

# Untersuchungen von Sedimentkernen des Bodensees

## I. Profile der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe

Investigation on Drilling Cores of Sediments of Lake Constance

### I. Profiles of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

Gernot Grimmer und Heinz Böhnke

Biochemisches Institut für Umweltcarcinogene, Ahrensburg

(Z. Naturforsch. 32 c, 703 – 711 [1977]; eingegangen am 10. Juni 1977)

N-Containing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons-Profile and Source of Emission, High Burdened Layers 1965 – 1970

The content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) from sediment layers of Bodensee areas differently exposed to environmental burden were determined. 32 PAH and 10 nitrogen containing PAH were identified by comparison with authentic samples.

A method of quantitativ enrichment and gaschromatographic determination of PAH containing 4 – 7 rings is described. In a comparative profile analysis only 20 most abundant PAH have been regarded.

Low burdened areas (entre of the lake, 250 m deep; Göttingen) show only 10 – 20% of the PAH content of high-burdened areas (mouth of Argen and Schussen).

The qualitative and quantitative composition of the PAH fraction (PAH-profile) from different layers of a sediment drilling core are very similar whereas profiles from different regions can be distinguished.

The concentration of PAH increases from the surface to a layer with maximum burden (1965 – 1970) and then decreases to a remaining concentration (1900). From the typical PAH profile and some characteristic compounds as e.g. benzo(b)-naphtho(2,1-d)thiophan, benz(a/c)acridines, benzo(a/b/c)-carbazoles, dibenzacridines, and dibenzcarbazoles some potential sources as motor-car traffic, petroleum, fuel oil, and used lubricating oil can be excluded. Coal combustion smoke gas is supposed to be the main source of emission.

Die carcinogene Belastung des Menschen durch Luftverunreinigung lässt sich experimentell durch eine Analyse ihrer carcinogenen Bestandteile ermitteln. Für retrospektive Studien über eine Korrelation der Häufigkeit einer Erkrankung wie z. B. des Bronchus-Carcinoms mit dem Gehalt an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (= PAH) im Luftstaub fehlen hierzu die Meßwerte aus der zurückliegenden Zeit, da weder Meßverfahren zur quantitativen Bestimmung vorlagen, noch Proben aus dieser Zeit konserviert wurden. Die vorliegende Arbeit untersucht die Frage, ob die PAH der jährlichen Sedimentschichten am Grund eines Binnensees aus Luftstaub stammen oder zum überwiegenden Teil anderen Ursprungs sind, wie z. B. Erdölvorkommen oder Mineralölprodukte (Heizöl EL, gebrauchtes Motorenölschmieröl). Falls es möglich ist, Kriterien zu finden, die über die Herkunft der im Sediment gefundenen PAH Aussagen erlauben, lassen sich Schlüsse über die Belastung in früheren

Jahren ziehen. Unter der Voraussetzung, daß in den Sedimentschichten keine Diffusion oder Zerstörung der PAH eintritt, stellen die jährlichen Schichten eines Sedimentkerns aus dem Grund des Sees eine ideale „Umweltprobenbank“ dar.

Die Untersuchungen wurden am Beispiel des Bodensees mit Unterstützung des Staatlichen Institutes für Seenforschung und Seenbewirtschaftung in Langenargen am Bodensee \* durchgeführt. Die gewonnenen Proben wurden gleichzeitig vom Institut für Sedimentforschung der Universität Heidelberg auf ihren Gehalt an Schwermetallen untersucht<sup>1</sup>.

PAH entstehen einerseits bei der unvollständigen Verbrennung oder durch Pyrolyse organischer Substanzen und sind demnach technologischen Ursprungs (Kohle- und Öl-Haushalttheizungen, Kohlekraftwerke, Kokereien und andere industrielle Anlagen, Kraftfahrzeugverkehr) oder sind bei Abfall-, Wald- und Gebäudebränden entstanden. Andererseits weist ihr Vorkommen im Erdöl darauf hin, daß diese Verbindungen auch durch einen Inkoh-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Grimmer, Biochemisches Institut für Umweltcarcinogene, Sieker Landstr. 19, D-2070 Ahrensburg.

\* Wir möchten Herrn Dr. Wagner für die freundliche Unterstützung beim Sammeln der Proben danken.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

lungsprozeß entstehen können, also bei mäßig erhöhter Temperatur aus Vorprodukten über einen längeren Zeitraum gebildet werden<sup>2</sup>. Da nun die Bildung der PAH durch thermische Prozesse bei hohen Temperaturen zum größten Teil über radikalische Mechanismen abläuft, sind bei beiden Entstehungsarten unterschiedliche PAH-Profile zu erwarten. Das ist an einigen Kriterien der PAH-Profile deutlich erkennbar, so z. B. an dem Mengenverhältnis bestimmter Isomerer oder der Anwesenheit von Methylderivaten neben dem Grundkohlenwasserstoff u. a.

