

## **Anthropogene organische Spurenstoffe im Arktischen Ozean**

Untersuchungen chlorierter Biphenyle und Pestizide in der Laptevsee, technische und methodische Entwicklungen zur Probenahme in der Arktis und zur Spurenstoffanalyse

## **Anthropogenic organic trace compounds in the Arctic Ocean**

---

**Sven Utschakowski**

**Ber. Polarforsch. 292 (1998)  
ISSN 0176 - 5027**

**Sven Utschakowski**  
Institut für Meereskunde, Abt. Meereschemie  
Düsternbrooker Weg 20  
D-24105 Kiel

*Dissertation zum Erlangen des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel*

## Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen.....	6
Abstract.....	7
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>9</b>
1.1 Einführung.....	9
1.2 Zielsetzung und Gliederung der Arbeit.....	10
<b>2 Theoretische Grundlagen.....</b>	<b>12</b>
<b>2.1 Arbeitsgebiet.....</b>	<b>12</b>
2.1.1 Geographie, Geologie und Bathymetrie.....	12
2.1.2 Hydrographie, Geochemie und Ozeanographie.....	12
2.1.3 Eisverhältnisse und Sedimenttransport.....	15
<b>2.2 Organische Spurenstoffe.....</b>	<b>17</b>
2.2.1 Chlorierte Biphenyle.....	18
2.2.2 Chlorierte Pestizide.....	22
2.2.3 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe.....	25
<b>3 Stand der Technik, Material und Methoden.....</b>	<b>26</b>
<b>3.1 Probenahme.....</b>	<b>26</b>
3.1.1 Gerätevorbereitung.....	26
3.1.2 Wasser- und Partikelprobenahme.....	26
3.1.3 Sedimentbeprobung.....	28
<b>3.2 Probenaufarbeitung.....</b>	<b>28</b>
3.2.1 Labor, Geräte, Lösungsmittel und Chemikalien.....	28
3.2.2 Extraktion und Aufarbeitung.....	29
3.2.3 Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie, Stoffklassentrennung.....	30
<b>3.3 Gaschromatographie.....</b>	<b>32</b>
3.3.1 Komponenten.....	32
3.3.2 Eindimensionale Gaschromatographie.....	33
3.3.3 Gaschromatographie-Massenspektrometrie.....	34
<b>3.4 Auswerteverfahren.....</b>	<b>34</b>
3.4.1 Identifizierung.....	34
3.4.2 Quantitative Analyse.....	35
3.4.3 Blindwert der Gesamtprozedur.....	36
<b>3.5 Begleitparameter.....</b>	<b>38</b>
3.5.1 Trockengewichts-, TSM- und POC/TOC-Bestimmung.....	38
3.5.2 Hydrochemische, geochemische, biologische, physikalische und ozeanographische Parameter.....	38
<b>3.6 Statistische Methoden.....</b>	<b>39</b>
<b>4 Technische und methodische Entwicklungen.....</b>	<b>40</b>
<b>4.1 Wasser- und Partikelprobenahme.....</b>	<b>40</b>
4.1.1 Modifikation der KISP.....	41
4.1.2 Entwicklung eines Pumpsystems zur Probenahme auf Eis.....	41
<b>4.2 Eisprobenahme.....</b>	<b>44</b>
4.2.1 Entwicklung eines Eisprobenahmesystems.....	44
4.2.2 Beprobung verschiedener Eisarten.....	44
<b>4.3 Bewertung der technischen Entwicklungen.....</b>	<b>45</b>
4.3.1 Modifizierte KISP.....	45
4.3.2 Wasserprobenahmesysteme (WPS ① und ②).....	45
4.3.3 Eisprobenahmesystem (ISS).....	46
<b>4.4 HPLC-Stoffklassentrennung.....</b>	<b>47</b>
4.4.1 Reinigung, Kalibrierung und Rekonditionierung.....	47
4.4.2 Beeinflussung der Trennleistung.....	48
4.4.3 Modifikationen.....	48
4.4.4 Stoffklassentrennung, Trennschema.....	48
4.4.5 Ergebnisse der Entwicklung.....	51

<b>4.5 Gaschromatographie</b> .....	52
4.5.1 Systemvergleich.....	52
4.5.2 Retentionszeiten, Qualifizierung.....	55
4.5.3 Responsefaktoren, Quantifizierung.....	55
<b>4.6 Bewertung der methodischen Entwicklungen</b> .....	56
4.6.1 HPLC-Stoffklassentrennung.....	55
4.6.2 Gaschromatographie.....	57
<b>5 Meßergebnisse</b> .....	58
<b>5.1 Wasserproben - gelöste Spurenstoffe</b> .....	60
5.1.1 Chlorierte Biphenyle.....	60
5.1.2 Pestizide.....	61
<b>5.2 Partikelproben der Expeditionen TD I und TD II</b> .....	63
5.2.1 Chlorierte Biphenyle.....	63
5.2.2 Pestizide.....	65
<b>5.3 Partikelproben der Expedition TD IV</b> .....	67
5.3.1 Chlorierte Biphenyle.....	67
<b>5.4 Eispartikelproben</b> .....	69
5.4.1 Chlorierte Biphenyle.....	69
5.4.2 Pestizide.....	70
<b>5.5 Sedimentproben</b> .....	72
5.5.1 Chlorierte Biphenyle.....	73
<b>5.6 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe</b> .....	75
<b>6 Diskussion der Meßergebnisse</b> .....	79
<b>6.1 Bewertung der erhobenen Daten</b> .....	79
6.1.1 Analytische Aspekte.....	79
6.1.2 Fehlerabschätzung.....	80
<b>6.2 Regionaler Vergleich</b> .....	82
6.2.1 $\Sigma$ CB-Konzentrationen und -Gehalte sowie CB-Zusammensetzungen von Wasser-, Partikel- und Sedimentproben.....	82
6.2.2 Einfluß von Strömungsverhältnissen und Bathymetrie.....	86
6.2.3 Einfluß des Eisregimes.....	95
6.2.4 $\Sigma$ CB-Konzentrationen und -Gehalte sowie CB-Zusammensetzungen von Eispartikelproben.....	96
6.2.5 Beeinflussung der Ergebnisse durch Kontaminationen?.....	99
<b>6.3 Saisonale Variabilitäten</b> .....	99
6.3.1 Wasserproben.....	101
6.3.2 Partikelproben.....	102
<b>6.4 Vergleich der Kompartimente</b> .....	105
6.4.1 $\Sigma$ CB-Konzentrationen und -gehalte.....	105
6.4.2 CB-Zusammensetzung.....	106
6.4.3 Verteilungskoeffizienten.....	107
6.4.4 Korrelationsanalyse CB-/POC-Konzentrationen.....	110
<b>6.5 Statistischer Vergleich</b> .....	111
<b>6.6 Vergleich mit technischen Gemischen</b> .....	117
<b>6.7 Bilanz des fluviatilen Schadstoffeintrags</b> .....	120
<b>6.8 Vergleich mit Literaturdaten</b> .....	121
6.8.1 Arktische Regionen.....	121
6.8.2 Globale Einordnung.....	124
<b>6.9 Anthropogene organische Spurenstoffe als geochemische Tracer</b> .....	126
<b>7 Zusammenfassung</b> .....	128
<b>8 Literatur</b> .....	130
<b>Danksagung</b> .....	141

