### OSTSEE-MONITORING DIE SCHWERMETALL-SITUATION IN DER OSTSEE IM JAHRE 2004

von

C. Pohl, U. Hennings und T. Leipe

Institut für Ostseeforschung Warnemünde an der Universität Rostock

Im Auftrag des Bundesamtes für Seeschifffahrt und Hydrographie Hamburg

> Warnemünde Juni 2005

**POHL, C.; HENNINGS, U., LEIPE, T.:** Die Schwermetall- Situation in der Ostsee im Jahre 2004

#### Inhaltsverzeichnis

		Seite
Zusa	mmenfassung	1
Sum	mary	1
1.	Einleitung	2
2.	Probenahme	3
2.1	Probenaufarbeitung	5
2.2	Qualitätssicherung	6
3	Ergebnisse und Diskussion	8
3.1	Verteilungsmuster der Metallkonzentrationen in der gelösten und partikulären Phase an den in 2004 beprobten Stationen und Tiefen Cadmium Blei Kupfer Zink Quecksilber	8 9 9 10 10
3.2	Spurenmetall-Trends zwischen den Jahren 1993-2004 an Stationen in der westlichen und zentralen Ostsee	21
3.3	Ergebnisse aus den Sedimentuntersuchungen	28
4.	Schlussfolgerungen	32
Dank	sagung	33
5.	Literaturverzeichnis	33
6.	Anhang Tabelle Messergebnisse Monitoringbeprobung / Wasser Februar 2004	

#### Zusammenfassung

Wie in den Vorjahren wies die Schwermetallverteilung im Ostseewasser im Jahr 2004 keine deutlichen oder gesundheitsgefährdenden Veränderungen auf. Regionale Konzentrationserhöhungen wie sie z. B. in den letzten Jahren in der westlichen Ostsee zu beobachten sind, werden auf den sehr variablen Schwebstoffanteil in der Wassersäule zurückgeführt.

Veränderungen, hervorgerufen durch den Salzwassereinbruch von Februar 2003 spiegeln sich vor allem in der vertikalen Schwermetallverteilung im Tiefenwasser des Bornholmbeckens und Gotlandbeckens wieder, während im Landsorttief weiterhin stagnierende Bedingungen anzutreffen sind. Im Gegensatz zu den stark erniedrigten Schwermetallkonzentrationen unterhalb der Redoxklinen während der lang anhaltenden Stagnationsperioden, sind die Metallkonzentrationen für Cddiss, Cudiss, Zndiss und Pbdiss im Oberflächenund Tiefenwasser vergleichbar. Allerdings ist bereits eine leichte Zunahme der CdSPM, CuSPM und ZnSPM mit der Tiefe zu beobachten, welches auf den Beginn einer neuen Stagnationsperiode schließen lässt. Auf die Langzeittrends der hier untersuchten Metalle, hatte der Salzwassereinbruch 2003 nur geringe Auswirkungen auf das Oberflächen- und Tiefenwasser der zentralen Ostsee.

Bei einer quantitativen Abschätzung sollte der Frage nachgegangen werden, ob die Langzeit-Änderungen der Schwermetall-Trends im Oberflächen- und Tiefenwasser der zentralen Ostsee das Ergebnis von fluktuierenden anthropogenen Einträgen aus der Atmosphäre und den Flüssen sind, oder ob diese Ergebnisse auf einen "Rückkopplungsmechanismus" zurückzuführen sind, der die Stabilisierung des anoxischen Tiefenwasserkörpers sowie die irreversiblen diffusiven Schwermetallflüsse über die Redoxgrenzschicht einschließt.

Abschätzungen der diffusiven und partikulären internen Schwermetallflüsse und Exporte zeigen unter Berücksichtigung der aktuellsten Daten von HELCOM (2004), das ca. 50 % der Cd-einträge, ca. 53 % der Pb-einträge, ca. 63 % der Zn-einträge und ca. 60 % der Cu-einträge in die Ostsee durch interne geochemische Prozesse an der Redox-Grenzschicht eliminiert werden, und im Sediment angereichert werden.

Die Schwermetallkonzentrationen in den Sedimenten der westlichen Ostsee (BLMP-Stationen) lassen bisher noch keinen gesicherten zeitlichen Trend erkennen (1998 bis 2004). Die zwischenjährlichen Schwankungen auf den Stationen sind zum Teil erheblich größer, als deren lokale (kleinräumige) Variabilität. Der Belastungsschwerpunkt "Altlast Lübecker Bucht" wurde durch Abdeckung mit unkontaminierten Sedimenten eingedämmt. Eine Normalisierung in diesem Gebiet ist für die Zukunft zu erwarten. Für die Ursachen der erhöhten Hg-Gehalte im westlichen Arkonabecken gibt es noch keine Anhaltspunkte. Hier sollen spezielle Untersuchungen eines Sedimentkernes im Jahre 2005 weiterhelfen.

#### Summary

In general the 2004 results of heavy metal concentrations in the Baltic Sea revealed no pronounced changes compared to previous years. Regional and temporal limited variations of trace metal concentrations, which have been observed periodically in the western Baltic, have been attributed to the changing enrichment of suspended matter in the water column.

Changes induced by the main saltwater inflow event in February 2003 were observed in the vertical trace metal distribution in the Bornholm- and Gotland Basin with nearly homogeneous concentrations for Cddiss, Cudiss and Zndiss in surface- and deep waters. For the contents of CdSPM, CuSPM and ZnSPM a slight increase was observed with depth, a possible hint for the beginning of a new stagnation period. Still stagnant conditions with anoxia and very low trace metal conditions were noticed below 100m in the Landsort Deep. Long term trends were only slightly influenced by the saltwater inflow event in the central Baltic Sea.

The question has been discussed, if long-term trace metal trends in surface- and deep waters of the Gotland Basin (Central Baltic) are a result of enhanced / reduced input to the Baltic Sea or if they are related to a

"feedback mechanism" including the stabilisation of the anoxic deep water regime and the irreversible trace metal export by diffusive exchange across the oxic-anoxic interface.

Estimations of the diffusive and particulate internal trace metal fluxes and export rates showed under consideration of the data from the pollution load compilation (latest revision) (HELCOM 2004), that about 50% of the Cd-input; 53% of the Pb-input; 63% of the Zn-input and 60% of the Cu-input into the Baltic Sea, are eliminated by internal biogeochemical processes at the oxic-anoxic interface.

Heavy metal concentrations in sediments of the western Baltic Sea (BLMP-stations) still not show a significant temporal trend (1998 to 2004). Inter annual variability at the stations is partly much higher than the local (small scale) variability of the trace metals. The local "hot spot" Lübeck Bay was capped by uncontaminated sediments. A normalisation of the situation at this site is to be expected for the next future. The cause of the enriched Hg-concentrations in sediments of the station in the western Arkona Basin is still unclear. Special investigations at a sediment core from this station in 2005 should contribute to the solution of this problem.

#### 1. Einleitung

Die Schwermetallüberwachung der Ostsee wurde im Jahr 2004 durch das Institut für Ostseeforschung zum vierzehnten mal durchgeführt. Grundlage bildet die Verwaltungsvereinbarung mit dem Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie (BSH) in Hamburg und Rostock. Das Jahr 2004 wurde durch keine außergewöhnlichen Ereignisse geprägt.

Im Februar 2004 wurde die alljährliche flächendeckende Beprobung der westlichen und zentralen Ostsee, durchgeführt, um langfristige Änderungen der Schwermetallsituation im Ostseewasser zu dokumentieren. Neben den tabellarischen Darstellungen zur Qualitätskontrolle wurden die Ergebnisse vom Februar 2004 an den beprobten Stationen vergleichbar zu den Vorjahren graphisch dargestellt, und im Zusammenhang mit den Vorjahresergebnissen diskutiert. Die Häufigkeitsverteilungen geben einen Hinweis darauf, in welchem Konzentrationsbereich die verschiedenen Parameter am häufigsten anzutreffen sind, und ob sich eine Verschiebung des Konzentrationsbereiches zum Vorjahr ergeben hat. Die Trendauswertungen für die westliche Ostsee, sowie für das Oberflächenwasser und das Tiefenwasser der zentralen Ostsee wurden mit den Daten von 2004 ergänzt. Mit diesem Datensatz wird eine Stagnationsperiode zwischen zwei Salzwassereinbrüchen 1993-2003 dokumentiert. Die Schwermetallverteilung an den Stationen im Bornholm Becken (213), Gotland Becken (271) und Landsorttief (284) wurden als Tiefenprofile dargestellt. Im Anhang sind die Messwerte für das Schwermetallmonitoring im Wasser und in Schwebstoffen sowie Angaben zur Qualitätssicherung tabellarisch zusammengefasst.

