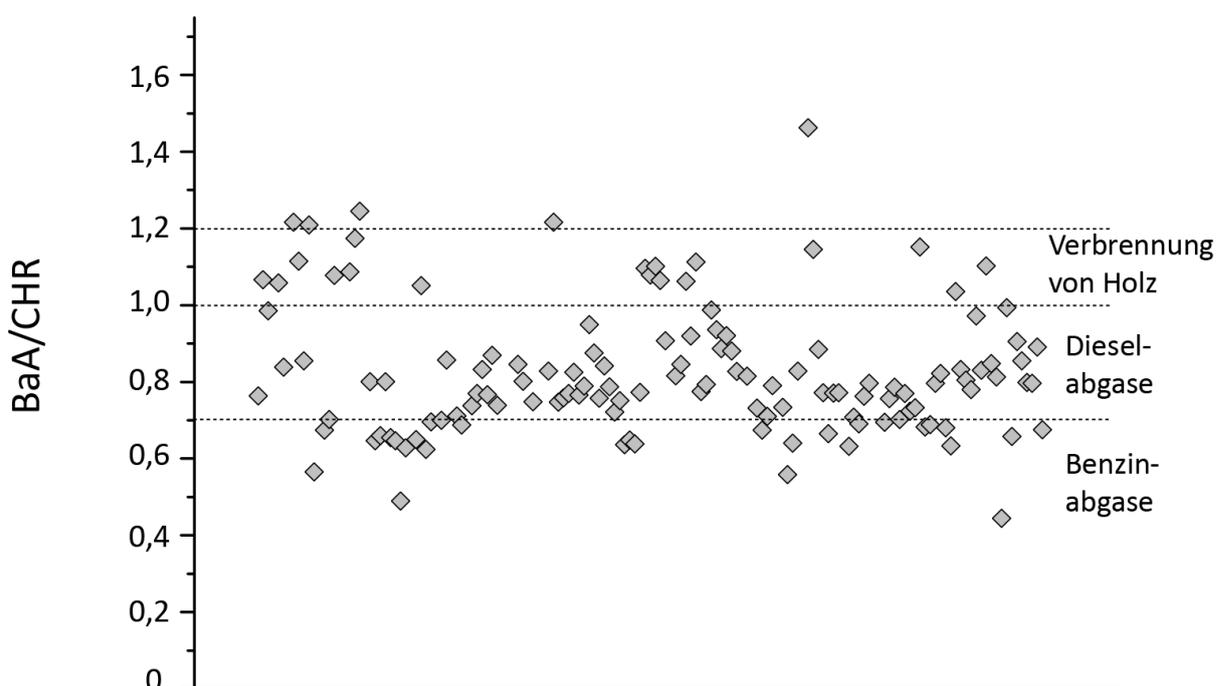


Abb. 4.8: Verhältnis BaA/CHR
Grenzwerte nach Daten von Simcik et al. (1999)

Tab. 4.4: PAK-Herkunftsindikatoren

Verbrennung von Mineralöl								
Studie	Khalili et al. (1995)	Khalili et al. (1995)	Harrison et al. (1996)	Ollivion et al. (1998)	Wang et al. (2000)	Lindgren (1998) ^{d)}	de Luca et al. (2005)	Jadebusenstudie
Komponenten	Verteilungsmuster dominiert von ^{a)} FLU: 30 % PHE: 10 % PYR: 11 %	Verteilungsmuster dominiert von ACE: 14,5 % FLU: 16% PHE: 12,1%	Hohe Konzentrationen von FL, FLU und PYR zusammen mit „moderaten“ Anteilen an BghiP und I123P	PYR/FLU: 1,73 BghiP/FLU: 1,23	Verteilungsmuster dominiert von NA: 10% PHE: 24% ANT: 14 % PYR: 10%	Verteilungsmuster dominiert von PYR: 62%	Verteilungsmuster dominiert von NA: 15,2% PHE: 84, 5%	in der Jadebusensignatur am stärksten vertretene Einzelsubstanzen: PHE: ca. 14% FLU: ca. 14% PYR: ca. 10 % PYR/FLU: 0,8 ^{b)} BghiP/FLU: 0,53
Ursprungsindikator	Ausstoß von Benzinmotoren	Ausstoß von Dieselmotoren (Betriebstemperatur)	Verbrennung von Mineralöl	Parkplatzstaub Zentralparis: Kraftfahrzeugausstoß	Benutztes Schmieröl (Benziner), Ölwechsel nach 3625 km ^c	Partikel von Reifenabrieb	PAK-Verschmutzung im Hafen Olbia, durch unterschiedliche PAK-Verhältnisse klar als petrogen charakterisiert	
Bezugsgrundlage	ΣEPA-14 ^{a)}	ΣEPA-15	quellenspezifische Komponenten aus einem PAK-Set (EPA-16 + Coronen) mittels Faktoranalyse (PCA <i>principal component analysis</i>) bestimmt	FLU als ubiquitäres, dominantes PAK in Ökosystemen	ΣEPA-15	ΣEPA-16	ΣEPA-15	

a) Das PAK-Verteilungsmuster (ΣEPA-15) der Abgasprobe wird von NA mit 85,5% absolut beherrscht. NA wird aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit in dieser Aufstellung jedoch nicht berücksichtigt.

b) Auf FLU normalisiert liegen in den Jadebusensedimenten sowohl der PYR- wie auch der BghiP-Wert unter denen von Ollivion et al. (1998) angegebenen. Dies ist dadurch erklärbar, dass die im Staub hochfrequentierter Pariser Parkplätze ermittelte PAK-Zusammensetzung stark der ursprünglichen Abgaszusammensetzung entspricht, während es sich bei den PAKs in den Jadebusensedimente um ein aus verschiedenen Quellen zusammengesetztes und durch Abbauprozesse beeinflusstes Gemisch handelt.

c) In unbenutztem Schmieröl sind 12 von 15 EPA-PAKs nicht detektierbar, der Gehalt an PAKs steigt mit der Anzahl der gefahrenen Kilometer an.

d) Lindgren, Åsa, 1998 Road construction materials as a strong source of pollutants. Dissertation, Luleå University of Technology, Sweden. In Karlsson und Viklander (2008).

PAK-Quellen in der Jadebusenregion

Aufgrund der geographischen Besonderheiten des Jadebusens, insbesondere im Hinblick auf den geringen landseitigen Süßwassereintrag (Irion, 1994), ist die Stadt Wilhelmshaven der wesentliche PAK-Emittent in der Region. Die hohe Übereinstimmung der PAK-Signaturen von Straßenstaub aus Wilhelmshaven und in den Jadebusensedimenten unterstreicht dies (siehe Abschnitt 4.3).

Bis auf ein Kohlekraftwerk in der näheren Umgebung – ein weiteres war zur Zeit der Probenahme im Bau – ist in Wilhelmshaven keine PAK-emissionsintensive Industrie ansässig. Da das Kraftwerk im Zuge von Umweltschutzmaßnahmen mit einem sehr leistungsfähigen Partikelfilter ausgerüstet wurde, der 99% aller Partikel (E.ON SE, 2012) und damit die daran gebundenen PAKs (Neff, 1979; Thorsen et al., 2004) zurückhält, ist anzunehmen, dass es in der jüngeren Vergangenheit nur in äußerst geringem Maße zur PAK-Belastung in der Region beigetragen hat. Eine Auskunft über den genauen Zeitpunkt der Inbetriebnahme des Partikelfilters war von der E.ON SE leider nicht zu erhalten.

Pyrolytische PAKs werden im Sediment nur schwer abgebaut (Thorsen et al., 2004). Ein möglicher höherer PAK-Eintrag durch das Kohlekraftwerk in den 70er und 80er Jahren (vor Einbau des Filters) dürfte bei einer Sedimentationsrate von 0,25 bis 0,27 cm a⁻¹ (Eisma, 1993) in Bereichen ungestörter Ablagerung nicht mehr in den Oberflächensedimenten (es wurden die obersten 2 cm beprobt) nachgewiesen werden.

Auch wenn von einer Homogenisierung der obersten 10 cm des Sediments, wie von Irion (1994) beschrieben, ausgegangen wird, lässt sich ein in der Vergangenheit möglicherweise verstärkter PAK-Eintrag durch das Kohlekraftwerk anhand der PAK-Daten nicht erkennen. Wie bereits erwähnt, stimmen die PAK-Fingerprints von aktuell beprobtem Straßenstaub und Jadebusensedimenten gut überein.

Als Haupt-PAK-Quellen in der Stadt Wilhelmshaven rücken also Emissionen von Kraftfahrzeugen und Hausbrand in den Fokus. Es ist davon auszugehen, dass der über das gesamte Jahr als konstant anzunehmende Kraftfahrzeugausstoß die Hausbrandemissionen überwiegt. Auch in anderen Studien werden Automobilemissionen als wichtigste Quelle für PAKs in urbanen Regionen aufgeführt (Mai et al., 2003; Stout et al., 2004; Ravindra et al., 2008). Dies deckt sich gut mit den im vorherigen Abschnitt vorgestellten Ergebnissen zur pyrolytischen Herkunft der PAKs, deren Genese in den überwiegenden Fällen auf die unvollständige Verbrennung von Mineralöl zurückzuführen ist.

In einer Hafenstadt wie Wilhelmshaven ist auch der Schiffsverkehr als möglicherweise nicht unbeachtliche PAK-Quelle zu berücksichtigen. Etwa 30% der in Küstenregionen gemessenen Emissionen sind auf den maritimen Verkehr zurückzuführen (Brenk, 2003). Es wird angenommen, dass PAK-Emissionen von Schiffen in manchen Fällen signifikant zur PAK-Verschmutzung in Hafenstädten beitragen (Ravindra et al., 2008); in hochfrequentierten Fährhäfen von Nord- und Ostsee machen

Schiffsemissionen sogar den größten Teil des Schadstoffeintrags aus (Brenk, 2003; OSPAR Commission, 2009). Dabei verbrennen 70 bis 80% der Schiffe Schweröl, weniger häufig wird der umweltfreundlichere Schiffsdiesel verwendet (Corbett und Winebrake, 2008; BSH, 2013).

Anhand des BaA/CHR-Verhältnisses wurde „Dieselausstoß“ als eine Haupt-PAK-Quelle in der Jadebusenregion identifiziert (Abb. 4.8). Dies kann teilweise auf die für Schiffe verwendeten Kraftstoffe zurückzuführen sein.

4.2.1 Ölbürtige PAKs

Auf der Grundlage der Verhältnisse $ANT/(ANT+PHE)$ zu $FLU/(FLU+PYR)$ und $I123P/(I123P+BghiP)$ zu $FLU/(FLU+PYR)$ wird die PAK-Quelle von nur drei Proben übereinstimmend als „petrogen“ eingestuft (Abb. 4.6 und 4.7). Sie stammen von den Stationen JB09-Eul-9, JB09-Eul-27 und JB09-Eul-36. Es bleiben 3 Proben, JB09-Eul-38, JB09-Eul-108, JB09-Eul-116, deren PAK-Verhältnisswerte jeweils nur in einem Kreuzdiagramm auf eine petrogene Herkunft verweisen, im jeweils anderen sind sie als „pyrolytisch“ klassifiziert.

Auf der Basis der Verhältnisse $ANT/(ANT+PHE)$ zu $FLU/(FLU+PYR)$ und $I123P/(I123P+BghiP)$ zu $FLU/(FLU+PYR)$ lässt sich also nur eine sehr geringe Anzahl von Proben identifizieren, deren PAK-Belastung auf einen eher petrogen geprägten Ursprung hinweist. Auch der Jadebusen-Fingerprint liefert keinen deutlichen Hinweis auf ölbürtige PAKs (siehe Abschnitt 4.2).

Grundsätzlich ist die Eignung von PAK-Quotienten bzw. -Verteilungsmustern zur Identifizierung eines petrogenen Eintrags in einem Gebiet wie dem Jadebusen als kritisch zu bewerten. Alle Sedimente, deren PAK-Quelle übereinstimmend als petrogen eingestuft wird, haben eine geringe (JB09-Eul-27: $118 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ TM}$) bis sehr geringe (JB09-Eul-9: $10 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ TM}$ und JB09-Eul-39: $22 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ TM}$) PAK-Gesamtkonzentration. Sie stammen aus Bereichen des Jadebusens, an deren benachbarten Beprobungspunkten ebenfalls nur geringe PAK-Gehalte gemessen wurden. Diese sind jedoch einer pyrolytischen Quelle zuzuordnen.

Demgegenüber ist in den Sedimenten des Hafenbereichs, dem Haupteintragsgebiet von Mineralöl in den Jadebusen (vgl. Abschnitt 4.4.1), unter Verwendung der Einzelkomponentenverhältnisse kein petrogenes Signal auszumachen. Unabhängig hiervon wurden in diesen Sedimenten einige der höchsten PAK-Summenkonzentrationen im gesamten Jadebusengebiet gemessen. Dies lässt den Rückschluss zu, dass Mineralöleinträge nur dann durch PAK-Verhältnisse festgestellt werden können, wenn die untersuchten Sedimente nicht bereits deutliche Mengen an pyrolytischen PAKs enthalten.

Auch Baumard et al. (1998) und Stout et al. (2004) geben an, dass die pyrolytische Signatur in der Regel so ausgeprägt ist, dass petrogene oder diagenetische Signaturen in Sedimenten und Straßenstaub nicht nachweisbar sind.

Niedrige PAK-Konzentrationen bestimmten auch Rinne et al. (2005) in den zwei von ihnen in der Innenjade lokalisierten Proben mit PAKs petrogener Herkunft. Die Zuordnung von PAKs petrogener Herkunft führen Rinne et al. (2005) ebenfalls auf die insgesamt geringe Grundbelastung der Sedimente zurück.

Die Verwendung anderer geochemischer Biomarker ist sehr viel geeigneter, um eine „Grundverschmutzung“ des Jadebusens mit Mineralöl festzustellen (siehe Abschnitt 4.4). Die Tatsache, dass diese keinen Ausdruck in der PAK-Signatur findet, könnte darauf zurückzuführen sein, dass PAKs in Rohöl mit nur 0,2 bis 7% vertreten sind und sich ihr Anteil auch durch Raffinerieprozesse nicht erheblich steigert. Zudem handelt es sich bei den Erdöl-PAKs überwiegend um substituierte und nicht um „Kern“-PAKs (Neff, 1979; Zander, 1995). In Rohöl sind vor allem die C₁- und C₂-alkylierten Derivate vorhanden (Peters et al., 2005). So machen die EPA-PAKs, die hauptsächlich zur Bildung von Einzelkomponentenverhältnissen herangezogen werden, in Mineralöl nur einen untergeordneten Anteil aus. In unbenutztem Schmieröl untersuchten Wang et al. (2000) 99 Einzel-PAKs mittels GC-MS und konnten nur drei EPA-PAKs, NA, PHE und PYR, in Konzentrationen von $0,3 \pm 0,2$, $1,3 \pm 0,2$ und $0,9 \pm 1,5 \mu\text{g g}^{-1}$ nachweisen.

Budzinski et al. (1997) und Baumard et al. (1998) gehen zudem davon aus, dass die ohnehin geringe Menge an EPA-PAKs in Mineralöl noch dadurch reduziert wird, dass PAKs petrogener Herkunft besser bioverfügbar sind als die pyrolytischen und somit schneller abgebaut werden. Dies ist dann der Fall, wenn die petrogenen PAKs nicht an Partikel, z.B. organisches Material, gebunden oder assoziiert sind (Thorsen et al., 2004).

Mögliche Quellen petrogener PAKs werden im Abschnitt 4.4.2 diskutiert.

4.3 Haupt-PAK-Eintragspfade in den Jadebusen

PAKs werden aufgrund ihrer stark partikulären Bindung größtenteils nahe ihrer Quelle deponiert (Domínguez et al., 2010). Daher ist bei einer vorherrschenden Wetterlage von West- und Südwestwinden (Irion, 1994; Oost et al., 2012) ein PAK-Eintrag in den Jadebusen durch atmosphärischen Ferntransport (z.B. aus Großstädten der Niederlande oder Großbritanniens) verglichen mit dem lokalen Eintrag als gering einzuschätzen. Auch die Nordsee und die Siele werden nicht als signifikante PAK-Quellen eingestuft (siehe Abschnitt 4.3.1). Somit reduzieren sich die maßgeblichen PAK-Emissionen in der Jadebusenregion auf die Stadt Wilhelmshaven.

Für diese Emissionen kommen zwei Eintragswege in den Jadebusen in Frage: 1. Die atmosphärische Deposition über der Bucht und 2. urbaner Oberflächenabfluss ins Hafenbecken, dessen Sedimente im Zuge von Unterhaltungsbaggerungen jährlich während der Wintermonate im Eingangsbereich des Jadebusens verklappt werden (BfG, 2003).

Die mit dem Baggergut beladenen Klappstellen Südreede und Vareler Fahrwasser (rot markiert in Abb. 4.9) liegen im Bereich des bei Flut hereinströmenden Nordseewassers. So kann, nicht zuletzt vor dem Hintergrund der hohen Resuspensionsrate im Wattenmeer (Eisma, 1993), davon ausgegangen werden, dass zumindest ein Teil des abgeladenen Hafenschlicks nach und nach mit dem Flutstrom über das Gebiet des Jadebusens verteilt wird.

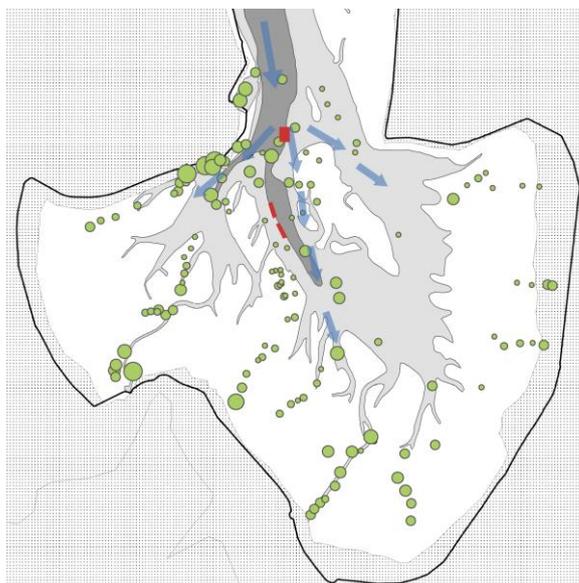


Abb. 4.9: Lage der Klappstellen Südreede und Vareler Fahrwasser im Jadebusen

Die Lage der Klappstelle Südreede im Einlassbereich des Jadebusens ist durch ein größeres Rechteck gekennzeichnet. Die Klappstelle Vareler Fahrwasser besteht aus zwei rechteckigen, nur durch einen schmalen Streifen getrennten Einzelflächen. Die Strömungsverhältnisse sind mit blauen Pfeilen in Anlehnung an Götschenberg und Kahlfeld (2008) eingetragen und bezeichnen nur grob die Strömungsrichtungen. Dicke und Länge der Pfeile besitzen keine Aussagekraft.

Zudem beträgt die auf der Basis hydrodynamischer Modellsimulationen (remnant-function method) errechnete mittlere Verweilzeit des Wasserkörpers (d.h. die Zeit, in der das gesamte Wasser einmal komplett durch frisches ausgetauscht wird) im Jadebusen 21 Tage (K. Lettmann, unveröffentlichte Daten). Dieser relativ lange Zeitraum ermöglicht es, dass der in der Wassersäule suspendierte Hafenschlick in strömungsberuhigten Bereichen der Bucht sedimentieren kann und nicht zügig mit dem Ebbstrom in die offene Nordsee transportiert wird.

Generell werden Regenwasserabflüsse als die wohl häufigste chronische Verschmutzungsursache für Sedimente in urbanen Regionen genannt (Stout et al., 2004; Zhao et al., 2009 und Zitate dort). PAKs und Schwermetalle stellen im dabei transportierten Straßenstaub die Hauptschadstoffgruppen (Kose et al., 2008). Der Ursprung der PAKs in Straßenstaub ist vielseitig: Asphaltabrieb, Automobil-emissionen, Reifenpartikel und atmosphärisch deponiertes Material (Stout et al., 2001; Stout et al., 2004; Karlsson und Viklander, 2008; Zhao et al., 2009).

Signaturvergleich

Um den Einfluss Wilhelmshavens auf die PAK-Belastung im Jadebusen und auch die möglichen Eintragspfade näher zu untersuchen, wurden repräsentative PAK-Signaturen herangezogen, die im Folgenden vorgestellt werden. Die PAK-Signatur der Stadt Wilhelmshaven wird durch Straßenstaubproben vertreten, die auf zwei Parkplätzen im Hafengebiete genommen wurden (siehe Abschnitt 3.1).

Auf dem Parkplatz direkt am Hafen wurden mit $62,3 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TM}$ wesentlich höhere PAK-Gehalte gefunden als auf dem ca. 100 m entfernten, abgeschirmten liegenden Parkplatz des ICBM-Terramare mit $1,23 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TM}$. Diese voneinander abweichenden PAK-Gehalte spiegeln vor allem die höhere Nutzerfrequenz und Kfz-Dichte auf dem Hafeparkplatz verglichen mit dem privaten Parkplatz des Universitätsinstituts wider. Auch Schiffsemissionen können den PAK-Gehalt des Hafeparkplatzes beeinflussen.

Da sich die Relativzusammensetzung der PAKs in beiden Staubproben trotz der unterschiedlich hohen Absolutgehalte nicht maßgeblich unterscheidet, ist in Abb. 4.10 ihr gemittelttes PAK-Verteilungsmuster wiedergegeben. Gegenüber den Sedimenten sind die PAK-Konzentrationen der Straßenstaubproben bis zu 100fach erhöht.

Im Hafengebiet wurden 8 unterschiedliche Beckenbereiche beprobt, in denen regelmäßig Unterhaltungsbaggerungen mit anschließender Verklappung durchgeführt werden (siehe Abschnitt 3.1). Die PAK-Konzentrationen reichten hier von $253 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1} \text{ TM}$ in den äußeren Hafengebieten bis $616 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1} \text{ TM}$ im Nassauhafen (siehe Tab. A.1).

Zwischen den PAK-Fingerprints der Staubproben und der Hafensedimente sowie der Jadebusen-Signatur besteht eine deutlich erkennbare Übereinstimmung mit nur geringen Abweichungen bei

manchen Einzel-PAKs. Diese sehr ähnliche Signatur legt den Rückschluss nahe, dass sich die PAK-Einträge aus der Stadt Wilhelmshaven maßgeblich in den Sedimenten des Jadebusens abbilden.

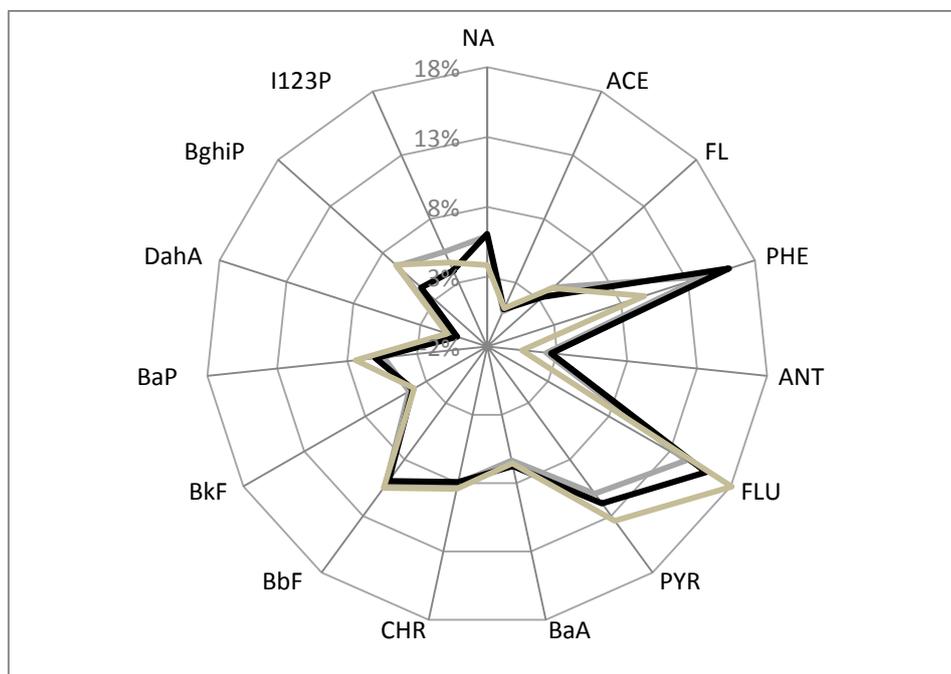


Abb. 4.10: PAK-Signatur Jadebusensedimente, Hafensedimente, Straßenstaub

grau: Jadebusensedimente (ohne Hafen, 130 Proben gemittelt), schwarz gestrichelt: Hafensedimente (8 Proben gemittelt) ocker: Staubproben Parkplatz „ICBM-Terramare“ und „Hafen“ gemittelt.

Abweichungen zwischen den Signaturen

Die Übereinstimmung des PAK-Fingerprints ist zwischen den Hafen- und Jadebusenproben ein wenig ausgeprägter als die zwischen den Staubproben und den Sedimenten (Abb. 4.10). Im Vergleich zu den Sedimentproben enthält der Straßenstaub geringere Anteile von NA und PHE, aber geringfügig erhöhte Konzentrationen von FLU, PYR und BaP.

Verbrennungsprozesse wurden als primäre PAK-Quelle identifiziert. Daher ist davon auszugehen, dass die Schadstoffe fest an Rußpartikel gebunden in die aquatische Umwelt eintreten (Thorsen et al., 2004). Im Abschnitt 5.4 wird dargelegt, dass die Verteilung der PAKs im Jadebusen maßgeblich von den Sedimentationseigenschaften dieser Rußpartikel und nur untergeordnet von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der PAKs selbst abhängig ist. Entsprechend wird davon ausgegangen, dass die Zusammensetzung des Straßenstaub-PAK-Fingerprints in der Wassersäule nicht durch selektive Lösung niedermolekularer PAKs (wie NA oder ACE) im Wasserkörper gegenüber höhermolekularen Einzelkomponenten (z.B. I123P) verändert wird.

Die erhöhten Anteile von NA und PHE in den Hafen- und Buchtsedimenten sind möglicherweise auf einen relativ geringen direkten Eintrag von ölbürtigen Kraftstoffen als Folge des marinen Ver-

kehr zurückzuführen. So bestimmten de Luca et al. (2005) in überwiegend durch petrogene Quellen (Schiffsverkehr) verschmutzten Hafensedimenten von Oliba (Nordsardinien) einen vorherrschenden Anteil von PHE (64 %) und NA (15%)⁸.

An dieser Stelle ist zudem zu berücksichtigen, dass in Wilhelmshaven ca. 28% des deutschen Rohölumschlags stattfindet (Stadt Wilhelmshaven, 2013). Die am häufigsten in Rohöl vorkommenden Kern-PAKs sind NA, PHE, CHR (Peters et al., 2005). In diesem Zusammenhang ist allerdings widersprüchlich, dass der Anteil von CHR in den Hafensedimenten gegenüber den Staubproben nicht erhöht ist.

Für die Hafensedimente ist also festzuhalten, dass die hier gefundene PAK-Signatur wahrscheinlich durch die Kombination von Straßenstaub und Mineralöl zustande kommt.

FLU, PYR und BaP deuten allesamt auf unvollständige Verbrennungsprozesse als PAK-Quelle hin (vgl. Abschnitt 4.2). Dabei sind besonders FLU und PYR Indikatoren für Emissionen von Kraftfahrzeugen (Ollivon et al., 1999; Ravindra et al., 2008). Erhöhte Werte der genannten Substanzen, wie sie auf den beprobten Parkplätzen festgestellt wurden, sind somit durch die Nähe zur Emissionsquelle (Autos) erklärbar.

Lokale PAK-Konzentrationen im Jadebusen und potentieller Einfluss einer Punktquelle

Die im Jadebusen gefundene PAK-Konzentrationsverteilung lässt sich gut aus einem Zusammenwirken der Faktoren „lokale Sedimentationseigenschaften“ (siehe Abschnitt 5.4) und „Abstand zu einer Punktquelle“ herleiten.

So finden sich beispielsweise mit $652 \mu\text{g kg}^{-1}$ TM (JB09-Sub-22) höhere PAK-Gehalte hinter dem Dangaster Siel als hinter dem Vareler Siel mit nur etwa $245 \mu\text{g kg}^{-1}$ TM (JB09-Sub-17), obwohl aufgrund der Korngrößenverteilung an beiden Lokationen auf ähnliche Sedimentationsbedingungen geschlossen werden kann. Die dennoch unterschiedlichen PAK-Konzentrationen sind darauf zurückzuführen, dass das Dangaster Siel näher an den Klappstellen liegt als das Vareler Siel. Von einem maßgeblichen landseitigen PAK-Eintrag wird, wie bereits angemerkt, nicht ausgegangen (siehe Abschnitt 4.3.1). Auch die hohen PAK-Gehalte an Station JB09-Sub-3, die aufgrund des geringen Anteils der Feinkornfraktion ($<6,3 \mu\text{m}$) nicht zu erwarten wären (vgl. Abschnitt 5.2), sind durch die lokale Nähe der Station zur Klappstelle Südreede zu erklären.

Die genannten Klappstellen könnten daher für den Eintrag von PAKs in den Jadebusen ausschlaggebend verantwortlich sein: Relativ stark belastetes Hafensediment wird hierher transferiert und erfährt im Zuge der Verteilung durch die Strömung bei Beibehaltung der „Jadebusensignatur“ eine Verdünnung durch relativ unbelastete Sedimente. Somit wäre die deutliche Prägung der Bucht durch

⁸ bezogen auf die EPA-15-PAKs

das PAK-Muster eines sich aus diffusen Quellen zusammensetzenden urbanen Hintergrunds (Stout et al. 2004 und siehe auch Abschnitt 4.2) vor allem auf das Vorhandensein dominanter Punktquellen (Klappstellen) zurückzuführen.

Ähnliches nehmen auch Yunker et al. (2002) für das Becken des Fraser River (USA) an: Abfließen des Regenwasser und Abwassereinleitungen scheinen PAKs in urbanen Gegenden anzureichern und sie dann wie aus Punktquellen in den Fluss zu entlassen.

Der zusätzliche, wahrscheinlich sehr viel geringere äolische Eintrag in den Jadebusen ist vom Oberflächenabfluss nicht zu differenzieren, da seine PAK-Signatur der des eingetragenen Straßenstaubs entspricht.

4.3.1 Weitere potentielle PAK-Eintragspfade in den Jadebusen

PAK-Signaturvergleich aus dem Nordseeraum

Die PAK-Signaturen des Jadebusens, der Weser, der Deutschen Bucht, des vom Rotterdamer Hafen beeinflussten Rhein-Maas-Ästuars und der offenen Nordsee wurden auf Ähnlichkeiten und Abweichungen hin untersucht, um Schlussfolgerungen über regionale PAK-Emittenten und deren Einfluss zu ziehen (Abb. 4.11 bis 4.14). Es ist bei den folgenden Gegenüberstellungen zu beachten, dass in den zitierten Studien nicht immer alle 15 EPA-PAKs bestimmt wurden; der Jadebusendatensatz wurde jeweils entsprechend angeglichen. Auf eine Vereinheitlichung aller Datensätze wurde verzichtet, da dies zu einem Informationsverlust geführt hätte.

Das UBA (2002) veröffentlichte nach Einzelsubstanzen aufgeschlüsselte PAK-Frachten von Schwebstoffen in der Weser, die hier mangels Sedimentdaten für einen Vergleich herangezogen werden. Die Beprobung fand oberhalb des Tidewehrs in Bremen-Hemelingen statt. Ein möglicherweise durch die Stadt Bremerhaven ausgeübter Einfluss auf die PAK-Signatur der Weser wird also nicht erfasst. Von der Weser-Signatur unterscheidet sich die des Jadebusens durch erhöhte FL- und PHE- und niedrigere FLU- und PYR-Werte (Abb. 4.11). In der Schwebstofffracht der Weser sind zudem die BaP-Werte leicht erhöht.

Auch gegenüber Sedimenten aus der Deutschen Bucht, erhoben vom BSH (2009) (Beprobungsstationen siehe Abb. 4.15.b)⁹, sind die Anteile der niedermolekularen PAKs (NA, FL, PHE) in den Jadebusenproben etwas erhöht, während in der Deutschen Bucht die höher kondensierten PAKs (BghiP und I123P) angereichert sind (Abb. 4.12).

⁹ Die Routineüberwachung organischer Schadstoffe in der Deutschen Bucht wird vom BSH hauptsächlich im Sommer im Rahmen von zwei bis drei Überwachungsfahrten durchgeführt. Die Beprobung des Meerwassers erfolgt dabei an festen geographischen Positionen eines Stationsnetzes (Abb. 4.15.a)

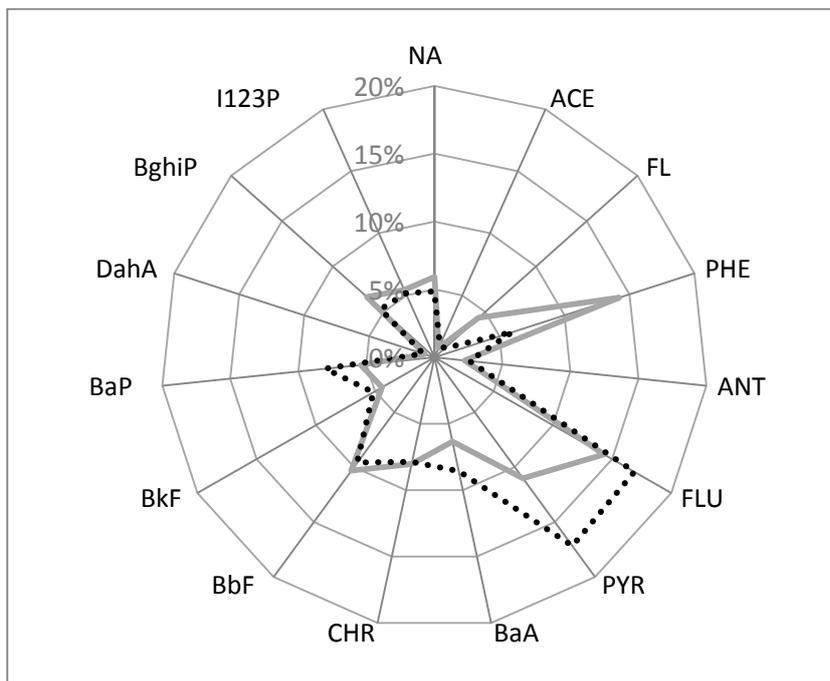


Abb. 4.11: Signaturvergleich Jadebusen und Weser (Schwebstoffe)

grau: Jadebusen (130 Proben gemittelt)
gestrichelt: Weserschwebstoffe, aus UBA (2002)

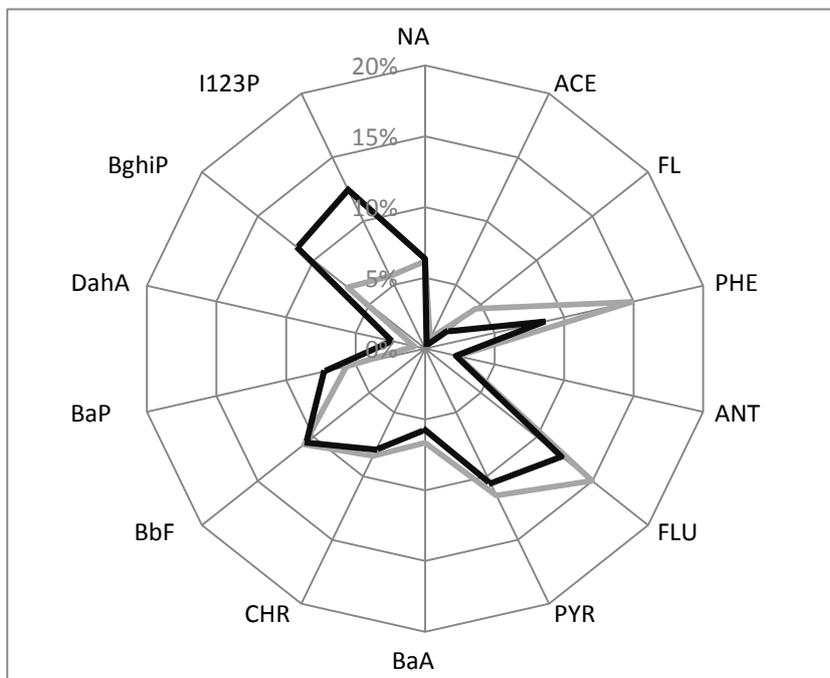


Abb. 4.12:PAK-Signatur Jadebusen und Deutsche Bucht

grau: Jadebusen (130 Proben gemittelt)
gestrichelt: Deutsche Bucht, aus BSH (2009)

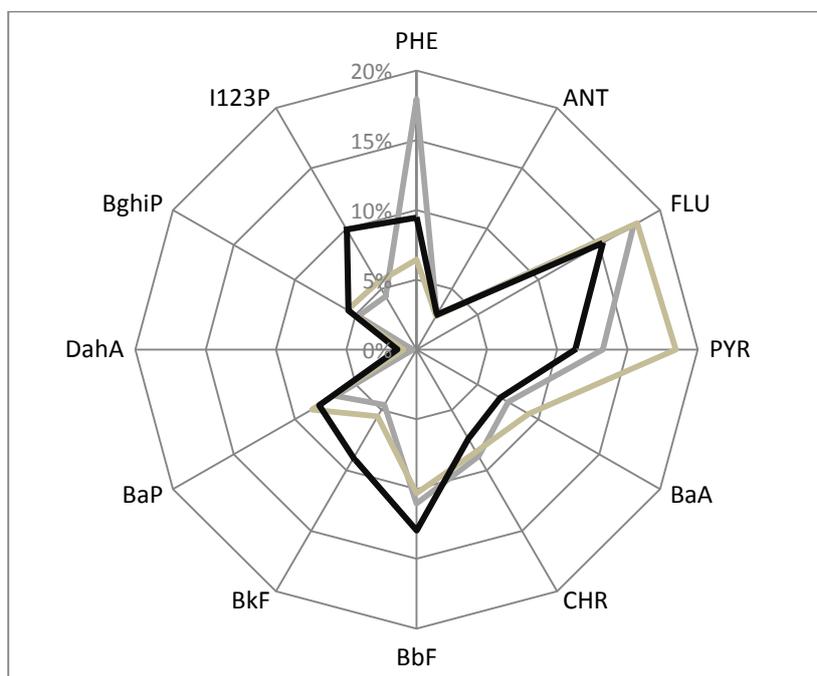


Abb. 4.13: Signaturvergleich des Jadebusens, des Rhein-Maas-Ästuars und der Weser
 grau: Jadebusen (130 Proben gemittelt)
 gestrichelt: Rhein-Maas-Ästuar, nach Klamer et al. (2005)
 ocker: Weser, nach UBA (2002)

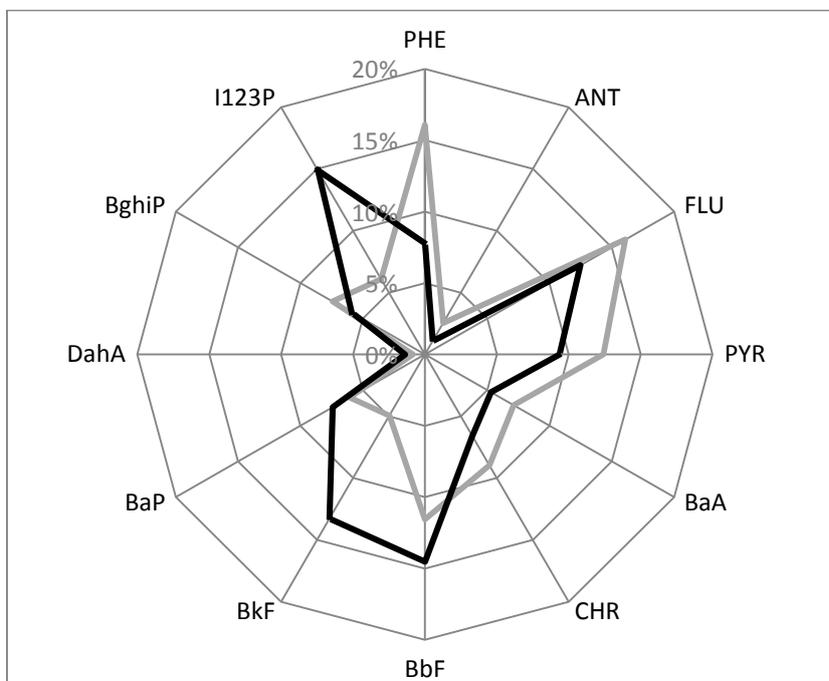


Abb. 4.14: Signaturvergleich des Jadebusens und zweier Lokationen der offenen Nordsee
 grau: Jadebusen (130 Proben gemittelt)
 gestrichelt: zwei Lokationen in der offenen Nordsee (Werte gemittelt), nach Klamer et al. (2005)

Klamer et al. (2005) erhoben PAK-Daten in unterschiedlichen Regionen der westlichen Nordsee; die einzelnen Probenahmelokationen sind Abb. 4.4 zu entnehmen. Sowohl die Sedimente des Rhein-Maas-Ästuars als auch die zweier Referenzgebiete in der offenen Nordsee weisen gegenüber denen des Jadebusens erhöhte I123P- und BkF-Werte auf (Abb. 4.13 und 4.14). Der Jadebusen ist in beiden Fällen an PHE angereichert. Auf der Basis von Wiederfindungsversuchen ist anzumerken, dass das I123P in einigen Jadebusenproben wahrscheinlich mit einem Minderbefund ermittelt wird (vgl. Abschnitt 3.2.6). Dieser ist allerdings nicht so gravierend, als dass er der alleinige Grund für die Differenzen zu den anderen Regionen sein könnte.

Im Jadebusen ist die PAK-Signatur aufgrund des fehlenden Einflusses größerer industrieller Ansammlungen verhältnismäßig stark durch die Haupt-PAK-Quellen in der Region, nämlich den Straßen-/Schiffsverkehr und den Hausbrand geprägt (siehe auch Abschnitt 4.2). Somit ist erklärbar, dass der Jadebusen allen Vergleichssedimenten gegenüber durch erhöhte PHE- und FL-Werte (sofern sie bestimmt wurden) charakterisiert ist. PHE und FL sind u.a. Indikatoren für PAK-Emissionen von Kraftfahrzeugen (siehe Abschnitt 4.2).

Vor diesem Hintergrund könnte die Anreicherung von FLU und PYR in den Schwebstoffen der Weser auf zusätzliche PAK-Emittenten hindeuten, die in der Jadebusenregion nicht vertreten sind. Ein greifbarer Hinweis auf diese PAK-Emittenten ist nicht gegeben. So sind FLU und PYR sowohl Indikatoren speziell für den Ausstoß von Kraftfahrzeugen als auch allgemeiner für die Verbrennung von Mineralöl (siehe Abschnitt 4.2).

Möglich wäre allerdings auch, dass die durch den Hafенbetrieb freigesetzten Emissionen von Schiffen die PAK-Signatur des Jadebusens recht deutlich prägen. Der Unterschied zwischen den PAK-Signaturen des Jadebusens und der Weser wäre somit zumindest teilweise damit erklärbar, dass der Einfluss eines größeren Hafens in der Weserregion (ohne Bremerhaven) fehlt.

Die Anreicherung der hochmolekularen PAKs in der PAK-Signatur des Rhein-Maas-Ästuars ist wahrscheinlich auf die Schwerindustrie als PAK-Quelle im Einzugsgebiet beider Flüsse zurückzuführen. Ebenfalls als Folge der Schwerindustrie können die leicht erhöhten relativen Anteile von BghiP und I123P in der Deutschen Bucht interpretiert werden. Die großen Flüsse, neben dem Rhein auch die Elbe, transportieren ihre Schadstofffrachten in die Nordsee. Die höchsten relativen Anteile von I123P und BkF wurden für die Proben aus der offenen Nordsee nach Klamer et al. (2005) errechnet. Diese vergleichsweise hohen Anteile kommen möglicherweise durch selektive Abbauprozesse und unterschiedliche Mobilitätseigenschaften hoch- und niedermolekularer PAKs zustande (siehe auch nächsten Abschnitt).

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass alle betrachteten Gebiete eine große Ähnlichkeit zur PAK-Signatur des Jadebusens aufweisen und sich folglich auch untereinander gleichen. Dies bedeutet,

dass im Küstenraum sowie in der Nordsee selbst eine Art „PAK-Grundsignatur“ vorliegt, die allerdings regional eine erkennbare Variabilität zeigt. Somit deutet das durchaus jadebusenspezifische PAK-Muster nicht darauf hin, dass PAKs in signifikantem Maße aus der Nordsee in den Jadebusen transportiert werden.

Konzentrationsgradienten

Für diverse Schadstoffe und Schadstoffgruppen, z.B. Pestizide, aromatische Kohlenwasserstoffe und Schwermetalle, werden sowohl in den Sedimenten als auch in der Wassersäule der Deutschen Bucht nur geringe Konzentrationen gemessen (BSH, 2009). In den Sedimenten liegen die Einzelkonzentrationen der 16-EPA-PAKs alle unterhalb von 30 ng g⁻¹ TM (BSH, 2009). Im Oberflächenwasser zeigen alle PAKs mit Ausnahme von NA einen mehr oder minder steilen Konzentrationsgradienten mit abnehmenden Werten von der Küste hin zur offenen See. Dieser Gradient ist für die hochkonzentrierten 5- und 6-Ring-Aromaten besonders ausgeprägt. So sind die Konzentrationen in der unteren Elbe (Stade) verglichen mit denen in der zentralen Deutschen Bucht bis zu 1000fach erhöht. Für die 2- bis 3-Ring-Aromaten fällt dieser Gradient flacher aus, eine nur bis zu 30fach erhöhte Konzentration wird im Mündungsbereich der Elbe gemessen. Dies wird auf unterschiedliche Mobilitätseigenschaften der in der Wassersäule befindlichen Aromaten zurückgeführt (BSH, 2009).

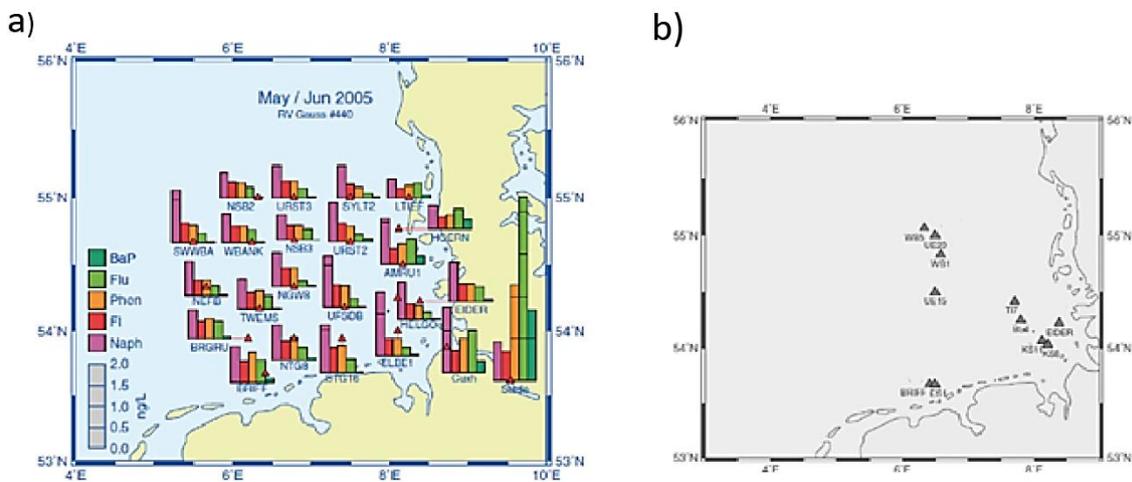


Abb. 4.15: Stationsnetze des BSH, leicht verändert aus BSH (2009)
 a) Beprobungsstationen und PAK-Gehalte im Oberflächenwasser
 b) Lokationen für Sedimentbeprobungen

Die vergleichsweise geringen PAK-Konzentrationen und besonders der von der Küste zur offenen See abnehmende Konzentrationsgradient schließen einen signifikanten PAK-Eintrag aus der Nordsee in den Jadebusen ebenfalls aus.

Auch ein stetiger prägnanter Schadstoffeintrag aus der Wasserfahne der dem Jadebusen benachbarten Weser (PAK-Fracht 1,6 t a⁻¹) ist aufgrund der vorherrschenden Strömungsverhältnisse (West-

Ost Richtung der einfließenden Gezeitenwelle) unwahrscheinlich. Ein durch Wind induzierter Schadstoffeintrag ist ebenfalls als sehr gering einzuschätzen. Das Weserästuar liegt östlich vom Jadebusen, während die in der Region vorherrschenden Winde aus westlicher Richtung kommen (Irion, 1994) und somit das aus den Flüssen in die Nordsee eintretendes Wasser nicht in den Jadebusen drücken.

Hinsichtlich des Eintrags von Schwermetallen kommen Beck et al. (2013) zu einem ähnlichen Fazit. So transportiert die Weser die Hauptlast an Schwermetallen in die Nordsee (Jarvie et al., 1997), ein Eintrag in den Jadebusen wird jedoch nur bei selten auftretenden Winden aus Nordost erwartet (Beck et al., 2013).

Grundsätzlich ist der tatsächliche PAK-Eintrag der Flüsse Weser und Elbe in die Nordsee nicht problemlos berechenbar. So sind die PAKs größtenteils an Schwebstoffe gebunden, deren Transportverhalten sich in natürlichen Ästuaren durch eine hohe Komplexität auszeichnet. Diese liegt darin begründet, dass Ästuare durch regelmäßig wechselnde Strömungsrichtungen mit stark variierender Dynamik geprägt sind (UBA, 2002).

Die in dieser Arbeit vorgenommene Einschätzung, dass kein signifikanter PAK-Eintrag aus der Nordsee erfolgt, lässt sich durch Ergebnisse von Rinne et al. (2005) untermauern. Ein Trend von ansteigenden PAK-Gehalten von der Außenjade hinein in den Jadebusen war nur schwach ausgeprägt.

Siele

Durch alle angrenzende Siele werden nur äußerst geringe Wassermengen, in der Summe $5,8 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, in den Jadebusen entlassen (Irion, 1994). Zudem handelt es sich bei den entwässerten Gebieten größtenteils um unbesiedelte Flächen (J.U. Kock, Sielacht Bockhorn-Friedeburg, pers. Mitteilung, 2012). Diese enthalten keine PAK-Quellen, fungieren allerdings als Passivsammler für atmosphärisch deponierte PAKs. Deren Menge, z.B. aus den Niederlanden eingetragen, wird für die Jadebusenregion jedoch als relativ gering eingeschätzt (vgl. Abschnitt 4.3.1). Auf der Basis dieser Tatsachen ist der PAK-Eintrag durch die Siele somit als unbedeutend im Vergleich zu dem aus den Klappstellen einzustufen.

Auch die erhöhten PAK-Gehalte in der Nähe der Mündung des Flusses Jade sind wahrscheinlich eher auf abgelagerten Hafenschlick als auf einen landseitigen Eintrag zurückzuführen. Zwar erfolgt die Entwässerung des Stadtgebiets Varel in den Jadebusen hauptsächlich über das Varelere Siele (G. Bartel, Entwässerungsverband Varel, pers. Mitteilung, 2013), und der Zufluss in die Bucht vollzieht sich anschließend über den Fluss Jade. Die PAK-Konzentrationen zeigen jedoch keinen abnehmenden Gradienten vom Mündungsbereich der Jade hinein in die Watten des Jadebusens. Vielmehr sind die PAK-Gehalte im Verlauf des an die Jade angrenzenden Priels höher als direkt im Mündungsbereich (Abb. 4.1).

4.3.2 Lokale Abweichungen von der Jadebusen-Signatur

Proben, die die PAK-Jadebusen-Signatur erkennen lassen, bei einigen Einzelkomponenten jedoch Abweichungen zeigen, könnten auf Abbauprozesse oder aber zusätzliche lokale PAK-Einträge hindeuten. Um diese potentiellen (punktuellen) PAK-Einträge zu identifizieren, wurde die „Jadebusen-Signatur“ von den Relativverteilungen aller Einzelproben subtrahiert (siehe Tab. A.5).