# Abbildungsverzeichnis

## 1 Einleitung

Abb. 1.1	Transpolare Drift .....	10
----------	-------------------------	----

## 2 Theoretische Grundlagen

Abb. 2.1	Mittlerer jährlicher Flußwassereintrag in den Arktischen Ozean.....	13
Abb. 2.2	Abflußraten der Lena (1935-1988).....	14
Abb. 2.3	Eisverteilung in der Laptevsee.....	16
Abb. 2.4	Strukturen des Biphenyls und des 2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyls (CB 138).....	18
Abb. 2.5	Strukturen des <i>p,p'</i> -DDT, <i>p,p'</i> -DDD und <i>p,p'</i> -DDE.....	23
Abb. 2.6	Strukturen des $\gamma$ -HCH und des $\alpha$ -HCH (chiral).....	24
Abb. 2.7	Strukturen untersuchter PAH.....	25

## 3 Stand der Technik, Material und Methoden

Abb. 3.1	Kiel <i>in-situ</i> Pumpe (KISP).....	27
Abb. 3.2	Probenaufarbeitungsschema.....	31
Abb. 3.3	ECD-Gaschromatogramme a) eines LM-Blindwertes, b) eines Gesamtprozedurblindwertes und c) des CB-Standards Kiel II.....	37

## 4 Technische und methodische Entwicklungen

Abb. 4.1	WPS ① (links) zur Anreicherung von Partikeln und WPS ② zur Anreicherung von Partikeln und gelöstem organischem Material.....	42
Abb. 4.2	Schematischer Aufbau der HPLC mit Vorsäule und Drei-Wege-Ventil.....	50

## 5 Meßergebnisse

Abb. 5.1	Expeditionen TD I-IV – Stationen, Stationsnummern und beprobte Kompartimente der Arbeitsgruppe 'Organische Spurenstoffe'.....	59
Abb. 5.2	$\Sigma$ DDT- und $\Sigma$ HCH-Konzentrationen der Wasserproben.....	62
Abb. 5.3	Konzentrationen der HCH-Isomere $\alpha$ -, $\beta$ - und $\gamma$ -HCH in Wasserproben.....	62
Abb. 5.4	$\Sigma$ DDT-, $\Sigma$ HCH- und POC-Konzentrationen der Partikelproben.....	66
Abb. 5.5	Konzentrationen der HCH-Isomere $\alpha$ -HCH, $\beta$ -HCH und $\gamma$ -HCH in Partikelproben.....	67
Abb. 5.6	Expedition TD IV – Stationen, Stationsnummern und beprobte Kompartimente der Arbeitsgruppe 'Organische Spurenstoffe'.....	68
Abb. 5.7	$\gamma$ -HCH-, DDE- und POC-Konzentrationen der Eispartikelproben.....	71
Abb. 5.8	a) DDE- gegen POC-Konzentration und b) $\gamma$ -HCH- gegen POC-Konzentration sowie Korrelationstendenzen.....	71
Abb. 5.9	$\Sigma$ CB-Gehalte gegen a) Sand-, b) Silt-, c) Ton- und d) TOC-Gehalte sowie Korrelationstendenzen.....	74
Abb. 5.10	Ton- gegen TOC-Gehalt und Korrelationstendenz.....	74
Abb. 5.11	Durchschnittliche relative PAH-Zusammensetzungen (Konzentrationen bzw Gehalte) der Wasser-, Partikel-, Eispartikel und Sedimentproben.....	77
Abb. 5.12	PAH-Konzentrationen/-Gehalte gegen $\Sigma$ CB-Konzentrationen/-Gehalte der Wasser-, Partikel-, Eispartikel- und Sedimentproben.....	78

## 6 Diskussion der Meßergebnisse

Abb. 6.1	Regionaler Vergleich der ermittelten $\Sigma$ CB-Konzentrationen [pg/L] von Wasserproben der Expeditionen TD I, TD II und TD IV.....	82
Abb. 6.2	Regionaler Vergleich der ermittelten $\Sigma$ CB-Konzentrationen [pg/L] der Partikelproben der Expeditionen TD I und TD II.....	83
Abb. 6.3	Regionaler Vergleich der ermittelten $\Sigma$ CB-Gehalte [pg/mg POC] von Partikelproben der Expeditionen TD I und TD II.....	84
Abb. 6.4	Regionaler Vergleich der ermittelten $\Sigma$ CB-Gehalte [pg/g DW] der Oberflächensedimentproben der Expedition TD I.....	85
Abb. 6.5	Schematische Darstellung der Oberflächenströmungen in der Laptevsee.....	86
Abb. 6.6	Laptevsee – Bathymetrie und Topographie.....	88

Abb. 6.7	CB-Zusammensetzung (Mol%) verschiedener Wasserproben und Darstellungen typischer Probenmuster.....	90
Abb. 6.8	CB-Zusammensetzung (Mol%) von Partikelproben der Expedition TD I.....	91
Abb. 6.9	CB-Zusammensetzung (Mol%) von Partikelproben der Expedition TD II.....	92
Abb. 6.10	CB-Zusammensetzung (Mol%) verschiedener Oberflächensedimentproben aus der östlichen Laptevsee.....	93
Abb. 6.11	CB-Zusammensetzung (Mol%) von Sedimentproben aus den Flußmündungen des Anabar (IK93-Z2), des Olenek (IK93-Z3), der Lena (östliches Delta, IK93-Z4) und der Yana (IK93-Z5).....	94
Abb. 6.12	CB-Zusammensetzung (Mol%) von Eispartikelproben.....	97
Abb. 6.13	$\Sigma$ CB-Konzentrationen [pg/L] von Wasserproben verschiedener Stationen im Verlauf der Expedition TD IV.....	101
Abb. 6.14	$\Sigma$ CB-Konzentrationen in Partikelproben der im Verlauf der Expedition TD IV mehrfach beprobten Stationen.....	102
Abb. 6.15	CB-Zusammensetzung (Mol%) von Partikelproben der Expedition TD IV zu verschiedenen Stadien des Lenaaufbruches.....	104
Abb. 6.16	CB-Zusammensetzung der Wasser-, Partikel- und Sedimentproben der Station IK93-44 (TD I).....	106
Abb. 6.17	log K <sub>d</sub> gegen log K <sub>OW</sub> und Korrelationstendenzen für individuelle CB-Kongenere in Wasser- und Partikelproben der Expeditionen TD I und TD II.....	108
Abb. 6.18	log K <sub>d</sub> gegen log K <sub>OW</sub> und Korrelationstendenzen für individuelle CB-Kongenere in Wasser- und Partikelproben der Expedition TD IV.....	109
Abb. 6.19	$\Sigma$ CB-Konzentrationen gegen POC-Konzentrationen mit Regressionsgerade (Partikelproben der Expedition TD IV).....	110
Abb. 6.20	$\Sigma$ CB-Konzentrationen gegen POC-Konzentrationen mit Regressionsgerade (Eispartikelproben der Expedition TD III).....	110
Abb. 6.21	Bi-plot der Faktorenanalyse (CB-Mol%) von Proben gelöster CB der Expeditionen TD I und TD II.....	112
Abb. 6.22	Bi-plot der Faktorenanalyse (CB-Mol%) von Partikelproben der Expeditionen TD I und TD II.....	113
Abb. 6.23	Bi-plot der Faktorenanalyse (CB-Mol%) von Eispartikelproben der Expedition TD III.....	114
Abb. 6.24	Bi-plot der Faktorenanalyse (CB-Mol%) von Sedimentproben der Expedition TD I.....	115
Abb. 6.25	ECD-Gaschromatogramme a) der Probe IK93-42 (gelöst) und b) des russischen PCB-Produktes 'Sovol'.....	117
Abb. 6.26	CB-Zusammensetzung (Mol%) der Wasserprobe IK93-42 und des russischen PCB-Produktes 'Sovol'.....	118
Abb. 6.27	CB-Zusammensetzung (Mol%) der Oberflächensedimentprobe IK93-50 und des russischen PCB-Produktes 'Sovol'.....	119

## Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1	IUPAC-Nummern und Strukturen von CB in technischen Gemischen .....	19
Tab. 3.1:	Zusammensetzung der Standards A: CB-Standard Kiel II, B: Pestizidstandard, C: PAH-Standard.....	35
Tab. 4.1	HPLC-Trennschema .....	49
Tab. 4.2	Fisons 8000 Serie: Mittelwerte, mittlere Abweichungen und Standard- abweichungen der RT, Peakflächen und Peakhöhen des CB-Standards II .....	53
Tab. 4.3	Siemens Sichromat 1: Mittelwerte, mittlere Abweichungen und Standard- abweichungen der RT, Peakflächen und Peakhöhen des CB-Standards II .....	54
Tab. 4.4	Mittlere Retentionszeiten (RT) und Responsefaktoren ( $R_f$ , getrennt nach Kompartimenten bzw. Expeditionen) untersuchter CB .....	56
Tab. 5.1	$\Sigma$ CB-Konzentrationen [pg/L] der Wasserproben (gelöste CB).....	60
Tab. 5.2	$\Sigma$ DDT- und SHCH-Konzentrationen [pg/L] der Wasserproben.....	61
Tab. 5.3	$\Sigma$ CB-, TSM- [mg/L] und POC-Konzentrationen [ $\mu$ g/L] der Partikelproben der Expeditionen TD I und TD II.....	64
Tab. 5.4	$\Sigma$ CB-Gehalte [pg/mg TSM bzw. pg/mg POC] der Partikelproben der Expeditionen TD I und TD II.....	65
Tab. 5.5	DDT-, HCH- [pg/L] und POC-Konzentrationen [ $\mu$ g/L] der Partikelproben der Expeditionen TD I und TD II.....	66
Tab. 5.6	$\Sigma$ CB- [pg/L] und POC-Konzentrationen [ $\mu$ g/L] der Partikelproben der Expedition TD IV.....	69
Tab. 5.7	$\Sigma$ CB-Konzentrationen [pg/L], POC-Konzentrationen [ $\mu$ g/L] und $\Sigma$ CB-Gehalte [pg/mg POC] der Eispartikelproben.....	70
Tab. 5.8	POC-Konzentrationen [ $\mu$ g/L], DDT- und HCH-Konzentrationen [pg/L] der Eispartikelproben.....	70
Tab. 5.9	DDT- und HCH-Gehalte [pg/mg POC] der Eispartikelproben .....	72
Tab. 5.10	$\Sigma$ CB-Gehalte der Sedimentproben bezogen auf das Trockengewicht [pg/g DW] und den TOC-Gehalt [pg/mg TOC] der Sedimentproben.....	73
Tab. 5.11	PAH-Konzentrationen [pg/L] der Wasserproben (gelöste CB) .....	75
Tab. 5.12	PAH-Konzentrationen [pg/L] der Partikelproben.....	75
Tab. 5.13	PAH-Konzentrationen [pg/L] der Eispartikelproben.....	76
Tab. 5.14	PAH-Gehalte [pg/g DW] der Sedimentproben.....	76
Tab. 5.15	Konzentrations-/Gehaltsverhältnisse der analysierten PAH in den unterschiedlichen Kompartimenten.....	77
Tab. 6.1	$\Sigma$ CB-Konzentrationen und -Gehalte der in mehreren Kompartimenten beprobten Stationen.....	105
Tab. 6.2	Übersicht der jährlichen Frachten chlorierter Biphenyle und chlorierter Pestizide durch die Lena in die Laptevsee .....	121
Tab 6.3	Literaturdaten zu Konzentrationen und Gehalten von Chlorbiphenylen in Wasser-, Partikel- und Sedimentproben .....	124
Tab 6.4	Literaturdaten zu Konzentrationen und Gehalten von chlorierten Pestiziden in Wasser-, Partikel- und Sedimentproben.....	125

## Abkürzungen

a	Jahr
Abb.	Abbildung
AG	Arbeitsgruppe
Bft.	Beaufort (Windstärke)
CB	chlorierte Biphenyle (einzelne Kongenere)
CKW	chlorierte Kohlenwasserstoffe
DCM	Dichlormethan
DDD	1,1-Bis(4-chlorphenyl)-2,2-dichlorethen
DDE	1,1-Bis(4-chlorphenyl)-2,2,2-trichlorethan
DDT	1,1-Bis(4-chlorphenyl)-2,2-dichlorethan
DDTs	<i>p,p'</i> -DDT, <i>p,p'</i> -DDD und <i>p,p'</i> -DDE
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff (dissolved organic carbon)
DOM	gelöstes organisches Material (dissolved organic matter)
DW	Trockengewicht (dry weight)
$E_A$	Elektronenaffinität
ECD	Elektroneneinfangdetektor (electron capture detector)
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph(ie)
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
GF/F	Glasfaserfilter
HCH	Hexachlorcyclohexan
HCHs	$\alpha$ -, $\beta$ - und $\gamma$ -Hexachlorcyclohexane
HPLC	Hochdruck-Flüsssigkeits-Chromatographie (high pressure/performance liquid chromatography)
HS	Hauptsäule (HPLC)
i.D.	innerer Durchmesser
ISS	Eisprobenahmesystem (Ice-sample system)
i.Vak.	im Vakuum
$K_d$	Partikel/Wasser-Verteilungskoeffizient
KISP	Kiel <i>in-situ</i> -Pumpe
$K_{ow}$	Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient
LM	Lösungsmittel
MDGC	Multidimensionale(r) Gaschromatograph(ie)
MS	Massenspektrometer/Massenspektrometrie
n.a.	nicht analysierbar
n.n.	nicht nachweisbar
PAH	Polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff
PC	Personal Computer
PCA	Hauptkomponentenanalyse (Principal Component Analyse)
PCB	Polychlorierte Biphenyle (technische Gemische)
PE	Polyethylen
POC	partikulärer organischer Kohlenstoff (particulate organic carbon)
PTV	programmierbarer Temperatur-Verdampfer
$R_f$	Responsefaktor
RT	Retentionszeit (retention time)
RRT	relative Retentionszeit
S	Salzgehalt, Salinität
S/SI	Split/Splitlos Injektor
SPM	suspendiertes partikuläres Material
Tab.	Tabelle
TD	Transdrift (Expedition)/Transpolare Drift
TKP	Tabellenkalkulationsprogramm
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff (total organic carbon)
TSM	gesamtes suspendiertes Material (total suspended matter)
VS	Vorsäule (HPLC)
WPS	Wasserpumpsystem
WW	Feuchtgewicht (wet weight)



## Abstract

Within the framework of the project 'Laptev Sea System' and the subproject 'Organic Tracers' extensive investigation was carried out for anthropogenic organic tracers in all compartments including water, particle, sea-ice and sediments in the Laptev Sea (Siberian Arctic) for the first time.

The aim of this investigation was to analyse trace organic compounds and to find out the influence of riverine input in the distribution of organic tracers in the shelf area of the Laptev Sea.

On the basis of their distribution and their concentration and composition in different compartments Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and chlorinated pesticides were assessed as geochemical tracers of mechanisms of new-ice formation and the Transpolar Drift.

Methods were developed for sampling of water, particles and sea-ice under arctic conditions. The 'Kiel in-situ pump' was modified, specifically for this purpose. The constructed water pump-system was successfully used for contamination-free water- and particle-sampling in fast- and pack-ice covered areas. For the sampling of sea-ice an ice sample-system was constructed where about 30 L of ice can be collected, stored, melted and filtered contamination-free.

Efficient and reproducible separation techniques were developed for the analyse of organic tracers.

