Erstellung einer Spurenmetallbilanz für das Oberflächenwasser der östlichen Gotlandsee

Schlussbericht

Teilvorhaben (1): Spurenmetallbilanz Gotlandsee
Dr. Christa Pohl; Dr. Annekatrin Löffler; Ursula Hennings
Christa.pohl@io-warnemuende.de

Teilvorhaben (2): Löslichkeit atmosphärisch eingetragener Spurenmetalle
Dr. Bernd Schneider; Ines Petersohn
Bernd.schneider@io-warnemuende.de

Förderkennzeichen: 03F0263A

Institut für Ostseeforschung Warnemünde
An der Universität Rostock
Seestrasse 15
18119 Warnemünde, Germany

Schlussbericht

I. Kurze Darstellung

1. Aufgabenstellung

Das Gesamtziel des Vorhabens bestand darin, Inventare für die Spurenmetalle Cd, Cu, Zn und Pb im Oberflächenwasser der östlichen Gotlandsee zu erstellen, sowie die Stoffflüsse und Prozesse zu quantifizieren, die für Veränderungen dieser Inventare verantwortlich sind. Folgende Flüsse waren dabei zu quantifizieren: Die Partikelsedimentation, der diapyknische Austausch, der laterale Stofftransport und der atmosphärische Eintrag. Saisonale Änderungen der mittleren Konzentrationen sollten in Beziehung zur Wechselwirkung zwischen Spurenmetallen und partikulärer organischer Substanz gesetzt werden, die wesentlich den Export vieler Spurenmetalle in das Tiefenwasser bestimmt. Aus den ermittelten Größen sollte eine Massenbilanz für die einzelnen Spurenmetalle erstellt und daraus Residenzzeiten abgeleitet werden (TV1). Ein herausgehobenes Interesse galt den atmosphärischen Spurenmetalleinträgen. Es sollte ermittelt werden, in welchem Umfang Aerosol-gebundene und im Niederschlag enthaltene Spurenmetalle im Oberfächenwasser der Ostsee löslich sind und wie groß der Anteil ist, der an Partikel gebunden direkt in das Sediment überführt wird, ohne zuvor an biogeochemischen Kreisläufen beteiligt gewesen zu sein (TV2).

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Zur Durchführung des Vorhabens bestanden am Institut für Ostseeforschung sehr günstige Arbeitsbedingungen. Durch die Zusammenarbeit innerhalb der Projektgruppe „Stoffbilanzen“ erfolgte ein intensiver interdisziplinärer Austausch mit anderen Arbeitsgruppen. Regelmäßige Treffen der Projektgruppe ermöglichten viele fruchtbare Diskussionen verschiedener Teilaspekte der Bilanzierung. Vor diesem Hintergrund konnten die Berechnungen der verschiedenen Stoffflüsse erfolgen. Dies betraf insbesondere die Zusammenarbeit mit Mitarbeitern aus dem Bereich theoretische Ozeanographie/numerische Modellierung zur Berechnung der lateralen Transporte, sowie mit dem Projekt „DIAMIX“ zur Bestimmung des diapyknischen Austausches.

Für die meisten der zu lösenden analytischen Aufgaben lagen umfangreiche Erfahrungen vor, auf die zurückgegriffen werden konnte. Neu war die Arbeit mit Sinkstofffallen, die zwar in der Sektion Biologische Meereskunde routinemäßig eingesetzt werden, für die jedoch keine Erfahrungen hinsichtlich der Spurenmetallanalytik vorlagen.

3. Planung und Ablauf

Das Projekt konnte im wesentlichen wie geplant durchgeführt werden. Für die Untersuchungen im Oberflächenwasser (TV1Gotlandsee wurde eine „Box“ definiert, die vertikal

durch die Wasseroberfläche und die Halokline begrenzt wird und sich horizontal zwischen Gotlands Ostküste und der lettisch/litauischen Westküste ausbreitet.

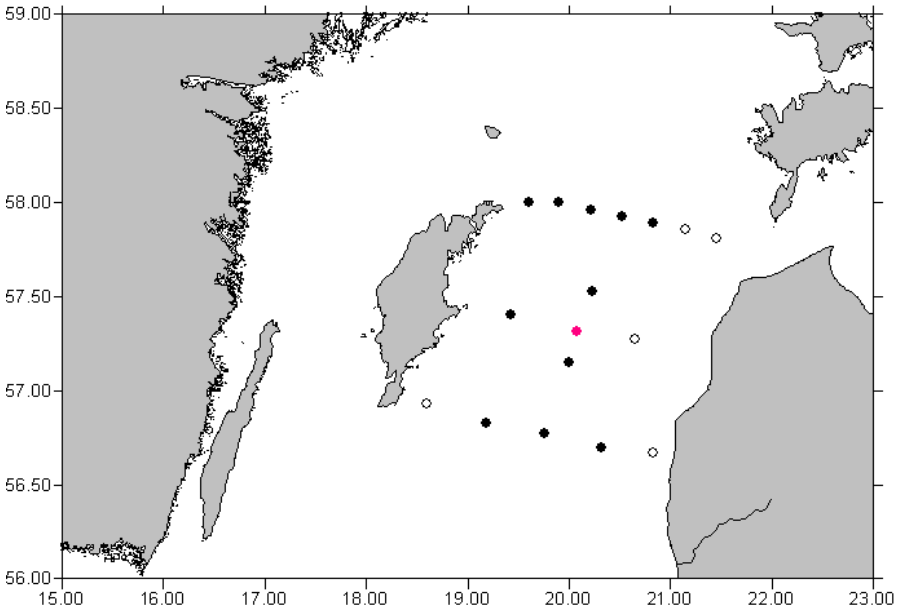

Abb. 1: Das Untersuchungsgebiet in der östli-chen Gotlandsee mit Probenahmepunkten. Die ungefüllten Kreise kennzeichnen flache Stationen ohne permanente Halokline. An der zentral gelegenen Station erfolgten Verankerung und Bestimmung von Vertikalprofilen.

Konzentrationsänderungen in diesem Wasserkörper lassen sich auf die Summe aller Flüsse in das System hinein und aus dem System heraus zurückführen. Die Probenahmestrategie hatte so zu erfolgen, dass mit vertretbarem Aufwand nach Möglichkeit alle wichtigen Flüsse sowie Inventare aus den Daten ermittelt werden konnten.

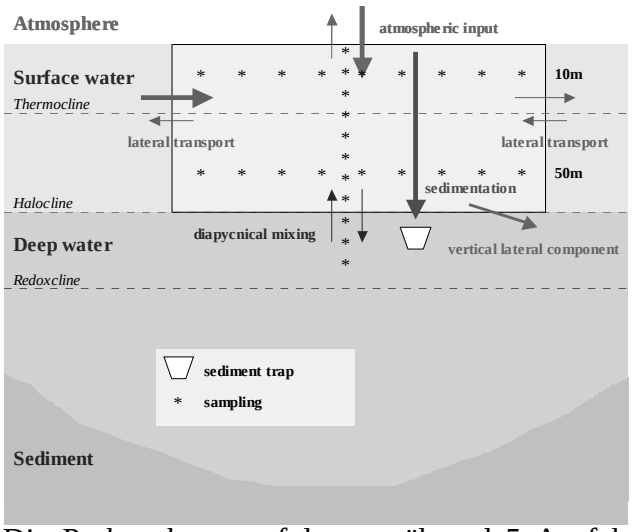

Abb. 2: Übersicht über die Box, die untersuchten Flüsse über die Boxgrenzen und die resultierende Probenahmestrategie.