Neben der Berichtserstattung zur Schwermetallsituation im Ostseewasser wird 2004 erstmalig auch das Sedimentmonitoring im Rahmen dieser Auswertung berücksichtigt. Im Arbeitsplan für das Jahr 2004 wurde festgelegt, künftig auf nur noch 4 der ursprünglich 8 Stationen des BLMP das Sedimentmonitoring für Schwermetalle fortzusetzen. Diese Reduzierung ergab sich einerseits aus Einsparungszwängen, andererseits erwiesen sich einige Stationen auch als ungeeignet für ein geochemisches Sedimentmonitoring.

- Die Station M1 in der Kadet-Rinne wurde bereits nach der Beprobung 2002 aufgegeben, da hier ein Restsediment (Geschiebemergel, Steine) ansteht, welches mehrfach sogar Beschädigungen an der Probenahmetechnik verursachte.
- Aus ähnlichen Gründen wurde auch die Station K3 (Adlergrund) 2003 letztmalig beprobt und analysiert.
- Die Station K8, nordwestlich Hiddensee, war ebenfalls zur Streichung vorgesehen, ist in dem vorliegenden Bericht aber noch enthalten und wird auch 2005 nochmals bearbeitet (Arbeitsplan 2005). Über das weitere Schicksal dieser Station muß im Arbeitsplan für 2006 entschieden werden.
- Die Station LB2 in der Lübecker Bucht, gelegen auf einer historischen Altlast, wurde auf Anweisung der zuständigen Behörden mit unkontaminierten Baggersedimenten abgedeckt, um eine weitere Verfrachtung des Materials der historischen Verklappung zu unterbinden. Die Fortführung

dieser Station hat sich somit erübrigt. Eine Beobachtung der zukünftigen Entwicklung dieses Gebietes wird durch die weitere Bearbeitung der Station LB1 gewährleistet. Die Ergebnisse eines speziell zur Altlastproblematik durchgeführten IOW-Projektes wurden zur Publikation eingereicht und befinden sich zur Zeit im Druck: Leipe et al. "Ecotoxicity assessment of natural attenuation effects at a historical dumping site in the western Baltic Sea" Marine Pollution Bulletin.

Somit konzentriert sich das umweltgeochemische Monitoring in den kommenden Jahren auf die beiden großen Beckengebiete Mecklenburger Bucht und Arkonabecken, die mit ihren feinkörnigen Schlicksedimenten wichtige Akkumulationsgebiete für umweltrelevante Schadstoffe darstellen. Dies entspricht auch den Zielen eines Vorschlages für ein ostseeweites geochemisches Monitoring, welcher von einer Expertengruppe bei HELCOM-MONAS erarbeitet wurde (siehe Bericht 2003).

#### 2. Probenahme

Die Monitoringbeprobung der Wasserproben erfolgte im Jahr 2004 zwischen dem 11.2.-22.2.2004 mit FS "GAUSS". Angaben zu den Stationen sind in Abbildung 1 und Tabelle 1 zusammengefasst.



Abb. 1 Stationskarte: Probenahme von Wasserproben

Fig. 1 Stationmap: Sampling of water samples Tab. 1 Stationen Schwermetalle im Ostseewasser, Februar 2004

Station	Grad Nord	Grad Ost	Stationstiefe (m)	Tiefenbeprobung (m)
012 / M2	54°18,90'	11°33,00'	25	5, 15
030 / K8	54°43,40'	12°47,00'	22	5, 15
046 / M1	54°28,00'	12°13,00'	27	5, 15, 20
069 / K7	55°00,00'	13°18,00'	46	5, 15, 35
109 / K4	55°00,00'	14°05,00'	47	5, 15, 35
113 / K5	54°55,50'	13°30,00'	47	5, 15, 35
213 / K2	55°15,00'	15°59,00'	91	10, 15, 50, 65, 80
222	55°13,00'	17°04,00'	93	5, 50
250	56°05,00'	19°10,00'	124	5, 50
253	55°50,40'	18°52,00'	99	5, 50
256	55°19,60'	18°15,10'	79	5, 50
259 / K1	55°33,00'	18°24,00'	90	10, 50, 80
260	56°38,00'	19°35,00'	148	5, 50
263	56°20,80'	19°22,70'	136	5, 50
271 / J1	57°18,30'	20°04,60'	249	10,30,50,60,65,70,75,80,85
				,90,100,110,120,125,
				130,135,140,150,160,170,
				180,200,225,237
284	58°35,00'	18°14,00'	440	10,50,75,100,125,150,
				200,250,300,350,400,440
272	57°04,30'	19°49,80'	212	5, 50

Table 1Trace metal stations in seawater from February 2004

### Tab. 2

BLMP-Stationen Schwermetalle im Sediment, Gesamtübersicht

#### Table 2

BLMP-trace metal stations in sediment, general overwiew

Station	Zielpositio	n	Wassertiefe	Gebiet	Sediment	Daten verfügbar
BLMP	Nord	Ost	m			
LB 1	54° 06.0	11° 10.0	23	Lübecker Bucht	Schlick	1998 bis 2004
LB 2	$54^{\circ}  05.0$	11° 00.0	23	Lüb.B. Altlast	Schlick	1998 bis 2003
				Mecklenburger		
M 2	54° 18.9	11° 33.0	24	Bucht	Schlick	1998 bis 2004
M 1	54° 28.0	12° 13.0	25	Kadet-Rinne	Restsediment	1998 bis 2002
K 8	54° 43.4	12° 47.0	23	NW Hiddensee	Sand	1998 bis 2004
K 7	55° 00.0	13° 18.0	47	Arkonabecken W	Schlick	1998 bis 2004
K 4	$55^{\circ} 00.0$	14° 05.0	48	Arkonabecken O	Schlick	1998 bis 2004
K 3	54° 38.0	14° 17.0	29	Adlergrund	Sand/Steine	1998 bis 2003

4



Abb. 2 Karte der Sediment Probenahmestationen des BLMP (Ostsee). Die Station LB2, M1, und K3 sind seit 2003 vom Programm gestrichen.

Figure 2 Map of sediment stations in the frame of BLMP (Baltic Sea). The stations LB2. M1 and K3 are removed from the programme since 2003.

#### 2.1 Probenaufarbeitung

Bezüglich der Probenvorbereitung, Analytik und Messung von Schwermetallen in der "Matrix Wasser" kamen die gleichen Methoden und Messgeräte wie in den letzten Berichtsjahren zum Einsatz. Detaillierte Beschreibungen dazu finden sich bei Pohl 1994, 1997, Pohl et al.2001 sowie in den ICES / HELCOM Guidelines (ICES 2004).

Die Gewinnung, Vorbereitung und Analyse der Sedimentproben erfolgte entsprechend den im Arbeitsprogramm festgelegten Schritten und Verfahren, entsprechend den ICES / HELCOM Guidelines (ICES 2004). Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3, 9, 10 und 11 zusammengefaßt.

6

Tab. 3

Allgemeine Informationen und Metadaten zur Sedimentbeprobung 2004 mit dem Multi-Corer (MUC)

Table 3

General information and metadata of sediment sampling 2004 by Multicorer (MUC)

Datum	Zeit	Reise-Nr.	IOW Nr.	Nord	Ost	W.T. (m)	Gerät	Station	Gebiet	Sediment
10.06.2004	10:40	40/04/14	280 000	54°06.01	11°09.99	23,5	MUC	LB 1	Lüb. Bucht	Schlick
10.06.2004	17:43	40/04/14	280 020	54°18.98	11°33.07	24,5	MUC	M 2	Meckl. B.	Schlick
									NW	
11.06.2004	07:02	40/04/14	280 040	54°43.40	12°46.81	23	MUC	K 8	Hiddensee	Sand
11.06.2004	10:20	40/04/14	280 050	54°59.98	13°18.01	47	MUC	K 7	Arkona-B.	Schlick
11.06.2004	14:32	40/04/14	280 060	54°59.93	14°05.01	48	MUC	K 4	Arkona-B.	Schlick
25.07.2004	06:44	44/04/11	281 710	54°18.89	11°32.88	25	MUC	M 2	Meckl. B.	Schlick

#### 2.2 Qualitätssicherung

#### Wasser

Zusätzlich zur internen Methodenabsicherung nahm unser Labor an der QUASIMEME Performance Study 2004 (Round 37); Exercise 607 für Metalle im Meerwasser teil. Als zertifiziertes Referenzmaterial wurde NASS-5 eingesetzt (Tab.:4).