During the expeditions Transdrift I-III (1993-95) water-, particle-, ice- and sediment-samples were collected during late summer/autumn in the Laptev Sea. Additional water- and particle samples were collected during the land-based expedition Transdrift IV (1996) to the Lena Delta and the adjacent Laptev Sea before and during Lena River break-up.

Several samples were taken in every compartment and accurate, unambiguous measurements were made. The concentration and contents of Polychlorinated Biphenyls were determined in all samples. Chlorinated pesticides and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) were analysed in a selection of samples. The extensive analyses make the investigations a reliable documentation of trace organic compound stress in the Laptev Sea and in the Lena River.

The following conclusions were drawn from this study:

In comparison to other arctic waters and to waters of lower latitude oceans and seas the Laptev Sea and the Lena River showed low contamination. The main source of contamination in the Laptev Sea is represented by rivers, but atmospheric input is not improbable. The Lena River has the highest discharge rate and thus becomes the most important source of contamination.

A comparison of regional differences in PCB-concentrations shows higher values of PCBs in particle samples in the area of the winter polynya. This area is also characterised by the inflow of water masses from the Kara Sea. No point source was found out.

The contamination in solution was generally found low, except into two samples where a local source is suspected.

PCB-contents above the average in surface-sediment samples were found in the eastern Laptev Sea near the New Siberian Islands. Considering the prevailing surface currents and the bathymetric conditions vertical particle fluxes can be estimated to be responsible for these higher values.

Sea ice samples did not indicate any regional differences in CB-concentration. Sampling of new ice allowed an interpretation of the incorporation of particles, organic carbon, and organic tracers from the water column during new ice formation.

The CB composition of environmental samples is comparable to the composition of the Russian PCB-Product 'Sovol'.

Principal Component Analyse (PCA) shows a significant partition of lower chlorinated PCBs in solution and of higher chlorinated congeners in particles and sediments.

Seasonal variations in PCB- and pesticide-concentrations and -composition were noticed. During the Lena River break-up in spring a high inflow of water, particles and organic carbon to the Laptev Sea is observed. Thus organic contaminants spread out laterally under the fast-ice cover.

Significant correlation was obtained between organic carbon and the PCB- and pesticide-concentrations in particle and sea-ice samples.

The study also showed that even with developed methods sample volumes are too small to make anthropogenic trace organic contaminants suitable tracers for certain geochemical processes such as the icedrift.

## 1 Einleitung

### 1.1 Einführung

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie und dem Ministerium für Wissenschaft und Technische Politik der Russischen Föderation finanzierten russisch-deutschen Verbundvorhabens 'System Laptev See' durchgeführt. Ziel des Projektes war die Erfassung biologischer, ozeanographischer, physikalischer, geologischer, hydrochemischer und geochemischer Größen vor dem Hintergrund der Bedeutung der Arktis für die globale Klimaentwicklung über einen interdisziplinären Forschungsansatz.

Im globalen Klimageschehen spielt der Arktische Ozean eine wesentliche Rolle. Für Energieverteilungsprozesse und den globalen Wärmehaushalt sind die ozeanische Zirkulation sowie die saisonal oder permanent vorhandene Festeisdecke wichtige Faktoren. Eine Änderung dieser Faktoren kann den Energieaustausch zwischen Ozean und Atmosphäre empfindlich beeinflussen.

Die hydrologische Situation des Arktischen Ozeans wird vornehmlich durch die sibirischen Schelfgebiete geprägt. Hierbei kommt der Laptevsee (s. Abb. 1.1, S. 10) eine bedeutende Rolle zu. Die durch die ostsibirischen Flüsse eingetragenen Süßwassermengen beeinflussen den Salzgehalt der arktischen Wassermassen nachhaltig. Die in die Laptevsee mündende Lena hat hierbei als drittgrößter der sibirischen Flüsse (s. Abb. 2.1, S. 13) einen besonderen Einfluß.

Die Laptevsee stellt daneben eines der Hauptbildungsgebiete für arktisches Meereis dar. Das in der Laptevsee gebildete Eis wird mit der 'Transpolaren Drift' (s. Abb. 1.1, S. 10) über den zentralen Arktischen Ozean bis in die Framstraße verdriftet. Das Meereis befördert große Mengen Sedimente, die in den Schmelzgebieten der eurasischen Arktis akkumulieren.

Mit dem Meereis und den Sedimentfrachten werden große Mengen potentieller Kontaminanten wie chlorierte Kohlenwasserstoffe und Spurenmetalle transportiert. Diese sind sowohl biogenen als auch anthropogenen Ursprungs. Die Belastung der arktischen Wassermassen durch anthropogene organische Spurenstoffe sowie deren Verteilung in den Kompartimenten war Gegenstand der Untersuchungen im Teilprojekt 'Organische Spurenstoffe' im Rahmen des Verbundvorhabens.

Die vorliegende Dissertation befaßt sich hierbei mit dem Eintrag der anthropogenen Spurenstoffgruppen 'chlorierte Biphenyle' und 'chlorierte Pestizide' in den Arktischen Ozean. Die ubiquitäre Verbreitung dieser Schadstoffgruppen macht sie zu Tracern für regionale Einträge sowie den globalen atmosphärischen Transport von Organochlorverbindungen. Neben der Identifizierung möglicher Quellen wurde die Verbreitung im Wasser, im Meereis und in den Sedimenten der Laptevsee untersucht. Die Untersuchungen von Einflüssen z.B. hydrographischer Größen auf regionale Variabilitäten sowie von im Beprobungsgebiet vorherrschenden klimatischen Bedingungen auf saisonale Variabilitäten waren weitere Ziele der Arbeit.

Im Rahmen des Verbundvorhabens wurden umfangreiche Probenahmen von Wasser-, Partikel-, Eis- und Sedimentproben sowie detaillierte ozeanographische und hydrochemische Meßkampagnen durchgeführt. Hierzu fanden drei Schiffsexpeditionen in den Jahren 1993, 1994 und 1995 sowie eine landgestützte Expedition in das Lenadelta (1996) statt.

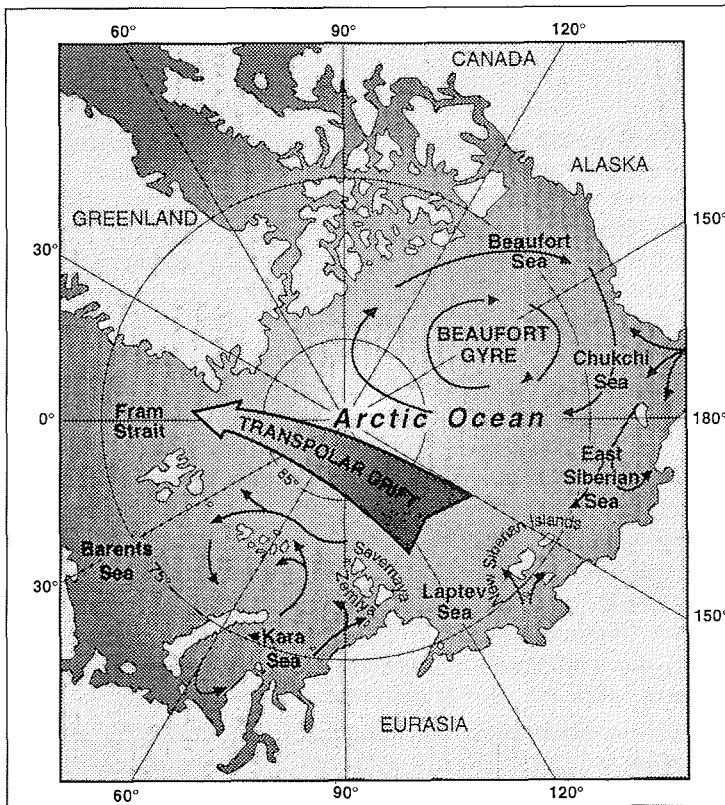


Abb. 1.1: Lage der Laptevsee, Verlauf der Transpolaren Drift (großer Pfeil) und Eisdriftmuster (kleine Pfeile) im Arktischen Ozean

## 1.2 Zielsetzung und Gliederung der Arbeit

Grundlage für die Untersuchung der Verbreitung organischer Spurenstoffe in Meerwasser, suspendierten Partikeln, Meereis und Oberflächensedimenten ist das Vorhandensein von kontaminationsfrei arbeitenden Probenahmetechnologien. Petrick et al. (1996) haben ein Probenahmesystem (Kiel *in-situ* Pumpe) für die Wasser- und Partikelprobenahme in partikelarmen Tiefseegebieten mittlerer Breiten entwickelt. Hieraus sollten im Rahmen der vorliegenden Arbeit Probenahmegeräte für die Wasser- und Partikelprobenahme in arktischen Regionen entwickelt werden.

