

# 11 Belastung mit Spurenmetallen

## 111 Wasser - Untersuchungen

In **Schleswig-Holstein** wurden Spurenmetallbestimmungen im Berichtszeitraum an acht, davon eine küstenfern gelegen (Kieler Bucht), durchgeführt. Es wurden die Elemente Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink in der unfiltrierten, vor Ort angesäuerten Probe mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) bestimmt.

Die Probenahmen aus 1 Meter Wassertiefe erfolgten fünfmal pro Jahr jeweils in den Monaten Januar, März, Mai, September und November. 1994 konnte die Maibeprobung nicht durchgeführt werden und 1996 konnten die Januar- und Märzbehebungen wegen andauernder Vereisung der Küstengewässer nicht durchgeführt werden.

Bei der statistischen Behandlung der Analysendaten werden Ergebnisse kleiner Bestimmungsgrenze („<BG“) mit dem halben Zahlenwert der jeweiligen Bestimmungsgrenze berücksichtigt. Erhält man dabei einen Median, der unter der Bestimmungsgrenze lag, wird statt des Medians „<BG“ angegeben.

Im folgenden werden für die einzelnen Elemente für jede Station Minima, Mediane und Maxima aus allen Bestimmungen angegeben, eine gesonderte Betrachtung der Winterdaten erfolgt wegen der zu geringen Datenmenge nicht.

In **Mecklenburg-Vorpommern** wurde die Untersuchung von Spurenmetallen im Wasser von 1994 bis 1996 an folgenden 4 Messstellen durchgeführt: WB3 - Wismar-Bucht nördlich Insel Walfisch, UW4 - Unterwarnow Höhe Werftstandort, KHM - Kleines Haff Zentralbereich und OB4 - Pommersche Bucht nördlich Ahlbeck. Die Bestimmung des Gesamtgehaltes der 8 Elemente Chrom, Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, Quecksilber, Blei, und Arsen erfolgte aus der unfiltrierten Wasserprobe.

Alle vier untersuchten Messstellen repräsentieren durch anthropogene Einträge aus Flüssen, Kläranlagen und Industrieanlagen

(Werften) stark bis sehr stark belastete Regionen der mecklenburg-vorpommerschen Küste.

An insgesamt 30 Stationen in der **westlichen und zentralen Ostsee** erfolgt durch das Institut für Ostseeforschung Warnemünde die Probenahme in den von der HELCOM vorgegebenen Wassertiefen, seit 1995 jeweils einmal pro Jahr im Februar. Während bei den Metallen Cd, Pb, Cu, Zn durch Filtration (0,45µm Polycarbonat Filter) zwischen der gelösten und der partikulären Phase differenziert wird, wird Hg (gesamt) in der unfiltrierten Probe gemessen.

Die höchsten Spurenmetallgehalte im Wasser der deutschen Ostseeküste fanden sich 1994 - 1996 an den vier Stationen in Mecklenburg-Vorpommern. Lediglich die Bleigehalte lagen in diesem Zeitraum auch an einigen schleswig-holsteinischen Stationen auf ähnlichem Konzentrationsniveau. Die vier mecklenburg-vorpommerschen Messstellen repräsentieren Küstenregionen, welche durch anthropogene Einträge aus Flüssen, Kläranlagen und Industrieanlagen, z.B. Werften, stark bis sehr stark belastet sind.

Bezüglich der Schwermetallgehalte der schleswig-holsteinischen Küstengewässer lässt sich für den Zeitraum 1994 bis 1996 feststellen, dass es mit Ausnahme der Schlei keine regionalen Belastungsschwerpunkte gab. In der Schlei (Station „Lindholm“) wurden die höchsten Gehalte für die Elemente Arsen, Blei, Cadmium, Kupfer, Nickel und Zink gemessen. Die höchsten Quecksilbergehalte wurden in der Flensburger Förde (Station „Geltinger / Sonderburg Bucht“) gemessen und die höchsten Blei- und Chromgehalte.

Im Vergleich mit „Background“-Werten aus dem Hohe See-Bereich der eigentlichen Ostsee (HELCOM, 1993) lagen die für die Küstengewässer Mecklenburg-Vorpommerns vorliegenden Konzentrationen außer für Nickel um Größenordnungen höher, wobei folgende Faktorenbereiche ermittelt wurden (Elemente

mit nicht ausreichender Datengrundlage in Klammern): Kupfer 4-5, Zink 4-11, Blei 12-16, (Cadmium 4-5), (Quecksilber 20-25). Die Konzentrationsunterschiede der acht untersuchten Spurenmetalle waren zwischen den vier MV-Stationen im Mittel betrachtet sehr gering sind. Nur für Zink scheint sich ein Belastungsschwerpunkt in der Wismar Bucht zu befinden. Hier liegt die mittlere Konzentration im Vergleich zu den anderen Stationen um den Faktor 2-3 höher.

Das Jahr 1996 wies keine drastischen Besonderheiten bezüglich der Schwermetallverteilung im Ostseewasser auf. Tendenzen, die in den vorangegangenen Jahren zum Teil nur vermutet werden konnten, wurden teilweise bestätigt. Dazu gehören die geringen, aber stetigen Konzentrationszunahmen der Elemente Kupfer und Zink in der gelösten Phase im Oberflächen- und Tiefenwasser des östlichen Gotlandbeckens seit 1994. Durch das Vorhandensein von Schwefelwasserstoff und die Bildung schwerlöslicher Sulfide wird hier zukünftig wieder eine Abnahme der Konzentrationen im Tiefenwasser erwartet. Ebenfalls sollten die, auch in den Vorjahren aufgetretenen, erhöhten Bleigehalte an Stationen der westlichen Ostsee erwähnt werden, die in den Wintermonaten primär auf atmosphärische Einträge von Land zurückzuführen sind.

Bestätigung findet auch die Dynamik des Cadmiums zwischen der gelösten und der partikulären Phase unter reduzierenden Bedingungen, die während der Februarbeprobung 1996 im Bornholm- und im Danziger Becken sehr gut im bodennahen Wasserkörper nachgewiesen werden konnte. Im Gotlandbecken waren lediglich erste Anzeichen zu erkennen. Der Anstieg von Mangan in der gelösten Phase des bodennahen Wasserkörpers ist ein weiterer Hinweis darauf, dass in den Oberflächensedimenten des Gotlandtiefs bereits anoxische Verhältnisse überwiegen, die eine Reduktion des Mn(IV) zu löslichem Mn(II) zur Folge haben.

### Arsen (As)

Die Arsengehalte variierten im Oberflächenwasser an den schleswig-holsteinischen Stationen 1994 - 1996 ganzjährig zwischen <0,2 und maximal 1,5 µg/l (Maximum an der Station Lindholm/Schlei, September 1994). Die

Konzentrationsunterschiede zwischen küstennahen und -fernen Stationen waren nur gering ausgeprägt.

Die Arsengehalte variierten an den mecklenburg-vorpommerschen Stationen 1994 - 1996 zwischen <0,10 und 4,95 µg/l (Maximum in der Pommerschen Bucht (nahe Ahlbeck) im Jahr 1996).

### Blei (Pb)

Die Bleigehalte variierten im Oberflächenwasser an den schleswig-holsteinischen Stationen 1994 - 1996 ganzjährig zwischen <0,2 und maximal 2,1 bzw. 2,6 µg/l (Maximalwerte bei Lindholm/Schlei im März 1994 und nordöstlich von Schleimünde, Januar 1996). Fast 80% aller Daten lagen unter der analytischen Bestimmungsgrenze von 0,2 µg/l. Im HELCOM-Bericht Nr. 54 (First Assessment of the State of the Coastal Waters of the Baltic Sea, 1993) wird für deutsche Küstengewässer ein Bleigehalte von <0,2 µg/l angegeben.

Die Bleigehalte lagen an den mecklenburg-vorpommerschen Stationen 1994 - 1996 zwischen <0,10 und 2,63 µg/l (Maximum in der Pommerschen Bucht (nahe Ahlbeck) im Jahr 1996). Sowohl die innerjährliche, als auch die zwischenjährliche Variabilität sind für die Elemente Kupfer, Zink und Blei im Kleinen Haff und in der Pommerschen Bucht stärker ausgeprägt als in der Wismar-Bucht und der Unterwarnow. Diese hohe Variabilität steht im Zusammenhang mit dem sehr hohen Flusswassereintrag über die Oder.

Im Februar 1996 fielen, wie auch in den Vorjahren, erhöhte Konzentrationen an gelöstem Blei in der westlichen Ostsee auf. Im Oberflächenwasser des Arkonabeckens und in der Oderbucht, östlich von Saßnitz lagen sie um 90 ng/l und waren somit überdurchschnittlich hoch. Zum Vergleich: in der offenen Ostsee wurden 1996 und in den Vorjahren relativ konstante Konzentrationen gelösten Bleis von etwa 25 ng/l gefunden. Während im Arkonabecken vor allem atmosphärische Einträge zum Tragen kommen, sind die erhöhten Werte in der Oderbucht möglicherweise auf ein größeres Einstromereignis zurückzuführen.

Der Anteil des partikulär gebundenen Bleis am gesamten Bleigehalt in der Wassersäule

variierte im Februar 1996, ebenso wie in den vorangegangenen Jahren, zwischen 30 und 60 %. Die Bleianreicherung in den Schwebstoffen ist abhängig von der mineralogischen Zusammensetzung sowie von der Partikelkonzentration in der Wassersäule. Regional wurden, wie in den Vorjahren an den Stationen in der Mecklenburger Bucht und im Danziger Becken, erhöhte Bleianreicherungen mit maximalen Gehalten bis zu 300 µg/g Schwebstoff im Oberflächenwasser angetroffen. Es ist zu vermuten, dass erhöhte, atmosphärische Einträge von Land die Ursache für diese Ergebnisse sind.

### *Cadmium (Cd)*

Die Cadmiumgehalte variierten im Oberflächenwasser an den schleswig-holsteinischen Stationen 1994 - 1996 ganzjährig zwischen <0,02 und maximal 0,07 µg/l (Schlei, Lindholm, Juli 1994), 69% aller Daten lagen unter der analytischen Bestimmungsgrenze von 0,02 µg/l. Im HELCOM-Bericht wird für deutsche Küstengewässer ein Cadmiumgehalte von 0,02 µg/l angegeben.

Für die mecklenburg-vorpommerschen Küstengewässer liegen verwertbare Cadmium-Messergebnisse erst seit 1996 vor. Die Cadmiumgehalte lagen an den mecklenburg-vorpommerschen Stationen 1996 zwischen 0,086 und 0,240 µg/l (Maximum in der Pommerschen Bucht, nahe Ahlbeck).

An den Stationen in der westlichen und zentralen Ostsee liegen die gelösten Cadmiumkonzentrationen im Oberflächenwasser um 15 ng/l. Niedrigere Werte zwischen 7-10 ng/L wurden im sauerstoffarmen Tiefenwasser des Landsort Tiefs registriert, welches sich durch hohe Anteile an partikulärem Mangan auszeichnet. Cadmium wird von diesen Mn-hydroxokomplexen adsorbiert. Auch im anoxischen Bodenwasser des Bornholmbeckens wurden niedrigere Werte registriert, dieses wird auf die Ausfällung des Cd als schwerlösliches Sulfid zurückgeführt. Gleichzeitig steigen hier die Anteile des Cd in der partikulären Phase auf 10 – 30 % an, während an den übrigen Stationen um diese Jahreszeit der partikuläre Cd Anteil nur < 10% ausmacht, und 90% des Cd in der gelösten Phase angetroffen werden.

### *Chrom (Cr)*

Die Chromgehalte variierten im Oberflächenwasser an den schleswig-holsteinischen Stationen 1994 - 1996 ganzjährig zwischen <0,2 und maximal 0,8 bzw. 0,9 µg/l (Station Kieler Bucht im Januar 1996 und nordöstlich von Schleimünde, Nov. 1995). Knapp 66% aller Daten lagen unter der analytischen Bestimmungsgrenze von 0,2 µg/l lagen. Im HELCOM-Bericht wird für deutsche Küstengewässer ein Chromgehalte von 0,2 µg/l angegeben.

Bei den Untersuchungen in Mecklenburg-Vorpommern konnten trotz einer Verbesserung der Bestimmungsgrenze von 0,5 auf 0,2 µg/l im Jahr 1996 für das Element Chrom fast keine verwertbaren Messergebnisse ermittelt werden. Sie lagen 1994 - 1996 zwischen <0,5 bzw. <0,2 und 1,4 µg/l (Maximum im Zentralbereich des Kleinen Haffs im Jahr 1994).

### *Kupfer (Cu)*

Die Kupfergehalte variierten im Oberflächenwasser an den schleswig-holsteinischen Stationen 1994 - 1996 ganzjährig zwischen <0,5 und maximal 2,9 µg/l (Maximum an der Station Lindholm/Schlei, März 1994), 38% aller Daten lagen unter der analytischen Bestimmungsgrenze von 0,5 µg/l. Der Gesamt-Median für Kupfer lag bei 0,6 µg/l. Im HELCOM-Bericht werden für deutsche Küstengewässer Kupfergehalte zwischen 1,0 und 1,5 µg/l angegeben.

Die Kupfergehalte lagen an den mecklenburg-vorpommerschen Stationen 1994 - 1996 zwischen <0,2 und 11,80 µg/l (Maximum in der Pommerschen Bucht (nahe Ahlbeck) im Jahr 1996). Sowohl die innerjährliche, als auch die zwischenjährliche Variabilität sind für die Elemente Kupfer, Zink und Blei im Kleinen Haff und in der Pommerschen Bucht stärker ausgeprägt als in der Wismar-Bucht und der Unterwarnow. Diese hohe Variabilität steht im Zusammenhang mit dem sehr hohen Flusswassereintrag über die Oder.

Die gelösten Kupferkonzentrationen variierten in der westlichen und zentralen Ostsee zwischen 400 und 600 ng/L, der partikuläre Anteil trägt nur mit ca. <5% zur gesamt Cu-Konzentration bei.

### Nickel (Ni)

Die Nickelgehalte variierten im Oberflächenwasser an den schleswig-holsteinischen Stationen 1994 - 1996 ganzjährig zwischen  $<0,5$  und maximal  $2,0 \mu\text{g/l}$  (Station Schlei, Lindholm, März 1994), 18% aller Daten lagen unter der analytischen Bestimmungsgrenze von  $0,5 \mu\text{g/l}$ . Der Gesamt-Median für Nickel lag bei  $0,7 \mu\text{g/l}$ . Im HELCOM-Bericht werden für deutsche Küstengewässer Nickelgehalte zwischen  $0,6$  und  $0,8 \mu\text{g/l}$  angegeben.

