

# Copyright ©

---

Es gilt deutsches Urheberrecht.

Die Schrift darf zum eigenen Gebrauch kostenfrei heruntergeladen, konsumiert, gespeichert oder ausgedruckt, aber nicht im Internet bereitgestellt oder an Außenstehende weitergegeben werden ohne die schriftliche Einwilligung des Urheberrechtinhabers. Es ist nicht gestattet, Kopien oder gedruckte Fassungen der freien Onlineversion zu veräußern.

German copyright law applies.

The work or content may be downloaded, consumed, stored or printed for your own use but it may not be distributed via the internet or passed on to external parties without the formal permission of the copyright holders. It is prohibited to take money for copies or printed versions of the free online version.

Aus dem Institut für Meereskunde an der Universität Kiel

## Voltammetrische Messungen über die Verteilung von Zink, Cadmium, Blei und Kupfer in der Ostsee

VON KLAUS KREMLING<sup>1</sup>

**Zusammenfassung:** Auf 2 Fahrten in die Ostsee (September 1971 und April 1972) sind mit Hilfe der Invers-Voltammetrie 97 Metallanalysen direkt an Bord durchgeführt worden. Untersucht wurden auf 12 verschiedenen Stationen die Metalle Zink, Cadmium, Blei und Kupfer. Die mittleren Konzentrationen lagen 1971 und 1972 für Zn bei 8,9 bzw. 7,5  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ , für Cd bei 0,17 bzw. 0,22  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ , für Pb 1972 bei 1,1 und für Cu im Jahre 1971 bei 3,1  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Die Verteilung und Streuung der Einzelwerte wird diskutiert.

Aufbau, Arbeitsweise und Meßgenauigkeit der Versuchsanordnung werden beschrieben.

**Voltammetric measurements on the distribution of zinc, cadmium, lead and copper in the Baltic sea (Summary):** Shipboard measurements of trace metals have been carried out on 2 cruises (September 1971 and April 1972) by anodic stripping voltammetry. 97 samples from 12 different stations were analyzed for zinc, cadmium, lead and copper. The mean values in 1971 and 1972 are 8,9 and 7,5  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  for Zn respectively, while for Cd they are 0,17 and 0,22  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ , for Pb 1,1  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  has been found in 1972 and for Cu 3,1  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  in 1971. The distribution and variations of the individual values are discussed. The construction, method and precision of the apparatus is described.

### Einleitung

Untersuchungen über die Verteilung von Spurenelementen im Meerwasser sind bisher nur sporadisch und in sehr begrenztem Umfang durchgeführt worden. Ursache dieser „Enthaltbarkeit“ sind die großen analytischen Schwierigkeiten beim Nachweis der im normalen Meerwasser in Konzentrationsbereichen von  $\leq 10^{-6}$  g/kg vorliegenden Elemente. Obwohl sie nur einen geringen Bruchteil des Salzgehaltes im Meerwasser darstellen, weiß man z. B. von Metallen wie Eisen, Zink oder Kupfer, daß sie als Bestandteile zahlreicher Enzyme für das Wachstum des Planktons unentbehrlich sind. Aber auch andere Elemente wie Cadmium, Blei, Kobalt, Nickel oder Molybdän werden vom marinen Phyto- und Zooplankton angereichert (GOLDBERG, 1965; MARTIN und KNAUER, 1972; WINDOM, 1972; TOPPING, 1972; PRESTON, JEFFERIES, DUTTON, HARVEY und STEELE, 1972). Über ihre Stoffwechselfunktionen ist allerdings bis heute nur wenig bekannt geworden.

Die Kenntnisse über die chemischen Prozesse und Reaktionen, denen die Spurenelemente auf ihrem Weg von der Quelle zum Sediment unterliegen, sind bisher sehr lückenhaft. Sie sind aber von entscheidender Bedeutung für die Beantwortung der Frage nach dem Verbleib und der Toxizität der durch industrielle und häusliche Abwässer sowie durch Fallout eingebrachten Metalle. Das gilt insbesondere für ein Meeresgebiet wie das der Ostsee, deren jährlicher Süßwasserüberschuß bei ca. 2,2% des Gesamtvolumens liegt. (BROGMUS, 1952).

Ein wesentlicher Bestandteil solcher Studien muß auch die Identifizierung der chemischen Verbindungsformen sein, da sie über Löslichkeit und Verfügbarkeit eines Metalles entscheiden. So lassen die Arbeiten von JOHNSTON (1963, 1964), BARBER und RYTHOR (1969), BARBER, DUGDALE, McISAAC und SMITH (1971) und von STEEMANN NIELSEN und

<sup>1</sup>) Der Autor dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

WIUM-ANDERSEN (1970) vermuten, daß z. B. die im Meerwasser vorhandenen Polypeptide und Humusstoffe infolge ihrer Chelatbildungseigenschaften eine steuernde Funktion auf die Produktivität eines Wassers ausüben können, da komplexierte Metalle leichter assimiliert werden als ional vorliegende Elemente.