Als Resultat fallen im zentralen Jadebusen in 16 Proben zum Teil recht starke Abweichungen von der Jadebusen-Signatur auf. Vermehrt sind hier vor allem die niedermolekularen PAKs relativ angereichert. Ein einheitlicher Trend, beispielweise das verstärkte Auftreten eines oder mehrerer Einzelkomponenten in allen Proben, ist jedoch nicht zu erkennen (Abb. 4.17). Es ist somit kein eindeutiger Hinweis auf lokale PAK-Einträge im zentralen Jadebusen gegeben. Werden die PAK-Einzelkomponentenverhältnisse herangezogen, so lässt sich nur für wenige der betrachteten Proben auf einen möglichen lokalen Mineralöleintrag schließen (vgl. Abschnitt 4.2.1). Mineralöl ist u.a. durch einen erhöhten Anteil an niedermolekularen PAKs charakterisiert.

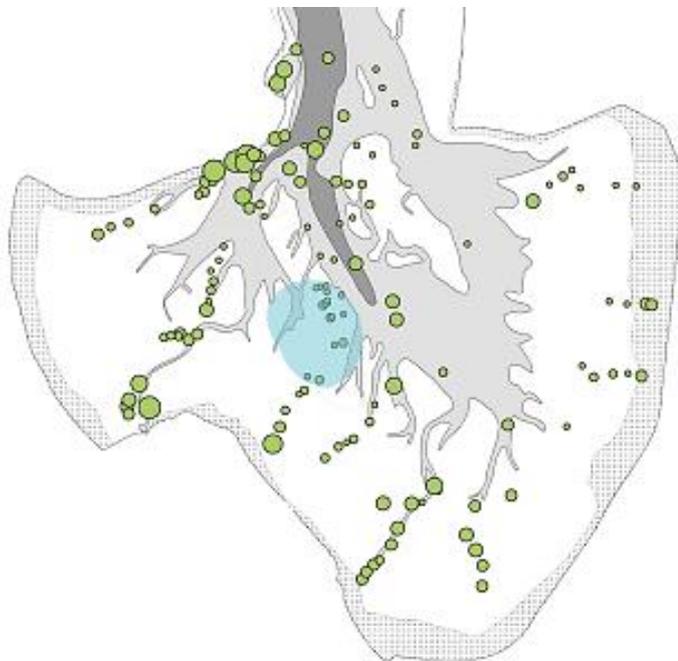


Abb. 4.16: Probenlokationen mit starken Abweichungen von der Jadebusensignatur, blau markiert

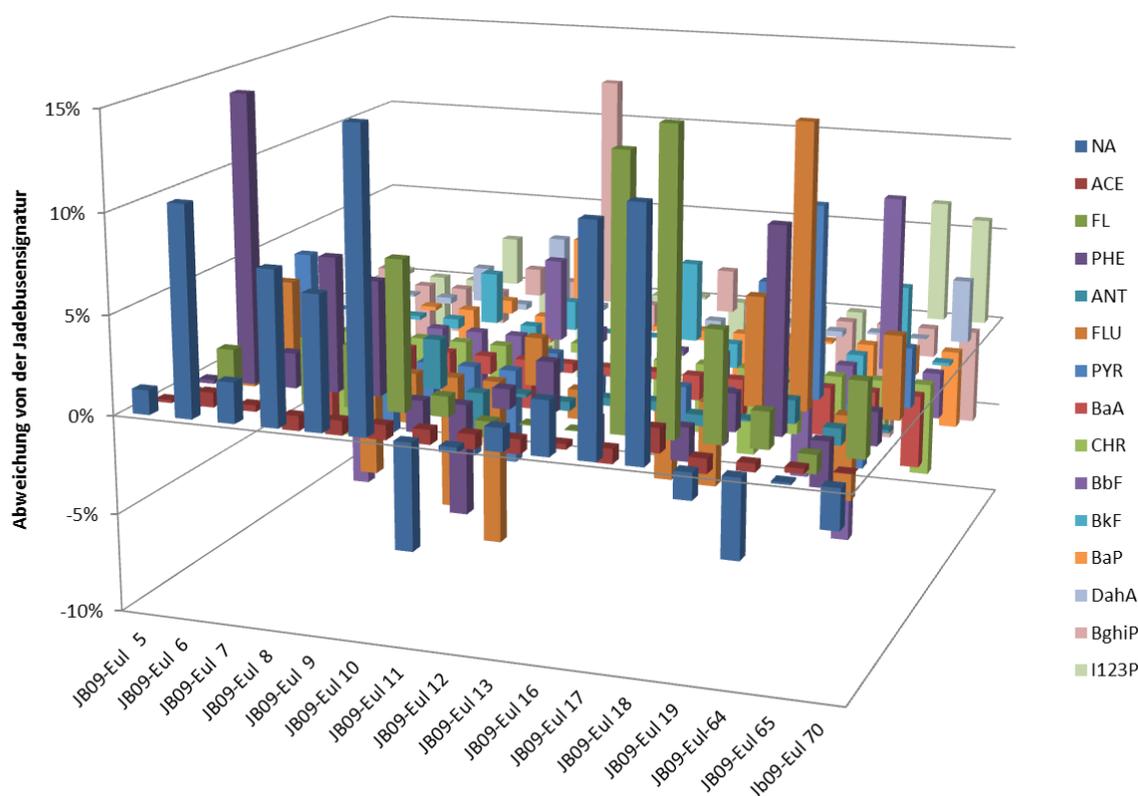


Abb. 4.17: PAK-Verteilung in Proben des zentralen Jadebusens nach Subtraktion der "Jadebusen-Signatur"

Außer in den Sedimenten im zentralen Jadebusen finden sich keine weiteren Proben, die eine derart ausgeprägte Abweichung von der Jadebusen-Signatur zeigen. Zusätzlich zu den Stationen B09-Eul-11, JB09-Eul-65 und JB09-Eul-70 in der Zentralbucht weisen allerdings neun weitere Lokationen (JB09-Eul-36, JB09-Eul-48, JB09-Eul-54, JB09-Eul-57, JB09-Eul-117, JB09-Eul-118, JB09-Eul-130, JB09-Sub-15, JB09-Sub 18) erhöhte Anteile von BkF und/oder I123P von bis zu 6% auf (siehe Tab. A.5). Da diese Proben jedoch über die gesamte Bucht verteilt sind, lässt dies nicht auf einen einheitlichen lokalen PAK-Eintrag schließen. Allein für eine Probe aus dem südöstlichen Jadebusen (JB09-Eul-36) deuten die PAK-Einzelkomponentenverhältnisse möglicherweise auf einen punktuellen petrogenen Eintrag hin (vgl. Abschnitt 4.4.3).

Die Anreicherung hochmolekularer PAKs ist gegebenenfalls auf Abbauvorgänge zurückzuführen. Niedermolekulare PAKs werden sowohl durch photolytische Reaktionen als auch mikrobiell leichter abgebaut als hochmolekulare (Neff, 1979; Juhasz und Naidu, 2000; Rothermich et al., 2002).

Bis auf die beiden sublitoralen Sedimente JB09-Sub-15 und JB09-Sub-18 mit Summenkonzentrationen von 209 und 333 $\mu\text{g kg}^{-1}\text{TM}$ ist allen in diesem Abschnitt behandelten Proben gemein, dass sie geringe (159 $\mu\text{g kg}^{-1}\text{TM}$) bis äußerst geringe (10 $\mu\text{g kg}^{-1}\text{TM}$) PAK-Gesamtkonzentrationen aufweisen. Diese sind wahrscheinlich die Voraussetzung, dass sich der Einfluss der diskutierten Faktoren überhaupt in einer Änderung der PAK-Relativverteilung der betrachteten Proben widerspiegelt.

4.4 Belastung des Jadebusens mit Mineralöl

Mit einem geologischen Untergrund pleistozäner und holozäner Sande (Streif, 1990) gehört der Jadebusen nicht zu den Regionen, in denen natürliche Erdölaustritte erfolgen. In Abwesenheit menschlicher Aktivitäten sollten seine Sedimente demnach vollkommen unbelastet von Mineralölkohlenwasserstoffen sein. Dies bedeutet zum einen, dass kein natürlicher Hintergrundwert für die Bucht ermittelt werden muss und zum anderen, dass sich geochemische Biomarker, mit denen sich der Reifegrad von Kohlenwasserstoffen bestimmen lässt, zur Identifikation von anthropogenem Erdöl verwenden lassen.

Vor diesem Hintergrund wurden die Oberflächensedimente auf eine mögliche Belastung mit Mineralöl unter Verwendung des CPI-Werts sowie ausgewählter geochemischer Biomarker ($\frac{17\alpha,21\beta}{17\alpha,21\beta+17\beta,21\alpha}$ (C₃₀), $\frac{22S}{22S+22R}$ (C₃₂-bis C₃₅-Homohopane), $\frac{5\alpha,14\beta,17\beta}{5\alpha,14\alpha,17\alpha+5\alpha,14\beta,17\beta}$ (C₂₉-Steran), $\frac{20S}{20S+20R}$ (C₂₉-Steran)) hin untersucht. Da sowohl das $\alpha\beta$ C₃₁R als auch das $\alpha\alpha$ C₂₉R (auf der Masse 218) aufgrund eines Störsignals nicht ausgewertet werden konnten, fanden der Parameter $\frac{22S}{22S+22R}$ für das C₃₁-Hopan wie auch das üblicherweise genutzte Summenchromatogramm m/z (217+218) für das C₂₉-Steran keine Anwendung. Die Quelle des Störsignals ist in beiden Fällen wahrscheinlich ein Triterpenoid aus Torfbestandteilen in den Sedimenten.

Ein Verteilungstrend innerhalb des Jadebusens wurde unter Zuhilfenahme des C₃₀-Hopan/ISTD-Verhältnisses (vgl. Abschnitt 4.4.1) ermittelt, um hierüber Hinweise auf mögliche Punktquellen zu erhalten.

CPI-Werte

Die *n*-Alkanverteilung im Jadebusen, untersucht in 74 repräsentativen Oberflächensedimenten, ist mit Ausnahme sehr weniger Proben recht einheitlich (Abb. 4.18). Ihre Interpretation lässt auf zumindest drei Eintragsquellen von Kohlenwasserstoffen in den Jadebusen schließen.

Im kurzkettigen *n*-Alkan-Bereich (C₁₆ bis C₂₂) deutet die Bevorzugung des C₁₇- gegenüber dem C₁₆- und dem C₁₈-Homologen auf den Eintrag marinen biologischen Materials (Algen) hin (Han and Calvin, 1969; Klamer et al., 2005).

Eine ungeradzahlige Bevorzugung längerkettiger *n*-Alkane (C₂₃ bis C₃₃) mit einer starken Präsenz der C₂₇-, C₂₉- und C₃₁-Homologen ist charakteristisch für die Blattwachse von Landpflanzen (Eglinton and Hamilton, 1967) und somit ein Hinweis für den Eintrag rezenten terrestrischen Materials. Auch auf der Grundlage des CPI-Wertes, der für die dominierenden *n*-Alkane (C₂₃ bis C₃₃) mit Ausnahme nur sehr weniger Proben in einer Wertespanne von 3,1 bis 5,0 liegt, ist das organische Material als

terrestrisch biogen einzustufen (Cooper und Bray, 1963). Dieser stark dominierende rezente terrestrische Eintrag überprägt ein fossiles Kohlenwasserstoffsignal, das durch die Präsenz langkettiger n -Alkane (C_{36} bis C_{43}) ohne deutliche Bevorzugung erkennbar ist (Tissot und Welte, 1984 und siehe gelbe Markierung in Abb. 4.18). Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um eine Ölfraktion und Rohöl.

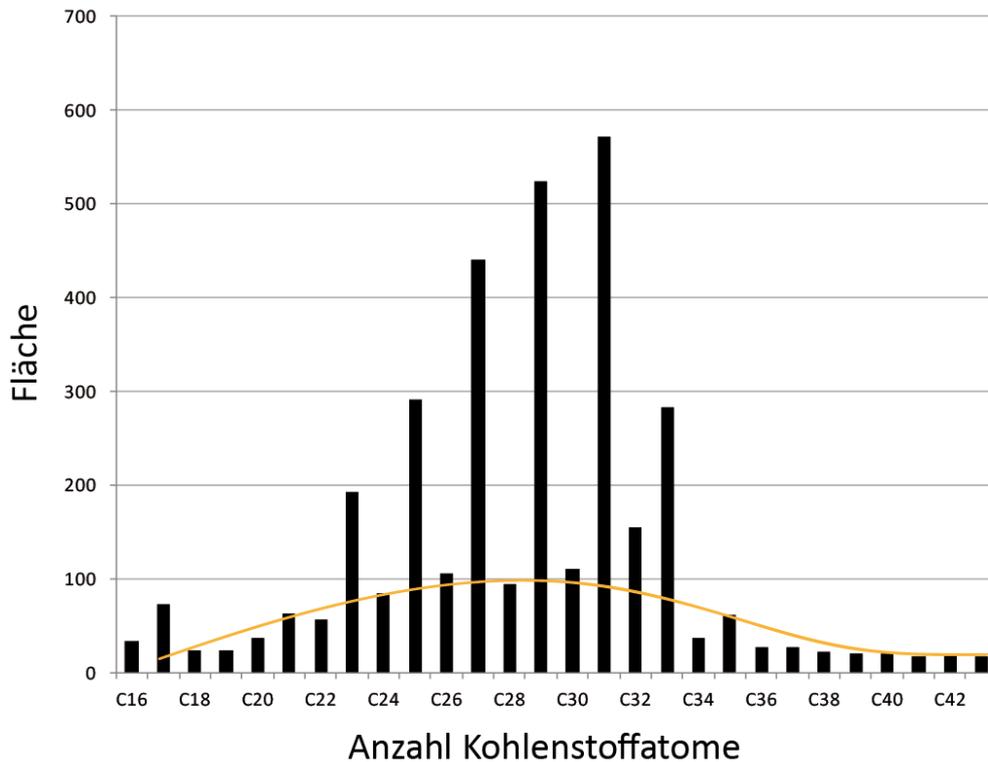


Abb. 4.18: Repräsentative n -Alkanverteilung im Jadebusen (Station JB09-Eul-25)
Die gelbe Linie markiert ein typisches Mineralölsignal.

Während das n -Alkanmuster stark durch das Signal eines terrestrischen Eintrags geprägt ist, lassen die $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur wie auch die C/N-Verhältnisse auf einen überwiegend marinen Ursprung des organischen Materials im Jadebusen schließen (siehe Abschnitt 5.3.2.1). Dies ist dadurch erklärbar, dass die $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur wie auch die C/N-Verhältnisse den gesamten organischen Kohlenstoff erfassen, die lösliche Kohlenwasserstoff-Fraktion hingegen in rezenten Sedimenten nur einen untergeordneten Teil des organischen Materials ausmacht. Somit ist die n -Alkanverteilung nicht repräsentativ für seine Zusammensetzung. Aufgrund der höheren Stabilität im Vergleich mit marinem Detritus wird terrestrisches organisches Material während diagenetischer Prozesse weniger leicht mikrobiell abgebaut und deshalb angereichert (Prah et al., 1997). Somit spiegelt die in den Jadebusensedimenten gefundene n -Alkanverteilung nicht die vorliegenden Quellen der Hauptmenge des organischen Materials wider.

Anwendung des CPI für nicht dominierende n-Alkane

Aufgrund der starken terrestrischen Überprägung im Bereich der dominierenden *n*-Alkane lässt sich der Eintrag von Erdölkohlenwasserstoffen nicht durch den CPI₂₃₋₃₃ ausdrücken. Im Bereich der C₁₇- bis C₂₁- und vor allem der C₃₇- bis C₄₃-Alkane ist das Erdölsignal jedoch nicht überlagert. Daher wurde versucht, die Präsenz von Erdöl im Jadebusen durch jeweils einen CPI-Wert im kurz- (C₁₇ bis C₂₁) und langkettigen (C₃₇ bis C₄₃) *n*-Alkanbereich zu erfassen. Dies war allerdings nicht für den gesamten ausgewählten Probensatz erfolgreich umsetzbar (Tab. A.9).

Wird das Verhältnis von ungeradzahligen zu geradzahligen *n*-Alkanen von C₁₇ bis C₂₁ gebildet, liegt der überwiegende Teil der Proben bei einem Wert nahe 1 (0,9 bis 1,82). Wenige Ausnahmen zeigen Werte von über 2 bis 3. Etwa 16% der Proben weisen jedoch einen Wert von 0,8 oder noch darunter auf.

Ein sehr ähnliches Bild zeigt sich, wenn der CPI für die C₃₇- bis C₄₃-Homologen gebildet wird. Dieser Wert liegt ebenfalls für die meisten Proben nahe 1 (0,9 bis 1,28) und für etwa 20% der Sedimente um oder unter 0,8.

Insgesamt betrachtet können die CPI-Werte um 1 als Hinweis auf die Präsenz fossilen organischen Materials im Jadebusen gewertet werden.

Jahreszeitliche Variabilität des CPI

Ein Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten CPI-Werte mit CPI-Werten für Jadebusenproben, die im Januar 2009 genommen wurden (Meyer-Stüve, 2010), deutet auf eine jahreszeitliche Variabilität dieses Parameters hin. Der CPI für die dominieren *n*-Alkane C₂₃ bis C₃₃ liegt für alle 12 Proben der „Januar-Sedimente“ über einem Wert von 4, für die „Frühsommerproben“ ist dies nur bei knapp 15% der Fall. Zudem weist der CPI, berechnet von C₃₇ bis C₄₁, für die im Januar beprobten Sedimente nur für 1 Probe (ca. 9%) einen Wert von 0,8 oder geringer auf¹⁰ und nicht für knapp 20% des Probensatzes.

Wahrscheinlich sind diese Unterschiede in erster Linie eine Folge des Abbaus des organischen Materials, der aufgrund geringerer Sonneneinstrahlintensität und damit vor allem niedrigerer Temperaturen im Winter geringer ausfällt als im Sommer. Bei dem Abbau von *n*-Alkanen kommt Mikroorganismen eine entscheidende Rolle zu. Beispielsweise nutzt das aus Wattsedimenten isolierte *Alcanivorax spp.* beinahe ausschließlich *n*-Alkane als Nahrungsquelle (Head et al., 2006). Insbesondere für den Jadebusen ist *Alcanivorax jadensis* zu nennen, das hier erstmals isoliert wurde (Bruns und Berthe-Corti, 1999).

¹⁰ Der Vergleichbarkeit der Ergebnisse halber wurde auch für die im Frühjahr/Sommer beprobten Sedimente der CPI von C₃₇ bis C₄₁ berechnet

Geochemische Biomarker: Hopan- und Steranverhältnisse

Ein Eintrag von fossilen Kohlenwasserstoffen in den Jadebusen lässt sich auch mit Hilfe geochemischer Biomarker nachweisen. Dazu wurden in 14 repräsentativen Proben (Jadebusen Frühjahr/Sommer 2009) Hopan- und Steranverhältnisse bestimmt. Ergänzt wurde dieser Datensatz mit Hopan- und Steranverhältnissen von Meyer-Stüve (2010).

Für die Hopanverhältnisse wurden Werte von 0,77 bis 0,86 ($\frac{17\alpha,21\beta}{17\alpha,21\beta+17\beta,21\alpha}$) und 0,57 bis 0,63 ($\frac{22S}{22S+22R}$) errechnet (vgl. auch Tab. A.10). Quotienten von ca. 0,95 ($\frac{17\alpha,21\beta}{17\alpha,21\beta+17\beta,21\alpha}$) und etwa 0,62 ($\frac{22S}{22S+22R}$) sind charakteristisch für die Phase früher Erdölbildung (Killops und Killops, 2005).

Die Steran-Verhältnisse bieten ein ähnliches Bild, im Jadebusen wurden Werte von 0,46 bis 0,64 ($\frac{5\alpha,14\beta,17\beta}{5\alpha,14\alpha,17\alpha+5\alpha,14\beta,17\beta}$) und von 0,37 bis 0,49 ($\frac{20S}{20S+20R}$) bestimmt, wobei Werte von ca. 0,7 ($\frac{5\alpha,14\beta,17\beta}{5\alpha,14\alpha,17\alpha+5\alpha,14\beta,17\beta}$) ein Stadium der frühen Erdölbildung markieren und Quotienten von etwa 0,54 ($\frac{20S}{20S+20R}$) die Hauptphase der Erdölbildung (Killops und Killops, 2005; Peters et al., 2005). Die Biomarkerverhältnisse weisen somit konsistent auf die Präsenz fossiler Kohlenwasserstoffe hin. Dies bedeutet einen anthropogenen Mineralöleintrag in den Jadebusen (siehe auch Abb. 4.19). Die Verhältniswerte sind im gesamten Untersuchungsgebiet sehr homogen, was auf eine einheitliche Quelle der fossilen Kohlenwasserstoffe schließen lässt.

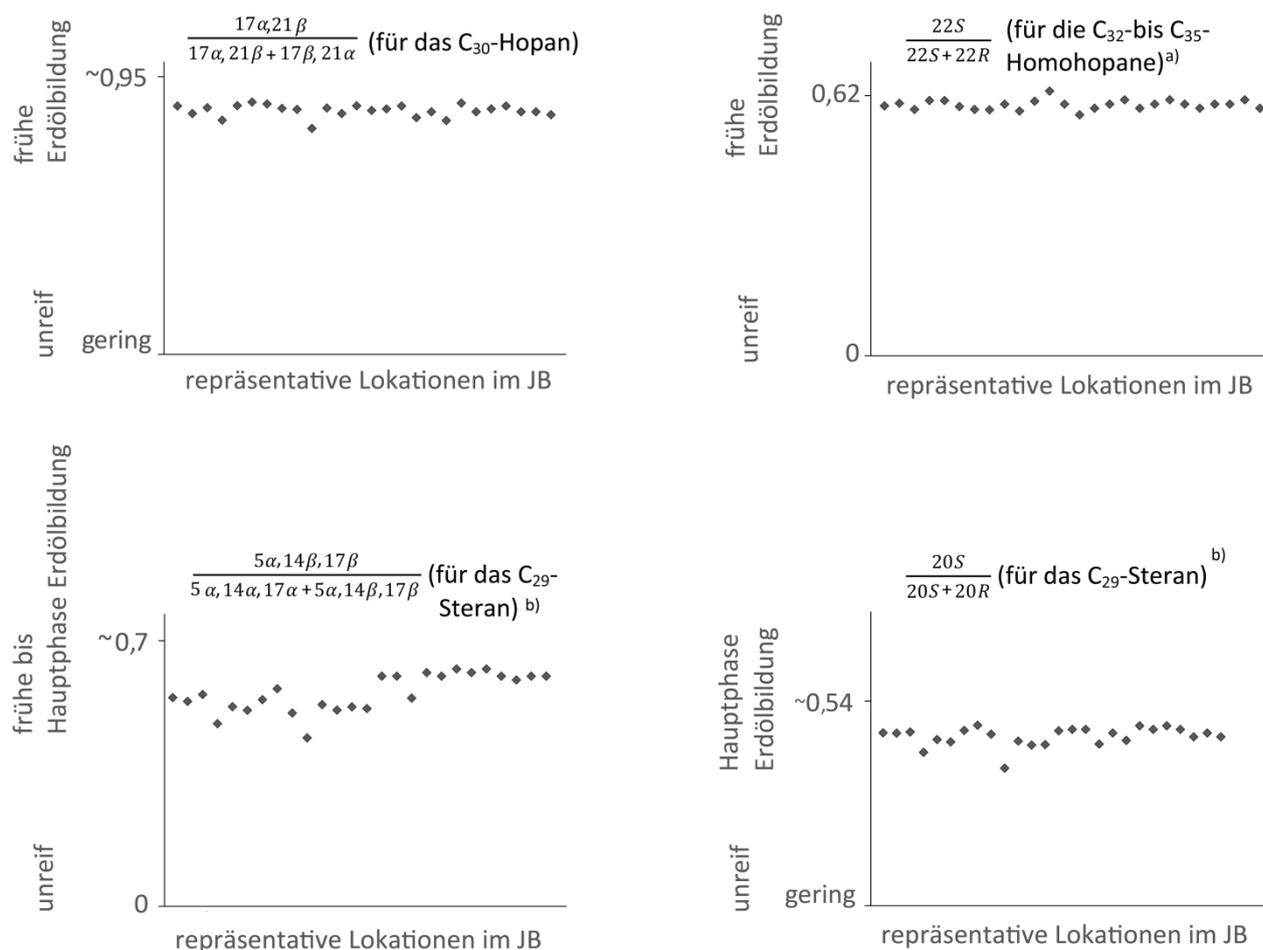


Abb. 4.19: Die Werte ausgewählter geochemischer Reifeparameter im Jadebusen

Die Werte für den Reifegrad von organischem Material wurden aus Killups und Killups (2005) und Peters et al. (2005) entnommen.

a) die angegebenen Werte für den Reifegrad gelten für die Homohopane C_{31} bis C_{35} .

b) die angegebenen Werte für den Reifegrad gelten für das Summenchromatogramm m/z (217+218) des C_{29} -Sterans

Vergleich der n-Alkanverteilungen und der Mineralölgehalte im Jadebusen und der Deutschen Bucht

Küstennahe Oberflächensedimente (Böll, 2010) wie auch Oberflächenwässer der Deutschen Bucht (BSH, 2009) weisen ein den Jadebusensedimenten sehr ähnliches n -Alkanverteilungsmuster auf. In den Proben aus der Deutschen Bucht findet sich ebenfalls ein Erdölsignal, das im Bereich von C_{23} bis C_{33} durch das Muster eines terrestrischen Eintrags deutlich überprägt wird.

In küstenfernen Sedimenten (nördlich von Helgoland) hingegen ist das terrestrische Signal nur sehr schwach vertreten, und das n -Alkanverteilungsmuster lässt klar auf einen petrogenen Eintrag schließen (Böll, 2010). Auch im Oberflächenwasser der Deutschen Bucht nimmt das terrestrische Signal mit zunehmender Entfernung zur Küstenlinie ab (BSH, 2009).

Diese Abnahme findet ihre Ursache darin, dass terrestrischer Detritus nur in sehr geringem Maß einen Transport in die offene See erfährt. Dies liegt entweder an den in der Nordsee vorherrschenden Strömungsverhältnissen oder daran, dass der Detritus recht schnell mineralisiert wird (Hedges

und Oades, 1997). Ein Eintrag petrogener *n*-Alkane hingegen erfolgt durch die Schifffahrt auch auf offener See. In diesem Zusammenhang ist erneut anzumerken, dass es sich bei der Nordsee um eines der am stärksten befahrenen Meere weltweit handelt (van Bernem, 2003).

Insgesamt fällt die auf der Basis von *n*-Alkanen berechnete Erdölbelastung der Nordsee sehr niedrig aus. Die Mediankonzentration der Summe C₂₀ bis C₃₀ für die von der BSH (2009) untersuchten Nordseewässer liegt bei 11,6 ng l⁻¹. Akute Ölverschmutzungen sind durch Konzentrationen von über 35 ng l⁻¹ gekennzeichnet. Der CPI₂₀₋₃₀ liegt im Mittel bei 1,2¹¹ (BSH, 2009).

Auch für 12 den gesamten Jadebusen repräsentierende Oberflächensedimente wurde im Rahmen einer vorangegangenen Untersuchung eine nur geringe Belastung mit Mineralöl festgestellt (Meyer-Stüve, 2010). Zehn dieser Proben haben Mineralölgehalte von unter 100 mg kg⁻¹ TM und unterschreiten teilweise sogar 8 mg kg⁻¹ TM. Mit 114 und 254 mg kg⁻¹ TM liegen nur zwei Proben über Gehalten von 100 mg kg⁻¹ TM. Diese stammen aus dem Hafengebiet der Stadt Wilhelmshaven und dem südwestlichen Jadebusen aus einem Gebiet, in dem verklappter Hafenschlick verstärkt sedimentiert (vgl. Abschnitt 6). Diese Werte, näherungsweise mit Grenzwerteinteilungen der BfG (2006) verglichen¹², können als unbedenklich eingestuft werden. Die höchste BfG-Wertstufe hier liegt bei 50 mg Mineralöl pro kg TM¹³.

4.4.1 Verteilungsschwerpunkte und Eintrag von Mineralöl im Jadebusen

Da die in den Sedimenten des Jadebusens gefundenen Mineralölgehalte sehr gering ausfallen (Meyer-Stüve, 2010) und die *n*-Alkane mikrobiellen Abbauprozessen unterliegen, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf eine Quantifizierung verzichtet und stattdessen versucht, die lokalen Belastungsunterschiede des Jadebusens mit Mineralöl als relativen Trend zu erfassen. Hierzu wurde das Verhältnis aus dem vergleichsweise abbauresistenten 17 α ,21 β -C₃₀-Hopan (C₃₀-Hopan) und dem zugesetzten internen Standard (Squalan) gebildet. Die interne Standardisierung erfolgte einheitlich pro Sedimenteinswaage und eignet sich daher als vergleichende Bezugsgröße für die unterschiedlich hohen C₃₀-Hopan-Signale. Die heterogene Sedimentbeschaffenheit innerhalb der Proben, die sich auf die Anreicherung von Erdölkohlenwasserstoffen auswirken könnte, bleibt bei diesem Vorgehen unberücksichtigt. Die geringen Unterschiede zwischen den ausgesuchten 14 Proben lassen diesen Schritt zu.

¹¹ gemittelt für repräsentative Proben, Lokationen siehe Abb. 4.15.a

¹² Aufgrund der Nichtanwendbarkeit des Kohlenwasserstoffindex konnten die Mineralölgehalte der Jadebusenproben nur semiquantitativ bestimmt werden.

¹³ Bezogen auf die Fraktion <20 μ m

In Abb. 4.20 sind die errechneten Verhältnisse für das Gebiet des Jadebusens dargestellt. Während die Zusammensetzung des im Jadebusen gefundenen Mineralöls im gesamten Gebiet sehr konstant ist, weist der Belastungstrend durchaus lokale Unterschiede auf.

In Sedimenten des zentralen Jadebusens ist der relative Anteil an Erdölkohlenwasserstoffen sowohl in der eu- als auch der sublitoralen Zone sehr niedrig. Hinweise auf einen erhöhten Mineralöleintrag finden sich im südwestlichen (Südstrand von Wilhelmshaven) und südlichen Jadebusen sowie im Eingangsbereich der Bucht. Ein überdurchschnittlich hohes C_{30} -Hopan/ISTD-Verhältnis wurde außerdem für eine Station im östlichen Jadebusen ermittelt.

Im Nassauhafen wurde ein C_{30} -Hopan/ISTD-Wert von über 1 und somit die höchste Belastung im Jadebusen gefunden. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei dem Hafengebiet von Wilhelmshaven um den Haupteintragsort von Mineralöl in den Jadebusen handelt. Hier wird die höchste Schiffsdichte in der Bucht angetroffen, und die primäre Quelle fossiler Kohlenwasserstoffe im Jadebusen (Mineralöl und Mineralölfractionen) ist der Schiffsverkehr. Leckagen oder Handhabungsfehler setzen Treibstoffe und Schmieröle in die Umwelt frei. Neben dem Eintrag von Mineralölfractionen ist im Hafengebiet auch ein direkter Eintrag von Rohöl möglich, da über Wilhelmshaven 28% des deutschen Rohölimports abgewickelt werden (Stadt Wilhelmshaven, 2013). Hinzu kommt ein geringer Eintrag fossiler Kohlenwasserstoffe durch Oberflächenabfluss (Kontaminationen durch Kraftfahrzeugverkehr).

Wie für pyrolytische PAKs ist auch für Mineralöl davon auszugehen, dass verklappter Hafenschlick als dominante Punktquelle fungiert. Dies wäre eine Erklärung für die einheitliche Zusammensetzung der untersuchten Biomarker bei unterschiedlichen Belastungstrends in der Bucht. Die erhöhte relative Belastung mit Mineralöl eines Sediments nahe der Klappstelle Südreede untermauert diese Annahme.

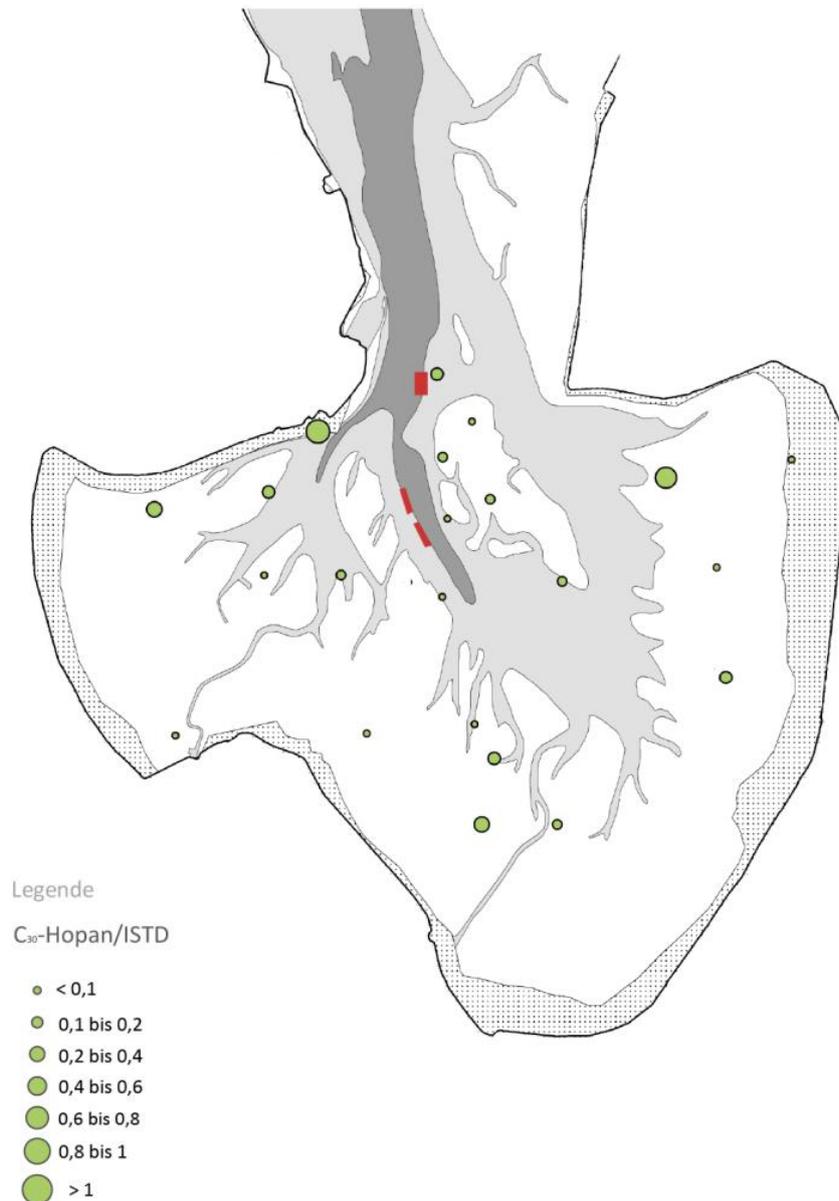


Abb. 4.20: Bereiche erhöhter Belastung mit fossilen Kohlenwasserstoffen im Jadebusen, dargestellt auf der Basis des C₃₀-Hopan/ISTD-Verhältnisses von Oberflächensedimenten
Die Lage der Klappstellen ist rot eingezeichnet.

4.4.2 Hinweise auf punktuelle Mineralöleinträge über die PAK-Signatur

In den vorangegangenen Abschnitten wurde eine flächendeckende geringe Verunreinigung mit fossilen Kohlenwasserstoffen dokumentiert. Folglich ist anzunehmen, dass an allen Beprobungsstationen auch ölbürtige PAKs vorhanden sind. Diese werden allerdings durch die dominante pyrolytische PAK-Signatur im Jadebusen überprägt (vgl. Abschnitt 4.2.1). Nur an wenigen Lokationen (JB09-Eul-9, JB09-Eul-11, JB09-Eul-27, JB09-Eul-36, JB09-Eul-38, JB09-Eul-108, JB09-Eul-116) deuten die Einzelkomponentenverhältnisse auf einen petrogenen Ursprung oder eine Mischung von PAKs petrogenen

und pyrolytischer Herkunft hin. Ein punktueller Erdöleintrag, z.B. durch austretenden Schiffstreibstoff, erscheint in diesen Fällen wahrscheinlich. Die Stationen JB09-Eul-9 und JB09-Eul-11, die sich nahe dem Arngaster Leuchtturm befinden, werden regelmäßig von Touristenbooten passiert. Die Station JB09-Eul-27 liegt nahe dem Vareler Fahrwasser, einer offiziellen Schifffahrtsrinne im Jadebusen. Die Stationen JB09-Eul-108 und JB09-Eul-116 befinden sich nahe dem Wilhelmshavener Hafen, bzw. dem häufig frequentierten Eingangsbereich des Jadebusens.

Für die Stationen JB09-Eul-36 (PAKs petrogen) und JB09-Eul-38 (PAKs petrogen-pyrolytisch) im Nordosten des Jadebusens nahe dem Eckwarder Siel lässt sich kein offensichtlicher Bezug zur Schifffahrt herstellen. Ein Öleintrag durch das Eckwarder Siel selbst, z.B. durch Wartungsarbeiten, wird als nicht wahrscheinlich eingeschätzt, da die direkt vor dem Siel befindliche Station JB09-Eul-39 ein rein pyrolytisches PAK-Signal aufweist.

Für die Sedimente der vier Stationen, die ein petrogen-pyrolytisches Signal aufweisen (JB09-Eul-108, JB09-Eul-116, JB09-Eul-9 und JB09-Eul-38) ist anzunehmen, dass der Abbau der leichter bioverfügbaren petrogenen PAKs bereits weiter fortgeschritten ist und das pyrolytische „Grundsignal“ sich erneut durchsetzt.

Bei allen hier im Zusammenhang mit einem potentiellen Mineralöleintrag diskutierten Sedimenten lagen die CPI-Werte, soweit berechnet, unterhalb des durchschnittlichen Wertes von 3 (Tab. 4.5). Dies kann als zusätzliches Indiz für einen punktuellen Mineralöleintrag gewertet werden.

Tab. 4.5: Vergleichende Übersicht zu einem potentiellen punktuellen petrogenen Eintrag

Station	IP/(IP+BP) zu FLU/(FLU+PYR)	ANT/(ANT+PHE) zu FLU/(FLU+PYR)	PAK [µg kg ⁻¹ TM]	CPI ₂₃₋₃₃	Lokation
JB09-Eul-9	petrogen	petrogen	10,5	1,94	zentraler JB
JB09-Eul-11	pyrolytisch	petrogen	15,0	1,50	zentraler JB
JB09-Eul-27	petrogen	petrogen	117,7	1,90	zentraler JB
JB09-Eul-36	petrogen/Grenze pyrolytisch	petrogen	22,4	n. b.	westl. JB
JB09-Eul-38	pyrolytisch	petrogen	28,0	n. b.	südöstl. JB
JB09-Eul-108	pyrolytisch	petrogen	44,8	n. b.	südöstl. JB
JB09-Eul-116	BP nicht bestimmt	petrogen/ Grenze „mixed“	14,2	2,16	JB Eingang

5 Schadstoffdynamik – PAKs als Tracer

5.1 Die Korngrößenverteilung im Jadebusen als Spiegel der Sedimentationsbedingungen

Als ein wichtiger Einflussfaktor für die Verteilung von PAKs und anderer hydrophober Schadstoffe in marinen Systemen werden häufig die verschiedenen Sedimenttypen mit ihren unterschiedlichen Adsorptions- und Ablagerungseigenschaften diskutiert (Evans et al., 1990; Wang et al., 2001; Klamer et al., 2005; Christiansen et al., 2009; Domínguez et al., 2010). Dabei ist besonders ihr Schlickanteil bzw. Tongehalt mit seiner hohen Adsorptionskapazität von Interesse. Dieser wird in der Regel durch den prozentualen Anteil der Mineralfraktion $<63 \mu\text{m}$ ausgedrückt (Klamer et al., 2005; Szava-Kovats, 2008). Von dieser Klassifizierung wurde in dieser Arbeit Abstand genommen und stattdessen die Mineralfraktion $<6,3 \mu\text{m}$ herangezogen, da sie sich für die Jadebusenproben als die geeignetere erwies. Dies wird im Folgenden näher erläutert.

Räumliche Verteilung der Sedimenttypen innerhalb des Jadebusens

Im Jadebusen sind die Korngrößenfraktionen „feinkörnig“ ($<2 \mu\text{m}$) bis „sandig“ (<200 bis $<500 \mu\text{m}$) vertreten. Bei dem Großteil der Proben handelt es sich um eine Mischung unterschiedlicher Sedimenttypen, die sich in einer multimodalen Korngrößenverteilung widerspiegelt (Abb. 5.1)

Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen aus dem Jadebusen zeigen, dass die Feinfraktion von Tonmineralen dominiert wird, während die Grobfraktion überwiegend Quarz enthält, gefolgt von Feldspat (Irion, 1994 und Zitate dort).

Der zentrale Jadebusen (Abb. 5.1.d) wird durch sandige, grobkörnige Sedimente, also einen sehr geringen Anteil der Fraktion $<6,3 \mu\text{m}$, gekennzeichnet, während im westlichen Teil der Bucht (Abb. 5.1.a) feine Korngrößen mit bis zu 40% der Fraktion $<6,3 \mu\text{m}$ dominieren. Besonders hohe Schlickanteile im Sediment finden sich im Süden des Untersuchungsgebietes und vor dem Dangaster Siel und dem Vareler Siel im westlichen Jadebusen sowie im Hafengebiet, das zum Teil baulich von der Bucht abgeschirmt ist. Die Sedimente des östlichen Jadebusens entsprechen ausgeprägten Mischungen mit einem wechselnden Anteil der Fraktion $<6,3 \mu\text{m}$ (Abb. 5.1.c). Es überwiegt jedoch klar ein sand-silthaltiger Sedimenttyp mit nur geringen Mengen der Fraktion $<6,3 \mu\text{m}$. Dies stellt auch Irion (1994) fest.

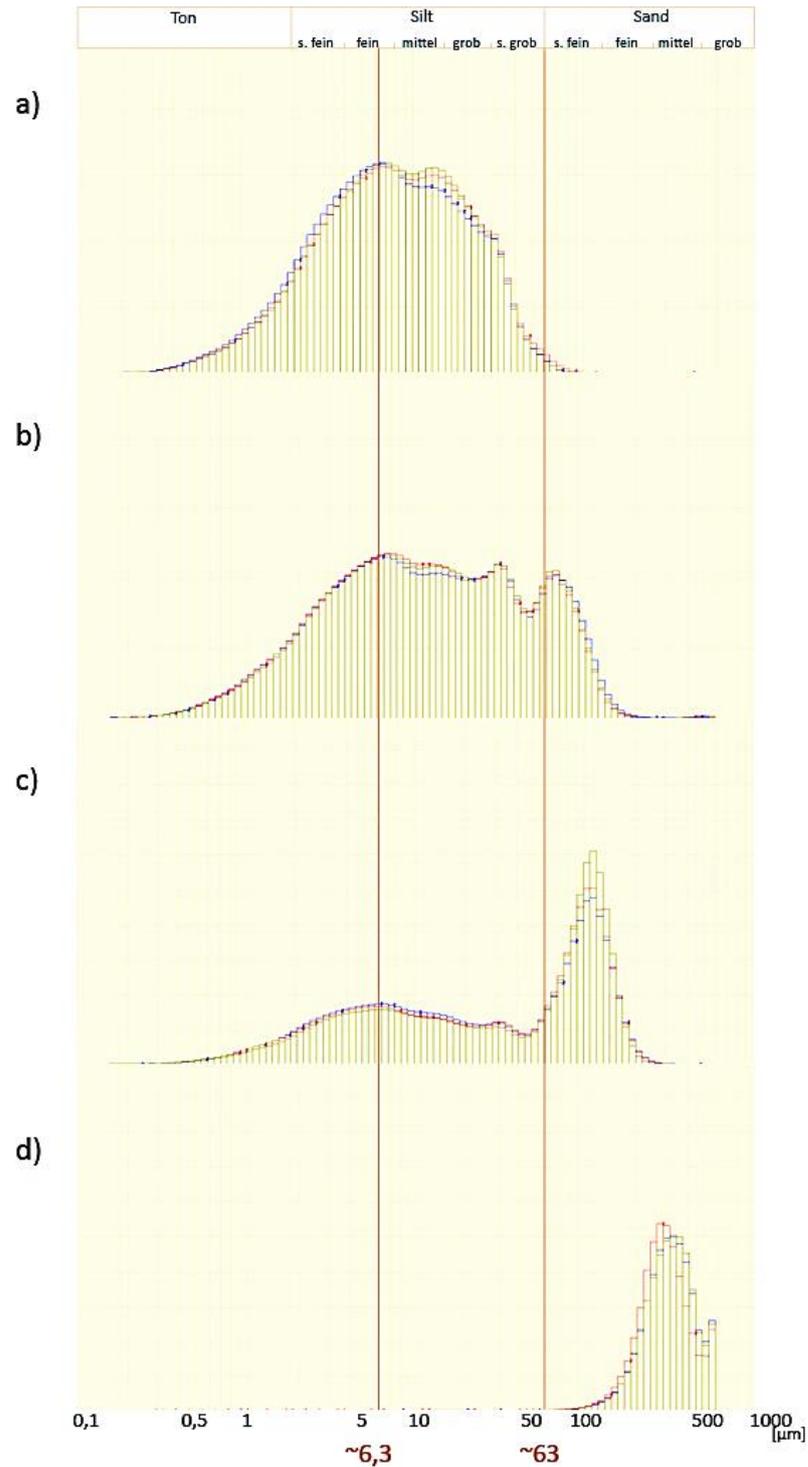


Abb. 5.1: Typische Korngrößenverteilungen in Sedimenten des Jadebusens

a) JB09-Eul-75 (süd-westl. JB), b) JB09-Eul-105 (nördl. JB), c) JB09-Eul-42 (östl. JB), d) JB09-Eul-19 (zentraler JB)

Die asymmetrische Korngrößenverteilung in der Bucht reflektiert die Strömungsverhältnisse und die vorherrschende Wetterlage von West- und Südwestwinden in der westlichen und östlichen Nordsee. Über 50% der Winde kommen aus Westen (Irion, 1994; Oost et al., 2012). Sie haben die größte Streichlänge im östlichen Jadebusen, so dass hier aufgrund der daraus resultierenden stärkeren Wellenbewegung keine ausgeprägte Sedimentation von feinkörnigem Material stattfindet (Irion, 1994).

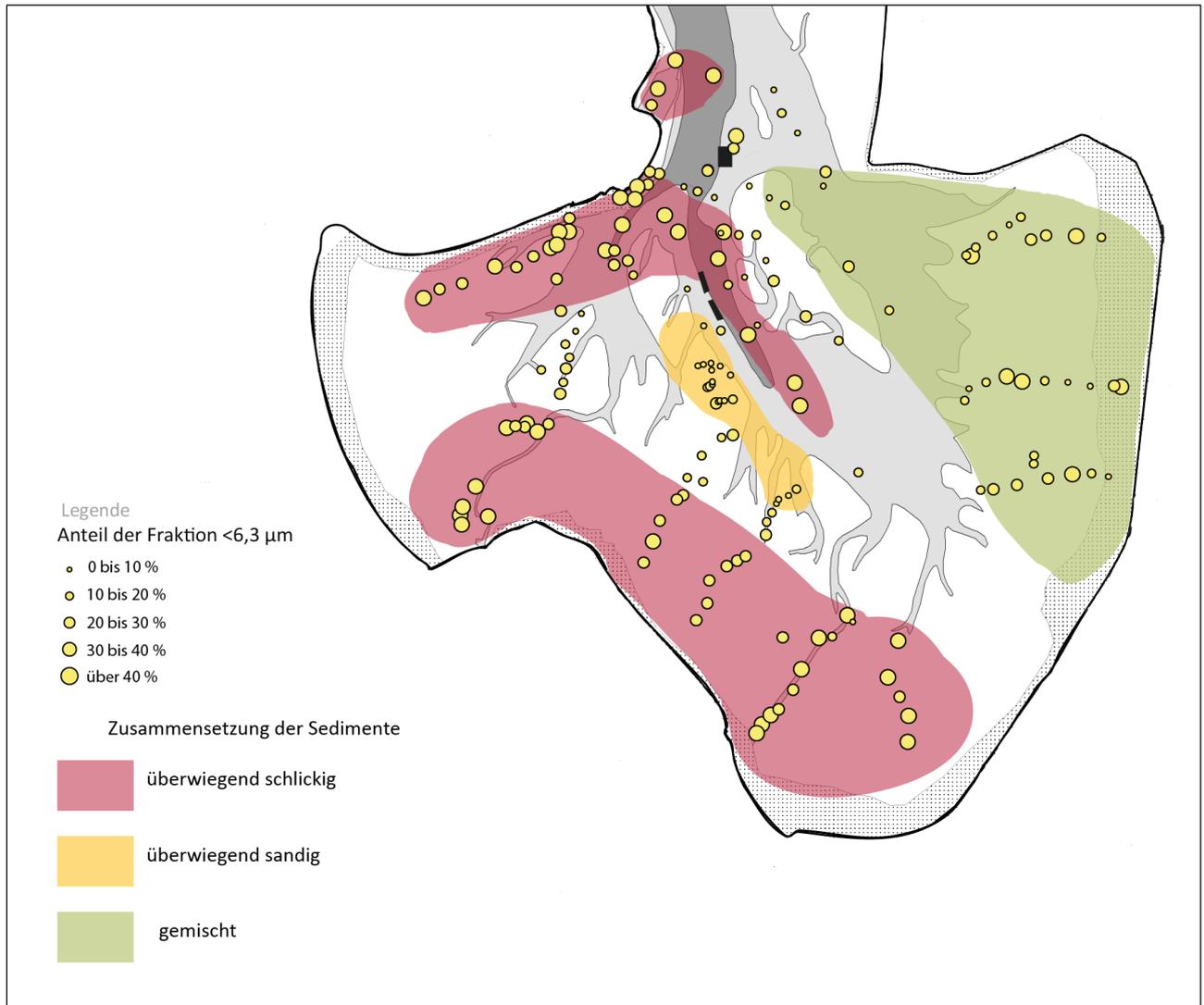


Abb. 5.2: Anteile der Fraktion $<6,3 \mu\text{m}$ in verschiedenen Bereichen des Jadebusens

Beprobte, aber farblich nicht hervorgehobene Bereiche konnten keiner der gewählten Kategorien zugeordnet werden. Die Klapptellen Südreede und Varel's Fahrwasser sind schwarz eingezeichnet, die Klapptelle Varel's Fahrwasser besteht aus zwei rechteckigen, nur durch einen schmalen Streifen getrennten Einzelflächen.

Unterschiedliche Korngrößenverteilung zwischen eu- und sublitoraler Zone

Im Vergleich zur eulitoralen ist die sublitorale Zone durch einen höheren Feinkornanteil gekennzeichnet (Tab. 5.1). Nicht ganz die Hälfte aller sublitoralen Proben enthält bis zu 40% der Fraktion $<6,3 \mu\text{m}$, von den eulitoralen sind dies nur etwa 18%. Hingegen dominieren auf den Watten sandige Sedimente; etwa ein Viertel aller eulitoralen Proben wird durch weniger als 10% der Feinkornfraktion ($<6,3 \mu\text{m}$) charakterisiert. In den Prielen sind dies nur 8% der Proben. Diese wenigen sandigen Sedimente im sublitoralen Bereich stammen größtenteils aus der als sehr strömungsintensiv charakterisierten Innenjade (Götschenberg und Kahlfeld, 2008).

Tab. 5.1: Unterschiede in der Korngrößenverteilung zwischen eu- und sublitoraler Zone

	(36 Proben) Sublitoral	(129 Proben) Eulitoral	(8 Proben) Hafensedimente (sublitoral)
bis 10% d. F. <6,3	8%	25%	-
bis 20% d. F. <6,3	19%	23%	-
bis 30% d. F. <6,3	28%	31%	38%
bis 40% d. F. <6,3	44%	18%	38%
bis 50% d. F. <6,3	-	3%	25%

Grundsätzlich ist für das Wattenmeer eine erhöhte Sedimentation auf seinen Wattflächen und nicht in den Prielen anzunehmen, da in letzteren bei ein- und ausfließendem Tidewasser eine stärkere Strömung herrscht, die Sedimentationsprozesse verhindert.