Die Nickelgehalte lagen an den mecklenburg-vorpommerschen Stationen 1994 - 1996 zwischen  $<0,2$  bzw.  $<0,5$  und  $5,5 \mu\text{g/l}$  (Maximum im Zentralbereich des Kleinen Haffs im Jahr 1996).

### Quecksilber (Hg)

Die Quecksilbergehalte variierten im Oberflächenwasser an den schleswig-holsteinischen Stationen 1994 - 1996 ganzjährig zwischen  $0,001$  und maximal  $0,04 \mu\text{g/l}$  (Station Geltinger Bucht, Mai 1996). Der Gesamt-Median für Quecksilber lag bei  $0,005 \mu\text{g/l}$ . Im HELCOM-Bericht wird für deutsche Küstengewässer ein Quecksilbergehalt  $<0,005 \mu\text{g/l}$  angegeben.

Im Bereich der Darßer Schwelle wurden im Februar 1995 in 5 m Wassertiefe Quecksilberkonzentrationen von  $0,015 \mu\text{g/l}$  gemessen, im Februar 1996 von  $0,032 \mu\text{g/l}$ . Bei den Untersuchungen an den vier stark belasteten Küstenstationen Mecklenburg-Vorpommerns lagen die Quecksilberkonzentrationen 1994 - 1996 vielfach unter der analytischen Bestimmungsgrenze von  $0,040 \mu\text{g/l}$ . Die gemessenen

Gehalte bewegten sich zwischen  $<0,040$  und  $0,230 \mu\text{g/l}$  (Maximum am Werftstandort Unterwarnow im Jahr 1996).

### Zink (Zn)

Die Zinkgehalte variierten im Oberflächenwasser an den schleswig-holsteinischen Stationen 1994 - 1996 ganzjährig zwischen  $<1$  und maximal  $7 \mu\text{g/l}$  (Maxima nordöstlich von Schleimünde im September 1994 und bei Lindholm/Schlei im März 1994). 50% aller Daten lagen unter der analytischen Bestimmungsgrenze von  $1 \mu\text{g/l}$ . Im HELCOM-Bericht werden für deutsche Küstengewässer Zinkgehalte zwischen  $2$  und  $3 \mu\text{g/l}$  angegeben.

Die Zinkgehalte lagen an den mecklenburg-vorpommerschen Stationen 1994 - 1996 zwischen  $0,5$  und  $26,6 \mu\text{g/l}$  (Maximum in der Pommerschen Bucht (nahe Ahlbeck) im Jahr 1996). Für Zink scheint sich 1994 - 1996 ein Belastungsschwerpunkt in der Wismar Bucht befunden zu haben. Hier lag die mittlere Konzentration im Vergleich zu den anderen Stationen um das Zwei- bis Dreifache höher. Sowohl die innerjährliche, als auch die zwischenjährliche Variabilität sind für die Elemente Kupfer, Zink und Blei im Kleinen Haff und in der Pommerschen Bucht stärker ausgeprägt als in der Wismar-Bucht und der Unterwarnow. Diese hohe Variabilität steht im Zusammenhang mit dem sehr hohen Flusswassereintrag über die Oder.

An den Stationen in der westlichen und zentralen Ostsee lagen die gelösten Zinkkonzentrationen zwischen  $800$  und  $1500 \text{ ng/l}$ , das sind ca. 90% am gesamten Zn-Gehalt.

## 112 Sediment - Untersuchungen

Schwermetalle sind ungleichmäßig auf die einzelnen Korngrößenfraktionen des Sedimentes verteilt. Feinkörnige Sedimente (Schlick) binden sehr viel mehr Schwermetalle als sandige Proben, zum einen bedingt durch die größere ‚innere Oberfläche‘, zum anderen aber auch durch die chemische und mineralogische Zusammensetzung sowie den Anteil an organischem Material. Aufgrund dieser starken Konzentrationsunterschiede in

den verschiedenen Kornfraktionen tritt der sogenannte Korngrößeneffekt auf, der zu falschen Bewertungen der Schwermetallbelastung führt.

Es besteht eine enge positive Korrelation zwischen ‚Feinkörnigkeit‘, Tonmineralanteil (Al, Li als Stellvertreter), organischem Kohlenstoff-Gehalt und Spurenelementkonzentration. Spurenmetalle sind überwie-

gend an Tonminerale, organische Substanzen und Fe- und Mn-Oxydpartikel gebunden, und diese alle zusammen sind eben in der Feinfraktion angereichert. Um eine Vergleichbarkeit der gewonnenen Daten zu erreichen, werden verschiedene Verfahren der Normierung angewendet, die den Bezug zu feinen Kornfraktionen ( $<20\mu\text{m}$ ,  $<63\mu\text{m}$ ) oder Leitelementen (Li, Al, Fe u.a.) herstellen. Bei der vorliegenden Auswertung wird die Feinkornfraktion  $<20\mu\text{m}$  von der homogenisierten Gesamtprobe ( $<2\text{mm}$ ) durch Nasssiegung abgetrennt und die Konzentrationen der Schwermetalle in dieser Fraktion bestimmt.

In Schleswig-Holstein wurde mit der Untersuchung von Ostsee-Sedimenten auf Spurenmetalle im Jahr 1989 begonnen. Weitere Untersuchungen erfolgten in den Jahren 1993 bis 1996. An insgesamt 10 Stationen (Tab.1), davon eine küstenfern gelegen (Mecklenburger Bucht /Sagasbank Ost), wurden einmal im Jahr in der Regel im September Proben mit einem 40 kg Backengreifer entnommen.

Bei der nachfolgenden Auswertung werden nur die einzelnen Messwerte der Jahre 1994 - 1996 berücksichtigt.

Der Beitrag der Bundesanstalt für Gewässerkunde für das Bund-Länder-Messprogramm besteht seit Oktober 1994 im Erfassen der Belastungssituation der Sedimente in zwei für die Ostseeküste typischen Abschnitten (Tab.2):

- dem Mündungsbereich der Warnow als Beispiel für einen offenen Küstenabschnitt,
- dem Greifswalder Bodden als inneres Küstengewässer.

Insgesamt an 11 Messstationen werden dabei zweimal pro Jahr Sedimente entnommen und chemisch untersucht. Da zur Einschätzung der Belastungssituation in diesen Gebieten bisher nur vereinzelt vollständige Datensätze vorliegen, sieht die Untersuchungsstrategie zunächst eine hohe Probenahmefrequenz (zweimal pro Jahr vor). In dem zu betrachtenden Zeitraum 94-96, der die Anfangsphase im BLMP-Programm der BfG-Außenstelle darstellt, konnten einzelne Stationen aus logistischen Gründen nicht kontinuierlich beprobt werden. Daher liegen nicht immer vollständige Datensätze (zweimal jährlich an 11 Stationen) vor. Für die nachfolgende Auswertung lagen nur

die gemittelten Messwerte der Jahre 1994 - 1996 zugrunde.

Die Beschreibung zeitlicher Trends ist aufgrund der geringen Datenmenge an den einzelnen Stationen derzeit nicht möglich und sinnvoll.

Zur Bewertung der Schwermetallkontamination werden - sofern bekannt - geogene Hintergrundwerte verwendet. Damit sind diejenigen Konzentrationen gemeint, die vor Beginn der Massenindustrialisierung, die im Ostseeraum etwa um 1870 einsetzte, im Sediment vorhanden waren. In verschiedenen Arbeiten wurden derartige Werte aus datierten Sedimentkernen für einige Seeabschnitte hergeleitet. Sie werden im folgenden zum Vergleich mit der aktuellen Belastungssituation herangezogen. Es darf dabei aber nicht vergessen werden, dass die anthropogene Schwermetalleinträge mehrere Jahrhunderte früher einsetzten, z.B. durch den mittelalterlichen Blei/Zink-, Silber- und Kupfer-Bergbau einschließlich Verhüttung.

In **Schleswig-Holstein** zeigten 1994 - 1996 die Feinkornfraktionen der Oberflächensedimente aus der Flensburger Innenförde (Glücksburg) die stärksten Metallbelastungen. Ihre Arsen-, Blei-, Cadmium-, Kupfer-, Quecksilber- und Zinkwerte gehörten zu den höchsten in Schleswig-Holstein. Die Bleiwerte betragen etwa das Vier-, die Kupfer- und Zinkkonzentrationen ungefähr das Fünffache der geogenen Grundbelastung der westlichen Ostsee. Hohe Bleibelastungen von etwa dem Dreifachen des Hintergrundwerts zeigten sich 1994 - 1996 auch im Walkyriengrund (Lübecker Bucht) und in der Neustädter Bucht. Starke Cadmiumbelastungen vom Drei- bis Vierfachen des Hintergrundwerts wiesen die beiden Innenförden, die äußere Schlei und die Neustädter Bucht auf.

Im Vergleich mit den anderen Innenförden waren die Oberflächensedimente aus den beiden Stationen in der Schlei vergleichsweise wenig mit Schwermetallen belastet - mit Ausnahme des Cadmiums. Auch Zink lag in der Schlei - wie an den meisten anderen schleswig-holsteinischen Stationen - um etwa das Doppelte über der Grundbelastung.

Im Bereich der geschätzten, geogenen Grundbelastung lagen im Berichtszeitraum die Cad-

mium- und Kupfergehalte in Sedimenten der Sagasbank sowie die Kupfergehalte in der inneren Schlei (Große Breite).

**Unterwarnow und Breitling** waren durch Schwermetalle und Arsen erwartungsgemäß höher belastet als die Küste vor Warnemünde. Eine große Ausnahme bildete die küstenfernste Station in der Mecklenburger Bucht. Hier wurden für Arsen, Nickel, Chrom und Blei die höchsten, gemittelten Konzentrationen für den Berichtszeitraum gefunden. Auch die gemittelten Belastungen mit Kupfer, Cadmium, Quecksilber und Zink waren eher mit denen des Warnowästuars vergleichbar als mit den beiden anderen Küstenstationen. Bei den erhöhten Konzentrationen von Schwermetallen in der Mecklenburger Bucht handelt es sich um Auswirkungen der Einbringung von hochschwermetallhaltigen Industrieabfällen, die in den 60er Jahren in diesem Gebiet stattfand.

Die gemittelten Gehalte an Kupfer und Blei der beiden Küstenstationen nördlich vor Warnemünde waren mit den beschriebenen geogenen Grundbelastungen vergleichbar.

Rund um den **Greifswalder Bodden** waren an allen Stationen die gemittelten Nickel- und Chromgehalte in der Feinkornfraktion der Oberflächensedimente ähnlich. Bei den Bleiwerten fielen nur die Ergebnisse aus dem zentralen, Greifswalder Bodden niedriger aus als an den anderen Stationen dieser Küstenregion.

Zu den höchsten, gemittelten Gehalten gehörten die Ergebnisse der Sedimente im Oderästuar vor Peenemünde für Arsen, Blei, Cadmium, Kupfer, Quecksilber und Zink. Ähnliche Konzentrationswerte für Sedimente des Peenestroms ergab 1995 auch eine weitere Untersuchungsreihe (Müller et al., 1995). Auch in Sedimenten des Landtiefs fanden sich vergleichbar hohe, gemittelte Konzentrationen von Cadmium, Quecksilber und Zink. Es wird vermutet, dass die Belastung auf einen erhöhten Schadstoffeintrag aus der Oder über das Stettiner Haff und den Peenestrom zurückgeführt werden kann. In Sedimenten aus der Dänischen Wieck bei Greifswald waren die gemittelten Cadmium- und Quecksilbergehalte ähnlich hoch wie in Proben von der Peenemündung und aus dem Landtief. Ansonsten

kann die Beeinflussung über den Zufluss des Ryck im Raum Greifswald als von untergeordneter Bedeutung angesehen werden.

Im Verhältnis zur geogenen Grundbelastung lagen die gemittelten Kupfergehalte in den schluffigen Sedimenten des Strelasunds, des zentralen Greifswalder Boddens und der Wieck bei Greifswald in deren Konzentrationsbereichen bzw. leicht darüber. Im zentralen Greifswalder Bodden befand sich zudem der gemittelte Bleigehalt im Rahmen der geogenen Hintergrundwerte.

### *Arsen (As)*

An den schleswig-holsteinischen Stationen variierten die Arsenkonzentrationen im Berichtszeitraum an zwischen 4 und 25 mg/kg TM (Maximum im September 1995 im Walkyriengrund in der Lübecker Bucht, Feinkornanteil (<20µm) 40,5 %).

An den mecklenburg-vorpommerschen Stationen bewegten sich die gemittelten Arsengehalte für den Berichtszeitraum zwischen 8 und 16 mg/kg TM (Abb.18).

### *Blei (Pb)*

Als natürliche Blei-Hintergrundwerte werden für die westliche Ostsee 50 mg/kg TM und für das Arkonabecken 30 mg/kg TM angenommen.

An den schleswig-holsteinischen Stationen variierten die Bleikonzentrationen der Oberflächensedimente 1994 - 1996 zwischen 50 und 200 mg/kg TM. Durchgängig hohe Werte des doppelten bis vierfachen Hintergrundwerts fanden sich in der Flensburger Innenförde (Glücksburg) sowie in der Lübecker und Neustädter Bucht.

An den mecklenburg-vorpommerschen Stationen bewegten sich die für 1994 - 1996 gemittelten Bleigehalte für den Berichtszeitraum zwischen 35 und 67 mg/kg TM (Abb.20) und lagen damit im Bereich der geogenen Hintergrundbelastung bzw. etwas darüber. Nur an der äußersten, küstenfernen Station in der Mecklenburger Bucht wurde ein deutlich erhöhter gemittelter Bleigehalt von 121 mg/kg TM ermittelt.

### *Cadmium (Cd)*

Der natürliche Cadmium-Hintergrundwert ist schwierig zu bestimmen und starken Schwankungen unterworfen. Als natürlicher Hintergrundwert wird für die westliche Ostsee 0,4 mg/kg TM angenommen und für das Arkonabecken 0,3 mg/kg TM.

An den schleswig-holsteinischen Stationen variierten die Cadmiumkonzentrationen 1994 - 1996 zwischen 0,4 und 1,9 mg/kg TM. Dabei lagen die Cadmiumgehalte an der Sagasbank in allen drei Jahren im Bereich der geschätzten geogenen Grundbelastung. Demgegenüber fanden sich im Berichtszeitraum hohe Werte von 1,7 - 1,9 in den Flensburger und Kieler Innenförden, in der Schlei (Lindholm) und der Neustädter Bucht.

An den mecklenburg-vorpommerschen Stationen fanden sich die höchsten, gemittelten Cadmiumgehalte für den Berichtszeitraum in der Wieck bei Greifswald, vor Peenemünde und im Landstief, hier betragen die gemittelten Gehalte für den Berichtszeitraum 1,5 - 1,7 mg/kg TM (Abb.19).