Die Spurenmetallanalysen in der Ostsee sind mit den Eisen-Untersuchungen von KOROLEFF (1968) aufgenommen worden. SEN GUPTA (1972) und BRÜGMANN (1973) haben kürzlich erste umfangreichere Studien vorgelegt.

Die vorliegende Arbeit ist ein erster Bericht aus der Abteilung Meereschemie über begonnene Untersuchungen zu den oben geschilderten Problemstellungen. Sie enthält Ergebnisse von invers-voltammetrischen Messungen der Metalle Zink, Cadmium, Blei und Kupfer auf 2 Ostsee-Fahrten mit F.K. „Alkor“ und F.F.S. „Anton Dohrn“ im September 1971 und April 1972.

## Methoden

### Probenahme

Auf 12 Stationen (Abb. 1 und Tab. 1) sind insgesamt 97 Proben unter Verwendung der metallfreien TPN-Schöpfer (Hydrobios, Kiel) genommen worden. Die Abfüllung erfolgte in 500-ml-Polyäthylenflaschen, die zuvor mit destillierter Salpetersäure gesäubert, danach 2 mal mit 3-fach dest. Wasser gespült und schließlich unmittelbar vor der Probenahme 3 mal mit dem Probenwasser behandelt worden waren. Die Aufenthaltszeit zwischen Probenahme und Messung betrug maximal 15 Stunden. Die Filtration der Frühjahrsproben wurde mit „Nuclepore“-Filtern vorgenommen. Diese Filter, die auf Polycarbonatbasis aufgebaut sind (General Electric, USA) haben gegenüber den herkömmlichen Membranfiltern den Vorteil einer definierten Porengröße (0,4  $\mu\text{m}$ ) und sind vor allem frei von Auswascheffekten.

Die Filtration erfolgte unter Verwendung des Witt'schen Topfes in die beschriebenen Polyäthylenflaschen. Zur Vermeidung von Kontaminationseffekten wurde die Apparatur vorher mit ca. 250 ml Probenwasser gespült.

### Analytische Verfahren

Die Invers-Voltammetrie erlaubt im Augenblick als einziges Verfahren eine Direktanalyse der Metalle Zink, Cadmium, Blei und Kupfer in Meerwasser, ohne daß komplizierte chemische Anreicherungsverfahren vorgeschaltet werden müssen. Das Prinzip der Methode beruht auf der elektrolytischen Amalgambildung der Metalle an einer stationären Quecksilber-Elektrode (bei konstantem negativen Potential) und einer nachgeschalteten linearen Spannungsänderung (in positiver Richtung), bei dem die abgeschiedenen Metalle wieder in Lösung gebracht werden. Der dabei registrierte Strom ist ein Maß für die Konzentration der Metallionen in der Lösung (Abb. 2).

Auf Einzelheiten der Reaktionskinetik und Elektrodenprozesse soll hier nicht näher eingegangen werden, sie sind von NEEB (1969) und MONIEN (1970) ausführlich beschrieben worden.

Im Meerwasser ist dieses Verfahren zum ersten Mal von ARIEL und EISNER (1963) angewendet worden. ZIRINO und HEALY (1970, 1971, 1972) haben unter Verwendung einer Differentialschaltung, bei der eine zweite Hg-Elektrode während des Bestimmungsvorganges zur Vermeidung von Unregelmäßigkeiten im Grundstromverlauf über eine Brückenanordnung gegen die Arbeitselektrode geschaltet wird, im Nordost-Pazifik zum erstenmal Zinkbestimmungen direkt an Bord durchgeführt.

Die von uns gewählte Versuchsanordnung ist in Abb. 3 dargestellt und besteht im wesentlichen aus einer kardanisch aufgehängten Arbeitsplattform — Höhe und Durch-

Tafel 1 (zu K. Kremling)