Die Probenahmen erfolgten während 5 Ausfahrten zu verschiedenen Jahreszeiten (unterschiedliche biogene Partikelbildung) zwischen Dezember 1999 und Februar 2001. Es wurden jeweils 2 Wassertiefen (10m und 50m) beprobt, um der sommerlichen Temperaturschichtung sowie Konzentrationsgradienten in der Wasseroberfläche Rechnung zu tragen. Innerhalb der Box wurde die Anzahl der beprobten Stationen auf 15 erhöht, um einerseits

die Repräsentanz der berechneten Spurenmetallinventare zu erhöhen und andererseits besonders entlang der nördlichen und südlichen Boxgrenze ausreichend Daten für die Berechnung der lateralen Transporte zu erheben. Zur Bestimmung der Konzentrationsgradienten über die Halokline hinweg, wie sie für die Berechnung des diapyknischen Austausches erforderlich ist, wurde jeweils an der zentralen Station 271 eine engabständigere Beprobung in 5-m-Schritten bis 90 m Tiefe vorgenommen. Alle Proben wurden an Bord konserviert und im Institut getrennt auf gelöste und partikulär gebundene Spurenmetallkonzentrationen analysiert. Hierzu sind insgesamt ca. 200 Proben bearbeitet worden.
Während der Schiffseinsätze wurden jeweils die Sinkstofffallen ausgebracht bzw. geborgen. Erfreulicherweise traten dabei keinerlei Störungen auf und die Fallen sammelten im geplanten Modus über jeweils 6 bis 8 Tage Probenmaterial. Auf den parallelen Einsatz der Fallen musste aus logistischen Gründen verzichtet werden. Um den kontinuierlichen störungsfreien Einsatz zu gewährleisten, wurde die jeweils nicht verankerte Falle in der Zwischenzeit einer gründlichen Wartung und Reinigung unterzogen.
Zur Aufarbeitung der Fallenproben mussten zuerst methodische Vorarbeiten geleistet werden, um vor allem die Azidbestimmung in den Proben und die vor der weiteren Bearbeitung notwendige Probenentgiftung durchführen zu können. Insgesamt wurden ca. 100 Fallenproben, einschließlich Blindwertproben, bearbeitet.
Für die Untersuchungen zur Löslichkeit atmosphärischer Spurenmetalle (TV2) waren die Probennahme von Aerosolen sowie die Experimente zur Simulation der trockenen Deposition an Bord des Forschungsschiffes „A.v.Humboldt“ vorgesehen. Während einer ersten Forschungsreise im Dezember 1999 zeigte sich jedoch, dass bedingt durch widrige Wind- und Seegangsverhältnisse mit nicht vertretbaren Einbußen bei der Probennahme gerechnet werden mußte. Es wurde daher beschlossen, sämtliche Probennahmen und Depositionsexperimente auf dem Messfeld des Deutschen Wetterdienstes in Kap Arkona vorzunehmen. Nach einer kurzen Testmeßphase im Mai 2000 wurde dort von Anfang September bis Mitte September eine sechswöchige Meßkampagne durchgeführt. Aufgrund der exponierten Lage von Kap Arkona sowie des geringen Kontaminationsrisikos durch lokale Emissionen hatte sich die Station schon während eines vorausgegangenen Projekts (EU BASYS, TV „Atmospheric Load“) als geeigneter Standort für Ostsee-bezogene luftchemische Untersuchungen erwiesen.

4. Wissenschaftlich-technischer Stand

Der wissenschaftlich-technische Stand, auf den im Verlauf dieses Projektes aufgebaut werden konnte, beruht zu einem großen Teil auf den bisherigen Erfahrungen der Projektbearbeiter auf dem Gebiet der Spurenmetallanalytik, speziell in der Gotlandsee (POHL et al. 1995, 1997, POHL 1997, LÖFFLER 1997, POHL & HENNINGS 1999, LEIPE et al. 2000). Außerdem konnte auf eine Reihe von Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen am IOW (LASS et al. 2002,

Schmidt et al. 1998) sowie Kenntnisse über Vergiftung und spurenanalytische Untersuchungen von Sinkstofffallenproben am IfM Kiel (SCHÜSSLER 1993, LUNDGREEN 1996, LUNDGREEN et al. 1997, KUSS & KREMLING 1999) zurück gegriffen werden.

Daten zur Schwermetallverteilung in der Ostsee wurden regelmäßig in den periodischen Zustandseinschätzungen der HELCOM ausgewertet (HELCOM 1987, 1990, 1997). Dabei wurde immer wieder auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die sich durch den sehr hohen analytischen Aufwand ergeben, so daß die für die Ostsee zur Verfügung stehenden Datensätze bis heute noch sehr lückenhaft und schwer untereinander vergleichbar sind. Trendaussagen sind bis heute nur bedingt möglich (HELCOM 1997).
Nur wenige Arbeiten existierten bisher zur Wechselwirkung zwischen gelösten und partikulär gebundenen Spurenmetallen und zur Bedeutung von Partikeln für die Spurenmetallbudgets in der Ostsee (BRÜGMANN 1986, DYRSSEN & KREMLING 1990, BRÜGMANN et al. 1992, SCHULTZ TOKOS et al. 1993, LÖFFLER 1997). Direkte Untersuchungen und Ergebnisse zum vertikalen Massentransport von Spurenmetallen in der Ostsee lagen zu Projektbeginn nicht vor.
Spurenmetallbilanzen wurden für die Ostsee zuvor nur als grobe Abschätzung für die gesamte Ostsee (SCHNEIDER 1995) bzw. für ausgewählte Ästuare (POHL et al. 1998, LEIVUORI et al. 1998) publiziert, da die dazu erforderlichen Daten bisher nicht verfügbar waren.

Untersuchungen zum Massenfluß, sowie Zusammenhänge zum Partikelfluß des organischen Kohlenstoffs (POC) und den partikulären Schwermetall-Flüssen wurden u.a. im Sargasso Meer (JICKELLS et al. 1984, 1990) sowie im Nordatlantik im Rahmen einer internationalen Studie (JGOFS) erfolgreich durchgeführt (KUSS & KREMLING 1999). Es wurde beobachtet, daß die saisonal abhängige Primärproduktion die Flüsse der Hauptkomponenten Kalziumcarbonat, Opal und organischem Kohlenstoff dominiert und die partikulären Schwermetallflüsse der biogenen Elemente (Cd, Zn) ebenfalls ausgeprägte saisonale Signale zeigen. Planktonzellen sind in der Lage, Spurenmetalle gegenüber den im Wasser gelösten Konzentrationen um den Faktor 103 bis 105 aufzukonzentrieren (BRÜGMANN 1994), wobei die Metallkonzentrationen im Plankton sehr stark zwischen den einzelnen Planktonspezies variieren können (SEISUMA & LEGZDINA 1991, POHL 1992). Untersuchungen im Nordostatlantik (KREMLING & POHL 1989) zeigten deutliche saisonale Differenzen der Cd-Konzentrationen, die auf das nährstoffähnliche Verhalten von Cd und die Elimination aus der Wassersäule durch Phytoplankton zurückzuführen sind. Dieser saisonale Trend wurde ebenfalls an der Küstenstation Warnemünder Meßsteg (wöchentliche Beprobung) beobachtet (SCHNEIDER & POHL 1996).
Aus den oben genannten Gründen liefern die bisher für die zentrale Gotlandsee bekannten Daten nicht die erforderlichen Grundlagen, mit deren Hilfe Hypothesen über Spurenmetall-

transporte und –bilanzen aufgestellt werden konnten. Die in anderen Untersuchungsgebieten gewonnenen Erkenntnisse ließen jedoch auch für dieses Seegebiet Kopplungen zwischen Spurenmetall- und Kohlenstoffkreislauf vermuten. Durch das Projekt wurde diese Hypothese überprüft. Die dazu notwendigen Daten wurden erstmals bereitgestellt.

