



PAK- und PCB-Deposition in zwei alpinen Gebieten

Michaela Laxander¹ · Stefanie Schmidt¹ · Christoph Schüth¹ · Thomas Schiedek¹

Eingegangen: 5. Juli 2019 / Überarbeitet: 13. September 2019 / Online publiziert: 18. November 2019

© Springer-Verlag GmbH Deutschland, ein Teil von Springer Nature 2019

Zusammenfassung

Gebirge sind wichtige Wasserreservoirs und sensible Ökosysteme, die durch atmogene Schadstoffe belastet werden können. Emissionen polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) und polychlorierter Biphenyle (PCB) führen zur gasförmigen und partikelgebundenen ubiquitären atmosphärischen PAK- und PCB-Verbreitung und -Deposition. Es gibt wenige systematische Studien über PAK- oder PCB-Eintragsmechanismen in den Alpen. In dieser Studie wurde mit Passivsammlern über zwei Jahre in zwei alpinen Gebieten die PAK/PCB-Luft-Konzentration und -Deposition (nass/trocken) untersucht. Die Verbindungsgruppen zeigten unterschiedliche Konzentrationsverteilungsmuster in Höhen bis ca. 3000 mNN (pg–ng/m³-Bereich), die z. T. auf Ferntransport zurückgehen. Aufgrund von Heizungsemissionen aus fossilen Brennstoffen wurden für PAK höhere Konzentrationen und Depositionsraten in den Wintermonaten gefunden (bis ca. Faktor 10 erhöht). Für PCB wurden höhere Konzentrationen und Depositionsraten in den Sommermonaten ermittelt. Dies geht wahrscheinlich auf eine erhöhte Evaporation aus diffusen PCB-Quellen zurück. Eine PAK-Fraktionierung in Winter-Luft zugunsten leichter PAK wird wahrscheinlich durch bevorzugte Schneedeckendeposition verursacht.

Deposition of PAHs and PCBs in two alpine areas

Abstract

Mountains are important water reservoirs and contain sensitive ecosystems, which can be polluted by atmospheric contaminants. The emission of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) is leading to widespread distribution and deposition of atmospheric gaseous and/or particle-bound PAHs and PCBs. However, only a few systematic reports have focused on PAH/PCB input processes in mountains. In this study, the PAH/PCB air concentration and deposition (wet/dry) was investigated in two remote alpine areas using passive samplers over two years. Both groups of compounds showed different concentration patterns up to an altitude of 3000 m amsl (pg–ng/m³-range), which is caused partly by atmospheric long-range transport. Combustion processes from domestic heating resulted in higher winter PAH emissions (up to ca. 10 times). High PCB evaporation rates in summer from diffuse sources led to higher summer deposition rates. PAH fractionation in air over the winter, favoring low mass PAHs, is probably caused by preferential snow deposition.

Keywords Persistent organic pollutants · Polycyclic aromatic hydrocarbons · Polychlorinated biphenyls · Deposition · Alps · Passive sampling

Michaela Laxander
laxander@geo.tu-darmstadt.de

Stefanie Schmidt
schmidt@geo.tu-darmstadt.de

Christoph Schüth
schueth@geo.tu-darmstadt.de

✉ Thomas Schiedek
schiedek@geo.tu-darmstadt.de

¹ Institut für Angewandte Geowissenschaften, AG Hydrogeologie, Technische Universität Darmstadt, Schnittspahnstr. 9, 64287 Darmstadt, Deutschland

Einleitung

Langjährige Emissionen von persistenten organischen Schadstoffen (persistent organic pollutants, POP) während Produktion, Transport, Nutzung, Lagerung und Deposition haben zu einer ubiquitären Verteilung derartiger Substanzen in der Umwelt geführt (Übersicht bei Jacob 2013). Wania und Mackay (1993) entwickelten konzeptionelle Modelle, die die globale Migration und Speicherung von POP in Umweltmedien aufgrund ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften und den Einfluss klimatischer Bedingungen erklären können. POP werden danach in relativ „warmen“ Gebieten emittiert (häufig Industrienationen mit vielen Quellen), atmosphärisch transportiert und in relativ „kalten“ Gebieten (häufig wenig oder keine Quellen) durch Deposition abgelagert (Peterle 1969). Die Literatur beschreibt diese Prozesskette von atmosphärischem Transport, Deposition, Speicherung in Böden oder Sedimenten von „kalten“ Gebieten als cold-trapping (früher cold condensation, z. B. Wania und Mackay 1993). Dieser POP-Transport in Richtung „Kaltgebiet“ kann durch POP-Evaporation zurück in die Atmosphäre mehrfach wiederholt werden („grass-hopping“). Dabei kann es entlang des Transportpfades zu einer räumlichen Separation der verschiedenen POP aufgrund unterschiedlicher physikalisch-chemischer Eigenschaften kommen (POP-Fraktionierung). Wenn POP in Böden oder Sedimenten gespeichert werden, sind durch klimatisch bedingte, niedrige Temperaturen Desorptions- und Abbauprozesse verlangsamt und die Evaporation zurück in die Atmosphäre stark herabgesetzt, sodass langfristig eine POP-Akkumulation in „kalten“ Gebieten stattfindet.

Im Analogieschluss sollen Temperaturgradienten vom Flachland zu Gebirgen sowie durch Gradienten in Gebirgen die POP-Konzentration in alpinen Böden steuern (Daly und Wania 2005; Wania und Westgate 2008). Winkler et al. (2006) konnten einen atmosphärischen Transport von Schadstoffen durch Luftzirkulationssysteme von Quellen im deutschen Alpenvorland in die Alpen unter bestimmten klimatischen Bedingungen nachweisen („alpine pumping“). Lei und Wania (2004) zeigten anhand thermodynamischer Überlegungen, dass kleine, leichtflüchtige POP bei niedrigen Umgebungstemperaturen besonders zur Deposition durch Regen tendieren, während POP mit steigender Molekülgröße und Hydrophobizität durch Schnee aus der Atmosphäre ausgekämmt werden (mit Partikeln oder als freie Phase). Blais et al. (1998) stellten eine höhenabhängige POP-Schneekonzentration in den Rocky Mountains fest. Die Ergebnisse vom MONARPOP-Alpenprojekt (40 Standorte mit POP-Analysen von Boden- und Nadelproben, Weiss und Uhl 2009) und von zwei verschiedenen alpinen Höhenprofilen (Weiss 1998) ergaben keinen einheitlichen Trend für verschiedene Medien.

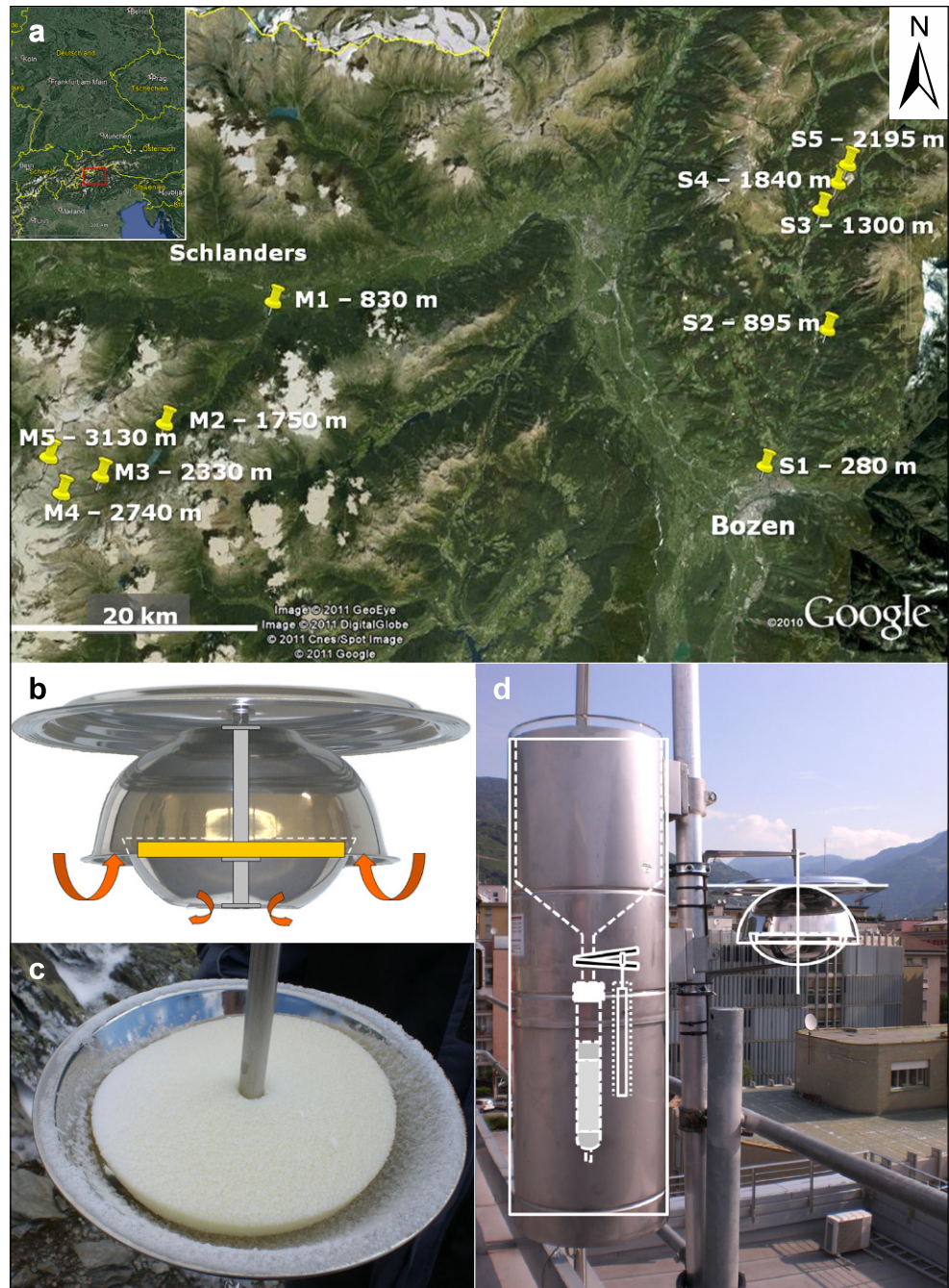
Anthropogene polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) stellen die bedeutendste Gruppe von POP in alpinen Böden dar (z. B. Weiss 2002). Fernandez et al. (2000) konnten ein Ansteigen der PAK-Gehalte mit der Zeit (1830 bis heute) in datierten Bergsee-Sedimenten u. a. in den Alpen nachweisen. Fernandez et al. (2003) zeigten, dass in Bergseen leichte, flüchtige PAK wahrscheinlich durch temperaturgesteuerte Prozesse und schwere, weniger flüchtige PAK überwiegend durch Partikel eingetragen werden.