Partikel in Suspension sedimentieren zudem besser auf den hochliegenden Flächen der Watten, da sie hier aufgrund der geringeren Verweilzeit in der Wassersäule den Meeresboden schneller erreichen als in den tieferen Prielen. Fallen die Watten dann für zum Teil viele Stunden trocken, können die Partikel in Abwesenheit des Wasserkörpers gut konsolidieren. Um diese teilweise verfestigten Schlickpartikel anschließend wieder abzutragen, sind größere Energien notwendig, als sie zum Zeitpunkt der Deposition vorhanden waren, z.B. windinduzierte Oberflächenwellen (Eisma und Irion, 1988).

Dieser Annahme steht der im Jadebusen im Rahmen der vorliegenden Studie gemessene erhöhte Feinkornanteil in den Prielen gegenüber.

Der sich hinter dem Dangaster und Vareler Siel absetzende Schlick lässt sich dadurch erklären, dass in der küstennahen sublitoralen Zone Strömungs- und Welleneffekte gering sind, das Wasser zur Ruhe kommt und Sedimentationsvorgänge stattfinden können (Beck et al., 2013).

Allerdings werden auch in der sublitoralen Zone des zentralen Jadebusens hohe Feinkornanteile gefunden. Da sich über die Priele Füllungs- und Entleerungsvorgänge des Jadebusens vollziehen, ist an ihrer Sohle eher grobkörniges Material zu erwarten.

Möglich wäre, dass das in der sublitoralen Zone des zentralen Jadebusens gefundene Feinmaterial von der nahegelegenen Klappstelle Vareler Fahrwasser stammt. Auf diese werden zum Teil große Mengen (im gesamten Jahr der Probenahme 0,5 Mio m³; WSA, 2009) feinen Materials vornehmlich aus dem Hafenbereich abgeladen. Die letzte Frühjahrs-Verklappungskampagne im Jahr 2009 war im Februar abgeschlossen worden (G. Björn, WSA, pers. Mitteilung 2013). Die sublitoralen Proben wurden im Rahmen des Jadebusenprojekts sehr bald darauf im April genommen. Somit könnte es sich bei dem erhöhten Feinkornanteil in der sublitoralen Zone des zentralen Jadebusens um ein temporä-

res Phänomen handeln, da anzunehmen ist, dass das feinkörnige Material in der Folge vom Jade-
strom sukzessive abtransportiert wird.

Diese Hypothese widerspräche allerdings dem Ergebnis einer Monitoringkampagne über die Jahre
2003 bis 2005 an der Klappstelle Vareler Fahrwasser. In deren Verlauf wurde festgestellt, dass hier
die natürlichen Verhältnisse im Wasser und am Boden durch die Verklappung von Hafenschlick nicht
wesentlich beeinträchtigt werden. So konnte z.B. unter Verwendung einer Sediment-Profilkamera
nachgewiesen werden, dass die Sedimentation als Folge der Verklappung nicht größer ist als in Zei-
ten ohne Verklappung (Götschenberg und Schlüter, 2005).

5.1.1 Die Feinkornfraktion im Jadebusen

5.1.2 Grenzen der Korngrößenfraktion $<63 \mu\text{m}$ als Bezugsparameter

Um die von der Sedimentbeschaffenheit abhängigen Adsorptionskapazitäten unterschiedlicher
Beprobungsstationen zu relativieren und Ergebnisse vergleichbar zu machen, werden Schadstoffge-
halte häufig auf eine bestimmte Korngrößenfraktion normiert. Hierbei wird davon ausgegangen, dass
die Wechselwirkungen zwischen dieser Fraktion und den Schadstoffen dominieren, d.h. diese Frakti-
on den überwiegenden Anteil der Schadstoffe enthält.

Das höchste Adsorptions- und Interaktionspotential für eine große Gruppe von Schadstoffen und
auch organisches Material besitzt die Mineralfraktion $<2 \mu\text{m}$. Da ihre Separierung jedoch sehr auf-
wändig ist, wird in der Regel stellvertretend die Fraktion $<63 \mu\text{m}$ als Bezugsgröße verwendet (Szava-
Kovats, 2008). Die Einteilung „ $<63 \mu\text{m}$ “ markiert die Grenze zwischen der Quarz- und Siltfraktion und
schließt alle kleineren Partikel, auch Tonminerale ($<2 \mu\text{m}$), eines Sediments ein (vgl. Abb. 5.1).

Auch für PAKs stellt in vielen Fällen die Korngrößenfraktion $<63 \mu\text{m}$ die Bezugsgröße dar (z.B.
Stronkhorst et al., 2003; Klamer et al., 2005; Domínguez et al., 2010). Sie erwies sich für die PAK- und
auch TOC-Gehalte der Jadebusensedimente jedoch nur als eingeschränkt anwendbar, wie im Folgen-
den am Beispiel der Beziehung PAK-Fraktion $<63 \mu\text{m}$ dargelegt. Die Betrachtungen gelten analog für
die Beziehung TOC-Fraktion $<63 \mu\text{m}$. Beide sind in Abb. 5.3 dargestellt.

Unterhalb von 80% Anteil der Fraktion $<63 \mu\text{m}$ am Sediment ist eine positive lineare Korrelation
der PAK-Gehalte mit der Korngrößenfraktion $<63 \mu\text{m}$ zu erkennen (Abb. 5.3 a und b). Oberhalb dieses
Anteils beginnt der PAK-Gehalt Richtung unendlich anzusteigen. Der Trend ähnelt einem exponentiel-
len Verlauf, die Funktion lässt sich allerdings durch eine Log-Log-Basis nicht linearisieren.

Wird der PAK-Gehalt gegen die Fraktionen $<20 \mu\text{m}$, $<6,3 \mu\text{m}$ und $<2 \mu\text{m}$ aufgetragen, kann ein zu-
nehmend linearer Trend beobachtet werden (Abb. 5.3. c bis e). Je kleiner die Partikelbezugsbasis,

desto realer werden also die Wechselwirkungen zwischen Schadstoff- und Feinkornfraktion abgebildet. Dies gelingt jedoch selbst mit der Fraktion $<2\ \mu\text{m}$ nicht zufriedenstellend.

Die Fraktion $<2\ \mu\text{m}$ macht nur etwa 20% eines durchschnittlichen Jadebusensediments aus. Ihre Bestimmung ist dahingehend fehleranfällig, dass sie nicht durch einen „natürlichen“ Einschnitt im Kurvenverlauf, wie z.B. die Grenze der Fraktion $<63\ \mu\text{m}$, gekennzeichnet ist, sondern „willkürlich“ als Schnitt in der Korngrößenverteilung erfolgt (vgl. Abb. 5.1). Bei der Probenvorbereitung nicht vollständig aufgelöste Agglomerate können zusätzlich zu potentiellen Minderbefunden führen. Im Fall von pyrolytischen PAKs ist davon auszugehen, dass sie weniger mit der mineralischen Feinstfraktion (Tonpartikel), die die Fraktion $<2\ \mu\text{m}$ dominiert, sondern mit der partikulären organischen Feinstfraktion (z.B. Black Carbon) wechselwirken (siehe Abschnitt 5.3.3.1). Letztere ist u.U. noch deutlich kleiner als $2\ \mu\text{m}$ und erfordert eine höhere Auflösung durch die Messgeräte.

Szava-Kovats (2008) beschäftigte sich eingehend mit der Eignung der Fraktion $<63\ \mu\text{m}$ als Bezugsgröße zur vergleichenden Normierung von Schadstoffgehalten. Als der Grundlage dienten ihm 14 Datensätze aus der Literatur, bei denen die Fraktionen $<63\ \mu\text{m}$, $<2\ \mu\text{m}$ und deren jeweiliger Schwermetall- bzw. PAK-Gehalt separat bestimmt worden waren. Die PAK- $(<63\ \mu\text{m})$ -Korrelationen der Szava-Kovats-Studie weisen eine große Ähnlichkeit mit der hier vorgestellten auf. Bei den meisten von Szava-Kovats untersuchten Datensätzen zeigte sich ebenfalls eine Art exponentieller Anstieg wenn Gehalte von etwa 80 bis 85 % der Fraktion $<63\ \mu\text{m}$ vorliegen (Abb. 5.3 g).

Auf mathematischer Grundlage schließt Szava-Kovats (2008) ähnlich dem in dieser Arbeit anhand visueller Vergleiche erzielten Ergebnis, dass die Fraktion $<63\ \mu\text{m}$ nicht den tatsächlichen Anteil der Tonminerale bzw. wechselwirkenden Partikel in einer Probe reflektiert. Daher empfiehlt er, Schadstoffe direkt aus der Fraktion $<2\ \mu\text{m}$ heraus zu bestimmen oder einen anderen Sedimentparameter als Bezugsgröße für die Normalisierung von Schadstoffen auszuwählen. Beispielhaft führt er die spezifische Oberfläche oder die Kationen-Austausch-Kapazität an, wobei diese vor allem für Schwermetalle sinnvoll erscheinen.

Als Konsequenz aus der vorangegangenen Diskussion wird nachfolgend die Fraktion $<6,3\ \mu\text{m}$ als Bezugsbasis zum Ergebnisvergleich genutzt, wenn explizit die Darstellung der Korngrößenverteilung erforderlich ist. Sie repräsentiert durchschnittlich 50 % eines Jadebusensediments und zugleich den tatsächlichen Anteil an wechselwirkenden Partikeln besser als die Fraktion $<63\ \mu\text{m}$.

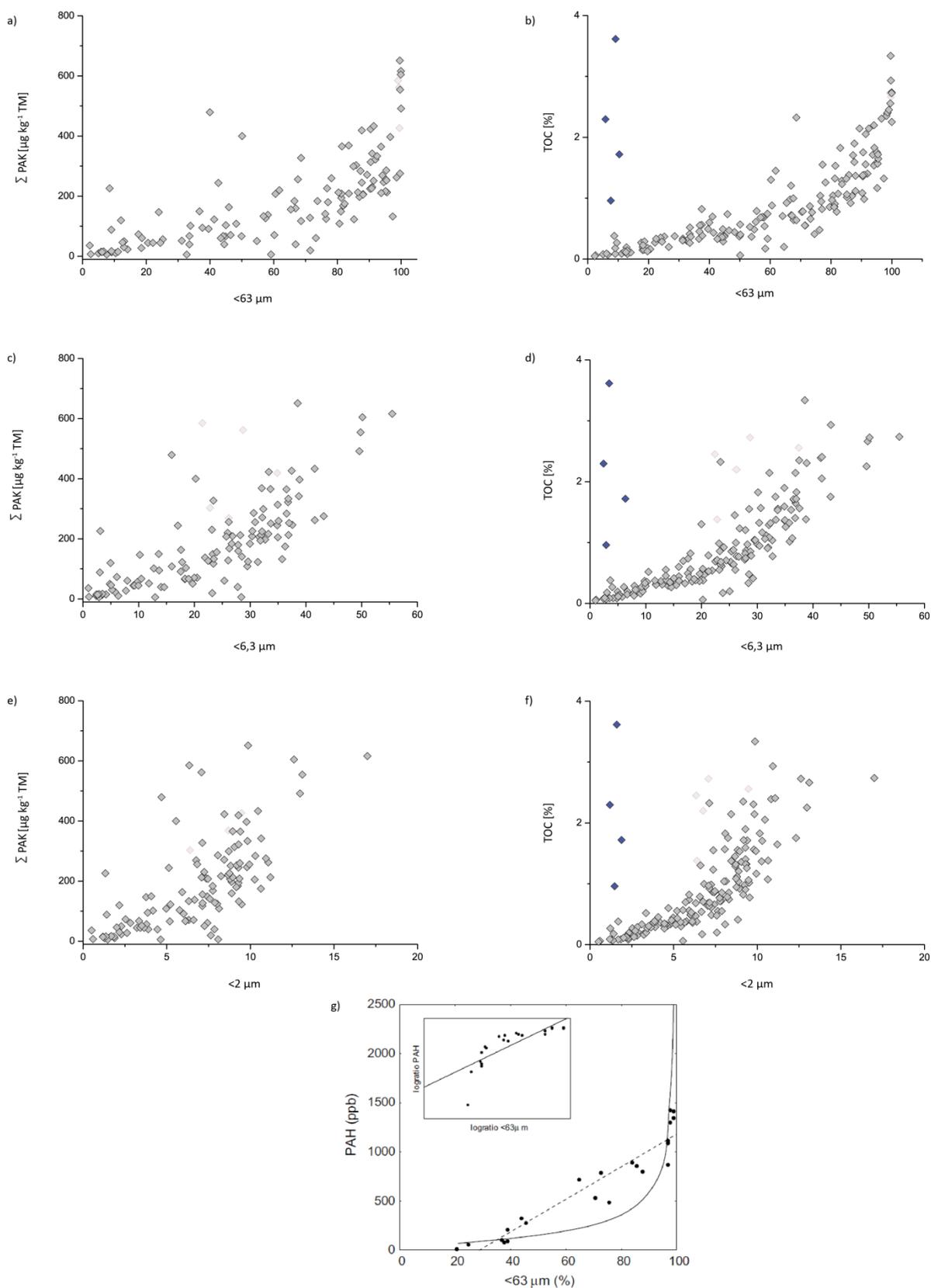


Abb. 5.3: Gegenüberstellung der absoluten PAK- und relativen TOC-Gehalte der Jadebusensedimente, dargestellt als Funktion der Korngrößenfraktionen <63 (a und b), $<6,3$ (c und d) und $<2 \mu\text{m}$ (e und f)

Gefriergetrocknete Proben (vgl. siehe Abschnitt 3.5) sind hellgrau gekennzeichnet, Proben mit partikulärem *Salicornia*-Detritus (siehe Abschnitt 5.3.1) blau markiert.

Unter g sind die relativen PAK-Gehalte als Funktion der $<63 \mu\text{m}$ -Fraktion (durchgezogener Graph) und als lineare Regression der Rohdaten (gestrichelte Linie) und der logarithmierten Daten (Kasten) abgebildet, entnommen aus Szava-Kovats (2008).

5.2 PAK-Gehalte der Jadebusensedimente im Verhältnis zur Ton- und organischen Fraktion

In der Feinstfraktion sind für PAKs intensive Wechselwirkungen sowohl mit den hier enthaltenen Tonpartikeln als auch den organischen Bestandteilen erwiesen und bereits diskutiert (Evans et al., 1990; Witt und Trost, 1999; Wang et al., 2001; Rinne et al., 2005; Christiansen et al., 2009). Da die im vorangegangenen Abschnitt dargelegten Ergebnisse zu dem Schluss führen, dass sich die Fraktion $<6,3 \mu\text{m}$ nur eingeschränkt als Bezugsbasis für die PAK-Gehalte im Jadebusen eignet, soll versucht werden, die Feinstfraktion durch quantitativ erfassbare chemische Größen auszudrücken.

Aluminium als Proxy für Tonminerale

Alternativ zur Verwendung von Korngrößenfraktionen hat sich besonders in der anorganischen Geochemie Aluminium als ein analytisch exakt zu quantifizierender Parameter bewährt, um den Tongehalt zu repräsentieren. Das Vorkommen von Aluminium ist direkt mit der Menge an Tonmineralen verknüpft und sein Gehalt in Sedimenten nicht von biologischen Zyklen oder Verschmutzungen beeinflusst (Wedepohl, 1971). Die Konzentration von Aluminium in Meerwasser ist sehr gering (Orians und Bruland, 1986).

Die lineare Korrelation von abnehmendem Feinkornanteil und ansteigendem Al-Gehalt legt nahe, dass sich im Falle des Jadebusens Aluminium als Proxy für die enthaltene Tonfraktion eignet (Abb. 5.4). Er wurde für den Jadebusen bereits im Rahmen anderer Arbeiten, z.B. von Beck et al. (2013), innerhalb des Projektes angewendet. Hieraus entstammen auch die im Folgenden genutzten Aluminiumdaten.

Einige der Proben (in Abb. 5.4 eingekreist) fallen durch einen relativ zu ihrem Aluminiumgehalt erhöhten Anteil der Fraktion $<6,3 \mu\text{m}$ auf. Dies ist ein klarer Hinweis darauf, dass hier neben Tonmineralen weiteres feinputikuläres Material vorliegt. Plausibel wären kleinste organische Partikel, die zum größten Teil ebenfalls in dieser Fraktion erfasst werden.

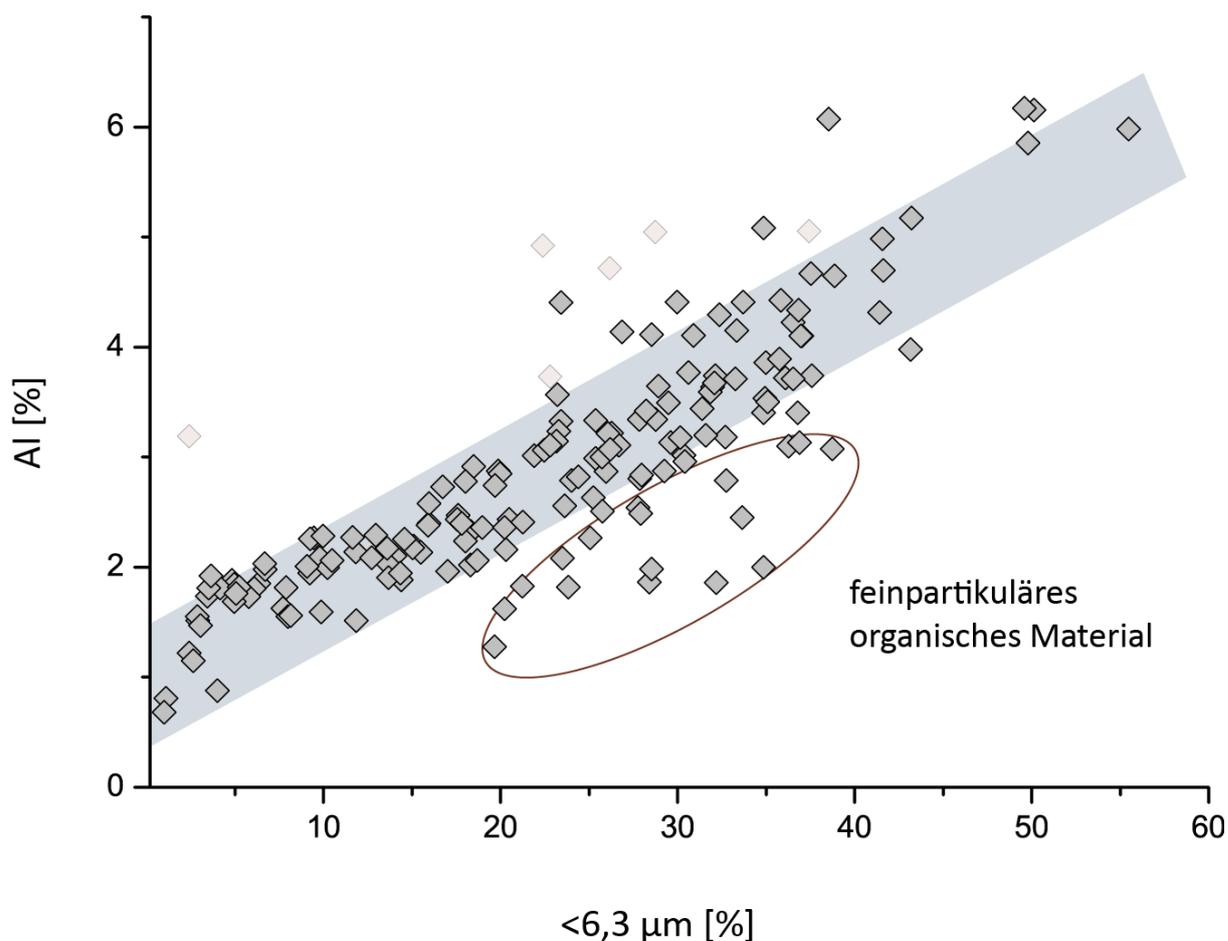


Abb. 5.4: Beziehung zwischen dem Aluminium-Gehalt und dem prozentualen Anteil <6,3 µm der Jadebusenproben
 Hellgrau markierte Proben siehe Abschnitt 3.6 (gefriergetrocknete Proben). Das Vorhandensein von Schwermineralen wurde unter Zuhilfenahme der Zr-Gehalte der Proben (Daten M. Beck) ausgeschlossen.

Alternative Darstellung der Feinstfraktion durch chemische Parameter

Wie im vorherigen Abschnitt ausgeführt, eignet sich Aluminium, um den Gehalt an Tonpartikeln und somit indirekt auch das daran adsorbierte organische Material in den Jadebusenproben abzubilden. Nicht erfasst mit dem Parameter Aluminium wird allerdings partikuläres organisches Material, das ebenfalls Teil der Feinstfraktion ist. Daher wird der TOC-Wert des Sediments als weitere Größe herangezogen, um durch die Kombination Aluminium- und TOC-Gehalt eine ideale Bezugsbasis für lipophile Schadstoffe zu erhalten.

Werden die PAK-Gehalte der Jadebusensedimente gegen die Summe aus prozentualen Al- und TOC-Anteilen aufgetragen, resultiert ein positiver linearer Trend (Abb. 5.5). Mit zunehmendem Anteil an Ton- und organischer Fraktion steigen auch die Gehalte an PAKs an und bestätigen die enge Kopplung der Parameter.

Diese positive Korrelation deutet an, dass die Feinstfraktion als Bezugsbasis für organische lipophile Schadstoffe gut durch die Größen Al + TOC ausgedrückt werden kann. Die mögliche Anwendbarkeit dieses Parameters wird im Abschnitt 5.5 näher diskutiert.

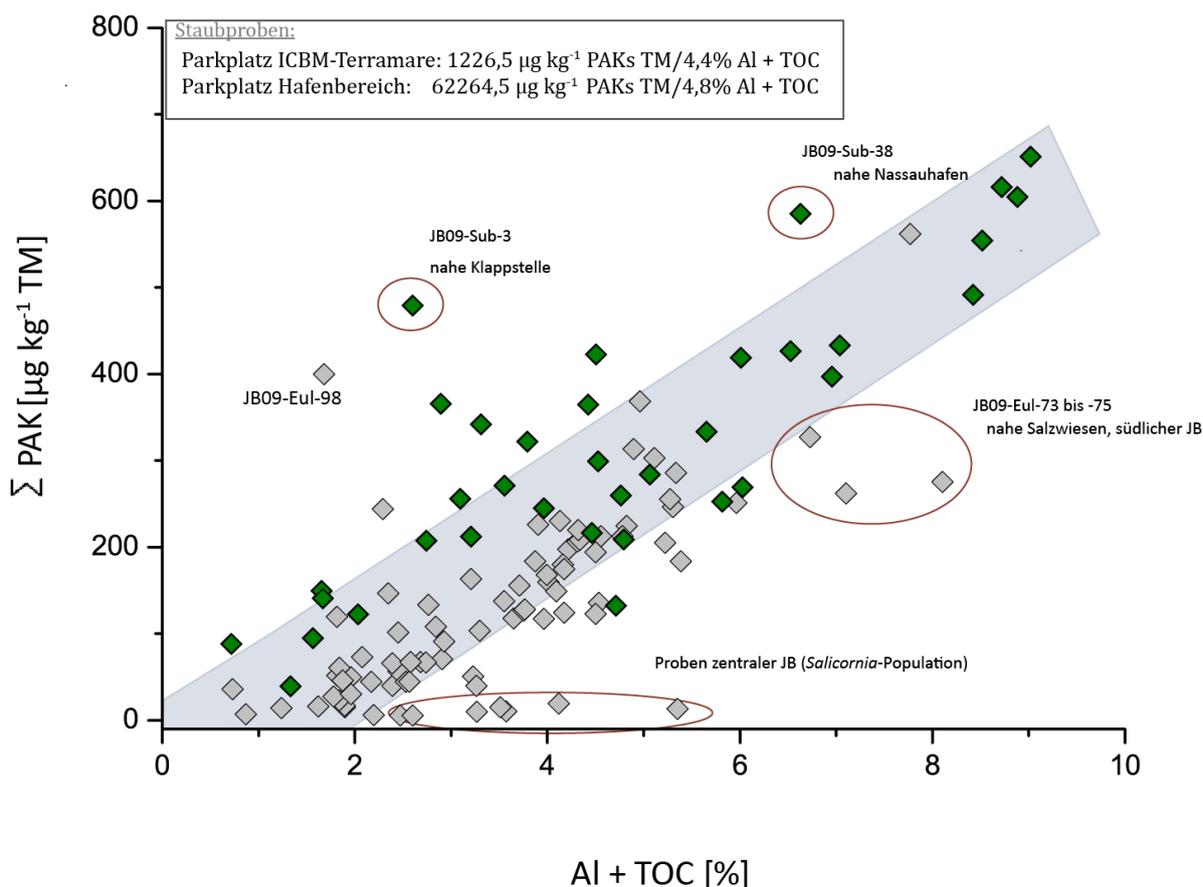


Abb. 5.5: Beziehung zwischen den Gesamt-PAKs und der Feinkornfraktion (ausgedrückt in chemischen Parametern)
 Proben aus der sublittoralen Zone sind grün markiert.
 Umkreiste Proben: Stationen aus Bereichen im Jadebusen mit erhöhtem Eintrag partikulären organischen Detritus.

Werden die PAK-Gehalte allein gegen Al aufgetragen (Abb. 5.6), ist der lineare Trend weniger deutlich als bei der Auftragung gegen Al + TOC. Die Proben streuen sehr viel stärker. Dabei zeichnen sich in Abbildung 5.6 unterschiedliche Tendenzen zwischen den eu- und sublittoralen Proben (letztere grün markiert) ab. Die sublittoralen Proben sind bei gleichen Al-Gehalten meist an PAKs angereichert, was auf unterschiedliche Wechselwirkungen, also mögliche Qualitätsunterschiede innerhalb der jeweiligen Tonfraktionen hinweisen könnte. Mit Blick auf die im Abschnitt 5.3.3 dargelegten Ergebnisse (PAK-Black-Carbon-Bindung) wird dies jedoch als wenig wahrscheinlich eingestuft.

Die insgesamt ausgeprägte Streuung lässt darauf schließen, dass in den Jadebusensedimenten die direkte Bindung der PAK-Moleküle an Tonminerale nicht stark ausgeprägt ist. Eine ähnliche Beobachtung machten auch Mai et al. (2003) in Sedimenten der Küstenregion von Macao (China). Und in Laborexperimenten stellten Terschak et al. (2003) fest, dass reiner Ton eine sehr viel schlechtere PHE-Adsorption zeigt, als wenn dieser von einer organischen Schicht überzogen ist. Sie schlossen daraus, dass PAKs vornehmlich am organischen Material und nicht an den Tonmineralen binden.

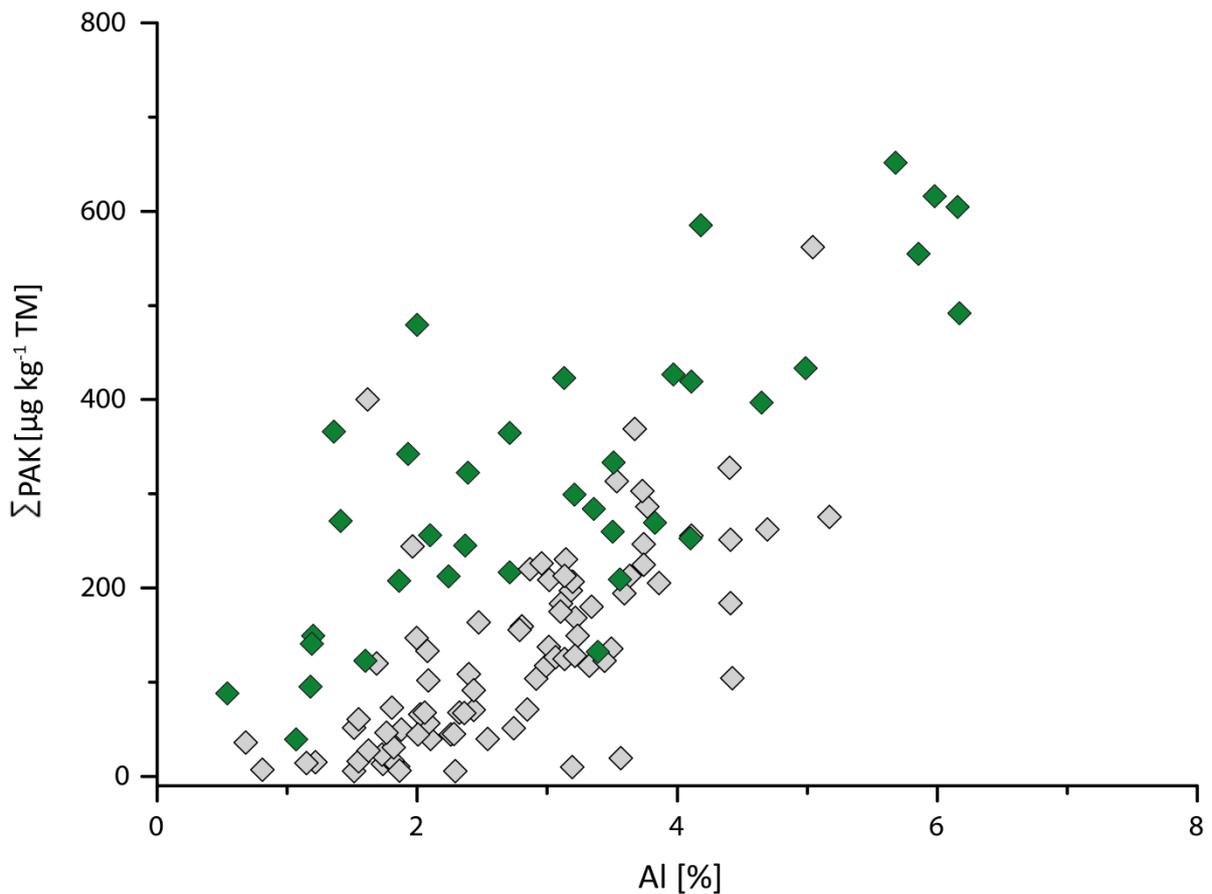


Abb. 5.6: Auftragung der absoluten PAK-Gehalte gegen den relativen Aluminiumgehalt
Proben aus der sublitoralen Zone sind grün markiert

Die sehr viel direktere Wechselwirkung der PAKs mit der organischen Phase lässt sich durch die Auftragung der Gehalte gegen den prozentualen TOC-Gehalt dokumentieren. Hier wird der bereits in Abb. 5.5 (Al + TOC) beobachtete positive lineare Trend (Abb. 5.7) widerspiegelt. Ein Zusammenhang zwischen PAKs und TOC ist für marine Sedimente bereits mehrfach in der Literatur beschrieben worden (Witt und Trost, 1999; Wang et al., 2001; Rinne et al., 2005; Ahmed et al., 2006; Christiansen et al., 2009).

Die in Abb. 5.7 besonders gekennzeichneten Proben werden im folgenden Abschnitt diskutiert, der sich mit dem organischen Material im Jadebusen befasst.

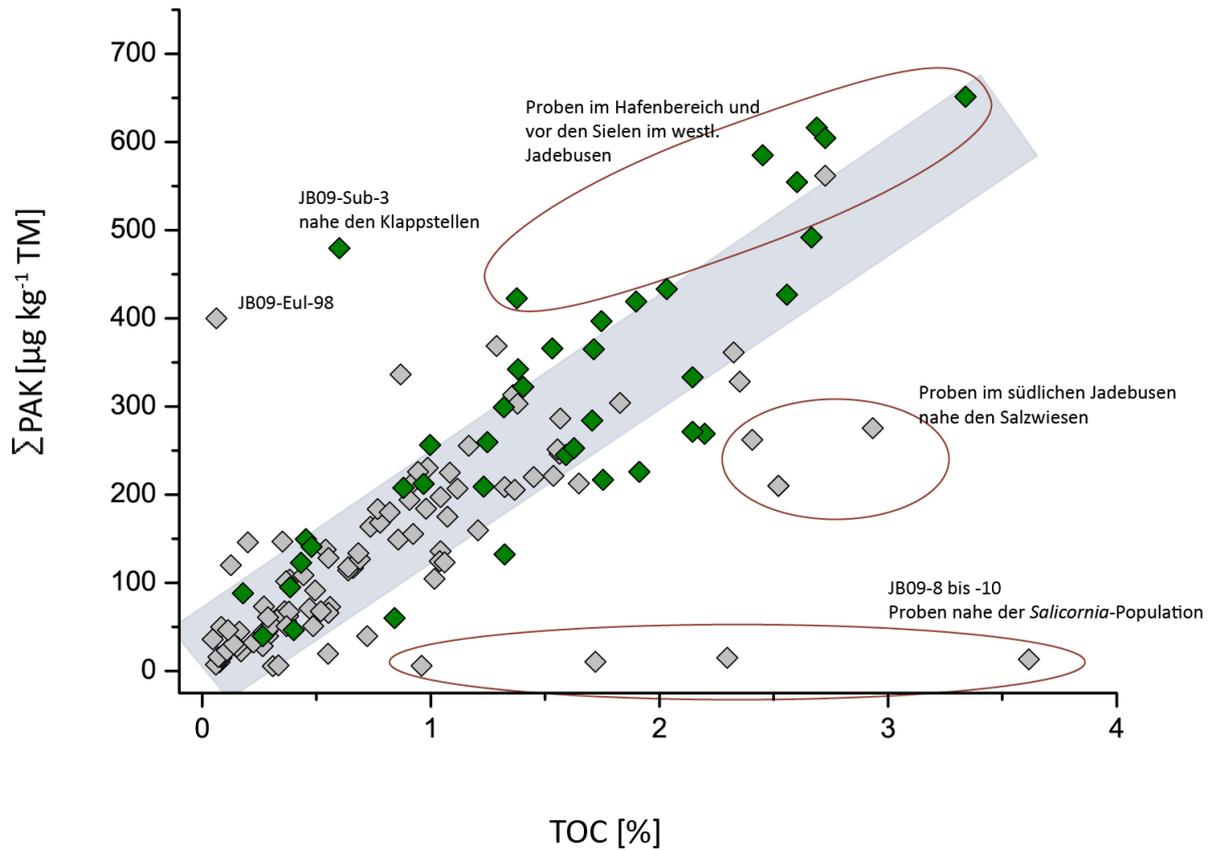


Abb. 5.7: Beziehung zwischen der Summe PAKs und dem TOC-Gehalt

Proben aus der sublitoralen Zone sind grün markiert.

Umkreiste Proben: Stationen aus Bereichen des Jadebusens mit erhöhtem oder unterdurchschnittlichem Eintrag partikulären organischen Detritus (siehe Text).

5.3 Organisches Material im Jadebusen

5.3.1 TOC-Gehalte und -Verteilung im Untersuchungsgebiet

Gehalte und Verteilung des TOC im Untersuchungsgebiet

Die TOC-Gehalte der Jadebusensedimente variieren von sehr geringen 0,05% in sandigen Bereichen bis hin zu maximal 3,62% in Gebieten mit hohem Schlickanteil. Tendenziell sind die TOC-Gehalte in der sublitoralen Zone höher (Mittelwert 1,23%) als in der eulitoralen (Mittelwert 0,75%).

Die räumliche Verteilung des organischen Kohlenstoffs gleicht der der Korngrößenfraktion $<6,3 \mu\text{m}$ (vgl. Abb. 5.2 und 5.8) und unterstreicht die enge Kopplung von TOC und Feinfraktion.

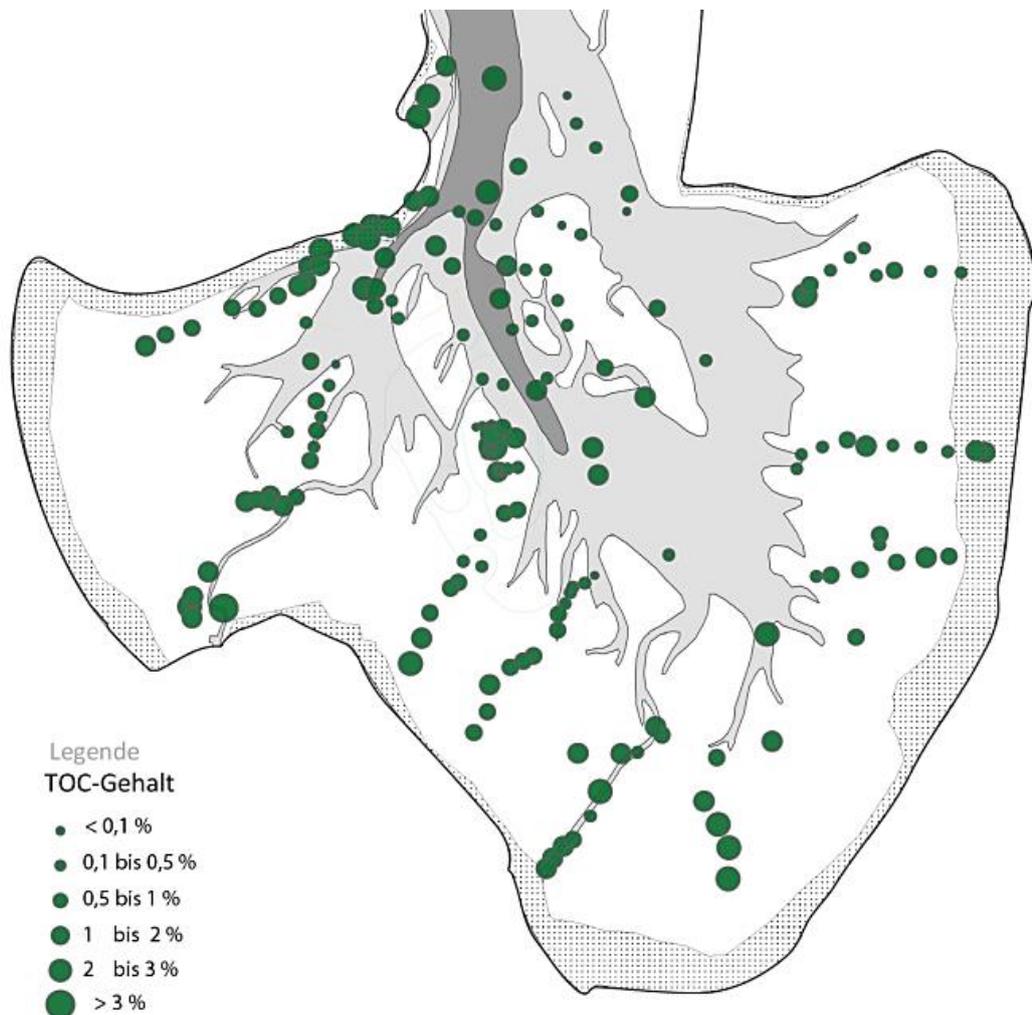


Abb. 5.1: Räumliche Verteilung des TOC im Jadebusen

Beziehung zwischen dem TOC- und dem Ton-Gehalt

Mit zunehmendem Tongehalt (repräsentiert durch AI) der Sedimente steigt auch der Anteil an organischem Kohlenstoff, was sich in einem linearen Trend zwischen beiden Parametern ausdrückt (Abb. 5.9). Dies spiegelt sich auch in der positiven Korrelation des TOC mit abnehmender Korngröße wider (Abb. 5.3.f) und wurde auch in anderen Studien für Nordseesedimente beschrieben (Witt und Trost, 1999; Rinne et al., 2005; Christiansen et al., 2009).

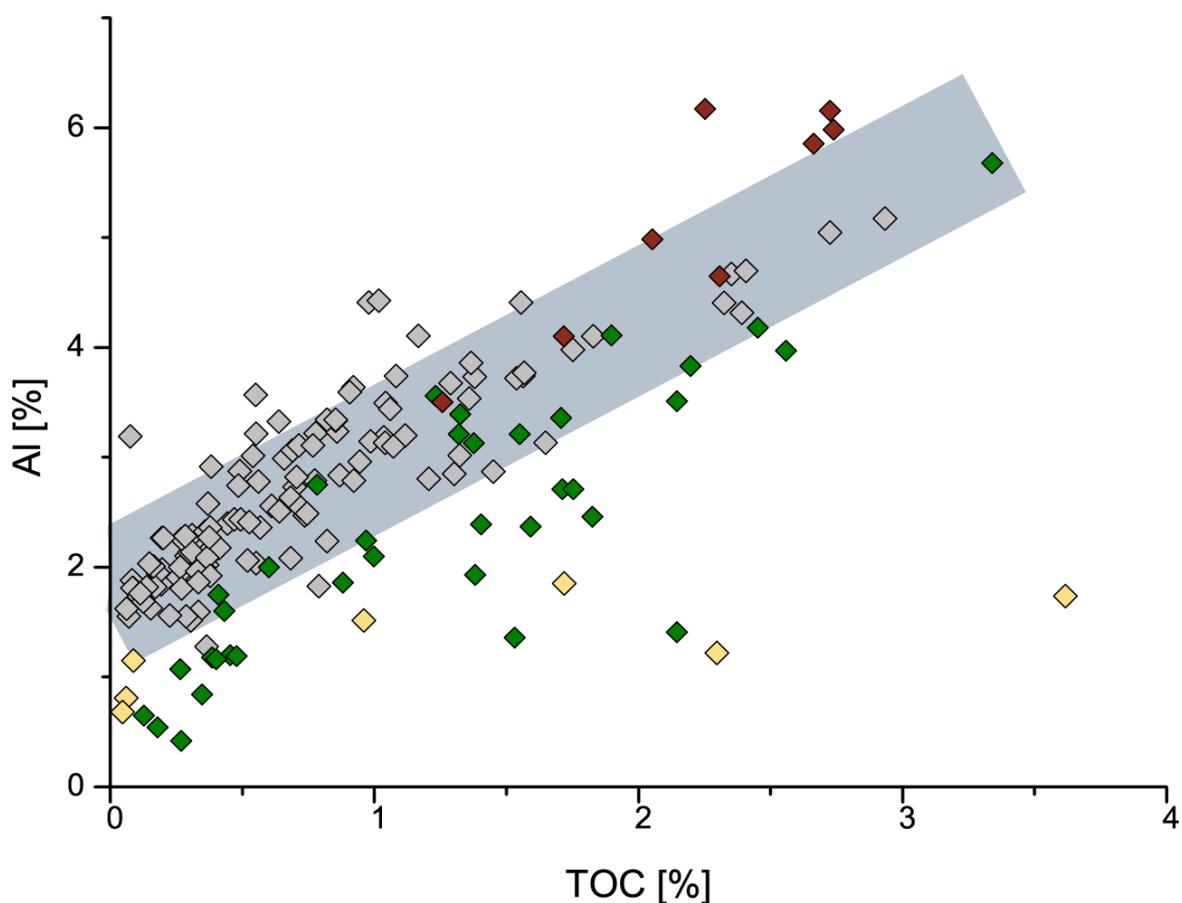


Abb. 5.9: Auftragung der relativen AI- gegen die relativen TOC-Gehalte in den Jadebusen-Sedimenten

Proben aus der sublitoralen Zone sind grün markiert. Gelb gekennzeichnete Proben stammen aus dem zentralen Jadebusen, Proben aus dem Hafengebiet der Stadt Wilhelmshaven sind rot hervorgehoben.

Der Gehalt an organischem Kohlenstoff in den Sedimenten wird hauptsächlich in der Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche der Minerale diskutiert (Keil et al., 1994; Mayer, 1994), wobei die Tonfraktion die höchste Adsorptionskapazität aufweist (Szava-Kovats, 2008 und Zitate dort).

Der lineare AI-TOC-Trend für Jadebusensedimente deutet entsprechend auf eine überwiegende Bindung des organischen Materials an Mineralpartikel (Ton) hin. Ähnliches folgern Keil et al. (1994) für Sedimente der Washingtoner Küste. Bei ihren Untersuchungen lag der Anteil an organischem

Material, das sich nicht von den anorganischen Bestandteilen des Sediments separieren ließ, bei über 90% des TOC in allen analysierten Korngrößenfraktionen <250 µm.

Hinsichtlich des Zusammenhangs zwischen Korngröße und Zusammensetzung des TOC stellten Keil et al. (1994) für die Sedimente ihres Untersuchungsgebiets fest, dass grobe Pflanzenpartikel terrestrischen Ursprungs mehr als 95% des TOC in der Sandfraktion ausmachten. Dagegen lag aufgearbeitetes, stickstoffreiches organisches Material wahrscheinlich mariner Herkunft mit der Feinfraktion assoziiert vor. Auch Wang et al. (2001) beschreiben stickstoffabgereicherte Kohlenstoffbestandteile in der Grobfraktion und humose Materialien in der Feinfraktion von marinen Sedimenten. Evans et al. (1990) fanden in Fluss-Sedimenten eine bimodale Verteilung von organischem Material mit Maxima in der Fraktion von 1,0 bis 2,0 mm und in der Fraktion ≤ 63 µm. Sie führen ihr Ergebnis auf beträchtliche Einträge von terrestrischem Pflanzendetritus zurück, der noch unverändert in der Grobfraktion und bereits teilweise abgebaut in der Fraktion ≤ 63 µm angetroffen wird.

Übertragen auf die Jadebusensedimente liegt der Schluss nahe, dass die geringen TOC-Gehalte der vorwiegend sandigen, entsprechend Al-armen Sedimente von wenig abgebautem Detritus herrühren, während die Feinkornfraktion-dominierten Ablagerungen eher Al-assoziertes, aufgearbeitetes organisches Material enthalten. Da im Jadebusen allerdings kaum Hinweise auf terrigenen organischen Detritus gegeben sind (Ausnahme erodierte Torfpartikel), ist anzunehmen, dass auch das weniger stark abgebaute organische Material in den sandigen Sedimenten überwiegend marinen Ursprungs ist (siehe Abschnitt 5.3.2.1). Für den analytischen Nachweis eines solchen Trends wird in der Literatur u.a. das C/N-Verhältnis herangezogen (Keil et al., 1994). Aufgrund der sehr geringen Stickstoff-Gehalte in den untersuchten Jadebusenproben wird diesem Parameter in der vorliegenden Arbeit jedoch keine Aussagekraft beigemessen (vgl. Abschnitt 3.2 und Abschnitt 5.3.2.1).

Tendenziell erhöhte Gehalte (partikulären) organischen Materials in den Prielen

Im Abschnitt 5.1.1 wurde dargelegt, dass in den Prielen ein im Vergleich zu den Watten erhöhter Anteil der Feinkornfraktion, dominiert von Tonpartikeln, vorliegt. Da, wie bereits festgestellt, das organische Material im Jadebusen größtenteils mit Tonmineralen assoziiert ist, bedingt der höhere Feinkornanteil in den Prielen auch einen entsprechend höheren TOC-Wert. Der Einfluss mikrobiellen Abbaus wird in diesem Zusammenhang als untergeordnet eingestuft (siehe Abschnitt 5.4).

Darüber hinaus kann die durch erhöhte TOC-Gehalte hervorgerufene Abweichung vorwiegend sublitoraler Proben vom allgemeinen Trend (grün markierte Proben in Abb. 5.9 unterhalb des eingezeichneten linearen Trends) als Hinweis auf die Anwesenheit freien organischen Materials in den Prielen interpretiert werden.

Verantwortlich hierfür könnten u.a. weniger optimale Lebensbedingungen in den Prielen im Vergleich zu den Watten sein, die die Anzahl und Bioaktivität von Makroorganismen beeinflussen. Bei Untersuchungen zur lokalen Verteilung der Makrofauna im Jadebusen fanden Schückel et al. (2013) in den subtidalen Sedimenten zwar die größte Artenvielfalt. Die höchsten Individuenzahlen wurden aber an eulitoral Stationen gefunden.

Benthosorganismen „überarbeiten“ z.B. durch Bioturbationsvorgänge den Wattenboden. Dabei werden Agglomerate zerstört, die auch partikuläres organisches Material enthalten können. Somit könnte eine niedrigere Individuenanzahl in den Prielen in einer geringeren Homogenisierung des Wattenbodens resultieren. Es bleiben mehr TOM-haltige Agglomerate bestehen, die erst im Ultraschallbad vor der Korngrößenmessung aufgelöst werden. Die Einbindung des partikulären organischen Materials in Agglomerate könnte auch zur Folge haben, dass es möglicherweise ein Stück weit vor Mineralisierungsprozessen geschützt ist (vgl. Abschnitt 5.4). Grundsätzlich wird die Bindung von organischem Material an Tonminerale als Schutz vor Abbauprozessen angeführt (Keil et al., 1994).

Partikuläres organisches Material im zentralen Jadebusen

Neben den vorwiegend aus dem sublitoralen Bereich stammenden Proben fallen auch einige aus der eulitoral Zone durch ihre relativ zum Aluminiumgehalt erhöhten TOC-Werte auf (gelb markierte Proben in Abb. 5.9). Auch für sie ist also der Hinweis auf partikuläres organisches Material gegeben. Mit Ausnahme nur einer Probe (JB09-Eul-35) stammen alle diese eulitoral Sedimente aus dem zentralen Jadebusen. Da hier eine relativ große *Salicornia sp.*-Population (Queller) wächst, liegt der Schluss nahe, dass es sich bei dem partikulären organischen Material in den bezeichneten Proben um *Salicornia*-Detritus handelt. Vier dieser Proben (JB09-Eul-8 bis -11) enthalten so erhebliche Anteile an freiem organischem Material, dass sie in allen Korrelationen, die Bezug auf den TOC-Gehalt nehmen, vom vorherrschenden Trend abweichen (Abb. 5.3, 5.7 und 5.9).

Vergleichsweise geringere TOC-Gehalte im Hafengebiet

Etwa die Hälfte der Sedimente des Wilhelmshavener Hafenbereichs enthält weniger TOC, als aufgrund ihres Aluminiumanteils zu erwarten wäre (rot markierte Proben in Abb. 5.9). Dies ist dadurch erklärbar, dass vor allem durch Oberflächenabfluss Einträge von urbanem, stark mineralisch dominiertem Staub und Verbrennungspartikeln in das Hafenbecken erfolgen. Der Anteil von organischem Material im Oberflächenabfluss ist wesentlich geringer als der der Sedimente (vgl. Abschnitt 5.4.1). Da der Hafenbereich baulich vom Rest des Jadebusens abgetrennt ist, herrschen dort beruhigte Strömungsverhältnisse, die die Akkumulation von feinputikulärem (terrigenem) Material begünstigen.

5.3.2 Zusammensetzung des organischen Materials im Jadebusen

Die positive Korrelation von PAK- und TOC-Gehalt deutet darauf hin, dass der Anteil an organischem Material in den Sedimenten des Jadebusens einen starken Einfluss auf die Verteilung der Schadstoffe hat (siehe Abschnitt 5.2). Wird der TOC-Gehalt in marinen Systemen in Bezug auf die Verteilung von PAKs betrachtet, so wird in der aktuellen Literatur zwischen autochthonem marinem Material, eingetragenem terrestrischem Detritus und Black Carbon (BC), meist Rußpartikel, unterschieden (Gustafsson und Gschwend, 1997; Accardi-Dey und Gschwend, 2001; Rockne et al., 2002; Depree und Ahrens, 2003; Thorsen et al., 2004; Oen et al., 2006; Staniszewska et al., 2011).

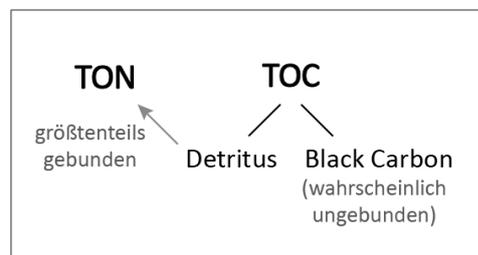


Abbildung 5.1 Formen von organischem Material im Jadebusen

PAKs pyrolytischer Herkunft treten fest gebunden an Rußpartikel in die Umwelt ein. Über die Zeit sind keine maßgeblichen Änderungen dieses stabilen Bindungszustandes zu erwarten. Daher liegen PAKs in marinen Systemen überwiegend an Black Carbon assoziiert vor (Neff, 1979; Gustafsson und Gschwend, 1997; Depree und Ahrens, 2003; Thorsen et al., 2004).

Rockne et al. (2002) fanden keine signifikante Korrelation zwischen PAKs und Black Carbon, was nach Depree und Ahrens (2003) darauf zurückzuführen sein kann, dass die in der Rockne-Studie angewandte Black-Carbon-Separationsmethode nur „Ruß-Black-Carbon“ und keine alternativen Black-Carbon-Formen wie z.B. Kohlepartikel, Bitumen, Kohleteer usw. erfasst. Schwarze Partikel mit einer geschätzten Größe von 100 bis 250 µm in den Proben von Rockne et al. (2002) könnten diese alternativen Black-Carbon-Formen repräsentieren, wurden aber nicht als solche identifiziert. Hier wäre eine PAK-Black-Carbon-Korrelation zu erwarten (Depree und Ahrens, 2003).