Um Kosten zu sparen, wurde die interne analytische Qualitätssicherung für die gelösten Metallkonzentrationen zusätzlich mit Hilfe eines Substandards (unfiltriert) von der Station 213/30m durchgeführt (Tab.:5). Die Qualitätssicherung in suspendiertem partikulären Material (SPM) wurde mit Hilfe des zertifizierten Referenzstandards MESS-2 und Quecksilber mit Hilfe von CRM 579 parallel zur Probenaufarbeitung durchgeführt (Tab.:6 & Tab.:7). Als Ergänzung sind auch in diesem Jahr in Tabelle 8 Filterblanks aufgeführt, die parallel zu den Probenaufarbeitungen des suspendierten Materials bearbeitet wurden. Die Nachweisgrenzen sowie Quasimeme Z-scores befinden sich in der vom BSH vorgegebenen Tabelle im Anhang.

#### Sediment

Die Qualität der in unseren Labors produzierten Daten wird durch regelmäßige Kontrollmessungen an zertifizierten Sediment-Standards überprüft. Außerdem wurde im zweiten Halbjahr 2004 das Material des QUASIMEME-Ringvergleiches Ex. 632, R. 38 Metals in Sediment QTM 068 MS und QTM 069 MS analysiert. Die Ergebnisse dieser Runde werden dem BSH zur Verfügung gestellt, sobald sie bei uns eingegangen sind. Siehe Tabelle im Anhang.

Tab. 4

Qualitätssicherung von Metallen in der gelösten Phase mit zertifiziertem Referenzmaterial -NASS 5-

Table 4

Quality assurance of metals in the dissolved phases with CRM-NASS 5

NASS-5	Cd (ng/kg)	Cu (ng/kg)	Pb (ng/kg)	Zn (ng/kg)	CASS-3	Mn (ng/kg)
Soll	23+-3	297+-46	8+-5	102+-39	Soll	2510+-360
AprJul.2004	n=3	n=3	n=3	n=3	AprJul.2004	n=5
Mean	19,0	289,7	7,3	95,3	Mean	2785
STDEV	0,5	16,7	1,7	14,6	STDEV	224
%	2,7	5,8	23,4	15,3	%	8

#### Tab. 5

Qualitätssicherung von Metallen in der gelösten Phase mit Hilfe von Substandard; Station 213, 30m Tiefe

#### Table 5

Quality assurance of metals in the dissolved phases with substandard (Station 213, 30m depth)

Substdandard	Cd (ng/kg)	Cu (ng/kg)	Pb (ng/kg)	Zn (ng/kg)
AprJul.2004	n=9	n=9	n=9	n=9
Mean	10,8	536,2	30,7	611,6
STDEV	1,4	15,6	5,4	67,8
%	13,1	2,9	17,5	11,1

Tab. 6

Qualitätssicherung von Quecksilber im Meerwasser mit zertifiziertem Referenzmaterial -CRM 579-

Table 6

Quality assurance of mercury in seawater with CRM-579

CRM 579	Hg (ng/dm <sup>3</sup> )
Soll	1,85+-0,2
FebApr.2004	n=6
Mean	2,27
STDEV	0,088
%	3,9

#### Tab. 7

Qualitätssicherung von Metallen in der partikulären Phase mit zertifiziertem Referenzmaterial -MESS-2

Table 7 Quality assurance of metals in the particulate phases with CRM-MESS 2

MESS-2	Cd (µg/g)	Cu(µg/g)	Pb (µg/g)	Zn(µg/g)	Mn (µg/g)	As (µg/g)
Soll	0,24+-0,01	39,3+-2,0	21,9+-1,2	172+-16	365+-21	20,7+-0,8
SepDez.2004	n=13	n=13	n=13	n=13	n=13	n=12
Mean	0,24	37,3	23,0	171	358	26,4
STDEV	0,01	2,9	1,3	8	19	1,3
%	3,05	7,7	5,5	4,8	5,2	4,7

#### Tab. 8

Überprüfung der Filterblanks nach Reinigung (Nuclepore; 47mm, 0,4µm). Im Verhältnis zur Probe, gehen die Filterblanks je nach Beladung der Filter mit 0,5-4% als Fehlerkorrektur ein.

Table 8

Check up of filterblanks (Nuclepore; 47mm,  $0,4\mu$ m). In relation to the sample, the error correction is considering with 0,5-4%.

	Pb ng/Filter	Cd ng/Filter	Cu ng/Filter	Zn ng/Filter	Mn ng/Filter	As ng/Filter
JanDez.2004	n=8	n=8	n=8	n=8	n=8	n=8
Mean	1,0	0,2	1,6	4,6	0,4	0,13
STDEV	0,6	0,1	0,4	2,4	0,3	0,37

#### 3. Ergebnisse und Diskussion

Für die graphischen Darstellungen der Verteilungsmuster (Abb.3) wurde die Konzentrationsangabe ng/kg für gelöste Metalle beibehalten. Für die graphische Auswertung der Tiefenprofile (Abb. 10-12) und der Trends (Abb. 13-17) wurde die in der internationalen Literatur geforderte Konzentrationsangabe nmol/kg für die gelöste Phase gewählt. Bei den Konzentrationsangaben in SPM (suspendiertem partikulärem Material) wird zwischen der massenbezogenen Konzentrationsangabe ( $\mu g/g$ ), und der volumenbezogenen Konzentrationsangabe (ng/dm<sup>3</sup> bzw. nmol/dm<sup>3</sup>) differenziert. Während die massenbezogene Konzentrationsangabe die Beladung des SPM mit Metallen beschreibt, und somit einen direkten Vergleich zu den Konzentrationen im Sediment darstellt, ist die volumenbezogene Konzentrationsangabe abhängig vom Anteil des Schwebstoffs in einem Liter Meerwasser. Somit kann diese Konzentrationsangabe zum direkten Vergleich mit den gelösten Metallkonzentrationen im Wasser herangezogen werden. Es ist darauf zu achten, dass bei den Grafiken in diesem Bericht alle drei Konzentrationsangaben vorkommen können. Die zusammenfassenden Datentabellen im Anhang enthalten neben den massenbezogenen Ergebnissen für Schwermetalle in SPM ( $\mu g/g$ ) auch die volumenbezogenen Ergebnisse in (ng/dm<sup>3</sup>).

#### 3.1 Verteilungsmuster der Metallkonzentrationen in der gelösten und partikulären Phase an den im Jahre 2004 beprobten Stationen und Tiefen

Wie in den vorangegangenen Jahren konzentrierten sich auch 2004 die Untersuchungen auf die gelösten und partikulären Anteile der Metalle Cadmium, Kupfer, Blei und Zink, auf die Quecksilberkonzentrationen (gesamt) sowie auf das Mangan als redoxsensitives Metall zur Charakterisierung von Prozessen in den tieferen Ostseebecken. Der gegenwärtige Kenntnisstand zur Geochemie dieser Metalle in der Ostsee, sowie Interpretationen zu bestimmten Ausnahmesituationen und vertikalen Verteilungen wurden in den vorangegangen Berichten (Pohl et al. 1995, 1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004) zum Schwermetallmonitoring sowie in verschiedenen Publikationen (Pohl & Hennings 1999; Pohl et al. 2002; Neretin et al. 2003; Pohl et al. 2004; Dippner & Pohl 2004) beschrieben. Im Februar 2004 variierte der Schwebstoffanteil in der westlichen und zentralen Ostsee vergleichbar zum Vorjahr zwischen 0,2-0,5

mg/dm3 (Abb. 4). Der Schwebstoffanteil in der Wassersäule ist vor allem bei der Berechnung der "volumenbezogenen Schwermetallgehalte in suspendiertem partikulären Material" (SPM) von Bedeutung.

#### Cadmium

Die gelösten Cadmiumkonzentrationen (Cddiss) in der westlichen Ostsee variieren ähnlich wie im Vorjahr um 12 ng/kg und gehen in der zentralen Ostsee geringfügig auf Werte um 10 ng/kg zurück (Abb. 3; Abb. 7). Im bodennahen Wasser des Bornholmbeckens welches im Februar 2003 durch den Salzwassereinbruch ausgetauscht wurde, sind die höchsten Konzentrationen mit 20 ng/kg zu verzeichnen.