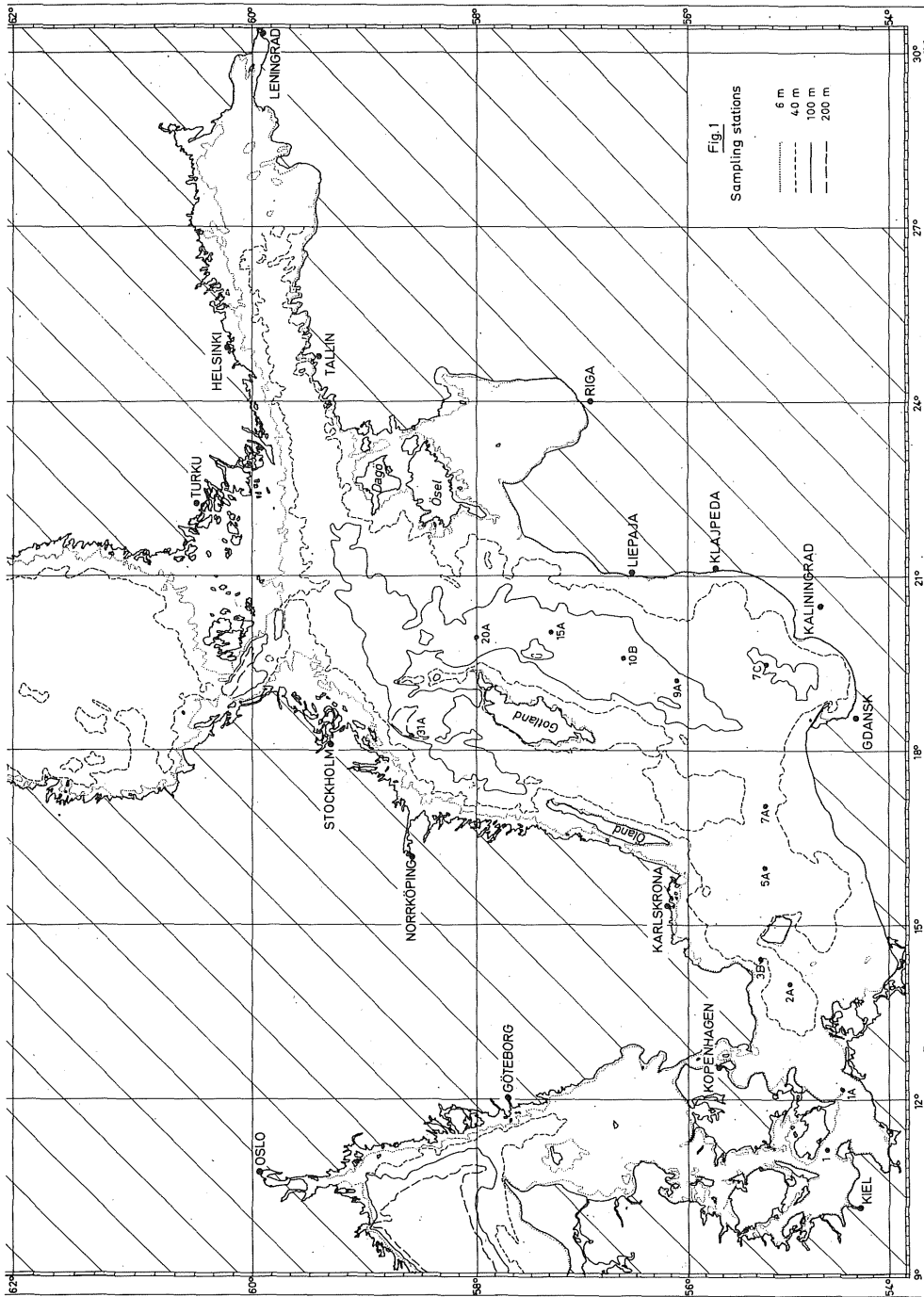


Abb. 1: Stationskarte

Tafel 2 (zu K. Kremling)