Die Voraussetzung für eine Untersuchung über die Herkunft der PAH ist die vollständige Zusammensetzung der PAH-Fraktion, d. h. die qualitative und quantitative Bestimmung aller Einzelkomponenten dieses Gemisches. Wir haben zur Bestimmung der bekannten und nicht-identifizierbaren PAH in Automobilabgas<sup>3,4</sup>, Lebensmitteln<sup>5</sup>, Motorenölschmieröl<sup>6</sup> und anderen Produkten eine gas-chromatographische PAH-Profilanalyse entwickelt. Es lag nahe, diese Methode auf das vorliegende Problem anzuwenden.

Während Bodenproben verschiedener Herkunft auf ihren Gehalt an Benzo(a)pyren sowie einzelnen weiteren PAH häufig untersucht worden sind (zusammenfassend in Ref. 7), wurden Sedimente in Gewässern nur vereinzelt analysiert<sup>8–11</sup>. Eine Untersuchung von zwei marinen Sedimentproben wurde kürzlich von Giger und Blumer<sup>9</sup> vorgenommen, wobei allerdings nur eine Oberflächenprobe analysiert wurde. Eine Untersuchung des PAH- und Schwermetallgehaltes in Sedimentkernen des Großen Plöner Sees ist kürzlich von uns beschrieben worden<sup>10</sup>.

## Material und Methode

**Projektbeschreibung:** Aus dem Grund des Bodensees wurden mehrere Bohrkerne (Schlammstecher nach Züllig) und eine Oberflächenprobe (Sediment 1, mit dem Auerbach'schen Bodengreifer) entnommen. Die Lage der Sedimentproben ist in der Abb. 1 angegeben.

### Methode

Die mit einem Plastikrohr (Schlammstecher nach Züllig) entnommenen Sedimentkerne wurden in 2 cm bzw. 5 cm breite Scheiben zerschnitten und die Probe für eine PAH- und Schwermetallbestimmung halbiert, bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (Wassergehalt von 25% bis 93%)

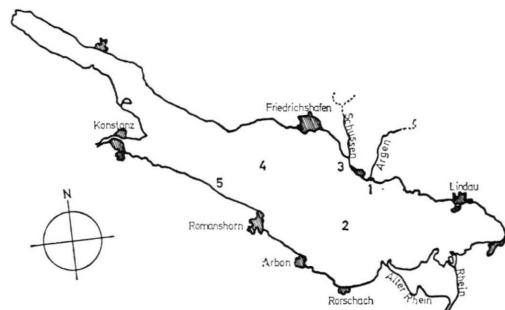


Abb. 1. Lokalisation der Sedimentproben. Probe 1: vor der Argenmündung in 105 m Tiefe (Oberflächenprobe). Probe 2: ca. 4 km in Richtung 210° (SSW) von der Argenmündung (Seetafel), in 186 m Tiefe (Bohrkern). Probe 3/I: ca. 1200 m in Richtung 230° vor der Schussenmündung (Seetafel 42), in 25 m Tiefe (Bohrkern). Probe 3/II: gleicher Ort, in 28 m Tiefe (als Doppelprobe zu 3/I). Probe 4: tiefste Stelle des Bodensees, zwischen Fischbach und Utwill, in 250 m Tiefe (Bohrkern). Probe 5: ca. 2 km in Richtung 60° vor Göttingen (Seetafel 31), in 45 m Tiefe (Bohrkern).

und die Probe (0,35 – 10,4 g) mit Picen (innerer Standard, 4,12 µg in Dimethylformamid) versetzt. Die so getrocknete Probe wurde mit Aceton (50 ml) versetzt, auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, abdekantiert bzw. filtriert und der anorganische Rückstand mehrfach mit Aceton nachgewaschen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde die Fraktion der PAH wie bereits beschrieben<sup>3</sup> durch Verteilung zwischen Dimethylformamid – Wasser – Cyclohexan (9 – 1 – 5 und 1 – 1 – 2), Filtration an Kieselgel (5 g Kieselgel Woelm, 13,8% Wasser, 10 – 70 ml Cyclohexan) und Chromatographie an Sephadex LH 20 (5 g, Isopropanol) angereichert. Die Fraktion 0 – 24 ml, die nur Naphthalin- und 3-Ring-Derivate enthält, wurde verworfen und die Fraktion 24 – 80 ml (Fluoranthen bis Coronen) gesammelt und schließlich gaschromatographisch getrennt. Die verwendeten gepackten Hochleistungssäulen (Glas, 2 mm × 10 m, 5% Silicone OV 101 auf GasChrom Q 100 – 120 mesh/inch<sup>2</sup>) haben bei den verwendeten Temperaturen (260 bis 270 °C) Trennstufenzahlen von ca. 25 000 (Abb. 2).