Während andauernder Stagnationsperioden, kommt es auch in den bodennahen Bereichen und Sedimenten des Bornholmbeckens zu anoxischen Verhältnissen und es erfolgt eine Anreicherung schwerlöslicher Metallsulfide in den Oberflächensedimenten. Möglicherweise sind die erhöhten Cddiss im bodennahen Wasser des Bornholmbeckens auf Cd-Einträge aus den Porenwässern der Oberflächensedimente zurückzuführen.

Auch das anoxische Tiefenwasser des Gotlandbeckens wurde ab Mai 2003 ausgetauscht (Feistel et al. 2003), d. h. durch Unterschichtung von salzhaltigerem Wasser wurde der tiefere anoxische Wasserkörper nach oben gedrückt, und vermischte sich teilweise mit den darüber liegenden Wassermassen. Die niedrigeren Cddiss in den Tiefenhorizonten um 80m und 110m sind auf diesen Prozess zurückzuführen.

Bezüglich der Cd-Gehalte in der Schwebstoffphase ist ein kontinuierlicher Anstieg von der Oberfläche zur Tiefe in allen 3 Becken zu verzeichnen, sehr deutlich wird dieses im Gotlandbecken. Durch den Salzwassereinstrom wurde das Tiefenwasser des Gotlandbeckens mit Sauerstoff versorgt, gleichzeitig fand eine Oxidation der gelösten Mn II Spezies zu partikulären Mn IV Spezies statt, die jetzt wiederum eine geeignete Adsorptionsoberfläche und ein geeignetes Transportmedium für andere Metalle darstellen, so auch für Cd.

Seit ca. 4 Jahren werden auch im Landsorttief (Abb. 12) mehr oder weniger stabile anoxische Verhältnisse unterhalb 100m angetroffen. Entsprechend gehen die Cddiss auf Werte <3 ng/kg unterhalb 100m zurück, während die Cd-Gehalte in der Schwebstoffphase ab 100m von 0,1 ng/dm<sup>3</sup> auf Werte um 0,8 ng/dm<sup>3</sup> im bodennahen Bereich ansteigen.

#### Blei

Im Jahre 2004 variieren die gelösten (Pbdiss) (Abb. 3) und partikulären (PbSPM) Bleikonzentrationen (Abb. 4) in der westlichen Ostsee zwischen 10-20 ng/kg bzw. 10-20 ng/dm<sup>3</sup>, in der zentralen Ostsee gehen diese Konzentrationen auf 5-6 ng/kg bzw. ng/dm<sup>3</sup> zurück (Abb. 8). Sie sind damit vergleichbar zu den Konzentrationen im Vorjahr. Am häufigsten werden die Konzentrationsbereiche zwischen 4-10 ng/kg frequentiert. Der schwebstoffgebundene volumenbezogene Bleianteil entspricht wie im letzten Jahr ca. 50% der Gesamtkonzentrationen in der Wassersäule.

Auffällig hohe gelöste und partikuläre Bleikonzentrationen sind in der Wassersäule des Gotlandbeckens zu beobachten. Diese erhöhten Bleikonzentrationen sind im Bereich der Halokline anzutreffen, und fallen mit den partikulären Manganmaxima zusammen.

#### Kupfer

Im Februar 2004 sind die gelösten und partikulären Kupferkonzentrationen (Cudiss), Cu(SPM) vergleichbar zum Vorjahr am häufigsten im Konzentrationsbereich zwischen 300-600 ng/kg und <8 ng/dm<sup>3</sup> anzutreffen (Abb. 3-6). Im Bornholmbecken (Abb. 10) ist im Gegensatz zum Vorjahr eine Abnahme der Cudiss Konzentrationen von ~500 ng/kg im Oberflächenbereich auf ~400 ng/kg im bodennahen Bereich zu beobachten. Die niedrigsten Cudiss mit <200 ng/kg sind im Gotlandbecken in den Tiefenhorizonten zwischen 80m und 110m und dem Landsorttief im anoxischen Tiefenhorizont unterhalb 100m anzutreffen.

#### Zink

Die gelösten Zinkkonzentrationen (Zndiss) variieren ähnlich dem Vorjahr zwischen 400-1000 ng/kg (Abb. 3). Die Oberflächenkonzentrationen in der westlichen Ostsee sind um den Faktor 2 höher als in der

## Quecksilber

Ähnlich dem Vorjahr wurde für die Quecksilberkonzentrationen (gesamt) der Bereich zwischen 200-1000 pg/dm<sup>3</sup> am häufigsten angetroffen. Auch die Konzentrationen im Oberflächenwasser (Abb. 9) sind in 2004 vergleichbar zum Vorjahr in der zentralen Ostsee um den Faktor 2 höher als in der westlichen Ostsee. An der Tiefenstation im Gotlandbecken fluktuieren die Hg-konzentrationen in 2004 auf einem niedrigen Niveau als im Vorjahr. Außergewöhnlich hohe Konzentrationen, wie sie in den letzten Jahren in unregelmäßigen Abständen immer wieder im Bereich der partikulären Manganmaxima auftraten, wurden in 2004 nicht beobachtet.

zentralen Ostsee. Die volumenbezogenen partikulären Zinkgehalte (ZnSPM) sind im Jahre 2004 am häufigsten im Bereich zwischen 20-60 ng/dm<sup>3</sup> anzutreffen (Abb. 6). Eine Ausnahme bildet der 220m

Erhöhte Zndiss von ~1600 ng/kg sind im bodennahen Wasser des Bornholmbeckens (Abb.10) zu beobachten, welches ebenfalls auf Austauschprozesse mit den Oberflächensedimenten zurückgeführt wird.

Tiefenhorizont im Gotlandbecken, mit einem maximalen Gehalt von ~200ng/dm<sup>3</sup>.(Abb. 11)

10



Abb.: 3

Verteilungsmuster der gelösten Metallkonzentrationen an den 2004 beprobten Stationen und Tiefen in der Ostsee (siehe Datenanhang)

#### Fig. 3

Distribution of metal concentrations in the dissolved phases in 2004, at the different sampling stations and sampling depth in the Baltic





Verteilungsmuster der Metallkonzentrationen in SPM (volumenbezogen) an den 2004 beprobten Stationen und Tiefen in der Ostsee (siehe Datenanhang)

Fig. 4

Distribution of metalconcentrations in the particulate phases (related to the volume) in 2004, at the different sampling stations and sampling depth in the Baltic





Häufigkeitsverteilungen der gelösten Metallkonzentrationen in der Ostsee, im Februar 2004

Fig. 5

Frequency distribution of metalconcentrations in the dissolved phases in the Baltic; February 2004





Abb. 6

Häufigkeitsverteilungen der Metallkonzentrationen in der Schwebstoffphase (volumenbezogen) in der Ostsee, Februar 2004.

#### Fig. 6

Frequency distribution of metal concentrations in the particulate phases (related to the volume) in the Baltic; February 2004.





Verteilung von Cd und Cu in der gelösten und partikulären Phase im Oberflächenwasser der Ostsee

#### Fig. 7

Distribution of Cd and Cu in the dissolved and particulate phases in surface waters of the Baltic





Verteilung von Pb und Zn in der gelösten und partikulären Phase im Oberflächenwasser der Ostsee

#### Fig. 8

Distribution of Pb and Zn in the dissolved and particulate phases in surface waters of the Baltic



Abb. 9 Verteilung von Quecksilber (gesamt) Hg (tot) im Oberflächenwasser der Ostsee.

#### Fig. 9 Distribution of Hg (total) in surface waters of the Baltic



Vertical distribution of Cd, Pb, Cu sowie Hg (total) und Mn (SPM) im **Bornholm Becken, Februar 2004.** und partikulären (SPM) Phase, Station 213:

particulate (SPM) phases, Hg (total) and Zn in the dissolved (diss) and and Mn (SPM) in the Bornholm





Abb. 11 Station 271: Vertikale Verteilung von Cd, Pb, Cu und Zn in der gelösten (diss) und partikulären (SPM) Phase, sowie Hg (total) und Mn (SPM) im Gotland Becken, Februar 2004. Fig. 11 Station 271: Vertical distribution of Cd, Pb, Cu and Zn in the dissolved (diss) and particulate (SPM) phases, Hg (total) and Mn (SPM) in the Gotland Basin, February 2004.