### *Chrom (Cr)*

An den schleswig-holsteinischen Stationen variierten die Chromkonzentrationen im Berichtszeitraum zwischen 52 und 94 mg/kg TM (Maximum am Leuchtturm Kiel im Mai 1996, Feinkornanteil (<20um) 5,2%).

An den mecklenburg-vorpommerschen Stationen bewegten sich die gemittelten Chromgehalte für den Berichtszeitraum zwischen 36 und 46 mg/kg TM. Nur an der äußersten, küstenfernen Station in der Mecklenburger Bucht wurde mit 62 mg/kg TM ein höherer, gemittelter Chromgehalt ermittelt (Abb. 1c).

### *Kupfer (Cu)*

Als natürlicher Hintergrundwert der Kupfergehalte in Sedimenten wird für die westliche Ostsee 25 mg/kg TM angenommen und für das Arkonabecken 20 mg/kg TM.

In Schleswig-Holstein befand sich 1994 - 1996 die stärkste Kupferbelastung im Sediment der Flensburger Innenförde (Glücksburg) mit 145, 130 und 120 mg/kg TM (Fein-

kornanteile (<20um) 7,1 / 8,9 / 15,9%). Ansonsten lagen die Kupferkonzentrationen an den schleswig-holsteinischen Stationen im Berichtszeitraum zwischen 26 und 73 bzw. 75 mg/kg TM (Maxima in der Kieler Innenförde 1994 und 1996, Feinkornanteile (<20um) 13,0 bzw. 37,2%). Die Kupfergehalte in der inneren Schlei (Große Breite) und an der Sagasbank befanden sich ungefähr im Bereich der natürlichen Hintergrundkonzentration.

Im Konzentrationsbereich der geogenen Grundbelastung lagen die Kupfergehalte in Sedimenten der beiden Küstenstationen nördlich von Warnemünde sowie in den schluffigen Sedimenten des Strelasunds, des zentralen Greifswalder Boddens und der Wieck bei Greifswald. Die gemittelten Kupfergehalte betragen hier 24 - 29 mg/kg TM. Etwas höher, bei 37 - 45 mg/kg TM lagen die gemittelten Kupferkonzentrationen im Warnow-Ästuar und der äußersten, küstenfernen Station in der Mecklenburger Bucht sowie im Landtief und bei Peenemünde. Im Breitling, in Nähe der Werft, wurde mit 66 mg/kg TM der höchste, gemittelte Kupfergehalt des Berichtszeitraums gemessen (Abb.20).

### *Nickel (Ni)*

An den schleswig-holsteinischen Stationen variierten die Nickelkonzentrationen in den Sedimenten im Berichtszeitraum zwischen 22 und 89 mg/kg TM (Maximum in der Flensburger Außenförde (Falshöft) im September 1994, Feinkornanteil (<20um) 54,0%).

An den mecklenburg-vorpommerschen Stationen bewegten sich die gemittelten Nickelgehalte für den Berichtszeitraum zwischen 18 und 42 mg/kg TM (Abb.18). Der höchste, gemittelte Gehalt befand sich auch für Nickel an der äußersten, küstenfernen Station in der Mecklenburger Bucht.

### *Quecksilber (Hg)*

Der höchste Quecksilbergehalt in Schleswig-Holstein wurde mit 3,1 mg/kg TM im Mai 1996 in Sedimenten aus der Kieler Innenförde gemessen (bei einem Feinkornanteil <20um von 37,2%). An dieser Station und in der Flensburger Innenförde (Glücksburg) ergaben auch die weiteren Untersuchungen im Berichtszeitraum hohe Quecksilberkonzentrationen.

nen von 1,2 - 1,9 mg/kg TM. An den übrigen schleswig-holsteinischen Stationen zeigten sich niedrigere Gehalte zwischen 0,16 und 0,88 mg/kg TM.

An den mecklenburg-vorpommerschen Stationen wurden die niedrigsten, gemittelten Quecksilbergehalte mit 0,09 - 0,12 mg/kg TM an den beiden Küstenstationen nördlich von Warnemünde und im zentralen Greifswalder Bodden gefunden. Etwas höhere Werte um 0,2 - 0,4 mg/kg TM zeigten sich im Strelasund, in der Wieck bei Greifswald, im Landtief und vor Peenemünde. Die höchsten Konzentrationen wurden im Warnow-Ästuar und an der äußersten, küstenfernen Station in der Mecklenburger Bucht festgestellt, hier lagen die gemittelten Gehalte bei 0,48 - 0,57 mg/kg TM (Abb.19).

### Zink (Zn)

Als natürlicher Hintergrundwert der Zinkgehalte in Sedimenten werden für die westliche Ostsee 85 mg/kg TM angenommen und für das Arkonabecken 70 mg/kg TM .

An den schleswig-holsteinischen Stationen variierten die Zinkkonzentrationen im Sediment 1994 - 1996 zwischen 129 und 490 mg/kg TM. Die durchgängig geringste Zinkbelastung wurde an der Sagasbank gefunden, mit 164, 130 und 150 mg/kg TM (Feinkornanteile <20µm 25,5 / 21,7 / 48,8 %). Damit lag aber auch sie um fast das Doppelte über dem natürlichen Hintergrundwert.

An den mecklenburg-vorpommerschen Stationen lagen alle gemittelten Zinkgehalte für den Berichtszeitraum über dem geogenen Hintergrundwert für Oberflächensedimente. Gemittelte Zinkgehalte zwischen 117 und 176 mg/kg TM wurden gefunden an den beiden Küstenstationen nördlich von Warnemünde sowie in den schluffigen Sedimenten des Strelasunds, des zentralen Greifswalder Boddens und der Wieck bei Greifswald. Mit Werten zwischen 263 und 522 mg/kg TM waren die gemittelten Zinkkonzentrationen höher im Warnow-Ästuar, an der äußeren, küstenfernen Station in der Mecklenburger Bucht sowie im Landtief und bei Peenemünde (Abb.21).

Tabelle 1: LANU SH- Sedimentstationen

Stat.-Nr.	Bezeichnung der Messstation	Tiefe (m)	Sedimenttyp	Grad N	Grad E
225001	Flensburger Förde, Höhe Glücksburg	14	Schlick	54° 50,80'	9° 30,50'
225026	Falshöft	25	Schlick	54° 47,55'	9° 59,75'
225022	Schlei, Lindholm	3,4	Schlick	54° 34,10'	9° 47,30'
225021	Schlei, Große Breite	3,3	Schlick	54° 31,10'	9° 40,30'
225008	Eckernförder Bucht	24	Schlick	54° 29,10'	9° 57,00'
225027	Kieler Innenförde	14	Schlick	54° 22,05'	10° 10,45'
225059	Leuchtturm Kiel	20	Schlick	54° 27,55'	10° 14,70'
225029	Mecklenburger Bucht, Sagasbank Ost	20	Schlick	54° 16,50'	11° 22,32'
225014	Lübecker Bucht, Walkyriengrund	22	Schlick	54° 06,90'	11° 04,10'
225030	Neustädter Bucht	21	Schlick	54° 02,55'	10° 54,40'

Tabelle 2: BfG Berlin - Sedimentstationen

Warnemünde	Bezeichnung	Grad N	Grad E
WAM 1	Nördlich Warnemünde I, Höhe Seekanal km 10	54° 13,90'	12° 04,00'
WAM 2	nördl. Warnemünde II, Höhe Molenkopf	54° 11,14'	12° 05,16'
WAM 3	ebenfalls nördlich Warnemünde, äußerste, küstenferne Stationen Mecklenburger Bucht	54° 21,50'	12° 07,40'
WAM 4	Breitling, Höhe Werft	54° 09,56'	12° 05,51'
WAM 5	Breitling, östlicher Bereich	54° 10,30'	12° 08,30'
WAM 6	Unterwarnow, oberhalb Stadthafen	54° 05,68'	12° 09,09'

Greifswalder Bodden	Bezeichnung	Grad N	Grad E
GWB 1	Strelasund Höhe Stahlbrode	54° 14,30'	13° 18,50'
GWB 2	Zentralbereich, Tn Ariadne	54° 12,40'	13° 34,00'
GWB 3	Dänische Wieck, Ryck-Mündung	54° 07,00'	13° 28,00'
GWB 4	Landtief	54° 14,50'	13° 42,50'
GWB 5	Mündungsbereich Peenestrom	54° 08,10'	13° 45,40'

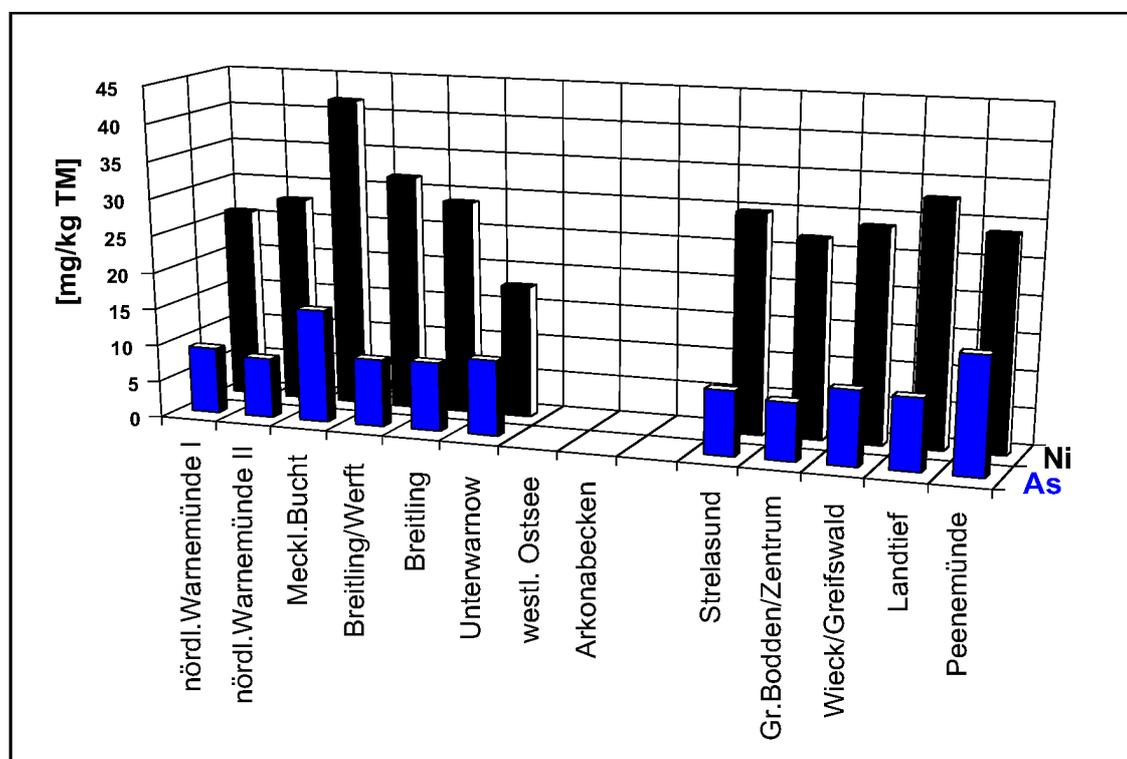


Abb. 18: Gehalte von Nickel (Ni) und Arsen (As) in Sedimenten aus der Warnow-Mündung und dem Greifswalder Bodden.

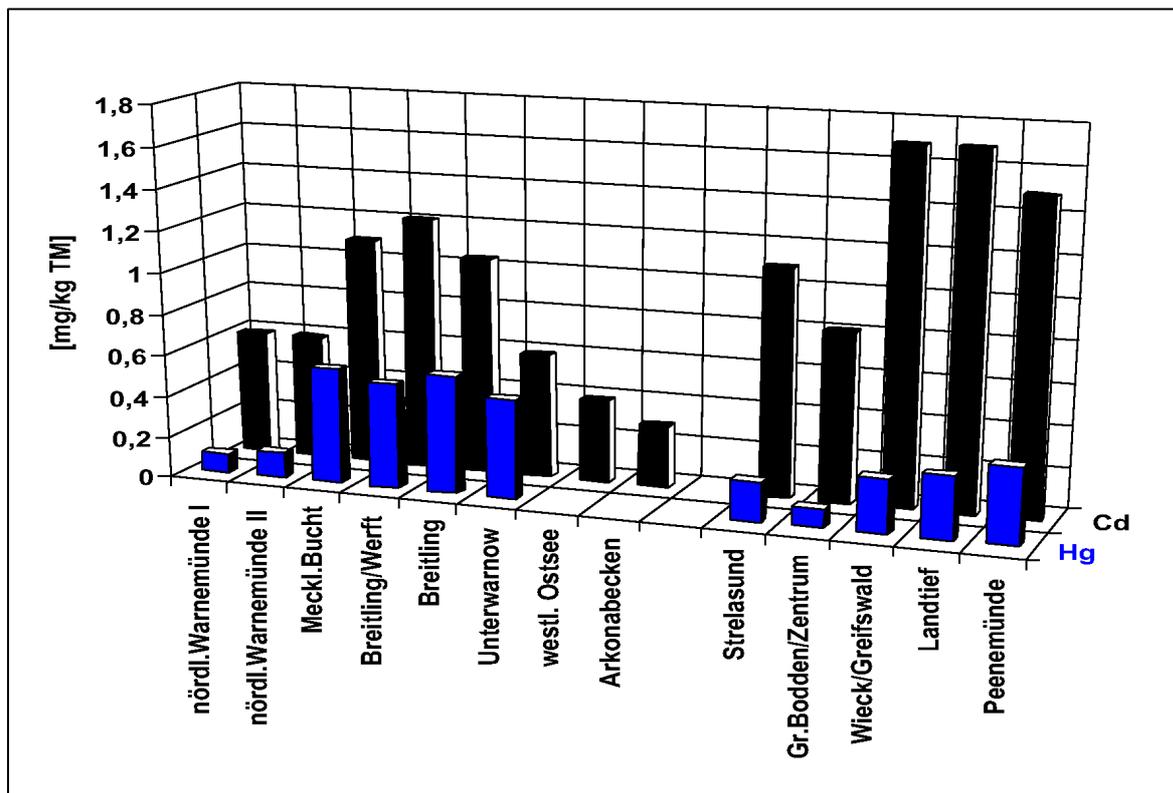


Abb. 19: Gehalte von Cadmium (Cd) und Quecksilber (Hg) in Sedimenten aus der Warnow-Mündung und dem Greifswalder Bodden.