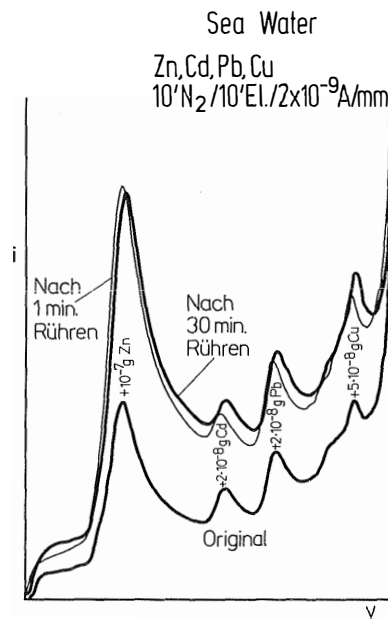


Abb. 2: Voltammetrische Strom-Spannungskurven nach verschiedenen Rührzeiten

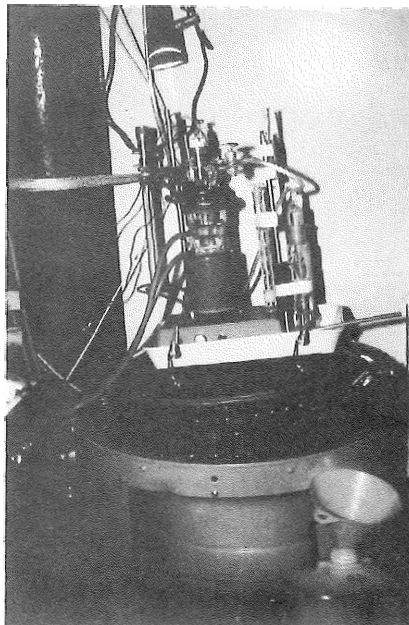


Abb. 3: Elektrolysezelle mit kardanisch aufgehängter Arbeitsplattform

messer: 75 cm — und der darauf aufgebauten Elektrolyse-Zelle.<sup>1)</sup> Die Aufhängung ist durch ein sich im hochviskosen Öl bewegendes Gewicht zusätzlich beschwert und bewirkt trotz der Schiffsbewegungen eine Stabilisierung der Diffusionsschicht am Quecksilbertropfen. Die voltammetrische Ausrüstung mit Hg-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenzelektrode, Synchronrührer und dem registrierenden Polarographen „Polarecord E 261“ ist von der Fa. Metrohm (Herisau, Schweiz) bezogen worden. Als Elektrolysegefäß verwendeten wir ein 20 cm<sup>3</sup> fassendes, thermostatisierbares Quarzgefäß (Meßtemperatur: 20° ± 0,1° C), um Adsorptions- oder Kontaminationsvorgänge an den Glaswänden auszuschließen. Abb. 2 zeigt, daß sich die Konzentration der Metalle nach 30-minütigem Rühren (Teflonrührer) in diesem Gefäß nicht verändert.

Im einzelnen verlief der Analysengang in folgenden Schritten: 15 cm<sup>3</sup> des Probenwassers wurden durch 10-minütiges Einleiten von wasserdampfgesättigtem Reinst-Stickstoff vom Sauerstoff befreit, was zu einem pH-Wert von etwa 8,2 führte. Dann begann unter Rühren (bei konstanter Spannung) die elektrolytische Abscheidung der Metalle am Hg-Tropfen. Für Zink wählten wir ein Potential von — 1,25 Volt und eine Elektrolysezeit von 5 Minuten, für Cadmium, Blei und Kupfer — 1,00 Volt und 15—20 Minuten. Nach Abschalten des Rührers und einer Ruhephase von 30 sec. begann der lineare Spannungsabfall (33 mV/sec) und damit die Wiederauflösung der Metalle. Nach Zugabe einer bekannten Metallmenge (10—200 µl einer Lösung von 1 mg/dm<sup>3</sup>) und einer Equilibrierungszeit von 1 Minute wurde der Versuch unter exakt den gleichen Bedingungen wiederholt. Aus dem Verhältnis der Peakhöhen (Abb. 2) läßt sich dann die Konzentration der einzelnen Metalle in der Probe berechnen.

Bei geringen Kupfergehalten war die Auswertung des Cu-Peaks infolge der schlechten Trennung vom Quecksilberanstieg oftmals unmöglich. Durch Zugabe von 2 cm<sup>3</sup> des Komplexbildners Triäthanolamin (0,3 molare Lösung in 0,03 n KOH) konnte das Spitzenpotential in negative Richtung verschoben werden und erlaubte so eine Trennung vom Endanstieg (NEEB, loc. cit. S. 187).

Die Reproduzierbarkeit dieses Verfahrens — incl. Einfüllen des Probenwassers — ergab bei 10 Messungen eines Ostseewassers mit mittleren Zink-, Cadmium-, Blei- und Kupfer-Konzentrationen von 24,4; 0,99; 1,7 bzw. 1,8 µg/dm<sup>3</sup> rel. Standardabweichungen von 17, 23, 19, bzw. 11%.

Auf der September-Reise sind außer den Metallspuren auch die anderen chemischen Komponenten analysiert worden.

Die Sauerstoff- und Schwefelwasserstoff-Bestimmung erfolgte nach der Winkler-Methode bzw. nach FONSELIUS (1962). Die Nährstoffe Nitrat, Nitrit, Ammoniak, Phosphat und Silikat wurden mit Hilfe des Auto-Analyzers (GRASSHOFF, 1969), der Salzgehalt durch Verwendung des Autolab-Salinometers gemessen. Der organisch gelöste Kohlenstoff ist von M. Ehrhardt nach der von ihm beschriebenen Methode bestimmt worden (EHRHARDT, 1969), während die Werte für den partikulären Kohlenstoff der Arbeit von ZSOLNAY (1973) entnommen sind.