Die natürlichen organischen Bestandteile von Böden wirken als Barriere und Senke gegen atmosphärisch eingetragenen POP und haben damit eine Schutzfunktion gegenüber Einträgen in tiefere Bodenschichten und das Grundwasser. Ist die POP-Sorptionskapazität überschritten oder findet der POP-Transport im Boden unter Ungleichgewichtsbedingungen hinsichtlich der Sorption statt, können eingetragene Stoffe im Grundwasser nachgewiesen werden (z. B. Schleyer et al. 1996; Schiedek 1996; Schiedek et al. 2019; Schwarz et al. 2009, 2011). Für Gebiete mit geringer oder partieller Bodenüberdeckung und geringem organischen Kohlenstoffgehalt, wie z. B. in höheren Gebirgslagen, besteht ein noch höheres, wenig untersuchtes Risiko für Grundwasserkontaminationen. Die in alpinen Böden gefundenen POP-Konzentrationen können z. T. dieselbe Größenordnung wie in Quellennähe erreichen (Weiss und Uhl 2009). Es ist bisher noch ungeklärt, welche ökologischen Schäden durch kurzfristige, sehr hohe POP-Stoffeinträge entstehen, wie sie z. B. bei der Schneeschmelze eintreten. Untersuchungen von Schiedek et al. (2019) in einem Gebirgssimulator sowie von Schwarz et al. (2011) und Meyer et al. (2011) zeigen, dass Spitzenkonzentrationen im Schmelzwasser z. T. mehrere Größenordnungen über den durchschnittlichen Bodenkonzentrationen in kurzer Zeit liegen können.

Über die Deposition von POP in Gebirgen, die Aufschluss über die alpinen Kontaminationsprozesse und eine potenzielle Grundwasserkontamination in verschiedenen Höhenlagen geben kann, gibt es sehr wenige systematische Untersuchungen (z. B. Weiss und Moche 2015).

In der vorliegenden Studie wurde in zwei Gebirgstälern in Südtirol systematisch die Luftbelastung und die Deposition von POP entlang von Höhenprofilen über ca. zwei Jahre untersucht. Als Modellsubstanzen mit unterschiedlichen Quellen und physikalisch-chemischen Eigenschaften wurden polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und polychlorierte Biphenyle (PCB) analysiert. Nach unserem Wissen ist dies die einzige PAK- und PCB-Depositionsstudie in diesem Umfang entlang von Höhenprofilen in den Alpen.

Abb. 1 **a** Lage der Passivsammler in Südtirol, Italien: M=Standorte der Sammler im Martelltal mit Höhenlage in mNN, S=Standorte der Sammler im Sarntal mit Höhenlage in mNN. An jedem Standort waren mindestens ein Depositions- und ein Luftpassivsammler installiert. **b** Aufbau des Luftsammlers nach Shoeib und Harner (2002); **c** geöffneter Luftsammler mit Blick auf das PUF-Sammelmedium; **d** Standort S1 auf dem Dach des Hydrographischen Amtes in Bozen mit Aufbauskizze eines Depositionssammlers (links) sowie Luftsammlers (rechts)



Auswahl Untersuchungsgebiete und Standorte

Für die Bestimmung der höhenabhängigen PAK/PCB-Luftbelastung und -Deposition wurden im Martelltal und im Sarntal in Südtirol, Italien, insgesamt zehn Standorte ausgewählt (Abb. 1a). Um höhen- und temperaturabhängige Effekte ermitteln zu können, haben die Gebiete unterschiedliche Klimazonen, einen großen Höhenunterschied auf kurzer Distanz und (wenige) Industrieanlagen als standortnahe

Quellen, geringen Tourismus sowie eine vergleichsweise dünne Besiedlung.

Die einzelnen Messstellen-Standorte wurden nach folgenden Kriterien ausgewählt:

- Möglichst einheitliche Exposition
- Höhenabstand von ca. 200 m
- Freiland (Abstand zu Bestand sowie Gebäuden oder Straßen möglichst 50 m und mehr)

Das Martelltal liegt im Nationalpark Stilfser Joch (seit 1935) und ist ca. 16 km in Talachse befahrbar (NE-SW-

Ausrichtung, am Ende geschlossen). Die Einwohnerzahl (ca. 850) ist seit Jahren relativ konstant, viele Menschen betreiben Landwirtschaft, größere Orte und Industriegebiete fehlen aufgrund von Naturschutzauflagen. Der Tourismus ist stark eingeschränkt (keine Skilifte). Insgesamt wurden hier fünf Passivsammler zwischen 830 mNN am Taleingang und ca. 3130 mNN installiert (maximaler Höhenunterschied der Sammler ca. 2300 m, Abb. 1a).

Das Sarntal hat eine nach Norden ausgerichtete Achse (ca. 36 km befahrbar, am Ende durch einen Pass zu verlassen, Abb. 1), mit einem kleinen Skigebiet in einem Seitental. Die ca. 7000 Einwohner betreiben vorwiegend Landwirtschaft, es gibt Holzverarbeitende Betriebe sowie Nahrungsmittelindustrie. Direkt am Eingang des Tales befindet sich Bozen (Hauptstadt Autonome Provinz Südtirol, ca. 107.000 Einwohner, Industriegebiete).

Um ein urbanes Signal zu erfassen, wurde die Messstelle S1 (Abb. 1a,d) auf dem Dach des Hydrographischen Amtes in Bozen in einer Höhe von ca. 280 mNN installiert. Die höchste Messstelle stand bei ca. 2195 mNN (Abb. 1a, Höhenunterschied ca. 1915 m). Die beiden Untersuchungsgebiete können als typisch für die alpine Nutzung gesehen werden. Es wurde davon ausgegangen, dass das Sarntal aufgrund seiner infrastrukturellen Merkmale im Vergleich zum Martelltal eine höhere Luft- und Depositionsbelastung zeigen wird.

Methoden

Passivsammler, Medientvorbereitung und Probennahme

Für die Bestimmung der Gesamtdeposition wurde das Trichter-Adsorber-Verfahren nach DIN-Verfahren 19739-1, -2 verwendet (Grathwohl und Schiedek 1997; Martin 2000; Martin und Grathwohl 2002). Als Sorptionsmedium wurde Amberlite IRA743 (Rohm und Haas, Frankreich) in Glaskartuschen verwendet (Abb. 1d, Skizze im Foto). Für die Bestimmung der atmosphärischen Schadstoffkonzentration wurden Passivsammler mit Polyurethanscheibe (PUF, Abb. 1c) als Sorptionsmedium verwendet (PUF-Scheibe 140 × 13,5 mm; Ziemer GmbH, Deutschland). Details sind bei Gocht (2004) beschrieben. Beide Medien wurden vor der Verwendung mit Dichlormethan mit einem Lösemittel-extraktionsautomaten ASE300 von Dionex® gereinigt, in einem Spezialofen getrocknet (Aktivkohle gefilterte Luft) und bis zur Installation in Plastikbeutel verpackt (PUF-Scheiben zusätzlich in Aluminiumfolie verpackt) und tiefgefroren gelagert.

Luft- und Depositionsproben wurden im Zeitraum von Juli 2009 bis Oktober 2011 integrativ über jeweils ca. drei Monate genommen (jeweils Wechsel der Sammelmedien).