Die bisherigen Untersuchungen zur Löslichkeit Aerosol-gebundener Spurenmetalle (z.B. Guieu, 1997) im marinen Milieu bieten eine verwirrende Vielfalt unterschiedlicher Befunde. Dieses ist zum Teil sicher auf regionale Besonderheiten der Aerosolzusammensetzung zurückzuführen. Es lassen sich aber auch methodische Artefakte nicht aussschließen, da die meisten Studien darauf beruhen, mit Luftstäuben belegte Filter mit Meerwasser zu eluieren. Hierbei kann nicht ausgeschlossen werden, dass das Löslichkeitsverhalten dadurch beeinträchtigt wird, dass der Teilchencharakter von Stäuben durch die Anreicherung auf Filtern weitgehend verloren geht. Es wurden daher bei den hier durchgeführten Studien Verfahren angewendet, die den natürlichen Vorgang der trockenen und nassen Deposition weitgehend simulieren.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Eine intensive Zusammenarbeit fand innerhalb des Hauses mit anderen Projekten (DIAMIX) und Projektgruppen („Stoffbilanzen“ und „Lateraler Transport“) statt. Wir erhielten große Unterstützung bei der Ausbringung und Bergung sowie Programmierung und Wartung der Fallen durch die Sektion Marine Biologie des IOW. Eine direkte Zusammenarbeit mit Wissenschaftlern außerhalb des IOW war zur Lösung der bestehenden Aufgaben nicht notwendig.

Die für die Untersuchungen zur Löslichkeit atmosphärisch eingetragener Spurenmetalle erforderlichen Analysen von Meerwasserproben wurden im Rahmen eines Unterauftrages im Institut für Meereskunde an der Universität Kiel vorgenommen. Darüberhinaus haben sich Mitarbeiter des IfM an der Probennahme und Durchführung der Depositionsexperimente in Kap Arkona beteiligt. Zu erwähnen ist schließlich die Kooperationsbereitschaft des Deutschen Wetterdienstes und seiner Mitarbeiter bei der Organisation der Meßkampagne an der Station Kap Arkona.

II. Eingehende Darstellung

1.Erzielte Ergebnisse

1.1 Entwicklung eines Spurenmetallbudgets für die östliche Gotlandsee (TV1)

Es wurden sämtliche für ein Spurenmetallbudget relevanten Größen ermittelt und zu einer Massenbilanz zusammengefügt:

- Es wurden erstmals durch eine räumlich und zeitlich relativ hoch aufgelöste Beprobung repräsentative Spurenmetallinventare (Tab.1) für das Oberflächenwasser der östlichen Gotlandsee ermittelt. Die Berechnung aus den Einzelwerten erfolgte mittels Inter- und Extrapolationsverfahren der gemessenen Konzentrationen auf ein regelmäßiges horizontales Gitter durch Gauss’sche Interpolation mit Hilfe des Programmpaketes FERRET. Die Ergebnisse dieses Verfahrens wurden zugleich zur Berechnung der lateralen Transporte genutzt.

Tab. 1 Inventare an gelösten und partikulär gebundenen Spurenmetallen im Oberflächenwasserder Gotlandsee, Mittelwerte und Standardabweichungen sowie maximale Inventaränderungen zwischen den einzelnenBeprobungen.

	Dez 99	Apr 00	Jul 00	Nov 00	Feb 01	Mittelwert	Stdabw. (%)	max. Änderung
Cd (t)								
gelöst	19,0	17,5	16,1	17,3	17,0	**17,4**	0,9	**1,5**
partikulär	0,4	0,2	0,4	0,5	0,2	**0,4**	0,1	**0,3**
Pb (t)								
gelöst	9,4	4,5	7,7	52,9	11,8	**17,3**	18,0	**45,2**
partikulär	13,1	9,3	5,4	9,3	13,5	**10,1**	3,0	**4,2**
Cu (t)								
gelöst	801	804	806	739	776	**785**	25	**67**
partikulär	13	7	7	11	6	**9**	3	**6**
Zn (t)								
gelöst	714	766	938	981	612	**802**	138	**369**
partikulär	58	76	40	76	63	**62**	13	**36**

- Änderungen in den Spurenmetallinventaren zeigten sich vorallem bei Elementen (Pb) mit hoher Partikelaffinität. Bei Pb und Zn traten teilweise größere Unterschiede zwischen den einzelnen Messkampagnen auf, die vom Betrag her in der gleichen Größenordnung wie die mittleren Inventare selbst lagen. Im Gegensatz dazu waren die Inventaränderungen im Vergleich zum Gesamtinventar bei Cu und Cd nur gering. Die Hypothese, dass während Zeiten biologischer Produktion die Spurenmetallinventare allmählich geringer werden sollten und anschließend im Herbst und Winter wieder ansteigen, bestätigte sich für Cd und Pb, während Cu und Zn sogar eine gegenläufige Tendenz aufweisen. Es muss davon ausgegangen werden, dass die hohe „natürliche“ Variabilität von Spurenmetallen die zu erwartenden Effekte teilweise überdeckte.

- Mit Hilfe von Sinkstofffallen konnte die Größenordnung des partikelgebundenen vertikalen Spurenmetalltransportes abgeschätzt werden. Die zum Einsatz gekommenen Trichterfallen sind für die Spurenmetallanalytik gut geeignet, wie Blindwertbestimmungen und Dichtheitsprüfungen zeigten. Insgesamt wird durch solche Fallen der Vertikalfluß vermutlich unterbewertet (nach unseren Abschätzungen werden nur 25-50% des Gesamtflusses erfasst) Tab. 2.

Tab. 2: Vergleich zwischen gemessener und berechneter Sedimentation.

	Sedimentation (gemessen) t/year	**Sedimentation (berechnet) t/year**	**Remineralisation während d. Absinkens %**
Pb	**-22**	**-51,5**	**58**
Zn	**-86**	**-350**	**75**
Cd	**-0,57**	**-1,34**	**54**
Cu	**-15,4**	**-46,4**	**68**

- Der vertikale Partikelfluß stellt einen Hauptexportweg für Spurenmetalle aus dem Oberflächenwasser dar. Die Zusammensetzung des absinkenden partikulären Materials wird dabei wesentlich von der biologischen Produktion bestimmt. Eine Beziehung zwischen Gehalt an partikulärem organischen Kohlenstoff (POC) und Spurenmetallkonzentrationen im Fallenmaterial konnte für nährstoffähnliche Elemente wie Cd und Zn nachgewiesen werden (Abb. 3), jedoch nicht für Pb und Cu. Inwieweit der Export dieser Elemente durch die biologische Produktion indirekt mit beschleunigt wird, konnte aufgrund der zeitlich inhomogenen Fangeffizienz der Fallen nicht quantifiziert werden.

- Der diapyknische Austausch (Abb. 4) spielt im Vergleich zu anderen Flüssen über die Boxgrenzen nur eine untergeordnete Rolle. Da insbesondere für Elemente mit hoher Partikelaffinität (z.B. Pb) die diffusiven Prozesse im Vergleich zu anderen Transporten in den Hintergrund treten, treten im Bereich um die Halokline teilweise gar keine ausgeprägten Konzentrationsgradienten auf.