### Ergebnisse und Diskussion

Das überraschendste Ergebnis ist die gute Übereinstimmung zwischen den mittleren Zn- und Cd-Werten vom September 1971 und April 1972 (Tab. 1), obwohl es sich bis auf das Bornholm-Tief (5A) um verschiedene Stationen handelt und die April-Proben filtriert worden sind. BRÜGMANN (loc. cit.) erhält mit der gleichen Meßmethode vom Frühjahr 1972 für Zink einen Mittelwert von 5,6 µg/dm<sup>3</sup> (N = 93) und für Cadmium 0,23 µg/dm<sup>3</sup> (N = 91). SEN GUPTA (loc. cit.) ermittelte, wenn man seine Daten aus der

<sup>1)</sup> Der Fa. Anschütz & Co, GmbH, Kiel, danken wir für das großzügigerweise überlassene Kar-dangehänge.

zentralen Ostsee berücksichtigt, unter Anwendung der Atomabsorptionsspektroskopie für Zink einen Wert von 6,1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ( $N = 53$ ), für Kupfer eine mittlere Konzentration von 2,9  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ( $N = 51$ ). Unter Berücksichtigung der relativ großen Streuung der Einzelwerte (Tab. 1), die auch in den Messungen der anderen Autoren auftritt, darf hier von einer sehr guten Übereinstimmung in den Ergebnissen der Zink-, Cadmium- und Kupfer-Analysen gesprochen werden.

Tabelle 1  
Mittlere Spurenmetallkonzentrationen in der Ostsee  
(September 1971 und April 1972)

Probenahme (Stationen)	Metall	Proben zahl	Mittel wert ( $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ )	rel. Standard abw. (%)	Bereich ( $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ )
Sept. 1971 . . . . .	Zn	30	8,9	$\pm 41,5$	1,5 — 19,3
unfiltriert . . . . .	Cd	31	0,17	$\pm 70,6$	0,03— 0,49
(5A, 15A, 20A, 31A) . . . . .	Cu	32	3,1	$\pm 35,5$	0,8 — 5,2
April 1972 . . . . .	Zn	63	7,5	$\pm 44,0$	2,0 — 18,9
filtriert . . . . .	Cd	63	0,22	$\pm 45,5$	0,08— 0,53
(1, 1A, 2A, 3B, 5A, 7A, 7C, 9A, 10B)	Pb	61	1,1	$\pm 54,5$	0,4 — 2,8

Diese Konzentrationen sind auch im Ozeanwasser nachgewiesen worden (GOLDBERG, 1965) und müssen daher als natürlicher Gehalt der Ostsee angesehen werden. Nicht so eindeutig ist der Sachverhalt beim Blei. Die im April 1972 gemessene Konzentration von 1,1  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  (Tab. 1) ist fast doppelt so hoch wie der von BRÜGMANN (loc. cit.) zur gleichen Zeit gefundene Wert von 0,61  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  ( $N = 48$ ). SEN GUPTA (loc. cit.) findet Gehalte zwischen 0 und 5,9  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Gotland-Tief, 230 m). Die Abweichungen lassen sich bis jetzt nicht erklären. Allerdings weist auch der im Ozeanwasser gefundene Konzentrationsbereich von 0,03 — 8  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  (RILEY, 1965) erhebliche Diskrepanzen auf. Die Frage, ob es sich bei den gemessenen Ostseewerten — im Vergleich zu den Ozeanen — um erhöhte Konzentrationen handelt, läßt sich daher nach dem heutigen Stand der Bleiuntersuchungen nicht beantworten. Zur Überwindung dieser Unsicherheit ist vor allem die Durchführung vergleichender Messungen mit unterschiedlichen Analysenmethoden in „Intercalibrationstests“ erforderlich.

Der Versuch, die gefundenen Metall-Konzentrationen mit anderen gemessenen Parametern zu korrelieren, führte zu keinem Ergebnis. In Tab. 2 sind die Einzelwerte der September-Fahrt dargestellt. Zu dieser Zeit herrschte in der Ostsee die von WÜST (1957) beschriebene typische Sommerschichtung mit der salzarmen, warmen Deckschicht und dem darunter liegenden, kalten, etwas salzreicheren Winterwasser, das schließlich durch die in etwa 60 m beginnende haline Sprungschicht vom Tiefenwasser getrennt wird. Durch die Absperrung von der Oberfläche und die zunehmende organische Belastung bildet sich in diesem Wasser eine immer häufiger werdende Sauerstoffarmut bzw. -freiheit aus (FONSELIUS, 1969), die von hohen Nährstoffkonzentrationen (siehe Tab. 2;  $\text{PO}_4^{3-}$ ) begleitet wird. Nach längerer Stagnation kommt es in den tiefen Becken dann zur Schwefelwasserstoffbildung, wie sie auch 1971 im Bornholmbecken und im Färö-Tief mit Werten bis zu 28,6  $\mu\text{g-at}/\text{dm}^3$  nachgewiesen worden ist (Tab. 2).