Für die Probenahme Meereis und die Aufbewahrung sowie den Transport von Meereisproben sollten im Rahmen des Teilprojektes „Organische Spurenstoffe“ und der Arbeit kontaminationsfreie Technologien entwickelt werden.

Neben diesen technischen Entwicklungen war die Weiterentwicklung bestehender spurenstoffanalytischer Methoden Ziel der Promotion. Die Verbesserung von Effizienz und Reproduzierbarkeit bestehender HPLC-Trenntechniken (Petrick et al., 1988) sowie das Erarbeiten von Methoden zur Überprüfung und Auswertung gaschromatographischer Daten standen hierbei im Vordergrund.

Auf der Grundlage der entwickelten Techniken und Methoden sollten in der Laptevsee Proben der verschiedenen Kompartimente (Wasser, Partikel, Eis, Sedimente) gewonnen werden und eine Schadstoffanalyse durchgeführt werden.

Gegenstand der Untersuchungen waren anthropogene organische Spurenstoffe wie Polychlorierte Biphenyle und chlorierte Pestizide, die ubiquitäre Anwendung fanden und global verbreitet sind.

Aus Analysedaten sollte die Belastung der einzelnen Kompartimente bestimmt werden. Der Vergleich der Kontaminationen und Schadstoffzusammensetzungen in Proben der untersuchten Kompartimente dient der Bestimmung von Quellen anthropogener Spurenstoffe sowie ihrer Transportwege und Senken. Hierbei sollte der Einfluß hydrographischer, ozeanographischer und biologischer Parameter auf die Belastung der Kompartimente berücksichtigt sowie saisonale und regionale Variabilitäten diskutiert werden.

Die Bestimmung fluviatiler Einträge, insbesondere durch die Lena, und die Untersuchung der Verbreitung anthropogener organischer Spurenstoffe in der Laptevsee bilden die Basis für einen Vergleich der Belastung dieser Region mit anderen arktischen Gewässern.

Darüber hinaus sollten die Ergebnisse in einen globalen Kontext gestellt werden.

Die vorliegende Dissertation ist auf der Grundlage der Zielsetzung gegliedert.

Nach der einführenden Beschreibung des Arbeitsgebietes in Hinsicht auf Geographie, Geologie, Ozeanographie und Eisverhältnisse (Kap. 2.1) sowie der Beschreibung der untersuchten Spurenstoffgruppen (Kap. 2.2) wird eine Übersicht über den Stand der Probenahmetechniken und Analysemethoden vor Beginn der Arbeit gegeben (Kap. 3).

Anschließend werden die im Rahmen der Arbeit und des Verbundprojektes entwickelten Probenahmetechniken (Kap. 4.1 und 4.2) und Analysemethoden (Kap. 4.4 und 4.5) vorgestellt und technischen und methodischen Entwicklungen bewertet (Kap. 4.3 und 4.6).

In Kap. 5 werden die Ergebnisse der Spurenstoffanalyse getrennt nach den Kompartimenten Wasser, suspendierte Partikel, Eispartikel und Sedimente vorgestellt.

Eine Bewertung der erhobenen Daten erfolgt in Kap. 6. Die Analyseergebnisse werden in diesem Kapitel vor dem Hintergrund regionaler sowie saisonaler Variabilitäten diskutiert und die Schadstoffkonzentrationen, -gehalte und -zusammensetzungen der Kompartimente untereinander verglichen. Die Ergebnisse der Spurenstoffanalyse werden mit Literaturdaten über dem Bereich der Arktis verglichen und die Schadstoffbelastung der Laptevsee global eingeordnet.

Eine Zusammenfassung des thematischen Hintergrundes der Arbeit, der durchgeführten praktischen Arbeiten sowie der Ergebnisse und Schlußfolgerungen wird in Kap. 7 gegeben.

Ausführliche Tabellen zu gaschromatographischen Werten (Retentionszeiten, Responsefaktoren) sowie zu den Meßergebnissen der einzelnen Kompartimente bzgl. der CB-Konzentrationen und -Gehalte sind im Internet im 'Network of Geological and Environmental Data' unter der Adresse '<http://www.pangaea.de>' veröffentlicht.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Arbeitsgebiet

#### 2.1.1 Geographie, Geologie und Bathymetrie

Die Laptevsee ist neben der Karasee, der Ostsibirischen See und der Tschuktschensee eines der vier Schelfmeere an der Nordküste Sibiriens (s. Abb. 1.1, S. 10). Sie wird im Westen durch die Halbinsel Taimyr sowie die Inselgruppe Severnaya Zemlya und im Osten durch die Neusibirischen Inseln begrenzt (Holmes, 1967). Im Norden begrenzt eine Schelfkante die Laptevsee.

Der Schelf ist eben und außergewöhnlich flach. Sein maximaler Höhengradient beträgt 5 m/km (Holmes & Creager, 1974). Die Lage der Schelfkante wird in der Literatur unterschiedlich angegeben (Holmes & Creager, 1974; Timokhov, 1994). Nach Holmes und Creager (1974) liegt sie bei einer Tiefe von 50-60 m (s. Abb. 6.6, S. 88). Die Schelfbreite beträgt demnach im Osten 300 km und im Westen 500 km bei einer Gesamtfläche des Schelfs von 460 000 km<sup>2</sup> (Holmes & Creager, 1974). Ausgehend von einer anderen Definition der Schelfkante (200 m) gibt Timokhov (1994) eine um 44% größere Fläche von 662 000 km<sup>2</sup> an.

Ein steiler kontinentaler Hang teilt die Laptevsee parallel zur Straße von Vilkitsky (ca. 78° nördlicher Breite) in einen nördlichen und einen südlichen Teil.

Die Sedimente der Laptevsee wurden von Holmes (1967), Lindemann (1994) und Rossak (1995) untersucht. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Sedimentationsprovinzen kann die Laptevsee in einen westlichen, vorwiegend durch reliktsche Deltasande aus Khatanga, Anabar und Olenek geprägten und einen östlichen Teil, der durch Silte und Tone aus Lena und Yana geprägt ist, unterschieden werden. Die Grenze zwischen den Teilgebieten verläuft etwa entlang des 127. östlichen Längengrades (Lindemann, 1994). Eine sich in Ost-West-Richtung erstreckende Schwelle südwestlich der Vasilevskybank unterteilt die östliche Laptevsee zudem in einen Nordost- und einen Südostteil.

Bathymetrie und Topographie der Laptevsee (s. auch Übersichtskarte, Abb. 6.6, S. 88) werden von fünf großen submarinen Rinnen geprägt, die durch Flüsse erodiert wurden (Holmes & Creager, 1974). Zwischen diesen Rinnen befinden sich ausgedehnte, flache Bänke. Die Stolbovoybank ist die größte mit Wassertiefen, die z.T. unter 15 m liegen. Südlich angrenzend befindet sich die Vasilevskybank mit zahlreichen Untiefen, die teilweise 5 m unterschreiten (Holmes, 1967).