Die PAKs in der Jadebusenregion entstammen nach den vorliegenden Ergebnissen zum überwiegenden Teil aus pyrolytischen Prozessen, d.h. ihre Bindung an Black Carbon ist naheliegend. Auf der Basis dieser Annahme wird im Folgenden über die Verteilung der PAKs im Sediment direkt auf diejenige des Black Carbon geschlossen und im Abschnitt 5.4 diskutiert.

Aufgrund von Literaturdaten ist davon auszugehen, dass der Anteil des Black Carbon am gesamten organischen Kohlenstoff gering (unter 10%) ist (Depree und Ahrens, 2003; Oen et al., 2006). Tatsäch-

lich wird er für die Jadebusensedimente auf unter 1% geschätzt (vgl. Abschnitt 5.3.3). Somit werden durch die im nächsten Abschnitt diskutierten Parameter wie z.B. die $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur oder C/N-Werte hauptsächlich Eigenschaften des organischen Detritus erfasst.

5.3.2.1 Organischer Detritus

C/N-Verhältnisse

Die atomaren C/N-Verhältnisse von etwa 80% der Proben liegen in einem Wertebereich von 4 bis 10. C/N-Werte von 6 bis 10 sind typisch für Küstensedimente und verweisen auf eine marine Herkunft des organischen Materials; für Plankton wird ein ungefährender C/N-Wert von 7 angegeben (Hedges et al., 1997; Wang et al. und Zitate dort). Die höchsten C/N-Verhältnisse in einem Bereich von 12 bis 18 wurden in Sedimenten des zentralen Jadebusens gemessen. Sie spiegeln wahrscheinlich den Einfluss der hier wachsenden *Salicornia*-Population wider.

Ca. 17% der untersuchten Proben zeigen C/N-Werte von unter 4. Somit unterschreiten sie zum Teil die niedrigsten in der Literatur angegebenen C/N-Verhältnisse von etwa 3 bis 4 für Proteine und etwa 4 für Bakterien (Hedges et al., 1997; Hedges und Oades, 1997). Die Jadebusenproben mit geringen C/N-Verhältnissen stammen überwiegend aus der sanddominierten eulitoralzone und zeichnen sich alle durch sehr niedrige C_{org} -Gehalte (0,05 bis 0,38 %) und N_{tot} -Werte (0,03 bis 0,11 %) aus.

Nicht akkumulierende, permeable Küstensande ähnlich denen im zentralen Jadebusen werden u.a. durch eine hohe Stoffumwandlungsrate charakterisiert. Es findet ein fortschreitender Abbau des organischen Materials durch planktische und benthische Organismen statt, der zeitlich und kleinräumig variiert (Rusch et al., 2000). Es ist anzunehmen, dass sich die von Rusch et al. (2000) beschriebenen Abbauprozesse besonders in Sedimenten mit geringen Gehalten an organischem Material in einer Änderung der C/N-Verhältnisse niederschlagen.

Dies deckt sich mit Ergebnissen von Meyers (1997), der beschreibt, dass C/N-Verhältnisse außer von der Korngröße auch von einer partiellen Degradation während der Diagenese beeinflusst werden können. Als Folge von Abbauprozessen erniedrigt sich das C/N-Verhältnis in Ozeansedimenten. Bei diesem Vorgang wird wahrscheinlich durch Mineralisierungsprozesse entstehendes Ammoniak an Mineralen adsorbiert, während Kohlenstoff freigesetzt wird (Meyers, 1997).

C/N-Verhältnisse <4 sind entsprechend als „Herkunftsindikator“ ungeeignet. Dies ist auch für C/N-Werte <6 im Jadebusen zu vermuten, da sie aufgrund ähnlicher Prozesse zustande kommen können.

$\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von 48 repräsentativen Sedimenten liegen überwiegend zwischen -20,48 ‰ und -22,98 ‰. Lediglich die Sedimente von 6 untersuchten Standorten haben eine $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur oberhalb von -20 ‰ (-18,25 ‰ bis -19,75 ‰).

Nur eine Probe (JB09-Sub-36) aus dem südwestlichen Jadebusen weist eine $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur von -23,6 ‰ auf. Zwei weitere der untersuchten Proben zeigen Werte von -23,23 bzw. -24,49 ‰ (JB09-Sub-32 und -33). Allerdings stammen sie aus der Innenjade nahe dem Übergang in die Nordsee und sind somit nicht dem eigentlichen Jadebusen zuzurechnen.

Im Vergleich mit charakteristischen $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen von -28 bis -25 ‰ der meisten terrestrischen Pflanzen und -22 bis -19 ‰ von marinem Plankton (Hedges und Oades, 1997) kann das organische Material im Jadebusen als vorwiegend marin angesprochen werden. Dies deckte sich mit der bereits auf der Basis der C/N-Verhältnisse getroffenen Aussage. Erst bei Werten unterhalb von -22 ‰ ist auf einen schwachen terrestrischen Einfluss zu schließen.

Dieser entspricht dem nur unbedeutenden landseitigen Eintrag von vaskulärem Pflanzenmaterial, der sich aus der vernachlässigbaren Süßwasserzufuhr aus dem Hinterland (Götschenberg und Kahlfeld, 2008) und der nahezu geschlossenen Deichlinie um die gesamte Bucht ergibt. Letztere verhindert einen direkten Eintrag von Pflanzen- und Bodenmaterial von landwirtschaftlich genutzten Flächen, z.B. durch Wind oder abfließendes Regenwasser. Hingegen ist ein direkter Eintrag autochthonen Pflanzenmaterials von ausgedehnten Salzwiesen am Ufer des südlichen Jadebusens möglich. Zudem kann aufgrund der im Jadebusen gefundenen $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen geschlossen werden, dass die äolische Deposition organischen Materials, auch von entlegeneren Quellen, gering ausfällt.

Eine weitere Erklärung für die auf terrigene Quellen hinweisende $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur weniger Sedimentproben ist das Vorhandensein holozäner Torfe im Jadebusen. Diese entstammen terrestrischen Ablagerungen und weisen in der Jadebusenregion $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen von -26,96 bis -27,62 ‰ auf (Wöstmann, 2007). Bestandteile der Torfe gelangen durch Erosionsvorgänge an die Oberfläche und werden vielerorts in den Watten gefunden (Streif, 1990; Irion, 1994).

Die am deutlichsten marin geprägten $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen (-18,25 bis -19,75 ‰) wurden im nordöstlichen und zentralen Jadebusen gemessen. In beiden Gebieten befinden sich in der direkten Umgebung größere Seegrass-Bestände von *Zostera noltii*. Als marine C_4 -Pflanze weist *Zostera* einen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von -12 ‰ auf (Hedges und Oades, 1997). Anteile an partikulärem *Zostera*-Detritus wären eine plausible Erklärung für die vergleichsweise schwere $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur (Abb. 5.10).

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen von -23,23 und -24,49 ‰ der Proben Sub-32 und -33 in der Innenjade sind möglicherweise von vaskulärem organischem Material beeinflusst, das z.B. durch die Weser in die Nordsee transportiert wurde.

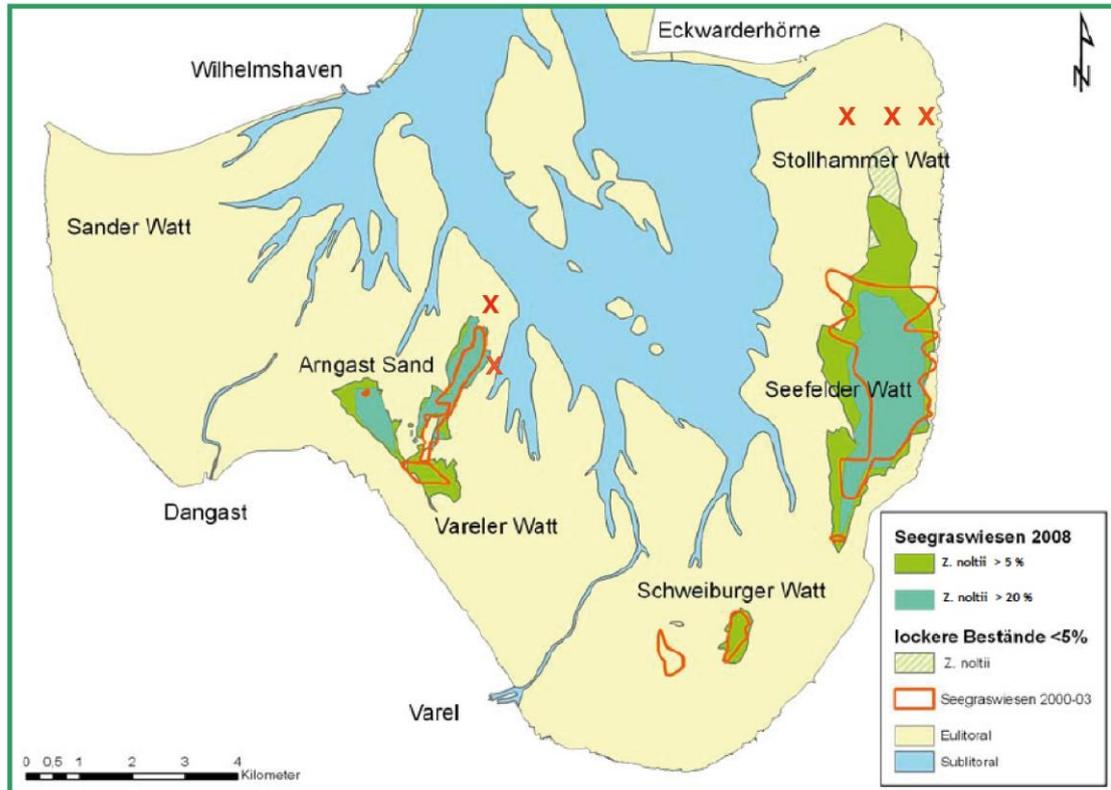


Abb. 5.10: Seegrassvorkommen im Jadebusen, aus NLWKN (2010), leicht modifiziert.

Rot eingezeichnet: Lokationen von Jadebusen-Proben mit $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur schwerer als -20‰. Probe JB09-Sub-30, in der Innenjade liegend, ist nicht abgebildet.

5.3.3 Black Carbon

5.3.3.1 Grundlegende Eigenschaften

Wird im Zusammenhang mit PAK-Verteilungen von Black Carbon (BC) gesprochen, sind meist Rußpartikel gemeint, die typischerweise bei unvollständigen Verbrennungsprozessen entstehen. Allerdings wird der Begriff Black Carbon zum Teil auch auf partikuläre Mineralölprodukte, z.B. Abrieb von Straßenbelag und auch Reifen, ausgeweitet. Eine grundsätzliche Analogie zu Rußpartikeln besteht also nicht.

Je nach Ausgangsmaterial und Entstehungsprozess besitzt Black Carbon sehr vielfältige Erscheinungsformen, die aber gemeinsame generelle Eigenschaften aufweisen (Gustafsson und Gschwend, 1997).

Die spezifische Dichte von Black Carbon liegt in einem Bereich von 1,8 bis 2,1 g ml⁻¹. Er hat eine Oberfläche von 100 m² g⁻¹ und eine Porenweite von nur wenigen Å, die als zu klein angenommen wird, als dass Schadstoffe dort eindringen könnten (Gustafsson und Gschwend, 1997; Depree und Ahrens, 2003). Entsprechend ist das für marine Sedimente gefundene, in einem Bereich von 6 bis 9 mg PAK pro g BC liegende Verhältnis von PAKs zu Black Carbon am besten durch einen monomolekularen Film auf der Partikeloberfläche erklärbar (Gustafsson et al., 1997; Oen et al., 2006). Die Sorption von hydrophoben organischen Schadstoffen an Black Carbon wird als 10 bis 100 Mal so hoch wie an organischen Detritus beziffert; der Ursprung des Black Carbon ist ausschlaggebend für dessen Adsorptionsstärke (Barring et al., 2002; Jonkers und Koelmans, 2002, Bucheli und Gustafsson, 2003).

Die Größe partikulären organischen Materials, das von der unvollständigen Verbrennung von Kraftstoffen stammt, liegt im unteren Mikrometerbereich. Die meisten in der Atmosphäre gefundenen Rußpartikel sind allerdings viel zu klein, um mit optischen Methoden identifiziert werden zu können (Sicre et al., 1987; Gustafsson und Gschwend, 1997). Die Größe der atmosphärischen Partikel, an denen der überwiegende Teil der PAKs gebunden ist, wird mit einem Durchmesser von 1,2 bis 2,6 µm angegeben (Neff, 1979). In Sedimenten und Böden werden Rußpartikel praktisch in allen Feinfraktionen (<1 µm bis in den Bereich feiner Sande) nachgewiesen (Rockne et al., 2002 und Zitate dort).

Black Carbon in Sedimenten galt lange Zeit als biologisch inert, vereinzelt lassen sich jedoch Hinweise auf seine (aerobe) mikrobielle Oxidation finden. Da diese über sehr lange Zeiträume (10.000 bis 20.000 Jahre) abläuft (Middelburg et al., 1999), kann der mikrobielle Abbau von Black Carbon in rezenten Sedimenten aber vernachlässigt werden.

Einfluss des Black Carbon auf die PAK-Verteilung

Verschiedene Autoren konnten zeigen, dass die PAK-Konzentration und -Verteilung sehr viel stärker vom Gehalt des Black Carbon als vom organischen Kohlenstoff (definiert als TOC, abzüglich des Black Carbon) abhängt. So korrelieren PAKs oft sehr gut mit dem Black Carbon-Gehalt der Proben und nur mäßig bis schlecht mit dem organischen Kohlenstoff- bzw. dem Gesamtkohlenstoffgehalt (organischer Kohlenstoffgehalt + Black Carbon) (Gustafsson et al., 1997; Depree und Ahrens, 2003; Mai et al., 2003; Oen et al., 2006).

Der enge Zusammenhang von Black-Carbon-Gehalt und PAK-Verteilung ist naheliegend, da Black Carbon-Partikel, auch wenn sie oft nur weniger als 10% einer Probe ausmachen, zu 75 bis 90% des Gesamt-PAK-Gehaltes tragen (Depree und Ahrens, 2003; Mai et al., 2003; Oen et al., 2006). Beispielsweise enthielt Steinkohlenteer, der nur 0,01% der gesamten Sedimentmasse (Flusssedimente) ausmachte, mehr als 90% von deren PAK-Konzentration (Ahrens und Depree, 2010).

Weichen Proben von der für marine Sedimente stark verbreiteten PAK-TOC-Korrelation ab, wird dies mit der Quantität und auch Qualität des Black Carbon erklärt. Beispielsweise fanden Staniszevska et al. (2011) bei ihren Untersuchungen in der Danziger Bucht einen linearen PAK-TOC-Trend, aus dem eine im Danziger Hafen genommene Probe herausfiel. Die Autoren führten die Tatsache, dass in diesem sandigen Hafensediment mit einem vergleichsweise geringen TOC-Gehalt die höchste PAK-Konzentration in der Studie gemessen wurde, darauf zurück, dass der Black Carbon in dieser Probe einen Anteil von 27% am TOC ausmachte.

Depree und Ahrens (2003) analysierten Sedimente des Motions Creek (NZ) und ermittelten die höchsten PAK-Gehalte in der Korngrößenklasse 250 bis 500 µm und nicht den häufig beschriebenen Trend von abnehmender Korngröße und zunehmendem PAK-Gehalt (z.B. in Ahmed et al., 2006; Christiansen et al., 2009). Eine mikroskopische Untersuchung dieser Mineralfraktion zeigte Pflanzendetritus und schwärzliche (Black Carbon-) Partikel. Diese stammten von stark PAK-belastetem steinkohleerhaltigem Asphaltabrieb, wie in einer weiteren Studie bestätigt wurde (Ahrens und Depree, 2010).

Darüber hinaus nahmen Depree und Ahrens (2003) an, dass die geringen PAK-Gehalte, die in der separierten Pflanzendetriusfraktion (Dichtentrennung und manuelle Nachsortierung) der Korngrößenklasse 250 bis 500 µm gefunden wurden, nicht auf eine direkte Bindung von PAKs an Pflanzenmaterial zurückzuführen waren, sondern auf Black-Carbon-Partikel, die im Pflanzendetritus eingeschlossen waren und durch das angewandte Trennverfahren nicht separiert werden konnten.

5.3.3.2 Jadebusen – Einschätzung von Größe und Menge des Black Carbon

Separierungsverfahren für Black Carbon

Auch für die PAK-Verteilung im Jadebusen kann Black Carbon eine Einflussgröße darstellen. Zur Separierung des Black Carbon wird sehr häufig die zum Teil modifizierte Methode nach Gustafsson et al. (1997) herangezogen. Hierbei wird der Black Carbon vom restlichen organischen Material durch thermische Oxidation (375°C, 24 h) und vom anorganischen Kohlenstoff durch Säurebehandlung getrennt. Black Carbon lässt sich ebenfalls durch Dichtentrennung von schwereren detritischen Bestandteilen separieren und durch Lösungen spezifischer Dichte subfraktionieren. Bei größeren Black Carbon-Partikeln erfolgt zum Teil noch eine manuelle Nachsortierung unter dem Mikroskop (Depree und Ahrens, 2003; Ghosh et al., 2003).

Ein geschätzter Black-Carbon-Anteil von unter 1% (siehe Abschnitt 5.4) bei TOC-Gehalten von max. 3,6% sowie die Tatsache, dass das organische Material größtenteils in der Feinkornfraktion (<2 µm) vorliegt, bedeuten eine enorme Herausforderung für beide vorgestellten Separierungsverfahren. So ist z.B. eine manuelle Nachsortierung von Partikeln <2 µm nicht möglich. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit auf eine direkte Bestimmung des Black Carbon verzichtet und stattdessen, wie nachfolgend dargestellt, sein Einfluss auf die PAK-Verteilung im Jadebusen indirekt hergeleitet.

Größe und Menge des Black Carbon

Als Hauptquelle für die in Jadebusensedimenten gefundenen PAKs wurden unvollständige Verbrennungsprozesse fossiler Brennstoffe identifiziert (siehe Abschnitt 4.2). Dies legt nahe, dass auch die Black-Carbon-Partikel denselben Ursprung haben.

Die Größe organischer Partikel aus Verbrennungsprozessen von Kraftstoffen wird in der Literatur als in der Regel zu klein angegeben, um mit optischen Methoden identifiziert zu werden (Gustafsson und Gschwend, 1997). Die positive Korrelation zwischen dem PAK-Gehalt und dem Feinkornfraktionsanteil der Proben (Abb. 5.5) lässt aber den Rückschluss zu, dass sich der Black Carbon in den Sedimenten des Jadebusens in der Feinkornfraktion befindet und somit sehr klein (<2 µm) ist.

Auch die Daten von Rinne et al. (2005) lassen sich in diesem Kontext interpretieren. Sie untersuchten für eine Probe aus der Innenjade exemplarisch die PAK-Gehalte der Grob- und der (<63 µm)-Fraktion. Obwohl letztere nur 2,3% der Gesamtprobe ausmachte, fanden sich hier 93% des Gesamt-PAK-Gehalts.

Auf die insgesamt geringe Menge des Black Carbon in den Jadebusenproben weist auch die Tatsache hin, dass sein Anteil am TOC so gering ist, so dass er keinen Ausdruck in dessen $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen findet. Diese ist marin dominiert, während für Black Carbon Signaturen von unter -24‰ angenommen werden. Literaturdaten lagen zwar nicht vor, allerdings weisen die $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen für ausge-

suchte pyrolytische PAKs wie ACE, FL und PHE im Mittel Werte von -24,14, -26,99 und -24,12‰ auf (Glaser et al., 2005). Da pyrolytische PAKs zusammen mit Black Carbon gebildet werden, ist für letzteren auf eine ähnliche $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur zu schließen. Diese terrestrisch orientierte $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur ist möglicherweise eine Folge von Fraktionierungseffekten.

5.4 Ablagerungsprozesse von PAK-belastetem Black Carbon und marinem organischem Material

Für die größtenteils pyrolytisch generierten PAKs in der Jadebusenregion ist davon auszugehen, dass sie vorwiegend fest an Rußpartikel $<2 \mu\text{m}$ in die marine Umwelt eintreten (vgl. Abschnitt 5.3.3). Ein Überwecheln zu Bindungen an organischen Detritus ist eher unwahrscheinlich (Neff, 1979; Gustafsson und Gschwend, 1997).

Entsprechend kann bei der Betrachtung von Verteilungsvorgängen der Schadstoffe im Jadebusen nicht von freien, sondern größtenteils an Rußpartikel gebundenen PAKs ausgegangen werden. Dies bedeutet auch, dass die Gehalte an organischem Detritus als Bindungsort für z.B. petrogene PAKs nur eine untergeordnete Rolle spielen. Stattdessen stehen Prozesse, die die Ablagerung von partikulärem Material beeinflussen (so auch von PAK-belastetem Black Carbon), für die PAK-Verteilung im Jadebusen im Vordergrund.

Sedimentationsprozesse im Jadebusen

Vor allem aufgrund hoher Strömungsenergien, bedingt durch Deichbau und Landreklamation, kann sich Schlick in den Rückseitenwatten der südlichen Nordsee nur schwer absetzen (Flemming und Nyandwi, 1994; Dellwig et al., 2000; Chang et al., 2006). Schlickanteile im Mischwatt sind durch feine Partikel ($<2 \mu\text{m}$) erklärbar, die sich als Flocken oder Aggregate ablagern und ähnliche physikalische Eigenschaften wie lokale Sandpartikel aufweisen (Chang et al., 2006 und Zitate dort).

Selbst im Jadebusen, in dem aufgrund seiner Buchtsituation geringere Wellen- und Strömungsenergien herrschen als auf den Außenwatten, wäre in den stark strömungsberuhigten Bereichen ohne Agglomeration keine Akkumulation von Material aus der Tonfraktion möglich (Eisma, 1993, Irion, 1994). In diesen Agglomeraten treten z.B. Mineralpartikel, organischer Detritus und Fäzes nebeneinander auf (Eisma und Irion, 1988; Eisma, 1993; Chang et al., 2006).

Agglomerate basieren auf einer zufälligen Ansammlung großer und kleiner Partikel. Dabei ist die Flokkulation abhängig von der Partikelkollision und den interpartikulären Adhäsionskräften. Kleine Partikel flokkulieren aufgrund ihrer relativ größeren Oberfläche und der proportional stärkeren Adhäsionskräfte schneller als große. Überschreiten die Partikel eine gewisse Größe, findet keine Flokkulation mehr statt (Kranck, 1973). Ab einer Salinität von etwa 3‰ flokkulieren beinahe alle feinen Sedimente leicht.

Für den PAK-belasteten Black Carbon wird eine Größe $<2 \mu\text{m}$ angenommen (vgl. Abschnitt 5.3.3).

Aufgrund dieser geringen Größe und des im Jadebusen eine Flokkulation begünstigenden Salzgehaltes von 2,9 bis 3,2% sollte er leicht mit (vornehmlich feinkörnigen) Mineralen und organischem Material, z.B. marinem Detritus, flokkulieren. Die gebildeten Flocken und Agglomerate sedimentieren entsprechend ihrer physikalischen Eigenschaften in strömungsberuhigten Bereichen der Bucht. Auf diese Weise findet eine Anreicherung des PAK-belasteten Black Carbon in der Feinfraktion der Sedimente statt. Unterstützt werden diese Vorgänge durch die relativ langen Verweilzeiten des Wasserkörpers im Jadebusen, die bedingen, dass die resuspendierten Partikel nicht zeitnah in die offene Nordsee transportiert werden (siehe Abschnitt 4.3).

(Proportionales) Verhältnis von PAK-belastetem Black Carbon und marinem Detritus

Abhängig von den herrschenden Strömungs- und Ablagerungsbedingungen enthalten die Sedimente im Jadebusen charakteristische Gehalte von hauptsächlich mit der Feinkornfraktion assoziiertem marinem Detritus sowie Black Carbon. Dabei ist Black Carbon selbst nicht nur als Hauptträger der PAK-Belastung zu betrachten, sondern bietet auch eine Oberfläche für Wechselwirkungen mit organischem Detritus (Staniszewska et al., 2011). Mischungsprozesse, ausgelöst durch Wellendynamik und Bioturbation, führen zu einer Homogenisierung der oberen Sedimentschichten (Eisma, 1993; Irion, 1994; Rusch et al., 2000) und damit zur Durchmischung von vergleichsweise unbelastetem marinem organischem Detritus und PAK-belastetem Black Carbon. Zwischen beiden stellt sich ein „Jadebusen-spezifisches“ Verhältnis ein.

Der Black-Carbon-Anteil am TOC für unterschiedliche marine Sedimente (Nordatlantik, Nordsee, östliches Mittelmeer, Schwarzes Meer und das Scheldt-Ästuar) liegt in einer Spanne von 15 bis 30% (Middelburg et al., 1999). Für Sedimente aus unterschiedlichen Häfen Norwegens fanden Oen et al. (2006) geringere Verhältnisse von Black Carbon zu TOC von 1,3 bis 18,1%.

Für den Jadebusen kann der Anteil des Black Carbon am TOC nicht direkt angegeben werden, da der Black-Carbon-Gehalt der Sedimente bislang nicht bestimmt wurde. Er lässt sich aber über das PAK-TOC-Verhältnis sehr grob abschätzen, wenn ein überwiegend Black-Carbon-bürtiger Ursprung der PAKs vorausgesetzt wird. Das PAK-TOC-Verhältnis liegt für den Großteil der Sedimente im Jadebusen in einem Bereich von 10 bis 25 µg PAK pro g TOC (Abb. 5.11). Für den äußeren Jadebusen bestimmten Rinne et al. (2005), ebenfalls mit einigen Ausnahmen, ähnliche Werte von etwa 25 µg PAK pro g TOC.

Unter der Annahme, dass die PAKs auf dem Black Carbon als eine monomolekulare Schicht vorliegen, berechneten Oen et al. (2006) ein Verhältnis von 6 +/- 3 mg PAK pro g BC. Für andere marine Sedimente wurde unter der Annahme, dass PYR etwa 10% der gemessenen Gesamt-PAKs (EPA-16) ausmacht, ein Verhältnis von 9 mg PAK g BC extrapoliert (Oen et al., 2006 und Zitate dort).

Laut Beurteilung der Autoren selbst sind diese Angaben, da sie eine Vielzahl an Unsicherheiten beinhalten, nur als Richtwert zu betrachten (Oen et al., 2006).

Unter der Voraussetzung, dass die PAKs auch im Jadebusen eine monomolekulare Schicht auf dem Black Carbon bilden und ausschließlich an den Black Carbon gebunden vorliegen, wurde dessen Gehalt unter Verwendung der Verhältnismerte von Oen et al. (2006) berechnet: Bei 10 bis 25 μg PAK pro g TOC liegt der Anteil des Black Carbon in einer Spanne von 1,7 bis 4 mg BC pro g TOC, dies entspricht 0,17 bis 0,4%. Die vorgenommene Schätzung lässt auf einen sehr geringen Black-Carbon-Anteil im Jadebusen schließen, was sich mit den Ergebnissen der vorangegangenen Abschnitte deckt.

Der Einfluss von Abbauprozessen auf das PAK-TOC-Verhältnis

In Abschnitt 5.1 und 5.3.1 wurden erhöhte PAK-Konzentrationen und TOC-Gehalte in den Prielen gegenüber den Watten beschrieben. Die durchschnittliche PAK-Konzentration in den Prielen beträgt 276 $\mu\text{g kg}^{-1}$ TM, während sie auf den Watten mit 137 $\mu\text{g kg}^{-1}$ TM nur bei ungefähr der Hälfte liegt. Der Mittelwert der TOC-Gehalte beträgt in der eulitoralischen Zone 0,75% und in der sublitoralen 1,23%.

Neben den Sedimentationsbedingungen – die Priele zeigen einen erhöhten Feinkornanteil, der eine Anreicherung von PAKs begünstigt – kommen Abbauprozesse für diese Unterschiede in Frage.

Organisches Material und PAKs werden mikrobiell abgebaut. Für die PAKs ist zudem die photolytische Oxidation als ein weiterer wichtiger Abbaupfad zu nennen. In beiden Fällen werden die Abbauraten durch die Temperatur- und Sauerstoffgehalte limitiert (Falcão und Vale, 1995; Juhasz und Naidu, 2000; Boyd et al., 2005). Der photolytische Abbau hängt entscheidend von der Intensität der UV-B-Strahlung ab (Nadal et al., 2006; Saeed et al., 2011), die mit zunehmender Wassertiefe abnimmt.

Somit ist grundsätzlich von effektiveren Abbaubedingungen für organisches Material und PAKs auf den periodisch trocken fallenden Watten auszugehen.

Im Gegensatz zu den durchschnittlichen TOC- und PAK-Absolutgehalten besteht für das TOC-PAK-Verhältnis jedoch kein Unterschied zwischen Watten und Prielen. Dieses liegt für den überwiegenden Teil aller Proben aus der eu- wie der sublitoralen Zone in dem Jadebusen-spezifischen Bereich von 10 bis 25 μg PAK pro g TOC und deutet darauf hin, dass es nicht signifikant von Abbauprozessen beeinflusst wird. Daher kann auch angenommen werden, dass Abbauprozesse für die unterschiedlichen PAK- und TOC-Absolutgehalten in beiden Zonen keine einflussnehmende Rolle spielen.

Für die vorwiegend pyrolytischen PAKs ist dies auf ihre starke Bindung an Black Carbon zurückzuführen (siehe Abschnitt 5.3.3). Diese bewirkt, dass sie kaum für den mikrobiellen bzw. photolytischen Abbau zugänglich sind (Neff, 1979; Juhasz und Naidu, 2000; Thorsen et al., 2004; Neff et al., 2005). Der organische Detritus ist mit der Tonfraktion assoziiert (siehe Abschnitt 5.3.2.1), was ebenfalls mik-

robiellen Abbauprozessen entgegenwirkt (Keil et al., 1994). Und Black Carbon selbst gilt in rezenten Sedimenten als biologisch inert (Middelburg et al., 1999).

Auch die überwiegend einheitliche PAK-Signatur im gesamten Jadebusen unterstützt die Annahme, dass mikrobiologische und photochemische Abbauprozesse für die pyrolytischen PAKs von untergeordneter Relevanz sind. Allein die im zentralen Jadebusen beobachteten, zum Teil ausgeprägten Abweichungen von der Jadebusen-Signatur könnten im Gegensatz hiervon die Folge von Mineralisierungsvorgängen sein, die sich bei den hier angetroffenen sehr geringen PAK-Konzentrationen vergleichsweise deutlich abbilden (vgl. Abschnitt 4.3.2). Zudem weichen einige Sedimente in der zentralen Bucht vom Jadebusen-spezifischen PAK-TOC-Verhältnis ab. Dies wird allerdings vornehmlich auf eine Verdünnung durch freies organisches Material in den Proben zurückgeführt (siehe Abschnitt 5.3.2.1).

5.4.1 PAK-TOC-Normalisierung – ein Proxy für den Ablagerungstrend im Jadebusen

Die Normalisierung des PAK-Gehalts auf den des TOC ist eine gängige Vorgehensweise, um die Belastung unterschiedlicher Probenahmestandorte vergleichbar zu machen, da hierbei verschieden starke Verdünnungen durch anorganischen Detritus unberücksichtigt bleiben (Rinne et al., 2005; Ahmed et al., 2006; BfG, 2006; Christiansen et al., 2009).

Im vorangehenden Abschnitt wurde die Hypothese entwickelt, dass das „Jadebusen-spezifische“ Verhältnis von PAKs zu größtenteils unbelastetem marinem organischem Material vor allem durch strömungsabhängige Sedimentations- und Mischungsprozesse im Wasserkörper wie auch durch Homogenisierungsvorgänge im Sediment zustande kommt. Somit kommen für die Proben, deren Werte das Verhältnis von 10 bis 25 $\mu\text{g PAK pro g TOC}$ unter- oder überschreiten, vornehmlich zwei Einflussfaktoren in Frage:

Abweichungen zu höheren Verhältnissen legen eine Black-Carbon-Anreicherung oder einen lokal erhöhten Black-Carbon-Eintrag nahe, der sich durch eine veränderte PAK-Signatur abgrenzen kann, aber nicht muss. Niedrige Verhältnisse machen eine Verdünnung durch unbelastetes organisches Material (z.B. pflanzlichen Detritus) wahrscheinlich, was sich zusätzlich in einem erhöhten TOC-Gehalt des Sediments widerspiegeln sollte.

Proben oberhalb des TOC-PAK-Grundwerts

Kennzeichnend für die meisten Proben mit erhöhtem PAK-TOC-Verhältnis sind geringe PAK-Gehalte von 46 bis 147 $\mu\text{g kg}^{-1}$ TM, was den lokalen Eintrag von PAKs bzw. PAK-belastetem Black Carbon eher unwahrscheinlich macht. Ihr PAK-Fingerprint stimmt gut mit der Jadebusen-Signatur über-

ein. Zwei Standorte (JB09-Eul-57 und JB09-Eul-98) haben überdurchschnittliche PAK-Gehalte (336 bzw. 400 $\mu\text{g kg}^{-1}$ TM), doch auch in diesen Fällen sind die PAK-Signaturen Jadebusen-typisch. Potentielle PAK-Quellen im näheren Umfeld der genannten Stationen fehlen.

Somit lassen sich die beobachteten Abweichungen aller Wahrscheinlichkeit nach auf Anreicherungen von Black Carbon zurückführen. Diese können durch lokale Inhomogenitäten im hochdynamischen System Jadebusen zustande kommen.

Allein im Fall einer Sedimentprobe (Station JB09-Sub-3) besteht eine leichte Abweichung vom Jadebusen-Fingerprint bei gleichzeitig hohem PAK-Absolutgehalt (479 $\mu\text{g kg}^{-1}$ TM). Deutliche Hinweise auf einen Eintrag petrogener PAKs sind jedoch nicht gegeben. Ein erhöhter Eintrag von PAK-belastetem Black Carbon ist vermutlich durch die geographische Nähe dieser Station zur Klappstelle Vareler Fahrwasser bedingt.

In diesem Zusammenhang ist festzuhalten, dass die Oberflächensedimente des Hafenbeckens, die zu einem Großteil auf die bezeichnete Klappstelle verbracht werden, ein dem Jadebusenmittel entsprechendes Verhältnis von 15 bis 25 $\mu\text{g PAK pro g TOC}$ zeigen (Abb. 5.11, Hafenproben). Eine Anreicherung von Black Carbon an Station JB09-Sub-3 aus genannter Quelle ließe sich somit durch ein voneinander abweichendes Sedimentations- und Resuspensionsverhalten von Black Carbon und TOC-beladenen Tonpartikeln erklären. Möglich wären auch im Vergleich zu den Oberflächen erhöhte Black-Carbon-Gehalte tieferer Sedimentschichten des Hafenbeckens, die durch das Ausbaggern mit erfasst werden und sich verändernd auf das Verhältnis auswirken.

Proben unterhalb des PAK-TOC-Trends

Bei den Proben, die den Basiswert von 10 $\mu\text{g PAK pro g TOC}$ deutlich unterschreiten (Abb. 5.11), handelt es sich um Sedimente aus dem zentralen Jadebusen, der durch eine *Salicornia*-Population gekennzeichnet ist und Sedimente der südlichen Bucht, an die ausgedehnte Salzwiesen grenzen. Zum Zeitpunkt der Probenahme hatte die Vegetationsperiode bereits begonnen. Somit ist davon auszugehen, dass in den betrachteten Proben ein stetiger Eintrag von frischem partikulärem Pflanzenmaterial zu einer Erhöhung des TOC-Gehaltes und damit zu einem vergleichsweise niedrigeren PAK-TOC-Verhältnis geführt hat.

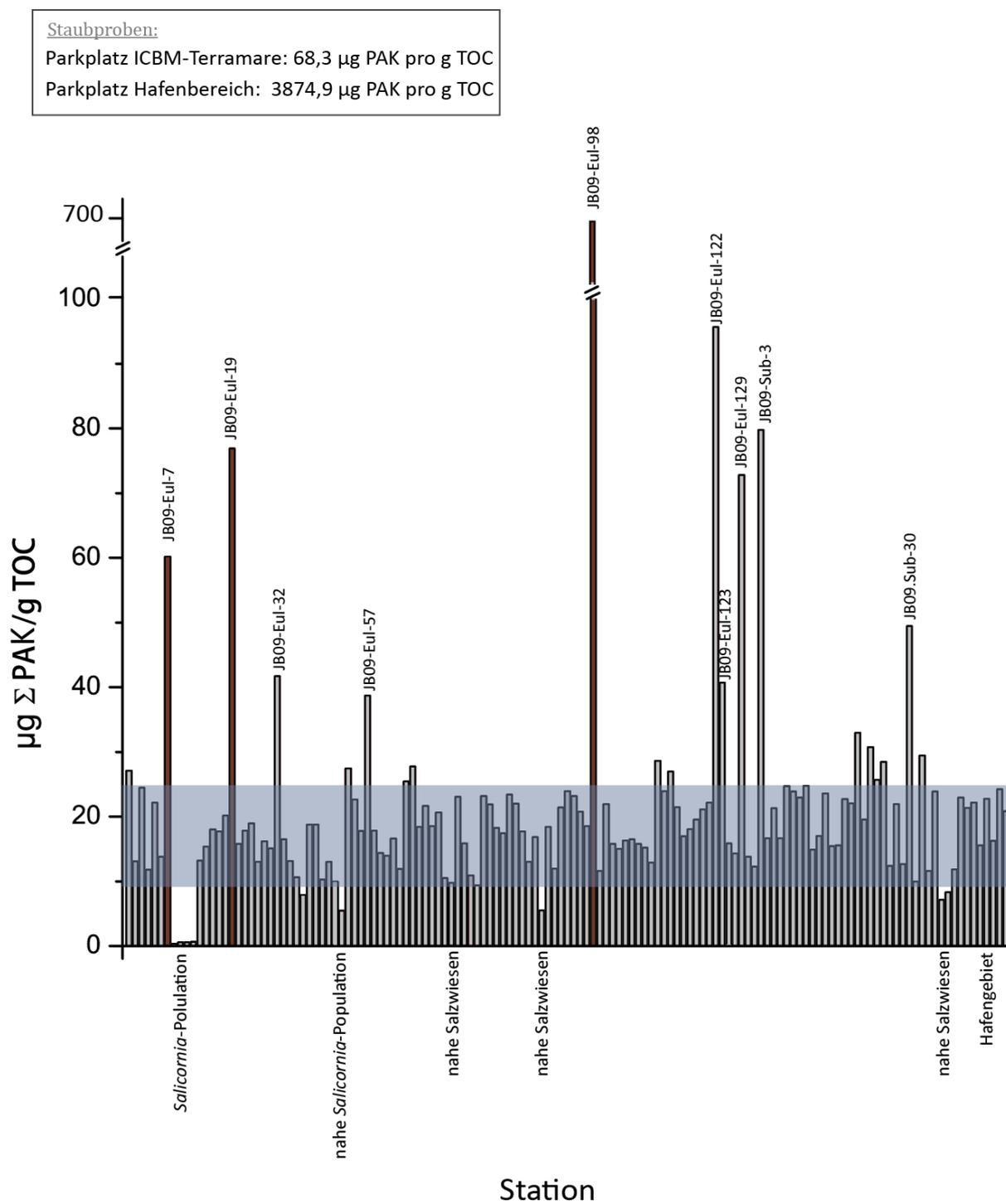


Abb. 5.11: Vergleichende Darstellung aller untersuchten Sedimentproben in Hinblick auf ihr PAK-zu-TOC-Verhältnis
 Rot markiert: Proben mit TOC-Gehalten unter 0,08%

PAK-TOC-Verhältnisse von Straßenstaubproben der Stadt Wilhelmshaven

Wie bereits die PAK-Absolutgehalte, so unterscheiden sich auch die PAK-TOC-Verhältnisse des in dieser Studie analysierten Straßenstaubs der Parkplätze „Hafen“ und „ICBM-Terramare“ bei gleicher PAK-Signatur erheblich. Der Straßenstaub des Hafenterramare hat ein Verhältnis von 3875 µg PAK pro g TOC, der des Parkplatzes am ICBM-Terramare eines von 68 µg PAK pro g TOC. An beiden Standorten werden offensichtlich PAK-belastete Partikel aus ähnlicher Quelle in unterschiedlichem Ausmaß eingetragen. Dies wurde u.a. bereits mit der unterschiedlichen geographischen Lage der Parkplätze in Zusammenhang gebracht (siehe Abschnitt 4.3).

5.4.2 *Hediste (Nereis) diversicolor*: Ein möglicher Einfluss von Benthoslebewesen auf die PAK-Akkumulation im westlichen Jadebusen

Im westlichen Bereich des Jadebusens wurden gebietsweise erhöhte PAK-Konzentrationen gemessen (Abb. 4.1). An Station JB09-Eul-69 wurde mit 562 µg PAKs kg⁻¹ TM der höchste Gehalt für eulitorale Sedimente und der fünfthöchste in der gesamten Bucht bestimmt. Normiert auf den TOC-Gehalt entspricht die Probe mit 20,6 µg PAK pro g TOC dem Jadebusen-Verhältnis von 10 bis 25 µg PAK pro g TOC.

Da sich im angrenzenden Uferbereich praktisch nur landwirtschaftliche Flächen befinden, liegt kein Hinweis auf potentielle PAK-Emittenten im Gebiet vor. Das etwas weiter nördlich liegende Dangaster Siel entwässert hauptsächlich Felder und nur einen kleinen Teil der Stadt Varel (J. U. Kock, Sielacht Bockhorn-Friedeburg, pers. Mitteilung, 2012) und ist als Punktquelle unwahrscheinlich. Der hohe Deckungsgrad der PAK-Signatur der Probe mit dem Jadebusen-Fingerprint bestätigt diese Annahmen.

Eine mögliche Erklärung für die deutliche Akkumulation von PAK-belastetem Black Carbon an Station JB09-Eul-69 lässt sich durch eine interdisziplinäre Betrachtungsweise gewinnen. So wurden im Rahmen einer Bestandsaufnahme der benthischen Fauna gemeinsam mit den PAK-Proben auch Proben für benthosökologische Untersuchungen genommen (vgl. auch Abschnitt 3.1). Hierbei wurde im Sediment der Station JB09-Eul-69 ein außergewöhnlich hohes Vorkommen (13924 Individuen m⁻²) von juvenilen *Nereis spp.* (Seeringelwürmer) festgestellt, sehr wahrscheinlich *Hediste (Nereis) diversicolor*. Dies war einzigartig im gesamten Jadebusen (U. Schückel, pers. Mitteilung, 2012).

Grundsätzlich beeinflussen im Sediment lebende Organismen durch Bioturbations- und Grabungsaktivitäten die Freisetzung und Verteilung von Sediment-assoziierten Stoffen in nicht unerheblichem Ausmaß (Christensen et al., 2002 und Zitate dort). Und in einem ähnlichen Zusammenhang wie hier für den Jadebusen dargelegt beschrieben Wang et al. (2001) für Sedimente des Bostoner Hafens das Vorhandensein einer großen Menge an Fäzeskügelchen des im Sediment lebenden Wurms *Capitella*.

Sie stellten die These auf, dass in den Fäzeskügelchen organisches Material mit PAKs verklebt ist und hierdurch eine erhöhte Widerstandskraft gegenüber Reduktions- und Diffusionsprozessen erhält, was zur Akkumulation von PAKs im Sediment beiträgt.

Wie bei *Capitella* handelt es sich auch bei *Hediste (Nereis) diversicolor* um einen im Sediment aktiven Wurm. Er sucht seine Nahrung auf dem Wattboden und geht bei ausreichend hoher Phytoplanktonkonzentration dazu über, ein tunnelförmiges Schleimnetz anzulegen, durch das er mittels Körperbewegung Wasser hindurchpumpt. Anschließend frisst er dieses Netz oder aber lagert es in seiner Röhre (Nielsen et al., 1995; Scaps, 2002; Solé et al., 2009). Für juvenile *Hediste (Nereis) diversicolor* entdeckten Olivier et al. (1995), dass diese durchaus auch aktiv organischen Detritus auf der Sedimentoberfläche sammeln und in ihren Tunneln lagern. Dies legt nahe, dass juvenile *Hediste (Nereis) diversicolor* insbesondere an Station JB09-Eul-69 zu einer Anreicherung von Black Carbon und damit von PAKs beitragen.

In diesem Sinne kann auch Irion (1994) interpretiert werden, der feststellt, dass Fäzeskügelchen im Jadebusen einen wichtigen Beitrag zur Sedimentation leisten.

Abschließend ist zu erwähnen, dass *Hediste (Nereis) diversicolor* vielfach auch zur Erhebung von Monitoringdaten zur PAK-Belastung herangezogen wird; über das Vorhandensein abbauspezifischer Enzyme wird auf die Schadstoffexposition der Tiere rückgeschlossen (Christensen et al., 2002; Solé et al., 2009).

5.5 PAKs als Tracer für Belastungsschwerpunkte im Jadebusen im Vergleich mit der geographischen Verteilung von Erdölkohlenwasserstoffen und Metallen

Während in der vorliegenden Arbeit Eintrag und Ausbreitung von PAKs sowie von Erdölkohlenwasserstoffen untersucht wurden, bestimmten Beck et al. (2013) in den gleichen Proben Haupt- und Spurenmetalle (As, Cd, Cu, Ni, Pb, Sn und Zn). Dies ermöglicht einen direkten Vergleich der Verteilung verschiedener Schadstoffgruppen im Jadebusen im Hinblick auf mögliche gemeinsame Belastungsschwerpunkte.

Die geographischen Verteilungen von drei ausgewählten Schadstoffgruppen (PAKs, Blei und C₃₀-Hopan/ISTD) sind in Abb. 5.12 nebeneinander abgebildet. Fossile Kohlenwasserstoffe wurden nicht quantifiziert, sondern stattdessen ein relativer Belastungstrend, indiziert durch das C₃₀-Hopan/ISTD-Verhältnis, dargestellt (siehe Abschnitt 4.4.1). Da die meisten Metalle hinsichtlich ihrer geographischen Verteilung in großem Maß übereinstimmen (Beck et al., 2013), wird hier repräsentativ das Element Blei abgebildet.

Als primäre Eintragsquelle für PAKs und Erdölkohlenwasserstoffe ist, wie mehrfach diskutiert, das Wilhelmshavener Hafengebiet anzuführen. Die Verklappung sorgt für die entsprechend flächendeckende Ausbreitung. Beck et al. (2013) nennen den Hafen, die Klappstellen und die Siele als mögliche Quellen für Metalle. So fanden sie z.B. im Hafengebiet erhöhte Anreicherungsfaktoren für die Elemente Ni, Pb und Zn.

Die Herkunft der pyrolytischen PAKs lässt sich überwiegend auf unvollständige Verbrennungsprozesse von Mineralöl zurückführen. Ins Hafenbecken gelangen die PAKs größtenteils durch urbanen Oberflächenwasserabfluss. Im Fall der fossilen Kohlenwasserstoffe werden direkte Einträge von Rohöl und Ölfractionen als Folge der Schifffahrt als Hauptquelle betrachtet.

Metalle sind ebenfalls ein Bestandteil von Straßenstaub und stammen beispielsweise aus dem Abrieb von Reifen (Adachi und Tainosho, 2004; Zereini et al., 2005; Christoforidis und Stamatis, 2009). In der Jadebusenregion werden jedoch eher industrielle Prozesse und die Schifffahrt als die Hauptquellen für Metalle angenommen (Beck et al, 2013).

Die Konzentrationsverteilung von PAKs und Blei zeigt nicht nur im Hafengebiet, sondern in der gesamten Bucht ein hohes Maß an Übereinstimmung. Dies gilt besonders für die höher belasteten Gebiete, z.B. die wattseitigen Bereiche hinter den Sielen (Abb. 5.12 b und c).

In der vorliegenden Arbeit wurde dargelegt, dass verklappter Hafenschlick wahrscheinlich als Punktquelle fungiert und damit die Hauptverschmutzungsursache des Jadebusens mit PAKs stellt. Das sehr ähnliche Verteilungsmuster von PAKs und Metallen legt nahe, dass auch für letztere der in dieser Arbeit beschriebene Verteilungsmechanismus eine signifikante Rolle spielt.

Die lokale Konformität erhöhter PAK- und Mineralölkohlenwasserstoffgehalte ist insgesamt weniger ausgeprägt als diejenige zwischen PAKs und Metallen. Eine sehr gute Übereinstimmung von hohen PAK-Werten und einer erhöhten relativen Belastung mit Erdölkohlenwasserstoffen lässt sich kleinräumig um die Stationen JB09-Eul-35/ JB09-Eul-40 im östlichen Jadebusen feststellen. Auch können mittlere C_{30} -Hopan/ISTD-Hopan-Verhältnisse sowie mittlere bis erhöhte PAK-Werte im südlichen Teil der Bucht auf einen Zusammenhang beider Schadstoffgruppen schließen lassen. Demgegenüber wird hinter dem Dangaster Siel eine hohe PAK-Belastung festgestellt, während das C_{30} -Hopan/ISTD – Verhältnis auf einen geringen Eintrag von Mineralölkohlenwasserstoffen hinweist. Eine ähnliche Diskrepanz besteht auch in der subtidalen Zone im zentralen Jadebusen, wo erhöhte PAK-Werte mit niedrigen C_{30} -Hopan/ISTD-Verhältnissen einhergehen.

Diese Abweichungen in der geographischen Verteilung beider Schadstoffgruppen könnten zum einen darauf zurückzuführen sein, dass für die Erdölkohlenwasserstoffe keine absoluten Konzentrationen, sondern nur Relativverhältnisse für eine vergleichsweise geringe Anzahl an Proben ermittelt wurden. Zusätzlich ist davon auszugehen, dass sich Mineralölkohlenwasserstoffe in ihren Verteilungsmechanismen (siehe Abschnitt 2.4.1) von denen der Black-Carbon-gebundenen PAKs unterscheiden. Dies dürfte der Hauptgrund für die begrenzte Vergleichbarkeit beider Stoffgruppen sein.

PAKs als Marker hoher lokaler Anteile von Feinfraktion

Alle Standorte, die erhöhte Schadstoffkonzentrationen von PAKs und Metallen zeigen, zeichnen sich durch ausgeprägte Anteile der Feinfraktion aus. Diese spielt für die Anreicherung von Schwermetallen und organischen Schadstoffen eine entscheidende Rolle.

Für PAKs wurde dargelegt, dass ihre Anreicherung in der Feinfraktion wahrscheinlich in erster Linie von den physikalischen Eigenschaften und dem daraus erwachsenden Sedimentationsverhalten der Rußpartikel abhängt, an die gebunden sie in die marine Umwelt eintreten.

Für die meisten Metalle fanden Beck et al. (2013) lineare Korrelationen mit Al, Fe, Mn und dem TOC-Gehalt. Die Korrelation mit Al deutet darauf hin, dass sich die Metalle vorwiegend in der Feinkorn-(Ton-)fraktion befinden. Da jedoch das organische Material meist als eine Schicht auf die Tonpartikel adsorbiert, kann für den Jadebusen nicht festgestellt werden, ob die Metallionen vornehmlich am organischen Material oder am Ton binden. Beides ist möglich (Beck et al., 2013 und Zitate dort).

Bei der Betrachtung des organischen Materials als Bindungsort sowohl für hydrophobe organische Schadstoffe (HOCs) als auch für Metalle ist nicht nur dessen Quantität, sondern auch die Qualität zu berücksichtigen. Für organischen Detritus wurde in diversen Studien festgestellt, dass beispielsweise die Anzahl aromatischer oder polarer Einheiten der organischen Moleküle einen Einfluss auf das Bindungsverhalten von Schadstoffen hat (Terschak et al., 2003).

So stellen Terschak et al. (2003) in kombinierten Freiland- (verschiedene Küstenregionen in Alaska) und Laborversuchen fest, dass organisches Material einer gemischt marin-terrestrischen Herkunft (mit einem hohen Anteil aromatischer Einheiten) PHE besser sorbiert als organisches Material ausschließlich marinen Ursprungs. Erhöhte Gehalte an (petrogenen) PAKs in der sublitoralen Zone führten Terschak et al. (2003) demnach u.a. darauf zurück, dass hier überwiegend marin-terrestrisch gemischter Detritus vorlag. Aufgrund der erhöhten Primärproduktion dominierte auf den Watten organisches Material mariner Herkunft.