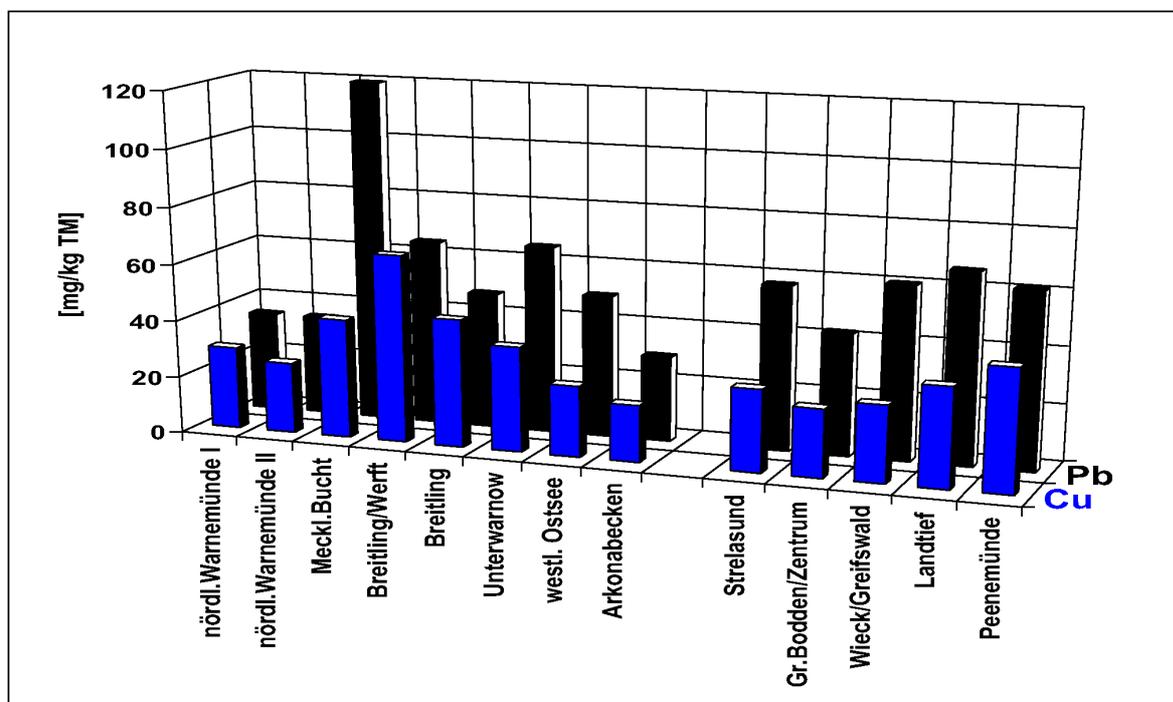


Abb. 20: Gehalte von Blei (Pb) und Kupfer (Cu) in Sedimenten aus der Warnow-Mündung und dem Greifswalder Bodden.

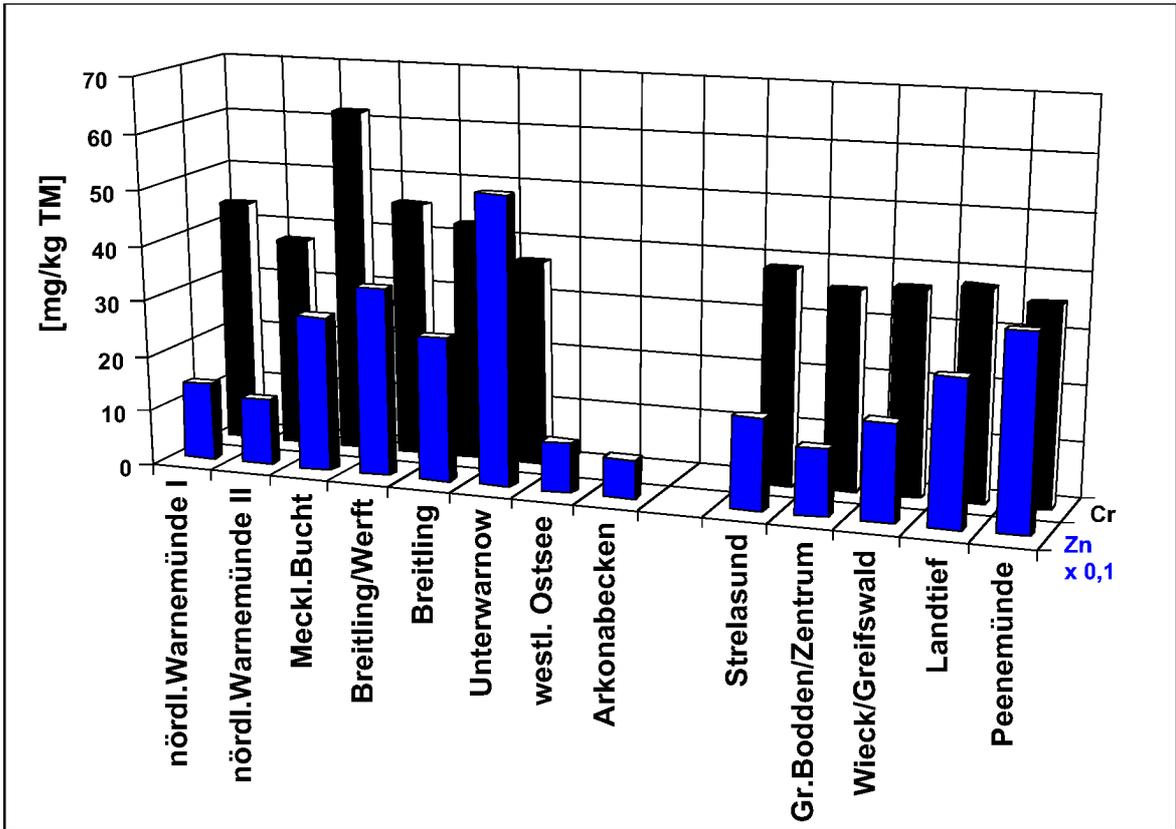


Abb. 21: Gehalte von Chrom (Cr) und Zink (Zn) in Sedimenten aus der Warnow-Mündung und dem Greifswalder Bodden.

# 113 Organismen - Untersuchungen

## Miesmuscheln (*Mytilus edulis*)

Für den Untersuchungszeitraum 1994 - 1996 wird nur über Ergebnisse von der mecklenburg-vorpommerschen Küste berichtet. Seit 1994 werden dort einmal jährlich im Herbst Miesmuscheln von 6 Probennahmestellen in den Küstengewässern auf den Gehalt an Spurenmetallen untersucht. Die Probennahmeorte befinden sich in der inneren Wismar-Bucht (Hafen), nördlich Insel Poel, in der Unterwarnow (Werftstandort/Warnemünde), nördlich Warnemünde, nördlich Zingst und nördlich Usedom. Die im folgenden dargestellten Ergebnisse sind die mittleren Gehalte aller Miesmuscheln, die während einer Probenahme an je einer Station entnommen wurden.

Von der Umweltprobenbank werden seit 1992 Miesmuscheln am Darßer Ort gesammelt und ihre Jahreshomogenate untersucht. Es liegen derzeit Ergebnisse bis zum Jahr 1994 vor. Aufgrund ungünstiger Witterung konnte 1994 die Probenahme nur einmal im November durchgeführt werden. Bezüglich des Gewichts von Miesmuscheln konnte 1992 - 1994 keine Veränderung festgestellt werden. Die Länge der Muscheln betrug 1994 1,5 - 3 cm und war damit geringer als die der Muscheln aus den Wattenmeer-Untersuchungen der Umweltprobenbank.

Aufgrund der unterschiedlichen Probennahmestrategien können die Ergebnisse der beiden vorliegenden Untersuchungsreihen nicht direkt miteinander verglichen werden. Die Spurenmetallgehalte werden im folgenden in [mg/kg Trockengewicht] angegeben.

Ein Vergleich der mittleren Spurenmetallgehalte in Miesmuscheln von 1994 - 1996 lässt erkennen, dass sich in diesem Zeitraum keine signifikanten Änderungen in der Belastung der Muscheln vollzogen haben. Generell ist auch eine räumlich relativ homogene Belastungssituation festzustellen.

Es zeigt sich aber im Untersuchungszeitraum für fast alle untersuchten Spurenmetalle einheitlich die Tendenz einer etwas höheren Belastung der Muscheln in der Außenrevieren. Die Muscheln aus der inneren Wismar-Bucht

wiesen für die Elemente Arsen, Chrom, Blei, Kupfer und Nickel die geringste Spurenmetallbelastung auf. Die höchsten Gehalte für Arsen, Blei, Cadmium, Kupfer und Quecksilber wurden an der Außenküste in den Muscheln nördlich der Insel Poel nachgewiesen.

Die Miesmuscheln aus dem Gebiet nördlich von Poel und in der inneren Wismar-Bucht zeigten um das Zwei- bis Vierfache höhere Gehalte an Arsen, Blei, Cadmium und Chrom. Vor allem für Cadmium (Faktor 4) ist dieser Gradient besonders auffällig. Zwischen den beiden Revieren Unterwarnow Werftstandort/Warnemünde und nördlich Warnemünde zeigte sich dieses Verteilungsmuster, bis auf Cadmium (Faktor 2), nicht.

Die Zinkgehalte in Miesmuscheln von der mecklenburg-vorpommerschen Küste betragen bis zum Zwei- bis Vierfachen jener Gehalte, die bei Vergleichsmessungen an Miesmuscheln aus dem Wattenmeer ermittelt wurden (siehe Nordsee-Kapitel).

Bei einer Gegenüberstellung mit anderen Untersuchungen an der südlichen Ostseeküste wiesen die vorliegenden Befunde im Wesentlichen eine Übereinstimmung in der Größenordnung der Belastung auf. Insgesamt ist die Belastung der Miesmuscheln mit Spurenmetallen als gering einzuschätzen.

### Arsen (As)

In den sechs Probennahmegebieten der mecklenburg-vorpommerschen Küste lagen die gemittelten, jährlichen Arsenkonzentrationen 1994 - 1996 zwischen 2,5 und 7,8 mg/kg TG. Die geringsten Gehalte wurden in diesem Zeitraum in der inneren Wismar-Bucht gefunden.

Die Miesmuschel - Jahreshomogenate vom Darßer Ort wiesen 1992 - 1994 wechselnde Arsengehalte zwischen 6 und 7 mg/kg TG auf. Der maximale Wert lag im Jahr 1993.

### Blei (Pb)

In den sechs Probennahmegebieten der mecklenburg-vorpommerschen Küste lagen die

gemittelten, jährlichen Bleigehalte 1994 - 1996 zwischen 0,53 und 3,8 mg/kg TG. Die niedrigsten Bleigehalte wurden in Muscheln aus der Wismar-Bucht, die höchsten nördlich von Poel und nördlich von Zingst gefunden.

Die Miesmuschel - Jahreshomogenate vom Darßer Ort wiesen 1992 - 1994 wechselnde Bleigehalte zwischen 3 - 4 mg/kg TG auf. Der maximale Wert lag im Jahr 1993.

#### *Cadmium (Cd)*

In den sechs Probenahmegebieten der mecklenburg-vorpommerschen Küste bewegten sich die gemittelten, jährlichen Cadmiumgehalte 1994 - 1996 zwischen 0,89 und 5,5 mg/kg TG. Die geringsten Cadmiumgehalte wurden in Muscheln aus der Wismar-Bucht und der Unterwarnow nachgewiesen. Die höchsten Cadmiumgehalte traten nördlich Poel und nördlich Zingst auf.

In Miesmuschel - Jahreshomogenate vom Darßer Ort stiegen die Cadmiumgehalte 1992 - 1994 leicht an von etwa 2,5 auf 3 mg/kg TG.

#### *Chrom (Cr)*

In den sechs Probenahmegebieten der mecklenburg-vorpommerschen Küste bewegten sich die gemittelten, jährlichen Chromgehalte 1994 - 1996 zwischen 0,54 und 1,7 mg/kg TG. Die höchsten Chrombelastungen fanden sich nördlich der Insel Poel und von Warnemünde.

#### *Nickel (Ni)*

In den sechs Probenahmegebieten der mecklenburg-vorpommerschen Küste bewegten sich die gemittelten, jährlichen Nickelgehalte 1994 - 1996 zwischen <2 und 6,3 mg/kg TG.

Die Miesmuschel - Jahreshomogenate vom Darßer Ort wiesen 1992 - 1994 wechselnde Nickelgehalte zwischen 3 und 5 mg/kg TG auf. Der maximale Wert lag im Jahr 1993.

#### *Quecksilber (Hg)*

In den sechs Probenahmegebieten der mecklenburg-vorpommerschen Küste bewegten

sich die gemittelten, jährlichen Quecksilbergehalte 1994 - 1996 zwischen 0,04 und 0,31 mg/kg TG. Die niedrigsten Quecksilbergehalte wurden in den Muscheln nördlich Warnemünde, die höchsten nördlich von Poel gemessen.

Die Miesmuschel - Jahreshomogenate vom Darßer Ort wiesen 1992 - 1994 wechselnde Quecksilbergehalte zwischen 0,06 und 0,10 mg/kg TG auf. Der maximale Wert lag im Jahr 1993. Der Methylquecksilberanteil in den Miesmuscheln lag bei ca. 30% des Gesamtquecksilbers.

#### *Zink (Zn)*

Die Zinkgehalte in Miesmuscheln von der mecklenburg-vorpommerschen Küste betragen bis zum Zwei- bis Vierfachen jener Gehalte, die bei Vergleichsmessungen an Miesmuscheln aus dem Wattenmeer ermittelt wurden (siehe Nordsee-Kapitel).

In den sechs Probenahmegebieten der mecklenburg-vorpommerschen Küste bewegten sich die gemittelten, jährlichen Zinkgehalte 1994 - 1996 zwischen 145 und 323 mg/kg TG. Die höchste Zinkbelastung fand sich mit 230 - 323 mg/kg TG in Miesmuscheln vom Werftstandort Warnemünde.

Die Miesmuschel - Jahreshomogenate vom Darßer Ort wiesen im Jahr 1994 einen Zinkgehalt von annähernd 200 mg/kg TG auf.

### **Ostseefische**

Von der Bundesforschungsanstalt für Fischerei werden Untersuchungen über zeitliche Veränderungen der Spurenmetallgehalte von Fischen seit 1995 in der südlichen zentralen Ostsee (Arkonasee) als Beitrag zum *Baltic Monitoring Programme (BMP)* und zugleich zum Bund-Länder-Messprogramm für die Meeresumwelt der Ostsee durchgeführt. Grundlage für das Arbeitsprogramm ist das *Manual for Marine Monitoring in the COMBINE Programme of HELCOM* (HELCOM, 1997).

Tabelle 3 gibt eine Übersicht über Art und Inhalt der Untersuchungen.