Tabelle 2  
Spurenmittelkonzentrationen in der Ostsee  
(Unfiltrierte Proben vom September 1971)

Station	Tiefe	S <sup>0</sup> / <sub>00</sub>	t°C	ml / μg-at dm <sup>3</sup> / dm <sup>3</sup>		μg/dm <sup>3</sup>			μg-at/ dm <sup>3</sup> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	
				O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	Zn	Cd	Cu		μg/dm <sup>3</sup> C part.
55°51'N	1	7,51	13,00	7,04	5,3	0,25	1,9	216,5	3,57	0,37
15°59'O	20	7,52	12,82	6,78	8,3	0,25	2,2	175,9	3,47	0,30
	50	8,16	5,55	5,95	5,3	0,08	4,1	95,9	3,31	0,67
5 A	70	14,42	6,60	2,2	10,0	0,05	4,8	113,2	2,48	6,24
	85	15,68	6,80	28,6	9,6	0,08	3,2	149,5	3,00	12,72
57°20'N	1		14,01	6,51	6,8	0,34	2,9	67,7	3,55	0,02
20°03'O	20		14,00	6,53	5,8	0,49	3,5	177,7	3,68	0,15
	50		3,02	7,56	15,5	0,19	2,2	65,2	3,43	0,17
15 A	80		4,45	1,13	8,4	0,16	2,5	48,6	3,28	—
	100		4,96	0,48	13,6	0,14	2,0	64,6	3,06	—
	150		5,43	0,20	11,4	0,12	1,7	60,9	2,82	2,61
	200		5,63	0,17	8,1	0,16	2,8	188,8	3,73	6,04
	225		5,71	0,03	6,1	0,15	3,9	—	3,90	4,22
58°00'N	1	7,13	14,42	6,50	6,2	0,03	5,0	99,6	3,55	0,27
19°54'O	10	7,13	14,48	6,49	6,2	0,04	2,3	266,3	3,47	0,16
	40	7,55	5,35	6,91	7,5	0,04	4,0	120,5	3,40	0,33
20 A	60	7,80	3,05	6,67	8,2	0,04	3,2	99,4	3,25	0,56
	80	10,06	4,28	1,02	14,0	0,08	3,6	57,8	2,85	2,67
	100	—	4,88	0,34	19,3	0,33	3,6	73,2	2,80	2,92
	150	12,08	5,40	0,07	—	0,09	3,6	101,5	2,74	3,64
	170	12,15	5,45	9,8	1,5	3,3	3,6	—	—	4,65
58°35'N	1	6,51	12,69	6,96	6,7	0,17	2,2	86,1	3,03	0,33
18°14'O	10	6,51	12,61	6,94	—	0,07	4,1	110,7	3,13	0,28
	20	6,60	12,02	6,96	7,8	0,20	0,8	82,4	3,20	0,30
31 A	40	7,33	3,93	7,78	8,4	0,49	1,3	95,3	3,08	0,49
	60	8,72	3,29	4,03	10,3	0,19	1,4	78,7	3,53	1,68
	80	—	4,41	0,56	9,5	0,12	2,5	73,8	3,53	3,11
	100	10,78	—	0,12	7,2	0,22	3,3	178,4	3,68	3,38
	150	11,14	4,98	0,09	9,5	0,11	5,2	245,4	—	3,43
	230	—	—	—	9,8	0,32	3,5	111,9	—	—
	380	11,05	4,98	0,09	4,5	0,10	3,8	79,3	3,45	3,53
	400	11,17	4,98	0,17	14,0	0,19	3,8	403,4	3,35	3,44

Nach den Löslichkeitsprodukten der Metallsulfide ZnS, CdS und CuS von  $1,2 \cdot 10^{-29}$ ;  $3,6 \cdot 10^{-29}$  bzw.  $8,5 \cdot 10^{-45}$  bei 18°C<sup>1)</sup> sollten in diesem Wasserkörper — unter Verwendung der Skopintsev-Gleichung zur Berechnung von C<sub>s<sup>2-</sup></sub> (RICHARDS, 1965) und einem Aktivitätskoeffizienten für bivalente Metallionen von 0,1 (GOLDBERG, loc. cit.) — maximal nur folgende Metall-Konzentrationen zu erwarten sein:

$$C_{Zn^{2+}} = 3 \cdot 10^{-9} \text{ g/dm}^3$$

$$C_{Cd^{2+}} = 1,4 \cdot 10^{-14} \text{ g/dm}^3$$

$$C_{Cu^{2+}} = 1,9 \cdot 10^{-30} \text{ g/dm}^3$$

Erstaunlich ist, daß die gemessenen Konzentrationen auf den Stationen 5A und 20A weit über diesen Werten liegen (Tab. 2). Auch BRÜGMANN (loc. cit.) hat bei einem H<sub>2</sub>S-

<sup>1)</sup> Handbook of Chemistry and Physics, 48th Ed. (1967—68), B 284.