Mit einer durchschnittlichen Wassertiefe von 53 m ist die Laptevsee das flachste der arktischen Schelfmeere (Timokhov, 1994).

#### 2.1.2 Hydrographie, Geochemie und Ozeanographie

In die Laptevsee münden fünf große Flüsse: Khatanga, Anabar, Olenek, Lena und Yana. Die Lena ist nach Gordeev & Sidorov (1993) der größte dieser fünf Flüsse. Sie entspringt nahe des Baikalsees und durchquert Ostsibirien von Süd nach Nord mit einer Länge von 4 400 km (Alabyan et al., 1995). Der Mündungsbereich der Lena bildet ein Delta, das sich über 28 000 km<sup>2</sup> ausdehnt (Reineck & Singh, 1980). 84% des Lenaausstroms fließen über vier Hauptmündungsarme der Lena an der östlichen und nordöstlichen Seite des Deltas in die Laptevsee (Alabyan et al., 1995).

Die von den fünf Flüssen entwässerte Fläche des sibirischen Hinterlandes beträgt  $3.3\text{-}3.7 \cdot 10^6 \text{ km}^2$  (Holmes, 1967; Romankevich, 1985). Dabei wird nach Milliman & Meade (1983) nahezu die gesamte ostsibirische Region (Jakutien) mit einer Fläche von  $2.49 \cdot 10^6 \text{ km}^2$  durch das Lenabecken entwässert.

Die durch die fünf Flüsse in die Laptevsee eingetragene Wassermenge beträgt jährlich  $767\text{-}790 \text{ km}^3$  (Romankevich, 1985; Timokhov, 1994). Die Lena trägt mit  $514\text{-}533 \text{ km}^3$  den größten Teil bei (Milliman & Meade, 1983; Kempe, 1985; Gordeev & Sidorov, 1993). Die Lena ist der drittgrößte in den Arktischen Ozean mündende Fluß (Gordeev et al., 1996, s. auch Abb. 2.1).

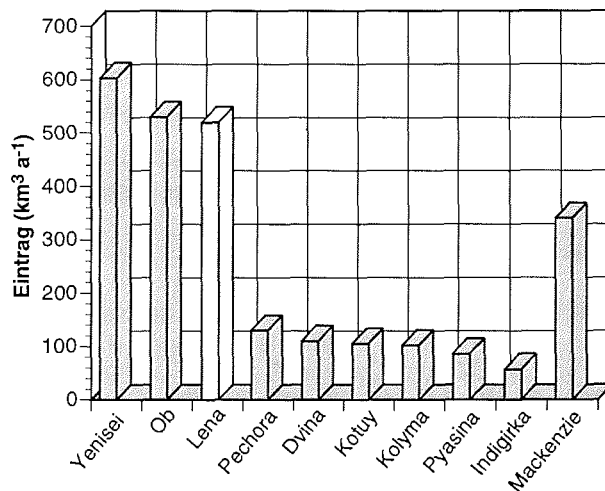


Abb. 2.1: Mittlerer jährlicher Flußwassereintrag in den Arktischen Ozean

Nach Angaben von Schlosser et al. (1994) verbleibt das Wasser der einmündenden Flüsse für eine Dauer von 1.5-5.5 a im Bereich der sibirischen Schelfmeere.

Im Wassereinzugsgebiet der Lena fallen von der durchschnittlichen jährlichen Niederschlagsmenge von 330 mm etwa 70-80% im Sommer (Gordeev & Sidorov, 1993). Zusammen mit der sich aus der sommerlichen Schneeschmelze ergebenden Wassermenge führt dies zu einer im Mündungsbereich der Lena im Juni einsetzenden Sommerflut. Während dieses Ereignisses fließen 75-95% des jährlichen Gesamtausstroms der Lena hauptsächlich über den östlichen Teil des Deltas in die Laptevsee (Alabyan et al., 1995).

Der Flut folgt eine kontinuierlichen Abnahme des Ausstroms bis zum Herbst (Dethleff et al., 1993; Létolle et al., 1993). Im Winter findet aufgrund der Eisbedeckung nur ein sehr geringer Flußwassereintrag in die Laptevsee statt. Abb. 2.2, S. 14 gibt den durchschnittlichen Jahresverlauf der Ausstroms der Lena wieder.

Mit dem Flußwasser werden große Mengen von partikulärem Material in die Laptevsee transportiert. Der Sedimenttransport durch die Lena in die Laptevsee wird mit  $12 \cdot 10^6 \text{ t/a}$  (Milliman & Meade, 1983) bis  $21 \cdot 10^6 \text{ t/a}$  (Alabyan et al., 1995) angegeben. Nach Gordeev & Sidorov (1993) beträgt die suspendierte Sedimentfracht  $17.6 \cdot 10^6 \text{ t/a}$ . Dies entspricht im Durchschnitt einer Sedimentkonzentration von 34 mg/L. Von dieser Fracht werden jedoch nur  $2.1\text{-}3.5 \cdot 10^6 \text{ t}$  in die Laptevsee

## 2. Theoretische Grundlagen

importiert (Rachold et al., 1996). Der Hauptteil der Fracht (70-90%) akkumuliert im weitläufigen Delta (Eisma et al., 1985).

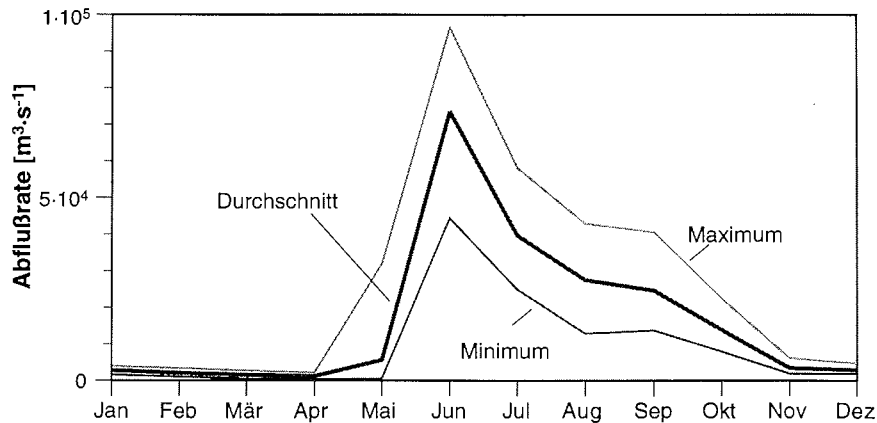


Abb. 2.2: Abflußraten der Lena (1935-1988)

Der mit der Flußfracht transportierte gesamte organische Kohlenstoff (TOC) hat eine Konzentration von 5.1 mg/L (Kempe, 1985) bis 9.5 mg/L (Romankevich 1985) und eine Gesamtmasse von  $5.3 \cdot 10^6$  t/a (Cauwet & Sidorov, 1996). Nach Berechnungen von Lara et al., (1998) beträgt die Masse des jährlich eingetragenen partikulären organischen Kohlenstoffs (POC)  $1.3 \cdot 10^6$  t. Der POC stammt zum großen Teil aus detritischem terrestrischem Material (Peulvé et al., 1996). Die Masse des jährlich eingetragenen gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) beträgt  $3.6 \cdot 10^6$  t (Lara et al., 1998). Das gelöste organische Material (DOM) in der Lena ist nicht autochthon. Nach Lara et al. (1998) handelt es sich um recalcifiziertes Material aus den Böden des Wassereinzugsbereiches der Lena.