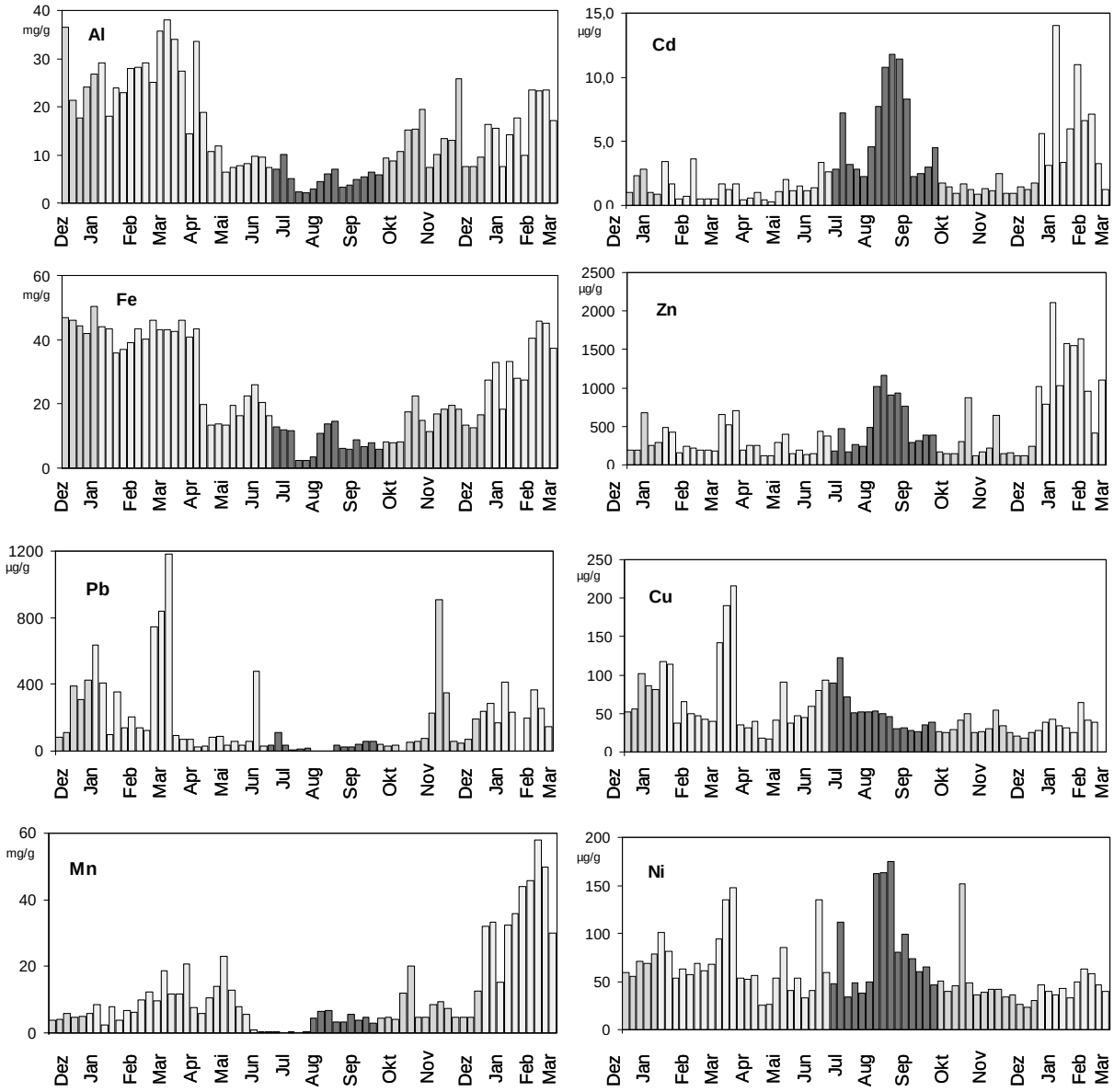

Abb. 3: Spurenmetallkonzentrationen im Fallenmaterial im Jahresgang (bezogen auf Trockenmasse)

- Der laterale Transport von Spurenmetallen im Oberflächenwasser der zentralen Ostsee ist in der Vergangenheit unterschätzt worden. Die Summe aller lateralen Flüsse in die Box und aus der Box heraus liegt in gleicher Größenordnung wie die atmosphärischen

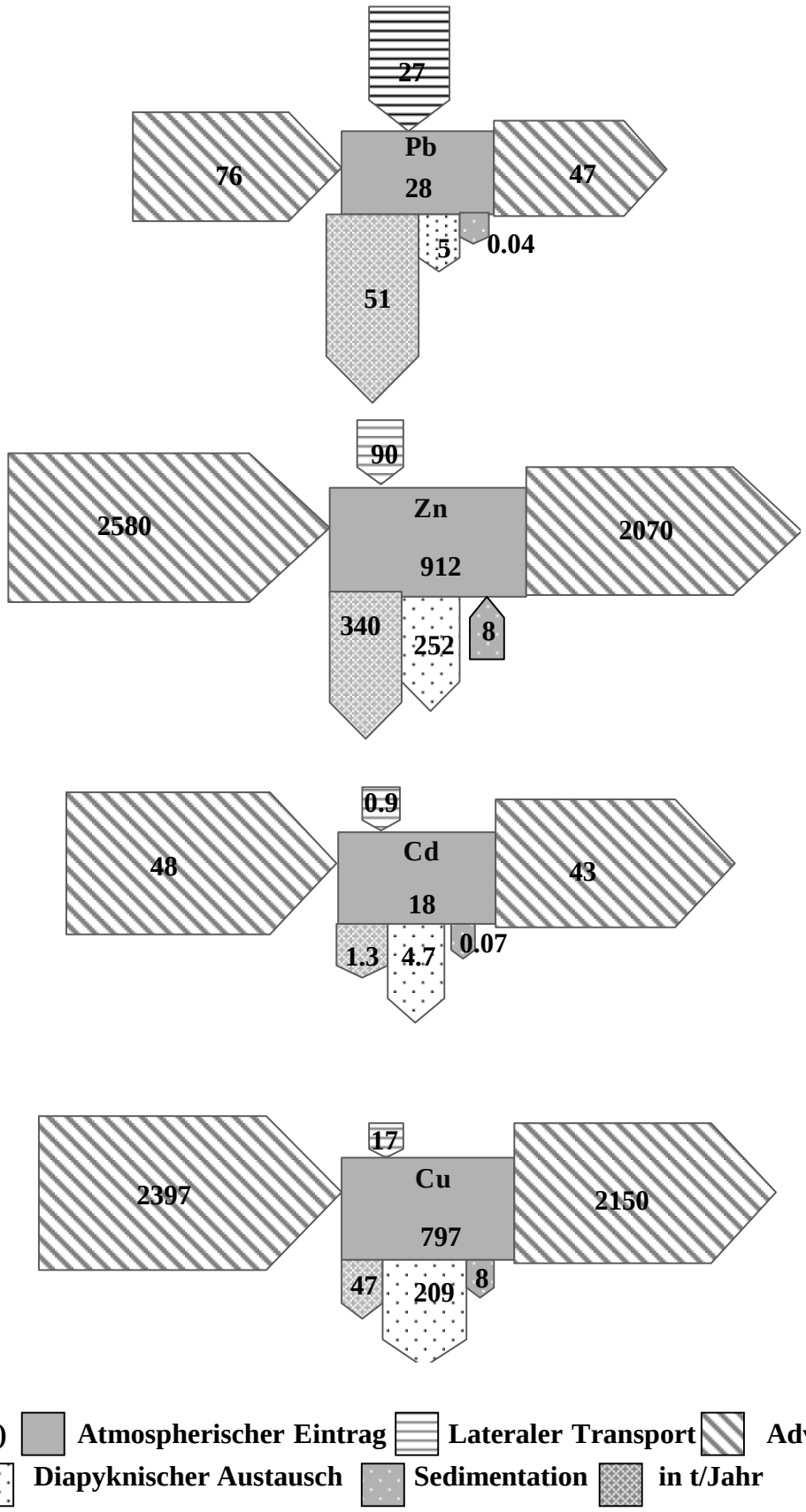

Abb. 4: Metallbilanz für Pb, Zn, Cd und Cu in der östlichen Gotlandsee

Einträge oder die Austräge durch Partikelsedimentation. In einzelnen Teilabschnitten des Untersuchungsgebietes kann in Abhängigkeit von Wind- und Strömungsverhältnissen der Lateraltransport jedoch zumindest zeitweise auch um mehrere Größenordnungen höher liegen. Er ist insgesamt durch hohe Flussraten gekennzeichnet und nur in der Summe den anderen Flüssen vergleichbar. Hohe Einträge in die Box erfolgen dabei vor allem im Südosten, wo trotz relativ großer Entfernung zum Mündungsgebiet der Einfluß der Memel erkennbar ist. Ein Großteil der Spurenmetalle verlässt jedoch im Nordosten die Box wieder.