Gehalt von 0,75 mg/dm<sup>3</sup> Zn-, Cd- und Pb-Konzentrationen von 3,27; 0,12 bzw. 0,51 µg/dm<sup>3</sup> gemessen. ZIRINO (loc. cit.) fand im Lake Nitinat bei einem H<sub>2</sub>S-Gehalt von 325 µg-at/dm<sup>3</sup> Zn-Werte zwischen 3 und 7 µg/dm<sup>3</sup>.

Erklärt werden kann diese Erscheinung einmal durch die Bildung stabiler Komplexe, die eine Ausfällung des Metalles als Sulfid verhindern. Wahrscheinlicher aber ist die Aufnahme der zwar ausgefällten, aber feinst kolloidal vorliegenden Metallsulfide ins Analysensystem, wo es nach dem Austreiben des Schwefelwasserstoffes dann zu einer echten Lösung kommt.

Die Anreicherung an partikulärer Substanz in den bodennahen Schichten, die durch die ansteigenden Konzentrationen des partik. Kohlenstoffs (Tab. 2) bewiesen wird, erklärt wahrscheinlich auch den sehr hohen Cd-Wert im Färö-Tief von 3,3 µg/dm<sup>3</sup>.

Eine Abnahme der Metallkonzentrationen in der Hauptproduktionszone konnte nicht beobachtet werden. Das deckt sich mit den Untersuchungen von RILEY und TAYLOR (1972) im Auftriebsgebiet vor NW-Afrika und läßt den Schluß zu, daß die hier untersuchten Metalle keine limitierende Funktion für das Wachstum des Planktons besitzen (PQUEGNAT, FOWLER und SMALL, 1969).

Tabelle 3

Mittelwerte ( $\bar{x}_m$ ), Standardabweichungen ( $S_x$ ) und Extremwerte ( $x_i-x_a$ ) der gemessenen Metallkonzentrationen im Oberflächen- und Tiefenwasser der Ostsee (Sept. 1971 und April 1972)

Wasserkörper	Metall	Proben zahl	$\bar{x}_m$	$\frac{\mu\text{g}}{\text{dm}^3}$ $S_x$	$x_i-x_a$
Oberflächenwasser . . . . .	Zn	28	7,1	± 3,3	2,6 — 18,9
	Cd	28	0,19	± 0,11	0,03— 0,49
	Pb	21	1,0	± 0,6	0,4 — 2,1
	Cu	9	2,8	± 1,3	0,8 — 5,0
Tiefenwasser . . . . .	Zn	40	8,3	± 3,9	1,5 — 19,3
	Cd	41	0,21	± 0,11	0,05— 0,53
	Pb	23	1,1	± 0,6	0,5 — 2,6
	Cu	14	3,5	± 0,9	1,7 — 5,2

Die Ursachen für die erheblichen Konzentrationsschwankungen, die selbst in physikalisch homogenen Wasserkörpern auftreten (Tabelle 3), müssen in lokalen biochemischen und geochemischen Reaktionen wie dem Austausch mit Organismen und der Adsorption an Partikeln gesehen werden. Eine Klärung dieser Mechanismen verlangt vor allem eine Identifizierung der wirksamen Verbindungen, eine Analyse der partikulären Substanzen, sowie Untersuchungen über den Dispersionsgrad der im Wasser vorliegenden Komponenten.

Frl. HALLAY und Herrn PETERSEN danke ich für die sorgfältige Durchführung der Analysen unter oft mühsamen Bedingungen.