Im Gegensatz z.B. zur Barents- oder Chukchisee unterliegt die Ozeanographie der Laptevsee als innerstes der arktischen Schelfmeere (s. Abb. 1.1, S. 10) keinem direkten Einfluß der vergleichsweise warmen Wassermassen des Nordatlantischen bzw. Nordpazifischen Ozeans (Timokhov, 1994). Lediglich in den Wintermonaten, bei verminderter Süßwasserzufuhr, kann es zur Beeinflussung ozeanographischer Größen wie Salinität (S), Temperatur (T) und Nährstoffkonzentration durch die Verbreitung von atlantischem und pazifischem Wasser kommen (Gorshkov, 1983). Olsson & Anderson (1997) zeigten anhand von Alkalinitätsmessungen und dem Gehalt an gelöstem anorganischem Kohlenstoff (DIC), daß große Teile des Ob- und Yenisseyausstroms (Karasee) über die Straße von Vilkitzky in die Laptevsee fließen. Diese Wassermassen breiten sich weiter ostwärts aus und fließen nördlich der Neusibirischen Inseln in den zentralen Arktischen Ozean (Olsson & Anderson, 1997). Die Sommerflut mit einem extremen Anstieg der Flußwasserzufuhr führt zur Ausbildung einer relativ warmen Brackwasser-Oberflächenschicht (Cauwet & Sidorov, 1996). Diese weist Wassertemperaturen von 4-5° C auf, die im Bereich des Lenadeltas Werte von 10-14° C erreichen können (Barnett, 1991). Die warme Oberflächenschicht legt sich über das kalte (bis 2° C), salzreiche Wasser. Dies führt zur Ausbildung einer Salzsprungschicht (Létolle et al., 1993; Karpyi et al., 1994). Die



Oberflächen-Brackwasserfahne breitet sich je nach vorherrschenden Strömungsverhältnissen (s.u.) nord- bis nordostwärts aus (Timokhov, 1994).

Der Laptevseeschelf ist durch eine Halokline in 5-10 m Wassertiefe gekennzeichnet. Die Halokline trennt Oberflächenwasser geringer Salinität von Tiefenwasser hoher Salinität. Die Salzgehaltänderung in der Sprungschicht beträgt bis zu 20 (Létolle et al., 1993; Karpyi et al., 1994).

Während der Sommermonate werden die Strömungsverhältnisse des Oberflächenwassers vor allem durch die vorherrschenden Windverhältnisse geprägt (Timokhov, 1994). Eine detaillierte Beschreibung der Oberflächenströme wurde von Suslov (1961) gegeben (s. Abb. 6.5, S. 86). Südlich gerichtete Ströme entlang der Halbinsel Taimyr weisen Strömungsgeschwindigkeiten von  $5-10 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  auf. Nordwärts laufende Oberflächenströme nahe der Neusibirischen Inseln haben Geschwindigkeiten von  $25-50 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  (Suslov, 1961). Während der Expedition Transdrift II (1994) wurden von Hass & Antonow (1995) in der Laptevsee im Oberflächenwasser jedoch nur Strömungsgeschwindigkeiten von  $1.5-3.5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  gemessen.

Die Laptevsee weist einen geringen Tidenhub auf. Nach den 'Admiralty Tide Tables' (The Hydrographers of the Navy, 1993) beträgt der durchschnittliche Tidenhub 0.1 m (Kotelny) bis 0.4 m (Tiksi). Sturmflutereignisse können den Wasserstand um bis zu 2 m anheben (Timokhov, 1994).

### 2.1.3 Eisverhältnisse und Sedimenttransport

Die Laptevsee gilt als einer der wichtigsten Produzenten von Eis des Arktischen Ozeans (Zakharov, 1976). Die Eisentstehung und -verteilung sind durch die geographischen und ozeanographischen Verhältnisse geprägt. Der hohe Süßwassereinfluß, der außergewöhnlich flache und breite Schelf und die südlichen, kontinentalen Winde während der Wintermonate sind verantwortlich für die Entwicklung der weltweit breitesten Festeisdecke (Barnett, 1991).

Die Laptevsee ist neun Monate im Jahr mit Eis bedeckt. Nach dem Sommer beginnt die Festeisbildung im Zeitraum Ende September bis Mitte Oktober (Dethleff et al., 1993; Eicken et al., 1996) und ist nach durchschnittlich 19 Tagen (11-32 Tage in den Jahren 1979-94) abgeschlossen (Eicken et al., 1996). Das Eis breitet sich innerhalb weniger Monate bis zu einer Entfernung von 500 km vor der Küste aus (Dethleff et al., 1993) und weist eine durchschnittliche Dicke von 2-2.5 m auf (Barnett, 1991; eigene Messungen).

Nördlich an die Festeisgrenze schließt sich das Packeis an, das vom Festeis durch eine Zone permanent offenen Wassers getrennt wird. Diese Zone wird als 'Polynya' oder 'flaw lead' bezeichnet (s. Abb. 2.3, S. 16) und wurde das erste Mal durch Zakharov (1966) beschrieben. Die Polynya hat eine maximale Breite von 100 km (Barnett, 1991), eine Länge von bis zu 1800 km (Dethleff et al., 1993) und eine Tiefe von 20-30 m (Dethleff et al., 1994). Eine umfangreiche Übersicht über die Ozeanographie der flaw leads geben Morison et al. (1992).

Der latente Wärmeverlust in der Polynya führt zu intensiver Eisbildung (Dethleff et al. 1994). Eine genaue Beschreibung der physikalischen Prozesse in den flaw leads geben Smith et al. (1990). Das gebildete Eis wird mit dem Transpolaren Driftstrom (s. Abb. 1.1, S. 10) kontinuierlich aus der Laptevsee abtransportiert (Barnett, 1991). Die jährlich exportierten Eismassen haben nach Timokhov (1994) ein Volumen von  $540 \text{ km}^3$ .

## 2. Theoretische Grundlagen

Ab Mitte bis Ende Juni, ca. einen halben Monat nach Aufbrechen der Eisdecke der Flüsse, beginnt das Meereis aufzubrechen und sich zurückzuziehen. (Gorshkov, 1983; Dethleff et al., 1993). Mit Ausnahme der westlichen Laptevsee ist das Gebiet südlich des 77. Breitengrades ab Mitte September eisfrei (Barnett, 1991).

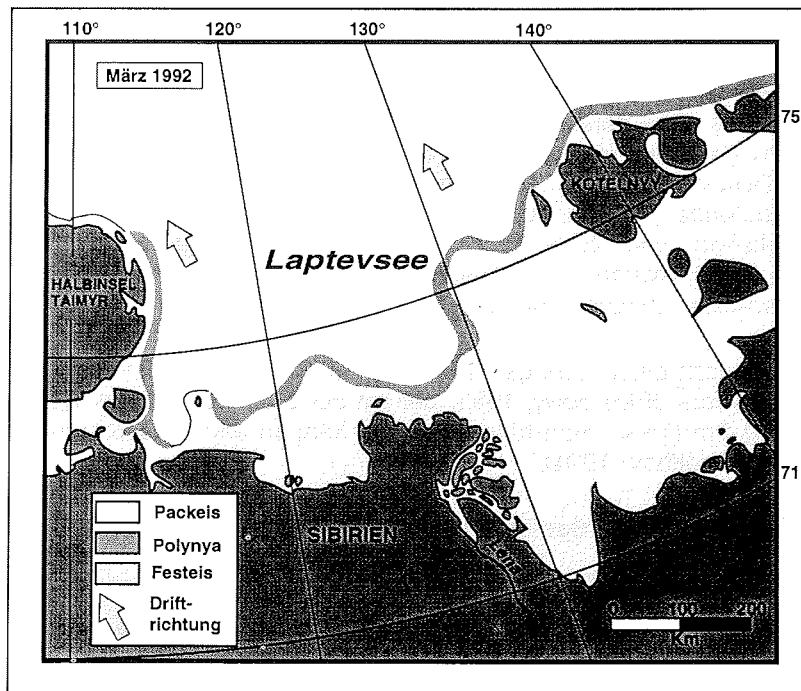


Abb. 2.3: Eisverteilung in der Laptevsee (nach Reimnitz, 1994)

Meereis ist ein wichtiger Faktor für den Transport von Sediment. Insbesondere Silt- und Ton-dominierte Sedimente werden in das Meereis eingeschlossen (Nürnberg et al., 1994; Wollenburg, 1993). Eingeschlossene Sedimente sind in ihrer Zusammensetzung den Schelfbodensedimenten der Laptevsee sehr ähnlich und zeigen dagegen wenig Übereinstimmung mit der Zusammensetzung von suspendiertem partikulärem Material (Dethleff et al., 1994).