Zur massenspektrometrischen Untersuchung dieses PAH-Gemisches wurde das Varian MAT 111 (mit Sonderausstattung) mit dem gleichen Säulentyp direkt gekoppelt.

Es wurden 57 Proben mit der PAH-Profilanalyse ausgewertet. Von den etwa 50 registrierten PAH wurden nur die häufigsten (20 PAH) ausgewertet.

Bei der Verwendung von Glaskapillaren (0,35 mm × 50 m) waren weitere Nebenkomponenten zu erkennen. Ebenso konnte das Gemisch der 3 iso-

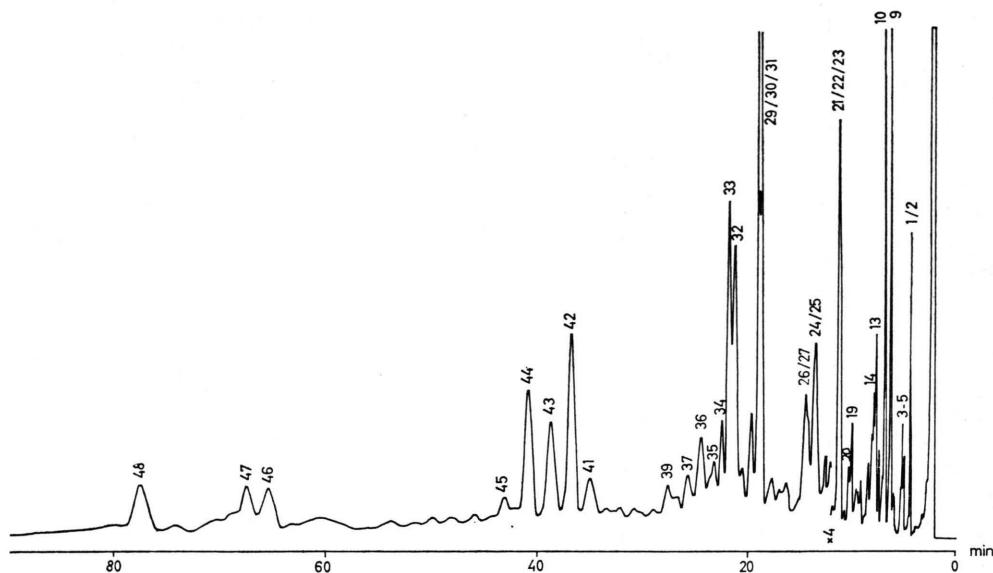


Abb. 2. Gas-Chromatogramm der PAH-Fraktion (Fluoranthen bis Coronen), PAH-Profil einer Sedimentschicht. Gepackte Glassäule 2 mm × 10 m, 5% Silicone OV 101 auf GasChrom Q 100–120 mesh/inch<sup>2</sup> (= 125–150 µm), 270° isotherm, Vordruck 5 bar. Die Numerierung der Peaks entspricht der Tab. I.

meren Fluoranthene sowie 4 der 6 isomeren Methylchrysene getrennt werden (Silicone OV 17).

**Vollständigkeit der Extraktion:** Die nachträgliche Verseifung (2 n methanolische KOH mit 10% Wassergehalt) der mit Aceton in der beschriebenen Weise vorextrahierten Probe ergab nach erneuter Zugabe von 4,12 µg Picen und dreistündigem Erhitzen nur 2% bis 5% der vorher mit Aceton extrahierten PAH-Mengen. Hierbei wurden nur die 20 üblicherweise ausgewerteten PAH betrachtet.

Die Nachweisgrenze der Methode liegt bei Verwendung von gepackten Säulen im Bereich einiger Nanogramme (z. B. BaP 3 ng).

Die Fehlerbreite der verwendeten Methode wurde am Beispiel einer zehnfachen Bestimmung der gleichen Kraftfahrzeugabgaskondensatprobe untersucht. Die gefundenen Variationskoeffizienten lagen zwischen 2,8% [Benzo(a)pyren] und 5,8% (Coronen<sup>12</sup>).

## Ergebnisse

Die PAH-Zusammensetzung der Proben ist am Beispiel des Sedimentkerns 3/II in der folgenden Tab. I zusammengefaßt.

Die weitere Charakterisierung der GC-Signale erfolgte in der GC-MS-Kombination aufgrund des Fragmentierungsmusters, wobei das intensivste Signal vom Molion gebildet wird.

Die vor der Mündung der Argen erhaltene Oberflächenprobe zeigt eine erhebliche Konzentration an PAH, wie die folgende Tab. II zeigt. Neben der abgepreßten Probe (25 g) wurde das Porenwasser (14 ml) getrennt betrachtet.