Im Jadebusen sind die Gehalte an terrigenem Detritus so gering, dass keine ausgeprägten lokalen Unterschiede in der Zusammensetzung des organischen Materials (marin/terrestrisch) gefunden werden (siehe Abschnitt 5.3.2.1). Darüber hinaus trägt die starke Strömungsdynamik im Jadebusen zu einer Homogenisierung des Sediments und seiner organischen Bestandteile bei. Qualitätsunterschiede des organischen Detritus sollten als Einflussfaktor auf die Verteilung von hydrophoben Schadstoffen im Jadebusen somit allenfalls eine untergeordnete Rolle spielen.

Der Einfluss des Black Carbon (als eine weitere Komponente des TOC) auf die Verteilung der PAKs wurde in dieser Arbeit umfassend dargelegt. In Anbetracht seiner hohen Adsorptionskapazität (Bärning et al., 2002; Jonkers und Koelmans, 2002, Bucheli und Gustafsson, 2003) kommt auch er trotz seines wahrscheinlich geringen Gehalts in den Sedimenten des Jadebusens als ein Bindungsort für unterschiedliche Gruppen von HOCs (z.B. PCBs) und möglicherweise Metallionen in Frage. Kohlmans et al. (2006) nehmen allerdings an, dass auch organischer Detritus an Black Carbon sorbiert. Beträgt der Anteil des Black Carbon am TOC weniger als 5 bis 10%, wird dessen Sorptionsstärke für Schadstoffe herabgesetzt.

Aufgrund der engen Korrelation von PAKs mit der Feinfraktion (Tonminerale, organischer Detritus, Black Carbon) ist die PAK-Verteilung im Jadebusen indikativ für Akkumulationsschwerpunkte weiterer HOCs und Metalle. Da sich die Bestimmung von PAKs jedoch relativ zeitaufwendig gestaltet, eignen sich andere, leichter zu erfassende Parameter u.U. besser für eine übersichtsartige Ermittlung möglicher Belastungsschwerpunkte. Hier sei auf die im Abschnitt 5.2 bereits diskutierte Darstellung der Feinstfraktion mittels der Größen Al + TOC verwiesen. Sie sind verhältnismäßig einfach zu analysieren und erfassen sowohl Wechselwirkungen von Schadstoffen mit der Tonfraktion als auch mit organischem Material.

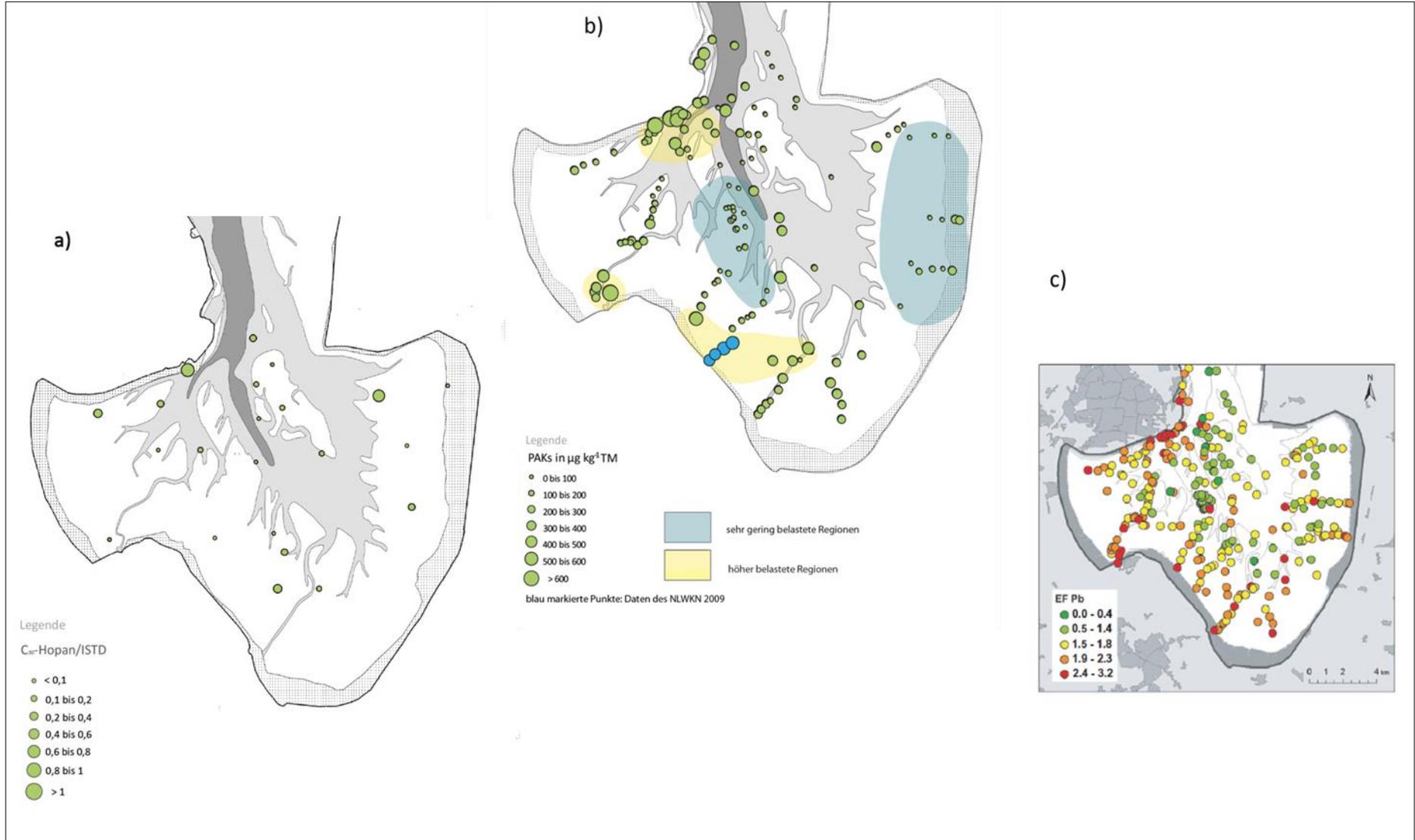


Abb. 5.12: Vergleichende Darstellung der räumlichen Verteilung von Mineralölkohlenwasserstoffen, PAKs und Blei im Jadebusen
 Teilabbildung c entnommen aus Beck et al. (2013).

6 Verteilung und Sedimentation von verklapptem Hafenschlick im Jadebusen – eine Modellierung mit FVCOM

Der im gesamten Jadebusen sehr einheitliche PAK-Fingerpint sowie auch erhöhte PAK-Summenkonzentrationen in Bereichen ohne signifikanten lokalen Eintrag deuten stark darauf hin, dass die PAKs von anderer Stelle eingetragen und durch Verteilungsprozesse lokal angereichert werden.

Eine potentielle Punktquelle sind die Klappstellen Südreede und Vareler Fahrwasser. Durch den Flutstrom könnte dorthin verbrachter schadstoffbelasteter Hafenschlick in der gesamten Bucht verteilt werden (siehe Abschnitt 5.4). Auch die im Jadebusen ebenfalls einheitliche Zusammensetzung geochemischer Biomarker (Hopan- und Steran-Verhältnisse), für die im Gegensatz zu PAKs ein äolischer Eintrag gänzlich ausgeschlossen werden kann, unterstützt diese Annahme (siehe Abschnitt 4.4).

Diese Hypothese „Klappstellen als Punktquelle“ wurde mit Hilfe eines Strömungsmodells überprüft, das für den Jadebusen allerdings noch nicht abschließend optimiert ist. Zu diesem Zweck simulierte Oliver Bleich unter Betreuung von Dr. Karsten Lettmann (Arbeitsgruppe Prof. Dr. Wolff, Physikalische Ozeanographie (Theorie)) die strömungsabhängige Verteilung des PAK-beladenen Hafenschlicks im Jadebusen.

Ziel der Simulation war eine Darstellung des Jadebusens, auf der ersichtlich wird, in welchen Bereichen der Bucht der resuspendierte Hafenschlick bevorzugt akkumuliert. Diese Darstellung wird zum Vergleich mit den Untersuchungsergebnissen der PAK-Analysen herangezogen.

Grundlagen zu FVCOM

Die Simulation der Verteilung und Sedimentation von verklapptem Hafenschlick erfolgte unter Verwendung des prognostischen dreidimensionalen Ozeanmodells FVCOM (Unstructured Grid Finite Volume Coastal Ocean Modell) (Chen et al., 2003). Bei diesem Modell wird ein räumliches Gebiet (hier der Jadebusen) horizontal in eine endliche Anzahl dreieckiger Gitterzellen unterschiedlicher Größe unterteilt. In vertikaler Richtung wird eine Diskretisierung mit Hilfe von bodenfolgenden Sigma-Koordinaten verwendet. Für jede dieser Gitterzellen werden geographische und physikalisch-chemische Gegebenheiten in Form partieller Differentialgleichungen ausgedrückt und gelöst. Diese Differentialgleichungen beruhen auf den Grundgleichungen der Hydrodynamik, d.h. der Impulserhaltung für unterschiedliche Raumrichtungen, der Kontinuitätsgleichung für die Massenerhaltung, den Erhaltungsgleichungen für Temperatur und Salz sowie der Zustandsgleichung für die Dichte. Daten-

sätze der Meeresbodenstruktur werden auf das numerische Gitter interpoliert und ermöglichen so eine realistische Simulation der Hydrodynamik des Jadebusens. Der Einfluss von Seegang wird nicht erfasst (Chen et al., 2003).

Ein Vorzug des unstrukturierten Gitters von FVCOM ist die Möglichkeit, die geographische Auflösung des Untersuchungsgebietes an die Fragestellung angepasst zu variieren (Abb. 6.1). So kann für sensible Bereiche eine hohe Auflösung, d.h. eine große Anzahl an Gitterzellen, gewählt werden. Weniger relevante Gebiete, z.B. Randbereiche des Modells, werden gröber dargestellt. Auf diese Weise können einerseits lokale Prozesse genauer erfasst werden, andererseits ist die Modellauslastung und damit die Rechenzeit verglichen mit einer hohen Auflösung für den gesamten Untersuchungsbereich reduziert.

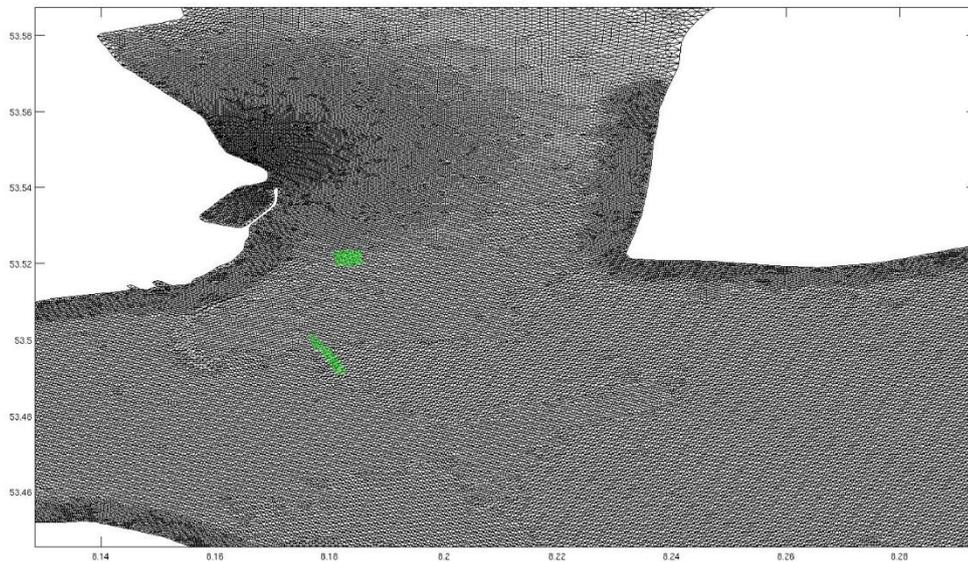


Abb. 6.1: Gitternetzstruktur des FVCOM-Modells für den Jadebusen (Ausschnitt)

Die Lage der Klappstellen ist grün markiert

Eine Validierung des für den Jadebusen aufgesetzten Modells erfolgte anhand des Vergleichs von simulierten hydrodynamischen Gegebenheiten mit real erhobenen Messdaten. Dies waren z.B. Zeitserien zum Gezeitensignal von einem im Jadebusen befindlichen Messpfahl (Pile Jade 1). Dieser wird vom Helmholtz-Zentrum Geesthacht (HZG) unterhalten. Weiterhin wurden Strömungen mit Hilfe von ADCP-Profilen (Acoustic Doppler Current Profiler/Ultraschall-Doppler-Profil-Strömungsmesser) validiert. An das hydrodynamische Modul, das die Strömungen im Jadebusen simuliert, wurde ein Sedimentmodul angekoppelt, das die Umlagerung und den Transport des verklappten Baggergutes modelliert. Die verwendeten Modellparameter sind in Tab. 6.1 aufgeführt.

Tab. 6.1: Für das Jadebusen-Strömungsmodell verwendete Parameter

Modellzeitintervall	Ausgangspunkt Verklappung	Korngröße ^{a)} Hafenschlick	Topographie-daten Jadebusen	Gezeitenrandbedingungen Jadebusen
30 Tage	Klappstellen <i>Vareler Fahrwasser</i> und <i>Südreede</i> , GIS-Koordinaten und lokale Sedimentzusammensetzung siehe (BfG, 2003)	25 µm	Digitalisierte Seekarten des BSH, Modelldaten des NLWKN, Peildaten des WSA Nordwest	erzeugt unter Verwendung des Gezeitenatlas FES2004 nach Le Provost et al. (1994), Le Provost et al. (1998) und Lyard et al. (2006)

a) Im Abschnitt 5.3.3 wird gezeigt, dass die größtenteils pyrolytischen PAKs fest an Rußpartikel gebunden in den Jadebusen eintreten, die wahrscheinlich eine Größe von $<2 \mu\text{m}$ haben. Da feinkörniges Material im Jadebusen allerdings häufig unter Bildung größerer Agglomerate sedimentiert (Irion, 1994) wurde zur Modellierung eine Korngröße von $25 \mu\text{m}$ eingesetzt.

Ergebnisse

In Abb. 6.2 sind die Ergebnisse der Modellierung den real erfassten Ergebnissen der PAK-Untersuchungen gegenübergestellt. In der rechten Teilabbildung ist die Ablagerung von feinem Sediment ($25 \mu\text{m}$) im Jadebusen nach 30 Tagen Modellzeit erfasst. Die unterschiedlich starke lokale Sedimentation ist als Relativwert ausgedrückt und spiegelt sich in der Färbung des Jadebusens (blau bis rot) wider. Aufgrund der gewählten Modellparameter besteht bei einem Wert von 1 die Sicherheit, dass es an den entsprechenden Bereichen (rot markiert) bei durchschnittlichen Strömungs- und Wetterverhältnissen zu einer Akkumulation von Hafensediment kommt. Das bedeutet, dass das Sediment nach dem Absetzen nicht vollständig wieder aufgewirbelt wird. Der Wert 1 ist als eine Art Schwellenwert zu betrachten, so kann die Akkumulation lokal durchaus unterschiedlich hoch sein. Auf eine weitere Differenzierung wurde hier allerdings verzichtet.

Vergleich von Modellergebnissen und Realwerten

Abb. 6.2.a hebt diejenigen Bereiche der Modellierung hervor, die eine besonders gute Übereinstimmung zwischen Modell und Realwerten zeigen. Im Wilhelmshavener Hafengebiet, am Leitdamm, hinter dem Dangaster Siel und im Priel hinter dem Vareler Siel geht eine simulierte hohe Sedimentation von Hafenschlick mit hohen gemessenen PAK-Gehalten einher. Der PAK-Fingerprint aller dieser Proben deckt sich beinahe vollständig mit der Jadebusen-Signatur.

Im östlichen Teil der Bucht und besonders in der eulitoral Zone des zentralen Jadebusens wird durch FVCOM eine sehr geringe bis fehlende Sedimentation von Hafenschlick simuliert, was mit den dort größtenteils sehr niedrigen PAK-Gehalten in Einklang steht.

Abweichungen zwischen Modellergebnissen und Realwerten zeichnen sich in der sublitoralen Zone im zentralen Jadebusen und der eulitoralen im südlichen Teil der Bucht und zum Teil an ihren küstennahen Randbereichen ab (Abb. 6.2.b).

Für die sublitorale Zone im zentralen Jadebusen errechnet FVCOM nur eine geringe Sedimentation von verklapptem Hafenschlick. Dem stehen die an den Stationen dieser Zone gemessenen PAK-Konzentrationen von 400 bis 500 $\mu\text{g kg}^{-1}$ TM gegenüber. Die Sedimente sind an den betrachteten Lokationen durch einen Anteil der Mineralfraktion $<6,3 \mu\text{m}$ von über 40% charakterisiert. Dies weist auf eine erhöhte Ablagerung von feinkörnigem Material hin, lässt sich aber nicht abschließend belegen.

Ein ähnliches Bild bietet sich für küstennahe Bereiche im westlichen Jadebusen. Hier werden erhöhte PAK-Gehalte gemessen (400 bis 500 $\mu\text{g kg}^{-1}$ TM), FVCOM simuliert allerdings nur eine sehr geringe Ablagerung von verklapptem Hafenschlick.

Im südöstlichen Jadebusen errechnet das Modell für einige nah beieinanderliegende Lokationen eine ausgeprägte Sedimentation (Abb. 6.2.c). Dies stimmt tendenziell an zwei Stationen, die sich in diesem Bereich befinden, mit PAK-Gehalten von knapp über 200 $\mu\text{g kg}^{-1}$ TM überein. Leider fallen zu wenige Messpunkte in das bezeichnete Gebiet, um die Simulation durch Realdaten abschließend zu bestätigen.

Die im Modell Anwendung findenden Parameter sind für den Jadebusen noch nicht abschließend optimiert. So hat die im Modell verwendete hohe Aufwirbelungsrate zur Folge, dass die Sedimentation besonders an den Randbereichen des Jadebusens von FVCOM als zu gering berechnet wird (K. Lettmann, pers. Mitteilung 2013). Ein weiterer hierfür verantwortlicher Faktor, der keinen Eingang in das Modell fand, ist die Bioturbation, die vor allem im westlichen Jadebusen eine möglicherweise nicht zu vernachlässigende Rolle spielt (vgl. Abschnitt 5.4.2).

Als Ergebnis ist festzuhalten, dass im Rahmen der Simulation keine den PAK-Datengrundlagen widersprechenden Sedimentationsprozesse festgestellt wurden. Das bedeutet, dass an Lokationen im Jadebusen, die sehr geringe PAK-Realwerte enthielten, keine hohe Akkumulation (Wert von 1) des Hafenschlicks von FVCOM berechnet wurde.

Somit unterstreicht das Sediment-Strömungsmodell bereits in diesem noch nicht ausgereiften Zwischenstadium eindrucksvoll, dass die Kontaminationssituation des Jadebusens am Beispiel der PAKs ausschließlich durch eine Punktquelle (auf den Klappstellen ausgebrachter Hafenschlick) herleitbar ist. Weitere zusätzliche landseitige Quellen (z.B. Sieleinträge) müssen darüber hinaus nicht unbedingt in Betracht gezogen werden.

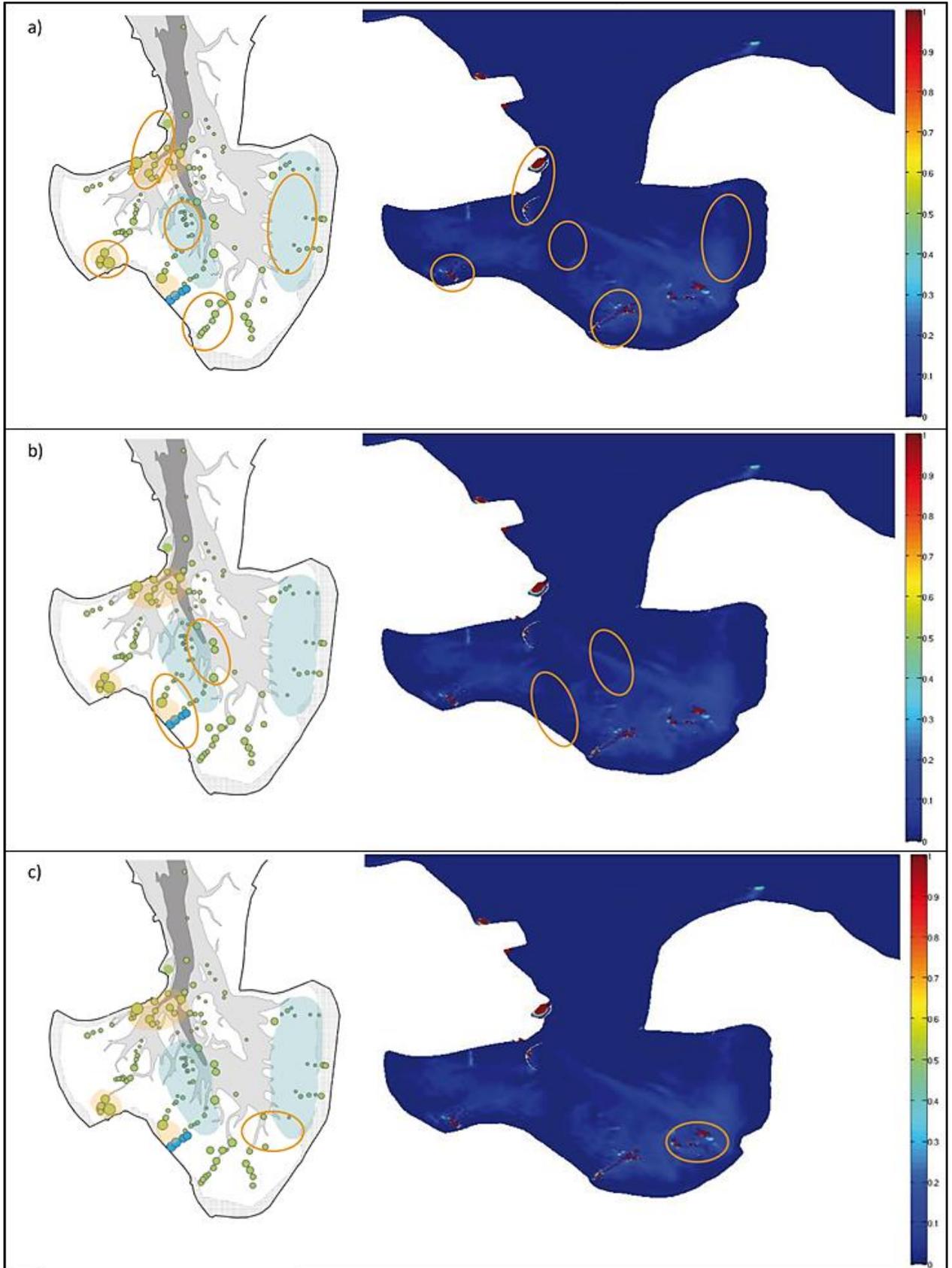


Abb. 6.2: PAK-Verteilung im Jadebusen – Vergleichende Darstellung zwischen Realwerten und Simulationsergebnissen

a) Bereiche mit guter Übereinstimmung

b) differierende Bereiche

c) aufgrund fehlender Realdaten nicht vergleichbare Bereiche

7 Zusammenfassende Schlussbetrachtung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Rahmen eines interdisziplinären Forschungsvorhabens wurden in der vorliegenden Arbeit repräsentativ für die große Gruppe der hydrophoben organischen Schadstoffe die Gehalte, Eintrittspfade und Verteilungsmechanismen polycyclischer aromatischer und fossiler Kohlenwasserstoffe im Jadebusen untersucht. Der Studie liegt ein hochauflösendes, das Untersuchungsgebiet weitgehend abdeckendes Beprobungsraster (Oberflächensedimente) zugrunde.

In 138 Proben wurden die 15 fluoreszenzaktiven, sehr empfindlich nachweisbaren EPA-PAKs bestimmt. Der Nachweis fossiler Kohlenwasserstoffe erfolgte an ausgewählten Sedimenten. Hierzu wurden *n*-Alkanverteilungen (CPI-Werte (74 Proben)) und ausgesuchte geochemische Biomarker (Hopan- und Steran-Verhältnisse (23 Proben)) herangezogen und ein Verteilungstrend für Erdölkohlenwasserstoffe im Jadebusen über einen Quotienten des C₃₀-Hopans zum internen Standard abgebildet. Die die Schadstoffverteilung beeinflussenden biotischen und abiotischen Faktoren wurden durch der Basisparameter wie die Korngrößenverteilung, TOC-Gehalte, C/N-Verhältnisse und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (Gesamtkohlenstoff) erfasst und der potentielle Anteil an „Black Carbon“ abgeschätzt.

PAK-Gehalte

Die Oberflächensedimente des Jadebusens enthalten PAK-Gehalte von unter 10 bis über 600 $\mu\text{g kg}^{-1}$ TM. Angesichts der in dieser Studie für die Bucht ermittelten natürlichen Hintergrundkonzentration von 5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ TM unterliegen somit alle Sedimente einer anthropogenen Einwirkung. Allerdings ist selbst der gemessene Höchstwert von 652 $\mu\text{g kg}^{-1}$ TM sowohl nach Bewertungskriterien der OSPAR Commission (2004) als auch des UBA (2002) als unerheblich einzustufen.

PAK-Quellen

Auf der Basis von PAK-Einzelkomponentenverhältnissen (ANT/(ANT+PHE) zu FLU/(FLU+PYR) und I123P/(I123P+BghiP) zu FLU/(FLU+PYR) sowie BaA/CHR) wird mit nur sehr wenigen Ausnahmen die Herkunft der PAKs in den Sedimenten des Jadebusens als pyrolytisch eingeordnet. Die genannten Einzelkomponentenverhältnisse wie auch der im Jadebusen sehr einheitliche PAK-Fingerprint (dominiert von PHE, FLU und PYR mit Anteilen von jeweils ca. 10%) weisen als PAK-Hauptquelle in der Re-

gion die unvollständige Verbrennung fossiler Kohlenwasserstoffe aus. Die Emissionen entstammen vornehmlich dem Hausbrand, dem Straßen- und Schiffsverkehr.

Nur an wenigen Stationen im zentralen und östlichen Jadebusen lassen sich Einzelkomponentenverhältnisse als Hinweis auf petrogene Quellen interpretieren. Dies könnte auf punktuelle Mineralöleinträge als Folge des Schiffsverkehrs zurückzuführen sein. Aufgrund der sehr geringen PAK-Summengehalte (unter $20 \mu\text{g kg}^{-1}$ TM) an den meisten der bezeichneten Standorte ist es aber auch wahrscheinlich, dass Abbauprozesse zu einer vergleichsweise starken Veränderung der PAK-Zusammensetzung führen.

PAK-Eintragspfade in den Jadebusen

Die untersuchten Oberflächensedimente des Jadebusens zeigen eine sehr einheitliche Relativverteilung der 15 EPA-PAKs (PAK-Signatur). Die große Übereinstimmung der PAK-Signatur der Sedimente mit der zweier Straßenstaubproben aus Wilhelmshaven weist die Stadt als PAK-Hauptemittenten in der Region aus.

Urbaner Oberflächenabfluss in das Hafenbecken und die anschließende Verbreitung von am Eingangsbereich des Jadebusens verklapptem Hafenschlick durch den Tidestrom wird als primärer Eintragspfad eingestuft. So lässt die Konzentrationsverteilung der PAKs im Jadebusen den Schluss zu, dass es sich bei den eng benachbarten Klappstellen um Punktquellen mit entscheidendem Einfluss im Untersuchungsgebiet handelt. Dieses wird auch durch ein auf FVCOM basierendes Strömungsmodell untermauert.

PAK-Einträge durch die Siele, die Nordsee und durch äolische Deposition werden demgegenüber als untergeordnet bewertet.

Mineralölkohlenwasserstoffe im Jadebusen

Die *n*-Alkanverteilung der Sedimente des Jadebusens spiegelt drei Eintragsquellen für den organischen Kohlenstoff wider: marine Algen, terrestrischer Detritus und Mineralöl. Das terrigene Signal dominiert hierbei im Bereich von C_{23-33} . Der Eintrag fossiler Kohlenwasserstoffe zeigt sich im Bereich der kurz- (C_{17} bis C_{21}) und langkettigen (C_{37} bis C_{43}) *n*-Alkane durch einen CPI nahe 1. Dies indiziert in Kombination mit den Steran- und Hopan-Verhältnissen in ausgewählten Proben eine flächendeckende Präsenz fossiler Kohlenwasserstoffe im gesamten Gebiet des Jadebusens. C_{30} -Hopan/ISTD-Verhältnisse repräsentativer Sedimente bilden einen lokal variierenden Belastungstrend in der Bucht ab. Die höchste Belastung wurde im Hafenbereich gefunden, wo durch die große Schiffsdichte von einem merklichen Eintrag an fossilen Kohlenwasserstoffen auszugehen ist.

Korngrößenverteilung im Jadebusen

Im Jadebusen sind alle Korngrößenklassen von grob (gekennzeichnet durch einen hohen Anteil der Fraktion $>63 \mu\text{m}$) bis fein (über 90% der Fraktion $<6,3 \mu\text{m}$) überwiegend als Mischsedimente vertreten. Die Korngrößenverteilung in der Bucht spiegelt den Einfluss der hier vorherrschenden Strömungs- und Windverhältnisse wider. Tendenziell sind die Sedimente im westlichen Jadebusen schlückiger als im östlichen. Dieser ist durch Mischwatt mit zum Teil hohem Sandanteil charakterisiert. Im eulitoralischen Bereich des zentralen Jadebusens dominieren stark sandige Sedimente.

Hohe Anteile der Fraktion $<6,3 \mu\text{m}$ in der sublitoralen Zone hinter dem Dangaster und Vareler Siel im westlichen Jadebusen sind eine Folge der hier herrschenden guten Ablagerungsbedingungen für feinkörniges Material. Ein erhöhter Feinkornanteil im Priel des zentralen Jadebusens ist möglicherweise auf eine temporäre Anreicherung von Hafenschlick zurückzuführen, der von der nahegelegenen Klappstelle Vareler Fahrwasser stammt.

Darstellung der Feinfraktion

Der für die Wechselwirkungen mit PAKs maßgebliche Anteil der Feinfraktion wird im Fall der schlückigen Jadebusenproben auch durch die kleinste im Rahmen dieser Arbeit gemessene Korngröße $<2 \mu\text{m}$ nicht optimal wiedergegeben. Alternativ wurde die Feinkornfraktion daher durch den prozentualen Al- und TOC-Gehalt, zwei gut erfassbare chemische Parameter, dargestellt. Sowohl einzeln als auch als Summe eignen sie sich als Proxy für den Tonanteil (Al korreliert in einem linearen Trend mit der Fraktion $<6,3 \mu\text{m}$) bzw. für den mit organischen Komponenten wechselwirkenden Anteil der Sedimente.

Organischer Detritus im Jadebusen

Die Herkunft des organischen Materials im Jadebusen ist auf der Grundlage von C/N-Verhältnissen von 6 bis 10 und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von $-20,48 \text{‰}$ bis $-22,98 \text{‰}$ für den Großteil aller untersuchten Proben übereinstimmend als vorwiegend marin zu klassifizieren. Die nur geringe Verschiebung der $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur weniger Sedimente in Richtung eines terrestrischen Signals ist lokal begrenzt und kann auf erodierte Torflagen in den Watten zurückzuführen sein. Deutliche Hinweise auf eine äolische Deposition von terrestrischem organischem Material sind nicht gegeben, und der landseitige Wasserzufluss durch die Siele ist vernachlässigbar gering.

Ein linearer Trend zwischen dem TOC- und dem Al- Gehalt lässt darauf schließen, dass der organische Detritus im Jadebusen überwiegend mit der Mineralfraktion assoziiert vorliegt. Abweichungen von diesem Trend bilden für einen großen Teil der sublitoralen Sedimente eine Anreicherung von freiem, partikulärem organischem Material ab. Ursache hierfür könnte eine verminderte Bioturbati-

on und eine damit einhergehende geringere Homogenisierung der Sedimente im Bereich der Priele als Resultat weniger optimaler Lebensbedingungen für Benthosorganismen sein.

Black Carbon im Jadebusen

Ein ausgeprägter linearer Trend zwischen dem PAK- und TOC-Gehalt legt intensive Wechselwirkungen zwischen beiden Parametern nahe. Vor dem Hintergrund einschlägiger Studien wird angenommen, dass diese hauptsächlich auf die feste Bindung der pyrolytischen PAKs an Black Carbon zurückzuführen sind. Die im Jadebusen erhobenen Daten lassen indirekt darauf schließen, dass es sich dabei um Rußpartikel mit einer Größe von $<2 \mu\text{m}$ handelt. Basierend auf PAK-Black-Carbon-Verhältnissen (Oen et al., 2006) wird der Anteil des Black Carbon am TOC über die PAK-Daten in den Jadebusensedimenten durchgehend auf unter 1% geschätzt. Angesichts dieser sehr geringen Mengen wurde er nicht analytisch bestimmt.

Ablagerungsprozesse des PAK-belasteten Black Carbon im Jadebusen

Vorausgesetzt, dass PAKs überwiegend fest gebunden an Black Carbon in den Jadebusen eintreten, beeinflussen dessen physikalische Eigenschaften ihre geographische Verteilung maßgeblich. Es wird angenommen, dass der PAK-belastete Black Carbon in Form von Agglomeraten z.B. mit Tonpartikeln und organischem Detritus vornehmlich in den strömungsberuhigten Bereichen der Bucht sedimentiert. Zwischen dem Black Carbon und dem als unbelastet einzustufenden, überwiegend marinen Detritus stellt sich ein „Jadebusen-spezifisches“ Verhältnis ein. Dieser Vorgang wird durch Homogenisierungsprozesse im Sediment unterstützt. Das „Jadebusen-spezifische“ Verhältnis von Black Carbon und organischem Detritus lässt sich indirekt durch ein PAK-TOC-Verhältnis von 10 bis $25 \mu\text{g}$ PAK pro g TOC ausdrücken. Abweichungen von diesem Verhältnis sind auf eine Anreicherung von Black Carbon oder lokale Einträge von organischem Material zurückzuführen. Der Einfluss von Abbauprozessen wird als untergeordnet eingestuft.

Möglicher Einfluss von Benthoslebewesen auf die lokale Akkumulation von PAKs

Erhöhte Absolutgehalte an PAKs an einer Probenahmestation (JB09-Eul-69) im westlichen Jadebusen könnten mit den hohen Abundanzen des hier ansässigen juvenilen Seeringelwurms *Hediste (Nereis) diversicolor* in Zusammenhang stehen. Durch seine Aktivitäten etwa bei der Futtersuche (Lagerung von organischem Material in seinem Tunnel) kann er zu einer Anreicherung von organischem Kohlenstoff und somit auch von PAKs im Sediment beitragen.

Vergleich der Verteilung von PAKs, Metallen und Mineralölkohlenwasserstoffen

Die geographische Verteilung von PAKs und von im Rahmen des Projektes gemessenen Metallen (Haupt- und Spurenelemente) (Beck et al., 2013) zeigt eine große Übereinstimmung. Beide Stoffgruppen sind mit der Feinkornfraktion assoziiert: pyrolytische PAKs vornehmlich durch ihre Bindung an Black Carbon, Metalle durch eine Adsorption an Tonminerale und TOC.

Somit kann über die PAK-Verteilung auf den Belastungstrend weiterer mit der Feinkornfraktion assoziierter Schadstoffe im Jadebusen geschlossen werden und umgekehrt. Alternativ besteht die Möglichkeit, diese Einschätzung auf der Basis weniger repräsentativer Schadstoffdaten und der Verteilung der Feinkornfraktion im Ablagerungsraum, ausgedrückt durch den prozentualen Anteil von Al + TOC, vorzunehmen. Sowohl der Aluminium- als auch der TOC-Gehalt lassen sich hierbei vergleichsweise einfach ermitteln.

PAKs und Mineralöl im Jadebusen weisen partiell voneinander differierende Belastungsschwerpunkte auf. Dies dürfte u.a. darauf zurückzuführen sein, dass Mineralöl ein sehr inhomogenes Komponentengemisch darstellt, dessen Verteilungsmechanismen sich zum Teil erheblich von denen an Black-Carbon gebundener PAKs unterscheiden.

Simulation der Verteilung von Hafenschlick mit FVCOM

In Kooperation mit Oliver Bleich unter Betreuung von Dr. Karsten Lettmann (Arbeitsgruppe Prof. Dr. Wolff, Physikalische Ozeanographie (Theorie)) wurde die Ausbreitung von verklapptem Hafenschlick mit einem auf FVCOM basierenden Strömungsmodell simuliert. Insgesamt stimmen die Ergebnisse dieser Modellläufe gut mit den Realwerten der vorliegenden Studie überein. Dies untermauert die hier aufgestellte Eintragshypothese von PAKs in Form von Punktquellen (Klappstellen von Schlick aus dem Hafengebiet von Wilhelmshaven) und deren anschließende Verteilung mit dem Tidestrom.

7.2 Ausblick

Langzeit-Schadstoffmonitoring im Jadebusen

In der vorliegenden Arbeit wurde der Zustand des Jadebusens hinsichtlich der Belastung mit organischen Schadstoffen am Beispiel von PAKs und fossilen Kohlenwasserstoffen engmaschig erfasst und in einen Kontext mit den Sedimentationsbedingungen und den physikalisch-chemischen Eigenschaften von PAK-haltigem Black Carbon gestellt.

Nachfolgende Messungen sollten an einem weniger umfangreichen, dafür aber repräsentativen Beprobungsraster durchgeführt werden, das die unterschiedlichen Sedimentationsräume der gesamten Bucht erfasst.

In dieses Raster sollten u.a. Sedimente in der Nähe des Dangaster Siels fallen, vor allem auch im sublitoralen Bereich, wo eine erhöhte Ablagerung von Black Carbon festgestellt wurde. Ebenso repräsentieren die derzeitig vom NLWKN eng benachbarten Beprobungsstationen im westlichen Jadebusen ein Gebiet sehr hoher Sedimentation feinkörnigen Materials und spiegeln entsprechend den in dieser Arbeit vorgestellten Daten ein Gebiet maximaler Schadstoffbelastung wider.

Lokationen in der östlichen, vor allem aber der zentralen Bucht (im eulitoralen Bereich) wären gute Referenzstationen für die Minimalbelastung im Jadebusen.

Etwa eineinhalb Jahre nach seiner Eröffnung ist der JadeWeserPort nur schlecht ausgelastet (Nicolai, 2013; Olbermann, 2013). Bei voller Auslastung mit entsprechend steigendem Schiffs- und landseitigem Güterverkehr kann es zu einem zusätzlichen Eintrag von pyrogenen PAKs und Mineralölverschmutzungen in der Jadebusenregion kommen. Dieser könnte anhand eines Vergleichs neu erhobener Daten mit denen der vorliegenden Untersuchung bewertet werden.

In den Machbarkeitsstudien zum JadeWeserPort wurden bislang mögliche Auswirkungen auf die Strömungsverhältnisse in der Jade nicht hinreichend berücksichtigt. Daraufhin entwickelten Kerner et al. (2003) verschiedene mögliche Sedimentationsszenarien im Jadebusen nach Fertigstellung und Ausbau des neuen Tiefseehafens. In diesem Zusammenhang wäre es sinnvoll, eine hieraus resultierende potentielle Änderung der Belastungsschwerpunkte im Jadebusen durch eine erneute Rasterbeprobung zu ermitteln.

Black Carbon

Der als sehr gering eingeschätzte Black-Carbon-Anteil am TOC von unter 1% und insgesamt niedrige TOC-Werte von max. 3,62% machen eine aufwändige Black-Carbon-Separierung verzichtbar. Da Black Carbon eine wichtige Rolle als Adsorptionsort für hydrophobe Schadstoffe und damit der

Schadstoffverteilung zukommt, erscheint seine konkrete Bestimmung (z.B. nach Gustafsson et al., 1997) an ausgesuchten Sedimenten mit hohem TOC-Gehalt trotzdem sinnvoll. Eine anschließende Bestimmung von Dichte, Größe und auch $\delta^{13}\text{C}$ -Werten des Black Carbon sind weitere wichtige Zusatzinformationen, um Schadstoffquellen und -dynamik präziser zu verfolgen und die in dieser Arbeit aufgestellten Hypothesen zu verfeinern. Zudem sollte bei dieser Gelegenheit die Schadstofffracht von aufkonzentriertem Black Carbon umfassend bestimmt werden.

Klappstellen

Die Klappstellen, an denen vor allem Baggergut aus den Hafenanlagen verbracht wird, haben sich als dominierende Punktquellen im Jadebusen herausgestellt. Auf der Basis der PAK-Daten ist die von ihnen ausgehende Belastung als sehr gering einzustufen und eine Verklappung vertretbar. Vor dem Hintergrund einer Schadstoffminimierung im Jadebusen ist bei einer Veränderung der Immissions-situation im Wilhelmshavener Hafenbereich diese Aussage jeweils neu zu hinterfragen.

Interdisziplinäre Betrachtung des Jadebusens

Ein Ziel des Jadebusen-Projekts war das Erstellen einer disziplinübergreifenden Datenbasis, die eine übergeordnete Bewertung der in der Bucht verlaufenden Prozesse ermöglicht und Hinweise auf kausale Zusammenhänge zulässt. Ansätze hierfür wurden in der vorliegenden Arbeit bereits mit Daten aus den Teilprojekten „organische“ und „anorganische Chemie“ sowie der „Benthosökologie“ als auch bei Beck et al. (2013) und Schückel et al. (2013) umgesetzt. Dies sollte fortgeführt werden.

So könnten beispielsweise durch eine PCA (Principal Component Analysis) unter Nutzung der für den Jadebusen vorhandenen Datensätze weitere Abhängigkeiten bzw. grundlegende Zusammenhänge aufgezeigt werden. Hieraus lassen sich Kenntnisse gewinnen, die sowohl dem Schutz des Jadebusens als langfristig zu erhaltende ökologische Einheit dienen als auch auf andere Bereiche der Deutschen Bucht übertragbar sind.

8 Literatur

- Accardi-Dey, A., Gschwend, P.M., 2001. Assessing the combined roles of natural organic matter and black carbon as sorbents in sediments. *Environmental Science & Technology* 36, 21–29.
- Adachi, K., Tainosho, Y., 2004. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. *Environment International* 30, 1009–1017.
- Ahmed, A.S., Webster, L., Pollard, P., Davies, I.M., Russell, M., Walsham, P., Packer, G., Moffat, C.F., 2006. The distribution and composition of hydrocarbons in sediments from the Fladen Ground, North Sea, an area of oil production. *Journal of Environmental Monitoring* 8, 307–316.
- Ahrens, M.J., Depree, C.V., 2010. A source mixing model to apportion PAHs from coal tar and asphalt binders in street pavements and urban aquatic sediments. *Chemosphere* 81, 1526–1535.
- Albers, P.H., 2002. Sources, fate, and effects of PAHs in shallow water environments: A review with special reference to small watercraft. *Journal of Coastal Research* 37, 143–150.
- Alberty, R.A., Reif, A.K., 1988. Standard chemical thermodynamic properties of polycyclic aromatic hydrocarbons and their isomer groups I. Benzene series. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 17, 241–253.
- Azoury, S., Tronczyński, J., Chiffolleau, J.-F., Cossa, D., Nakhlé, K., Schmidt, S., Khalaf, G., 2013. Historical records of mercury, lead, and polycyclic aromatic hydrocarbon deposition in a dated sediment core from the Eastern Mediterranean. *Environmental Science & Technology* 47, 7101–7109.
- Bärring H., Bucheli, T.D., Broman, D., Gustafsson Ö, 2002. Soot-water distribution coefficients for polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and polybrominated diphenylethers determined with the soot cosolvency-column method. *Chemosphere* 49, 515–523.
- Baumard, P., Budzinski, H., Michon, Q., Garrigues, P., Burgeot, T., Bellocq, J., 1998. Origin and bio-availability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 47, 77–90.
- Beck, M., Böning, P., Schückel, U., Stiehl, T., Schnetger, B., Rullkötter, J., Brumsack, H.-J., 2013. Consistent assessment of trace metal contamination in surface sediments and suspended particulate matter: A case study from the Jade Bay in NW Germany. *Marine Pollution Bulletin* 70, 100–111.
- Behre, K.-E., 2004. Coastal development, sea-level change and settlement history during the later Holocene in the clay district of Lower Saxony (Niedersachsen), Northern Germany. *Geological processes and human interaction on the German North Sea coast* 112, 37–53.

- van Bernem, K.-H., 2003. Einfluss von Ölen auf marine Organismen und Lebensräume. In: Lozán, J.L. (Hrsg.), Warnsignale aus Nordsee und Wattenmeer. Eine aktuelle Umweltbilanz. Wissenschaftliche Auswertungen, Hamburg, 229–233.
- BfG, 2003. Bundesanstalt für Gewässerkunde & Wasser- und Schifffahrtsamt Wilhelmshaven. Bagger- und Klappstellenuntersuchungen in der Jade. Bericht BfG-1349, Koblenz, 104 S. + Anhang.
- BfG, 2006. Bundesanstalt für Gewässerkunde. Fahrrinnenanpassung der Unter- und Außenweser an die Entwicklungen im Schiffsverkehr. Untersuchung und Beurteilung von Sedimenten der Unter- und Außenweser. Bericht BfG-1473, Koblenz, 52 S. + Anhang.
- Bibliographisches Institut GmbH, 2013. Duden.
<http://www.duden.de/>. Zuletzt geprüft am 11.12.13.
- Black, J.A., Birge, W.J., Westerman, A.G., Francis, P.C., 1983. Comparative aquatic toxicology of aromatic hydrocarbons. *Fundamental and Applied Toxicology* 3, 353–358.
- Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Umsetzung der Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie. RICHTLINIE 2008/56/EG zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Meeresumwelt (Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie). Anfangsbewertung der deutschen Nordsee nach Artikel 8 Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie. Bonn, 95 S.
<http://www.meeresschutz.info/index.php/berichte.html>. Zuletzt geprüft am 19.12.2013.
- BMU, 2011b. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Umsetzung der Europäischen Meeresstrategierahmenrichtlinie (MSRL) in Deutschland., Bonn.
<http://www.meeresschutz.info/>. Zuletzt geprüft am 19.12.2013.
- Bogdal, C., Bucheli, T.D., Agarwal, T., Anselmetti, F.S., Blum, F., Hungerbühler, K., Kohler, M., Schmid, P., Scheringer, M., Sobek, A., 2011. Contrasting temporal trends and relationships of total organic carbon, black carbon, and polycyclic aromatic hydrocarbons in rural low-altitude and remote high-altitude lakes. *Journal of Environmental Monitoring* 13, 1316–1326.
- Boll, E.S., Christensen, J.H., Holm, P.E., 2008. Quantification and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment, soil, and water spinach from Hanoi, Vietnam. *Journal of Environmental Monitoring* 10, 261–269.
- Böll, A., 2010. Bestimmung des terrestrischen Eintrags von organischem Material in die oberflächennahen Sedimente der Nordsee anhand von Archaeen- und Bakterienlipiden. Masterarbeit, Oldenburg, 104 S.
- Boyd, T., Montgomery, M., Steele, J., Pohlman, J., Reatherford, S., Spargo, B., Smith, D., 2005. Dissolved oxygen saturation controls PAH biodegradation in freshwater estuary sediments. *Microbial Ecology* 49, 226–235.

- Bray, E.E., Evans, E.D., 1961. Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 22, 2–15.
- Brenk, V., 2003. Verschmutzung der Nord- und Ostsee durch die Seeschifffahrt. In: Lozán, J.L. (Hrsg.), Warnsignale aus Nordsee und Wattenmeer. Eine aktuelle Umweltbilanz. Wissenschaftliche Auswertungen, Hamburg, 107–113.
- Brenner, R.C., Magar, V.S., Ickes, J.A., Abbott, J.E., Stout, S.A., Crecelius, E.A., Bingler, L.S., 2002. Characterization and fate of PAH-contaminated sediments at the Wyckoff/Eagle Harbor Superfund Site. *Environmental Science & Technology* 36, 2605–2613.
- Bruice, P.Y., 2011. Organische Chemie. Studieren kompakt. 5. Aufl., Pearson Studium, München, 1200 S.
- Brumsack, H.-J., 2006. The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 232, 344–361.
- Bruns, A., Berthe-Corti, L., 1999. *Fundibacter jadensis* gen. nov., sp. nov., a new slightly halophilic bacterium, isolated from intertidal sediment. *International Journal of Systematic Bacteriology* 49, 441–448.
- BSH, 2009. Bundesamt für Schifffahrt und Hydrographie. System Nordsee. Zustand 2005 im Kontext langzeitlicher Entwicklungen. Berichte des Bundesamtes für Seeschifffahrt und Hydrographie Nr. 44/2009, Hamburg und Rostock, 261 S.
- BSH, 2013. Bundesamt für Schifffahrt und Hydrographie. MARPOL Umweltübereinkommen. http://www.bsh.de/de/Meeresdaten/Umweltschutz/MARPOL_Umweltuebereinkommen/. Zuletzt geprüft am 20.12.2013.
- Bucheli, T.D., Gustafsson, Ö., 2000. Quantification of the soot-water distribution coefficient of PAHs provides mechanistic basis for enhanced sorption observations. *Environmental Science & Technology* 34, 5144–5151.
- Bucheli T.D., Gustafsson Ö., 2003. Soot sorption of non-ortho and ortho substituted PCBs. *Chemosphere* 53, 512–522.
- Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Piérard, C., Garrigues, P., 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry* 58, 85–97.
- Chang, T.S., Bartholomä, A., Flemming, B.W., 2006. Seasonal dynamics of fine-grained sediments in a back-barrier tidal basin of the German Wadden Sea (Southern North Sea). *Journal of Coastal Research* 22, 328–338.

- Chen, C., Liu, H., Beardsley, R.C., 2003. An Unstructured Grid, Finite-Volume, Three-Dimensional, Primitive Equations Ocean Model: Application to coastal ocean and estuaries. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology* 20, 159–186.
- Christensen, J.H., Hansen, A.B., Tomasi, G., Mortensen, J., Andersen, O., 2004. Integrated methodology for forensic oil spill identification. *Environmental Science & Technology* 38, 2912–2918.
- Christensen, M., Banta, G.T., Andersen, O., 2002. Effects of the polychaetes *Nereis diversicolor* and *Arenicola marina* on the fate and distribution of pyrene in sediments. *Marine Ecology Progress Series* 237, 159–172.
- Christiansen, C., Leipe, T., Witt, G., Christoffersen, L.P., Lund-Hanse, L.C., 2009. Selected elements, PCBs, and PAHs in sediments of the North Sea – Baltic Sea transition zone: sources and transport as derived from the distribution pattern. *Geografisk tidsskrift* 109, 81–94.
- Christoforidis, A., Stamatis, N., 2009. Heavy metal contamination in street dust and roadside soil along the major national road in Kavala's region, Greece. *Geoderma* 151, 257–263.
- Cooper, J.E., Bray, E.E., 1963. A postulated role of fatty acids in petroleum formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 27, 1113–1127.
- Corbett J.J., Winebrake J.J., 2008. Emissions tradeoffs among alternative marine fuels: Total fuel cycle analysis of residual oil, marine gas oil, and marine diesel oil. *Journal of the Air & Waste Management Association* 58, 538–542.
- Cornelissen, G., Gustafsson, Ö., 2004. Sorption of phenanthrene to environmental black carbon in sediment with and without organic matter and native sorbates. *Environmental Science & Technology* 38, 148–155.
- Dellwig, O., Hinrichs, J., Hild, A., Brumsack, H.-J., 2000. Changing sedimentation in tidal flat sediments of the southern North Sea from the Holocene to the present: a geochemical approach. *Journal of Sea Research* 44, 195–208.
- Depree, C., Ahrens, M., 2003. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an urbanized estuary and possible implications for source apportionment. In: Tremblay, H., Locat, J. Galvez-Cloutier, R. (Hrsg.), 2nd International Symposium on Contaminated Sediments: Characterization, Evaluation, Mitigation/Restoration, Management Strategy Performance. 26. bis 28. Mai. Quebec City, 182–188.
- Deuser, W.G., Degens, E.T., Guillard, R. R. L, 1968. Carbon isotope relationships between plankton and sea water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 32, 657–660.
- Deutsche UNESCO-Kommission e.V., 2010. Wattenmeer.
<http://www.unesco.de/welterbe-wattenmeer.html>. Zuletzt geprüft am 10.12.2013.

- DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 2004. DIN EN ISO 17993, März 2004. Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser durch HPLC mit Fluoreszenzdetektion nach Flüssig-Flüssig-Extraktion (ISO 17993:2002); Deutsche Fassung EN ISO 17993:2003. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 32 S.
- Domínguez, C., Sarkar, S.K., Bhattacharya, A., Chatterjee, M., Bhattacharya, B.D., Jover, E., Albaigés, J., Bayona, J.M., Alam, M.A., Satpathy, K.K., 2010. Quantification and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in core sediments from Sundarban Mangrove Wetland, India. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 59, 49-61.
- E.ON SE, 2012. Kraftwerk Wilhelmshaven.
<http://www.eon.com/de/ueber-uns/struktur/asset-finder/wilhelmshaven.html>. Zuletzt geprüft am 10.12.2013.
- Eglinton, G., Hamilton, R.J., 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science* 156, 1322–1335.
- Eisma, D., 1993. Sedimentation in the Dutch-German Wadden Sea. *Mitteilungen aus dem Geologisch-Paläontologischen Institut der Universität Hamburg* 74, 245–274.
- Eisma, D., Irion, G., 1988. Suspended matter and sediment transport. In: Salomons, W., Bayne, B., Duursma, E., Förstner, U. (Hrsg.), *Pollution of the North Sea*. Springer Berlin Heidelberg, 20-35.
- Evans, K.M., Gill, R.A., Robotham, P.W.J., 1990. The PAH and organic content of sediment particle size fractions. *Water, Air, & Soil Pollution* 51, 13–31.
- Exo, K.-M., Hälterlein, B., Blew, J., Garthe, S. Hüppop, O., Südbeck, P., Scheiffarth, G., 2003. Küsten- und Seevögel. In: Lozán, J.L. (Hrsg.), *Warnsignale aus Nordsee und Wattenmeer. Eine aktuelle Umweltbilanz. Wissenschaftliche Auswertungen*, Hamburg, 317–329.
- Falcão, M., Vale, C., 1995. Tidal flushing of ammonium from intertidal sediments of Ria Formosa, Portugal. *Netherlands Journal of Aquatic Ecology* 29, 239–244.
- Farrington, J.W., 2013. Oil pollution in the marine environment I: Inputs, big spills, small spills, and dribbles. *Environment: Science and Policy for Sustainable Development* 55, 3–13.
- Flemming, B.W., Nyandwi, N., 1994. Land reclamation as a cause of fine-grained sediment depletion in backbarrier tidal flats (Southern North Sea). *Netherlands Journal of Aquatic Ecology* 28, 299–307.
- Flemming, B.W., Ziegler, K., 1995. High resolution grain size distribution patterns and textural trends in the backbarrier environment of Spiekeroog Island (Southern North Sea). *Senckenbergiana maritima* 26, 1–24.
- Garrett, R.M., Rothenburger, S.J., Prince, R.C., 2003. Biodegradation of fuel oil under laboratory and arctic marine conditions. *Spill Science & Technology Bulletin* 8, 297–302.

- Ghosh, U., Zimmerman, J.R., Luthy, R.G., 2003. PCB and PAH speciation among particle types in contaminated harbor sediments and effects on PAH bioavailability. *Environmental Science & Technology* 37, 2209–2217.
- Glaser, B., Dreyer, A., Bock, M., Fiedler, S., Mehring, M., Heitmann, T., 2005. Source apportionment of organic pollutants of a highway-traffic-influenced urban area in Bayreuth (Germany) using biomarker and stable carbon isotope signatures. *Environmental Science & Technology* 39, 3911–3917.
- Götschenberg, A., Kahlfeld, A., 2008. The Jade. *Die Küste* 74, 263–274.
- Götschenberg, A., Schlüter, V., 2005. Monitoring von Baggergut-Verklappungen auf der Klappstelle "Vareler Fahrwasser" im Jadebusen. In: *Wasser und Schifffahrtsdirektion Nordwest (Hrsg.), Zwischen Weser und Ems* 39, 44–54.
- Gschwend, P.M., Hites, R.A., 1981. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 2359–2367.
- Guo, Z., Lin, T., Zhang, G., Zheng, M., Zhang, Z., Hao, Y., Fang, M., 2007. The sedimentary fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Yangtze River Estuary coastal sea for the past century. *Science of The Total Environment* 386, 33–41.
- Gustafsson, Ö., Gschwend, P.M., 1997. Soot as a strong partition medium for polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic systems. In: *Eganhouse R. P. (Hrsg.), Molecular markers in environmental geochemistry*, 671. American Chemical Society. ACS Symposium Series, 365–381.
- Gustafsson, Ö., Haghseta, F., Chan, C., MacFarlane, J., Gschwend, P.M., 1997. Quantification of the dilute sedimentary soot phase: Implications for PAH speciation and bioavailability. *Environmental Science & Technology* 31, 203–209.
- Han, J., Calvin, M., 1969. Hydrocarbon distribution of algae and bacteria and microbial activity in sediments. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 64, 436–443.
- Harrison, R.M., Smith, D.J.T., Luhana, L., 1996. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U.K. *Environmental Science & Technology* 30, 825–832.
- Hayes, J., 1993. Factors controlling ^{13}C contents of sedimentary organic compounds: Principles and evidence. *Marine Geology* 113, 111–125.
- Head, I.M., Jones, D.M., Röling, W. F. M., 2006. Marine microorganisms make a meal of oil. *Nature Reviews Microbiology* 4, 173–182.
- Hedges, J.I., Keil, R.G., Benner, R., 1997. What happens to terrestrial organic matter in the ocean? *Organic Geochemistry* 27, 195–212.

- Hedges, J.I., Oades, J., 1997. Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments. *Organic Geochemistry* 27, 319–361.
- Hergert, W., Wriedt, T (Hrsg.), 2012. *The Mie Theory: Basics and Applications*. Springer Series in Optical Sciences. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 259 S.
- Hesty Energy B.V., 2011. Hesty Energy completes purchase of Wilhelmshaven refinery, tank farm and marine terminal.
<http://www.hesty-energy.com/Hesty/downloads/01Sept2011PressRelease.pdf>. Zuletzt geprüft am 19.12.2013.
- Irion, G., 1994. Morphological, sedimentological and historical evolution of the Jade Bay, Southern North Sea. *Senckenbergiana maritima*, 24, 171–186.
- Jarvie, H.P., Neal, C., Tappin, A.D., 1997. European land-based pollutant loads to the North Sea: An analysis of the Paris Commission data and review of monitoring strategies. *Science of the Total Environment* 194–195, 39–58.
- Jonkers, M.T., Koelmans, A.A., 2002. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to soot and soot-like materials in the aqueous environment: mechanistic considerations. *Environmental Science & Technology* 36, 3725–3734.
- Juhasz, A.L., Naidu, R., 2000. Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene. *International Biodeterioration & Biodegradation* 45, 57–88.
- Kammann, U., Haarich, M., 2009. PAK-Metaboliten in Fischen aus der Nordsee 1999 -2006. Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie (BSH), Hamburg, 8 S.
http://www.blmp-online.de/PDF/Indikatorberichte/2009_03_s.pdf. Zuletzt geprüft am 13.12.2013.
- Karlsson, K., Viklander, M., 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water and sediment from gully pots. *Water, Air, & Soil Pollution* 188, 271–282.
- Keil, R.G., Tsamakis, E., Fuh, C.B., Giddings, J.C., Hedges, J.I., 1994. Mineralogical and textural controls on the organic composition of coastal marine sediments: Hydrodynamic separation using SPLIT-fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 879–893.
- Kerner, M., Jacobi, A., Rolinski, S., 2003. *Die Umweltauswirkungen des JadeWeserPort: Hydromorphologische und ökologische Auswirkungen des geplanten Tiefwasserhafens in Wilhelmshaven unter Einbeziehung des Alternativstandorts Cuxhaven*. WWF Deutschland, Frankfurt am Main, 31 S.
http://www.wwf.de/fileadmin/fm-wwf/Publikationen-PDF/WWF_Studie_Tiefwasserhafen.pdf.
Zuletzt geprüft am 09.01.2013.

- Khalili, N.R., Scheff, P.A., Holsen, T.M., 1995. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment* 29, 533–542.
- Killops, S.D., Killops, V.J., 2005. *Introduction to Organic Geochemistry*. 2. Aufl., Blackwell Publishing Ltd, Malden 404 S.
- Klamer, H.J.C., Leonards, P.E.G., Lamoree, M.H., Villerius, L.A., Åkerman, J.E., Bakker, J.F., 2005. A chemical and toxicological profile of Dutch North Sea surface sediments. *Chemosphere* 58, 1579–1587.
- Koelmans A.A., Jonkers, M.T.O., Cornelissen, G., Bucheli T.D., Van Noort, P.C.M., Gustafsson Ö., 2006. Black carbon: the reverse of its dark side. *Chemosphere* 63, 365–377.
- Kose, T., Yamamoto, T., Anegawa, A., Mohri, S., Ono, Y., 2008. Source analysis for polycyclic aromatic hydrocarbon in road dust and urban runoff using marker compounds. *Desalination* 226, 151–159.
- Kranck, K., 1973. Flocculation of suspended sediment in the sea. *Nature* 246, 348–350.
- Lang, G., 2003. Ein Beitrag zur Tidedynamik der Innenjade und des Jadebusens. In: Bundesanstalt für Wasserbau (Hrsg.), *Mitteilungsblatt Nr. 86*, 33–42.
- de Leeuw, J. W., Versteegh, G.M., Bergen, P., 2006. Biomacromolecules of algae and plants and their fossil analogues. *Plant Ecology* 182, 209–233.
- Li, C.K., Kamens, R.M., 1993. The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 27, 523–532.
- Little-Gadow, S., Schäfer, A., 1974. Schwermetalle in den Sedimenten der Jade. Bestandsaufnahme und Vergleich mit der inneren Deutschen Bucht. *Senckenbergiana maritima* 6, 161–174.
- Livingstone, D.R., 1993. Biotechnology and pollution monitoring: Use of molecular biomarkers in the aquatic environment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 57, 195–211.
- de Luca, G., Furesi, A., Leardi, R., Micera, G., Panzanelli, A., Piu, P.C., Sanna, G., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons assessment in the sediments of the Porto Torres Harbor (Northern Sardinia, Italy). *Marine Chemistry* 86, 15–32.
- de Luca, G., Furesi, A., Micera, G., Panzanelli, A., Piu, P.C., Pilo, M.I., Spano, N., Sanna, G., 2005. Nature, distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments of Olbia harbor (Northern Sardinia, Italy). *Marine Pollution Bulletin* 50, 1223–1232.
- Luch, A., Jacob, J., 2004. Dibenzo[a,l]pyren, ein polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff mit außergewöhnlichen biologischen Wirkungen: Analytik, Umweltrelevanz und Bioaktivierung. In: Deutsche Forschungsgemeinschaft DFG (Hrsg.), *Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, 27–41.

- Lyard, F., Lefevre, F., Letellier, T., Francis, O., 2006. Modelling the global ocean tides: modern insights from FES2004. *Ocean Dynamics* 56, 394–415.
- Magi, E., Bianco, R., Ianni, C., Di Carro, M., 2002. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea. *Environmental Pollution* 119, 91–98.
- Mai, B., Qi, S., Zeng, E.Y., Yang, Q., Zhang, G., Fu, J., Sheng, G., Peng, P., Wang, Z., 2003. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal region of Macao, China: Assessment of input sources and transport pathways using compositional analysis. *Environmental Science & Technology* 37, 4855–4863.
- Mangelsdorf, K., 2000. Rekonstruktion der klimatischen und ozeanographischen Bedingungen am kalifornischen Kontinentalrand während des Spätquartärs anhand organisch-geochemischer Indikatoren. Dissertation, Oldenburg, 177 S. + Anhang.
- May, E.W., Wasik, S.P., 1978. Determination of the solubility behavior of some polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Analytical Chemistry* 50, 997–1000.
- Mayer, L.M., 1994. Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 1271–1284.
- Meyers, P.A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology* 114, 289–302.
- Meyers, P.A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry* 27, 213–250.
- Meyer-Stüve, S., 2010. Untersuchung von Oberflächensedimenten des Jadebusens auf mögliche Erdölkontamination und potentielle Indikatoren für frühdiagenetische Redoxprozesse. Bachelorarbeit, 52 S. + Anhang.
- Middelburg, J.J., Nieuwenhuize, J., van Breugel, P., 1999. Black carbon in marine sediments. *Marine Chemistry* 65, 245–252.
- Mill, T., Mabey, R., Lan, B.Y., Baraze, A., 1981. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Chemosphere* 10, 1281–1290.
- Nadal, M., Wargent, J., Jones, K., Paul, N., Schuhmacher, M., Domingo, J., 2006. Influence of UV-B radiation and temperature on photodegradation of PAHs: Preliminary results. *Journal of Atmospheric Chemistry* 55, 241–252.
- Neff, J.M., 1979. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment, sources, fates, and biological effects. *Applied Science*, London, 262 S.
- Neff, J.M., Stout, S.A., Gunster, D.G., 2005. Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: Identifying sources and ecological hazard. *Integrated Environmental Assessment and Management* 1, 22–33.

- Nicolai, B., 2013. Der Jade-Weser-Port verkommt zum Geisterhafen. Die Welt, 10. April. 2013.
- Nielsen, A.M., Eriksen, N.T., Iversen, J.J., Riisgård, H.U., 1995. Feeding, growth and respiration in the polychaetes *Nereis diversicolor* (facultative filter-feeder) and *N. virens* (omnivorous) – a comparative study. *Marine Ecology Progress Series* 125, 149–158.
- NLWKN, 2010. Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz. Praxistest Monitoring Küste 2008: Seegraskartierung. Gesamtbestandserfassung der eulitoralischen Seegrassbestände im Niedersächsischen Wattenmeer und Bewertung nach EG-Wasserrahmenrichtlinie. *Küstengewässer und Ästuare* 2/2010, 62 S.
http://www.nationalpark-wattenmeer.de/sites/default/files/media/pdf/Seegras_2008_Adolph_2010.pdf. Zuletzt geprüft am 31.10.2013.
- Nord-West Oelleitung GmbH, 2012. Die Mineralölversorgung sicherstellen.
<https://www.nwowhv.de/c/index.php/de/>. Zuletzt geprüft am 10.12.13.
- Oen, A.M.P., Cornelissen, G., Breedveld, G.D., 2006. Relation between PAH and black carbon contents in size fractions of Norwegian harbor sediments. *Environmental Pollution* 141, 370–380.
- Olbermann, H.J., 2013. Riesenpleite statt Riesenschiffe. *Wirtschaftswoche*, 31. Mai 2013.
- O'Leary, M.H., 1981. Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochemistry* 20, 553–567.
- O'Leary, M.H., 1988. Carbon isotopes in photosynthesis. *BioScience* 38, 328–336.
- Olivier, M., Desrosiers, G., Caron, A., Retière, C., Caillou, A., 1995. Réponses comportementales des polychètes *Nereis diversicolor* (O.F. Müller) et *Nereis virens* (Sars) aux stimuli d'ordre alimentaire: Utilisation de la matière organique particulaire (algues et halophytes). *Canadian Journal of Zoology* 73, 2307–2317.
- Ollivon, D., Blanchard, M., Garban, B., 1999. PAH fluctuations in rivers in the Paris region (France): Impact of floods and rainy events. *Water, Air, & Soil Pollution* 115, 429–444.
- Ololade, I.A., Lajide, L., 2010. Exposure level and bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in edible marine organisms. *Journal of Environmental Indicators*, 69–88.
- Oost, A., Hoekstra, P., Wiersma, A., Flemming, B., Lammerts, E., Pejrup, M., Hofstede, J., van der Valk, B., Kiden, P., Bartholdy, J., van der Berg, M., Vos, P., Vries, S. de, Wang, Z., 2012. Barrier island management: Lessons from the past and directions for the future. *Ocean & Coastal Management* 68, 18–38.
- Orians, K.J., Bruland, K.W., 1986. The biogeochemistry of aluminum in the Pacific Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 78, 397–410.

- OSPAR Commission, 2004. OSPAR/ICES Workshop on the evaluation and update of background reference concentrations (B/RCs) and ecotoxicological assessment criteria (EACs) and how these assessment tools should be used in assessing contaminants in water, sediment and biota. 9th to 13th February 2004. Final Report. The Hague, 167 S.
www.vliz.be/imisdocs/publications/152334.pdf. Zuletzt geprüft am 20.12.2013.
- OSPAR Commission, 2009. Assessment of the impacts of shipping on the marine environment. Monitoring and Assessment Series 440, London, 34 S.
http://qsr2010.ospar.org/media/assessments/p00440_Shipping_Assessment.pdf. Zuletzt geprüft am 19.12.2013.
- OSPAR Commission, 2010a. Offshore oil and gas industry. In: OSPAR Commission (Hrsg.), Quality Status Report 2010, London, 63–70.
<http://qsr2010.ospar.org/en/ch07.html>. Zuletzt geprüft am 14.09.2013.
- OSPAR Commission, 2010b. Other human uses and impacts. In: OSPAR Commission (Hrsg.), Quality Status Report 2010, London, 91–100.
<http://qsr2010.ospar.org/en/ch09.html>. Zuletzt geprüft am 14.09.2013.
- OSPAR Commission, 2010c. Regional summaries. Region II – Greater North Sea. In: OSPAR Commission (Hrsg.), Quality Status Report 2010, London, 154–155.
http://qsr2010.ospar.org/en/ch12_02.html. Zuletzt geprüft am 14.09.2013.
- Ourisson, G., Albrecht, P., Rohmer, M., 1979. The Hopanoids: palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure and Applied Chemistry* 51, 709–729.
- Page, P.D., Douglas, G.S., Bence, A.E., 1995. Identification of hydrocarbon sources in the benthic sediments of Prince William Sound and the Gulf of Alaska following the Exxon Valdez oil spill. In: Wells P.; Butler J.M.; Hughes J.S. (Hrsg.), *Exxon Valdez Oil Spill: Fate and Effects in Alaskan Waters*. Nr. 1219. ASTM, Philadelphia, 41–83.
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005. *The biomarker guide*, 2. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge, UK, New York, 471 S.
- Prahl, F.G., de Lange, G.J., Scholten, S., Cowie, G.L., 1997. A case of post-depositional aerobic degradation of terrestrial organic matter in turbidite deposits from the Madeira Abyssal Plain. *Organic Geochemistry of Paleoclimatic Markers: Production, Preservation and Modeling* 27, 141–152.
- Prince, R.C., Garrett, R.M., Bare, R.E., Grossman, M.J., Townsend, T., Suflita, J.M., Lee, K., Owens, E.H., Sergy, G.A., Braddock, J.F., Lindstrom, J.E., Lessard, R.R., 2003. The roles of photooxidation and biodegradation in long-term weathering of crude and heavy fuel oils. *Spill Science & Technology Bulletin* 8, 145–156.

- Le Provost, C., Genco, M.L., Lyard, F., Vincent, P., Canceil, P., 1994. Spectroscopy of the world ocean tides from a finite element hydrodynamic model. *Journal of Geophysical Research* 99, 24777–24797.
- Le Provost, C., Lyard, F., Molines, J.M., Genco, M.L., Rabilloud, F., 1998. A hydrodynamic ocean tide model improved by assimilating a satellite altimeter-derived data set. *Journal of Geophysical Research* 103, 5513–5529.
- van Raaphorst, W., Malschaert, J.F., 1996. Ammonium adsorption in superficial North Sea sediments. *Continental Shelf Research* 16, 1415–1435.
- Radke, M., Willsch, H., Welte, D.H., 1980. Preparative hydrocarbon group type determination by automated medium pressure liquid chromatography. *Analytical Chemistry* 52, 406–411.
- Rat der Europäischen Union, 1998. Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch.
- Ravindra, K., Bencs, L., Wauters, E., de Hoog, J., Deutsch, F., Roekens, E., Bleux, N., Berghmans, P., van Grieken, R., 2006. Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment* 40, 771–785.
- Ravindra, K., Sokhi, R., van Grieken, R., 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment* 42, 2895–2921.
- Reineking, B., Fleet, D.E., 2003. Einfluss von Öl auf Seevögel und Meeressäuger. In: Lozán, J.L. (Hrsg.), Warnsignale aus Nordsee und Wattenmeer. Eine aktuelle Umweltbilanz. Wissenschaftliche Auswertungen, Hamburg, 235–238.
- Rinne, E., Rygg, E., Senneset, L., Paetzel, M., Liebezeit, G., 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of the outer Jade Bay, southern North Sea. *Marine Biodiversity* 35, 221–233.
- Rockne, K.J., Shor, L.M., Young, L.Y., Taghon, G.L., Kosson, D.S., 2002. Distributed sequestration and release of PAHs in weathered sediment: The role of sediment structure and organic carbon properties. *Environmental Science & Technology* 36, 2636–2644.
- Rothermich, M.M., Hayes, L.A., Lovley, D.R., 2002. Anaerobic, sulfate-dependent degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum-contaminated harbor sediment. *Environmental Science & Technology* 36, 4811–4817.
- Rusch, A., Huettel, M., Forster, S., 2000. Particulate organic matter in permeable marine sands — Dynamics in time and depth. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 51, 399–414.

- Saeed, T., Ali, L.N., Al-Bloushi, A., Al-Hashash, H., Al-Bahloul, M., Al-Khabbaz, A., Al-Khayat, A., 2011. Effect of environmental factors on photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water-soluble fraction of Kuwait crude oil in seawater. *Marine Environmental Research* 72, 143–150.
- Scaps, P., 2002. A review of the biology, ecology and potential use of the common ragworm *Hediste diversicolor* (O.F. Müller) (Annelida: Polychaeta). *Hydrobiologia* 470, 203–218.
- Scholz-Böttcher, B., Ahlf, S., Vázquez-Gutiérrez, F., Rullkötter, J., 2009. Natural vs. anthropogenic sources of hydrocarbons as revealed through biomarker analysis: A case study in the southern Gulf of Mexico. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 61, 47–56.
- Schückel, U., Beck, M., Kröncke, I., 2013. Spatial variability in structural and functional aspects of macrofauna communities and their environmental parameters in the Jade Bay (Wadden Sea Lower Saxony, southern North Sea). *Helgoland Marine Research* 67, 121–136.
- Schwarzbauer, J., Littke, R., Weigelt, V., 2000. Identification of specific organic contaminants for estimating the contribution of the Elbe river to the pollution of the German Bight. *Organic Geochemistry* 31, 1713–1731.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1979. The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 111–126.
- Sicre, M.A., Marty, J.C., Saliot, A., Aparicio, X., Grimalt, J., Albaiges, J., 1987. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: Occurrence and origin. *Atmospheric Environment* 21, 2247–2259.
- Simcik, M.F., Eisenreich, S.J., Lioy, P.J., 1999. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmospheric Environment* 33, 5071–5079.
- Skoog, D.A., Leary, J.J., 1996. *Instrumentelle Analytik. Grundlagen, Geräte und Anwendungen*. 4. Aufl., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 898 S.
- Soclo, H., Garrigues, P., Ewald, M., 2000. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: Case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Marine Pollution Bulletin* 40, 387–396.
- Solé, M., Kopecka-Pilarczyk, J., Blasco, J., 2009. Pollution biomarkers in two estuarine invertebrates, *Nereis diversicolor* and *Scrobicularia plana*, from a Marsh ecosystem in SW Spain: Arsenic geochemistry, transport mechanism in the soil-plant system, human and animal health issues. *Environment International* 35, 523–531.
- Stadt Wilhelmshaven, 2013. Internetportal.
<http://www.wilhelmshaven.de/>. Zuletzt geprüft am 10.12.2013.

- Staniszewska, M., Burska, D., Sapota, G., Bogdaniuk, M., Borowiec, K., Nosarzewska, I., Bolałek, J., 2011. The relationship between the concentrations and distribution of organic pollutants and black carbon content in benthic sediments in the Gulf of Gdańsk, Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin* 62, 1464–1475.
- Still, C.J., Berry, J.A., Collatz, G.J., DeFries, R.S., 2003. Global distribution of C₃ and C₄ vegetation: Carbon cycle implications. *Global Biogeochemical Cycles* 17, 1–14.
- Stout, S.A., Magar, V.S., Uhler, R.M., Ickes, J., Abbott, J., Brenner, R., 2001. Characterization of naturally-occurring and anthropogenic PAHs in urban sediments—Wycoff/Eagle Harbor Superfund Site. *Environmental Forensics* 2, 287–300.
- Stout, S.A., Uhler, A.D., Emsbo-Mattingly, S.D., 2004. Comparative evaluation of background anthropogenic hydrocarbons in surficial sediments from nine urban waterways. *Environmental Science & Technology* 38, 2987–2994.
- Streif, H., 1990. Das ostfriesische Küstengebiet. Nordsee, Inseln, Watten und Marschen, 2. Aufl., Gebr. Borntraeger, Berlin, Stuttgart, 376 S.
- Stronkhorst, J., Ariese, F., van Hattum, B., Postma, J.F., de Kluijver, M., Den Besten, P.J., Bergman, M.J.N., Daan, R., Murk, A.J., Vethaak, A.D., 2003. Environmental impact and recovery at two dumping sites for dredged material in the North Sea. *Environmental Pollution* 124, 17–31.
- Suess, M.J., 1976. The environmental load and cycle of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Science of The Total Environment* 6, 239–250.
- Szava-Kovats, R.C., 2008. Grain-size normalization as a tool to assess contamination in marine sediments: Is the <63 µm fraction fine enough? *Marine Pollution Bulletin* 56, 629–632.
- Tang, Y.J., Carpenter, S.D., Deming, J.W., Krieger-Brockett, B., 2006. Depth-related influences on biodegradation rates of phenanthrene in polluted marine sediments of Puget Sound, WA. *Marine Pollution Bulletin* 52, 1431–1440.
- Terschak, J.A., Henrichs, S.M., Shaw, D.G., 2003. Phenanthrene adsorption and desorption by melanoidins and marine sediment humic acids. Final report: OCS Study MMS 2004-001. University of Alaska Coastal Marine Institute, University of Alaska Fairbanks and USDO, MMS, Alaska OCS Region, 65 S.
<http://clu-in.org/download/contaminantfocus/sediments/phenanthrene-marine2004-001.pdf>.
Zuletzt geprüft am 12.03.2012.
- Thorsen, W.A., Cope, W.G., Shea, D., 2004. Bioavailability of PAHs: Effects of soot carbon and PAH source. *Environmental Science & Technology* 38, 2029–2037.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. Petroleum formation and occurrence. 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, 699 S.

- Tuvikene, A., 1995. Responses of fish to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Annales Zoologici Fennici* 32, 295–309.
- U.S. EPA, 1978. U.S. Environmental Protection Agency. List of Toxic Pollutants. Code of Federal regulations 40 CFR 401.15. Washington, DC.
http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/pollutants.cfm. Zuletzt geprüft am 10.12.2013.
- U.S. EPA, 1986. U.S. Environmental Protection Agency. Health effects assessment for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) EPA/540/1-86/013 (NTIS PB86134244). Washington, DC.
http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=38617. Zuletzt geprüft am 20.12.2013.
- U.S. EPA, 2002. U.S. Environmental Protection Agency. Guidelines for the bioremediation of marine shorelines and freshwater wetlands. Washington, DC, 163 S.
http://www.epa.gov/osweroe1/docs/oil/edu/bioremed.pdf. Zuletzt geprüft am 01.10.2012.
- U.S. EPA, 2011. Environmental Protection Agency. Health effects assessment for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Washington, DC, 61 S.
http://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/2000FD6E.PDF?ZyActionP=PDF&Client=EPA&Index=1986%20Thru%201990&File=D%3A%5CZYFILES%5CINDEX%20DATA%5C86THRU90%5CTXT%5C00000007%5C2000FD6E.txt&Query=&SearchMethod=1&FuzzyDegree=0&User=ANONYMOUS&Password=anonymous&QField=&UseQField=&IntQFieldOp=0&ExtQFieldOp=0&Docs=. Zuletzt geprüft am 21.02.2013.
- UBA, 2002. Ermittlung der gewässerseitigen Einträge von Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) in die Nordsee auf der Basis einer harmonisierten Methodik (internationales Pilotprojekt). Texte 56/02, Berlin, 76 S.
- UBA, 2008. Umweltbundesamt. Nationaler Durchführungsplan unter dem Stockholmer Abkommen zu persistenten organischen Schadstoffen (POPs). Forschungsbereich 205 67 444 UBA-FB 001094. Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Dessau-Roßlau, 142 S.
- UBA, 2012a. Umweltbundesamt. Polycyclic aromatic hydrocarbons - Harmful to the environment! Toxic! Inevitable?, Dessau-Roßlau, 24 S.
- UBA, 2012b. Umweltbundesamt. Schifffahrt.
http://www.umweltbundesamt.de/themen/wasser/gewaesser/meere/nutzung-belastungen/schifffahrt. Zuletzt geprüft am 11.12.2013.
- Varanasi, U. (Hrsg.), 1989. Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment. CRC Press Inc, 352 S.

- Venosa, A.D., Suidan, M.T., King, D., Wrenn, B.A., 1997. Use of hopane as a conservative biomarker for monitoring the bioremediation effectiveness of crude oil contaminating a sandy beach. *J Ind Microbiol Biotech* 18, 131–139.
- Volkman, J.K., 2006. Lipid markers for marine organic matter. In: Volkman, J.K. (Hrsg.), *Marine organic matter: Biomarkers, isotopes and DNA*. Springer, Berlin, Heidelberg, 27–71.
- Wang, J., Jia, C.R., Wong, C.K., Wong, P.K., 2000. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons created in lubricating oils. *Water, Air, & Soil Pollution* 120, 381–396.
- Wang, X.-C., Zhang, Y.-X., Chen, R.F., 2001. Distribution and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor, United States. *Marine Pollution Bulletin* 42, 1139–1149.
- Wedepohl, K.H., 1971. Environmental influences on the chemical composition of shales and clays. *Physics and Chemistry of Earth* 8, 305–333.
- Witt, G., Trost, E., 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of the Baltic Sea and of the German coastal waters. *Chemosphere* 38, 1603–1614.
- Wöstmann, R., 2007. Biomarker in torfbildenden Pflanzen und ihren Ablagerungen im nordwestdeutschen Küstenraum als Indikatoren nacheiszeitlicher Vegetationsänderungen. Dissertation, Oldenburg, 185 S. + Anhang.
- WSA, 2009a. Wasser- und Schifffahrtsamt Wilhelmshaven. Jahres-Presseinformation Nr. 13/2009: Bau und Unterhaltung der Marineanlagen 2008 und 2009, Wilhelmshaven, 6 S.
- WSA, 2009b. Wasser- und Schifffahrtsamt Wilhelmshaven. Schifffahrtsstraßen.
<http://www.wsa-wilhelmshaven.de/wasserstrassen/index.html>. Zuletzt geprüft am 19.12.2013.
- WSA, 2010. Wasser- und Schifffahrtsamt Wilhelmshaven. Jahres-Presseinformation Nr.11/2010: Bau und Unterhaltung der Marineanlagen Rückblick auf das Jahr 2009, Wilhelmshaven, 6 S.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S., 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33, 489–515.
- Zander, M., 1995. Polycyclische Aromaten: Kohlenwasserstoffe und Fullerene. Teubner, Stuttgart, 264 S.
- Zegouagh, Y., Derenne, S., Largeau, C., Bardoux, G., Mariotti, A., 1998. Organic matter sources and early diagenetic alterations in Arctic surface sediments (Lena River delta and Laptev Sea, Eastern Siberia), II.: Molecular and isotopic studies of hydrocarbons. *Organic Geochemistry* 28, 571–583.
- Zereini, F., Alt, F., Messerschmidt, J., Wiseman, C., Feldmann, I., von Bohlen, A., Müller, J., Liebl, K., Püttmann, W., 2005. Concentration and distribution of heavy metals in urban airborne particulate matter in Frankfurt am Main, Germany. *Environmental Science & Technology* 39, 2983–2989.

Zhao, H., Yin, C., Chen, M., Wang, W., Jefferies, C., Shan, B., 2009. Size distribution and diffuse pollution impacts of PAHs in street dust in urban streams in the Yangtze River Delta. *Journal of Environmental Sciences* 21, 162–167

9. Anhang

Tabelle A.1: PAK-Gehalte und -Quotienten in den Oberflächensedimenten des Jadebusens

Station	ICMB-Nr.	Summe PAK [µg kg ⁻¹ TM]	Summe ^{a)} PAK [µg kg ⁻¹ TM]	BaA/CHR	FLU/ (FLU+PYR)	ANT/ (ANT+PHE)	IP/ (IP+BP)	PYR/FLU	BP/FLU
Eulitorale Proben									
JB09-Eul-1	10139	103,6	312,7	0,76	0,56	0,09	0,49	0,78	0,66
JB09-Eul-2	10140	10,0	276,0	1,07	0,52	0,11	0,63	0,92	0,61
JB09-Eul-3	10141	108,5	313,2	0,99	0,56	0,11	0,41	0,80	0,54
JB09-Eul-4	10142	7,1	369,8	1,79	0,54	0,09	0,66	0,87	0,59
JB09-Eul-5	10143	163,5	558,9	0,96	0,56	0,12	0,41	0,78	0,62
JB09-Eul-6	10144	39,7	127,8	0,84	0,54	0,10	0,69	0,86	0,02
JB09-Eul-7	10145	50,0	679,1	0,72	0,64	0,10	0,44	0,57	1,89
JB09-Eul-8	10146	13,1	241,2	1,11	0,56	0,13	0,61	0,77	0,57
JB09-Eul-9	10147	10,5	165,8	0,86	0,59	0,06	n.b.	0,71	0,71
JB09-Eul-11	10149	15,0	396,9	0,57	0,50	0,05	0,38	1,02	3,32
JB09-Eul-12	10150	159,5	342,6	0,67	0,59	0,13	0,46	0,71	0,32
JB09-Eul-13	10151	56,4	366,9	0,70	0,57	0,09	0,42	0,76	0,58
JB09-Eul-16	10154	66,0	214,4	1,08	0,60	0,17	0,20	0,67	0,61
JB09-Eul-17	10155	15,2	232,8	1,09	0,59	0,15	0,55	0,69	0,36
JB09-Eul-18	10156	17,1	310,5	1,17	0,51	0,11	n.b.	0,96	0,47
JB09-Eul-19	10157	36,1	2174,1	1,24	0,55	0,11	0,43	0,83	0,20
JB09-Eul-26	10164	246,4	351,4	0,80	0,57	0,14	0,45	0,76	0,30
JB09-Eul-27	10165	117,7	261,5	0,65	0,25	0,12	0,46	3,05	2,08
JB09-Eul-28	10166	197,4	337,0	0,66	0,57	0,17	0,45	0,74	0,50
JB09-Eul-29	10167	135,8	242,1	0,68	0,50	0,16	0,42	1,01	0,71
JB09-Eul-30	10168	251,4	374,7	0,65	0,53	0,16	0,51	0,90	0,26
JB09-Eul-31	10169	70,8	204,9	0,65	0,51	0,12	0,41	0,97	0,57
JB09-Eul-32	10170	147,0	898,0	0,49	0,58	0,18	0,43	0,72	0,40
JB09-Eul-33	10171	62,1	180,1	0,63	0,62	0,11	0,44	0,61	0,51
JB09-Eul-36	10174	22,4	51,5	0,69	0,56	n.b.	0,47	0,79	0,64
JB09-Eul-38	10176	28,0	35,5	0,65	0,61	0,06	0,47	0,65	0,51
JB09-Eul-39	10177	18,6	84,4	1,10	0,59	0,12	0,41	0,68	0,83
JB09-Eul-40	10178	300,1	378,0	0,78	0,57	0,13	0,44	0,76	0,35
JB09-Eul-41	10179	67,6	220,5	1,05	0,56	0,16	0,16	0,80	0,95
JB09-Eul-46	10184	183,9	370,6	0,62	0,57	0,14	0,42	0,77	0,47
JB09-Eul-47	10185	104,4	157,6	0,70	0,58	0,17	0,53	0,71	0,47
JB09-Eul-48	10186	72,9	258,8	0,70	0,55	0,18	0,52	0,81	0,74
JB09-Eul-49	10187	226,1	4594,8	0,86	0,57	0,15	0,38	0,76	0,43
JB09-Eul-53	10191	70,9	202,7	0,71	0,60	0,16	0,40	0,67	0,51
JB09-Eul-54	10192	44,8	307,1	0,69	0,57	0,12	0,48	0,75	0,21
JB09-Eul-55	10193	15,9	356,6	0,63	0,53	0,13	0,13	0,90	1,83
JB09-Eul-56	10194	58,3	192,3	0,74	0,53	0,13	0,47	0,90	0,77
JB09-Eul-57	10195	336,2	632,1	0,84	0,55	0,21	0,46	0,83	0,38
JB09-Eul-58	10196	114,2	238,8	0,83	0,51	0,21	0,42	0,97	0,53
JB09-Eul-59	10197	221,3	334,9	1,13	0,56	0,57	0,44	0,77	0,39
JB09-Eul-60	10198	328,0	434,3	0,87	0,57	0,17	0,51	0,77	0,46
JB09-Eul-61	10199	304,0	448,6	0,74	0,56	0,20	0,45	0,80	0,45
JB09-Eul-63	10201	65,9	309,7	0,96	0,56	0,11	0,93	0,77	0,02

a) bezogen auf die Fraktion <20 µm

Fortsetzung von Tab. A.1

Station	ICMB-Nr.	Summe PAK [µg kg ⁻¹ TM]	Summe PAK ^{a)} [µg kg ⁻¹ TM]	BaA/CHR	FLU/ (FLU+PYR)	ANT/ (ANT+PHE)	IP/ (IP+BP)	PYR/FLU	BP/FLU
JB09-Eul-64	10202	137,5	361,4	0,85	0,58	0,12	0,81	0,72	0,02
JB09-Eul-65	10203	101,7	472,1	0,80	0,57	0,09	0,69	0,75	0,53
JB09-Eul-66	10204	117,5	279,4	0,75	0,56	0,13	0,45	0,77	0,55
JB09-Eul-67	10205	168,2	370,8	0,83	0,57	0,12	0,45	0,77	0,50
JB09-Eul-68	10206	206,8	362,1	1,22	0,57	0,12	0,51	0,75	0,29
JB09-Eul-69	10207	561,9	751,9	0,75	0,57	0,15	0,46	0,76	0,43
JB09-Eul-70	10208	51,0	164,7	0,76	0,57	0,12	0,86	0,75	0,10
JB09-Eul-71	10209	19,4	49,0	0,74	0,57	0,12	0,88	0,74	0,04
JB09-Eul-72	10210	313,4	472,2	0,77	0,58	0,12	0,44	0,74	0,41
JB09-Eul-73	10211	361,2	858,8	0,83	0,58	0,13	0,44	0,72	0,28
JB09-Eul-74	10212	262,1	338,2	0,77	0,57	0,14	0,42	0,74	0,39
JB09-Eul-75	10213	275,4	336,7	0,79	0,58	0,13	0,44	0,73	0,29
JB09-Eul-76	10214	213,0	359,0	1,18	0,57	0,15	0,42	0,75	0,44
JB09-Eul-77	10215	255,4	455,3	0,88	0,57	0,14	0,46	0,77	0,33
JB09-Eul-78	10216	286,2	460,2	0,76	0,57	0,13	0,42	0,74	0,51
JB09-Eul-79	10217	149,3	343,6	0,76	0,57	0,14	0,43	0,75	0,56
JB09-Eul-80	10218	230,6	427,0	0,84	0,56	0,12	0,41	0,79	0,47
JB09-Eul-81	10219	303,1	539,4	0,80	0,57	0,12	0,45	0,77	0,37
JB09-Eul-82	10220	67,1	206,4	0,79	0,56	0,11	0,43	0,79	0,53
JB09-Eul-83	10221	67,6	316,2	0,72	0,57	0,14	0,50	0,77	0,36
JB09-Eul-84	10222	155,6	366,6	0,75	0,59	0,13	0,32	0,71	0,66
JB09-Eul-85	10223	39,8	83,7	0,64	0,60	0,13	0,43	0,67	0,50
JB09-Eul-86	10224	126,8	332,0	0,65	0,58	0,12	0,44	0,72	0,35
JB09-Eul-87	10225	124,5	230,6	0,64	0,51	0,09	0,41	0,97	0,69
JB09-Eul-90	10228	194,3	334,3	0,77	0,53	0,18	0,16	0,87	0,95
JB09-Eul-91	10229	183,7	372,8	1,10	0,57	0,19	0,17	0,76	0,83
JB09-Eul-92	10230	128,1	278,0	1,08	0,58	0,19	0,18	0,71	1,01
JB09-Eul-93	10231	224,9	372,3	1,10	0,56	0,18	0,16	0,78	0,77
JB09-Eul-94	10232	91,4	323,8	1,06	0,55	0,16	0,16	0,80	0,97
JB09-Eul-98	10236	400,1	1064,5	0,91	0,55	0,16	0,41	0,81	0,34
JB09-Eul-101	10239	123,0	221,9	0,92	0,59	0,15	0,14	0,70	0,42
JB09-Eul-102	10240	180,2	384,0	0,82	0,57	0,13	0,42	0,76	0,45
JB09-Eul-104	10242	207,3	383,1	0,82	0,56	0,19	0,45	0,79	0,43
JB09-Eul-105	10243	205,4	324,1	0,85	0,57	0,18	0,42	0,76	0,31
JB09-Eul-106	10244	174,9	268,3	1,06	0,57	0,15	0,44	0,74	0,54
JB09-Eul-107	10245	44,6	294,0	0,92	0,56	0,09	0,42	0,80	0,74
JB09-Eul-108	10246	44,8	267,2	1,11	0,57	0,07	0,43	0,76	0,59
JB09-Eul-109	10247	220,1	507,3	0,77	0,58	0,14	0,42	0,73	0,47
JB09-Eul-110	10248	212,9	299,6	0,79	0,57	0,13	0,46	0,76	0,48
JB09-Eul-111	10249	368,7	593,4	0,99	0,57	0,16	0,47	0,77	0,36
JB09-Eul-112	10250	226,1	407,5	0,94	0,56	0,13	0,45	0,79	0,42
JB09-Eul-113	10251	76,4	777,6	0,89	0,56	0,09	0,34	0,78	0,35
JB09-Eul-114	10252	23,3	244,7	0,92	0,51	0,15	0,74	0,98	0,65
JB09-Eul-116	10254	14,2	315,2	0,88	0,51	0,05	n.b.	0,96	n.b.
JB09-Eul-117	10255	51,7	228,0	0,83	0,57	0,14	n.b.	0,76	n.b.
JB09-Eul-118	10256	27,7	203,1	0,81	0,52	0,12	0,61	0,93	0,43
JB09-Eul-119	10257	133,4	304,9	0,73	0,58	0,16	0,44	0,74	0,44
JB09-Eul-120	10258	60,8	452,0	0,67	0,57	0,14	0,42	0,77	0,58
JB09-Eul-121	10259	30,6	357,2	0,71	0,52	0,10	0,44	0,92	0,61
JB09-Eul-122	10260	119,9	1482,3	0,81	0,60	0,06	0,43	0,66	0,26
JB09-Eul-123	10261	45,4	549,6	0,79	0,59	0,09	0,48	0,69	0,25

Fortsetzung von Tab. A.1

Station	ICMB-Nr.	Summe PAK [µg kg ⁻¹ TM]	Summe PAK ^{a)} [µg kg ⁻¹ TM]	BaA/CHR	FLU/ (FLU+PYR)	ANT/ (ANT+PHE)	IP/ (IP+BP)	PYR/FLU	BP/FLU
JB09-Eul-128	10266	32,1	233,4	0,73	0,60	0,09	0,41	0,66	0,53
JB09-Eul-129	10267	145,9	328,3	0,56	0,49	0,11	0,43	1,06	0,75
JB09-Eul-130	10268	51,1	187,1	0,64	0,62	0,11	0,44	0,63	0,45
Sublitorale Proben									
JB09-Sub-1	10269	269,2	389,5	0,83	0,56	0,16	0,17	1,24	0,22
JB09-Sub-3	10270	479,3	1630,3	1,46	0,45	0,26	0,47	0,74	0,18
JB09-Sub-6	10273	284,2	415,2	1,14	0,58	0,16	0,61	0,74	0,50
JB09-Sub-7	10274	364,8	502,2	0,88	0,57	0,22	0,43	0,73	0,06
JB09-Sub-8	10275	426,6	529,8	0,77	0,58	0,16	0,77	1,27	0,47
JB09-Sub-10	10277	95,2	343,3	0,66	0,44	0,08	0,42	0,74	0,55
JB09-Sub-11	10278	366,0	567,6	0,77	0,57	0,12	0,40	0,73	0,58
JB09-Sub-12	10279	322,2	446,6	0,77	0,58	0,11	0,41	0,73	0,48
JB09-Sub-13	10280	342,2	470,3	0,63	0,58	0,11	0,39	0,72	0,47
JB09-Sub-14	10281	39,4	154,4	0,71	0,58	0,11	0,42	0,53	0,29
JB09-Sub-15	10282	209,2	353,9	0,69	0,65	0,18	0,51	0,74	0,58
JB09-Sub-16	10283	207,7	438,7	0,76	0,57	0,10	0,41	0,53	0,36
JB09-Sub-17	10284	245,2	368,9	0,80	0,66	0,11	0,42	0,75	0,35
JB09-Sub-18	10285	333,3	460,2	0,69	0,57	0,10	0,42	0,80	0,54
JB09-Sub-19	10286	299,1	480,3	0,76	0,56	0,10	0,42	0,53	0,45
JB09-Sub-20	10287	419,0	630,5	0,79	0,65	0,12	0,42	0,75	0,29
JB09-Sub-21	10288	149,4	543,4	0,70	0,57	0,14	0,62	0,73	0,46
JB09-Sub-22	10289	652,2	806,0	0,77	0,58	0,14	0,40	0,72	0,34
JB09-Sub-23	10290	425,9	640,1	0,77	0,58	0,12	0,57	0,74	0,57
JB09-Sub-24	10291	261,2	507,8	0,72	0,57	0,15	0,51	0,72	0,40
JB09-Sub-25	10292	122,8	388,0	0,52	0,58	0,15	0,56	0,73	0,17
JB09-Sub-27	10294	216,7	292,6	1,15	0,58	0,15	0,54	0,74	0,54
JB09-Sub-28	10295	212,3	355,3	0,68	0,57	0,13	0,43	0,70	0,23
JB09-Sub-29	10296	274,6	395,9	0,69	0,59	0,16	0,57	0,75	0,24
JB09-Sub-30	10297	88,3	1721,6	0,80	0,57	0,19	0,71	0,71	0,25
JB09-Sub-31	10298	132,3	169,5	0,82	0,58	0,24	0,63	0,77	0,42
JB09-Sub-33	10300	145,3	250,2	0,68	0,56	0,14	0,46	0,66	0,49
JB09-Sub-34	10301	46,6	121,8	0,63	0,60	0,11	0,45	0,73	0,07
JB09-Sub-38	10305	585,2	893,7	1,04	0,58	0,16	0,71	0,74	0,54
JB09-JAN-18	11159	60,1	n.b.	0,44	0,57	0,12	0,43	0,69	0,41
JB09-JAN-19	11160	210,2	n.b.	0,99	0,59	0,17	0,44	0,73	0,48
JB09-JAN-20	11161	226,1	n.b.	0,66	0,58	0,15	0,43	0,77	0,30
JB10-Sub-9	11149	53,2	207,7	0,75	0,59	0,10	0,40	0,78	0,50
Hafenproben									
JB10-Sub-1	10652	616,2	701,2	0,83	0,56	0,14	0,46	0,73	0,20
JB10-Sub-2	10653	554,6	651,7	0,80	0,58	0,15	0,50	0,75	0,25
JB10-Sub-3	10654	604,7	693,5	0,78	0,57	0,14	0,48	0,74	0,20
JB10-Sub-4	10655	252,9	345,8	0,97	0,57	0,15	0,56	0,72	0,28
JB10-Sub-5	10656	397,0	543,9	0,83	0,58	0,15	0,52	0,74	0,11
JB10-Sub-6	10657	491,9	551,3	1,10	0,57	0,13	0,63	0,75	0,25
JB10-Sub-7	10658	433,3	577,8	0,85	0,57	0,14	0,47	0,78	0,47
JB10-Sub-8	10659	259,8	415,5	0,81	0,56	0,14	0,40	0,71	0,41
Staubproben und Kernmaterial									
Terramare	11012	1226,5	n.b.	0,84	0,56	0,06	0,45	0,79	0,33
Hafen	11013	62265,0	n.b.	0,73	0,57	n.b.	0,38	0,76	0,43
Kern-230 cm	11081	1,8	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Tabelle A.2: PAK Doppelbestimmungen repräsentativer Oberflächensedimente

Durch eine Anmerkung (siehe Wertepaare) gekennzeichnete Proben wurden nicht mit in die Berechnung der geeinten, relativen Standardabweichung einbezogen.