**Tabelle 3: Übersicht über Probenart, -herkunft und Variablen, die im Rahmen des HELCOM BMP untersucht werden.**

Species (Anzahl)	Alter (Jahre)	Länge (cm)	Geschlecht	Gebiet	Probennahme (Frequenz)	Matrix	Element
Hering, <i>Clupea harengus</i> (12-15)	1+, 2+	n. s.	weiblich	Arkona See	Aug.-Sept. (einm. jährl.)	Leber Muskel	Cd Pb Cu Zn Hg
Dorsch, <i>Gadus morhua</i> (12-15)	n. s.	24-35	weiblich	Arkona See	Aug.-Sept. (einm. jährl.)	Leber Muskel	Cd Pb Cu Zn Hg

Als wichtige Nutzfischarten der **offenen Ostsee** werden Hering (*Clupea harengus*) und Dorsch (*Gadus morrhua*) in der Arkonasee auf Schwermetallgehalte in der Leber untersucht (Quecksilber nur in der Muskulatur).

Die Metallgehalte werden auf [kg Frischsubstanz] bezogen.

Untersuchungsergebnisse von in den Jahren 1995 bis 1997 in der offenen Ostsee gesammelten Proben sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

**Tabelle 4: Spurenmittel in Herings (*Clupea harengus*)- und Dorschen (*Gadus morhua*) der südlichen zentralen Ostsee (Arkonasee). Elementgehalte jeweils als geometrische Mittelwerte und bezogen auf Frischsubstanz. Quelle: Bundesanstalt für Fischerei**

*Clupea harengus*

Jahr	Cd (µg/kg)	Pb (µg/kg)	Hg (µg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)
1995	646	35,9	26,5	3,15	26,9
1996	491	23,7	32,0	3,66	25,6
1997	771	36,1	27,5	2,77	28,0

*Gadus morhua*

Jahr	Cd (µg/kg)	Pb (µg/kg)	Hg (µg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)
1995	19,7	18,6	42,4	5,11	16,7
1996	17,6	10,8	49,3	4,30	16,0
1997	39,1	38,9	37,9	4,61	19,2

Die in Heringsleberproben der Arkonasee gemessenen Cadmiumgehalte (Tabelle 4, schattiert) sind auffallend hoch. Ähnlich hohe Cadmiumgehalte wurden in der zentralen Ostsee (Stationen Utlängen und Landsort) und im Bothnischen Meerbusen (Station Ängskärsklubb) von Schweden während der dritten Phase des BMP ermittelt. Unter Berücksichtigung älterer, bis auf das Jahr 1981 zurückgehender Untersuchungen ergaben sich in den genannten schwedischen Gebieten ferner signifikante Zunahmen der Cadmiumgehalte um 5 bis 8 % pro Jahr. Diese sehr augenfälligen Trends konnten noch nicht befriedigend erklärt werden.

Die bisher vorliegenden eigenen Untersuchungsergebnisse aus der Arkonasee reichen wegen der Kürze des Untersuchungszeitraums (nur drei Jahre) nicht aus, um mögliche zeitliche Veränderungen der Cadmiumgehalte gegenüber der hohen natürlichen Dynamik abgrenzen zu können. Deshalb sind Trendaussagen, wie sie für die schwedischen Arbeitsgebiete gemacht wurden, noch nicht möglich.

Das Institut für Fischerei der Landesforschungsanstalt für Landwirtschaft und Fischerei in Mecklenburg-Vorpommern (LFA/MV) führte im Jahre 1994 an der **mecklenburg-**

**vorpommerschen Küste** erste, orientierende Untersuchungen durch zum Schadstoffgehalt an Flussbarschen (*Perca fluviatilis*). Der Flussbarsch ist einer der wichtigsten Nutzfischarten der Region. Aus technischen Gründen fand dabei noch keine vollständige Erfassung im Rahmen des späteren Messnetzes statt. Die hier dargestellten Untersuchungen beginnen deshalb mit dem Jahr 1995. Es wurden Flussbarsche von drei Küstenabschnitten untersucht: Wismar-Bucht, Greifswalder Bod-

den und Stettiner Haff. Die Metallgehalte werden auf [kg verzehrbaren Fischanteils (Muskulatur)] bezogen.

Die Ergebnisse der Spurenmetalluntersuchungen in Flussbarschen ausgewählter Küstenabschnitte Mecklenburg-Vorpommerns von 1995 - 1997 sind in den Tabellen 5 bis 7 dargestellt. Durch den Stichprobencharakter der Fischproben sind diese nur unter einem gewissen Vorbehalt zu betrachten.

**Tabelle 5: Spurenmetalle in Flussbarschen aus dem Stettiner Haff (Angaben der Elementgehalte in mg/kg verzehrbaren Fischanteil (Muskulatur) in Median bzw. Mittelwert)**

Element	1995	1996	1997	Richtwert/ Höchstmenge*
Pb	<0,016	0,017	<0,016	0,50
Cd	<0,0013	<0,0013	<0,0013	0,10
Hg	0,076	0,073	0,066	1,0

**Tabelle 6: Spurenmetalle in Flussbarschen aus dem Greifswalder Bodden (Angaben der Elementgehalte in mg/kg verzehrbaren Fischanteil (Muskulatur) in Median bzw. Mittelwert)**

Element	1995	1996	1997	Richtwert/ Höchstmenge*
Pb	0,017	0,023	0,016	0,50
Cd	<0,0013	<0,0013	<0,0013	0,10
Hg	0,078	0,092	0,097	1,0

**Tabelle 7: Spurenmetalle in Flussbarschen aus der Wismar-Bucht (Angaben der Elementgehalte in mg/kg verzehrbaren Fischanteil (Muskulatur) in Median bzw. Mittelwert)**

Element	1995	1996	1997	Richtwert/ Höchstmenge*
Pb	-	0,019	0,019	0,50
Cd	-	<0,0013	<0,0013	0,10
Hg	-	0,480	0,205	1,0

\*für Hg: Verordnungswert lt. Schadstoff-Höchstmengenverordnung vom 23. 03. 1988 (BGBl. I, S. 422), geändert durch Verordnung vom 03.03. 1997 (BGBl. I, S. 430);

\*für Pb und Cd: Richtwerte für Schadstoffe in Lebensmitteln, Bundesgesundheitsblatt 5, 182-184 (1997)

Bei den Elementen Blei und Cadmium gibt es danach keinen Unterschied zwischen den einzelnen Küstenregionen. Die jährlichen, mittleren Cadmiumgehalte in der Muskulatur von Flussbarschen aus dem Greifswalder Bodden, dem Stettiner Haff (1995 - 1996) sowie aus der Wismarbucht (1996) lagen alle unter der Bestimmungsgrenze von 0,0013 mg/kg verzehrbarem Fischanteil. Diese Bestimmungs-

grenze beträgt 1 % des gesetzlichen Richtwerts von 0,1 mg/kg. Die jährlichen, mittleren Bleigehalte in der Muskulatur von Flussbarschen aus dem Greifswalder Bodden, dem Stettiner Haff (1995 - 1996) sowie aus der Wismarbucht (1996) lagen bei höchstens 5 % des gesetzlichen Richtwerts von 0,50 mg/kg.

Hinsichtlich des Quecksilbergehaltes ist ein deutlich höherer Wert in den Barschen der Wismar-Bucht beobachtet worden, der jedoch noch weit unter dem Richtwert bzw. der vorgegebenen Höchstmenge nach Schadstoff-Höchstmengenverordnung liegt. Ob es sich um einen generellen Trend handelt, werden erst die Untersuchungen der nächsten Jahre ergeben.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Flussbarsche aus der Wismar-Bucht im Vergleich mit jenen aus dem Greifswalder Bodden und dem Stettiner Haff deutlich höhere Quecksilbergehalte aufweisen. Diese liegen aber noch um die Hälfte unter dem gesetzlichen Richtwert. Auffallend hohe Cadmiumgehalte enthielten 1995 und 1996 die Lebern von Heringen aus der Arkonasee. Aufgrund der Kürze des bisherigen Beobachtungszeitraums sind weitergehende Interpretationen der vorliegenden Daten nicht möglich.

## Vogeleier

Für die Bundesrepublik fehlen neuere Untersuchungen zur Schwermetallkontamination von Vögeln der Ostseeküste bis auf wenige Ausnahmen, obwohl gerade Küstenvögel als Top-Prädatoren empfindlich auf die Belastung des marinen Ökosystems mit Umweltchemikalien reagieren. Als Bestandteil der routinemäßigen Untersuchung der Eier von Vögeln der Nordseeküste wurden 1995 und 1996 auch einige Stichproben von an der Ostsee gesammelten Flusseeeschwalbeneiern (*Sterna hirundo*) untersucht. Dabei beschränkten sich die Analysen auf Quecksilber als quantitativ wichtigstem Schwermetall-Kontaminanten in Küstenvogeleiern.

Gegenstand der Analysen waren Flusseeeschwalbeneier aus Kolonien auf Kirr im Nationalpark „Vorpommersche Boddenlandschaft“ und des ostvorpommerschen Naturschutzgebietes „Inseln Böhme und Werder“.

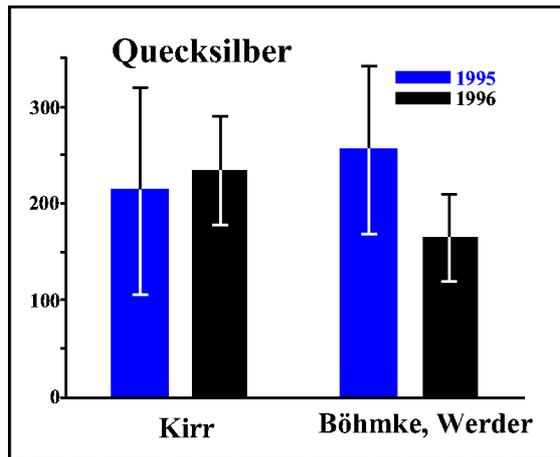
Die Eier wurden in den Jahren 1995 und 1996 zufällig aus je zehn Gelegen gesammelt und entsprechend Richtlinien behandelt.

Dargestellt werden im folgenden mittlere Gesamtquecksilbergehalte je Stichprobe in ng/g Frischgewicht des Eihaltes. Die statistischen Analysen erfolgen wie in Abschnitt 2.9 auf graphischem Wege (angegeben werden 95%-Konfidenzintervalle) bzw. mittels Varianzanalysen und multipler Vergleiche nach SCHEFFÉ.

Unterstützt wurde das Messprogramm durch die Niedersächsische Wattenmeerstiftung.

Ähnlich den chlororganischen Industriechemikalien waren die Quecksilberrückstände in Flusseeeschwalbeneiern der Ostseeküste vergleichsweise gering (Abb.22). Die für die Jahre 1995 und 1996 ermittelten Konzentrationen waren deutlich niedriger als an jedem der an der Nordsee im Jahre 1996 untersuchten Standorte. Dieser Befund entspricht den Untersuchungen an Mollusken und Fischen, die jeweils in der Ostsee geringer mit Quecksilber belastet waren als in der Nordsee.

Im Gegensatz zu  $\Sigma$  DDT und  $\Sigma$  HCH wurden im Falle des Quecksilbers keine regional schwankenden Belastungswerte festgestellt (Abb.22). Anders als beispielsweise die Elbe scheint die Oder kein ausgesprochener „hot spot“ für Einträge quecksilberhaltiger Verbindungen aus Landwirtschaft und Industrie darzustellen. Hingewiesen werden muss jedoch darauf, dass beispielsweise im Ostseewasser und in Muscheln im Bereich der Flussmündungen durchaus auch erhöhte Schwermetallkonzentrationen gefunden wurden. Möglicherweise sind die vorliegenden Ergebnisse der Kontamination der Flusseeeschwalbeneier bereits Ausdruck sanierter und optimierter Kläranlagen im Bereich des Oder-Einzugsgebietes (vgl. HELCOM 1996).



**Abb. 22: Räumliche und zeitliche Variation der Kontamination von Flusseeschwalbeneiern mit Quecksilber in den Jahren 1995 und 1996. Angegeben sind jeweils mittlere Konzentrationen (ng/g Frischgewicht des Eihaltes) und 95%-Konfidenzintervalle. Je Brutgebiet und Art wurden 10 Eier untersucht.**

In keinem der beiden Untersuchungsjahre und an keiner der untersuchten Kolonien wurde die z.B. von SCHEUHAMMER (1987) auf 0,5 ppm bezifferte höchste tolerierbare Quecksilberkonzentration in Eiern überschritten. Ande-

re Autoren geben weitaus höhere Schwellenwerte an. Es kann somit vermutet werden, dass die gefundenen Quecksilbergehalte in den Eiern keinen bruterfolgsmindernden Einfluss hatten.

# 12 Belastung mit organischen Schadstoffen

## 12.1 Wasser - Untersuchungen

### "Gesamtkohlenwasserstoff" - Konzentrationen

Der Gehalt an „Gesamtkohlenwasserstoff“ ist ein Maß für die Belastung eines Wasserkörpers durch aromatische Erdölkohlenwasserstoffe. Die Verteilung der relativen "Gesamtkohlenwasserstoff-Konzentrationen" in der Oberflächenschicht der westlichen und zentralen Ostsee ist überwiegend homogen. Die meisten Werte lagen 1994 - 1996 zwischen 0,5 µg/l und 1 µg/l, mit einem Median um 0,6 µg/l (relative Summenparameter bezogen auf getopptes Ekofisk-Rohöl). Damit lagen sie im gleichen Bereich wie während der vorangegangenen Jahre. Im unmittelbaren Küstenbereich, wie in den inneren Förden und der Oder-Mündung, fanden sich mit 1 - 3 µg/l höhere Werte als an den küstenfernen Stationen.

### Aliphatische Kohlenwasserstoffe Alkane

Der Konzentrationsbereich der Summe der Aliphaten lag 1994 bis 1996 in der westlichen und zentralen Ostsee zwischen 14 ng/l und 285 ng/l (Mittelwert: 74 ng/l).

n-Alkane, eine Untergruppe der Aliphaten, bilden die Hauptbestandteile im Erdöl, können aber auch in der Natur neu gebildet werden. Die Konzentrationsmittelwerte einzelner n-Alkane (C<sub>19</sub> bis C<sub>30</sub>) lagen 1994 bis 1996 in der westlichen und zentralen Ostsee zwischen 2 und 5 ng/l, vereinzelt traten in Einzelproben Spitzenwerte bis zu 28 ng/l auf.