- Daten zur atmosphärischen Deposition von Cd und Pb wurden einer Studie von Schneider et al. (2000) entnommen und durch die Befunde zum Löslichkeitsverhalten (TV 2) ergänzt. Für den atmosphärischen Eintrag von Zn und Cu wurde auf nicht veröffentlichte Daten zurückgegriffen (Schneider, EU-Ostseestudie BASYS).
- Aus den berechneten Flüssen ließen sich Residenzzeiten für die einzelnen Spurenmetalle berechnen (~ 0,6 Jahre für Pb, ~ 2,5 Jahre für Zn, ~14 Jahre für Cd und Cu). Vor allem für Elemente wie Cd und Cu mit geringer Partikelaffinität, liegen diese höher, als die bisher (~ 3 Jahre für Cd und Cu) für die gesamte Ostsee veröffentlichten Werte. Das bedeutet, dass für die zentrale Ostsee die Ein- und Austräge von Spurenmetallen im Vergleich zu den mittleren Konzentrationen geringer sind, als für die Ostsee insgesamt. Ein Großteil der in Küstennähe vor allem durch Flüsse eingetragenen Spurenmetalle erreicht die zentrale Ostsee demnach nicht über das Oberflächenwasser. Ein bodennaher Transport wäre jedoch denkbar.

1.2 Löslichkeit atmosphärisch eingetragener Spurenmetalle (TV 2)

In der EU Ostseestudie „BASYS“ (TV „Atmospheric Load“) war es gelungen, durch ein umfangreiches Messprogramm den Beitrag der atmosphärischen Deposition zur Belastung der Ostsee mit Cadmium und Blei zu aktualisieren und auf eine gesicherte Datenbasis zu stützen (Schneider et al., 2000). Es stellte sich danach die Frage, in welchem Umfang atmosphärisch eingetragene Spurenmetalle im Wasser der Ostsee löslich sind und somit durch die Beteiligung an biogeochemischen Umsetzungen ihre toxische Wirkung entfalten können. Vor diesem Problem stand auch eine GESAMP-Arbeitsgruppe, die sich zum Ziel gesetzt hatte, den Eintrag von atmosphärischen Spurenstoffen in die Ozeane einschließlich der Rand- und Nebenmeere zu bewerten. Die in dem betreffenden Bericht (GESAMP, 1989) zusammengetragenen Daten zur Löslichkeit verschiedener Spurenmetalle sind aber nur bedingt auf die Verhältnisse im Ostseeraum übertragbar, da zu vermuten ist, dass die chemische Zusammensetzung des Aerosols regionale Eigenheiten aufweist. Dieses könnte eine Erklärung dafür sein, dass für den löslichen Anteil des Pb die weite Spanne von 13 % - 90 % angegeben wird. Es kann aber auch nicht ausgeschlossen werden, dass methodische Unzulänglichkeiten zu den widersprüchlichen Befunden geführt haben. In aller Regel wurde die Löslichkeit bestimmt, indem mit Aerosolteilchen belegte Filter mit Meerwasser eluiert wurden. Hierbei ist zu befürchten, dass durch die hohe Teilchendichte auf der Filteroberfläche der für das Löslichkeitsverhalten wichtige Teilchencharakter verloren gehen kann. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen wurden daher neue Wege beschritten, um derartige Unwägbarkeiten auszuschließen. Das Messfeld des Deutschen Wetterdienstes an der Station Kap Arkona an der nördlichsten Spitze Rügens diente als Standort für die experimentellen Arbeiten, die vom 1.9. bis 12.10.2000 durchgeführt wurden.

1.2.1 Löslichkeit von aerosol-gebundenem Cd und Pb

Durch einen etwa 200 ml fassenden Quarzkolben, der etwa zu einem Drittel mit filtriertem Ostseewasser (0-Wasser) gefüllt war, wurde auf dem Wege über zwei enge Düsen kontrolliert Umgebungsluft gesaugt. Hierbei scheiden sich in Analogie zum natürlichen Vorgang der trockenen Deposition Luftstaubteilchen an der Wasseroberfläche ab. Allerdings wird der Depositionsvorgang durch die starke Turbulenz im Gasraum des Kolbens erheblich beschleunigt. Es wurden vier derartige Vorrichtungen für unterschiedliche Depositionszeiten (2, 4, 10 Tage) gleichzeitig betrieben. Die dabei auftretenden Verdunstungsverluste wurden durch Hinzufügen von ultra-reinem Ionenaustauscherwasser ersetzt. Zusätzlich wurde stets eine Kontrolleinheit eingesetzt, durch die keine Umgebungsluft gesaugt wurde und die dazu diente den Blindwert der gesamten Prozedur zu ermitteln. Unmittelbar nach dem Ende der jeweiligen Depositionszeit wurde das in dem Kolben befindliche Wasser filtriert und das angesäuerte Filtrat, das Filter sowie eine Unterprobe des 0-Wassers für die spätere Analyse eingelagert. Die Depositionsexperimente wurden von Aerosol-Probennahmen begleitet, bei denen Luftfiltrationsvorrichtungen zur Bestimmung der

atmosphärischen Konzentrationen und Kaskaden-Impaktoren zur Ermittlung der Größenverteilung verschiedener Spurenmetalle zum Einsatz kamen. Die Analyse des vielfältigen Probenmaterials auf die Elemente Cd, Pb, Cu und Zn erfolgte durch Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) oder durch die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometrie (TRFA). In den Filterproben wurde zusätzlich der Eisengehalt bestimmt. Allerdings musste sich die abschließende Auswertung der Daten auf Cd und Pb beschränken, da die Cu-Deposition nicht zu signifikanten Konzentrationsänderungen in dem 0-Wasser führten. Von einer Bewertung der Zn-Daten wurde abgesehen, da die Kontrollproben auf ein nicht unerhebliches Kontaminationsrisiko während der Probenhandhabung hinwiesen. Die Beschränkung auf Cd und Pb wird allerdings nicht als schwerwiegend eingeschätzt, da die Cu- und Zn-Belastung der Ostsee nur von untergeordneter Bedeutung ist.

Die mittleren atmosphärischen Konzentrationen von Cd (0.32 ng/m3) und Pb (12.3 ng/m3) lagen um etwa das Doppelte über den während der BASYS-Studie ermittelten Werten. Die Spannweite der einzelnen Konzentrationen, die jeweils den Mittelwert für zwei Tage repräsentierten, betrug nahezu zwei Größenordnungen und deckt sich mit früheren Beobachtungen. Hierdurch kommt zum Ausdruck, dass während der sechswöchigen Messphase weitgehend das gesamte Spektrum möglicher Belastungszustände der Atmosphäre mit Cd und Pb erfasst wurde.