Station	NA		ACE		FL		PHE		ANT	
	1. Aufarbeitung [$\mu\text{g kg}^{-1}$]	2. Aufarbeitung [$\mu\text{g kg}^{-1}$]	1. Aufarbeitung [$\mu\text{g kg}^{-1}$]	2. Aufarbeitung [$\mu\text{g kg}^{-1}$]	1. Aufarbeitung [$\mu\text{g kg}^{-1}$]	2. Aufarbeitung [$\mu\text{g kg}^{-1}$]	1. Aufarbeitung [$\mu\text{g kg}^{-1}$]	2. Aufarbeitung [$\mu\text{g kg}^{-1}$]	1. Aufarbeitung [$\mu\text{g kg}^{-1}$]	2. Aufarbeitung [$\mu\text{g kg}^{-1}$]
JB09-EUL-5	10,8	n.b. ^{a)}	1,4	0,6	4,7	4,1	22,7	16,4	3,1	3,3
JB09-Eul-18	3,0	n.b. ^{a)}	0,3	n.b. ^{a, b)}	3,4	1,1	2,1	2,2	0,3	n.b. ^{b)}
JB09-Eul-29	4,5	7,9	n.b. ^{a, b)}	0,6	3,8	4,3	16,9	20,8	3,3	3,8
JB09-Eul-47	4,2	n.b. ^{a)}	n.b. ^{a, b)}	n.b.	4,4	2,6	10,9	11,7	2,2	2,4
JB09-Eul-48	n.b. ^{a)}	4,9	n.b. ^{a, b)}	0,1	1,7	3,8	9,4	8,1	1,2	1,8
JB09-Eul-66	10,1	n.b. ^{a)}	1,4	0,3	3,2	2,5	17,5	11,6	2,6	2,0
JB09-Eul-76	12,8	n.b. ^{a)}	2,0	n.b. ^{a, b)}	5,3	2,8	29,5	28,6	5,1	5,0
JB09-Eul-111	15,5	15,5	3,0	1,2	9,1	8,1	47,7	42,6	9,0	8,3
JB09-Eul-112	12,9	9,3	2,2	0,8	6,3	5,6	36,0	36,6	5,2	5,8
JB09-Eul-120	5,6	1,2	1,0	0,1	2,8	1,8	7,0	7,5	1,2	0,7
JB09-Sub-12	12,5	n.b. ^{a)}	1,4	1,8	9,4	11,2	49,3	39,8 ^{c)}	6,4	7,2
JB09-Sub-13	15,5	12,3	1,3	0,9	9,1	7,2	55,2	37,2 ^{c)}	7,1	8,1
JB09-Sub-29	15,8	14,0	3,1	0,8	13,2	8,5	36,7	42,4	6,6	7,7
JB10-Sub-9	3,6	1,2	0,5	1,4	2,4	1,8	9,5	6,3	1,1	1,2

a) Verluste beim Einengen des Lösemittels (hohe Flüchtigkeit der Analyten)

b) sehr geringe Konzentrationen, z.T. unter $1 \mu\text{g kg}^{-1}$ TM

c) Integration gestört durch Koelution

Fortsetzung von Tab. A.2

Station	FLU		PYR		BaA		CHR		BbF	
	1. Aufarbeitung [µg kg ⁻¹]	2. Aufarbeitung [µg kg ⁻¹]	1. Aufarbeitung [µg kg ⁻¹]	2. Aufarbeitung [µg kg ⁻¹]	1. Aufarbeitung [µg kg ⁻¹]	2. Aufarbeitung [µg kg ⁻¹]	1. Aufarbeitung [µg kg ⁻¹]	2. Aufarbeitung [µg kg ⁻¹]	1. Aufarbeitung [µg kg ⁻¹]	2. Aufarbeitung [µg kg ⁻¹]
JB09-EUL-5	20,8	26,7	16,2	21,1	13,8	11,3	14,3	14,6	15,4	18,1
JB09-Eul-18	1,7	1,5	1,6	1,5	0,8	0,6	0,7	0,6	1,0	1,2
JB09-Eul-29	16,1	24,6	16,2	18,6	9,4	11,9	13,7	10,4	15,9	13,9
JB09-Eul-47	16,7	18,8	11,9	11,8	6,6	7,0	9,4	10,2	10,1	13,7
JB09-Eul-48	9,0	2,3 ^{c)}	7,3	8,6	5,0	5,1	7,3	7,3	9,0	7,8
JB09-Eul-66	15,3	15,7	11,8	12,1	6,6	7,0	8,8	8,3	11,6	10,8
JB09-Eul-76	30,6	31,6	23,5	23,7	15,3	19,1	16,1	16,2	21,2	21,1
JB09-Eul-111	56,1	57,4	42,9	40,0	33,3	24,0	33,7	21,2	35,0	28,5
JB09-Eul-112	32,4	46,6	25,5	30,9	15,9	22,1	17,0	26,1	22,8	19,5
JB09-Eul-120	7,8	4,9	6,0	5,3	3,5	3,6	5,1	7,0	6,0	4,6
JB09-Sub-12	45,2	51,6	33,0	39,3	20,0	21,7	25,9	26,2	37,9	34,6
JB09-Sub-13	46,6	49,5	33,8	35,8	23,8	24,6	37,7	23,7	38,0	28,7
JB09-Sub-29	39,4	48,7	28,2	34,4	16,6	20,9	22,9	18,4	33,1	28,1
JB10-Sub-9	7,7	7,3	5,4	6,3	3,1	4,1	4,2	7,7	4,8	5,6

-

Fortsetzung von Tab. A.2

Station	BkF		BaP		DahA		BghiP		I123P	
	1. Aufarbeitung [µg kg ⁻¹]	2. Aufarbeitung [µg kg ⁻¹]	1. Aufarbeitung [µg kg ⁻¹]	2. Aufarbeitung [µg kg ⁻¹]	1. Aufarbeitung [µg kg ⁻¹]	2. Aufarbeitung [µg kg ⁻¹]	1. Aufarbeitung [µg kg ⁻¹]	2. Aufarbeitung [µg kg ⁻¹]	1. Aufarbeitung [µg kg ⁻¹]	2. Aufarbeitung [µg kg ⁻¹]
JB09-EUL-5	7,0	8,7	9,9	12,9	1,7	2,3	12,8	13,2	8,9	10,5
JB09-Eul-18	0,5	0,5	0,6	0,4	0,2	0,3	0,8	0,7	n.b. ^{d)}	0,8
JB09-Eul-29	7,0	8,4	9,2	12,6	0,2	0,7	11,3	10,9	8,3	11,7
JB09-Eul-47	4,6	5,3	6,2	7,1	0,7	0,7	7,9	8,9	8,9	6,3
JB09-Eul-48	3,3	3,6	4,3	4,9	n.b. ^{b)}	0,7	5,6	6,7	3,7	7,3
JB09-Eul-66	5,4	5,0	6,8	7,6	1,2	1,6	8,5	10,5	6,9	6,8
JB09-Eul-76	9,3	9,3	13,5	13,5	1,1	0,6	12,9	13,9	9,4	10,1
JB09-Eul-111	16,4	16,6	27,7	22,4	1,6	1,2	20,1	12,1	17,5	19,6
JB09-Eul-112	10,0	11,6	14,0	16,8	0,9	0,9	13,8	10,2	11,2	14,0
JB09-Eul-120	2,8	2,0	2,9	2,3	0,8	0,3	4,5	5,8	3,2	5,1
JB09-Sub-12	14,7	15,7	18,5	17,9	3,4	2,4	26,2	8,3 ^{d)}	18,5	11,6
JB09-Sub-13	15,2	16,6	19,1	24,7	3,2	2,6	22,3	22,8	14,2	11,6
JB09-Sub-29	12,3	17,0	15,3	22,8	3,1	n.b. ^{b)}	9,1	10,6	22,3	23,7
JB10-Sub-9	2,0	1,9	3,5	2,4	n.b. ^{b)}	0,6	3,1	1,6	2,1	1,8

d) Minderbefund durch zu frühes Umschalten des Fluoreszenzdetektors

Tabelle A.3: Gehalte der 15-EPA-PAK-Einzelkomponenten

Die prozentuale Messunsicherheit jeder Einzelsubstanz ist am Ende der Tabelle aufgeführt.

Angabe in $\mu\text{g kg}^{-1}$ TM

Station	NA	ACE	FL	PHE	ANT	FLU	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	DA	BP	IP
Eulitorale Proben															
JB09-Eul-1	9,1	0,8	3,0	16,0	1,7	12,3	9,6	5,4	7,1	10,7	5,0	5,4	1,6	8,1	7,7
JB09-Eul-2	1,2	0,2	0,6	1,5	0,2	0,9	0,9	0,4	0,4	1,1	0,5	0,4	0,2	0,6	0,9
JB09-Eul-3	10,2	0,7	3,8	17,2	2,1	14,4	11,4	7,2	7,3	10,0	4,4	5,9	0,5	7,8	5,4
JB09-Eul-4	n.b.	0,2	0,7	1,4	0,1	0,9	0,7	0,3	0,2	0,5	0,2	0,3	0,2	0,5	1,0
JB09-Eul-5	10,8	1,4	4,7	22,7	3,1	20,8	16,2	13,8	14,3	15,4	7,0	9,9	1,7	12,8	8,9
JB09-Eul-6	6,3	0,6	2,5	11,4	1,3	7,3	6,3	0,9	1,1	0,6	0,1	0,2	0,2	0,2	0,4
JB09-Eul-7	2,4	0,4	1,3	3,4	0,4	2,8	1,6	5,0	7,0	8,1	3,6	4,2	0,3	5,4	4,2
JB09-Eul-8	1,7	n.b.	0,9	2,8	0,4	1,2	0,9	0,6	0,6	1,0	0,5	0,5	0,3	0,7	1,0
JB09-Eul-9	1,3	n.b.	0,7	2,1	0,1	1,2	0,9	0,5	0,6	0,8	0,7	0,7	n.b.	0,9	n.b.
JB09-Eul-11	n.b.	n.b.	0,7	1,3	0,1	0,9	0,9	0,6	1,1	2,3	0,9	1,5	0,1	2,9	1,8
JB09-Eul-12	8,1	n.b.	4,9	24,4	3,6	26,8	19,0	9,8	14,5	18,4	6,8	7,4	n.b.	8,5	7,3
JB09-Eul-13	3,7	n.b.	2,2	9,5	0,9	7,2	5,5	3,5	4,9	6,1	2,4	3,0	0,3	4,2	3,1
JB09-Eul-16	5,3	0,3	2,5	8,1	1,6	9,9	6,7	4,1	3,8	7,0	5,6	3,3	0,1	6,0	1,5
JB09-Eul-17	2,5	n.b.	2,7	2,1	0,4	1,5	1,1	0,8	0,7	0,9	0,5	0,5	0,3	0,5	0,7
JB09-Eul-18	3,0	0,3	3,4	2,1	0,3	1,7	1,6	0,8	0,7	1,0	0,5	0,6	0,2	0,8	n.b.
JB09-Eul-19	1,5	n.b.	3,4	5,8	0,7	7,2	6,0	2,4	1,9	1,7	1,0	2,0	0,1	1,4	1,1
JB09-Eul-26	20,7	4,8	8,9	34,7	5,8	38,6	29,2	15,6	19,5	23,7	9,5	13,0	0,9	11,7	9,5
JB09-Eul-27	5,7	n.b.	4,6	16,3	2,2	5,1	15,5	8,0	12,4	13,5	6,0	7,7	1,0	10,6	9,1
JB09-Eul-28	11,2	n.b.	5,8	21,3	4,3	30,3	22,6	11,9	18,1	22,9	8,7	11,0	1,6	15,2	12,5
JB09-Eul-29	4,5	n.b.	3,8	16,9	3,3	16,1	16,2	9,4	13,7	15,9	7,0	9,2	0,2	11,3	8,3
JB09-Eul-30	10,0	0,8	7,1	35,0	6,7	38,2	34,4	17,3	26,4	29,4	11,2	14,1	1,0	9,8	10,0
JB09-Eul-31	4,1	n.b.	4,2	11,2	1,5	8,3	8,1	4,5	6,9	6,9	3,1	3,7	0,1	4,8	3,3
JB09-Eul-32	12,0	9,2	5,0	14,5	3,2	20,6	14,8	8,9	18,1	11,2	5,7	8,5	0,7	8,2	6,3
JB09-Eul-33	4,0	n.b.	2,7	9,0	1,1	9,6	5,8	3,2	5,1	6,9	2,6	2,9	0,6	4,8	3,8
JB09-Eul-36	1,1	n.b.	1,3	4,6	n.b.	2,7	2,1	1,0	1,5	3,2	0,7	0,8	n.b.	1,7	1,6
JB09-Eul-38	n.b.	n.b.	1,3	4,8	0,3	4,7	3,0	1,5	2,4	3,2	1,2	1,1	n.b.	2,4	2,1
JB09-Eul-39	2,2	0,8	2,1	1,4	0,2	2,1	1,4	1,0	0,9	1,6	0,8	1,0	0,2	1,7	1,2
JB09-Eul-40	20,2	2,1	9,8	50,2	7,3	45,7	34,6	18,0	23,0	28,6	12,6	18,4	0,6	16,2	12,6
JB09-Eul-41	6,2	0,3	2,7	8,0	1,5	10,2	8,1	4,3	4,1	0,6	6,2	3,8	0,2	9,6	1,9
JB09-Eul-46	15,6	0,8	7,2	23,9	4,0	26,2	20,1	11,1	17,7	17,3	6,9	10,7	0,8	12,4	9,2
JB09-Eul-47	4,2	n.b.	4,4	10,9	2,2	16,7	11,9	6,6	9,4	10,1	4,6	6,2	0,7	7,9	8,9
JB09-Eul-48	4,9	0,1	3,8	8,1	1,8	9,0	7,3	5,1	7,3	7,8	3,6	4,9	0,7	6,7	7,3
JB09-Eul-49	n.b.	1,1	7,1	32,9	5,7	39,3	29,7	17,2	20,1	18,9	9,5	14,6	2,8	16,8	10,4
JB09-Eul-53	n.b.	n.b.	1,5	7,3	1,4	12,4	8,3	5,3	7,4	7,9	3,8	5,0	n.b.	6,4	4,2
JB09-Eul-54	n.b.	n.b.	0,8	4,9	0,7	8,4	6,3	3,6	5,2	7,0	2,6	2,0	n.b.	1,7	1,6
JB09-Eul-55	0,3	n.b.	0,7	0,4	0,1	1,3	1,1	0,9	1,4	3,0	1,5	1,0	1,8	2,3	0,3
JB09-Eul-56	2,4	n.b.	12,5	4,3	0,6	5,4	4,9	3,1	4,2	7,3	2,2	3,4	n.b.	4,2	3,7
JB09-Eul-57	13,0	0,8	9,3	30,8	8,1	54,8	45,3	27,1	32,1	34,4	13,9	25,4	2,7	20,7	17,9
JB09-Eul-58	1,2	n.b.	3,7	12,5	3,3	15,7	15,3	9,6	11,5	13,1	5,4	7,8	0,6	8,4	6,0
JB09-Eul-59	15,5	0,9	18,2	26,8	35,9	28,2	21,8	12,8	11,4	15,9	0,6	11,6	1,9	11,0	8,6
JB09-Eul-60	9,3	n.b.	5,5	29,7	5,9	51,8	39,7	24,9	28,6	47,9	14,6	20,4	n.b.	24,1	25,5
JB09-Eul-61	7,6	0,9	9,5	29,6	7,3	47,2	37,7	21,0	28,4	39,5	13,6	21,0	2,0	21,2	17,6
JB09-Eul-63	3,9	1,2	5,5	13,5	1,6	15,7	12,1	2,7	2,8	0,8	0,2	0,8	0,5	0,3	4,3
JB09-Eul-64	2,0	0,4	7,9	33,6	4,5	39,3	28,3	5,7	6,7	1,9	0,9	1,9	1,1	0,6	2,7
JB09-Eul-65	5,4	0,5	3,0	12,2	1,3	10,2	7,6	5,0	6,2	20,1	8,3	4,1	0,7	5,4	12,0
JB09-Eul-66	10,1	1,4	3,2	17,5	2,6	15,3	11,8	6,6	8,8	11,6	5,4	6,8	1,2	8,5	6,9
JB09-Eul-67	13,3	1,8	5,0	25,6	3,3	22,5	17,3	10,8	13,1	16,3	7,5	10,3	1,0	11,3	9,1
JB09-Eul-68	15,4	2,2	5,5	33,2	4,4	30,4	22,8	18,8	15,4	20,1	8,5	11,0	0,7	8,9	9,4
JB09-Eul-69	34,0	6,2	14,0	77,4	13,3	82,0	62,5	36,0	48,2	55,7	26,1	37,2	4,2	35,5	29,7
JB09-Eul-70	1,7	0,4	3,9	8,1	1,1	9,4	7,0	1,5	2,0	4,3	2,1	0,8	2,1	0,9	5,6

Fortsetzung von Tab. A.3

Station	NA	ACE	FL	PHE	ANT	FLU	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	DA	BP	IP
JB09-Eul-71	0,6	0,2	1,4	3,5	0,5	4,7	3,5	0,5	0,7	1,1	0,5	0,2	0,4	0,2	1,4
JB09-Eul-72	17,8	1,7	9,0	50,4	6,6	47,0	34,7	19,4	25,2	31,8	13,5	20,6	1,1	19,4	15,1
JB09-Eul-73	22,2	2,7	12,2	60,5	9,4	61,2	44,0	23,7	28,7	31,3	13,4	20,3	0,9	17,4	13,4
JB09-Eul-74	17,2	1,9	8,4	38,5	6,4	41,6	30,9	16,3	21,3	24,4	11,2	15,3	0,9	16,1	11,6
JB09-Eul-75	19,2	2,2	10,0	47,7	7,2	45,2	33,0	16,6	21,0	23,8	10,4	14,9	0,9	13,2	10,2
JB09-Eul-76	12,2	1,2	6,6	28,6	5,0	31,6	23,7	19,1	16,2	21,1	9,3	13,5	0,6	13,9	10,1
JB09-Eul-77	9,7	1,5	6,3	36,4	5,7	43,1	33,2	18,1	20,7	24,5	11,1	17,5	0,8	14,4	12,3
JB09-Eul-78	14,3	1,5	8,8	40,5	6,1	42,7	31,8	17,8	23,5	29,4	13,3	18,2	1,2	21,6	15,5
JB09-Eul-79	9,7	0,8	4,7	20,6	3,3	20,6	15,5	9,1	12,0	14,5	6,7	11,0	0,5	11,5	8,8
JB09-Eul-80	10,3	1,2	6,9	36,0	4,9	35,2	27,8	15,0	17,8	21,4	10,1	15,0	0,9	16,6	11,3
JB09-Eul-81	18,7	1,9	9,5	49,9	6,8	49,2	37,7	20,5	25,7	30,8	13,4	20,1	0,7	18,2	15,1
JB09-Eul-82	4,1	0,3	3,0	10,9	1,4	10,0	7,9	4,3	5,4	7,2	3,2	4,1	n.b.	5,3	4,1
JB09-Eul-83	7,2	3,2	3,6	9,8	1,6	8,7	6,7	4,0	5,6	5,5	2,5	2,9	n.b.	3,2	3,2
JB09-Eul-84	3,0	n.b.	5,3	13,9	2,1	24,1	17,0	11,2	14,9	17,6	8,5	11,9	3,1	15,8	7,3
JB09-Eul-85	2,7	n.b.	1,9	4,9	0,7	5,9	3,9	2,3	3,6	4,4	1,8	2,0	0,2	3,0	2,2
JB09-Eul-86	4,9	0,1	3,8	20,1	2,8	21,0	15,0	7,7	11,8	14,9	5,3	6,0	0,6	7,2	5,8
JB09-Eul-87	6,2	n.b.	3,5	23,9	2,4	13,5	13,1	7,5	11,7	13,7	5,7	6,5	0,9	9,3	6,4
JB09-Eul-90	14,9	1,2	4,4	20,3	4,5	25,8	22,4	12,5	16,1	16,2	15,8	11,1	0,1	24,4	4,6
JB09-Eul-91	15,5	1,1	4,3	20,2	4,8	27,4	20,8	11,8	10,8	14,6	14,8	10,6	n.b.	22,6	4,6
JB09-Eul-92	10,6	0,6	2,9	13,1	3,0	18,3	13,0	7,9	7,3	10,6	10,6	7,6	n.b.	18,6	3,9
JB09-Eul-93	17,4	1,4	7,1	23,6	5,2	34,2	26,7	14,3	13,0	18,8	18,1	13,2	0,4	26,3	5,1
JB09-Eul-94	8,3	0,2	1,0	10,3	1,9	12,9	10,3	5,6	5,3	7,7	7,5	5,3	n.b.	12,5	2,4
JB09-Eul-98	31,2	2,5	17,5	58,1	11,0	74,1	60,1	30,8	33,9	37,1	0,7	n.b.	n.b.	25,4	17,8
JB09-Eul-101	3,7	1,6	4,6	19,2	3,3	22,9	16,1	12,1	13,1	2,6	1,9	10,2	0,5	9,7	1,6
JB09-Eul-102	11,3	1,6	4,5	23,8	3,6	27,0	20,5	13,7	16,6	15,0	8,0	12,5	1,1	12,2	8,8
JB09-Eul-104	20,1	5,7	9,2	24,3	5,7	28,9	22,8	13,4	16,4	17,5	8,7	11,9	n.b.	12,4	10,2
JB09-Eul-105	19,2	4,4	8,2	30,1	6,7	31,8	24,3	13,1	15,5	17,5	7,3	10,0	n.b.	9,9	7,3
JB09-Eul-106	9,9	2,1	4,6	23,4	4,0	24,9	18,5	13,7	12,9	16,5	8,0	11,4	0,9	13,5	10,6
JB09-Eul-107	3,8	0,6	2,2	8,8	0,8	4,9	3,9	2,1	2,3	4,2	1,8	2,2	0,7	3,6	2,6
JB09-Eul-108	6,3	0,5	1,9	10,3	0,8	4,9	3,7	2,2	2,0	3,6	1,6	1,8	0,3	2,9	2,1
JB09-Eul-109	18,6	2,8	6,1	35,0	5,8	30,0	21,8	12,9	16,7	22,4	9,8	14,1	n.b.	14,0	10,3
JB09-Eul-110	15,9	3,0	5,8	31,9	4,9	28,7	21,7	13,1	16,6	21,2	9,1	13,8	1,7	13,8	11,7
JB09-Eul-111	15,5	3,0	9,1	47,7	9,0	56,1	42,9	33,3	33,7	35,0	16,4	27,7	1,6	20,1	17,5
JB09-Eul-112	12,9	2,2	6,3	36,0	5,2	32,4	25,5	15,9	17,0	22,8	10,0	14,0	0,9	13,8	11,2
JB09-Eul-113	3,2	0,7	3,8	18,5	1,8	10,8	8,4	3,9	4,4	9,9	2,3	2,8	0,1	3,8	2,0
JB09-Eul-114	1,4	n.b.	1,3	2,3	0,4	2,2	2,1	1,2	1,3	3,5	0,9	1,0	0,1	1,4	4,1
JB09-Eul-116	0,5	n.b.	1,0	2,8	0,2	1,2	1,1	0,6	0,7	1,7	0,6	0,5	0,1	n.b.	3,3
JB09-Eul-117	2,8	n.b.	2,4	5,6	0,9	6,0	4,6	2,8	3,4	7,6	2,2	2,2	0,2	n.b.	3,1
JB09-Eul-118	1,5	n.b.	1,7	3,7	0,5	3,2	3,0	1,7	2,1	4,2	1,2	1,4	0,2	1,4	2,1
JB09-Eul-119	8,4	1,5	4,5	14,1	2,8	20,6	15,2	8,7	12,0	15,2	5,9	7,6	0,9	9,1	7,1
JB09-Eul-120	5,6	1,0	2,8	7,0	1,2	7,8	6,0	3,5	5,1	6,0	2,8	2,9	0,8	4,5	3,2
JB09-Eul-121	2,5	0,7	1,6	4,6	0,5	3,5	3,2	1,9	2,7	3,5	1,3	1,4	n.b.	2,1	1,6
JB09-Eul-122	2,2	1,2	2,6	18,7	1,3	22,9	15,0	10,3	12,7	10,3	4,7	6,5	1,3	5,9	4,4
JB09-Eul-123	2,1	0,8	1,8	7,2	0,7	7,8	5,4	3,3	4,2	4,3	1,7	2,1	n.b.	2,0	1,8
JB09-Eul-128	1,2	n.b.	1,9	5,8	0,6	4,8	3,2	1,9	2,6	2,8	1,3	1,6	0,1	2,6	1,8
JB09-Eul-129	4,9	0,3	4,1	15,1	1,8	15,4	16,3	11,8	21,1	18,5	6,8	8,1	1,3	11,5	8,8
JB09-Eul-130	0,8	n.b.	n.b.	7,3	0,9	8,0	5,0	3,0	4,7	10,3	2,3	2,1	0,1	3,6	2,8
Sublitorale Proben															
JB09-Sub-1	18,1	2,5	10,5	33,8	6,5	45,4	35,5	16,5	19,9	22,2	19,2	11,4	0,4	22,6	4,5
JB09-Sub-3	70,9	10,2	18,2	83,9	30,1	64,6	80,1	23,7	16,2	27,1	10,9	15,6	1,1	14,3	12,5
JB09-Sub-6	15,7	3,2	9,1	42,5	8,3	49,4	36,4	25,9	22,7	29,9	n.b.	18,0	0,4	8,8	13,9
JB09-Sub-7	18,5	2,8	11,2	56,6	15,8	51,5	38,3	30,1	34,0	36,0	n.b.	23,8	1,3	25,7	19,3
JB09-Sub-8	27,4	5,0	15,0	70,7	13,0	69,6	50,6	29,1	37,7	43,7	19,7	25,8	1,8	4,0	13,7
JB09-Sub-10	7,8	0,2	3,9	15,0	1,3	11,4	14,4	5,5	8,3	9,4	3,6	4,4	0,7	5,4	3,9

Fortsetzung von Tab. A.3

Station	NA	ACE	FL	PHE	ANT	FLU	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	DA	BP	IP
JB09-Sub-11	17,3	1,6	11,6	57,0	7,5	48,4	35,8	25,2	32,7	42,8	16,1	22,3	3,6	26,4	17,8
JB09-Sub-12	12,5	1,4	9,4	49,3	6,4	45,2	33,0	20,0	25,9	37,9	14,7	18,5	3,4	26,2	18,5
JB09-Sub-13	15,5	1,3	9,1	55,2	7,1	46,6	33,8	23,8	37,7	38,0	15,2	19,1	3,2	22,3	14,2
JB09-Sub-14	2,3	n.b.	3,0	6,4	0,8	5,2	3,8	2,3	3,2	4,6	1,7	1,7	0,2	2,5	1,8
JB09-Sub-15	9,7	0,6	5,9	23,0	5,1	30,7	16,4	16,4	23,8	30,1	11,8	15,1	2,1	8,9	9,5
JB09-Sub-16	12,6	0,7	7,2	35,4	3,8	27,2	20,1	12,1	15,8	23,4	8,8	11,6	1,9	15,8	11,2
JB09-Sub-17	13,4	1,1	8,4	44,4	5,6	38,1	20,0	15,0	18,8	30,3	11,4	13,4	1,9	13,7	9,9
JB09-Sub-18	15,6	1,3	8,7	54,8	6,4	47,7	35,6	19,7	28,4	55,1	12,7	15,8	2,0	16,8	12,2
JB09-Sub-19	16,6	1,4	8,9	51,4	5,9	38,0	30,4	19,5	25,8	34,6	12,8	16,3	2,2	20,5	14,9
JB09-Sub-20	21,6	2,2	13,2	70,3	9,2	60,0	31,7	27,8	35,3	52,1	20,0	25,6	3,7	26,8	19,6
JB09-Sub-21	6,5	1,2	6,9	16,4	2,7	23,4	17,5	9,9	14,1	17,8	6,5	7,5	1,3	6,8	11,0
JB09-Sub-22	40,7	8,4	30,8	90,5	14,8	91,7	67,1	40,2	52,5	69,9	28,6	38,4	8,3	42,0	28,4
JB09-Sub-23	16,0	2,7	13,9	60,4	7,9	68,4	49,5	28,3	36,7	42,8	16,8	25,5	3,5	23,1	30,4
JB09-Sub-24	15,8	2,2	12,4	31,3	5,4	33,8	25,1	15,6	21,5	30,1	11,4	14,6	2,6	19,3	20,2
JB09-Sub-25	7,2	1,1	7,6	13,6	2,3	16,2	11,6	7,0	13,4	15,1	5,3	6,3	1,1	6,5	8,4
JB09-Sub-27	13,0	2,7	7,8	35,5	6,5	37,4	27,3	17,3	15,0	21,2	8,1	11,1	n.b.	6,4	7,4
JB09-Sub-28	11,3	1,7	9,5	27,8	4,3	28,6	21,3	12,8	18,7	24,8	9,1	12,7	2,4	15,5	11,9
JB09-Sub-29	16,1	3,2	14,5	36,0	6,7	39,8	27,9	17,9	26,0	34,2	12,4	15,3	3,2	9,2	12,2
JB09-Sub-30	5,4	1,0	3,6	9,1	2,1	12,7	9,5	5,5	6,9	11,6	4,3	5,3	1,0	3,0	7,3
JB09-Sub-31	10,7	2,7	5,0	10,7	3,4	19,8	14,1	9,1	11,0	15,8	6,9	7,6	2,3	4,9	8,1
JB09-Sub-33	7,3	1,0	6,7	18,5	3,0	21,2	16,4	8,4	12,4	18,3	6,5	7,4	1,6	9,0	7,5
JB09-Sub-34	n.b.	n.b.	1,5	5,6	0,7	7,9	5,2	3,2	5,1	5,4	2,2	2,4	0,4	3,9	3,2
JB09-Sub-38	30,1	5,6	18,2	87,4	16,2	106,6	78,2	47,9	46,2	66,1	25,8	32,3	n.b.	7,1	17,5
JB09-JAN-18	n.b.	0,2	2,1	7,2	1,0	8,1	6,0	4,6	10,4	6,5	2,6	3,2	0,6	4,4	3,3
JB09-JAN-19	n.b.	n.b.	n.b.	26,2	5,4	36,4	25,0	18,3	18,5	25,0	10,5	12,4	0,5	14,8	11,8
JB09-JAN-20	4,4	1,1	6,8	28,0	5,1	33,3	24,2	17,5	26,5	23,0	10,3	15,8	2,1	16,0	12,0
JB10-Sub-9	3,6	0,5	2,4	9,5	1,1	7,7	5,4	3,1	4,2	4,8	2,0	3,5	n.b.	3,1	2,1
Hafenproben															
JB10-Sub-1	38,1	5,5	20,1	98,4	16,5	98,5	76,1	38,5	46,2	61,8	26,0	35,7	n.b.	29,5	25,2
JB10-Sub-2	37,9	5,4	18,5	89,0	15,8	91,9	67,0	35,6	44,2	57,5	23,3	31,4	n.b.	18,7	18,4
JB10-Sub-3	36,4	6,4	21,0	96,4	15,3	97,5	73,0	37,2	47,7	63,7	26,5	34,2	2,5	24,4	22,4
JB10-Sub-4	13,3	2,2	7,5	38,4	6,9	40,8	30,3	19,9	20,5	26,1	11,1	15,8	1,3	8,3	10,6
JB10-Sub-5	17,4	2,9	11,5	58,0	10,2	61,6	44,5	31,0	37,4	41,4	13,9	26,5	1,8	17,0	18,4
JB10-Sub-6	41,8	6,3	20,5	90,9	13,8	84,7	62,9	32,8	29,8	42,4	18,5	22,9	n.b.	9,1	15,5
JB10-Sub-7	24,4	3,4	13,8	68,0	10,7	70,7	52,8	32,2	37,9	40,5	18,1	25,7	1,3	17,9	16,0
JB10-Sub-8	12,7	2,0	5,5	37,9	6,2	39,5	30,9	16,4	20,1	26,9	11,6	17,0	1,5	18,7	12,7
Staubproben und Kernmaterial															
Terramare	57,0	25,9	89,5	125,7	n. b ^{a)}	216,0	165,2	68,8	94,2	95,4	43,8	83,5	12,3	92,7	56,6
Hafen-	950,0	31,3	793,1	6136,6	374,9	11057,5	8709,3	4886,5	5847,6	8233,9	2862,0	5151,4	629,8	3632,3	2068,9
Kern-230 cm	n.b.	n.b.	0,8	0,3	n.b.	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	n.b.	n.b.	n.b.	0,1	n.b.
Geeinte relative Standardabweichung [%] ^{b)}															
	47,9	68,1	32,5	15,1	14,1	16,0	10,0	13,0	20,7	13,0	11,4	17,4	38,1	19,0	21,5

a) Peak nicht getrennt

b) berechnet für repräsentative Proben, siehe Kap. 3.2.6

Tabelle A.4: Prozentuale Gehalte der 15-EPA-PAK-Einzelkomponenten bezogen auf die Gesamtsumme

Station	NA [%]	ACE [%]	FL [%]	PHE [%]	ANT [%]	FLU [%]	PYR [%]	BaA [%]	CHR [%]	BbF [%]	BkF [%]	BaP [%]	DA [%]	BP [%]	IP [%]
Eulitorale Proben															
JB09-Eul-1	9	1	3	15	2	12	9	5	7	10	5	5	2	8	7
JB09-Eul-2	12	2	6	15	2	9	9	4	4	11	5	4	2	6	9
JB09-Eul-3	9	1	4	16	2	13	11	7	7	9	4	5	0	7	5
JB09-Eul-4	0	3	10	19	2	12	10	4	2	7	3	4	3	7	14
JB09-Eul-5	7	1	3	14	2	13	10	8	9	9	4	6	1	8	5
JB09-Eul-6	16	1	6	29	3	19	16	2	3	2	0	0	1	0	1
JB09-Eul-7	5	1	3	7	1	6	3	10	14	16	7	8	1	11	8
JB09-Eul-8	13	0	7	21	3	9	7	5	4	8	4	4	3	5	8
JB09-Eul-9	12	0	7	20	1	12	8	5	5	7	7	6	0	8	0
JB09-Eul-11	0	0	5	9	0	6	6	4	7	15	6	10	1	19	12
JB09-Eul-12	5	0	3	15	2	17	12	6	9	12	4	5	0	5	5
JB09-Eul-13	7	0	4	17	2	13	10	6	9	11	4	5	0	7	5
JB09-Eul-16	8	0	4	12	2	15	10	6	6	11	8	5	0	9	2
JB09-Eul-17	17	0	18	14	3	10	7	5	5	6	3	3	2	4	4
JB09-Eul-18	18	2	20	13	2	10	10	5	4	6	3	3	1	5	0
JB09-Eul-19	4	0	9	16	2	20	17	7	5	5	3	5	0	4	3
JB09-Eul-26	8	2	4	14	2	16	12	6	8	10	4	5	0	5	4
JB09-Eul-27	5	0	4	14	2	4	13	7	11	11	5	7	1	9	8
JB09-Eul-28	6	0	3	11	2	15	11	6	9	12	4	6	1	8	6
JB09-Eul-29	3	0	3	12	2	12	12	7	10	12	5	7	0	8	6
JB09-Eul-30	4	0	3	14	3	15	14	7	11	12	4	6	0	4	4
JB09-Eul-31	6	0	6	16	2	12	11	6	10	10	4	5	0	7	5
JB09-Eul-32	8	6	3	10	2	14	10	6	12	8	4	6	0	6	4
JB09-Eul-33	6	0	4	15	2	15	9	5	8	11	4	5	1	8	6
JB09-Eul-36	5	0	6	21	0	12	10	5	7	14	3	3	0	8	7
JB09-Eul-38	0	0	5	17	1	17	11	5	8	11	4	4	0	8	7
JB09-Eul-39	12	4	11	8	1	11	8	5	5	9	4	5	1	9	6
JB09-Eul-40	7	1	3	17	2	15	12	6	8	10	4	6	0	5	4
JB09-Eul-41	9	0	4	12	2	15	12	6	6	1	9	6	0	14	3
JB09-Eul-46	8	0	4	13	2	14	11	6	10	9	4	6	0	7	5
JB09-Eul-47	4	0	4	10	2	16	11	6	9	10	4	6	1	8	8
JB09-Eul-48	7	0	5	11	2	12	10	7	10	11	5	7	1	9	10
JB09-Eul-49	0	0	3	15	3	17	13	8	9	8	4	6	1	7	5
JB09-Eul-53	0	0	2	10	2	18	12	7	10	11	5	7	0	9	6
JB09-Eul-54	0	0	2	11	1	19	14	8	12	16	6	5	0	4	4
JB09-Eul-55	2	0	4	2	0	8	7	5	9	19	9	6	12	14	2
JB09-Eul-56	4	0	22	7	1	9	8	5	7	13	4	6	0	7	6
JB09-Eul-57	4	0	3	9	2	16	13	8	10	10	4	8	1	6	5
JB09-Eul-58	1	0	3	11	3	14	13	8	10	11	5	7	1	7	5
JB09-Eul-59	7	0	8	12	16	13	10	6	5	7	0	5	1	5	4
JB09-Eul-60	3	0	2	9	2	16	12	8	9	15	4	6	0	7	8
JB09-Eul-61	3	0	3	10	2	16	12	7	9	13	4	7	1	7	6
JB09-Eul-63	6	2	8	21	2	24	18	4	4	1	0	1	1	0	6

Fortsetzung von Tab. A.4

Station	NA [%]	ACE [%]	FL [%]	PHE [%]	ANT [%]	FLU [%]	PYR [%]	BaA [%]	CHR [%]	BbF [%]	BkF [%]	BaP [%]	DA [%]	BP [%]	IP [%]
JB09-Eul-64	1	0	6	24	3	29	21	4	5	1	1	1	1	0	2
JB09-Eul-65	5	0	3	12	1	10	7	5	6	20	8	4	1	5	12
JB09-Eul-66	9	1	3	15	2	13	10	6	7	10	5	6	1	7	6
JB09-Eul-67	8	1	3	15	2	13	10	6	8	10	4	6	1	7	5
JB09-Eul-68	7	1	3	16	2	15	11	9	7	10	4	5	0	4	5
JB09-Eul-69	6	1	2	14	2	15	11	6	9	10	5	7	1	6	5
JB09-Eul-70	3	1	8	16	2	19	14	3	4	8	4	1	4	2	11
JB09-Eul-71	3	1	7	18	3	24	18	3	4	6	3	1	2	1	7
JB09-Eul-72	6	1	3	16	2	15	11	6	8	10	4	7	0	6	5
JB09-Eul-73	6	1	3	17	3	17	12	7	8	9	4	6	0	5	4
JB09-Eul-74	7	1	3	15	2	16	12	6	8	9	4	6	0	6	4
JB09-Eul-75	7	1	4	17	3	16	12	6	8	9	4	5	0	5	4
JB09-Eul-76	6	1	3	13	2	15	11	9	8	10	4	6	0	7	5
JB09-Eul-77	4	1	2	14	2	17	13	7	8	10	4	7	0	6	5
JB09-Eul-78	5	1	3	14	2	15	11	6	8	10	5	6	0	8	5
JB09-Eul-79	6	1	3	14	2	14	10	6	8	10	4	7	0	8	6
JB09-Eul-80	4	1	3	16	2	15	12	7	8	9	4	7	0	7	5
JB09-Eul-81	6	1	3	16	2	16	12	7	8	10	4	7	0	6	5
JB09-Eul-82	6	1	5	16	2	15	12	6	8	11	5	6	0	8	6
JB09-Eul-83	11	5	5	15	2	13	10	6	8	8	4	4	0	5	5
JB09-Eul-84	2	0	3	9	1	15	11	7	10	11	5	8	2	10	5
JB09-Eul-85	7	0	5	12	2	15	10	6	9	11	5	5	1	7	6
JB09-Eul-86	4	0	3	16	2	17	12	6	9	12	4	5	0	6	5
JB09-Eul-87	5	0	3	19	2	11	11	6	9	11	5	5	1	7	5
JB09-Eul-90	8	1	2	10	2	13	12	6	8	8	8	6	0	13	2
JB09-Eul-91	8	1	2	11	3	15	11	6	6	8	8	6	0	12	3
JB09-Eul-92	8	0	2	10	2	14	10	6	6	8	8	6	0	15	3
JB09-Eul-93	8	1	3	10	2	15	12	6	6	8	8	6	0	12	2
JB09-Eul-94	9	0	1	11	2	14	11	6	6	8	8	6	0	14	3
JB09-Eul-98	8	1	4	15	3	19	15	8	8	9	0	0	0	6	4
JB09-Eul-101	3	1	4	16	3	19	13	10	11	2	2	8	0	8	1
JB09-Eul-102	6	1	3	13	2	15	11	8	9	8	4	7	1	7	5
JB09-Eul-104	10	3	4	12	3	14	11	6	8	8	4	6	0	6	5
JB09-Eul-105	9	2	4	15	3	15	12	6	8	9	4	5	0	5	4
JB09-Eul-106	6	1	3	13	2	14	11	8	7	9	5	7	1	8	6
JB09-Eul-107	9	1	5	20	2	11	9	5	5	9	4	5	2	8	6
JB09-Eul-108	14	1	4	23	2	11	8	5	4	8	4	4	1	6	5
JB09-Eul-109	8	1	3	16	3	14	10	6	8	10	4	6	0	6	5
JB09-Eul-110	7	1	3	15	2	13	10	6	8	10	4	6	1	6	5
JB09-Eul-111	4	1	2	13	2	15	12	9	9	9	4	8	0	5	5
JB09-Eul-112	6	1	3	16	2	14	11	7	8	10	4	6	0	6	5
JB09-Eul-113	4	1	5	24	2	14	11	5	6	13	3	4	0	5	3
JB09-Eul-114	6	0	6	10	2	9	9	5	6	15	4	4	0	6	18
JB09-Eul-116	3	0	7	20	1	8	8	4	5	12	4	3	1	0,0	23
JB09-Eul-117	5	0	5	11	2	12	9	5	7	15	4	4	0	0,0	6

Fortsetzung von Tab. A.4

Station	NA [%]	ACE [%]	FL [%]	PHE [%]	ANT [%]	FLU [%]	PYR [%]	BaA [%]	CHR [%]	BbF [%]	BkF [%]	BaP [%]	DA [%]	BP [%]	IP [%]
JB09-Eul-118	5	0	6	13	2	12	11	6	7	15	4	5	1	5	8
JB09-Eul-119	6	1	3	11	2	15	11	7	9	11	4	6	1	7	5
JB09-Eul-120	9	2	5	12	2	13	10	6	9	10	5	5	1	8	5
JB09-Eul-121	8	2	5	15	2	11	10	6	9	11	4	5	0	7	5
JB09-Eul-122	2	1	2	16	1	19	13	9	11	9	4	5	1	5	4
JB09-Eul-123	5	2	4	16	2	17	12	7	9	9	4	5	0	4	4
JB09-Eul-128	4	0	6	18	2	15	10	6	8	9	4	5	0	8	6
JB09-Eul-129	3	0	3	10	1	11	11	8	14	13	5	6	1	8	6
JB09-Eul-130	2	0	0	14	2	16	10	6	9	20	5	4	0	7	6
Sublitorale Proben															
JB09-Sub-1	7	1	4	13	2	17	13	6	7	8	7	4	0	8	2
JB09-Sub-3	15	2	4	18	6	13	17	5	3	6	2	3	0	3	3
JB09-Sub-6	6	1	3	15	3	17	13	9	8	11	0	6	0	3	5
JB09-Sub-7	5	1	3	16	4	14	11	8	9	10	0	7	0	7	5
JB09-Sub-8	6	1	4	17	3	16	12	7	9	10	5	6	0	1	3
JB09-Sub-10	8	0	4	16	1	12	15	6	9	10	4	5	1	6	4
JB09-Sub-11	5	0	3	16	2	13	10	7	9	12	4	6	1	7	5
JB09-Sub-12	4	0	3	15	2	14	10	6	8	12	5	6	1	8	6
JB09-Sub-13	5	0	3	16	2	14	10	7	11	11	4	6	1	7	4
JB09-Sub-14	6	0	7	16	2	13	10	6	8	12	4	4	1	6	5
JB09-Sub-15	5	0	3	11	2	15	8	8	11	14	6	7	1	4	5
JB09-Sub-16	6	0	3	17	2	13	10	6	8	11	4	6	1	8	5
JB09-Sub-17	5	0	3	18	2	16	8	6	8	12	5	5	1	6	4
JB09-Sub-18	5	0	3	16	2	14	11	6	9	17	4	5	1	5	4
JB09-Sub-19	6	0	3	17	2	13	10	7	9	12	4	5	1	7	5
JB09-Sub-20	5	1	3	17	2	14	8	7	8	12	5	6	1	6	5
JB09-Sub-21	4	1	5	11	2	16	12	7	9	12	4	5	1	5	7
JB09-Sub-22	6	1	5	14	2	14	10	6	8	11	4	6	1	6	4
JB09-Sub-23	4	1	3	14	2	16	12	7	9	10	4	6	1	5	7
JB09-Sub-24	6	1	5	12	2	13	10	6	8	12	4	6	1	7	8
JB09-Sub-25	6	1	6	11	2	13	9	6	11	12	4	5	1	5	7
JB09-Sub-27	6	1	4	16	3	17	13	8	7	10	4	5	0	3	3
JB09-Sub-28	5	1	4	13	2	13	10	6	9	12	4	6	1	7	6
JB09-Sub-29	6	1	5	13	2	14	10	7	9	12	5	6	1	3	4
JB09-Sub-30	6	1	4	10	2	14	11	6	8	13	5	6	1	3	8
JB09-Sub-31	8	2	4	8	3	15	11	7	8	12	5	6	2	4	6
JB09-Sub-33	5	1	5	13	2	15	11	6	9	13	4	5	1	6	5
JB09-Sub-34	0	0	3	12	2	17	11	7	11	12	5	5	1	8	7
JB09-Sub-38	5	1	3	15	3	18	13	8	8	11	4	6	0	1	3
JB09-JAN-18	0	0	3	12	2	13	10	8	17	11	4	5	1	7	6
JB09-JAN-19	0	0	0	12	3	17	12	9	9	12	5	6	0	7	6
JB09-JAN-20	2	0	3	12	2	15	11	8	12	10	5	7	1	7	5
JB10-Sub-9	7	1	5	18	2	14	10	6	8	9	4	7	0	6	4

Fortsetzung von Tab. A.4

Station	NA [%]	ACE [%]	FL [%]	PHE [%]	ANT [%]	FLU [%]	PYR [%]	BaA [%]	CHR [%]	BbF [%]	BkF [%]	BaP [%]	DA [%]	BP [%]	IP [%]
Hafenproben															
JB10-Sub-1	6	1	3	16	3	16	12	6	8	10	4	6	0	5	4
JB10-Sub-2	7	1	3	16	3	17	12	6	8	10	4	6	0	3	3
JB10-Sub-3	6	1	3	16	3	16	12	6	8	11	4	6	0	4	4
JB10-Sub-4	5	1	3	15	3	16	12	8	8	10	4	6	1	3	4
JB10-Sub-5	4	1	3	15	3	16	11	8	9	11	4	7	0	4	5
JB10-Sub-6	9	1	4	18	3	17	13	7	6	9	4	5	0	2	3
JB10-Sub-7	6	1	3	16	2	16	12	7	9	9	4	6	0	4	4
JB10-Sub-8	5	1	2	15	2	15	12	6	8	10	4	7	1	7	5
Staubproben															
Terramare	5	2	7	10	0,0	18	13	6	8	8	4	7	1	8	5
Hafen	2	0	1	10	1	18	14	8	9	13	5	8	1	6	5

Tabelle A.5: Abweichung der Relativgehalte der 15-EPA-PAK-Einzelkomponenten vom gemittelten Wert der Relativverteilung des Jadebuses (Subtraktion)

Station	NA [%]	ACE [%]	FL [%]	PHE [%]	ANT [%]	FLU [%]	PYR [%]	BaA [%]	CHR [%]	BbF [%]	BkF [%]	BaP [%]	DA [%]	BP [%]	IP [%]
Eulitorale Proben															
JB09-Eul-1	3	0	-1	1	-1	-2	-2	-1	-1	0	0	0	1	1	2
JB09-Eul-2	6	1	2	1	0	-5	-3	-2	-4	1	1	-1	1	-1	4
JB09-Eul-3	4	0	-1	2	0	-1	0	0	-1	-1	0	0	0	1	0
JB09-Eul-4	-6	2	6	5	0	-2	-1	-2	-6	-3	-1	-2	2	0	8
JB09-Eul-5	1	0	-1	0	0	-2	-1	2	1	-1	0	1	0	1	0
JB09-Eul-6	10	1	2	15	1	4	5	-4	-5	-9	-4	-5	0	-6	-5
JB09-Eul-7	-1	0	-2	-8	-1	-9	-8	4	6	6	3	3	0	4	3
JB09-Eul-8	7	-1	3	7	1	-6	-4	-2	-4	-3	-1	-1	2	-2	2
JB09-Eul-9	6	-1	3	6	-1	-3	-3	-2	-3	-3	3	1	0	2	-5
JB09-Eul-11	-6	-1	1	-6	-2	-9	-5	-2	-1	5	1	5	0	13	6
JB09-Eul-12	-1	-1	-1	1	0	2	1	0	1	1	0	-1	-1	-1	-1
JB09-Eul-13	1	-1	0	3	-1	-2	-1	0	1	0	0	0	0	1	0
JB09-Eul-16	2	0	-1	-2	0	1	-1	0	-2	0	4	0	-1	3	-3
JB09-Eul-17	11	-1	13	0	0	-4	-4	-1	-3	-4	-1	-2	1	-3	-1
JB09-Eul-18	12	1	16	-2	-1	-4	-1	-2	-4	-4	-2	-2	0	-2	-5
JB09-Eul-19	-2	-1	5	2	0	6	6	0	-3	-6	-2	0	0	-3	-2
JB09-Eul-26	2	1	-1	0	0	1	1	0	0	-1	-1	0	0	-2	-2
JB09-Eul-27	-1	-1	0	0	0	-10	2	0	2	1	1	1	0	2	2
JB09-Eul-28	0	-1	-1	-3	0	1	0	0	1	1	0	0	0	1	1
JB09-Eul-29	-3	-1	-2	-2	0	-2	1	1	2	1	1	1	-1	2	1
JB09-Eul-30	-2	0	-1	0	0	1	3	1	2	1	0	0	0	-3	-1
JB09-Eul-31	0	-1	2	2	0	-3	0	0	2	-1	0	0	-1	0	-1
JB09-Eul-32	2	5	-1	-4	0	0	-1	0	4	-3	-1	0	0	-1	-1
JB09-Eul-33	1	-1	0	0	0	1	-2	-1	0	1	0	-1	0	1	1
JB09-Eul-36	-1	-1	2	6	-2	-2	-1	-2	-1	4	-1	-2	-1	1	2
JB09-Eul-38	-6	-1	0	3	-1	2	0	-1	0	1	0	-1	-1	2	2
JB09-Eul-39	6	4	7	-6	-1	-3	-3	-1	-3	-1	0	0	0	3	1
JB09-Eul-40	1	0	-1	3	0	1	1	0	0	-1	0	1	-1	-1	-1
JB09-Eul-41	3	0	0	-2	0	1	1	0	-2	-9	5	0	0	8	-3
JB09-Eul-46	3	0	0	-1	0	0	0	0	2	-1	-1	0	0	0	0
JB09-Eul-47	-2	-1	0	-4	0	2	0	0	1	-1	0	1	0	1	3
JB09-Eul-48	1	-1	1	-3	0	-2	-1	1	2	0	1	1	0	3	5
JB09-Eul-49	-6	0	-1	0	0	3	2	1	1	-2	0	1	0	1	-1
JB09-Eul-53	-6	-1	-2	-4	0	3	1	1	2	1	1	2	-1	2	1
JB09-Eul-54	-6	-1	-3	-3	-1	4	3	2	4	5	1	-1	-1	-3	-2
JB09-Eul-55	-4	-1	0	-12	-2	-6	-4	-1	1	8	5	1	11	8	-3
JB09-Eul-56	-2	-1	17	-7	-1	-5	-3	-1	-1	2	-1	0	-1	1	1
JB09-Eul-57	-2	-1	-2	-5	0	2	2	2	2	0	0	2	0	0	0
JB09-Eul-58	-5	-1	-1	-3	1	-1	2	2	2	1	0	1	0	1	0
JB09-Eul-59	1	0	4	-2	14	-2	-1	-1	-3	-3	-4	0	0	-2	-2
JB09-Eul-60	-3	-1	-3	-5	0	1	1	1	1	4	0	1	-1	1	2
JB09-Eul-61	-3	0	-1	-4	0	1	1	1	1	3	0	2	0	0	0

Fortsetzung von Tab. A.5

Station	NA [%]	ACE [%]	FL [%]	PHE [%]	ANT [%]	FLU [%]	PYR [%]	BaA [%]	CHR [%]	BbF [%]	BkF [%]	BaP [%]	DA [%]	BP [%]	IP [%]
JB09-Eul-63	0	1	4	6	0	9	7	-2	-4	-9	-4	-4	0	-6	1
JB09-Eul-64	-4	0	1	10	1	14	10	-2	-3	-9	-4	-4	0	-6	-3
JB09-Eul-65	-1	0	-1	-2	-1	-4	-4	-1	-2	9	4	-1	0	-1	6
JB09-Eul-66	3	0	-2	1	0	-1	-1	-1	-1	0	0	0	0	1	0
JB09-Eul-67	2	0	-1	1	0	-1	-1	0	0	-1	0	1	0	0	0
JB09-Eul-68	2	0	-2	2	0	0	0	3	-1	-1	0	0	0	-2	-1
JB09-Eul-69	0	0	-2	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0
JB09-Eul-70	-3	0	3	2	0	4	3	-3	-4	-2	0	-4	3	-5	6
JB09-Eul-71	-3	0	3	4	0	10	7	-4	-4	-4	-2	-4	1	-6	2
JB09-Eul-72	0	0	-1	2	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	-1
JB09-Eul-73	0	0	-1	3	0	3	1	0	0	-2	-1	0	0	-2	-2
JB09-Eul-74	1	0	-1	0	0	2	1	0	0	-1	0	0	0	0	-1
JB09-Eul-75	1	0	-1	3	0	2	1	0	0	-2	-1	0	0	-2	-2
JB09-Eul-76	0	0	-1	-1	0	1	0	3	0	0	0	1	0	0	-1
JB09-Eul-77	-2	0	-2	0	0	3	2	1	0	-1	0	1	0	-1	-1
JB09-Eul-78	-1	0	-1	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	1	0
JB09-Eul-79	1	0	-1	0	0	-1	-1	0	0	-1	0	2	0	1	1
JB09-Eul-80	-1	0	-1	1	0	1	1	0	0	-1	0	1	0	1	-1
JB09-Eul-81	0	0	-1	2	0	2	1	0	0	0	0	1	0	-1	0
JB09-Eul-82	0	0	0	2	0	1	1	0	0	0	0	1	-1	1	1
JB09-Eul-83	5	4	1	0	0	-1	-1	0	0	-2	-1	-1	-1	-2	-1
JB09-Eul-84	-4	-1	-1	-5	-1	1	0	1	2	1	1	2	1	4	-1
JB09-Eul-85	1	-1	0	-2	0	1	-1	-1	1	1	0	0	0	1	0
JB09-Eul-86	-2	-1	-1	2	0	2	1	0	1	1	0	-1	0	-1	-1
JB09-Eul-87	-1	-1	-2	5	0	-3	0	0	1	1	0	0	0	1	0
JB09-Eul-90	2	0	-2	-4	0	-1	1	0	0	-2	4	0	-1	6	-3
JB09-Eul-91	3	0	-2	-3	0	1	0	0	-2	-2	4	0	-1	6	-3
JB09-Eul-92	2	0	-2	-4	0	0	-1	0	-2	-2	4	1	-1	8	-2
JB09-Eul-93	2	0	-1	-4	0	1	1	0	-2	-2	4	0	-1	5	-3
JB09-Eul-94	3	0	-3	-3	0	0	0	0	-2	-2	4	0	-1	7	-3
JB09-Eul-98	2	0	0	0	1	4	4	1	0	-1	-4	-5	-1	0	-1
JB09-Eul-101	-3	1	-1	1	0	4	2	3	3	-8	-3	3	0	1	-4
JB09-Eul-102	0	0	-2	-1	0	1	0	1	1	-2	0	2	0	0	-1
JB09-Eul-104	4	2	0	-2	1	0	0	0	0	-2	0	0	-1	-1	0
JB09-Eul-105	3	1	0	0	1	1	1	0	0	-2	-1	-1	-1	-2	-2
JB09-Eul-106	0	0	-2	-1	0	0	0	1	-1	-1	0	1	0	1	1
JB09-Eul-107	3	0	0	6	0	-3	-2	-2	-3	-1	0	0	1	1	0
JB09-Eul-108	8	0	0	9	-1	-3	-3	-1	-4	-2	-1	-1	0	0	-1
JB09-Eul-109	3	1	-2	2	0	-1	-1	0	0	0	0	1	-1	0	-1
JB09-Eul-110	2	1	-2	1	0	-1	-1	0	0	0	0	1	0	0	0
JB09-Eul-111	-2	0	-2	-1	0	1	1	3	1	-1	0	2	0	-1	-1
JB09-Eul-112	0	0	-2	2	0	0	0	1	-1	0	0	1	0	-1	0
JB09-Eul-113	-2	0	1	10	0	0	0	-1	-2	3	-1	-2	-1	-2	-3
JB09-Eul-114	0	-1	1	-4	-1	-5	-2	-1	-2	5	0	-1	0	0	12
JB09-Eul-116	-2	-1	3	6	-1	-6	-3	-2	-3	2	0	-2	0	0,0	18