Eine Aussage, woher die in einer Umweltprobe bestimmten n-Alkane stammen, ist nur anhand der verschiedenen Verteilungsmuster möglich. Die alternierende Konzentrationsverteilung mit Bevorzugung ungeradzahligter Kettenlängen (Maximum meist bei C<sub>29</sub>) deutet auf Landpflanzen als Ursprung hin. In der westlichen und zentralen Ostsee bewegte sich der "Carbon Preference Index" CPI 1994 – 1996 im Bereich von 1,1 bis 4,5. Im Mittel lag

er bei 2,2 und wies damit auf einen mittleren Anteil petrogener Alkane hin.

Aufgrund der hohen Variabilität der Werte sind keine zeitlichen Trends zu beobachten.

### Polyzyklische, aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Der Konzentrationsbereich der Summe der PAK-Verbindungen lag 1994 – 1996 an den Ostseestationen des BSH zwischen 1 ng/l und 21,6 ng/l, mit einem Mittelwert von 4,8 ng/l. Damit übereinstimmend betragen die PAK-Konzentrationen (Summe aus 15 Einzelverbindungen im Oberflächenwasser der Ostsee an den IOW-Stationen 1994-1996 zwischen 1,6 und 24,6 ng/l. Die Belastung mit toxisch relevanten PAK lagen in diesem Untersuchungszeitraum um zwei bis drei Zehnerpotenzen unter jenen Konzentrationen, bei denen in Tierversuchen erste Anzeichen für kanzerogene Effekte auftraten.

Im allgemeinen waren Gebiete der westlichen Ostsee, wie die Beltsee und die Arkonasee, stärker mit PAKs belastet als die zentrale Ostsee. In Küstennähe traten zumeist höhere Konzentrationen auf als in der offenen Ostsee. So fanden sich erhöhte PAK-Konzentrationen vor allem in Gebieten wie der Mecklenburger Bucht, der Oderbucht und vor Warnemünde (Abb.23).

Die Konzentrationen der einzelnen PAK-Verbindungen lagen in der westlichen und zentralen Ostsee - je nach Substanz und Ort - im Bereich von 6 ng/l bis unter 2 pg/l. Während 2- bis 4-Ring-Aromaten (Naphthalin, Fluoren, Phenanthren, Fluoranthren, Pyren) in der offenen See mit Mittelwerten im Bereich von 0,02 bis 1 ng/l vorlagen, wiesen dort 5- und 6-Ring-Aromaten nur noch mittlere Konzentrationen von < 0,005 ng/l bis 0,1 ng/l auf.

Eine saisonale Variation der Konzentrationen mit erhöhten Werten im Februar im Vergleich zum August 1996 wird für die einzelnen poly-

zyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe festgestellt. Für die einzelnen PAK war dieses Ergebnis vorwiegend für die niedermolekularen, leichter abbaubaren Komponenten signifikant. Aber auch bei den höhermolekularen PAK waren die sommerlichen Konzentrationen am niedrigsten.

Da bisher keine ausreichend langen Zeitreihen der PAK-Gehalte in der Ostsee vorliegen, kann keine Aussage über Langzeitveränderungen getroffen werden.

### Hexachlorcyclohexan-Isomere

Im Gegensatz zur Belastungssituation in der Deutschen Bucht lagen 1994 - 1996 in der Ostsee die  $\alpha$ -HCH-Gehalte über jenen des Lindans ( $\gamma$ -HCH). In den Jahren 1994 - 1996 wurden im Ostseewasser  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH Konzentrationen zwischen 0,07 und 3,6 ng/l gemessen.

Die höchsten Gehalte an  $\gamma$ -HCH, dem Lindan, fanden sich in den schleswig-holsteinischen Küstengewässern. Hier lag der Median der Lindankonzentrationen aller Stationen, die 1994 - 1996 oberhalb der Bestimmungsgrenze von 2 ng/l lagen, bei 2,3 ng/l. Der höchste Wert aller schleswig-holsteinischen Untersuchungen im Berichtszeitraum wurde im September 1995 mit 3,6 ng/l an der Station NO Schleimünde gemessen.

Bei den Untersuchungen des IOW, die von den mecklenburg-vorpommerschen Küstengewässern bis in die zentralen Ostsee, ins Gotlandtief, führten, wurden 1994 - 1996  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen zwischen 0,07 und 1,8 ng/l gemessen. Dabei traten sowohl für  $\alpha$ -HCH als auch für  $\gamma$ -HCH nur geringe regionale Unterschiede auf (vergleiche die BSH-Ergebnisse).

Das BSH hat im Berichtszeitraum  $\alpha$ -HCH und Lindan-Konzentrationen im April 1994 und im August 1996 bestimmt. Das Untersuchungsgebiet in der Ostsee reichte vom nördlichen Kattegat über die deutschen und dänischen Gebiete in der westlichen Ostsee bis hinauf in die nördliche, zentrale Ostsee.

Die Konzentrationen von  $\alpha$ -HCH lagen 1994 zwischen 0,52 ng/l (im nördlichen Kattegat)

und 1,8 ng/l (in der nördlichen, zentralen Ostsee) (Abb.24). Damit war eine deutliche Abnahme der  $\alpha$ -HCH-Gehalte von der zentralen Ostsee im Osten des Untersuchungsgebiets bis zum Ausgang zur Nordsee an den westlichen Stationen zu beobachten. Die Abnahme ist durch Vermischung von relativ unbelastetem Nordsee-Wasser über das Kattegat mit der Altlast in der Ostsee zu erklären, die durch den langsamen Wasseraustausch in der Ostsee noch vorhanden ist. Die Abnahme des  $\alpha$ -HCH in westlicher Richtung ist auch auf den deutschen Ostseestationen des BLMP feststellbar. Allerdings ist der Unterschied dort aufgrund des kleineren Gebietes geringer und dadurch sehr viel schwerer zu erkennen. Die  $\alpha$ -HCH-Gehalte in der Ostsee waren 1994 etwa anderthalb- bis siebenmal so hoch wie 1994 - 1996 in der Deutschen Bucht (vergleiche Nordseekapitel).

Im Jahr 1996, in dem das gleiche Gebiet erneut beprobt wurde, hatten die Konzentrationen des  $\alpha$ -HCH fast überall abgenommen. Sie lagen 1996 zwischen 0,52 ng/l (im nördlichen Kattegat) und 1,51 ng/l (in der nördlichen, zentralen Ostsee). Die Abnahmen gegenüber den Werten von 1994 waren im Osten in der Regel größer als im Westen. Der beobachtete Konzentrationsunterschied zwischen den östlichen und den westlichen Probenahmestationen war somit geringer als zwei Jahre zuvor. Der Einfluss der unterschiedlichen Beprobungsmonate 1994 und 1996 auf die gemessenen  $\alpha$ -HCH-Konzentrationen ist als gering anzusehen. Bei Untersuchungen in der Nordsee zeigte  $\alpha$ -HCH deutlich geringere saisonale Unterschiede als das Lindan. Die zwischen April 1994 und August 1996 beobachteten Abnahmen der  $\alpha$ -HCH-Gehalte können also auf das erwartete, weitere Auswaschen der  $\alpha$ -HCH-Altlast der Ostsee über das Kattegat zurückgeführt werden. Die  $\alpha$ -HCH-Gehalte in der Ostsee waren 1996 etwa anderthalb- bis sechsmal so hoch wie 1994 - 1996 in der Deutschen Bucht (vergleiche Nordseekapitel).

Beim Lindan, dem  $\gamma$ -HCH, war innerhalb des BSH-Untersuchungsgebiets 1994 und 1996 kein Konzentrationsgefälle von Westen nach Osten erkennbar, entsprechend den Ergebnissen des IOW (s.o.). Die Konzentrationen lagen 1994 an den vom BSH beprobten Stationen zwischen 0,86 und 1,9 ng/l. Mit 0,86 ng/l

war nur im nördlichen Kattegat eine deutliche Abnahme zu beobachten, hier ist die Vermischung mit dem geringer mit Lindan belasteten Nordseewasser am stärksten. Etwas höhere Konzentrationen fanden sich in der südlichen Ostsee in Küstennähe, in der Pommerschen Bucht lagen sie bis 1,90 ng/l. Bei der darauffolgenden Untersuchung des BSH im Jahr 1996 waren die Werte im Mittel praktisch gleich wie 1994. Auf einigen Stationen waren leicht höhere, auf anderen etwas niedrigere Werte zu beobachten. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Proben 1994 im April genommen wurden, im Jahr 1996 aber in der Zeit von Juli bis August. Aus Untersuchungen in der Nordsee ist bekannt, dass Lindankonzentrationen im Frühsommer meist ansteigen. Die Lindankonzentrationen der Jahre 1994 und 1996 können somit nicht direkt miteinander verglichen werden.

### Langzeitentwicklung

Für die HCH liegen seit 1975 verlässliche Messwerte aus der Ostsee vor, so dass die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen sehr gut verfolgt werden kann. Seit Mitte der achtziger Jahre zeigt sich für  $\alpha$ -HCH ein deutlicher Rückgang in den Konzentrationen. Für  $\gamma$ -HCH ist ebenfalls eine langfristige Verringerung festzustellen, sie setzte allerdings erst gegen Ende der achtziger Jahre ein und war geringer als beim  $\alpha$ -HCH.

In Abb.25 ist der zeitliche Verlauf der beiden HCH-Isomere im Arkonabecken (Station K4) wiedergegeben. Seit Ende 1992 waren bei beiden HCH-Isomeren auf dieser Station keine Veränderungen festzustellen, die gemessenen

Werte für beide Substanzen lagen unter 2 ng/l. Das nach dem Rückgang der vorhergehenden Jahre erreichte Niveau hatte sich stabilisiert.

### Polyzyklische lipophile chlorierte Kohlenwasserstoffe (HCB, PCB, DDT-Gruppe)

In den vom LANU untersuchten Küstengewässern Schleswig-Holsteins waren Gehalte an HCB und PCB-Kongeneren 1994 - 1996 entweder nicht nachweisbar oder unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenzen (LANU: <500 bis <1000 pg/l).

Bei den Ostsee-Untersuchungen des BSH 1994 - 1996 lagen die Konzentrationen der sehr lipophilen chlorierten Kohlenwasserstoffe HCB, der DDT-Verbindungen und der PCB-Kongeneren ebenfalls meist unter der jeweiligen Bestimmungsgrenze (BSH: <10 bis <30 pg/l). Zeitliche Trends konnten aufgrund der niedrigen Messwerte und des Fehlens längerer Zeitreihen nicht beobachtet werden.

Bei der analytischen Bestimmung der PCB-Kongeneren und DDT-Verbindungen durch das IOW wurden Überlagerungen unbekannter Verbindungen in einem großen Retentionszeitbereich beobachtet. Über die Herkunft und zur Identifizierung dieser Verbindungen konnten keine Aussagen gemacht werden. Die Konzentrationen der PCB-Kongeneren und DDT-Verbindungen lagen bei den IOW-Untersuchungen zwischen 10 und 100 pg/l und teilweise unterhalb der Nachweisgrenze von 5 pg/l.

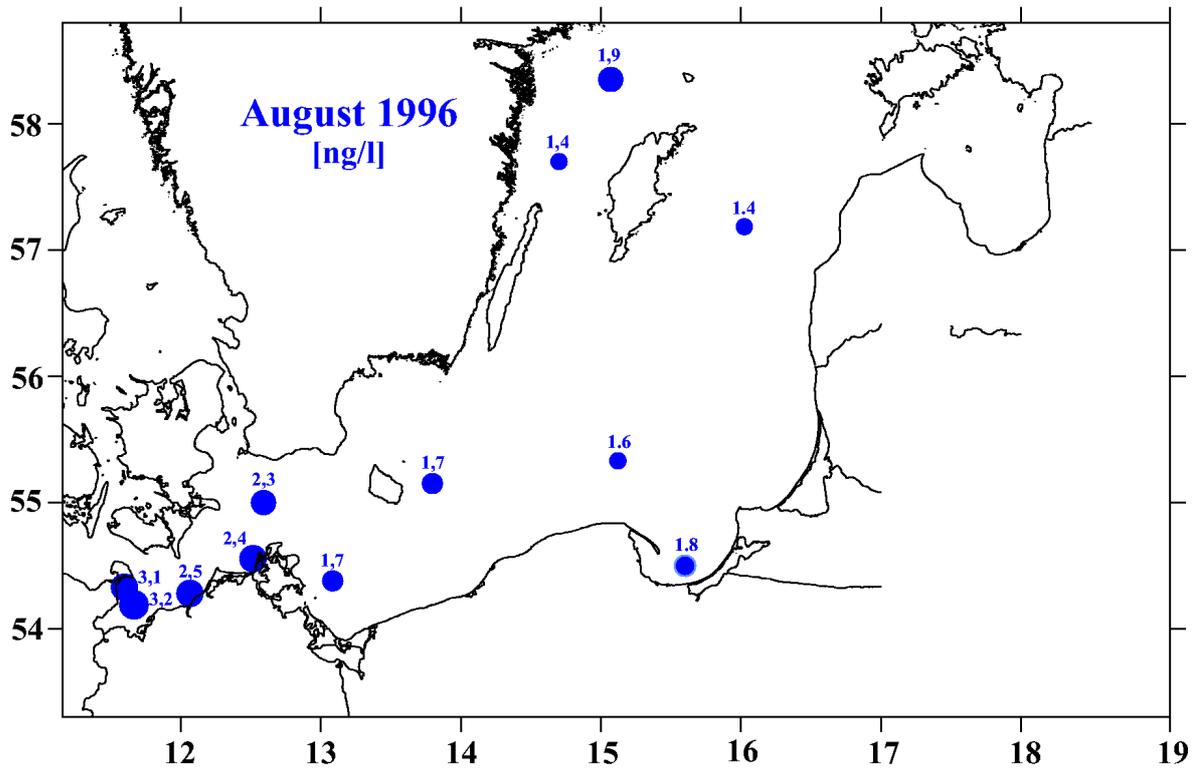
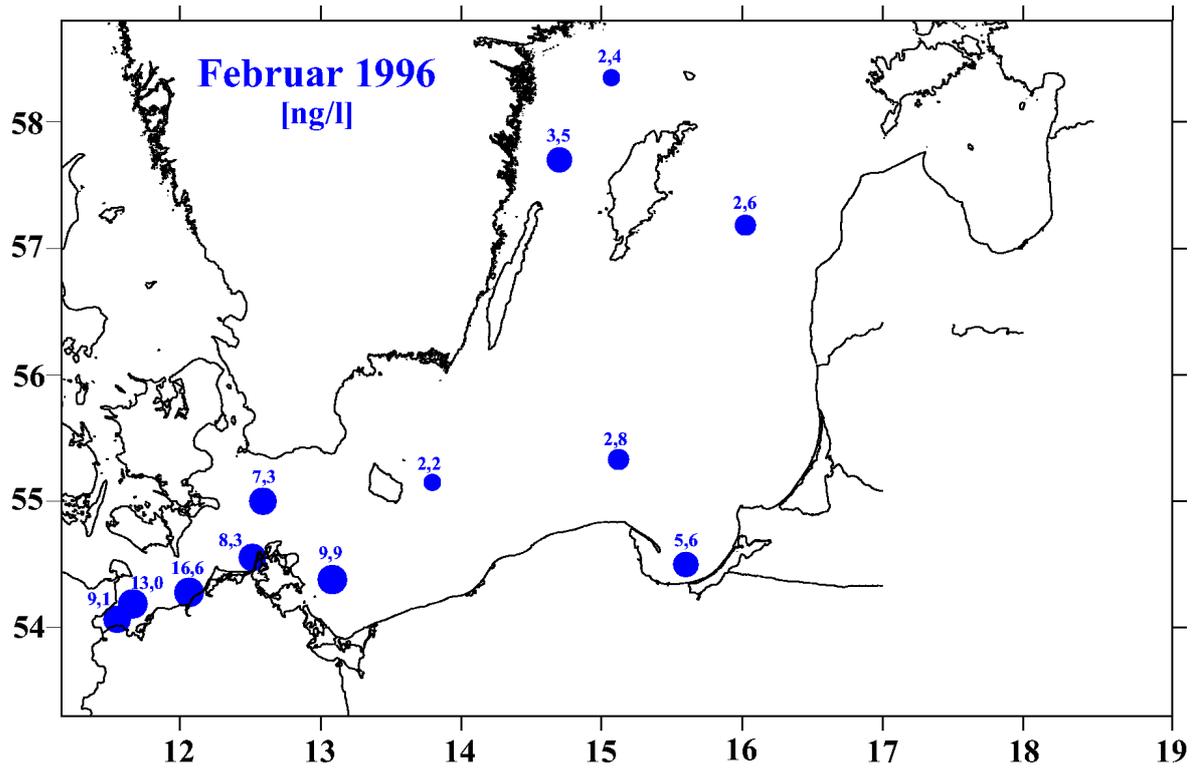