ß

4

ო

2

0

Mn SPM - Hg tot

Hg tot (pm ol/dm3)



Station 284:

Fig. 12



0,15

0,05

0,00

10

œ

9

4 2

0

NO3 (Jumol/dm3)

ò 20

Cd diss (nmol/kg) 0,10





<del>1</del>,0

0,1



# 3.2 Spurenmetall – Trends zwischen den Jahren 1993-2004 an Stationen in der westlichen Ostsee und zentralen Ostsee (Abb.:13-Abb.:17)

#### Westliche Ostsee

In der Mecklenburger Bucht und im Arkonabecken wird in den Wintermonaten im allgemeinen eine völlig durchmischte Wassersäule angetroffen. Aufgrund der mehr oder weniger starken windbedingten bodennahen Durchmischung ist der Wasserkörper in der westlichen Ostsee häufig mit feinkörnigen Sedimenten angereichert. Für die Trendauswertung in der westlichen Ostsee wurden die Daten aus der Mecklenburger Bucht und dem Arkonabecken berücksichtigt. Dabei sind auch die durch das Orkantief 1999 erhöhten Messwerte in die Auswertung eingegangen. In Anlehnung an das "Third Periodic Assessment" (HELCOM 1996) wurden folgende Stationen für die Auswertung berücksichtigt:

Mecklenburger Bucht: M1 (012), M2 (046)

Arkona Becken: K4 (109), K5 (113), K7 (069), K8 (030)

Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass die Probenahme 1993 im November, 1994 im Mai und seit 1995 im Februar stattfand.

Der Vollständigkeit halber wurden die Daten für die **Salzgehalte** an diesen Stationen ebenfalls dargestellt. Sie variieren zwischen 7-25 in der westlichen Ostsee. Diese doch recht großen Streuungen des Salzgehaltes lassen weiterhin erkennen, dass die westliche Ostsee einer hohen Dynamik in Bezug auf den Austausch von brackigem Wasser als auch von salzhaltigerem Kattegattwasser unterliegt. Ein nicht signifikant abnehmender Trend ist seit 1998 zu beobachten und seit 2002 fluktuieren die Werte auf einem niedrigeren Niveau zwischen 7-17.

Für **Quecksilber gesamt** (**Hgtot**) konnte seit 1997 eine abnehmende Tendenz beobachtet werden, seit 1998 fluktuieren die Werte auf einem niedrigen Niveau, welches die Dynamik in der westlichen Ostsee widerspiegelt. Die erhöhten Konzentrationen 1999 sind auf das Orkantief, die damit verbundene bodennahe Durchmischung und den Eintrag von Oberflächensedimenten in die Wassersäule zurückzuführen. Da bei der Quecksilber (gesamt) Messung unfiltrierte Wasserproben aufgearbeitet werden, wirkt sich dieses auf die "Gesamtkonzentration" besonders stark aus. Seit 2001 fluktuieren die Hg gesamt Konzentrationen auf einem sehr niedrigen Niveau, ein Trend ist nicht zu erkennen.

Die Mehrzahl der **Cddiss** Konzentrationen variiert über den gesamten Zeitraum zwischen 0,1-0,2 nmol/kg. Eine tendenzielle Abnahme fällt bis 1996 auf, welches möglicherweise im Zusammenhang mit dem Salzwassereinbruch 1994 und dem Ausstrom von Cd-armem Tiefenwasser aus dem Gotlandbecken zurückzuführen ist. Bis 1998 ist ein leichter Anstieg, und danach bis 2004 wieder eine tendenzielle Abnahme zu beobachten.

Für **CdSPM** sollten die Jahre 1993/1994 aufgrund der unterschiedlichen Jahreszeiten, und der damit verbundenen Beeinflussung der Wassersäule durch biologische Prozesse nur begrenzt berücksichtigt werden, in den folgenden Jahren bewegen sich die Gehalte zwischen 0,005-0,015 nmol/dm<sup>3</sup>. Seit 1997 ist ein ansteigender Trend bis 2000 und dann wiederum eine Abnahme bis 2004 zu erkennen. Der Salzwassereinbruch von Februar 2003 wirkt sich auf die Langzeittrends kaum aus.

Für **Cudiss** wurden 1993 sehr niedrige Konzentrationen in der westlichen Ostsee angetroffen, welches auf den Salzwassereinstrom 1993 und dem damit verbundenen Einstrom von Nordseewasser mit niedrigeren Cudiss um 4,5 nmol/kg zurückgeführt wird. Danach ist bis 1996 wieder eine ansteigende Tendenz zu erkennen, und seit 1997 ist ein abnehmender Trend zu vermerken.

Die **CuSPM** Gehalte nehmen einen Anteil von etwa <5% an der gesamten Cu Konzentration in der Wassersäule ein, sie bewegen sich zwischen 0,1-1 nmol/dm<sup>3</sup>, ein Trend ist bis 2004 nicht zu erkennen.

Für **Pbdiss** ist seit 1995 kein Trend zu erkennen. Die "Ausreißer" 1999 sind auf das Orkantief in der westlichen Ostsee zurückzuführen. Seit 2000 ist eine geringe Abnahme der Konzentrationen zu beobachten, die nicht signifikant ist. Dieses spiegelt sich auch in den **PbSPM** Gehalten 1999 wider, ein Trend ist nicht zu erkennen.

Die **Zndiss** Werte zeigen in den Jahren 1994 und 1995 nach dem Salzwassereinbruch Konzentrationen zwischen 5-20 nmol/kg, welches auch hier auf eine Vermischung mit zinkärmerem Nordseewasser hinweist. Zwischen 1996-1998 bewegen sich die Konzentrationen dann auf einem höheren Niveau mit Konzentrationen von bis zu 50 nmol/kg. Seit 1999 ist eine leichte Abnahme zu beobachten.

Die **ZnSPM** Gehalte zeigen bis 1996 keine Tendenz. Ab 1996 nimmt der Streuungsbereich der Einzelwerte zu. Die vereinzelt erhöhten Werte in den Jahren 1999 und 2000, die auch bei den Parametern PbSPM, CuSPM, CdSPM und Hgtot registriert wurden, sind auf die Anreicherung von Bodensedimenten in der Wassersäule zurückzuführen, und müssen deshalb als Ausreißer angesehen werden. 2003 und 2004 bewegen sich die Konzentrationen auf einem sehr niedrigen Niveau.

#### **Zentrale Ostsee**

Im Bornholm Becken und im Gotlandbecken wird auch in den Wintermonaten eine stabile Schichtung der Wassersäule angetroffen. Hier in der zentralen Ostsee, wird die Halocline im allgemeinen unterhalb 50m angetroffen, deshalb wurden für die Trendauswertung die Schwermetalldaten nach Oberflächenwasser (Above Halocline) und Tiefenwasser (Below Halocline) differenziert.

In Anlehnung an das "Third Periodic Assessment" (HELCOM 1996) wurden folgende Stationen für die Auswertung in der zentralen Ostsee berücksichtigt:

K2 (213); K1 (259); J1 (271); und soweit Daten vorhanden die H3 (284) im Landsorttief und I1 (245 in der westlichen Gotlandsee).

Die seit 1995 anhaltende Stagnationsperiode, und die damit verbundene Stabilisierung der anoxischen Verhältnisse in den tieferen Ostseebecken spiegelt sich vor allem in den abnehmenden Trends für Cddiss, Cudiss, Pbdiss und Zndiss und den ansteigenden Trends für gelöstes Mangan unterhalb der Haloclinen an den Stationen in der zentralen Ostsee wieder. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Änderung der Redoxverhältnisse im Tiefenwasser des Gotlandbeckens, und die damit verbundene Elimination der Metalle als schwerlösliche Sulfide einen Einfluß auf die Metallverteilung im Oberflächenwasser hat (Pohl & Hennings in press).

Dieser "Rückkopplungsmechanismus" mit abnehmenden Trend ist im Oberfächenwasser der zentralen Ostsee zeitlich versetzt seit 1996 für **Cudiss**, **Pbdiss** und **Zndiss** zu beobachten, während für **Cddiss** eine leicht ansteigende Tendenz bis 1999 und seitdem ein abnehmender Trend zu beobachten ist.

Der Salzwassereinbruch von 2003 wirkt sich erst im Jahre 2004 im Tiefenwasser des Gotlandbeckens aus. Der gesamte Eindruck der Trenddarstellung wird in 2004 durch die sehr niedrigen Konzentrationen im Tiefenwasser des Landsorttief geprägt, welches durch den Salzwassereinbruch 2003 nicht beeinflusst wurde.

Bei den partikulär fixierten Metalle **CuSPM**, **Hgtot**, **CdSPM**, **PbSPM** und **ZnSPM** kann weder oberhalb noch unterhalb der Haloclinen ein Trend beobachtet werden, was auf die o.g. Modifikation der Partikel in der Wassersäule, sowie den Transport / Export und der Anreicherung in den Oberflächensedimenten zurückzuführen ist. Auffällig ist allerdings, dass die Gehalte der partikulär fixierten Metalle im Tiefenwasser ca. um den Faktor 2 höher ist, eine Ausnahme bildet PbSPM.