Für die Sammlergefäße wurden so weit wie möglich Edelstahl- oder Glasteile verwendet, um Querkontaminationen zu vermeiden. Quer- oder Hintergrundkontaminationen (Labor, Transport, Probennahme und -Aufbereitung, sogenannte *Blanks*) wurden mit Sorptionsmedien bestimmt, die verpackt im Labor gelagert und bei Geländearbeiten für jede Probennahme mitgeführt und anschließend wie Proben behandelt und analysiert wurden. Nach dem Auswechseln der Sorptionsmedien wurden die Proben verpackt und eingefroren (−20 °C) bis zur Extraktion gelagert. Die Umrechnung der Passivsammlerdaten von Masse pro Zeiteinheit in Masse pro Volumen erfolgte nach Tuduri et al. (2006) sowie Melymuk et al. (2011).

Stoffauswahl

Als Testverbindungen wurden PAK und PCB untersucht, bei denen grundsätzlich unterschiedliche Emissions- und Transportprozesse angenommen werden können. PAK entstehen vorwiegend bei anthropogen induzierten oder natürlichen Verbrennungsprozessen, bei denen auch Rußpartikel gebildet werden, die bei entsprechender Größe auch einem atmosphärischen Ferntransport unterliegen. Aufgrund des hydrophoben Charakters der PAK sorbieren diese häufig bereits bei der Emission auf Rußpartikeln. PCB weisen als Schadstoffgruppe ähnliche chemisch-physikalische Eigenschaften wie PAK auf. Im Gegensatz zu PAK werden PCB nicht mehr produziert und werden nur diffus aus bestehenden Quellen durch direkte Evaporation in freier molekularer Form in die Gasphase emittiert (z. B. aus Fugendichtungen im Baubereich). Dadurch sorbieren diese aufgrund des hydrophoben Charakters häufig unspezifisch, z. B. an atmosphärischen Partikeln, Pollen etc.

Es wurden folgende 20 PAK und 6 PCB bestimmt und die in Klammern benutzten Abkürzungen verwendet (mit * gekennzeichnete PAK gehören nicht zu den 16 EPA-PAK): Naphthalin (Nap), 2-methyl-Naphthalin* (2-M-Nap), 1-methyl-Naphthalin* (1-M-Nap), Acenaphthylen (Any), Acenaphthene (Ace), Fluoren (Fln), Phenanthren (Phe), Anthracen (Ant), Fluoranthren (Fth), Pyren (Pyr), Benz(a)anthracen (BaA), Chrysen (Chr), Benz(b)fluoranthren (BbF), Benzo(k)fluoranthren (BkF), Benz(a)pyren (BaP), Benz(e)pyren* (BeP), Perylen* (Per), Indeno(1,2,3-cd)pyren (Ind), Dibenz(ah)anthracen (DahA) und Benzo(ghi)perylene (BghiP), sowie die nach Ballschmiter und Zell (1980) nummerierten PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153, PCB-180 (PCB-Prüfsubstanzen laut Bundesbodenschutzgesetz, Bezug Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg).

Als interne Monitoring-Standards wurden deuterierte PAK benutzt: Naphthalin-d8, Acenaphthen-d10, Phenanthren-d10, Chrysen-d12 und Perylene-d12, PCB-28d und PCB-156d (CIL, USA).

Analytik und Qualitätssicherung

Für die Extraktion der IRA743-Glaskartuschen wurde eine VacElut-SPE-Einheit (Phenomenex® Tall-Boy™ 12-Position Vacuum Manifold, USA) verwendet. Die Kartuschen wurden jeweils mit viermal 50 ml Aceton und 40 ml Cyclohexan extrahiert. Die Extrakte wurden mit deuterierten, internen PAK- und PCB-Standard versetzt (5 deuterierte PAK, jeweils 4 ng/μl; 2 deuterierte PCBs, jeweils 1 ng/μl). Um Restwasser zu entfernen, wurden die Extrakte mit 40 ml destilliertem Wasser versetzt und in einem Scheidetrichter die Cyclohexanphase abgetrennt. Die Extrakt-Einengung erfolgte mit einem DryVap®Concentrator-Automaten (horizon technology, USA) auf 1 bis 2 ml. Bis zur Analyse mittels GC-MS wurden die Proben in braunen GC-Fläschchen bei –20 °C gelagert. Das verbliebene IRA743-Material wurde zusätzlich mittels ASE300 und Aceton extrahiert, eingengt und in braunen GC-Fläschchen bis zur GC-MS-Analyse eingefroren. Die Extrakte aus Flüssig-Extraktion und ASE-Extraktion wurden separat gemessen und im Ergebnis aufsummiert. Die PUF-Scheiben wurden mit der ASE300 eingerollt in KimTech®-Tücher (Roth-Chemie) extrahiert (Aceton bei 100 bar und 100 °C für 10 min statisch, dynamisch zwei Mal mit 60 % Zellvolumen und Stickstoff für 100 s gespült). Die Extrakte wurden mit deuterierten PAK- und PCB-Mischungen in Cyclohexan als internen Standard versetzt. Eventuelle Wasserreste wurden wie oben beschrieben entfernt und die Zielsubstanzen in Cyclohexan überführt, mittels DryVap eingengt und in braunen GC-Fläschchen bis zur Messung bei –20 °C gelagert. Für die PAK- und PCB-Messungen wurde ein Agilent-Technologies-System mit dem Autosampler 7683B (quick-mode, splitlos), dem Gaschromatograph 7890A (Säule ZB-5-MS 30 m + 10 m guardian, I.D. 0,25 mm, 0,25 μm, Phenomenex) und dem gekoppeltem Massendetektor 5975C verwendet. Die Temperaturprogramme wurden mit authentischen Standards auf der Basis von Literaturdaten (z.B. Gocht 2004) entwickelt und optimiert. Mittels interner Standards (5 deuterierte für PAK und 2 deuterierte für PCB) wurden die insgesamt 33 Substanzen (20 + 5 deuterierte PAK und 6 + 2 deuterierte PCB) jeweils im Single-Ion-Modus nach Gocht (2004) mit individuellen Qualifier-Ionen identifiziert und mit individuellem Target-Ion quantifiziert. Die Bestimmungsgrenze wurde bei beiden Verbindungsgruppen mit dem 10-fachen Grundrauschen definiert und lag bei 10–25 pg bzw. 5–10 pg pro 1 μl Injektion PAK- bzw. PCB-Standard.

Zur Überprüfung der Analysequalität sowie der Kalibration der deuterierten internen Standards wurden bei jeder Messung 4-Punkt-Kalibrationen mit originalen PAK- und PCB-Standards vor und nach den Probenmessungen durchgeführt. Bei jeder Messreihe wurde das MS mit einer Perfluortributylamin-Standardlösung (Agilent) optimiert

und die Lösemittel überprüft. Nach jeweils maximal 5 Proben wurden Standards zur Driftbestimmung gemessen. Labor- und Gelände-Blanks wurden wie Proben behandelt und gemessen. Alle nachfolgenden Daten sind mit den individuellen Blanks jeder Probennahme-Serie korrigiert. Die Extraktion und der gesamte Analysegang wurden regelmäßig anhand von selbst-dotierten und externen, zertifizierten Bodenproben überprüft, wobei eine Wiederfindung zwischen 80 und 110 % erreicht wurde.

Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Abbildungen sind jeweils die Ergebnisse der integrativen Massenaufnahme über ca. 3 Monate der einzelnen Messstationen dargestellt. Dabei werden die Messintervalle entsprechend der beprobten Monate bezeichnet, so ist z.B. das erste Intervall zwischen Oktober 2009 und Januar 2010 mit „Okt 09–Jan 10“ abgekürzt. Die angegebenen Höhen sind jeweils Meter über Normalnull (mNN). Die Medienwechselintervalle erfolgten innerhalb des jeweiligen Monats. Fehlende Messungen sind i. d. R. durch wetterbedingt nicht auswertbare Messungen verursacht oder die Messungen liegen unter der Bestimmungsgrenze und sind dann mit „n.d.“ in den Tabellen gekennzeichnet. Bei statistischen Angaben sind Werte unter der Bestimmungsgrenze mit dem Wert 0 berücksichtigt.

Luftsammler

PAK

Aufgrund der physikalisch-chemischen Eigenschaften der PAK sind in der Atmosphäre „leichte“ PAK zu erwarten (häufige Trennung bis Molmasse 202 g/mol, Tab. 1, Summe PAK (L10)=Nap, 2-M-Nap, 1-M-Nap, Any, Ace, Fln, Phe, Ant, Fth, Pyr), während „schwere“ PAK (> 202 g/mol) rasch auf atmosphärischen Partikeln sorbieren können (Arp et al. 2008; Fernandez et al. 2002), die häufig schon bei der Emission entstehen (z.B. Ruß). Dadurch können mit PUF-Sammlern bevorzugt „leichte PAK“ angereichert werden. Der PAK-Massentransfer in die PUF-Scheibe wird von der luftseitigen Konzentration kontrolliert (Shoeib und Harner 2002; Lei und Wania 2004), bei schweren PAK kann es jedoch durch sehr geringe Luft-Gleichgewichtskonzentrationen, kinetische Effekte oder Sorption an großen Partikeln zu Minderbefunden kommen.