Die PAH-Zusammensetzung der einzelnen Schichten aus den Proben 3/I, 3/II, 4 und 5 ist in den Tab. III bis VI dargestellt.

Die Untersuchung der gleichen Proben auf ihren Gehalt an Schwermetallen ist in Ref. 1 mitgeteilt. Über den Gehalt an PAH und Schwermetallen in dem Sedimentkern 2 haben wir bereits früher berichtet<sup>11</sup>.

## Diskussion

### PAH-Gehalt der Sedimente in Abhängigkeit vom Ort der Probenahme

In wenig belasteten Gegenden (SK 4 und 5) beträgt die PAH-Konzentration vergleichbarer Schichten nur 10% bis 20% der stark belasteten Regionen vor der Argen- und Schussenmündung (SK 1, SK 3/I und 3/II).

### PAH-Gehalt der Schichten in Abhängigkeit von der Bohrtiefe

Alle untersuchten Sedimentkerne zeigen mit zunehmender Tiefe eine deutliche Zunahme der betrachteten PAH, die bis zu einer Schicht mit maxi-

Tab. I. Identifizierung und massenspektroskopische Charakterisierung von PAH und schwefelhaltigen PAH im Sedimentkern 3/1 des Bodensees.

Tab. II PAH-Konzentration der Oberflächenschicht des Sediments 1 (Argen) in ng/g Trockengewicht ( = ppb).

Die Probe enthält 55,9% Porenflüssigkeit

Tab. III. PAH-Konzentration der Schichten vom Sedimentkern 3/I (Schussenmündung, Kern 3) in ng/g Trockengewicht.

Sedimenttiefe cm	Fluoranthene	Pyren	Benz(a) Fluoren	Benz(b/c) Fluoren	Benz(a) Fluoren	Benz(b/k/j) Fluoranthene	Methylchlorphen	Benzene/Benz(a) anthr.	Methylchlorphen	Benz(e) Pyren	Benz(a) Pyren	Benz(e) Pyren	Benz(a,j) anthracene	Indeno(1,2,3-cd) Pyren	Benz(g,h,i) Pyren	Anthanthren	Dibenzanthren	Dibenzanthren	Coronen	
0–2	435	344	95	61	90	54	403	80	63	634	334	425	113	88	357	284	21	133	121	119
2–4	757	609	199	133	158	87	692	145	110	1010	515	696	168	139	547	421	29	216	202	199
4–6	841	668	226	148	269	149	1005	127	92	984	462	558	127	120	494	371	27	183	167	167
6–8	739	605	194	131	171	99	749	147	113	1115	556	729	189	154	615	470	56	249	233	246
8–10	920	761	248	166	209	122	912	182	142	1365	695	915	226	152	721	557	49	319	304	295
10–15	1325	1080	383	259	314	179	1280	261	198	1792	916	1158	303	224	964	736	76	387	431	
15–20	1799	1516	556	381	501	281	1820	369	280	2544	1231	1345	372	296	1288	981	54	529	574	611
20–25	1883	1508	548	372	460	244	1748	364	274	2418	1134	1371	351	268	1236	927	115	489	536	573
25–30	1562	1335	492	351	404	258	1664	366	284	2259	1049	1368	395	272	1202	938	171	495	582	650
30–35	1230	977	383	274	284	163	1287	294	209	1568	753	1011	253	195	852	649	99	353	380	404

Tab. IV. PAH-Konzentration der Schichten vom Sedimentkern 3/II (Schussenmündung, Kern 2) in ng/g Trockengewicht.

Sedimenttiefe cm	Fluoranthene	Pyren	Benz(a) Fluoren	Benz(b/c) Fluoren	Benz(a) Fluoren	Benz(b/k/j) Fluoranthene	Methylchlorphen	Chrysene/Benz(a) anthr.	Methylchlorphen	Benz(e) Pyren	Benz(a) Pyren	Benz(e) Pyren	Benz(a,j) anthracene	Indeno(1,2,3-cd) Pyren	Benz(g,h,i) Pyren	Anthanthren	Dibenzanthren	Dibenzanthren	Coronen	
0–2	419	317	87	56	88	54	392	72	48	622	223	328	91	80	328	252	–	122	101	94
2–4	643	467	153	97	143	82	636	127	85	930	464	464	121	118	471	369	10	199	178	166
4–6	590	443	147	95	132	76	579	116	83	887	427	540	151	111	484	388	39	207	199	200
6–8	727	549	181	122	157	93	697	134	100	1055	515	641	180	128	566	439	42	228	215	208
8–10	980	735	247	160	216	121	921	177	131	1398	677	821	219	164	760	587	50	326	315	308
10–15	1210	921	333	234	304	179	1212	243	182	1765	814	948	269	212	794	713	56	376	390	448
15–20	2157	1860	894	701	593	364	2209	568	423	2586	1215	1622	498	272	1352	1028	170	551	580	733
20–25	2169	1667	637	445	539	403	2043	412	325	2786	1311	1602	439	308	1523	1135	163	617	673	790
25–30	1877	1498	561	380	460	284	1860	400	312	2553	1233	1544	445	309	1455	1126	195	588	668	810
30–35	1331	589	424	418	259	1762	406	306	2383	1090	1476	406	274	1315	1041	212	523	581	715	

Tab. V. PAH-Konzentration der Schichten vom Sedimentkern 4 (Seemitte, 250 m Tiefe) in ng/g Trockengewicht.