#### 22



#### Abb.13

Trends für Salzgehalt und Quecksilber gesamt (Hgtot), in der westlichen Ostsee, sowie oberhalb und unterhalb der Haloclinen in der zentralen Ostsee von 1993-2004.

Fig. 13

Analysis of trends for salinity and mercury (Hgtot) in the western Baltic as well as above and below the halocline in the central Baltic between 1993-2004.



#### Abb.14

Trends für gelöstes (diss) und partikuläres (SPM) Cadmium, in der westlichen Ostsee, sowie oberhalb und unterhalb der Haloclinen in der zentralen Ostsee von 1993-2004.

#### Fig. 14

Analysis of trends for dissolved (diss) and particulate (SPM) Cd in the western Baltic as well as above and below the halocline in the central Baltic between 1993-2004.



Abb. 15

Trends für gelöstes (diss) und partikuläres (SPM) Kupfer, in der westlichen Ostsee, sowie oberhalb und unterhalb der Haloclinen in der zentralen Ostsee von 1993-2004.

Fig. 15

Analysis of trends for dissolved (diss) and particulate (SPM) Cu in the western Baltic as well as above and below the halocline in the central Baltic between 1993-2004.



Abb.16

Trends für gelöstes (diss) und partikuläres (SPM) Blei, in der westlichen Ostsee, sowie oberhalb und unterhalb der Haloclinen in der zentralen Ostsee von 1993-2004.

Fig. 16

Analysis of trends for dissolved (diss) and particulate (SPM) Pb in the western Baltic as well as above and below the halocline in the central Baltic between 1993-2004.



Abb.17

Trends für gelöstes (diss) und partikuläres (SPM) Zink, in der westlichen Ostsee, sowie oberhalb und unterhalb der Haloclinen in der zentralen Ostsee von 1993-2004.

Fig. 17

Analysis of trends for dissolved (diss) and particulate (SPM) Zn in the western Baltic as well as above and below the halocline in the central Baltic between 1993-2004.

#### 3.3 Ergebnisse aus den Sedimentuntersuchungen

Tab. 9Ergebnisse der Korngrößenfraktionierung und den Analysen von Kohlenstoff (C), Stickstoff<br/>(N), und Schwefel (S).

Table 9Results of grain size and analyses of carbon (C), nitrogen (N) and sulphur (S)

					E 1-4 4 20				
					Frakt. $< 20$				
Kornfraktionen					μm				
IOW Nr.	> 63 µm	63 - 20 μm	< 20 µm	< 63 µm	C-org.	C-anorg.	CaCO3	Ν	S
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
280 000	2,69	21,20	76,11	97,31	4,98	0,04	0,33	0,66	1,16
280 020	10,02	28,84	61,14	89,98	4,65	0,15	1,25	0,55	0,75
280 040	99,22	0,29	0,49	0,78	6,70	0,30	2,50	0,99	0,41
280 050	11,73	24,26	64,01	88,27	6,41	0,06	0,50	0,85	0,74
280 060	4,20	22,60	73,20	95,80	5,20	0,17	1,42	0,64	0,49
281 710-1	15,19	14,87	69,94	84,81	5,08	0,20	1,67	0,64	0,78
281 710-2	8,70	19,73	71,57	91,30	5,00	0,18	1,50	0,65	0,90
281 710-3	8,28	22,64	69,08	91,72	5,06	0,14	1,17	0,58	0,71
281 710-4	9,02	28,21	62,77	90,98	4,75	0,15	1,25	0,58	0,59
281 710-5	8,50	22,59	68,91	91,50	4,80	0,20	1,67	0,60	0,66
281 710-6	8,86	24,36	66,78	91,14	4,89	0,17	1,42	0,65	0,55
281 710-7	9,08	23,41	67,51	90,92	4,86	0,16	1,33	0,62	0,69
Mittelw.	9,66	22,26	68,08	90,34	4,92	0,17	1,43	0,62	0,70
Stabw.	2,45	4,13	2,81	2,45	0,13	0,02	0,19	0,03	0,12

Die Tabellen sind so aufgebaut, daß sie sich weitgehend selbst erklären. Deshalb soll im folgenden nur auf einige Besonderheiten hingewiesen und ergänzende Erläuterungen gegeben werden. Die in den Tabellen fett markierten Daten beziehen sich auf eine gesonderte Beprobung der Station M2 in der Mecklenburger Bucht, auf der 7 Einzelproben (Multi-Corer) analysiert wurden, um die kleinräumige Variabilität der Parameter auf einer Station zu untersuchen (Tab. 9 & 10). Diese Aufgabe war im Arbeitsplan 2004 unter dem Titel Forschung und Entwicklung zur Unterstützung des Monitorings festgelegt worden.

Generell ordnen sich die Analysenergebnisse 2004 in das bekannte Bild der Verteilung umweltrelevanter Schwermetalle in den Sedimenten vor der Ostseeküste Mecklenburg-Vorpommerns ein. Mit der Abdeckung der Altlast in der Lübecker Bucht besteht nun die Aussicht, daß das am höchsten schwermetallbelastete Gebiet der deutschen Ostsee sich wieder "erholt" und ökologisch regeneriert. Dieser Prozeß wurde und wird durch die natürliche Sedimentation in dem Gebiet unterstützt, insbesondere wenn durch Eindämmung der Resuspension (Remobilisation) ein erneuter Eintrag von Material aus der historischen Altlast in die rezente Meeresumwelt verhindert wird. In diesem Zusammenhang sei noch einmal auf die im Literaturverzeichnis zitierte Publikation verwiesen (Leipe et al. 2005).

28

Tab. 10Konzentrationen von Haupt- und Spurenelementen, einschließlich umweltrelevanter<br/>Schwermetalle in der Fraktion < 20 μm</th>

Table 10 Concentrations of major- and trace elements including toxic heavy metals in the sediment fraction < 20 μm

IOW Nr.	Al	Li	Fe	Mn	Mg	K	Ca	Р	
	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(%)	(%)	(ppm)	
280 000	6,66	37	4,60	731	1,14	2,46	0,44	1295	
280 020	6,12	35	4,21	737	1,38	2,57	0,98	1192	
280 040	5,82	42	4,17	2367	1,57	2,45	1,96	1866	
280 050	5,23	38	4,28	411	1,32	2,43	0,78	1593	
280 060	6,17	38	4,55	452	1,32	2,41	1,00	2306	
281 710-1	6,10	43	4,32	569	1,53	2,64	1,21	1442	
281 710-2	5,91	44	4,30	464	1,45	2,59	1,11	1212	
281 710-3	5,77	36	4,40	953	1,33	2,38	0,98	1504	
281 710-4	6,12	45	4,11	975	1,49	2,60	1,07	1549	
281 710-5	6,23	41	4,20	738	1,32	2,47	1,15	1460	
281 710-6	5,94	40	4,16	891	1,33	2,51	0,98	1376	
281 710-7	6,19	35	4,28	1056	1,38	2,41	0,94	1459	
Mittelw.	6,04	41	4,25	807	1,40	2,51	1,06	1429	
Stabw.	0,17	4	0,10	223	0,09	0,10	0,10	110	
IOW Nr.	Cr	Ni	Со	Pb	Zn	Cu	Cd	As	Hg
	(ppm)	(ppb)							
280 000	90	39	23	137	256	56	0,93	23,6	225
280 020	89	38	21	79	175	51	0,45	20,7	167
280 040	72	44	21	93	207	124	0,58	24,4	188
280 050	92	45	20	108	198	68	0,68	19,0	540
280 060	69	37	18	76	147	51	0,27	23,9	181
281 710-1	87	37	20	80	167	52	0,43	23,1	159
281 710-2	87	38	21	76	179	50	0,45	21,5	157
281 710-3	87	37	21	79	174	52	0,42	24,1	148
281 710-4	81	35	20	70	156	48	0,35	23,1	158
281 710-5	67	36	20	78	160	45	0,43	23,3	156
281 710-6	58	37	20	78	162	43	0,33	23,9	154
281 710-7	82	37	21	79	160	41	0,38	25,2	154
Mittelw.	78	37	20	77	165	47	0,40	23,5	155
Stabw.	11	1	1	3	8	4	0,05	1,1	4

Ein zweiter Schwerpunkt der Schwermetallbelastung befindet sich im westlichen Arkonabecken (Station K7; # 280050) (Tab. 10 & 11). Hier sind seit Jahren insbesondere erhöhte Quecksilber- und Bleigehalte auffällig. Über die Ursachen dieser Anomalie besteht bisher Unklarheit. Für das Jahr 2005 wurde deshalb im Arbeitsplan festgelegt, durch spezielle Untersuchungen eines Sedimentkernes dieser Frage nachzugehen.