Der Effekt der Aerosolabscheidung in dem Depositionskolben auf die Cd-Konzentrationen in dem 0-Wasser ist in Abb. 1 in Abhängigkeit von der Cd-Exposition dargestellt. Die Größe „Exposition“ ist definiert als die Menge Cd, die während des Experiments den Depositionskolben passiert hat, sie ergibt sich folglich aus dem Produkt des durchgesaugten Luftvolumens und der mittleren Cd-Konzentration. Es wurde nur die Werte der Proben dargestellt und in der weiterführenden Auswertung berücksichtigt, deren Cd-Gehalte sich signifikant von der Cd-Konzentration des 0-Wassers (23 ng/L) abhoben. Als Kriterium hierfür wurde die zweifache Standardabweichung für die Bestimmung der Cd-Konzentration im 0-Wasser verwendet. Durch diese Selektierung fanden für das Cd nur die vier- und zehntägigen Depositionsproben Berücksichtigung. Aus der Steigung des durch eine Regressionsgerade beschriebenen Zusammenhangs zwischen der Cd-Konzentration und der Exposition (Abb. 1) konnte errechnet werden, dass etwa 60 % des durch den Depositionskolben geführten Cd durch Deposition in das 0-Wasser überführt wurden.

Für das Pb hoben sich nahezu alle Proben signifikant von der Konzentration im 0-Wasser (25 ng/L) ab (Abb. 2). Die Ursache hierfür liegt darin, dass das Verhältnis zwischen der Pb-Konzentration in der Atmosphäre und der Konzentration im Wasser um etwa einen Faktor 40 größer ist als beim Cd. Im Gegensatz zum Cd ist die Streuung der einzelnen Datenpunkte bezüglich der Regressionsgeraden (Abb. 2) allerdings ganz erheblich. Die aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnete Depositionseffizienz betrug etwa 30 %. Die Abweichung gegenüber dem Wert für das Cd lässt sich durch die Anreicherung des Pb im unteren Bereich des Teilchengrößen-Spektrums und der damit verbundenen reduzierten Depositionsgeschwindigkeit erklären.

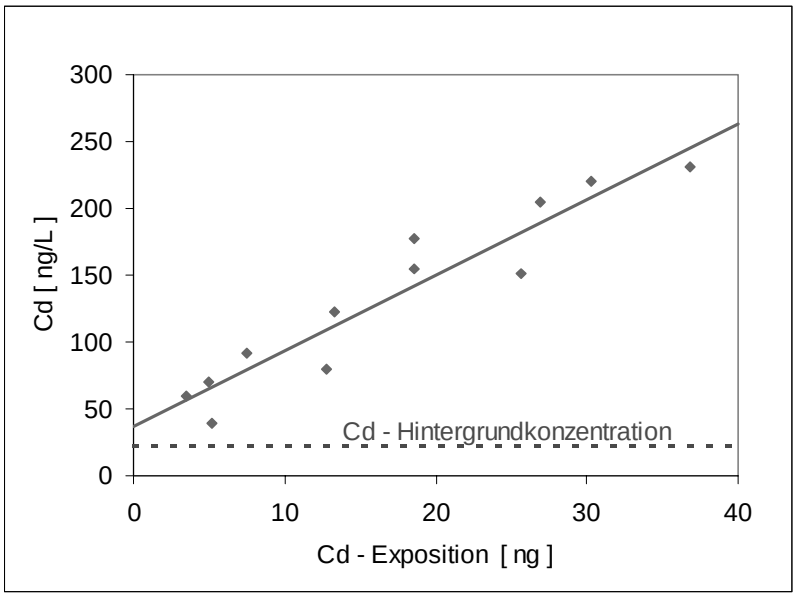

Abb. 1: Cd-Konzentration im Wasser des Depositionskolbens in Abhängigkeit von der Cd-Exposition (durchgesaugtes Luftvolumen x Cd-Konzentration in Luft). Die rote Linie beschreibt die Cd-Konzentration im 0-Wasser.

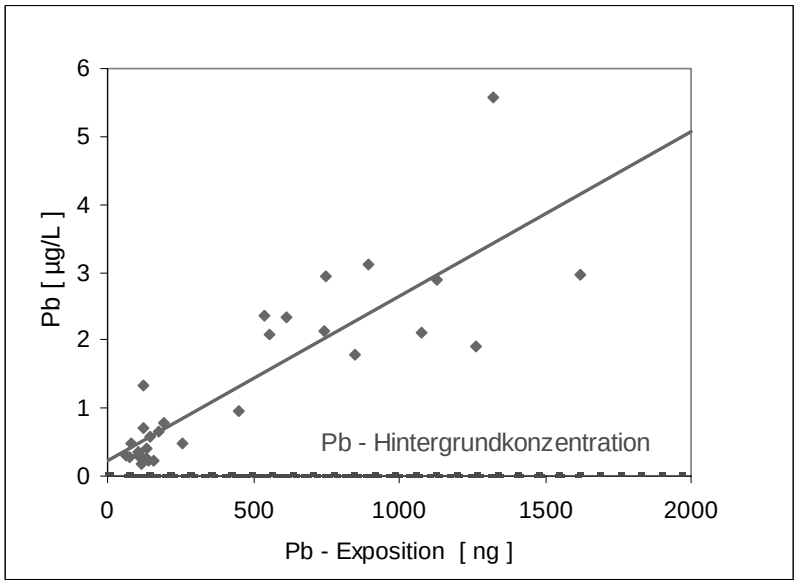

Abb. 2: Pb-Konzentration im Wasser des Depositionskolbens in Abhängigkeit von der Pb-Exposition. Die rote Linie beschreibt die Pb-Konzentration im 0-Wasser.

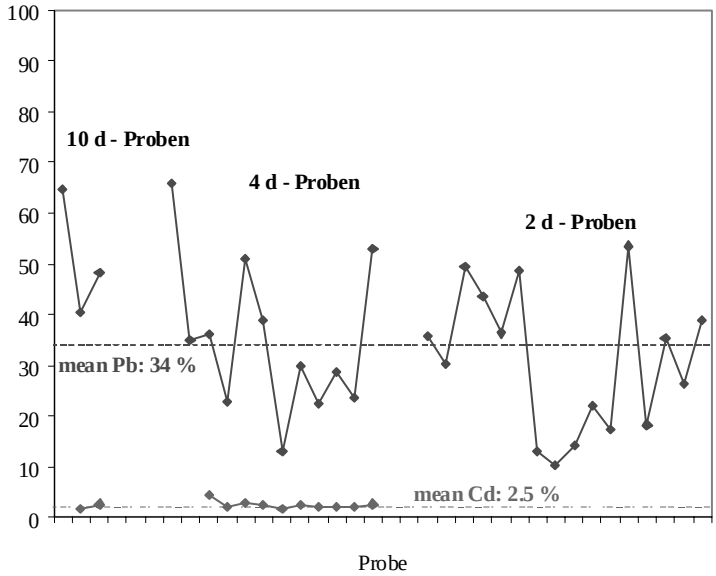

Abb. 3: Anteil des partikulären Cd und Pb in den Depositionsproben.

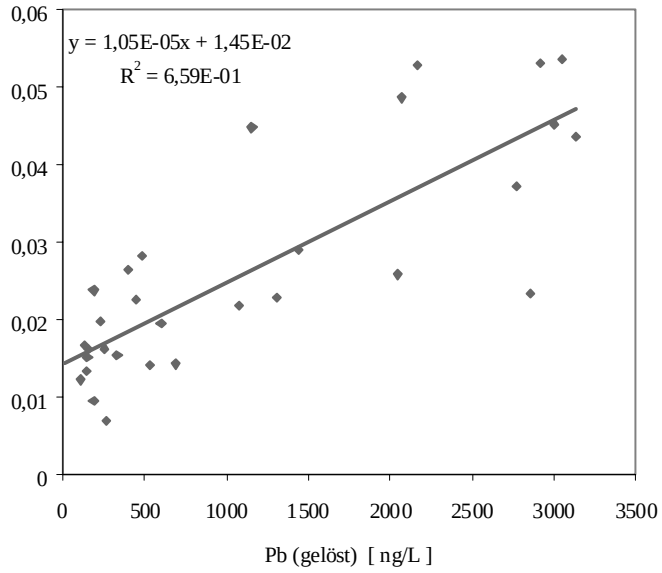

Abb. 4: Zusammenhang zwischen der Pb-Beladung mineralischer Teilchen (ausgedrückt durch das Verhältnis Pb/Fe in den Partikeln) und der Konzentration an gelöstem Pb.