Abb. 2a zeigt die Ergebnisse der PAK-Luftbeprobungen über den gesamten Messzeitraum für die verschiedenen Höhen mittels PUF-Passivsammler. Zur besseren Übersicht wurden die y-Achse limitiert und die Spitzenwerte extra aufgeführt. In beiden Tälern konnte jeweils ein massiver Anstieg der Luft-Konzentrationen in den Wintermonaten

Tab. 1 Statistische Werte der Luft-Konzentration von PAK und PCB im gesamten Messzeitraum**Table 1** Statistical data of PAH and PCB air concentrations over the entire field period

| Gebiet | | $\sum 10$ leichte PAK (L10) ^a [ng d ⁻¹ m ⁻²] | $\sum 6$ PCB [ng d ⁻¹ m ⁻²] | Verhältnis PCB L3/S3 ^b [-] |
|-------------------------------|--------------------|---|---|---|
| <i>Martelltal</i> [n = 41] | Mittelwert | 3,1 | 0,019 | 2,2 |
| | Standardabweichung | 4,8 | 0,023 | 2 |
| | Median | 1,2 | 0,011 | 1,9 |
| | Minimum | 0,2 | n. d. | – |
| | Maximum | 21,7 | 0,088 | 7,2 |
| <i>Sarnthal</i> [n = 43] | Mittelwert | 6 | 0,037 | 15 |
| | Standardabweichung | 9,5 | 0,061 | 55,9 |
| | Median | 2,6 | 0,021 | 2,5 |
| | Minimum | 0,2 | n. d. | – |
| | Maximum | 49 | 0,38 | 323 |

^a $\sum 10$ PAK mit Molekülmasse < 202 g/mol: Nap – Pyr^bVerhältnis der Summe der Konzentrationen der 3 „leichten“ PCB (L3 = PCB-28 + PCB-52 + PCB-101) zu den 3 „schweren“ PCB (S3 = PCB-138 + PCB-153 + PCB-180), PCB-Nr. nach Ballschmiter und Zell (1980)

und deutlich niedrigere Konzentrationen im Frühjahr (Januar–April) und Sommer (Juli–Oktober) bei allen Messstellen festgestellt werden. In den Messstellen Martelltal M1 bei 830 m bzw. Sarnthal S1 bei 280 m (Abb. 1a, jeweils am Taleingang) stieg im Vergleich zum Sommer (rote und gelbe Balken in Abb. 2) die PAK-Konzentration im Winter (blaue und grüne Balken) um bis ca. Faktor 10 in beiden Tälern an (Mittelwert im Sommer Martelltal ca. 2,5 bzw. Sarnthal 5 ng/m³, höchster Wert im Winter 2010 im Martelltal ca. 22 ng m⁻³, im Sarnthal ca. 49 ng/m³). Erwartungsgemäß konnten die höchsten Konzentrationen in der Messstelle S1 bei 280 m in der Stadt Bozen gemessen werden. In beiden Tälern nahmen in den zwei Messjahren die Konzentrationen in der Regel mit der Höhe ab. Eine Ausnahme bildete die erste Winterhälfte 2009 im Sarnthal sowie der gesamte Winter 2009 im Martelltal. Hier stiegen die Messwerte ab einer Höhe von ca. 1700 bis ca. 3000 m im Martelltal und ca. 800 bis ca. 2200 m im Sarnthal an. Die Sommerkonzentrationen aller Messstationen (April–Oktober) lagen auf einem ähnlichen Niveau in der Regel von unter ca. 5 ng m⁻³ (Tab. 1, ohne Winterdaten zwischen Oktober und April ca. 1,5 ng m⁻³, Stabw. $\pm 1,3$).

Die signifikanten Winterpeaks gehen aufgrund des bis zu 10-fachen Konzentrationsanstiegs und der deutlichen Konzentrationsabnahme mit der Höhe (keine lokalen Quellen mehr) auf die Hausfeuerung zurück (andere saisonale Quellen sind nicht vorhanden). Unterstützt wird diese Aussage durch Erhebungen des UBA Österreich (2018), wodurch in Österreich die Emissionen von PAK zu ca. 76 % von Haushalten, Klein-Gewerbe und öffentlichen Gebäuden aus der Hausfeuerung mit fossilen Brennstoffen stammen. In Deutschland liegt die PAK-Emissionsquelle „Hausfeuerung“ sogar bei 90 % (UBA Deutschland 2018). Dies bedeutet, dass die beobachteten Sommerkonzentrationen in allen Messstellen auf Emissionen von Verkehr und Industrieprozessen zurückgehen und einen Wert von ca. 1,5 ng

m⁻³ erreichen. Bemerkenswert ist, dass dieser Wert auch in über 3000 m Höhe erreicht wird, wobei die Herkunft der PAK hier nicht ermittelt werden konnte. Hinzukommt, dass die PAK-Konzentration in größeren Höhen durch Ferntransport, atmosphärische Mischprozesse und die Lage der atmosphärischen Grenzfläche zur freien Atmosphäre beeinflusst sein kann. Ein Hinweis auf diese Prozesse ist der oben beschriebene außergewöhnliche Konzentrationsgradient im niederschlagsreichen Winterhalbjahr 2009, mit hohen Werten im Tal, mit der Höhe zunächst abnehmenden und dann wieder zunehmenden Konzentrationen.

Die statistischen Kennwerte Mittelwert, Standardabweichung sowie Median waren im Sarnthal ca. doppelt so hoch im Vergleich zum Martelltal (Tab. 1), wobei der maximal gemessene Wert im Sarnthal um das ca. 2,2-fach höher lag. In beiden Gebieten lag der minimale Wert auf etwa gleichem Niveau bei 0,2 ng m⁻³. Dieser Befund unterstützt die These von jeweils in den Tälern vorherrschenden lokalen Quellen, da das Martelltal dünner besiedelt ist und weniger Verkehr als das Sarnthal aufweist.

PCB

In Abb. 2b sind die gemessenen PCB-Konzentrationen in der Luft der beiden Messjahre zusammengefasst. Auch hier wurden die y-Achse limitiert und die Spitzenwerte aufgeführt. Da alle gemessenen PCBs in der Luft als Phase vorkommen können (anders als PAK), wurden diese als Summe 6 PCBs dargestellt, auch wenn häufig PCB-135 und PCB-180 nicht nachweisbar waren, bei einem Nachweis jedoch vergleichsweise hohe Konzentrationen zeigten. Als Einheit wurde ng m⁻³ gewählt (wie bei PAK), um die Unterschiede in der Größenordnung der gemessenen Konzentrationen gegenüber den PAK herauszustellen.

Die PCB-Konzentrationen zeigten in der Luft im Untersuchungszeitraum kein eindeutiges Muster (Abb. 2b).