Zum Problem der kleinräumigen Variabilität. Mit der Beprobung durch einen Multi-Corer können 6 bis 8 parallele Sedimentkerne gleichzeitig vom Meeresboden entnommen und die Oberflächenproben (0-2 cm) abgetrennt werden. Die Anordnung der Stechrohre ist so bemessen, daß dabei eine Fläche von ca. 1 m<sup>2</sup> erfaßt wird. Die Untersuchungsergebnisse 2004 (7 Unterproben auf der Station M2 in der Mecklenburger Bucht) beziehen sich also nur auf diese relativ kleine Fläche, was auch beabsichtigt war. Für eine Beurteilung der Variabilität in der Dimension von beispielsweise mehreren zehner Metern (Schwojbereich

eines Schiffes) ist ein mehrfacher Einsatz des Probenahmegerätes erforderlich. Solche Untersuchungen hat das IOW in eigener Regie bereits im Jahre 1999 auf den Stationen K4 und K7 im Arkonabecken durchgeführt. Diese Daten sollen hier zum Vergleich mit herangezogen werden.

- Tab. 11Vergleich der kleinräumigen und zeitlichen Variabilität von Schwermetalldaten auf drei<br/>Monitoringstationen
- Table 11Comparison of small scale and temporal variability of heavy metals at 3 monitoring stations.

	lokale Variabilität		Zeitreihe 1998-2004	
Stn. M2, Meckl.Bucht				
	MW			
	n=7(2004)	rel. SA (%)	MW n=7	rel. SA (%)
Pb (ppm)	77	4,4	103	36,4
Zn (ppm)	165	5,1	250	57,6
Cu (ppm)	47	9,3	61	73,2
Cd (ppb)	399	11,4	566	34,7
Hg (ppb)	155	2,4	179	18,6
Stn. K7 W-Arkonab.				
	MW			
	n=4(1999)	rel. SA (%)	MW n=7	rel. SA (%)
Pb (ppm)	97	5,4	113	9,6
Zn (ppm)	186	4,4	212	31,0
Cu (ppm)	49	4,5	67	29,7
Cd (ppb)	638	3,0	694	21,4
Hg (ppb)	348	10,3	506	25,3
Stn. K4 O-Arkonab.				
	MW			
	n=4(1999)	rel. SA (%)	MW n=7	rel. SA (%)
Pb (ppm)	67	14,2	79	7,2
Zn (ppm)	142	6,4	158	7,5
Cu (ppm)	34	6,4	45	14,1
Cd (ppb)	283	22,6	383	33,9
Hg (ppb)	123	15,3	165	19,0

In der Tabelle 11 sind für drei Monitoringstationen Mittelwerte (MW) und relative Standardabweichungen (rel. SA in %) für ausgewählte Schwermetalle gegeben. In der linken Tabellenhälfte für die lokale Variabilität und in der rechten Tabellenhälfte für die gesamte Zeitreihe von 1998 bis 2004. Die Berechnung der relativen Standardabweichung in % vom Mittelwert erlaubt einen von der Größe der Meßwerte unabhängigen Vergleich der Metalle untereinander. Wie zu erwarten war, ist die Variabilität auf der mit dem (einmaligen) Multi-Corer Einsatz beprobten Station (M2) als relativ gering einzuschätzen. Daß die Variabilität auf den beiden anderen Stationen im Arkonabecken in der gleichen Größenordnung (K7) oder

30

nur geringfügig höher ist (K4) ist schon bemerkenswert, da hierbei durch eine wiederholte Beprobung eine wesentlich größere Fläche am Meeresboden erfaßt wurde. Das zeigt wiederum, daß einerseits die verwendete Probenahmetechnik und auch andererseits die ausgewählten Stationen für ein sedimentgeochemisches Monitoring gut geeignet sind. Die erforderliche Homogenität des Sedimentes ist zumindest in diesen "Raumskalen" gewährleistet. In den Fällen sehr geringer Variabilität (z.B. < 5 % relative Standard-abweichung) wird sogar die Grenze der Reproduzierbarkeit der analytischen Verfahren erreicht, welche unter Verwendung von zertifizierten Standard-Sedimentproben ermittelt wird (siehe Qualitätskontrolle).

Betrachtet man nun hingegen den Vergleich zu den Zeitreihen auf diesen Stationen, so fällt sofort auf, daß bis auf wenige Ausnahmen die zeitlichen Variabilitäten der Metallgehalte jene der kleinräumigen deutlich übersteigen. Für den Fall eines Trends in den Zeitreihen wäre dieser Zusammenhang auch zwingend. Bei den Zeitreihen an unseren Monitoringstationen sind deutliche Trends bislang kaum erkennbar. Die zeitliche Variabilität ist überwiegend auf zwischenjährliche Unterschiede (Sprünge) zurückzuführen, eine Erklärung dafür gibt es nicht. Die Zeitreihe auf der Station M2, in der Mecklenburger Bucht, ist dafür ein anschauliches Beispiel (Abb. 18).

Die Kurvenverläufe der Metallgehalte auf der Station M2 zeigen, daß z.B. in einzelnen Jahren (1999 und 2002) erhöhte Metallgehalte aufgetreten sind. Der Extremwert von 571 ppm Zn im Jahr 2002 wurde in der Abbildung außerhalb des Skalenbereiches der y-Achse gelegt, um die übrigen Kurvenverläufe nicht zu stark zu stauchen. Die Ursachen solcher Extremwerte können in punktuellen, anthropogen verursachten Kontaminationen am Meeresboden vermutet werden. Auch die Methode der Vereinigung mehrerer Einzelproben auf jeder Station, wie wir sie routinemäßig verwenden, kann solche zufälligen Effekte nicht verhindern. Eine Kontamination der Proben während oder nach der Probeentnahme oder analytische Fehler können dagegen weitgehend ausgeschlossen werden.



- Abb. 18 Zeitlicher Verlauf der Schwermetallgehalte auf der Sediment-Monitoringstation M2 in der Mecklenburger Bucht
- Figure 18 Interanual variability of heavy metal contents in the sediments at Stn. M2 in the Bay of Mecklenburg

Wenn man von einzelnen Extremwerten absieht, kann man bei aller gebotenen Vorsicht einen schwach rückläufigen Trend der Metallbelastung auf der Station M2 erkennen. Dies steht im Einklang mit neueren Untersuchungsergebnissen unseres Institutes, welche an zahlreichen Sedimentkernen und wiederholten flächendeckenden Kartierungen in ausgewählten Gebieten der Ostsee gewonnen werden konnten. Durch die in der Umwelt-Technologie und Gesetzgebung in Mittel- und Nordeuropa erzielten Erfolge sind die Belastungen der Umwelt, nicht nur für toxische Schwermetalle, seit etwa 10 Jahren stark rückläufig. Mit einer gewissen Verzögerung werden diese Trends auch in den Ablagerungen der Becken der Ostsee sichtbar.

#### 4. Schlussfolgerungen

Wie in den Vorjahren wies die Schwermetallverteilung im Ostseewasser im Jahr 2004 keine deutlichen oder gesundheitsgefährdenden Veränderungen auf. Regionale Konzentrationserhöhungen wie sie z. B. in den letzten Jahren in der westlichen Ostsee zu beobachten sind, werden auf den sehr variablen Schwebstoffanteil in der Wassersäule zurückgeführt.

Veränderungen, hervorgerufen durch den Salzwassereinbruch von Februar 2003 spiegeln sich vor allem in der vertikalen Schwermetallverteilung im Tiefenwasser des Bornholmbeckens und Gotlandbeckens wieder, während im Landsorttief weiterhin stagnierende Bedingungen anzutreffen sind. Im Gegensatz zu den lang anhaltenden Stagnationsperioden und stark erniedrigten Schwermetallkonzentrationen unterhalb der Redoxklinen, sind die Metallkonzentrationen für Cddiss, Cudiss, Zndiss und Pbdiss im Oberflächen- und Tiefenwasser vergleichbar. Allerdings ist bereits eine leichte Zunahme der CdSPM, CuSPM und ZnSPM mit der Tiefe zu beobachten, welches auf den Beginn einer neuen Stagnationsperiode schließen lässt. Auf die Langzeittrends der hier untersuchten Metalle, hatte der Salzwassereinbruch 2003 nur geringe Auswirkungen.