## Literaturverzeichnis

- ARIEL, M. und U. EISNER (1963): Trace analysis by anodic stripping voltammetry. I. Trace metals in Dead Sea brine. *J. Electroanal. Chem.*, **5**, 362—374.
- BARBER, R. T.; R. C. DUGDALE; J. J. McISAAC und R. L. SMITH (1971): Variations in phytoplankton growth associated with the source and conditioning of upwelling water. *Investigacion Pesquera*, Vol. **35**. (1), 171—193.
- BARBER, R. T. und J. H. RYTHER (1969): Organic chelators: Factors affecting primary production in the Cromwell current upwelling. *J. exp. mar. Biol. Ecol.*, **3**, 191—199.
- BROGMUS, W. (1952): Eine Revision des Wasserhaushaltes der Ostsee. *Dissert.*, Univ. Kiel.
- BRÜGMANN, L. (1974): Die Bestimmung von Spurenelementen im Meerwasser unter Verwendung einer stationären Hg-Elektrode. *Acta Hydrochem. Hydrobiol.*, **2** (im Druck).
- EHRHARDT, M. (1969): A new method for the automatic measurement of dissolved organic carbon in sea water. *Deep-Sea Res.*, **16**, 393—397.
- FONSELIUS, S. (1962): Hydrography of the Baltic Deep Basins. I. Fishery Board of Sweden, Series Hydrography, No. 13.
- FONSELIUS, S. (1969): Hydrography of the Baltic Deep Basins III. Fishery Board of Sweden, Series Hydrography, No. 23.
- GOLDBERG, E. D. (1965): Minor Elements in sea water. In: J. P. RILEY und G. SKIRROW (1965): *Chemical Oceanography*, Vol. I, 163—196.
- GRASSHOFF, K. (1969): Über ein Gerät zur gleichzeitigen Bestimmung von sechs chemischen Komponenten aus dem Meerwasser mit analoger und digitaler Ausgabe. *Ber. dt. wiss. Kom.*, **20**, 155—164.
- JOHNSTON, R. (1963): Sea water, the natural medium of phytoplankton. I. General feature. *J. mar. biol. Ass. U. K.*, **43**, 427—456.
- JOHNSTON, R. (1964): Sea water, the natural medium of phytoplankton. II. Trace metals and chelation, and general discussion. *J. Mar. biol. Ass. U. K.*, **44**, 87—109.
- KOROLEFF, F. (1968): A note on the iron content of Baltic waters. Annual meeting of the International Council for the Exploration of the Sea (C. M. 1968/C:34).
- MARTIN, J. H. und G. A. KNAUER (1972): A comparison of inshore vs. offshore levels of 21 trace and major elements in marine plankton. In: *Baseline studies of pollutants in the marine environments. Workshop at Brookhaven, Nat. Lab.*, 24.—26. 5. 1972, S. 35—66.
- MONIEN, H. (1970): Fortschritte der inversen Voltammetrie, Teil I. *Chemie, Ingenieur, Technik*, **42**, 857—866.
- NEEB, R. (1969): *Inverse Polarographie und Voltammetrie*. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr.
- PEQUEGNAT, J. E., S. W. FOWLER und L. F. SMALL (1969): Estimates of the zinc requirements of marine organisms. *J. Fish. Res. Bd. Canada*, **26**, 145—150.
- PRESTON, A.; D. F. JEFFERIES; J. W. R. DUTTON; B. R. HARVEY und A. K. STEELE (1972): British Isles Coastal Waters: The concentrations of selected heavy metals in sea water, suspended matter and biological indicators — a pilot study. In: *Baseline studies of pollutants in the marine environments. Workshop at Brookhaven, Nat. Lab.*, 24.—26. 5. 1972, S. 195—208.
- RICHARDS, F. A. (1965): Anoxic Basins and Fjords. In: J. P. RILEY und G. SKIRROW (1965): *Chemical Oceanography*, Vol. I, 611—645.
- RILEY, J. P. (1965): Analytical Chemistry of sea water. In: J. P. RILEY und G. SKIRROW (1965): *Chemical Oceanography*, Vol. II, 295—424.

- RILEY, J. P. und D. TAYLOR (1972): The concentrations of cadmium, copper, iron, manganese, molybdenum, nickel, vanadium and zinc in part of the tropical north-east Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res.*, **19**, 307—317.
- SEN GUPTA, R. (1972): On some trace metals in the Baltic. *Ambio.*, **1**, 226—230.
- STEEMAN NIELSEN, E. und S. WIUM-ANDERSEN (1970): Copper ions as poison in the sea and in fresh water. *Marine Biology*, **6**, 93—96.
- TOPPING, G. (1972): Heavy metals in Zooplankton from Scottish waters, North Sea and the Atlantic Ocean. In: *Baseline studies of pollutants in the marine environments. Workshop at Brookhavn, Nat. Lab.*, 24.—26. 5. 1972, S. 149—158.
- WINDOM, H. L. (1972): As, Cd, Cu, Pb, Hg and Zn in marine biota-North Atlantic Ocean. In: *Baseline studies of pollutants in the marine environments. Workshop at Brookhavn, Nat. Lab.*, 24.—26. 5. 1972, S. 121—148.
- WÜST, G. (1957): Ergebnisse eines hydrographisch-produktionsbiologischen Längsschnitts durch die Ostsee im Sommer 1956. I: Die Verteilung von Temperatur, Salzgehalt und Dichte. *Kieler Meeresf.*, **13**, 163—171.
- ZIRINO, A. (1970): Voltammetric measurement, speciation and distribution of zinc in ocean water. Ph. D. thesis, Univ. Wash., Seattle.
- ZIRINO, A. und M. L. HEALY (1971): Voltammetric measurement of zinc in the north-eastern tropical pacific Ocean. *Limnol. Oceanogr.*, **16**, 773—778.
- ZIRINO, A. und M. L. HEALY (1972): pH-controlled differential voltammetry of certain trace transition elements in natural waters. *Environmental — Science & Technol.*, March 1972, 243—249.
- ZSOLNAY, A. (1973): Distribution of labile and residual particulate carbon in the Baltic. *Marine Biology*, **21**, 13—18.