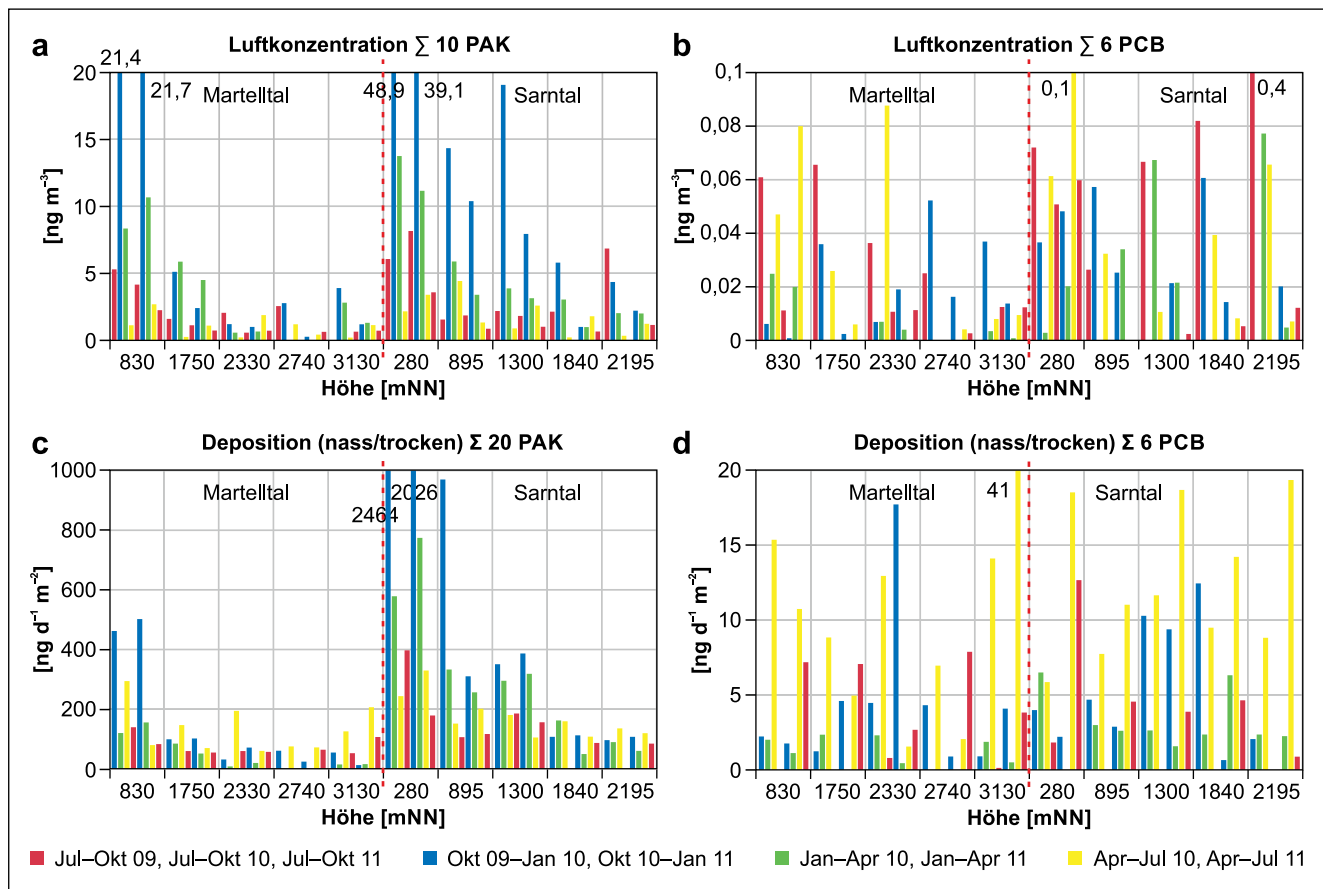


Abb. 2 **a** Luftkonzentration Σ 10 PAK; **b** Luftkonzentration Σ 6 PCB; **c** Deposition (nass/trocken) Σ 20 PAK; **d** Deposition (nass/trocken) Σ 6 PCB, x-Achse: Zahl=Höhe über Normal Null, in Klammern die Messstellenabkürzung

Fig. 2 **a** Air concentration Σ 10 PAH; **b** air concentration Σ 6 PCB; **c** deposition (wet/dry) Σ 20 PAH; **d** deposition (wet/dry) Σ 6 PCB, x-axis label=altitude amsl; truncated station name in brackets

Es konnte auch kein einheitlicher Trend an den einzelnen Messstellen mit der Höhe festgestellt werden. In der Regel wurden aber die höchsten Konzentrationen in den Sommermonaten gemessen (zwischen April und Oktober, Abb. 2b). Eine Ausnahme bildet das Jahr 2011, hier konnte im Sarntal die höchste PCB-Konzentration in der Luft mit $0,38 \text{ ng m}^{-3}$ im Intervall Juli–Oktober 2009 in der höchsten Messstelle S5 (ca. 2200 m) gemessen werden. Die Stadt-Messstelle S1 in Bozen war die einzige Messstelle, an der in jedem Messintervall PCBs nachgewiesen werden konnten, während es bei den anderen Messstellen sowohl im Sarntal als auch im Martell auch Intervalle ohne PCB-Nachweise gab. Generell lagen die PCB-Konzentrationen mit Ausnahme der Spitzenwerte um mindestens Faktor 100 unter den PAK-Konzentrationen (Tab. 1).

Die statistischen Kennwerte unterscheiden sich ähnlich wie bei den PAK deutlich zwischen den zwei Tälern, wobei jeweils höhere Werte im Sarntal gefunden wurden (Tab. 1). Das erratische Auftreten der PCB in den ländlichen Messstellen und kontinuierliche Auftreten in der Stadt (S1 bei 280 m) bzw. nahe an einer Siedlung (M1 bei 830 m), sowie

die höheren Konzentrationen im Sommer in der Luft deuten auf PCB-Quellen im urbanen Bereich. In den 1960er und 70er Jahren wurden z. B. PCB-haltige Dichtungsmassen oder Wandanstriche im industriellen Umfang beim Häuserbau verwendet, die bis heute als „alte“ Quellen wirken. Einen Hinweis über lokale Quellen sowie einen PCB-Ferntransport gibt im Sarntal die Situation im Intervall Juli–Okt 09 (Abb. 2b). Hier nimmt von 280 m (Stadt Bozen) zur Messstelle bei 895 m die PCB-Konzentration ab und steigt dann bis zur höchsten Messstelle bei 2195 m massiv wieder an (Faktor 5 zwischen 280 und 2195 m). Eine ähnliche Situation konnte noch einmal im Intervall Apr–Jul 10 beobachtet werden. Die Luftkonzentrationen können im Sarntal besonders durch die Hauptwindrichtungen N und S beeinflusst werden (Talachse N-S), die im Messzeitraum auch vorherrschten. Dabei wird das Tal bei Südwind direkt von urbanen Emissionen von Bozen beeinflusst, was die beschriebenen Konzentrationsmuster erklären könnte. Eine Südströmung kann danach urbane PCBs in das Tal einbringen, während bei Nordwind keine oder eine nur geringe Beeinflussung durch urbane PCB zu

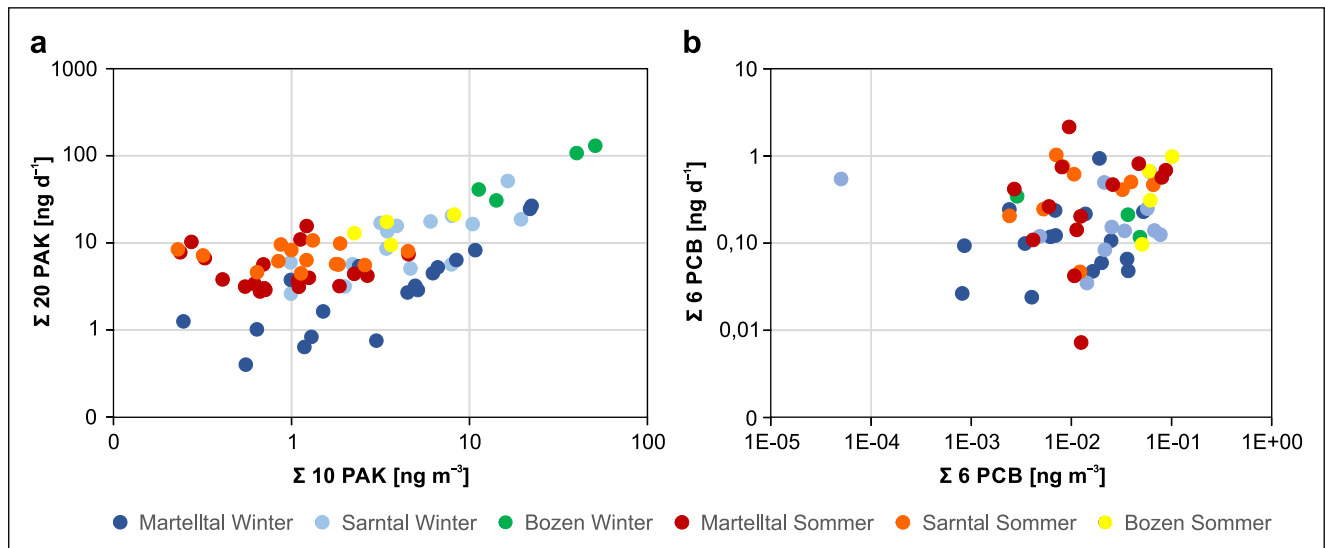


Abb. 3 a Luftkonzentration Σ 10 PAK gegen Deposition (nass/trocken) Σ 20 PAK; b Luftkonzentration Σ 6 PCB gegen Deposition (nass/trocken) Σ 6 PCB; Bozen = Stadtsignal

Fig. 3 a Air concentration Σ 10 PAH vs. deposition (wet/dry) Σ 20 PAH; b air concentration Σ 6 PCB vs. deposition (wet/dry) Σ 6 PCB; Bozen = urban signal

erwarten ist. Lokale PCB-Quellen haben dabei wahrscheinlich einen deutlich geringeren Einfluss im Vergleich zur Großstadt Bozen.

Im Martelltal nimmt die PCB-Konzentration in der Regel mit der Höhe ab oder zeigt ein erratisches „Sägeblattbild“ mit der Höhe. Die Hauptwindrichtungen N, SE und SW können hier nicht eindeutig einem urbanen Signal zugeordnet werden wie im Sarntal. Jedoch konnten in der Messperiode Okt 09–Jan 10 deutlich höhere PCB-Konzentrationen in den hohen Messstellen im Vergleich zum Tal gefunden werden, die auf einen PCB-Ferntransport auch im Martelltal deuten.

Gesamtdeposition (trocken/nass)

PAK

Die Gesamtdeposition (trocken/nass) wurde mit Passivsammlern (Trichter-Kartusche-System) bestimmt und in die flächennormierte Depositionsrate umgerechnet. Dadurch sind alle Daten direkt vergleichbar, da die Massen der Substanzen pro Sammelperiode im Sammler akkumuliert werden. Bei dieser Methode müssen damit die unterschiedlichen Niederschlagsmengen an Standorten in unterschiedlichen Höhen nicht gemessen werden, im Gegensatz zu Methoden bei denen die Schadstoffkonzentration bestimmt wird.