Sedimenttiefe cm	Fluoranthene	Pyren	Benz(a) Fluoren	Benz(b/c) Fluoren	Benzozaphothiophene	Benzo(g/h) Fluoranthene	Methylchlorisen	Benzo(b/k) Fluoranthene	Benzo(a) Fluoren	Benzo(e) Pyren	Benzo(a) Pyren	Benzene(1,2,3-cd) Pyren	Benzene(1,2,3-cd) Anthracen	Benzene(ghi) Pyren	Benzene(1,2,3-cd) Pyren	Anthanthren	Dibenzanthren	Dibenzanthren	Coronen
0–1	173	135	29	20	142	33	24	363	229	97	47	91	308	285	138	122	121		
1–2	218	143	41	29	211	47	28	493	297	127	58	97	387	301	191	180	217		
2–3	559	427	91	41	113	71	496	99	68	952	430	180	68	521	418	231	222	237	
3–4	287	243	57	32	75	59	393	87	58	735	415	269	97	545	401	248	243	296	
4–6	341	237	60	28	68	52	299	65	44	558	317	169	83	117	391	313	172	169	239
6–8	134	94	23	10	30	30	144	34	20	288	164	80	83	62	224	183	92	84	136
8–10	70	49	7		7	8	28	8	4	25	22	8	57	3	8	6	1	1	6
15–20	20	14			2	2	5		5	5	1	4							
25–30	108	85			14	20	52	17	9	38	234		117						
40–50	127	82			10	14	33	12	6	23	29	7	40						
60–68																			9

Tab. VI. PAH-Konzentration der Schichten vom Sedimentkern 5 (Güttingen) in ng/g Trockengewicht.

Sedimenttiefe cm	Fluoranthene	Pyren	Benz(a) Fluoren	Benz(b/c) Fluoren	Benzozaphothiophene	Benzo(g/h) Fluoranthene	Methylchlorisen	Benzo(b/k) Fluoranthene	Benzo(a) Fluoren	Benzo(e) Pyren	Benzo(a) Pyren	Benzene(1,2,3-cd) Pyren	Benzene(1,2,3-cd) Anthracen	Benzene(ghi) Pyren	Benzene(1,2,3-cd) Pyren	Anthanthren	Dibenzanthren	Dibenzanthren	Coronen
0–2	135	97	42	28	25	20	154	39	28	231	120	102	32	42	158	109	68	65	60
2–4	342	256	59	33	70	41	278	60	43	530	294	192	90	99	366	303	171	164	197
4–6	68	51	13	5	18	12	77	18	12	184	92	41	52	161	124	66	62	98	
6–8	20	11	4		6		23	7	5	45	25	5	4	11	28	23	13	10	23
8–10	23	11			7	5	32	10	9	30	19	6	4	7	18				
10–15	18	12	3		25	6	15	9	3	44	18	4	9	4	13	10	6	4	12
15–20	13	8	3		3	3	15	4	18	15	4	26	2	8	7	3	1	12	
20–25	13	7			3	3	14	9	4	16	12	2	11	2	5	5	4	3	9
25–30	13	7	2		2	3	11	6	4	4	12	3	89	2	6	6	3	2	10
30–35	13	7														5	5	5	9