Bei einer quantitativen Abschätzung sollte der Frage nachgegangen werden, ob die Langzeit-Änderungen der Schwermetall-Trends im Oberflächen- und Tiefenwasser der zentralen Ostsee das Ergebnis von fluktuierenden anthropogenen Einträgen aus der Atmosphäre und den Flüssen sind, oder ob diese Ergebnisse auf einen "Rückkopplungsmechanismus" zurückzuführen sind, der die Stabilisierung des anoxischen Tiefenwasserkörpers sowie die irreversiblen diffusiven Schwermetallflüsse über die Redoxgrenzschicht einschließt.

Mit Hilfe von Datensätzen, die u.a. im Rahmen eines BMBF-Projektes analysiert wurden, wurden die "irreversiblen" Schwermetallflüsse über die Redox-Grenzschicht unter Einbeziehung des diffusiven Austauschkoeffizienten (Lass et al. 2003) berechnet.

Abschätzungen der diffusiven und partikulären internen Schwermetallflüsse und Exporte zeigen unter Berücksichtigung der aktuellsten Daten von HELCOM (2004), das ca. 50 % der Cd-einträge, ca. 53 % der Pb-einträge, ca. 63 % der Zn-einträge und ca. 60 % der Cu-einträge in die Ostsee durch interne geochemische Prozesse an der Redox-Grenzschicht eliminiert werden, und im Sediment angereichert werden (Pohl & Hennings 2005 in press).

Für die Schwermetallsituation in den Sedimenten der westlichen Ostsee (Mecklenburger Bucht bis Arkonabecken) läßt sich nach 7 Jahren Laufzeit des BLMP vorläufig feststellen, dass auf den einzelnen Stationen die zwischenjährlichen Variabilitäten eine klare zeitliche Trendaussage (noch) verhindern. Bei der BLMP festgelegten Strategie eines stationsbezogenen (punktuellen) im Monitorings mit Beprobungsabständen von einem Jahr sind Trendaussagen erst nach längerer Laufzeit des Programms zu erwarten. Untersuchungen zur kleinräumigen (lokalen) Variabilität der Schwermetalle auf ausgewählten Stationen haben ergeben, dass diese lokale Variabilität im Vergleich zu den zwischenjährlichen Schwankungen als sehr gering einzuschätzen ist. Dies bedeutet, dass sowohl die gewählte Beprobungstechnik, als auch die "Beschaffenheit" dieser Stationen für ein Langzeitmonitoring durchaus geeignet sind. Hinsichtlich der Belastungsschwerpunkte müssen zwei Stationen genannt werden, welche durch zum Teil erheblich erhöhte Schwermetallkonzentrationen auffielen bzw. auffallen: Die Station LB2 in der Lübecker Bucht, sowie die Station K7 im westlichen Arkonabecken. Die Station LB2, gelegen auf einer historischen Altlast, wurde inzwischen mit unkontaminierten Sedimenten abgedeckt. Eine "Normalisierung" der Situation in diesem Gebiet ist daher für die kommenden Jahre zu erwarten. Die Ursachen für die im westlichen Arkonabecken (Station K7) teilweise erhöhten Schwermetallwerte (insbesondere Quecksilber) sind noch immer unklar. Hier soll im kommenden Jahr ein Sedimentkern detailliert untersucht werden, um weitere Aussagen treffen zu können.

#### Danksagung

Unser Dank geht an die Arbeitsgruppe "Allgemeine Chemie", die uns die Nährstoffdaten zur Verfügung stellte, sowie an die Kapitäne und die Besatzungsmitglieder der Forschungsschiffe "GAUSS" und "Prof. A. Penck".

#### 5. Literatur

DIPPNER, J. W.; POHL, C. (2004): Trends in heavy metal concentrations in the western and central Baltic Sea waters, detected by using empirical orthogonal functions analysis (EOF`s). J. Mar. Sys. In press

FEISTEL, R.; NAUSCH, G.; MATTHÄUS, W.; HAGEN, E. (2003b): Temporal and spatial evolution of the Baltic deep water renewal in spring 2003. Oceanologia, 45/4, 623-642.

HELCOM (1996): Third periodic assessment of the state of the marine environment of the Baltic Sea, 1989-1993, No. 64B, Background document, pp. 252.

HELCOM (2004): The Fourth Baltic Sea Pollution Load Compilation (PLC-4), Balt. Sea Environ. Proc. No. 93, pp. 188.

ICES (2004): Chemical measurements in the Baltic Sea: Guidelines on quality assurance. Ed. by E. Lysiak-Pastuszak and M. Krysell. ICES Techniques in Marine Environmental Sciences, No. 35. 149pp, ISBN 87-7482-021-4.

LASS, H. U., PRANDKE, H.; LILJEBLADH, B. (2003): Dissipation in the Baltic Proper during winter stratification. J. Geophys. Res. Vol. 108, No. C6, 3187, doi:10.1029/2002JC001401.

LEIPE, T., KERSTEN, M., HEISE, S., POHL, C., WITT, G., LIEHR, G., ZETTLER, M., TAUBER, F. (2005): Ecotoxicity assessment of natural attenuation effects at a historical dumping site in the western Baltic Sea. Mar. Poll. Bull. In press.

NAUSCH, G.; MATTHÄUS, W.; FEISTEL, R. (2003): Hydrographic and hydrochemical conditions in the Gotland Deep area between 1992 and 2003. Oceanologia, 45/4, 557-569.

NERETIN, L.; POHL, C.; JOST, G. LEIPE, T.; POLLEHNE, F. (2003): Manganese cycling in the Gotland Deep, Baltic Sea. Mar. Chem. 82/3-4; 125-143.

POHL, C. (1994): Meerwasser-Probennahme, Anreicherung und Analytik. In: M. Stoeppler (ed.); Probenahme und Aufschluß; Springer-Labormanual, Heidelberg, 181pp.

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

34

POHL, C.; HENNINGS, U.; KOBUROK, B.; RICHTER, R. (1998): Ostsee-Monitoring; Die Schwermetall-Situation in der Ostsee im Jahre 1997 inclusive Oderflut. Institut für Ostseeforschung Warnemünde, an der Universität Rostock; 32pp.

POHL, C.; HENNINGS, U.; KOBUROK, B.(1999): Ostsee-Monitoring; Die Schwermetall-Situation in der Ostsee im Jahre 1998. Institut für Ostseeforschung Warnemünde, an der Universität Rostock; 25pp.

POHL, C; HENNINGS, U. (1999): The effect 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.

POHL, C.; HENNINGS, U. (2000): Ostsee-Monitoring; Die Schwermetall-Situation in der Ostsee im Jahre 1999. Institut für Ostseeforschung Warnemünde, an der Universität Rostock; 32pp.

POHL, C.; HENNINGS, U. (2001): Ostsee-Monitoring; Die Schwermetall-Situation in der Ostsee im Jahre 2000. Institut für Ostseeforschung Warnemünde, an der Universität Rostock; 32pp.

POHL, C.; SCHMIDT, D.; NAGEL, K.; FREIMANN, P.; HENNINGS, U; JACOBSEN, A.; MICHEL, U.; NEUBAUER-ZIEBARTH, A.; SCHULZ, A. (2001): An intercomparison exercise for trace metal monitoring in oxic and anoxic Baltic waters. Accreditation and Quality Assurance; 6; 459-465.

POHL, C.; HENNINGS, U. (2002) Die Schwermetallsituation in der Ostsee im Jahre 2001. Marine Science Reports, No. 49; Baltic Sea Research Institute, Warnemünde, Germany; pp. 102.

POHL, C.; HENNINGS, U.; SIEGEL, H.; BACHOR, A. (2002): Trace metal impact into the Baltic Sea during the exceptional Oder flood in summer 1997. Mar. Chem., 79, 101-111.

POHL, C.; LÖFFLER, A.; HENNINGS, U. (2004): A sediment trap flux-study for trace metals under seasonal aspects in the stratified Baltic Sea (Gotland Basin; 57°19,20`N; 20°03,00'E). Mar. Chem. 84/3-4, 143-160.

POHL, C.; HENNINGS, U. (2005): The coupling of long-term trace metal trends to seasonal diffusive trace metal fluxes at the oxic-anoxic interface in the Gotland Basin; (57°19,20°N; 20°03,00°E) Baltic Sea. J. Mar. Sys. In press

#### 6. Anhang

Tabelle Messergebnisse Monitoringbeprobung Februar 2004 BSH Tabellenblatt zur Qualitätssicherung Wasser BSH Tabellenblatt zur Qualitätssicherung Sediment