In Abb. 2c und d ist der über jeweils drei Monate integrierte PAK- und PCB-Eintrag über die Höhe dargestellt. Im Martelltal konnten deutlich geringere PAK-Einträge als im Sarntal gefunden werden (Tab. 2, Median Summe 20

PAK = 71 bzw. 170 ng d⁻¹ m⁻²). Wobei die leichten PAK (bis 202 g/mol Molekülmasse) sowohl beim Mittelwert als auch beim Median überwogen (Tab. 2). In beiden Gebieten fällt die stark erhöhte PAK-Deposition in den beiden Winterperioden Okt 09–Jan 10 und Okt 10–Jan 11 auf (in der Stadt Bozen ca. 10-fach höher im Vergleich zur Periode April–Juli 2010, ähnlich wie bei der Luftkonzentration), die in beiden Winterperioden in beiden Gebieten vergleichbare Werte erreichte. Dabei wurden im Sammler S1 (280 m, Stadt Bozen) im Sarntal die jeweils höchsten Winterdepositionen (Tab. 2, Summe 20 PAK bis zu ca. 2464 ng d⁻¹ m⁻²) gemessen und erreichten im Vergleich zur niedrigsten Messstelle im ländlichen Martelltal (bei 830 m) um ca. Faktor 5 höhere Werte. Generell sinkt in beiden Gebieten in den einzelnen Messstellen in den Sommer-/Herbstmonaten der PAK-Eintrag mehr oder weniger stark ab, wobei ab etwa 1800 m Höhenlage (entspricht in etwa der Besiedlungsgrenze) der Unterschied zwischen Sommer- und Winterkonzentration nicht mehr erkennbar ist. In der Regel sinken in beiden Gebieten auch die Depositionsraten mit der Höhe (Ausnahme Messperiode Apr–Jul 11). Das Sarntal hat im Durchschnitt sowie bei den Medianwerten eine ca. 3-fach höhere PAK-Deposition im Vergleich zum Martelltal (Tab. 2). Generell liegen Depositionsraten in beiden Gebieten um ca. Faktor 10–100 niedriger, wie sie in Deutschland z.B. an den Intensivmessstellen im Freiland des Landes Baden-Württemberg z.B. bei Bruchsal (neben Autobahn A5) oder Kehl mit der Trichter-Kartusche-Methode gemessen werden (UMEG 2003). Martin (2000) findet vergleichbare Werte mit derselben Methode auf der Zugspitze, im Schwarz-

Tab. 2 Statistische Werte der atmosphärischen PAK-Deposition im gesamten Messzeitraum**Table 2** Statistical data of atmospheric PAH deposition over the entire field period

| Gebiet | | $\sum 20$ PAK [ng d ⁻¹ m ⁻²] | $\sum 16$ EPA-PAK [ng d ⁻¹ m ⁻²] | $\sum 10$ leichte PAK (L10) ^a [ng d ⁻¹ m ⁻²] | $\sum 10$ schwere PAK (S10) ^b [ng d ⁻¹ m ⁻²] | Verhältnis leichte/ schwere PAK [-] |
|-------------------------------|--------------------|--|--|--|--|--|
| <i>Martelltal</i> [n = 37] | Mittelwert | 104,8 | 95,6 | 59,6 | 45,1 | 1,3 |
| | Standardabweichung | 109 | 102 | 72,2 | 42,1 | 0,9 |
| | Median | 70,8 | 60,5 | 34,6 | 36,9 | 1,1 |
| | Minimum | 7,5 | 3,5 | 5,2 | n. d. | 0,2 |
| | Maximum | 501,7 | 456,3 | 338,5 | 216,4 | 66 ^c |
| <i>Sarntal</i> [n = 38] | Mittelwert | 339,1 | 314,2 | 198,3 | 140,7 | 1,3 |
| | Standardabweichung | 496,8 | 471,4 | 363,9 | 154,4 | 0,7 |
| | Median | 170,1 | 156 | 92,5 | 75 | 1,1 |
| | Minimum | 49,2 | 47,1 | 32,1 | 13,8 | 0,5 |
| | Maximum | 2464,5 | 2330,5 | 1848,6 | 615,9 | 3,3 |

^a $\sum 10$ PAK mit Molekülmasse < 202 g/mol: Nap – Pyr^b $\sum 10$ PAK mit Molekülmasse > 202 g/mol: BaA – BghiP^cDieser Maximalwert wurde als Ausreißer gewertet und ist nicht in den Kennzahlen enthalten

wald und auf der Schwäbischen Alb (ca. 100–600 ng d⁻¹ m⁻² Summe ab Phe – BghiP).

PCB

Die PCB zeigten wie bei der Luftkonzentration ein völlig anderes Depositionsbild (Abb. 2d). In den unterschiedlichen Messperioden konnten z. T. ansteigende oder sinkende Depositionsraten mit der Höhe beobachtet werden. Dieses Phänomen war v. a. im Sarntal und weniger im Martelltal zu beobachten. Die gemessenen Werte liegen in derselben Größenordnung wie bei den beim MONARPOP-Projekt beobachteten Werten auf 2600 bis ca. 3000 m Höhe, die aus Ferntransport stammten (Weiss und Moche 2015). Generell konnten hohe Depositionsraten v. a. in den Sommermonaten gefunden werden, wenn durch hohe Temperaturen auch hohe Emissionen anzunehmen sind. Im Martelltal mit den geringsten anthropogenen Aktivitäten konnte in der höchsten Messstelle die höchste PCB-Depositionsraten festgestellt werden (Intervall Apr–Jul 11, Abb. 2d). Im Sarntal konnten in allen Höhenlagen im Intervall Apr–Jul 11 vergleichbare Depositionsraten gemessen werden, während in den kalten Intervallen (Oktober–April) häufig deutlich geringere Raten gemessen wurden.

Beziehung zwischen Luftkonzentration und Depositionsraten

Die PAK- und PCB-Konzentrationen in der Luft und die entsprechenden Depositionsraten stimmen nicht immer für das jeweilige Intervall in der Größenordnung überein. Dies liegt an den unterschiedlichen Emissionsquellen und Eintragsprozessen der untersuchten Substanzen. Nach Lei und Wania (2004) werden leichte PCB v. a. durch Regen und

schwere PCB durch Schnee ausgewaschen. Bei sehr niedrigen Temperaturen sorbieren leichte sowie schwere PCB vermehrt an Partikeln und werden so deponiert. Im Sommer sind die Niederschläge geringer, während die Partikeldeposition bei PCB nur untergeordnet stattfindet. Die PAK werden dagegen überwiegend effizienter durch Regen eingetragen (Lei und Wania 2004). Ausnahmen sind 5-6-Ring-PAK, die auch durch Schnee aus der Atmosphäre effizient ausgetragen werden. In Abb. 3 sind die gemessenen PAK- und PCB-Konzentration in Luft gegen die Depositionsraten aufgetragen. Daraus wird ersichtlich, dass in den Winterintervallen (Datenpunkte „Winter“) in beiden Gebieten die PAK-Konzentrationen in der Luft mit den Depositionsraten positiv korrelieren (Abb. 3a, r²=0,9). Mit steigender Luftkonzentration kann eine erhöhte Deposition beobachtet werden. Dies ist in den Sommerintervallen nicht der Fall (r²<0,5). Die PCB-Konzentrationen der Luft korrelieren weder im Sommer noch im Winter mit den Depositionsraten (Abb. 3b). Die Rolle von Partikeln wie z. B. Pollen u. ä. konnte dabei aufgrund der angewendeten Messmethode in beiden Tälern nicht näher untersucht werden.

Schlussfolgerungen

Die hier gefundenen atmosphärischen PCB-Konzentrationen stimmen sehr gut mit Daten von Tremolada et al. (2015) vom Splügenpass überein (in ca. 2000 m Höhe mit PUF-Methode, Mittelwert von 0,035 ± 0,023 ng m⁻³ Summe 6 Indikator-PCB + 4 ausgewählte PCB). Ebenso ist die von Fernandez et al. (2003) gefundene PAK-Deposition am Gossenkoellesee (Nähe Inntal) mit den hier gefunden Werten vergleichbar. Dies lässt darauf schließen, dass in anderen Alpengebieten PCB und PAK in ähnlichen Größenordnun-

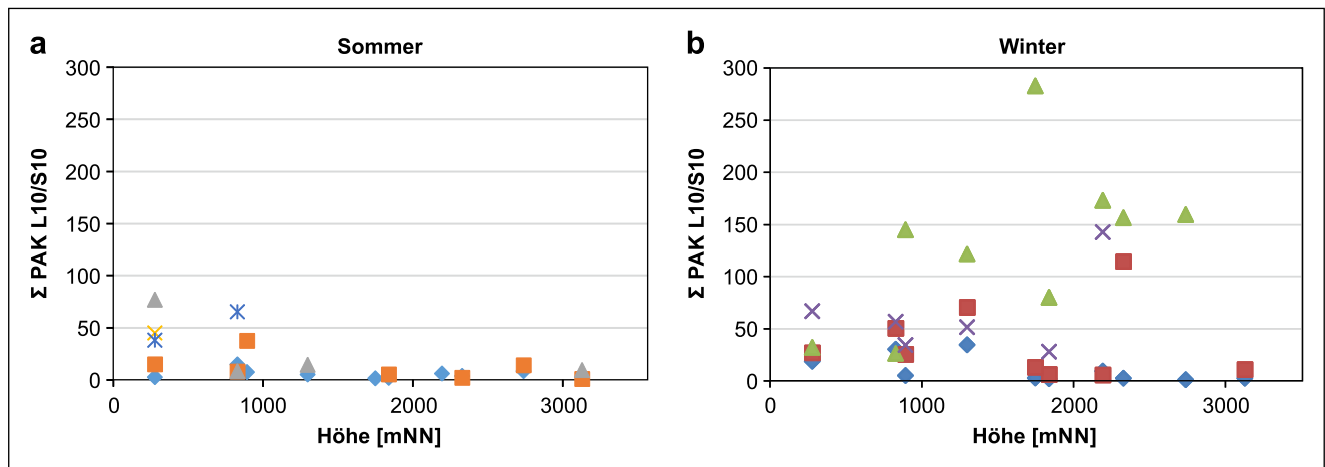


Abb. 4 Sommer- und Winter-Fraktionierung der PAK in der Atmosphäre, alle Proben; y-Achse zeigt Verhältniszahl der Summe der 10 leichten PAK L10 (Masse <202 g/mol, vgl. Tab. 1) zur Summe der 10 schweren S10 PAK; die *unterschiedlichen Farben* kennzeichnen die einzelnen Beprobungsintervalle