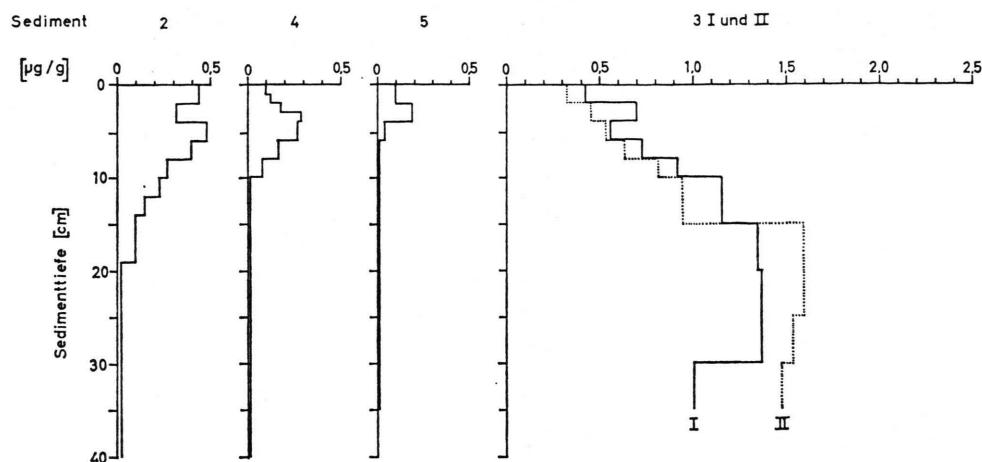


Abb. 3. Benzo(a)pyrengehalt der Sedimentkerne 2, 3/I, 3/II, 4 und 5 in Abhängigkeit von der Schichttiefe.

malem PAH-Gehalt ansteigt und in noch tieferen Schichten bis auf einen minimalen Restgehalt wieder abfällt. Wie am Beispiel des Benzo(a)pyren in Abb. 3 dargestellt ist, wird diese Schicht im SK 2, 4 und 5 nach 4 bis 6 cm erreicht, während die Schicht maximaler Konzentration in den SK 3/I und 3/II zwischen 15 bis 30 cm liegt.

Ebenso werden die minimalen PAH-Konzentrationen nach recht unterschiedlichen Tiefen erreicht.

Die maximal verunreinigte Schicht dürfte vermutlich in allen Sedimentkernen zur gleichen Zeit entstanden sein und zwischen 1965 und 1970 zu datieren sein. Seit diesen Jahren hat die Belastung des Bodensees durch PAH wiederum deutlich abgenommen.

#### Vergleich der PAH-Profile verschiedener Tiefen in einem Sedimentkern

Ein Vergleich der einzelnen Schichten in einem bestimmten Sedimentkern zeigt, daß die einzelnen PAH meist in einem konstanten Verhältnis untereinander vorliegen (= PAH-Profil). Dieses typische PAH-Profil ändert sich bei dem gleichen Bohrkern von Schicht zu Schicht wenig. Es erfolgt meist nur eine gleichmäßige Zunahme oder Abnahme der Konzentration aller PAH gleichzeitig. Diese Anreicherungsfaktoren sind für den überwiegenden Teil der PAH in der gleichen Größenordnung und betragen etwa das 10- bis 40-fache. Wie Abb. 4 zeigt, bildet Perylen gelegentlich eine Ausnahme von diesen hohen Werten.

Diese Konstanz des PAH-Profs in einem bestimmten Sedimentkern deutet auf die gleichen Emissionsquellen über einen längeren Zeitraum hin.

#### PAH-Profile verschiedener Sedimentkerne

Die PAH-Profile der verschiedenen Sedimentkerne sind dagegen je nach Ort der Probenahme (Abb. 1) unterschiedlich. Für einen solchen Ver-

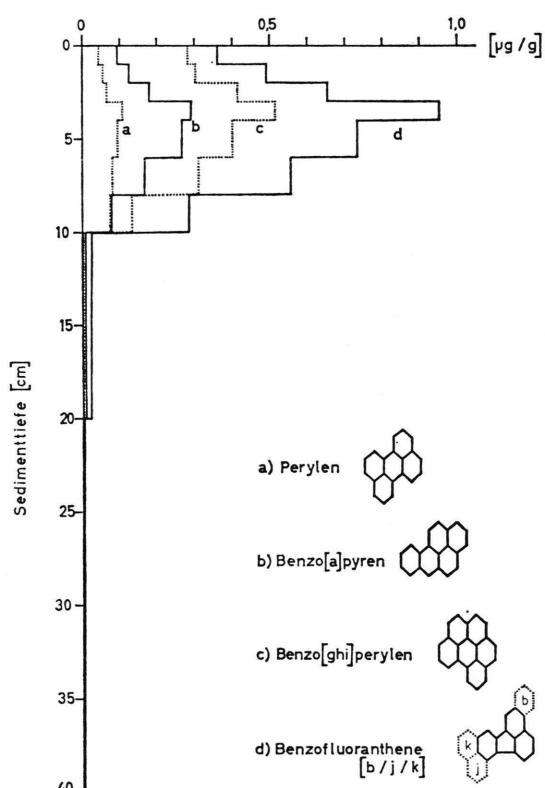


Abb. 4. Vergleich der Konzentrationen von Perylen, Benzo(a)pyren, Benzo(ghi)perlylen und Benzo(b/j/k)fluoranthene in Schichten verschiedener Tiefen.

gleich der verschiedenen Regionen des Sees wurden die PAH-Mengen der einzelnen Schichten eines Sedimentkerns addiert. Für jeden der 20 PAH wurde so der Summenwert ermittelt und zum besseren Vergleich die Profile jedes Sedimentkerns so normiert, daß der häufigste PAH (Summe der isomeren Benzofluoranthene) die gleiche Ordinatenhöhe hat (Abb. 5).