Abb. 23: Gesamtgehalt PAK (15 Verbindungen) im Ostseewasser im Februar und August 1996 (Angaben in ng/l) (IOW)

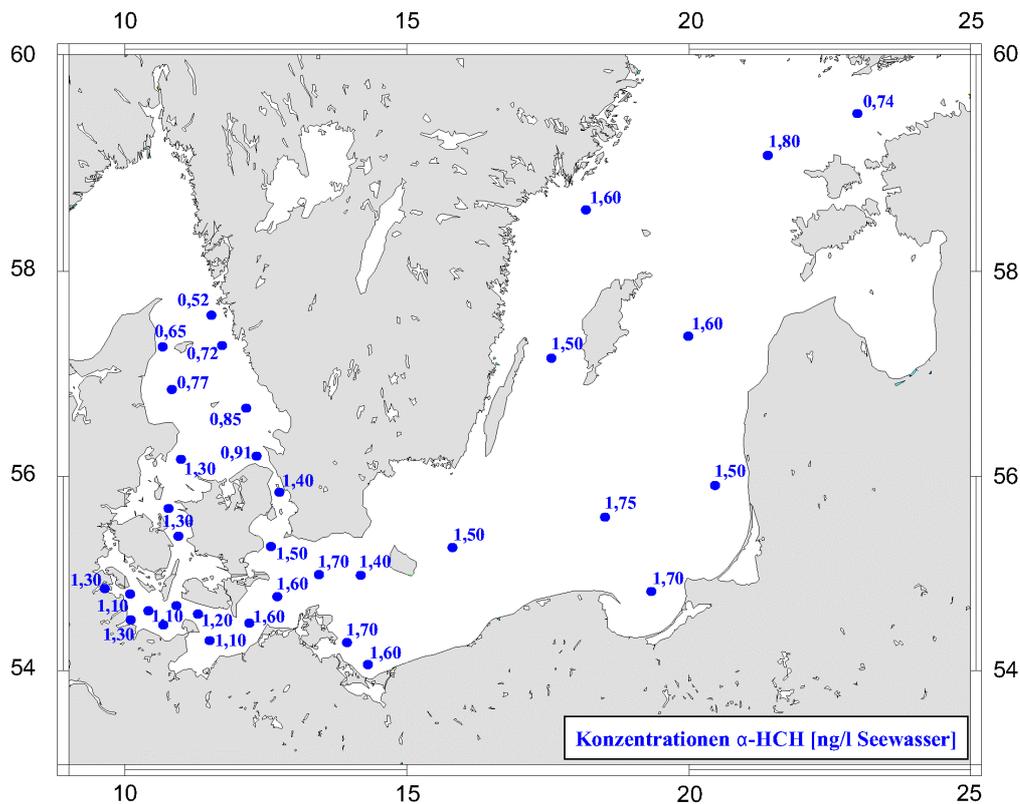


Abb. 24: Räumliche Verteilung der Konzentrationen von  $\alpha$ -HCH in 5m Wassertiefe der Ostsee (April 1994)

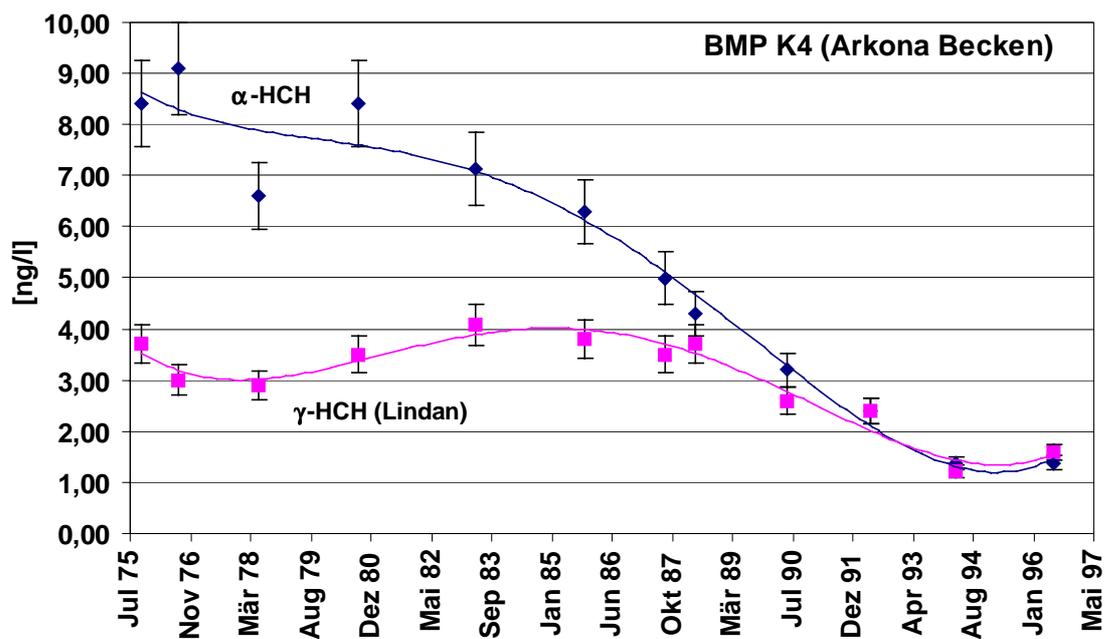


Abb. 25: Zeitlicher Verlauf der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH Konzentrationen in 5 m Wassertiefe im Arkonabecken (Station K4), 1975 - 1996. Einzelwerte mit  $\pm 10\%$  Schwankungsbreite angegeben.

# 122 Sediment - Untersuchungen

Das Vorkommen organischer Schadstoffe im Sediment steht in engem Zusammenhang mit dem Vorkommen von organischem Kohlenstoff generell. Ihr Nachweis ist deshalb in der Regel in schlammigen Sedimenten zu erwarten. Die besondere Umweltrelevanz ergibt sich aus ihrer Persistenz, ihrer guten Geo- und Bioakkumulierbarkeit, ihrer ubiquitären Verbreitung und ihrer öko- und humantoxikologischen Wirkung.

Für die vorgestellten Ergebnisse wurden die Gesamtfractionen (<2 mm) der Oberflächensediment-Proben untersucht. Die Schadstoffkonzentrationen werden je Kilogramm Sediment-Trockenmasse [kg TM<sup>-1</sup>] ausgedrückt.

## Organischer Kohlenstoff

Zur Bewertung der Belastungssituation der Sedimente durch organische Schadstoffe werden die Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff (TOC) hinzugezogen. Eine allgemein akzeptierte Normierung, wie sie bei den Schwermetallen vorliegt, gibt es noch nicht.

In Schleswig-Holstein wurden 1993 bis 1995 TOC-Gehalte ermittelt, die zwischen Mittelwerten um 3% in der Eckernförder Bucht und knapp 10 % bei Lindholm/Schlei liegen.

Die mittleren TOC-Gehalte 1994 - 1996 reichten im Gebiet der Warnowmündung und der angrenzenden Mecklenburger Bucht von 0,1 % an den Stationen vor der Küste über 2-3 % im Breitling bis zu einem Maximum von 11 % oberhalb des Stadthafens.

Auch an den Stationen des Greifswalder Bodens wurde im Zeitraum 1994-1996 Sediment unterschiedlicher Zusammensetzung angetroffen. Für die Stationen GWB 1 bis 3 sind schlackige Sedimente mit mittleren TOC-Gehalten zwischen 2,6 und 4 % charakteristisch. Demgegenüber waren an den Stationen GWB 4 und GWB 5 sandige Sedimente vorhanden, deren mittlere Gehalte an organischem Kohlenstoff zwischen 0,1 und 0,5 % lagen.

## Polyzyklische, aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Die Sedimentbelastung mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) wurde in Schleswig-Holstein vom Landesamt für Natur und Umwelt bisher einmal im September 1993 untersucht. Bestimmt wurden die Summengehalte der sechs PAK nach der Trinkwasserverordnung (TVO): Fluoranthen, Benzo-(b)-Fluoranthen, Benzo-(k)-Fluoranthen, Benzo-(a)-Pyren, Benzo-(ghi)-Perylen, Indeno-(1,2,3-cd)-Pyren. Als Leit-PAK ist in allen Sedimentproben Fluoranthen nachweisbar. Die PAK-Summengehalte der sechs PAKs gemäß TVO variierten zwischen 0,5 mg/kg TM PAK (6 lt. TVO) an der Station Eckernförder Bucht und maximal 5,7 mg/kg TM PAK (6 lt. TVO) in der Kieler Innenförde. Gehalte über 1 mg/kg TM PAK (6 lt. TVO) wurden ebenfalls an den Stationen Flensburger Förde (4,0) Neustädter Bucht (1,9), Sagasbank/Ost (1,2) und Schlei/Lindholm (1,1) festgestellt. Der Median für die Summe der sechs PAK-Verbindungen lag bei 0,98 mg/kg TM PAK (6 lt. TVO). Die Fluoranthengehalte variierten zwischen 0,1 mg/kg TM (Sagasbank/Ost) und maximal 1,9 mg/kg TM in der Kieler Innenförde, ihr Median lag bei 0,19 mg/kg TM.

Als Anhaltspunkt für die Beurteilung der Sedimentqualität kann der Baggergut-Richtwert herangezogen werden. Beim Einbringen von Baggergut in die Küstengewässer darf in Schleswig-Holstein die Summe der PAK-Gehalte 5 mg/kg TM nicht überschreiten (PAK-Summe lt. TVO, aber abzüglich der Fluoranthengehalte). Dies war 1993 - 1995 auch in der Kieler Innenförde nicht der Fall (3,6 mg/kg TM).

Die Gehalte an den 16 in der EPA-Liste aufgeführten, polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) wurden 1994 - 1996 von der BfG Berlin in den Küstengewässern Mecklenburg-Vorpommerns untersucht. Sie variierten in diesem Zeitraum je nach Station

und in Abhängigkeit von der jeweils vorgefundenen Sedimentstruktur. Erwartungsgemäß traten an den Stationen mit hohen TOC-Gehalten auch erhöhte PAK-Konzentrationen auf (Abb.26).

Die höchsten PAK- Konzentrationen wies bei den BfG-Untersuchungen 1994 - 1996 die Station im Breitling auf, die in unmittelbarer Nähe zur Kvaernerwerft gelegen ist. Im Mittel lag der Gehalt für die Summe der 16 untersuchten Verbindungen an dieser Station bei 2,5 mg/kg TM. Die Stationen, die in der Mecklenburger Bucht vor der Küste liegen, wiesen demgegenüber mit 0,3 mg/kg TM PAK (16 lt. EPA) deutlich geringere mittlere Gehalte auf.

Im Greifswalder Bodden lagen die mittleren PAK-Gehalte der Stationen mit höheren TOC-Gehalten um 1 mg/kg TM PAK (16 lt. EPA), während im sandigen Sediment nur Konzentrationen um 0,3 mg/kg TM PAK (16 lt. EPA) auftraten. Die höchsten PAK-Gehalte im Greifswalder Bodden wies die Station im Strelasund mit 1,2 mg/kg TM PAK (16 lt. EPA) auf.

### HCH-Isomere ( $\alpha$ , $\gamma$ -HCH)

In Schleswig-Holstein lagen von den HCH-Isomeren  $\alpha$ - und  $\beta$ -HCH bei den Untersuchungen 1989, 1993 und 1995 häufig im Bereich der Bestimmungsgrenze von 0,5  $\mu\text{g/kg}$  TM oder konnten gar nicht nachgewiesen werden. Häufig war hingegen Lindan ( $\gamma$ -HCH) nachzuweisen. Die höchsten Werte fanden sich in der Schlei bei Lindholm : 6,7  $\mu\text{g/kg}$  TM in 1989, 11  $\mu\text{g/kg}$  TM in 1993 und 2 $\mu\text{g/kg}$  TM in 1995. In der Flensburger Förde lagen die Lindan-Gehalte in den Jahren 1989 und 1993 knapp unter 2  $\mu\text{g/kg}$  TM , 1995 um 0,5  $\mu\text{g/kg}$  TM . In der Lübecker und Neustädter Bucht lagen die Lindan-Gehalte 1989 und 1993 zwischen 2 und 4  $\mu\text{g/kg}$  TM und 1995 bei 1  $\mu\text{g/kg}$  TM.

Die Belastung der Sedimente mit Lindan und  $\alpha$ -HCH (als Summe aus beiden Isomeren) war im Bereich der Warnowmündung und des Greifswalder Boddens 1994 - 1996 in Sedimenten mit hohem TOC-Gehalt deutlich höher als an Stationen mit geringeren TOC-Anteilen. Im Bereich der Küstenstationen in der Meck-

lenburger Bucht fanden sich 1994 - 1996 mittlere Gehalte von Lindan und  $\alpha$ -HCH um 1  $\mu\text{g/kg}$ . Im Breitling lagen sie bei etwa 2  $\mu\text{g/kg}$  und waren mit 6  $\mu\text{g/kg}$  oberhalb des Stadthafens am höchsten. Im Untersuchungsgebiet des Greifswalder Boddens lagen die mittleren Gehalte im Dreijahreszeitraum um 1  $\mu\text{g/kg}$  TM (Summe  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH).