Fig. 4 Summer and winter fractionation of PAH in air, all samples; y-axes show the ratio of the sum of the 10 light PAHs (mass <202 g/mol, see Tab. 1) and the 10 heavy PAHs; the *different colors* indicate the sampling periods

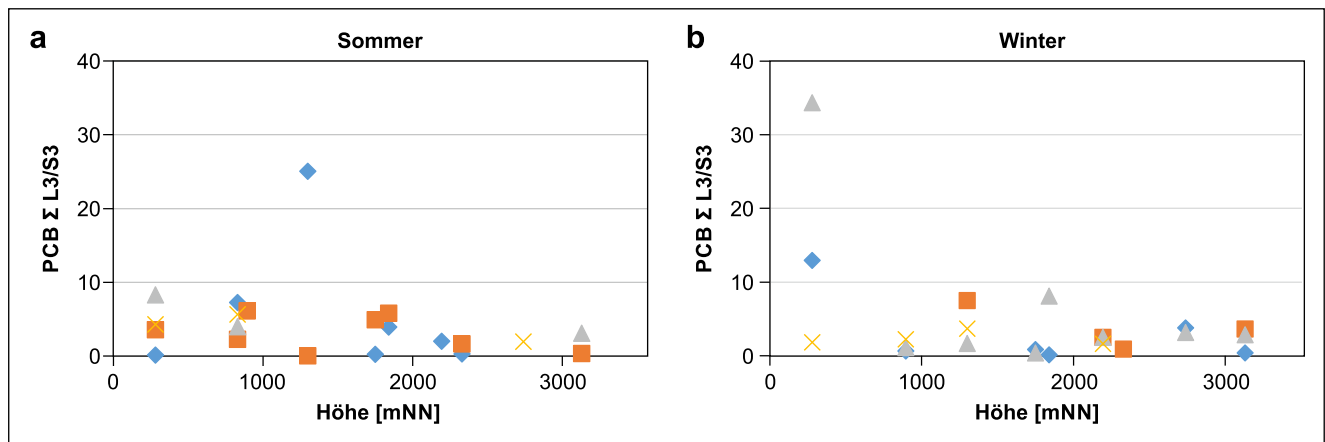


Abb. 5 Sommer- und Winter-Fraktionierung der PCB in Luft, alle Proben; y-Achse zeigt Verhältniszahl der Summe der 3 leichten PCB zur Summe der 3 schweren PCB; die *unterschiedlichen Farben* kennzeichnen die einzelnen Intervalle

Fig. 5 Summer and winter fractionation of PCB in air, all samples; y-axes show the ratio of the sum of the 3 light PCBs (see Tab. 1) and the 3 heavy PCBs; the *different colors* indicate the sampling periods

gen wie im Sarntal oder Martelltal emittiert werden, aber durch Ferntransport unterschiedliche Luft- und Depositionsraten beobachtet werden können (Weiss et al. 2000).

Mit der vorliegenden Studie konnte gezeigt werden, dass lokale Quellen einen erheblichen Einfluss auf die PCB- und PAK-Belastung in der Luft haben und diese Belastung stark von der Temperatur und den Eintragsverhältnissen (Regen, Schnee) abhängig ist. Die PAK-Belastung in der Deposition ist von der Luftkonzentration und der Lufttemperatur abhängig, bei den PCBs war diese Beziehung nicht nachweisbar. Die Verhältniszahlen von leichten zu schweren PCB oder PAK in Luft (Abb. 4 und 5) zeigten jeweils eine Fraktionierung im Winter und im Sommer zu Gunsten der leichteren und damit mobileren Verbindungen an (Verhältnisse

> 1 in den Tab. 1, 2 und 3), die aber bei den PCB mit der Höhe im Sommer und im Winter etwa gleich bleibt (Abb. 5). Dies deutet zusammen mit saisonalen Schwankungen auf stabile, nahe PCB-Quellen hin.

Die lokalen, saisonal erhöhten PAK-Emissionen im Winter werden entlang der Höhenprofile durch die von Lei und Wania (2004) beschriebene effizientere Schneedeponierung von schweren PAK fraktioniert (Abb. 4), während im Sommer die Fraktionierung stabil mit der Höhe bleibt. Einzelne Messintervalle zeigten eine steigende Schadstoffbelastung (in Luft oder Deposition) mit der Höhe (Abb. 2 und 3a), die auf zusätzlichen Ferntransport deuten.

Anhand der Daten von den hohen Messstellen konnte gezeigt werden, dass durch Ferntransport PCB sowie PAK

Tab. 3 Statistische Werte der atmosphärischen PCB-Deposition im gesamten Messzeitraum (n. d. = nicht detektierbar)**Table 3** Statistical data of atmospheric PCB deposition over the entire field period (n. d. = not detectable)

| Gebiet | | $\sum 6$ PCB [ng d ⁻¹ m ⁻²] | $\sum 3$ leichte PCB (L3) [ng d ⁻¹ m ⁻²] | $\sum 3$ schwere PCB (S3) [ng d ⁻¹ m ⁻²] | Verhältnis PCB L3/S3 [–] ^a |
|-------------------------------|--------------------|---|--|--|---|
| <i>Martelltal</i> [n = 37] | Mittelwert | 5,4 | 3,4 | 2 | 2,8 |
| | Standardabweichung | 7,5 | 6 | 2,3 | 6,1 |
| | Median | 2,3 | 1,2 | 1,2 | 1 |
| | Minimum | n. d. | n. d. | n. d. | – |
| | Maximum | 40,7 | 33,6 | 8,2 | 34,7 |
| <i>Sarntal</i> [n = 38] | Mittelwert | 6,1 | 3 | 3,1 | 3,4 |
| | Standardabweichung | 5,5 | 3,4 | 3 | 8,9 |
| | Median | 4,3 | 1,1 | 2,1 | 0,6 |
| | Minimum | n. d. | n. d. | n. d. | – |
| | Maximum | 19,4 | 11,9 | 11,9 | 46,6 |

^aVerhältnis der Summe der Konzentrationen der 3 „leichten“ PCB (L3 = PCB-28 + PCB-52 + PCB-101) zu den 3 „schweren“ PCB (S3 = PCB-138 + PCB-153 + PCB-180), PCB-Nr. nach Ballschmiter und Zell (1980)

in beide Täler zumindest zeitweise importiert werden. Ungeklärt bleiben dabei der Einfluss von Temperatur-Inversionen und vertikalen Variationen der atmosphärischen Grenzschicht auf die PAK- und PCB-Konzentrationen in Luft und Boden.

Danksagung Großer Dank gilt dem Hydrographischen Amt Bozen, der Forststation Sarntal, dem Nationalpark Stilfserjoch, der Seilbahn Sulden, den lokalen Gemeinden, den Einwohnern und Landwirten für ihre großartige Unterstützung bei der Umsetzung dieses Projektes. Unser Dank geht auch an die anonymen Reviewer für die wertvollen Hinweise.

Funding Dieses Projekt wurde finanziell durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) unterstützt.