Diese Darstellung zeigt deutlich, daß Unterschiede auftreten, die standortbedingt sind. Als Beispiel sei das Verhältnis der beiden isomeren Benzopyrene herausgegriffen (BeP/BaP), das in der Mitte des Sees 2 : 1 beträgt, während es an den stark belasteten Flußmündungen der Argen und Schussen etwa 1 : 1 ist.

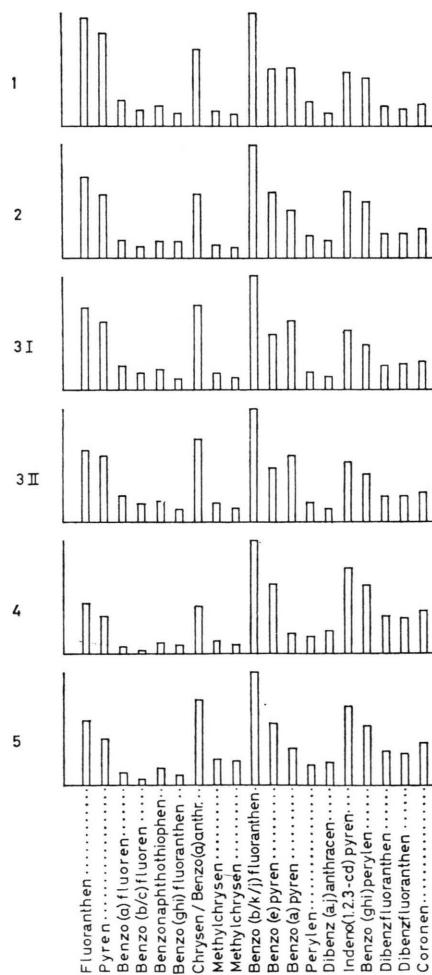


Abb. 5. Vergleich der normierten PAH-Profile [Benzo-(b/k/j)fluoranthen = 1,0] verschiedener Regionen des Bodensees.

Die Verschiedenheit der PAH-Profile aus unterschiedlichen Standorten deutet auf die spezifische regionale Emittenden als Verunreinigungsquelle der Sedimente hin.

#### Herkunft der PAH

Die PAH gelangen entweder durch Absinken des Luftstaubes von der Wasseroberfläche oder durch den Eintrag der Zuflüsse in den See. Auch dieser Eintrag wird zum Teil aus den Luftstaubablagerungen des Einzugsgebietes der Flüsse stammen. Letztlich interessiert dabei nicht der Weg, auf dem die PAH in den See gelangen, sondern die Identifizierung der Emittenden. Es stellt sich demnach die Frage, ob die Emissionen charakteristische organische oder anorganische Bestandteile enthalten, die zur Identifizierung herangezogen werden können. Von den möglichen Emittenden der Luftverunreinigungen wie Kohle- und Ölhaushaltfeuerungen, Kohlekraftwerke, Kraftfahrzeugverkehr, Kokereien und einige andere Industrieanlagen, sowie den Eintragungen durch Erdölvorkommen, Heizöl EL, Altöl aus Kraftfahrzeugen oder Asphalt-Straßenbelag lassen sich einige aufgrund der typischen PAH-Profile und Schadstoffmuster ausschalten. Diese Zuordnung aufgrund der Schadstoffmuster- und -profile setzt ein umfangreiches Vergleichsmaterial voraus, das erst seit wenigen Jahren durch neue Analysentechniken wie der gleichzeitigen Bestimmungen aller Stoffe einer Schadstoffklasse in Form der Profilanalyse zur Verfügung steht. Es soll versucht werden, zur Lösung des Problems die heute noch beschränkten Kenntnisse auf dem Gebiet der PAH-Profilanalyse hierzu heranzuziehen. Es wird zur Zeit sicher nur möglich sein, den dominierenden Hauptemittenden zu erkennen. Weichen die PAH-Profile der Sedimentschichten von denen der in Frage kommenden Emittenden ab, so wird man schließen dürfen, daß dieser nicht als Hauptverunreinigungsquelle in Frage kommt. Es sollen im folgenden einige Beispiele diskutiert werden:

**Kraftfahrzeugabgase:** Sie können als wesentlicher Bestandteil der Luftverunreinigung ausgeschlossen werden, da die Emissionen von Ottomotoren kein Benzo(b)naphtho(2.1-d)thiophen enthalten<sup>4</sup>, was eindeutig in den Sedimenten zu finden ist und den gleichen Anreicherungsfaktor von Schicht zu Schicht zeigt wie die meisten anderen PAH. Ebenso sprechen die Relationen von BghiP/BaP und Coronen/BaP gegen Verkehremissionen<sup>12</sup>.