### Polyzyklische lipophile chlorierte Kohlenwasserstoffe (HCB, PCB, DDT-Gruppe)

Die lipophilen, chlorierten Kohlenwasserstoffe reichern sich bevorzugt im Schwebstoff und im Sediment an.

Das IOW untersuchte 1993/94 die Verteilungen von PCB-Kongeneren und Organochlorpestiziden in Oberflächensedimenten der Beltsee, Arkonasee und Pommerschen Bucht, der inneren Küstengewässer Mecklenburg-Vorpommerns (Wismar Bucht, Unterwarnow, Darß-Zingster Boddenkette, Rügensch Bodden, Greifswalder Bodden, Peene und Oderhaff). In Abhängigkeit von der Struktur und Zusammensetzung der einzelnen Sedimente und den physikalisch-chemischen Eigenschaften der chlorierten Kohlenwasserstoffe konnten Unterschiede für die einzelnen Gebiete aufgezeigt werden. Die höchsten Konzentrationen wurden in den inneren Küstengewässern gemessen. Eine Vergleich der Ergebnisse mit Konzentrationen von chlorierten Kohlenwasserstoffen in Nordseesedimenten zeigt etwa zehnfach höhere Werte in der westlichen Ostsee.

### HCB

Hexachlorbenzol (HCB) lag in den Sedimentproben Schleswig-Holsteins 1993 und 1995 zwischen der Bestimmungsgrenze von 0,13  $\mu\text{g/kg}$  TM und 0,2  $\mu\text{g/kg}$  TM. Die höchsten Werte wurden 1993 an den beiden Stationen in der Schlei gemessen, sie betragen 0,32  $\mu\text{g/kg}$  TM (Große Breite) und 0,57  $\mu\text{g/kg}$  TM (Lindholm). Auf gleichem Niveau lagen die HCB-Gehalte 1994 - 1996 an den Küstenstationen vor der Warnowmündung und im Greifswalder Bodden, sie betragen dort 0,2 - 0,6  $\mu\text{g/kg}$  TM. Deutlich höhere HCB-Konzentrationen enthielten die Oberflächensedimente der Unterwarnow und des Breit-

lings: Die höchsten Einzelwerte fanden sich während des Berichtszeitraums mit 4,2 µg/kg TM oberhalb des Stadthafens und mit 7 µg/kg TM in Nähe der Werft.

### *Polychlorierte Biphenyle (PCB)*

Die PCB-Summengehalte, die von den drei untersuchenden Institutionen gemessen wurden, können nicht direkt miteinander verglichen werden. Das LANU SH hat zehn PCB-Kongeneren bestimmt, die BfG Berlin sieben und das IOW 23 PCB-Kongeneren.

Das PCB-Verteilungsmuster der zehn Kongeneren (Nr. 28, 31, 52, 101, 105, 118, 138, 153, 156 und 180) zeigte 1989, 1993 und 1995 in allen Sedimentproben Schleswig-Holsteins höhere Konzentrationen bei den höherchlorierten Kongeneren (Nr. 138, 153 und 180). Die Gehalte der niederchlorierten PCB lagen hingegen überwiegend unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,5 µg/kg TM.

Die gemittelten PCB-Summenkonzentrationen aus den Ergebnissen der Jahre 1989, 1993 und 1995 lagen für die Flensburger Förde bei Glücksburg bei 35 µg/kg TM (ohne 1989), für die Kieler Innenförde bei 30 µg/kg TM, für die Schlei und die Eckernförder Bucht bei 14 - 17 µg/kg TM, für Kieler Außenförde, Lübecker und Neustädter Bucht bei 3 - 9 µg/kg TM und an der küstenfernen Station „Sagasbank Ost“ in der Mecklenburger Bucht fanden sich Einzelwerte von 1 - 6 µg/kg TM.

Vom IOW wurde die höchsten PCB-Summenkonzentrationen (23 Kongeneren) 1993/94 in den inneren Küstengewässern Mecklenburg-Vorpommerns gemessen: In der Unterwarnow mit bis 214 µg/kg TM PCB. Höhere Werte traten auch in der Wismar Bucht (4,8 - 113 µg/kg TM PCB), im Oderhaff (6,3 - 8,3 µg/kg TM PCB) sowie in den Akkumulationsgebieten der Lübecker Bucht (2,6 - 11,4 µg/kg TM PCB) und des Arkonabekens (2,2 - 8,5 µg/kg TM PCB) auf.

Bei den Untersuchungen der BfG Koblenz in den Küstengewässern Mecklenburg-Vorpommerns fanden sich erhöhte PCB-Konzentrationen wie erwartet in Sedimenten mit höheren Gehalten an organischer Substanz. Der Maximalkonzentration von 214 µg/kg TM PCB, die das IOW als Summe von

23 PCB-Kongeneren 1993/94 in der Unterwarnow ermittelte, stehen die Gehalte aus 10 PCB-Verbindungen gegenüber, die die BfG Berlin bestimmt hat. Im Bereich der Unterwarnow und des Breitlings lagen diese 1994 - 1996 zwischen 28 und 50 µg/kg TM. In den vorgelagerten Küstensedimenten, mit ihren geringeren TOC-Gehalten, überschritten sie in diesem Zeitraum 14 µg/kg TM nicht (siehe Abb.27). In Sedimenten des Greifswalder Boddens lagen die PCB-Summengehalte aus 10 Verbindungen auch in den Sedimenten mit vergleichbaren TOC-Anteilen deutlich unter denen der Unterwarnow.

### *DDT-Gruppe*

Die Tatsache, dass sich erhöhte Schadstoffkonzentrationen in Sedimenten mit erhöhten Gehalten organischer Substanz finden, zeigte sich auch beim DDT und seinen Metaboliten. Die höchsten Konzentrationen an DDT-Verbindungen fand das IOW 1993/94 in den inneren Küstengewässern, in der Unterwarnow zum Beispiel bis 85 µg/kg TM DDT (Summe von p, p'-DDT, o, p'-DDT, p, p'-DDE und p, p'-DDD). Die DDT-Summengehalte der BfG Berlin aus dieser Region waren für den Zeitraum 1994 - 1996 geringer. Obgleich dabei die Summe aus sechs DDT-Verbindungen bestimmt wurden (zusätzlich o, p'-DDE und-DDD), lagen sie in Unterwarnow und Breitling nur zwischen 24 und 64 µg/kg TM. Die Stationen vor der Küste lagen mit 2- 6 µg/kg TM deutlich darunter.

Die Gehalte im Greifswalder Bodden lagen im Mittel dieser drei Jahre zwischen 2 und 12 µg/kg TM DDT-Verbindungen, der höchste Einzelwert wurde mit 27 µg/kg TM im Strelasund gefunden. An der Station, die im Mündungsbereich des Peenestroms liegt (GWB5), lagen die DDT-Gehalte mit 6 - 10 µg/kg TM höher, als aufgrund des dortigen, vorwiegend sandigen Sediments zu erwarten wäre. Eine mögliche Erklärung wäre der Einfluss der Oder über das Kleine Haff. Ähnliche Ergebnisse ergaben auch andere Untersuchungen der BfG in dieser Region.

### *Polychlorierte Dibenzodioxine, -furane (PCDD und PCDF)*

Im Bereich der schleswig-holsteinischen Ostseeküste wurde im September 1993 im Rahmen einer Sonderuntersuchung die Sedimentbelastung mit PCDD und PCDF untersucht. Bestimmt wurden die Gehalte des sog. Seveso-Gifts (2,3,7,8-TCDD) und verschiedener niedriger und höher chlorierter Kongenere. Ferner wurden die Summehalte an chlorierten Dioxinen und Furanen sowie die Toxizitätsäquivalente nach BGA und NATO/CCMS berechnet. Die Gehalte an 2,3,7,8-TCDD variierten 1993 zwischen <0,2 ng/kg TS in der Schlei (Große Breite und Lindholm) und am Kieler Leuchtturm und maximal 0,63 ng/kg TS in der Neustädter Bucht. Der Median von zehn Sedimentproben lag bei 0,33 ng/kg TS und somit nur wenig über den analytischen Bestimmungsgrenze.

Die Summehalte für polychlorierte Dibenzodioxine (Summe PCDD) variierten 1993 zwischen 0,09 µg/kg TS (Station Leuchtturm Kiel) und maximal 0,56 µg/kg TS in der Neustädter Bucht und in der Flensburger Förde. Der Median lag bei 0,33 µg/kg TS. Je höher

die Einzelverbindungen chloriert waren, desto größer war ihr Anteil an der Gesamtsumme der PCDD. Von den Einzelkomponenten dominierte das Octachlordibenzodioxin (OCDD).

Die berechneten Toxizitätsäquivalente (TE nach BGA bzw. I-TE nach NATO/CCMS) variierten zwischen 2,4 (2,9) ng/kg TS (Station Leuchtturm Kiel) und maximal 15,8 (17,3) in der Neustädter Bucht. Toxizitätsäquivalente >10 ng/kg TS wurden auch in der Flensburger Förde/Höhe Glücksburg und in der Lübecker Bucht/Walkyriengrund festgestellt.

Die Summehalte für die polychlorierten Dibenzofurane (Summe PCDF) variierten 1993 zwischen 0,19 µg/kg TS (Station Flensburger Außenförde/Falshöft) und maximal 1,8 µg/kg TS in der Neustädter Bucht. Der Median lag bei 0,24 µg/kg TS. Je höher die Einzelverbindungen chloriert waren, desto größer war ihr Anteil an der Gesamtsumme der PCDF. Von den Einzelkomponenten dominierte das Octachlordibenzofuran (OCDF).

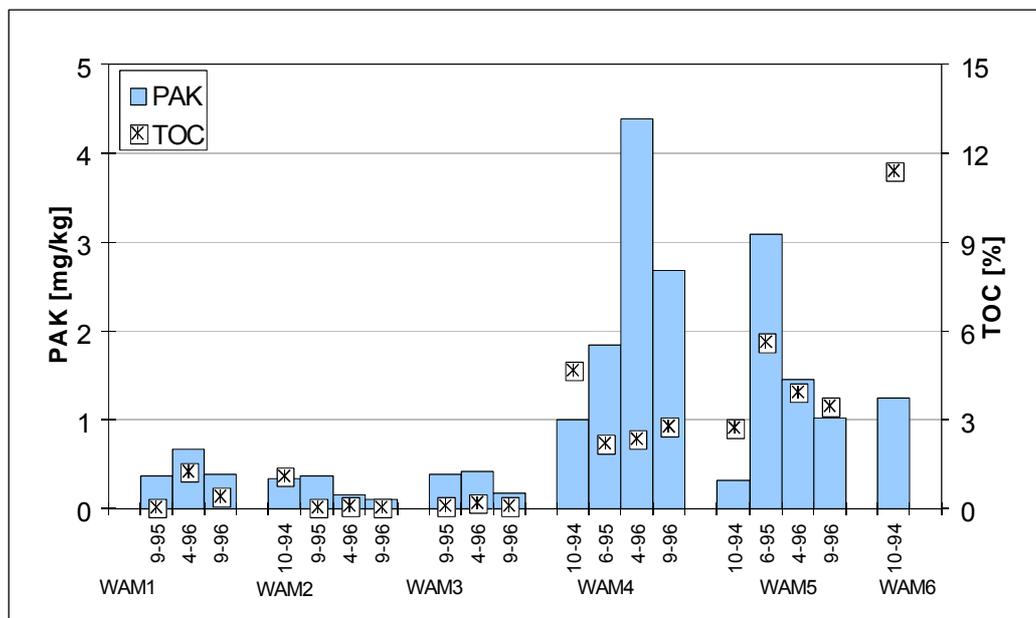


Abb. 26: PAK-Gehalte in Oberflächensedimenten an 6 Stationen der Warnow-Mündung 1994 - 1996 (PAK = Summe aus 16 Verbindungen gemäß EPA-Liste).

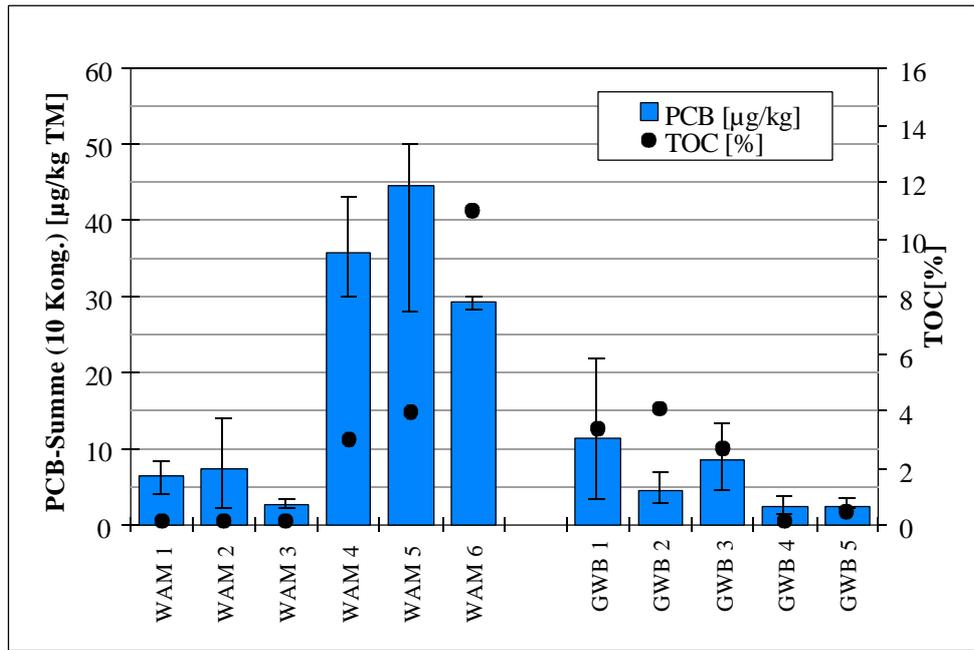


Abb. 27: Mittlere PCB-Gehalte (mit Maximal- und Minimalwerten) in Oberflächensedimenten an sechs Stationen in der Warnow-Mündung und an fünf Stationen im Greifswalder Bodden, sowie mittlere TOC-Gehalte, 1994 - 1996. (PCB = Summe von 23 Kongeneren). Quelle: BfG Berlin