Fortsetzung von Tab. A.5

Station	NA [%]	ACE [%]	FL [%]	PHE [%]	ANT [%]	FLU [%]	PYR [%]	BaA [%]	CHR [%]	BbF [%]	BkF [%]	BaP [%]	DA [%]	BP [%]	IP [%]
JB09-Eul-117	0	-1	0	-3	0	-3	-2	-1	-1	4	0	-1	0	0,0	1
JB09-Eul-118	-1	-1	2	-1	0	-3	0	0	-1	5	0	0	0	-2	2
JB09-Eul-119	0	0	-1	-4	0	1	0	0	1	1	0	0	0	0	0
JB09-Eul-120	3	1	0	-3	0	-1	-1	-1	1	0	0	0	1	1	0
JB09-Eul-121	2	1	1	1	-1	-3	-1	0	1	1	0	-1	-1	0	0
JB09-Eul-122	-4	0	-2	1	-1	5	2	2	3	-2	-1	0	0	-2	-2
JB09-Eul-123	-1	1	0	2	-1	3	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-2	-1
JB09-Eul-128	-2	-1	2	4	0	1	-1	0	0	-2	0	0	0	1	0
JB09-Eul-129	-3	-1	-2	-4	-1	-4	0	2	6	2	0	0	0	1	1
JB09-Eul-130	-4	-1	-4	0	-1	1	-1	0	1	10	0	-1	-1	0	0
Sublitorale Proben															
JB09-Sub-1	1	0	0	-2	0	3	2	0	-1	-2	3	-1	-1	2	-4
JB09-Sub-3	9	1	-1	3	4	-1	6	-1	-5	-5	-2	-2	-1	-4	-3
JB09-Sub-6	0	0	-1	1	1	3	2	3	0	0	-4	1	-1	-4	-1
JB09-Sub-7	-1	0	-1	1	2	0	-1	2	1	0	-4	1	0	0	0
JB09-Sub-8	0	0	-1	2	1	2	1	0	1	0	0	1	0	-6	-2
JB09-Sub-10	2	-1	0	2	-1	-2	4	-1	1	0	-1	-1	0	-1	-1
JB09-Sub-11	-1	0	-1	1	0	-1	-1	1	1	1	0	1	0	1	-1
JB09-Sub-12	-2	0	-1	1	0	0	-1	0	0	1	0	0	0	2	0
JB09-Sub-13	-1	0	-2	2	0	-1	-1	1	3	1	0	0	0	0	-1
JB09-Sub-14	0	-1	3	2	0	-1	-1	-1	0	1	0	-1	0	0	-1
JB09-Sub-15	-1	0	-2	-3	0	0	-3	2	3	4	1	2	0	-2	-1
JB09-Sub-16	0	0	-1	3	0	-1	-1	-1	0	1	0	0	0	1	0
JB09-Sub-17	0	0	-1	4	0	1	-3	0	0	2	0	0	0	-1	-1
JB09-Sub-18	-1	0	-2	2	0	0	0	0	1	6	-1	-1	0	-2	-2
JB09-Sub-19	0	0	-1	3	0	-2	-1	0	1	1	0	0	0	0	0
JB09-Sub-20	-1	0	-1	3	0	0	-3	0	0	2	0	1	0	0	-1
JB09-Sub-21	-2	0	0	-3	0	1	1	0	1	2	0	0	0	-2	2
JB09-Sub-22	0	1	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	1	0	-1
JB09-Sub-23	-2	0	-1	0	0	2	1	0	1	0	0	1	0	-1	2
JB09-Sub-24	0	0	0	-2	0	-1	-1	0	0	1	0	0	0	1	2
JB09-Sub-25	0	0	2	-3	0	-1	-2	-1	3	2	0	0	0	-1	1
JB09-Sub-27	0	0	-1	2	1	3	2	2	-1	-1	-1	0	-1	-4	-2
JB09-Sub-28	-1	0	0	-1	0	-1	-1	0	1	1	0	1	0	1	0
JB09-Sub-29	0	0	1	-1	0	0	-1	0	1	2	0	0	0	-3	-1
JB09-Sub-30	0	0	0	-4	0	0	0	0	0	3	0	1	0	-3	3
JB09-Sub-31	2	1	-1	-6	0	1	0	1	0	2	1	0	1	-3	1
JB09-Sub-33	-1	0	0	-1	0	0	0	-1	1	2	0	0	0	0	0
JB09-Sub-34	-6	-1	-1	-2	-1	3	0	1	3	1	0	0	0	2	1
JB09-Sub-38	-1	0	-1	1	1	4	2	2	0	1	0	0	-1	-5	-2
JB09-JAN-18	-6	0	-1	-2	-1	-1	-1	1	9	0	0	0	0	1	0
JB09-JAN-19	-6	-1	-4	-2	0	3	1	2	1	2	1	0	0	0	0
JB09-JAN-20	-4	0	-1	-2	0	0	0	1	4	0	0	2	0	0	0
JB10-Sub-9	7	1	5	18	2	14	10	6	8	9	4	7	0	6	4

Fortsetzung von Tab. A.5

Station	NA [%]	ACE [%]	FL [%]	PHE [%]	ANT [%]	FLU [%]	PYR [%]	BaA [%]	CHR [%]	BbF [%]	BkF [%]	BaP [%]	DA [%]	BP [%]	IP [%]
Hafenproben															
JB10-Sub-1	6	1	3	16	3	16	12	6	8	10	4	6	0	5	4
JB10-Sub-2	7	1	3	16	3	17	12	6	8	10	4	6	0	3	3
JB10-Sub-3	6	1	3	16	3	16	12	6	8	11	4	6	0	4	4
JB10-Sub-4	5	1	3	15	3	16	12	8	8	10	4	6	1	3	4
JB10-Sub-5	4	1	3	15	3	16	11	8	9	11	4	7	0	4	5
JB10-Sub-6	9	1	4	18	3	17	13	7	6	9	4	5	0	2	3
JB10-Sub-7	6	1	3	16	2	16	12	7	9	9	4	6	0	4	4
JB10-Sub-8	5	1	2	15	2	15	12	6	8	10	4	7	1	7	5

Tabelle A.6: Prozentuale Gehalte der Korngrößenfraktionen <2 µm bis <500 µm

Angegeben ist jeweils der Mittelwert aus einer Dreifachbestimmung

Station	ICMB-Nr.	< 2 µm [%]	<6,3 µm [%]	<20 µm [%]	<63 µm [%]	<200 µm [%]	<500 µm [%]
Eulitorale Proben							
JB09-Eul-1	10139	5,8	18,5	33,1	45,0	92,0	99,7
JB09-Eul-2	10140	1,3	2,4	3,6	5,0	99,2	100,0
JB09-Eul-3	10141	5,0	16,0	34,6	48,2	98,2	100,0
JB09-Eul-4	10142	0,6	1,1	1,9	2,6	18,3	93,8
JB09-Eul-5	10143	5,9	17,6	29,3	45,9	99,2	100,0
JB09-Eul-6	10144	3,9	14,0	31,1	44,5	99,2	100,0
JB09-Eul-7	10145	2,3	4,8	7,4	13,0	93,6	99,9
JB09-Eul-8	10146	1,6	3,4	5,4	9,1	90,0	99,9
JB09-Eul-9	10147	1,9	6,3	6,3	10,4	95,2	100,0
JB09-Eul-10	10148	1,5	2,9	4,6	7,6	71,0	99,2
JB09-Eul-11	10149	1,2	2,4	3,8	5,8	72,8	99,8
JB09-Eul-12	10150	8,9	27,9	46,5	66,9	99,6	100,0
JB09-Eul-13	10151	3,8	9,8	15,4	25,2	96,3	100,0
JB09-Eul-14	10152	2,9	6,7	10,3	18,1	95,9	100,0
JB09-Eul-15	10153	2,3	5,0	7,5	12,7	93,7	99,9
JB09-Eul-16	10154	5,2	18,3	30,8	44,9	98,3	100,0
JB09-Eul-17	10155	1,9	4,2	6,5	11,1	89,7	99,9
JB09-Eul-18	10156	1,7	3,5	5,5	9,1	91,8	99,9
JB09-Eul-19	10157	0,5	1,0	1,7	2,3	14,2	92,8
JB09-Eul-20	10158	9,6	32,8	53,2	70,4	99,9	100,0
JB09-Eul-21	10159	6,0	19,9	33,5	44,4	98,8	100,0
JB09-Eul-22	10160	4,8	15,1	24,0	31,3	97,2	100,0
JB09-Eul-23	10161	5,4	15,5	24,3	32,6	96,4	100,0
JB09-Eul-24	10162	3,2	9,2	14,2	19,6	92,9	100,0
JB09-Eul-25	10163	12,3	43,2	74,5	90,6	99,7	99,9
JB09-Eul-26	10164	9,8	37,6	70,1	94,5	99,9	100,0
JB09-Eul-27	10165	7,4	25,4	45,0	73,3	100,0	100,0
JB09-Eul-28	10166	8,9	32,7	58,6	86,9	100,0	100,0
JB09-Eul-29	10167	8,1	29,5	56,1	80,6	100,0	100,0
JB09-Eul-30	10168	8,8	33,7	67,1	91,4	100,0	100,0
JB09-Eul-31	10169	6,3	20,5	34,6	46,5	98,6	100,0
JB09-Eul-32	10170	3,8	10,2	16,4	23,9	96,1	99,9
JB09-Eul-33	10171	6,4	20,3	34,5	43,5	98,1	100,0
JB09-Eul-34	10172	5,7	16,7	28,2	41,0	94,4	99,9
JB09-Eul-35	10173	5,7	19,7	37,7	53,8	98,3	100,0
JB09-Eul-36	10174	6,7	23,8	43,6	58,4	86,1	99,8
JB09-Eul-37	10175	6,6	21,2	37,1	55,5	99,6	100,0
JB09-Eul-38	10176	8,9	34,9	78,8	99,9	100,0	100,0
JB09-Eul-39	10177	4,6	13,0	22,0	32,7	98,9	100,0
JB09-Eul-40	10178	10,8	41,4	79,4	98,4	100,0	100,0
JB09-Eul-41	10179	6,1	18,3	30,7	44,1	99,1	100,0
JB09-Eul-42	10180	7,1	25,3	43,7	57,9	99,4	100,0

Fortsetzung von Tab. A.6

Station	ICMB-Nr.	< 2 µm [%]	<6,3 µm [%]	<20 µm [%]	<63 µm [%]	<200 µm [%]	<500 µm [%]
JB09-Eul-43	10181	7,3	23,6	40,0	55,2	99,2	100,0
JB09-Eul-44	10182	5,2	15,0	23,1	33,5	97,2	100,0
JB09-Eul-45	10183	5,9	18,0	28,2	37,5	96,7	100,0
JB09-Eul-46	10184	9,3	30,0	49,6	66,5	99,8	100,0
JB09-Eul-47	10185	9,5	35,8	66,2	85,2	99,9	100,0
JB09-Eul-48	10186	5,9	18,0	28,2	37,5	96,7	100,0
JB09-Eul-49	10187	1,3	3,1	4,9	8,5	91,2	99,7
JB09-Eul-52	10190	4,6	14,4	25,9	36,6	97,0	100,0
JB09-Eul-53	10191	6,6	20,0	35,0	60,2	99,6	100,0
JB09-Eul-54	10192	3,2	9,1	14,6	20,5	83,2	99,0
JB09-Eul-55	10193	1,4	2,9	4,5	6,6	84,7	99,8
JB09-Eul-56	10194	5,1	17,0	30,3	42,6	98,8	100,0
JB09-Eul-57	10195	7,3	28,0	53,2	73,1	100,0	100,0
JB09-Eul-58	10196	7,0	25,8	47,8	67,7	99,9	100,0
JB09-Eul-59	10197	9,9	36,1	66,1	94,1	100,0	100,0
JB09-Eul-60	10198	9,2	37,5	75,5	98,2	100,0	100,0
JB09-Eul-61	10199	10,2	37,0	67,8	94,2	100,0	100,0
JB09-Eul-62	10200	4,5	11,8	18,9	31,3	75,9	97,3
JB09-Eul-63	10201	5,2	13,6	21,3	36,9	96,4	100,0
JB09-Eul-64	10202	6,7	21,9	38,1	58,2	99,7	100,0
JB09-Eul-65	10203	4,2	12,7	21,5	33,9	92,7	99,9
JB09-Eul-66	10204	7,1	23,4	42,1	68,6	98,0	99,4
JB09-Eul-67	10205	7,8	26,3	45,4	81,9	100,0	100,0
JB09-Eul-68	10206	8,8	31,6	57,1	88,1	100,0	100,0
JB09-Eul-69	10207	7,1	28,7	74,7	99,4	100,0	100,0
JB09-Eul-70	10208	7,3	19,7	30,9	54,7	99,6	100,0
JB09-Eul-71	10209	7,6	23,2	39,7	71,5	95,7	98,7
JB09-Eul-72	10210	9,1	34,9	66,4	90,5	99,9	100,0
JB09-Eul-73	10211	7,1	23,4	42,1	68,6	98,0	99,4
JB09-Eul-74	10212	11,1	41,6	77,5	98,6	100,0	100,0
JB09-Eul-75	10213	10,9	43,2	81,8	99,7	100,0	100,0
JB09-Eul-76	10214	9,0	32,0	59,3	86,4	100,0	100,0
JB09-Eul-77	10215	9,9	30,9	56,1	95,2	100,0	100,0
JB09-Eul-78	10216	8,1	30,6	62,2	95,3	100,0	100,0
JB09-Eul-79	10217	7,4	23,3	43,4	81,1	100,0	100,0
JB09-Eul-80	10218	7,2	23,2	54,0	90,9	100,0	100,0
JB09-Eul-81	10219	6,4	22,8	56,2	85,9	100,0	100,0
JB09-Eul-82	10220	6,1	19,0	32,5	49,9	98,8	100,0
JB09-Eul-83	10221	3,4	10,5	21,4	33,6	99,1	100,0
JB09-Eul-84	10222	7,1	24,0	42,5	65,4	99,7	100,0
JB09-Eul-85	10223	7,9	27,8	47,5	66,9	99,9	100,0
JB09-Eul-86	10224	7,2	22,5	38,2	57,5	99,6	100,0
JB09-Eul-87	10225	8,0	29,6	54,0	76,4	100,0	100,0
JB09-Eul-88	10226	7,8	22,8	36,9	67,1	99,9	100,0
JB09-Eul-89	10227	7,9	25,4	44,6	79,5	100,0	100,0

Fortsetzung von Tab. A.6

Station	ICMB-Nr.	< 2 µm [%]	<6,3 µm [%]	<20 µm [%]	<63 µm [%]	<200 µm [%]	<500 µm [%]
JB09-Eul-90	10228	9,3	31,8	58,1	81,2	100,0	100,0
JB09-Eul-91	10229	7,8	26,7	49,3	73,8	99,9	100,0
JB09-Eul-92	10230	7,9	26,1	46,1	71,4	99,9	100,0
JB09-Eul-93	10231	8,7	32,1	60,4	90,3	100,0	100,0
JB09-Eul-94	10232	6,0	17,6	28,2	39,5	98,5	100,0
JB09-Eul-95	10233	3,4	9,5	16,2	26,6	96,2	99,9
JB09-Eul-96	10234	2,8	6,7	10,2	18,0	94,6	100,0
JB09-Eul-97	10235	1,7	3,6	5,8	8,7	89,9	99,9
JB09-Eul-98	10236	5,6	20,2	37,6	50,1	96,9	100,0
JB09-Eul-99	10237	5,6	20,2	37,6	50,1	96,9	100,0
JB09-Eul-100	10238	6,8	24,4	45,7	64,1	99,5	100,0
JB09-Eul-101	10239	9,5	31,4	55,4	85,2	100,0	100,0
JB09-Eul-102	10240	9,2	27,9	46,9	77,0	100,0	100,0
JB09-Eul-103	10241	8,3	28,8	53,6	81,1	100,0	100,0
JB09-Eul-104	10242	9,4	30,4	54,1	81,3	100,0	100,0
JB09-Eul-105	10243	10,3	35,0	63,4	88,1	99,9	100,0
JB09-Eul-106	10244	10,6	36,3	65,2	82,3	99,8	100,0
JB09-Eul-107	10245	3,4	9,3	15,2	22,1	96,5	100,0
JB09-Eul-108	10246	3,7	10,0	16,8	24,4	97,4	100,0
JB09-Eul-109	10247	8,7	26,0	43,4	61,8	99,9	100,0
JB09-Eul-110	10248	11,2	36,9	71,1	95,5	99,9	100,0
JB09-Eul-111	10249	8,7	32,1	62,1	83,6	100,0	100,0
JB09-Eul-112	10250	8,8	30,4	55,5	76,8	99,9	100,0
JB09-Eul-113	10251	2,5	6,1	9,8	17,6	89,6	99,3
JB09-Eul-114	10252	2,3	5,8	9,5	14,1	86,4	99,8
JB09-Eul-115	10253	3,1	9,9	16,8	22,5	44,8	92,2
JB09-Eul-116	10254	1,2	2,6	4,5	6,1	54,8	98,8
JB09-Eul-117	10255	3,5	11,9	22,7	31,2	86,2	99,8
JB09-Eul-118	10256	2,6	7,7	13,6	18,5	83,3	99,6
JB09-Eul-119	10257	6,3	23,5	43,8	56,8	99,1	100,0
JB09-Eul-120	10258	2,8	8,0	13,5	18,6	71,0	99,0
JB09-Eul-121	10259	2,2	5,2	8,6	13,0	74,0	98,8
JB09-Eul-122	10260	2,2	5,0	8,1	12,1	82,4	99,1
JB09-Eul-123	10261	2,0	5,1	8,3	12,6	88,3	99,8
JB09-Eul-124	10262	8,1	28,4	48,9	59,2	99,1	100,0
JB09-Eul-125	10263	8,3	27,9	47,3	59,1	99,4	100,0
JB09-Eul-126	10264	3,9	11,7	19,8	28,6	95,3	100,0
JB09-Eul-127	10265	6,1	21,3	39,6	53,3	98,9	100,0
JB09-Eul-128	10266	2,7	8,2	13,8	18,2	62,1	99,1
JB09-Eul-129	10267	7,6	25,1	44,4	64,5	99,8	100,0
JB09-Eul-130	10268	5,4	16,0	27,3	49,9	99,3	100,0
Sublitorale Proben							
JB09-Sub-1	10269	6,8	26,2	69,1	94,1	99,8	100,0
JB09-Sub-3	10270	4,7	15,9	29,4	40,0	65,1	93,2
JB09-Sub-4	10271	2,6	7,9	14,2	19,7	92,6	100,0

Fortsetzung von Tab. A.6

Station	ICMB-Nr.	< 2 µm [%]	<6,3 µm [%]	<20 µm [%]	<63 µm [%]	<200 µm [%]	<500 µm [%]
JB09-Sub-5	10272	8,1	30,2	62,1	83,0	99,9	100,0
JB09-Sub-6	10273	10,3	36,5	68,4	87,2	99,8	100,0
JB09-Sub-7	10274	9,4	36,5	72,7	93,7	99,9	100,0
JB09-Sub-8	10275	9,5	37,4	80,5	99,5	100,0	100,0
JB09-Sub-9	10276	7,4	28,5	58,8	77,2	99,7	100,0
JB09-Sub-10	10277	3,9	13,7	27,7	37,6	60,6	94,9
JB09-Sub-11	10278	9,0	33,6	64,5	81,4	100,0	100,0
JB09-Sub-12	10279	9,3	36,8	72,1	92,0	100,0	100,0
JB09-Sub-13	10280	10,7	38,7	72,8	90,9	99,8	100,0
JB09-Sub-14	10281	4,5	14,6	25,5	33,6	96,6	100,0
JB09-Sub-15	10282	7,4	26,9	59,1	83,6	100,0	100,0
JB09-Sub-16	10283	7,5	25,7	47,3	60,6	99,2	100,0
JB09-Sub-17	10284	9,3	34,9	66,5	87,7	100,0	100,0
JB09-Sub-18	10285	9,8	36,8	72,4	92,5	99,9	100,0
JB09-Sub-19	10286	8,7	32,4	62,3	85,0	100,0	100,0
JB09-Sub-20	10287	9,3	34,9	66,5	87,7	100,0	100,0
JB09-Sub-21	10288	4,1	13,6	27,5	36,7	92,5	99,9
JB09-Sub-22	10289	9,9	38,5	80,9	99,6	100,0	100,0
JB09-Sub-23	10290	8,5	33,3	66,5	90,4	100,0	100,0
JB09-Sub-24	10291	6,8	26,2	51,4	67,6	99,5	100,0
JB09-Sub-25	10292	5,2	17,8	31,6	41,3	86,7	99,9
JB09-Sub-27	10294	8,3	33,3	74,0	95,1	99,9	100,0
JB09-Sub-28	10295	7,1	28,2	59,8	80,3	99,8	100,0
JB09-Sub-29	10296	8,4	32,2	69,4	89,4	99,5	100,0
JB09-Sub-30	10297	1,4	3,1	5,1	9,0	70,6	98,9
JB09-Sub-31	10298	9,3	35,8	78,1	97,4	99,5	99,9
JB09-Sub-32	10299	1,2	4,0	7,4	9,6	11,5	68,5
JB09-Sub-33	10300	7,6	28,5	58,1	76,2	99,2	100,0
JB09-Sub-34	10301	4,9	18,7	38,2	50,2	91,8	99,8
JB09-Sub-35	10302	4,5	14,3	26,6	39,3	97,3	100,0
JB09-Sub-36	10303	8,2	28,9	53,8	70,7	91,7	100,0
JB09-Sub-37	10304	8,8	29,3	53,1	74,6	100,0	100,0
JB09-Sub-38	10305	6,4	22,4	65,5	99,0	100,0	100,0
JB10-Sub-9	11149	4,2	14,5	25,6	35,7	89,7	100,0
Hafenproben							
JB10-Sub-1	10652	17,0	55,5	87,9	99,9	100,0	-
JB10-Sub-2	10653	13,1	49,8	85,1	99,7	100,0	-
JB10-Sub-3	10654	12,6	50,1	87,2	99,9	100,0	-
JB10-Sub-4	10655	9,2	37,0	73,1	95,4	100,0	-
JB10-Sub-5	10656	9,8	38,9	73,0	96,6	100,0	-
JB10-Sub-6	10657	13,0	49,6	89,2	100,0	100,0	-
JB10-Sub-7	10658	10,5	41,6	75,0	91,4	100,0	-
JB10-Sub-8	10659	9,4	35,1	62,5	78,2	100,0	-

Fortsetzung von Tab. A.6

Station	ICBM-Nr.	<2 μm [%]	2 bis 63 μm [%]	<63 μm [%]	63 bis 500 μm [%]
JB09-JAN-18 ⁺	11159	4,6	38,8	43,4	56,6
JB09-JAN-19 ⁺	11160	8,0	85,8	93,8	6,2
JB09-JAN-20 ⁺	11161	6,3	84,4	90,7	9,3

⁺Daten; Dr. G. Liebezeit**Tabelle A.7: Parameter zur Charakterisierung des organischen Materials im Jadebusen**

Die Messwerte sind als Mittelwert aus zumindest einer Doppelbestimmung angegeben. Die geeinte relative Standardabweichung beträgt für: N_{ges} 6,9 %, ausgenommen die mit einem * markierten Proben, hier liegt die Abweichung bei 13,1%, C_{ges} 1,5 %, C_{anorg} 2,1%, die Duplikate der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte liegen unter 0,5%.

Station	N_{ges} [%]	C_{ges} [%]	C_{anorg} [%]	C_{org} [%]	$C_{\text{org}}/N_{\text{ges}}$ (molar)	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]
Eulitorale Proben						
JB09-Eul-1	0,07	0,96	0,58	0,38	6,47	-
JB09-Eul-2	0,02	0,24	0,16	0,08	4,23	-
JB09-Eul-3	0,08	0,95	0,50	0,44	6,77	-
JB09-Eul-4*	0,03	0,11	0,05	0,06	2,45	-
JB09-Eul-5	0,14	1,53	0,80	0,74	6,04	-
JB09-Eul-6	0,07	0,78	0,49	0,29	5,16	-22,05
JB09-Eul-7*	0,07	0,42	0,34	0,08	1,34	-
JB09-Eul-8	0,33	3,90	0,28	3,62	12,80	-
JB09-Eul-9	0,18	2,03	0,31	1,72	11,12	-
JB09-Eul-10	0,06	1,20	0,24	0,96	18,49	-
JB09-Eul-11	0,20	2,45	0,15	2,30	13,64	-
JB09-Eul-12	0,20	2,29	1,09	1,21	7,03	-
JB09-Eul-13	0,09	0,91	0,54	0,37	4,86	-
JB09-Eul-14	0,04	0,67	0,47	0,20	5,10	-
JB09-Eul-15*	0,07	0,61	0,42	0,19	3,25	-19,73
JB09-Eul-16	0,09	0,95	0,58	0,37	5,03	-
JB09-Eul-17*	0,06	0,45	0,37	0,09	1,75	-
JB09-Eul-18*	0,03	0,38	0,30	0,08	3,08	-
JB09-Eul-19*	0,03	0,16	0,11	0,05	1,63	-
JB09-Eul-20	0,12	1,54	0,77	0,77	7,53	-22,23
JB09-Eul-21	0,12	1,02	0,53	0,49	4,82	-
JB09-Eul-22	0,07	0,84	0,51	0,34	5,30	-
JB09-Eul-23	0,07	0,95	0,65	0,30	4,81	-
JB09-Eul-24*	0,08	0,57	0,39	0,18	2,70	-21,07
JB09-Eul-25	0,30	2,99	1,24	1,75	6,90	-
JB09-Eul-26	0,23	2,72	1,16	1,56	7,92	-
JB09-Eul-27	0,13	1,51	0,85	0,66	5,73	-22,17
JB09-Eul-28	0,16	2,03	0,99	1,04	7,66	-
JB09-Eul-29	0,18	1,90	0,85	1,04	6,60	-22,40
JB09-Eul-30	0,22	2,56	1,00	1,55	8,21	-
JB09-Eul-31	0,11	0,93	0,46	0,47	4,86	-
JB09-Eul-32	0,06	0,72	0,36	0,35	6,50	-
JB09-Eul-33	0,07	0,75	0,38	0,38	6,62	-
JB09-Eul-34	0,09	1,32	0,49	0,84	10,73	-
JB09-Eul-35	0,08	0,90	0,53	0,37	5,35	-
JB09-Eul-36*	0,06	0,45	0,28	0,17	3,30	-19,75

Fortsetzung von Tab. A.7

Station	N _{ges} [%]	C _{ges} [%]	C _{anorg} [%]	C _{org} [%]	C _{org} /N _{ges} (molar)	δ ¹³ C [‰]
JB09-Eul-37	0,06	1,06	0,27	0,79	14,86	-
JB09-Eul-38	0,07	0,61	0,34	0,26	4,14	-19,17
JB09-Eul-39	0,06	0,69	0,39	0,31	6,29	-19,39
JB09-Eul-40	0,36	3,56	1,17	2,39	7,73	-21,43
JB09-Eul-41	0,08	0,88	0,52	0,36	4,99	-
JB09-Eul-42	0,15	1,49	0,81	0,68	5,26	-21,32
JB09-Eul-43	0,12	1,29	0,68	0,61	5,71	-
JB09-Eul-44	0,11	0,96	0,55	0,41	4,41	-21,70
JB09-Eul-45	0,16	1,30	0,48	0,82	6,07	-21,34
JB09-Eul-46	0,16	1,79	0,81	0,98	6,94	-
JB09-Eul-47	0,17	1,85	0,84	1,02	7,04	-
JB09-Eul-48	0,11	1,30	0,74	0,56	6,17	-
JB09-Eul-52	0,07	0,80	0,47	0,33	5,76	-
JB09-Eul-53	0,13	1,37	0,07	1,30	11,40	-22,06
JB09-Eul-54*	0,05	0,57	0,40	0,16	3,80	-
JB09-Eul-55*	0,03	0,32	0,25	0,07	2,69	-
JB09-Eul-56*	0,10	0,81	0,48	0,33	3,74	-
JB09-Eul-57	0,16	1,60	0,73	0,87	6,15	-
JB09-Eul-58	0,09	1,29	0,65	0,64	8,33	-
JB09-Eul-59	0,22	2,74	1,21	1,54	7,99	-
JB09-Eul-60	0,30	3,60	1,25	2,35	9,02	-22,60
JB09-Eul-61	0,27	3,06	1,23	1,83	7,93	-
JB09-Eul-62*	0,09	0,74	0,44	0,31	4,00	-
JB09-Eul-63	0,12	1,19	0,63	0,55	5,42	-18,25
JB09-Eul-64	0,10	1,18	0,64	0,54	6,60	-22,02
JB09-Eul-65	0,09	1,00	0,63	0,37	4,67	-
JB09-Eul-66	0,13	1,47	0,83	0,64	5,94	-20,84
JB09-Eul-67	0,13	1,78	1,00	0,78	7,23	-21,80
JB09-Eul-68	0,19	2,22	1,11	1,12	6,98	-20,98
JB09-Eul-69	0,40	4,10	1,37	2,72	7,93	-
JB09-Eul-70	0,08	1,14	0,66	0,49	6,71	-
JB09-Eul-71	0,10	1,25	0,70	0,55	6,48	-
JB09-Eul-72	0,21	2,41	1,05	1,36	7,71	-21,77
JB09-Eul-73	0,32	3,61	1,28	2,32	8,55	-22,24
JB09-Eul-74	0,32	3,63	1,22	2,41	8,78	-
JB09-Eul-75	0,41	4,26	1,33	2,93	8,41	-21,79
JB09-Eul-76	0,16	1,84	0,92	0,92	6,80	-
JB09-Eul-77	0,16	2,51	1,35	1,17	8,29	-21,04
JB09-Eul-78	0,24	2,73	1,16	1,57	7,77	-
JB09-Eul-79	0,14	1,93	1,08	0,86	7,06	-
JB09-Eul-80	0,14	2,04	1,05	0,99	8,23	-21,49
JB09-Eul-81	0,20	2,36	0,98	1,38	8,20	-
JB09-Eul-82	0,08	0,89	0,51	0,38	5,86	-22,15
JB09-Eul-83	0,07	0,95	0,43	0,52	8,29	-
JB09-Eul-84	0,17	1,75	0,83	0,92	6,29	-21,90
JB09-Eul-85	0,13	1,42	0,70	0,72	6,26	-
JB09-Eul-86	0,15	1,46	0,77	0,69	5,43	-
JB09-Eul-87	0,20	2,00	0,96	1,05	5,98	-
JB09-Eul-88	0,17	1,69	0,98	0,71	4,82	-
JB09-Eul-89	0,18	1,88	1,03	0,85	5,58	-20,90

Fortsetzung von Tab. A.7

Station	N _{ges} [%]	C _{ges} [%]	C _{anorg} [%]	C _{org} [%]	C _{org} /N _{ges} (molar)	δ ¹³ C [‰]
JB09-Eul-90	0,17	1,75	0,84	0,91	6,24	-22,53
JB09-Eul-91	0,15	1,63	0,86	0,77	5,83	-
JB09-Eul-92	0,14	1,30	0,75	0,55	4,70	-
JB09-Eul-93	0,21	2,16	1,07	1,08	6,15	-21,55
JB09-Eul-94	0,11	0,98	0,49	0,49	5,17	-
JB09-Eul-95*	0,08	0,65	0,45	0,20	2,82	-
JB09-Eul-96*	0,07	0,54	0,40	0,15	2,49	-
JB09-Eul-97*	0,11	0,98	0,60	0,38	3,93	-
JB09-Eul-98*	0,05	0,31	0,24	0,06	1,36	-
JB09-Eul-99	0,13	1,13	0,56	0,57	5,21	-
JB09-Eul-100	0,14	1,39	0,68	0,71	5,84	-
JB09-Eul-101	0,18	2,18	1,12	1,06	6,73	-
JB09-Eul-102	0,16	1,74	0,92	0,82	5,82	-
JB09-Eul-103	0,16	1,71	0,86	0,85	6,09	-
JB09-Eul-104	0,28	2,70	1,38	1,32	5,43	-20,71
JB09-Eul-105	0,24	2,59	1,23	1,37	6,55	-
JB09-Eul-106	0,25	2,27	1,20	1,07	5,08	-
JB09-Eul-107*	0,09	0,67	0,40	0,27	3,43	-
JB09-Eul-108*	0,10	0,68	0,40	0,28	3,28	-
JB09-Eul-109	0,25	2,36	0,91	1,45	6,64	-20,48
JB09-Eul-110	0,25	2,58	0,93	1,65	7,59	-
JB09-Eul-111	0,20	2,27	0,98	1,29	7,62	-
JB09-Eul-112	0,16	1,70	0,75	0,94	6,73	-
JB09-Eul-113*	0,08	0,73	0,46	0,27	3,79	-
JB09-Eul-114*	0,07	0,41	0,31	0,11	1,81	-
JB09-Eul-115	0,06	1,07	0,74	0,33	6,98	-
JB09-Eul-116	0,02	0,30	0,21	0,09	5,77	-
JB09-Eul-117	0,04	0,64	0,33	0,31	8,76	-22,59
JB09-Eul-118	0,03	0,43	0,27	0,15	6,66	-
JB09-Eul-119	0,09	1,23	0,55	0,68	9,04	-
JB09-Eul-120	0,04	0,57	0,28	0,29	8,47	-
JB09-Eul-121	0,02	0,42	0,29	0,14	7,93	-21,95
JB09-Eul-122	0,03	0,51	0,38	0,13	5,42	-
JB09-Eul-123	0,03	0,43	0,32	0,11	5,16	-
JB09-Eul-124	0,04	0,77	0,43	0,33	9,51	-
JB09-Eul-125	0,09	1,48	0,73	0,74	9,79	-22,78
JB09-Eul-126	0,05	0,92	0,55	0,38	8,21	-22,42
JB09-Eul-127	0,09	1,39	0,86	0,53	6,64	-
JB09-Eul-128	0,05	0,50	0,27	0,22	5,53	-22,65
JB09-Eul-129	0,05	0,83	0,62	0,20	4,45	-
JB09-Eul-130	0,06	0,95	0,58	0,37	7,71	-
JB09-JAN-18 ⁺	-	-	-	0,84	0,0	-
JB09-JAN-19 ⁺	-	-	-	2,52	0,0	-
JB09-JAN-20 ⁺	-	-	-	1,91	0,0	-
* Daten Dr. G. Liebezeit						
Sublitorale Proben						
JB09-Sub-1	0,33	3,31	1,11	2,20	7,83	-
JB09-Sub-3	0,09	1,19	0,59	0,60	7,79	-22,74
JB09-Sub-4	0,10	0,48	0,35	0,13	1,52	-
JB09-Sub-5	0,26	2,88	1,06	1,83	8,28	-
JB09-Sub-6	0,26	2,60	0,90	1,71	7,60	-
JB09-Sub-7	0,27	2,69	0,98	1,71	7,40	-

Fortsetzung von Tab. A.7

Station	N _{ges} [%]	C _{ges} [%]	C _{anorg} [%]	C _{org} [%]	C _{org} /N _{ges} (molar)	δ ¹³ C [‰]
JB09-Sub-8	0,34	4,01	1,45	2,56	8,78	-22,58
JB09-Sub-9	0,15	1,95	0,40	1,55	12,09	-
JB09-Sub-10	0,06	1,20	0,82	0,39	7,43	-22,36
JB09-Sub-11	0,20	2,45	0,91	1,53	9,10	-
JB09-Sub-12	0,20	2,29	0,89	1,40	8,18	-22,84
JB09-Sub-13	0,23	2,20	0,82	1,38	7,06	-
JB09-Sub-14	0,04	0,65	0,38	0,26	7,71	-22,78
JB09-Sub-15	0,21	2,09	0,86	1,23	6,78	-
JB09-Sub-16	0,15	1,49	0,61	0,88	6,72	-
JB09-Sub-17	0,26	2,50	0,91	1,59	7,14	-
JB09-Sub-18	0,30	3,16	1,01	2,15	8,43	-
JB09-Sub-19	0,20	2,21	0,89	1,32	7,70	-
JB09-Sub-20	0,30	2,95	1,05	1,90	7,50	-
JB09-Sub-21	0,12	0,94	0,48	0,45	4,53	-
JB09-Sub-22	0,45	4,61	1,27	3,34	8,74	-
JB09-Sub-23	0,23	2,31	0,94	1,38	6,90	-
JB09-Sub-24	0,19	1,76	0,76	1,00	5,99	-
JB09-Sub-25	0,11	1,17	0,74	0,43	4,57	-
JB09-Sub-27	0,23	2,96	1,21	1,75	8,99	-
JB09-Sub-28	0,15	1,70	0,73	0,97	7,38	-
JB09-Sub-29	0,29	3,26	1,11	2,15	8,63	-22,68
JB09-Sub-30	0,04	0,39	0,21	0,18	5,21	-18,79
JB09-Sub-31	0,16	2,22	0,89	1,32	9,65	-22,89
JB09-Sub-32	0,05	1,58	1,31	0,27	6,94	-24,49
JB09-Sub-33	0,07	1,04	0,56	0,48	7,97	-23,23
JB09-Sub-34	0,11	1,85	1,44	0,40	4,46	-
JB09-Sub-35	0,10	1,52	1,17	0,35	4,26	-
JB09-Sub-36	0,11	1,39	0,60	0,78	8,70	-23,60
JB09-Sub-37	0,13	1,05	0,64	0,41	3,62	-
JB09-Sub-38	0,32	4,00	1,54	2,45	8,94	-
Hafenproben						
JB10-Sub-1	0,42	3,99	1,25	2,74	7,68	-
JB10-Sub-2	0,38	3,91	1,24	2,66	8,19	-
JB10-Sub-3	0,34	4,02	1,29	2,73	9,44	-
JB10-Sub-4	0,26	2,88	1,17	1,72	7,68	-
JB10-Sub-5	0,35	3,46	1,16	2,31	7,73	-
JB10-Sub-6	0,35	3,56	1,31	2,25	7,51	-
JB10-Sub-7	0,30	3,13	1,08	2,05	8,00	-
JB10-Sub-8	0,19	2,05	0,79	1,26	7,69	-
Staubproben						
Terramare	0,10	1,57	0,37	1,20	0,0	-
Hafen	0,07	1,55	0,20	1,34	0,0	-

Tabelle A.8: Maximal mögliche Variation der mit einer hohen Messunsicherheit belasteten C/N-WerteDie Messunsicherheit für den organischen Kohlenstoff wurde aus den errechneten C_{org} -Werten nach Gleichung 3.1 bestimmt.

Station	Maximale Abweichungen des Messwertes				Neukombination der C/N-Werte (molar)			
	$N_{ges} + 13,1\%$	$N_{ges} - 13,1\%$	$C_{org} + 5\%$	$C_{org} - 5\%$	C_{org}/N_{ges} + -	C_{org}/N_{ges} - +	C_{org}/N_{ges} ++	C_{org}/N_{ges} --
JB09-Eul-4	0,03	0,02	0,06	0,06	2,06	3,00	2,28	2,71
JB09 -Eul-7	0,08	0,06	0,09	0,08	1,12	1,62	1,24	1,46
JB09-Eul-15	0,08	0,06	0,20	0,18	2,73	3,97	3,02	3,59
JB09-Eul-17	0,06	0,05	0,09	0,08	1,47	2,14	1,62	1,93
JB09-Eul-18	0,04	0,03	0,09	0,08	2,59	3,76	2,86	3,40
JB09-Eul-19	0,04	0,03	0,05	0,04	1,37	1,99	1,51	1,80
JB09-Eul-24	0,09	0,07	0,19	0,17	2,27	3,29	2,51	2,98
JB09-Eul-36	0,07	0,05	0,18	0,16	2,77	4,02	3,06	3,64
JB09-Eul-54	0,06	0,04	0,17	0,15	3,19	4,64	3,53	4,20
JB09-Eul-55	0,03	0,03	0,07	0,07	2,26	3,28	2,50	2,97
JB09-Eul-56	0,12	0,09	0,34	0,31	3,15	4,57	3,48	4,14
JB09-Eul-62	0,10	0,08	0,32	0,29	3,36	4,88	3,71	4,42
JB09-Eul-95	0,09	0,07	0,21	0,19	2,37	3,44	2,62	3,11
JB09-Eul-96	0,08	0,06	0,16	0,14	2,09	3,04	2,31	2,75
JB09-Eul-97	0,13	0,10	0,40	0,36	3,30	4,79	3,64	4,34
JB09-Eul-98	0,06	0,05	0,06	0,06	1,14	1,66	1,26	1,50
JB09-Eul-107	0,10	0,08	0,28	0,26	2,88	4,19	3,19	3,79
JB09-Eul-108	0,11	0,09	0,30	0,27	2,76	4,01	3,05	3,63
JB09-Eul-113	0,09	0,07	0,28	0,26	3,18	4,63	3,52	4,19
JB09-Eul-114	0,08	0,06	0,11	0,10	1,52	2,21	1,68	2,00

Tabelle A.9: CPI-Werte repräsentativer Oberflächensedimente im Jadebusen

Station	CPI ₂₃₋₃₃	CPI ₁₇₋₂₁	CPI ₃₇₋₄₁	CPI ₃₇₋₄₃
Eulitorale Proben				
JB09-Eul-1	3,4	1,2	1,1	1,0
JB09-Eul-4	1,9	0,7	0,7	0,8
JB09-Eul-8	3,7	1,3	0,9	0,9
JB09-Eul-9	1,9	1,1	0,3	0,4
JB09-Eul-11	1,5	0,8	1,0	1,1
JB09-Eul-12	3,5	1,2	0,8	0,8
JB09-Eul-13	3,5	1,0	1,1	1,1
JB09-Eul-16	3,7	1,2	0,8	0,8
JB09-Eul-18	1,5	0,5	0,3	0,3
JB09-Eul-20	3,6	1,2	1,0	1,0
JB09-Eul-21	0,8	1,1	0,8	0,8
JB09-Eul-22	3,0	1,1	0,7	0,7
JB09-Eul-23	3,1	1,1	0,7	0,8
JB09-Eul-24	2,3	0,8	0,6	0,6
JB09-Eul-25	3,7	1,5	1,1	1,0
JB09-Eul-26	4,6	1,5	1,1	1,0
JB09-Eul-27	1,9	0,4	0,4	0,4
JB09-Eu-30	3,7	1,5	1,1	1,0
JB09-Eul-35	3,5	1,1	0,8	0,9
JB09-Eul-36	3,3	0,6	0,7	0,9
JB09-Eul-37	3,3	1,1	0,9	0,9
JB09-Eul-38	3,9	1,2	0,8	1,0
JB09-Eul-39	2,9	0,6	0,5	0,6
JB09-Eul-40	3,9	1,6	1,1	0,9
JB09-Eul-41	4,3	1,1	0,8	0,8
JB09-Eul-42	3,6	1,2	0,9	0,9
JB09-Eul-43	3,4	1,2	0,9	0,9
JB09-Eul-46	4,8	1,8	0,8	0,8
JB09-Eul 48	3,7	2,9	0,9	1,0
JB09-Eul-56	3,4	1,3	1,1	1,0
JB09-Eul-59	4,8	1,5	1,0	1,0
JB09-Eul-64	3,4	1,5	1,1	1,0
JB09-Eul-67	3,6	1,4	1,2	1,1
JB09-Eul-69	3,8	0,0	1,0	1,0
JB09-Eul-71	2,8	1,5	1,1	1,0
JB09-Eul-72	3,6	1,4	1,0	0,9
JB09-Eul-73	3,8	1,7	1,0	1,0
JB09-Eul-75	4,0	1,8	1,0	1,0
JB09-Eul-77	3,5	1,5	1,1	1,1
JB09-Eul-80	3,8	1,1	0,9	0,9
JB09-Eul-81	3,5	1,2	1,0	1,0
JB09-Eul-82	3,5	0,8	1,1	1,1
JB09-Eul-84	3,3	0,9	1,2	1,1

Fortsetzung von Tab. A.9

Station	CPI ₂₃₋₃₃	CPI ₁₇₋₂₁	CPI ₃₇₋₄₁	CPI ₃₇₋₄₃
JB09-Eul-87	3,1	0,7	0,6	0,7
JB09-Eul-90	3,7	1,3	0,9	0,9
JB09-Eul-92	3,3	0,8	0,9	0,9
JB09-Eul-93	3,7	1,3	0,9	1,0
JB09-Eul-94	3,5	1,1	0,8	0,8
JB09-Eul-98	5,1	1,5	1,0	1,0
JB09-Eul-104	4,8	1,2	0,9	0,9
JB09-Eul-105	4,8	1,0	1,0	1,0
JB09-Eul-107	3,1	1,0	1,1	1,0
JB09-Eul-108	2,8	1,5	1,1	1,2
JB09-Eul-114	2,5	1,0	1,1	1,1
JB09-Eul-116	2,2	0,6	1,0	1,0
JB09-Eul-117	3,2	1,1	1,0	0,9
Sublitorale Proben				
JB09-Sub-1	5,0	1,3	0,9	0,9
JB09-Sub-3	3,9	1,3	1,0	0,9
JB09-Sub-6	3,7	1,4	1,0	1,0
JB09-Sub-08	4,0	1,1	1,1	1,0
JB09-Sub-10	3,5	1,4	1,1	1,0
JB09-Sub-12	3,7	3,2	0,9	0,9
JB09-Sub-14	3,7	1,0	1,0	0,9
JB09-Sub-22	3,7	1,6	1,1	1,0
JB09-Sub-29	3,7	2,1	1,1	1,0
JB09-Sub-30	3,0	1,1	0,8	1,0
JB09-Sub-31	3,2	1,7	0,9	0,9
JB09-Sub-32	3,5	1,0	1,0	0,9
JB09-Sub-33	3,3	1,5	1,0	1,0
JB09-Sub-38	3,3	2,2	1,0	1,0
JB10-Sub-1	4,1	0,7	1,4	1,3
JB10-Sub-3	3,7	1,4	1,0	1,0
JB10-Sub-5	3,3	1,4	1,0	1,0
JB10-Sub-7	4,0	1,1	1,1	1,1

Tabelle A.10: Ausgewählte Hopan- und Steran-Reifeparameter in repräsentativen Oberflächensedimenten

Station	ICBM-Nr.	C ₃₀	C ₃₂ bis C ₃₅	C ₂₉	C ₂₉
		17 α 21 β / (17 α 21 β +17 β 21 α)	22S/ (22S+22R)	5 α 14 β 17 β / (5 α 14 β 17 β + 5 α 14 α 17 α)	20S/ (20S+20R)
JB09-Eul-2	10140	0,83	0,57	0,54	0,48
JB09-Eul-3	10141	0,85	0,60	0,55	0,44
JB09-Eul-18	10156	0,82	0,63	0,54	0,44
JB09-Eul-25	10163	0,84	0,61	0,55	0,45
JB09-Eul-27	10165	0,77	0,58	0,46	0,37
JB09-Eul-39	10177	0,84	0,60	0,53	0,47
JB09-Eul-40	10178	0,84	0,59	0,60	0,49
JB09-Eul-41	10179	0,86	0,59	0,57	0,48
JB09-Eul-59	10197	0,86	0,59	0,54	0,45
JB09-Eul-66	10204	0,85	0,61	0,55	0,45
JB09-Eul-82	10220	0,80	0,61	0,50	0,42
JB09-Eul-92	10230	0,84	0,59	0,58	0,47
JB09-Eul-94	10232	0,82	0,60	0,56	0,47
JB09-Sub16	10283	0,85	0,60	0,57	0,47
JB09-1-Jan	10024	0,84	0,59	0,63	0,48
JB09-2-Jan	10025	0,85	0,6	0,63	0,48
JB09-5-Jan	10026	0,81	0,61	0,57	0,44
JB09-6-Jan	10027	0,83	0,59	0,64	0,47
JB09-9-Jan	10028	0,8	0,6	0,63	0,45
JB09-16-Jan	10029	0,86	0,61	0,65	0,49
JB09-22-Jan	10030	0,83	0,6	0,64	0,48
JB09-23-Jan	10031	0,84	0,59	0,65	0,49
JB09-35-Jan	10032	0,85	0,6	0,63	0,48
JB09-36-Jan	10033	0,83	0,6	0,62	0,46
JB09-37-Jan	10034	0,83	0,61	0,63	0,47
JB09-38-Jan	10035	0,82	0,59	0,63	0,46

Tabelle A.11: Verhältnis des C₃₀-Hopans zum Internen Standard

Station	C ₃₀ -Hopan/ISTD
JB09-Eul-2	0,03
JB09-Eul-3	0,19
JB09-Eul-18	0,01
JB09-Eul-25	1,16
JB09-Eul-39	0,05
JB09-Eul-40	0,90
JB09-Eul-41	0,40
JB09-Eul-59	0,03
JB09-Eul- 92	0,60
JB09-Eul- 94	0,10
JB09-Sub-16	0,34
JB09-1-Jan	0,05
JB09-2-Jan	0,10
JB09-5-Jan	0,20
JB09-6-Jan	0,41
JB09-9-Jan	0,21
JB09-16-Jan	0,08
JB09-22-Jan	0,25
JB09-23-Jan	0,67
JB09-35-Jan	0,06
JB09-36-Jan	0,28
JB09-37-Jan	0,37
JB09-38-Jan	1,18

Lebenslauf

Name: Angelika Klugkist
Geburtsdatum: 16.08.1981
Geburtsort: Aurich

Schulbildung

1988 – 1992 Grundschole Upgant-Schott
1992 – 1994 Orientierungsstufe Schulzentrum Marienhaf
1994 – 2001 Ulrichsgymnasium Norden (Abitur)

Studium und anschließende Tätigkeiten

ab dem Wintersemester 2001 Studium der Umweltwissenschaften an der Universität Lüneburg
09/2003 Vordiplom
07/2006 – 04/2007 Diplomprüfungen in den Bereichen Chemie, Ökologie und Politik/Chemie (interdisziplinär)
05/2007 – 04/ 2008 Diplomarbeit in der Umweltchemie: Entwicklung eines Nachweisverfahrens für 45 Pestizide in den Nadeln der Waldkiefer
05/2008 – 07/2009 Verfassen einer literarischen Arbeit
ab dem 08/2009 Promotionsstudium am Institut für Chemie und Biologie des Meeres in Verbindung mit einer Tätigkeit als wiss. Mitarbeiterin

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit unter Berücksichtigung der Leitlinien guter wissenschaftlicher Praxis an der Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Zusätzlich erkläre ich, dass diese Dissertation weder in ihrer Gesamtheit noch in Teilen einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorliegt oder vorgelegen hat und dass im Zusammenhang mit dem Promotionsvorhaben keine kommerziellen Vermittlungs- oder Beratungsdienste in Anspruch genommen worden sind.

Oldenburg im Juni 2014

Angelika Klugkist