*Erdölvorkommen, Heizöl EL:* Aufgrund der Relation von BeP/BaP, die im Erdöl etwa 4 : 1 bis 6 : 1 ist<sup>6</sup>, darf man einer Verunreinigung des Wassers durch natürlich vorkommendes Erdöl oder De- stillatschnitte von Mineralöl als PAH-Quelle sicher ausschließen. Mineralölprodukte wie Heizöl EL, Dieselkraftstoff oder Schmieröl sind zudem Siedebereiche, die keine 6-Ring-PAH wie BghiP, Indeno(1.2.3-cd)pyren oder Coronen enthalten.

*Straßenbelag:* Da in der Bundesrepublik Deutschland kein Steinkohlenteer, sondern Asphalt als Straßenbelag verwendet wird, kann man letzteren aufgrund seines PAH-Profils, das nur hochsiedende PAH wie BghiP und Coronen enthält, ebenfalls als wesentliche Verunreinigungsquelle ausschließen.

*Altöl (gebrauchtes Motorenschmieröl):* Aufgrund des hohen Gehaltes von Benzo(b)naphtho(2.1-d)-thiophen in den Sedimenten ist Altöl ebenfalls auszuschließen. Während PAH wie Chrysene, Benzo-fluoranthene, BeP, BaP, Indeno(1.2.3-cd)pyren und BghiP im Altöl etwa in gleichen Konzentrationen vorliegen, beträgt sein Benzo-naphtho-thiophen-Gehalt weniger als 1% dieser pyrolytisch entstandenen PAH.

Über den Anteil von offenen Feuern oder Bränden sind keine Angaben möglich, da bisher keine PAH-Profilanalysen vorliegen. Es ist aber zu vermuten, daß offene Holzfeuer, Wald- oder Gebäudebrände keine Thiophenderivate erzeugen.

Als wahrscheinlichsten Ursprung der Hauptmenge der PAH in den Sedimenten kann man demnach Kohleheizungen annehmen, wobei die Rauchpartikel sowohl direkt auf die Wasseroberfläche fallen als auch über die Zuflüsse eingetragen werden dürften. Für diese Verunreinigungsquelle spricht sowohl das PAH-Profil, das mit dem von Kohlepyrolyse bzw. Teilverbrennung übereinstimmt, als auch die Tatsache, daß im Sediment des Bodensees die gleichen polycyclischen stickstoffhaltigen Heterocyclen auftreten wie bei der Kohleverbrennung. So konnten im Sediment 3/I und 3/II folgende N-Heterocyclen aufgrund des Vergleiches mit Originalsubstanzen in Retentionszeit und Massenspektrum eindeutig identifiziert werden: Benzo(c)acridin, Benzo(a)-acridin, Benzo(a)carbazol, Benzo(b)carbacol, eBenz(c)carbazol, Dibenz(c,h)acridin, Dibenz(a,h)acridin, Dibenz(a,j)acridin, Dibenz(c,g)carbazol sowie Dibenz(a,g)carbazol.

<sup>1</sup> G. Müller, in Vorbereitung.

<sup>2</sup> R. Ikan, M. J. Baedecker u. I. Kaplan, 168. Tagung der ACS, Referat in Erdöl & Kohle **28**, 489 [1975].

<sup>3</sup> G. Grimmer, A. Hildebrandt u. H. Böhnke, Zbl. Bakt. Hyg., I. Abt. Orig. B **158**, 22–49 [1973].

<sup>4</sup> G. Grimmer, H. Böhnke u. A. Glaser, Zbl. Bakt. Hyg., I. Abt. Orig. B **164**, 218–234 [1977].

<sup>5</sup> G. Grimmer, A. Hildebrandt u. H. Böhnke, Deutsche Lebensmittel-Rundschau **71**, 93–100 [1975].

<sup>6</sup> G. Grimmer u. H. Böhnke, Chromatographia **9**, 30–40 [1976].

<sup>7</sup> G. Grimmer, J. Jacob u. A. Hildebrandt, Z. Krebsforsch. **78**, 65–72 [1972].

<sup>8</sup> P. V. Smith, Science **116**, 437–439 [1952].

<sup>9</sup> W. Giger u. M. Blumer, Anal. Chem. **46**, 1663–1671 [1974].

<sup>10</sup> G. Grimmer u. H. Böhnke, Cancer Letters **1**, 75–84 [1975].

<sup>11</sup> G. Müller, G. Grimmer u. H. Böhnke, Naturwissenschaften **64** [1977] (im Druck).

<sup>12</sup> G. Grimmer u. A. Hildebrandt, Zbl. Bakt. Hyg., I. Abt. Orig. B **161**, 104–124 [1975].