Der Anteil des partikulären Cd in den Depositionproben (Abb. 3) war außerordentlich niedrig und zeigte eine nur geringfügige Variationsbreite. Der mittlere Beitrag des partikulären Cd zum gesamten durch Deposition angereicherten Cd betrug lediglich 2.5 % und ist für die Bewertung des atmosphärischen Cd-Eintrags in die Ostsee folglich bedeutungslos. Im Gegensatz dazu wurden für das Pb ganz erhebliche unlösliche Anteile in den Depositionsproben beobachtet (Abb. 3). Der mittlere Beitrag der partikulären Fraktion zum gesamten Pb betrug
34 %. Eine Abnahme des partikulären Pb-Anteils mit zunehmender Depositionszeit, die auf einen verzögerten Lösungsprozess hinweisen könnte, ließ sich nicht erkennen.
Bemerkenswert ist hingegen die hohe Variabilität in der Verteilung zwischen partikulärem und gelöstem Pb, die es problematisch erscheinen lässt, den Mittelwert für den partikulären Pb-Anteil auf Daten für den atmosphärischen Pb-Eintrag in die Ostsee anzuwenden. Es wurde daher der Versuch unternommen, die variierende Löslichkeit des atmosphärischen Pb durch Unterschiede in der Aerosolzusammensetzung zu erklären. Ausgehend von der Tatsache, dass mineralische Stäube ganz überwiegend die unlösliche Aerosolfraktion repräsentieren, wurde geprüft, ob ein Zusammenhang zwischen dem unlöslichen Blei, Pb_{part}, und der Konzentration an mineralischen Teilchen besteht. Eine deutliche Korrelation zwischen den Konzentrationen des Pb_{part} und dem Fe_{part}, das als Tracer für die mineralische Komponente betrachtet werden kann, bestätigte die Hypothese, dass mineralische Teilchen eine Steuergröße für Verteilung des Pb zwischen der gelösten und partikulären Phase darstellen. Um den chemischen Hintergrund für diese Verknüpfung zu verstehen, wurde das Verhältnis Pb_{part}/ Fe_{part}, das ein Maß für die Pb-Beladung der mineralischen Teilchen darstellt, als Funktion der Konzentration des gelösten Pb (Pb_{diss}) betrachtet (Abb. 4). Die Regressionsgerade zeigt trotz der erheblichen Streuung der Datenpunkte einen signifikanten Anstieg des Verhältnisses Pb_{part}/ Fe_{part} mit zunehmender Konzentration des Pb_{diss}. Dieser Befund weist eindeutig auf eine Adsorption von Pb an der Oberfläche von mineralischen Teilchen hin. Die Regressionsgerade ist andererseits durch einen erheblichen Achsenabschnitt, $(Pb_{part}/ Fe_{part})_o$, charakterisiert. Dieser beschreibt den von der Konzentration des Pb_{diss} unabhängigen Pb-Gehalt mineralischer Stäube. Aus dieser Interpretation des Zusammenhangs zwischen Pb_{part}/ Fe_{part} und Pb_{diss} folgt, dass mineralische Teilchen in zweifacher Weise den Anteil des Pb_{part} in den Depositionsproben steuern. Sie tragen sowohl durch ihren eigenen Pb-Gehalt als auch durch Adsorption von Pb_{diss} zur Fraktion des Pb_{part} bei.

1.2.2 Löslichkeitsverhalten von Cd und Pb bei der nassen Deposition

Spurenmetalle werden überwiegend durch die nasse Deposition in die Ostsee eingetragen. Es stellte sich daher die Frage, ob bedingt durch die sauren Eigenschaften des Niederschlags eine zunehmende Löslichkeit von Spurenmetallen zu beobachten ist und ob gegebenenfalls dieser Vorgang beim Vermischen mit Meerwasser reversibel ist. Um dieses zu klären, wurden zwei Niederschlagssammler, die aus einem Auffangtrichter und einer damit verschraubten Sammelflasche bestanden, eingesetzt. Während eine dieser Vorrichtungen ausschließlich der

Niederschlagssammlung diente, war die Sammelflasche der zweiten Einheit mit etwa 500 ml filtriertem Oberflächenwasser (0-Wasser) bestückt. Nachdem ein Niederschlagsvolumen von mindesten etwa 50 ml, aber höchstens 300 ml gesammelt war, wurden die Proben filtriert und die verschiedenen Fraktionen in Analogie zur Prozedur für die Depositionsproben der chemischen Analyse zugeführt. Es konnten während des sechswöchigen Experiments insgesamt 10 Niederschlagsereignisse beprobt werden.

Die mittleren partikulären Cd-Anteile im Niederschlag (1.8 %) und in der Mischprobe (0-Wasser+Niederschlag, 2.7 %) waren wiederum sehr gering und unterschieden sich nicht signifikant. Der mittlere Beitrag des Pb_{part} zum gesamten Pb betrug im Niederschlag 10 % und unterschied sich kaum von dem Wert für die Mischproben (13 %). Dieser im Vergleich zu den Depositionsproben geringere mittlere Pb_{part}-Anteil deutete zunächst auf eine erhöhte Pb-Löslichkeit im Niederschlag und auch in den Mischproben hin. Es ließ sich aber zeigen, dass die Unterschiede lediglich auf geringere Anteile an mineralischen Stäuben im Niederschlag zurückzuführen waren und dass die Pb-Gehalte der mineralischen Teilchen sich kaum unterschieden, wie die verschiedenen $(Pb_{part}/Fe_{part})_o$ – Werte ausweisen:

Depositionsproben	0.015
Niederschlag	0.018
Niederschlag/Ostseewasser	0.016

Es gilt also auch für die nasse Deposition, dass der Anteil des Pb_{part} durch die Konzentration der mineralischen Teilchen bestimmt wird.

1.2.3 Auswirkung der Ergebnisse auf Eintragsabschätzungen

Die Untersuchungen haben ergeben, dass der atmosphärische Eintrag von Cd in die Ostsee zu etwa 97 % in die gelöste Phase überführt wird. Angesichts der Unsicherheiten, mit denen Eintragsdaten behaftet sind, besteht daher keine Notwendigkeit bei der Bewertung der Cd-Deposition zwischen der gelösten und partikulären Fraktion zu differenzieren.

Beim Pb verbleiben hingegen in Abhängigkeit von Deposition mineralischer Stäube erhebliche Anteile in der partikulären, als inert zu betrachtenden Phase. Die in den Depositionsexperimenten nachgewiesene Adsorption von gelöstem Pb an mineralischen Teilchen kommt dabei kaum zum Tragen, da bei den natürlicherweise in der Ostsee auftretenden Konzentrationen (10 - 30 ng/L) der Pb-Gehalt der mineralischen Teilchen dominiert (Abb. 4). Um für bisherige auf Messungen beruhende Abschätzungen des atmosphärischen Pb-Eintrags in die Ostsee den partikulären Anteil zu ermitteln, müssen daher gleichzeitig Daten zur Deposition mineralischer Stäube verfügbar sein. Aus den während der BASYS-Studie „Atmospheric Load“ durchgeführten Messungen ließen sich

Depositionsraten für das Fe, das als Indikatorelement für mineralische Beiträge betrachtet wird, ableiten. Für die zentrale Ostsee wurde eine Fe-Depositionsrate von 33 mg/m^2 yr erhalten, woraus mit den in Tabelle 1 angegebenen $(Pb_{part}/ Fe_{part})_o$ ein mittlerer Pb_{part}-Eintrag von 0.46 mg/m^2 yr erhalten wird. Legt man die von Schneider et al. (2000) angegebene mittlere Pb-Depositionsrate für die gesamte Ostsee von 1.3 mg/ m^2 yr zugrunde, folgt daraus, dass etwa 35 % des atmosphärischen Pb-Eintrages in die Ostsee der partikulären und damit der biochemisch nicht reaktiven Fraktion zuzuschreiben sind.