Literatur

- Arp, H.P., Schwarzenbach, R.P., Goss, K.U.: Ambient gas/particle partitioning. 2: the influence of particle source and temperature on sorption to dry terrestrial aerosols. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 5951–5957 (2008)
- Ballschmiter, K., Zell, M.: Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCB) by Glass Capillary Gas Chromatography, *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*, **302**, Springer (1980)
- Blais, J.M., Schindler, D.W., Muir, C.G., Kimpe, L.E., Donald, D.B., Rosenberg, B.: Accumulation of persistent organochlorine compounds in mountains of western Canada. *Nature* **395**(8), 585–588 (1998)
- Daly, G.L., Wania, F.: Organic contaminants in mountains. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 385–398 (2005)
- Fernandez, P., Carrera, G., Grimalt, J., Ventura, M., Camarero, L., Catalan, J., Nickus, U., Thies, H., Psennner, R.: Factors governing the atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to remote areas. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 3261–3267 (2003)
- Fernandez, P., Grimalt, J.O., Vilanova, R.M.: Atmospheric gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in high mountain regions of Europe. *Environ. Sci. Technol.* **36**(6), 1162–1168 (2002)
- Fernandez, P., Vilanova, R.M., Martinez, C., Appleby, P., Grimalt, J.O.: The historical record of atmospheric pyrolytic pollution over Europe registered in the sedimentary PAH from remote mountain lakes. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 1906–1913 (2000)
- Gocht, T.: Massenbilanzierung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Kleinzugsgebieten des ländlichen Raumes. *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C, Nr. 79*. Eigenverlag, Tübingen (2004)
- Grathwohl, P., Schiedek, T.: Passivsammler zum Langzeitmonitoring der Deposition hydrophober organischer Schadstoffe. In: LFU Baden-Württemberg, UBA Berlin (Hrsg.) Ermittlung atmosphärischer Stoffeinträge in den Boden Schriften der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, S. 79–90. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Stuttgart (1997)
- Jacob, J.: A Review of the accumulation and distribution of persistent organic pollutants in the environment. *Int. J. Biosci. Biochem. Bioinform.* **3**(6), 657–661 (2013)
- Lei, Y.D., Wania, F.: Is rain or snow a more efficient scavenger of organic chemicals? *Atm. Env.* **38**, 3557–3571 (2004)
- Martin, H.: Entwicklung von Passivsammlern zum zeitlich integrierenden Depositions- und Grundwassermonitoring: Adsorberkartuschen und Keramikdosimeter. *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten – TGA – Reihe C Nr. 56*. (2000)
- Martin, H., Grathwohl, P.: Adsorberkartuschen zum zeitlich integrierenden Depositionsmonitoring für Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK): Feldversuche, Reproduzierbarkeit und Stabilität. *Bodenschutz*, **7**, 18–22 (2002)
- Melymuk, L., Robson, M., Helm, P.A., Diamond, M.L.: Evaluation of passive air sampler calibrations: selection of sampling rates and implications for the measurement of persistent organic pollutants in air. *Atm. Env.* **45**, 1867–1875 (2011)
- Meyer, T., Lei, Y.D., Wania, F.: Transport of polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides during snowmelt within an urban watershed. *Water Res.* **45**(3), 1147–1156 (2011)
- Peterle, T.: DDT in antarctic snow. *Nature* **224**, 620 (1969)
- Schiedek, T.: Vorkommen und Verhalten von ausgewählten Phthalaten in anthropogen stark belastetem Grundwasser. In: Kreysa, G.; Wiesner, J. (Hrsg.): Möglichkeiten und Grenzen der Reinigung kontaminierter Grundwässer. Resümee und Beiträge des 12. DE-CHEMA-Fachgesprächs Umweltschutz, 557–569. DECHEMA, Frankfurt a. M. (1996)
- Schiedek, T., Nersissian, L., Birk, S., Herndl, M.: Massenbilanzierung von atmoenen PAK mit alpinen Lysimeterdaten. 18. Gumpensteiner Lysimetertagung, HBLFA Raumberg-Gumpenstein., S. 111–116 (2019)

- Schleyer, R.; Hammer, J.; Fillibeck, J.; Raffius, B.: Beeinflussung der Grundwasserqualität durch Deposition organischer Stoffe aus der Atmosphäre. WaBoLu-Hefte **96**(10), 321, Umweltbundesamt (1996)
- Schwarz, K., Barth, J.A.C., Postigo-Rebollo, C., Grathwohl, P.: Mixing and transport of water in a karst catchment: a case study from precipitation via seepage to the spring. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* **13**, 285–292 (2009)
- Schwarz, K., Gocht, T., Grathwohl, P.: Transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in highly vulnerable karst systems. *Environ. Pollut.* **159**, 133–139 (2011)
- Shoeib, M., Harner, T.: Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 4142–4151 (2002)
- Tremolada, T.P., Guazzoni, N., Comolli, R., Parolini, M., Lazzaro, S., Binelli, A.: Polychlorinated biphenyls (PCBs) in air and soil from a high-altitude pasture in the Italian Alps: evidence of CB-209 contamination. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **22**, 19571–19583 (2015)
- Tuduri, L., Harner, T., Hung, H.: Polyurethane foam (PUF) disks passive air samplers: Wind effect on sampling rates. *Environ. Pollut.* **144**, 377–383 (2006)
- UBA Deutschland: Emissionsentwicklung 1990–2016 für Persistente organische Schadstoffe, Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen (Persistente Organische Schadstoffe, engl: POPs), Endfassung 14.02.2018 (v1.0) (2018). <https://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/emissionen-von-luftschadstoffen>, Zugegriffen: 22. Jan. 2019
- UBA Österreich: Emissionstrends 1990–2016: Ein Überblick über die Verursacher von Luftschadstoffen in Österreich (Datenstand 2018) (2018). <http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/REP0658.pdf>, Zugegriffen: 22. Jan. 2019
- UMEG Zentrum für Umweltmessungen: Umwelterhebungen und Gerätesicherheit Baden-Württemberg – Titel Trichter-Adsorber-Sammler, Bericht U21-U46-N03, 5 S. (2003)
- Wania, F., Mackay, D.: Global fractionation and cold condensation of low volatility organo-chlorine compounds in polar regions. *Ambio* **22**, 10–18 (1993)
- Wania, F., Westgate, J.N.: On the mechanism of mountain cold-trapping of organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.* **42**(24), 9092–9098 (2008)
- Weiss, P.: Persistente organische Schadstoffe in Hintergrund-Waldgebieten Österreichs. Monographien M-097. Umweltbundesamt, Wien (1998)
- Weiss, P.: Organische Schadstoffe an entlegenen Waldstandorten Sloweniens und Kärntens. Berichte Umweltbundesamt Wien, BE-195. Umweltbundesamt, Wien (2002)
- Weiss, P., Moche, W.: MONARPOP – Ergebnisse Der Dioxin- und PCB-Messungen in Luft und Deposition: Sonnblick, Weißfluhjoch, Zugspitze. Report Rep-0546. Umweltbundesamt Wien, Wien (2015)
- Weiss, P., Uhl, M.: MONARPOP technical report. Umweltbundesamt, Wien (2009)
- Weiss, P., Lorbeer, G., Scharf, S.: Regional aspects and statistical characterization of the load with semi-volatile organic compounds at remote Austrian forest sites. *Chemosphere* **40**, 1159–1171 (2000)
- Winkler P., Lugauer M., Reitebuch O.: Alpines Pumpen. *promet.* **32**(1/2), 34–42 (2006)

Hinweis des Verlags Der Verlag bleibt in Hinblick auf geografische Zuordnungen und Gebietsbezeichnungen in veröffentlichten Karten und Institutsadressen neutral.



Erratum zu: PAK- und PCB-Deposition in zwei alpinen Gebieten

Michaela Laxander¹ · Stefanie Schmidt¹ · Christoph Schüth¹ · Thomas Schiedek¹

Online publiziert: 26. März 2020

© Springer-Verlag GmbH Deutschland, ein Teil von Springer Nature 2020

Erratum zu:

Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie 2019

<https://doi.org/10.1007/s00767-019-00437-8>

Im Beitrag, S. 6 in Tab. 1 wurde an zwei Stellen $\text{ng d}^{-1} \text{m}^{-2}$ als Einheit angegeben.

Korrekt muss es beide Male ng m^{-3} heißen:

Tab. 1 Statistische Werte der Luft-Konzentration von PAK und PCB im gesamten Messzeitraum

Table 1 Statistical data of PAH and PCB air concentrations over the entire field period

| Gebiet | | $\sum 10$ leichte PAK (L10) ^a [ng m ⁻³] | $\sum 6$ PCB [ng m ⁻³] | Verhältnis PCB L3/S3 ^b [–] |
|-------------------------------|--------------------|---|---------------------------------------|---|
| <i>Martelltal</i> [n = 41] | Mittelwert | 3,1 | 0,019 | 2,2 |
| | Standardabweichung | 4,8 | 0,023 | 2 |
| | Median | 1,2 | 0,011 | 1,9 |
| | Minimum | 0,2 | n. d. | – |
| | Maximum | 21,7 | 0,088 | 7,2 |
| <i>Sarntal</i> [n = 43] | Mittelwert | 6 | 0,037 | 15 |
| | Standardabweichung | 9,5 | 0,061 | 55,9 |
| | Median | 2,6 | 0,021 | 2,5 |
| | Minimum | 0,2 | n. d. | – |
| | Maximum | 49 | 0,38 | 323 |

^a $\sum 10$ PAK mit Molekülmasse <202 g/mol: Nap – Pyr

^b Verhältnis der Summe der Konzentrationen der 3 „leichten“ PCB (L3 = PCB-28 + PCB-52 + PCB-101) zu den 3 „schweren“ PCB (S3 = PCB-138 + PCB-153 + PCB-180), PCB-Nr. nach Ballschmiter und Zell (1980)

Die Online-Version des Originalartikels ist unter <https://doi.org/10.1007/s00767-019-00437-8> zu finden.

✉ Thomas Schiedek
laxander@geo.tu-darmstadt.de,
schmidt@geo.tu-darmstadt.de, schueth@geo.tu-darmstadt.de,
schiedek@geo.tu-darmstadt.de

¹ Institut für Angewandte Geowissenschaften, AG
Hydrogeologie, Technische Universität Darmstadt,
Schnittspahnstr. 9, 64287 Darmstadt, Deutschland