Literatur

BRÜGMANN, L., 1986: Particulate trace metals in waters of the Baltic Sea and parts of the adjacent NE Atlantic Sea. – Beitr. Meeresk., 55, 3-18.

BRÜGMANN, L., P. C. BERNARD and R. VAN GRIEKEN, 1992: Geochemistry of suspended matter from the Baltic Sea. 2. Results of bulk trace metal analysis by AAS. – Mar. Chem., 38, 303-323.

BRÜGMANN, L. AND HENNINGS, U., 1994. Metals in Zooplankton from the Baltic Sea, 1980-84. Chem. and Ecol., 9: 87-103.

DYRSSEN, D. und K. KREMLING, 1990: Increasing hydrogen sulfide concentration and trace metal behavior in the anoxic Baltic waters. – Mar. Chem., 30, 193-204.

GESAMP – Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution, 1989. The atmospheric input of trace species to the world ocean. Rep. Stud. GESAMP (38).

GUIEU, C., CHESTER, R., NIMMO, M., MARTIN, J.-M., GUERZONI, S., NICOLAS, E., MATEU, J. and KEYSE, S., 1997. Atmospheric input of dissolved and particulate metals to the northwestern Mediterranian Sea. Deep-Sea Res., 44, 655 – 674.

HELCOM, 1987: First periodic assesssment of the state of the marine environment of the Baltic Sea area, 1980-1985; Background document. – Baltic Sea Environ. Proc., 17B: 97-105.

HELCOM, 1990: Second periodic assesssment of the state of the marine environment of the Baltic Sea area, 1984-1988; Background document. – Baltic Sea Environ. Proc., 35B: 331-340.

HELCOM, 1997: Third periodic assesssment of the state of the marine environment of the Baltic Sea area, 1989-1993; Background document. – Baltic Sea Environ. Proc., 64B.

JICKELLS, T. D., DEUSER, W. G., KNAP, A. H., 1984. The sedimentation rates of trace elements in the Sargasso Sea measured by sediment trap. Deep Sea Research, 31/10: 1169-1178.

JICKELLS, T. D.; DEUSER, W. G.; BELASTOCK, R. A., 1990. Temporal variations in the concentrations of some particulate elements in the surface waters of the Sargasso Sea and their relationship to deep-sea fluxes. Mar. Chem., 29: 203-219.

KUSS, J. and KREMLING, K., 1999: Particulate trace element fluxes in the deep northeast Atlantic Ocean. – Deep-Sea Res. I, 46, 149-169.

LASS, H.U.; PRANDKE, H.; LILJEBLADH, B. (2002): Dissipation in the Baltic Proper during winter stratification. Journal of Geophysical Research. Submitted.

LEIPE, T., LÖFFLER, A., EMEIS, K.-C., JÄHMLICH, S., BAHLO, R. and ZIERVOGEL, K., 2000: Vertical patterns of suspended matter characteristics along a coastal-basin transect in the western Baltic Sea. – Est. Coast. Shelf Sci., 51, 789-804.

LEIVUORI, M., B. LARSEN, Z. SEISUMA, V. PETERSELL and H. KEIS, 1998: Mass balances of heavy metals for the Gulf of Riga (Baltic Sea). – ICES Brackish Water Ecosystem Symposium, Helsinki, 1998.

LÖFFLER, A., 1997: Die Bedeutung von Partikeln für die Spurenmetallverteilung in der Ostsee, insbesondere unter dem Einfluß sich ändernder Redoxbedingungen in den zentralen Tiefenbecken. – Meereswiss. Ber., 27, Warnemünde.

LUNDGREEN, U., 1996: Aminosäuren im Nordatlantik: Partikelzusammensetzung und Remineralisierung. – Diss., Ber. Inst. Meereskunde Kiel, 283, 128 S.

LUNDGREEN, U., WANIEK, J., SCHULZ-BULL, D.E. and DUINKER, J.C., 1997: Azide as a tool to evaluate sediment trap behaviour. – Dt. Hydr. Z., 49 (1), 57-69.

POHL, C., 1992. Correlations between cadmium concentrations in seawater and zooplankton (Copepoda) of the Arctic and Atlantik Ocean. International Council for the Exploration of the Sea, ICES-C. m. 1992 / E: 43; Sess. V.

POHL, C. , U. HENNINGS, B. KOSSUROK and R. RICHTER, 1995: Ostsee- Monitoring “Die Schwermetall-Situation in der Ostsee in den Jahren 1992-1995. Wissenschaftlicher Abschlußbericht zu den Monitoring-Daten. Institut für Ostseeforschung Warnemünde.

POHL, C., 1997: Trace metals (Cu, Pb, Zn, Cd, Al, Li, Fe, Mn, Ni, Co) in Marine Suspended Particulate Matter: An ICES Intercomparison Exercise. - Accred. Qual. Assur., 2/1, 2-10.

POHL, C., U. HENNINGS, B. KOSSUROK and R. RICHTER, 1997: Ostsee- Monitoring “Die Schwermetall-Situation in der Ostsee im Jahre 1996. Wissenschaftlicher Abschlußbericht zu den Monitoring-Daten. Institut für Ostseeforschung Warnemünde.

POHL, C., U. HENNINGS, I. PETERSOHN and H. SIEGEL, 1998: Trace metal budget, transport, modification and sink in the transition area between the Oder and Peene rivers and the southern Pomeranian Bight. – Mar. Poll. Bull., 36 (8), 598-616.

POHL, C, and U. HENNINGS, 1999: The affect of redox processes on the partitioning of Cd, Pb, Cu, and Mn between dissolved and particulate phases in the Baltic Sea. - Mar. Chem., 65, 41-53.

SCHMIDT, M., T. SEIFERT, H. U. LASS, W. FENNEL, 1998: "Patterns of salt propagation in the southwestern Baltic Sea". Dt. Hydrogr. Zs., 50, No. 4, 345-364.

SCHNEIDER, B., 1995: Bilanzen und Kreisläufe von Spurenmetallen in der Ostsee. – Geowiss., 13(12), 464-469.

SCHNEIDER, B. and POHL, C., 1996. Time series for dissoved cadmium at a coastal station in the western Baltic Sea. J. Mar. Syst., 9: 159-170.

SCHNEIDER, B., CEBURNIS, D., MARKS, R., MUNTHE, J., PETERSEN, G. and SOFIEV, M., 2000. Atmospheric Pb and Cd input into the Baltic Sea: a new estimate based on measurements. Mar. Chem., 71, 297 – 307.

SCHULTZ TOKOS, J. J., K. KREMLING, P. STREU, L. BRÜGMANN and U. HENNINGS, 1993: Spatial and temporal variability of selected trace metals in Kiel Bight and Mecklenburg Bight, Data report from 1990/92. – Berichte IfM Kiel, 238.

SCHÜSSLER, U., 1993: Marine Spurenelement-Geochemie: Zur Bedeutung von Partikeln in oberflächennahen Gewässern des Atlantiks sowie von Nord- und Ostsee. – Berichte IfM Kiel, 236.

SEISUMA, Z. and LEGZDINA, M., 1991. The level of heavy metals in the ecosystem of the Baltic Sea. Acta Ichtyologica et Piscatoria, Szeczin, Vol. XXI: 310-325.