Die Einbindung von Sediment in Meereis unterliegt verschiedenen Prozessen. Partikel können z.B. durch Einfrieren aus der Suspension ('suspension freezing') in kleine Eisnadeln ('frazil ice') oder in aufsteigendes Grundeis ('anchor ice') eingebunden werden (Reimnitz & Kempema, 1987; Reimnitz et al., 1987, 1992, 1993b; Kempema et al., 1989). Partikel können auch über stark sedimenthaltiges Wasser während des Flußaufbruchs im Frühjahr oder vom Land durch Wind eingetragen werden (Pfirman et al., 1990).

Im Arktischen Ozean ist 'suspension freezing' bis in Tiefen von 20-30 m der bedeutendste Mechanismus bei der Einbindung von Partikeln in Meereis (Reimnitz et al., 1992, 1995). Diese Beobachtung konnte auch während der Expedition 'Transdrift IV' im Mai/Juni 1996 im Lenadelta gemacht werden. Eine detaillierte graphische Übersicht über die Prozesse der Eisbildung in der Polynya sowie der Einbindung von Partikeln und Sedimenten geben Dethleff et al. (1994). Die

durchschnittliche SPM-Konzentration im Meereis der Laptevsee liegt bei 10 mg/L (Eicken et al. 1996) bis 50 mg/L (Dethleff et al., 1994). Die Sedimentkonzentration in „schmutzigem“ Meereis der Laptevsee beträgt nach Reimnitz et al. (1995) im Mittel 156 mg/L.

Durch die Transpolare Drift wird das Meereis der Laptevsee sowie eingeschlossene Sedimente in den zentralen Arktischen Ozean (Dethleff et al., 1993; Wollenburg, 1993; Nürnberg et al., 1994) und von dort über die Framstraße bis in die eurasische Arktis transportiert (Bischof et al., 1990; Honjo, 1990; Pfirman et al., 1990, 1995; Reimnitz et al., 1994). Die jährlich durch die Framstraße in die Grönlandsee transportierte Eismenge beträgt nach Pfirman et al. (1995) ca. 2 600 km<sup>3</sup>. Dies entspricht in etwa dem jährlichen Gesamteintrag von 2 883 km<sup>3</sup> aller sibirischen Flüsse (Timokhov, 1994) in die Arktis.

Im driftenden Meereis und in transportierten Sedimenten sind potentielle Kontaminanten (chlorierte Kohlenwasserstoffe, Spurenmetalle) akkumuliert (Pfirman et al., 1995, 1997). Durch die Akkumulation können Regionen, in denen Eis gebildet und anschließend exportiert wird, teilweise dekontaminiert werden (Pavlov & Pfirman, 1995).

In Wasser mit Temperaturen > 2 °C wird das Meereis geschmolzen. In der Oberflächenschicht des Meerwassers werden Schadstoffe freigesetzt und durch biologische Produktivität in die arktische Nahrungskette eingebracht (Pfirman et al., 1995). Freigesetzte Partikel sedimentieren im Gebiet der Eisschmelze (Honjo, 1990; Hebbeln & Wefer, 1991). Der Stofftransport durch das Meereis mit der Transpolaren Drift ist wesentlich schneller als der Transport im Oberflächenwasser. Romanov (1993) gibt für Meereis eine Driftdauer von 2-2.5 a von der Karasee in die Framstraße an. Nach Angaben von Schlosser et al. (1995) benötigt Oberflächenwasser für die gleiche Strecke einen Zeitraum von 5-8 a.

### 2.2 Organische Spurenstoffe

Das Interesse an organischen Spurenstoffen anthropogenen Ursprungs hat während der letzten 25 Jahre ständig zugenommen. Das gesteigerte Interesse beruht auf zunehmenden Erkenntnissen über toxische Effekte, gewachsenem kritischem Bewußtsein der Öffentlichkeit und nicht zuletzt auf der Weiterentwicklung analytischer Methoden.

Die am häufigsten in Umweltproben untersuchten Schadstoffe sind chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW), wie z.B. Polychlordibenzo-*p*-dioxine, Polychlordibenzofurane, Dichlordiphenyltrichlorethane (DDTs) und deren Nebenprodukte und Metaboliten (DDD, DDE), Hexachlorcyclohexane (HCHs), Hexachlorbenzol (HCB), Fluorchlorkohlenwasserstoffe und Polychlorierte Biphenyle (PCB).

Chlorierte Kohlenwasserstoffe sind aufgrund ihrer hohen Bioakkumulation und ihrer Persistenz ubiquitär nachweisbar. Dem atmosphärischen Eintrag durch Grenzflächenaustausch wird dabei die größte Bedeutung für den Transport der CKW beigemessen (Hargrave et al., 1988; Barrie et al., 1992). Daneben spielen der Partikeltransport und das Auswaschen von Aerosolen und Gasen durch Regen und Schnee eine Rolle bei der Verbreitung von CKW (Cotham & Bidleman 1991).

### 2.2.1 Chlorierte Biphenyle

Aufgrund der nachfolgend beschriebenen Eigenschaften besitzen chlorierte Biphenyle Modellcharakter für Untersuchungen über das Verhalten lipophiler Stoffe in der Umwelt. Sie werden daher z.B. zur Modellierung von Transportwegen anderer, weniger umfangreich untersuchter lipophiler Stoffe und Stoffgruppen herangezogen (u.a. Atlas & Giam, 1981; Bopp, 1983; Iwata et al., 1993).

Zur Unterscheidung werden im folgenden einzelne Isomere als Chlorbiphenyle (CB), technische Gemische als Polychlorierte Biphenyle (PCB) bezeichnet.

#### Struktur

Chlorierte Biphenyle bestehen aus zwei über eine Einfachbindung verknüpften Phenylringen. Das unsubstituierte Biphenyl ist aufgrund fehlender sterischer oder energetischer Hinderungen frei um seine Hauptbindungsachse drehbar.

Die Wasserstoffatome des Biphenyls sind substituierbar. Der Biphenyl-Grundkörper und die Kennzeichnung der Stellungen der Substituenten sind in Abb. 2.4, wiedergegeben. Die Substitution, z.B. durch Chlor, ermöglicht theoretisch die Bildung von 209 verschiedenen Kongeneren (Hutzinger et al., 1974) der allgemeinen Formel  $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ . In technischen Gemischen werden nur ca. 130 Kongenere gefunden (Schulz et al., 1989). Die Ursache ist eine durch die Stellung der Chloratome bedingte sterische und energetische Hinderung einer Reihe von CB-Kongeneren.

Die IUPAC-Nomenklatur (s. Tab. 2.1, S. 19) erfasst die Stellung der Chloratome im jeweiligen chlorierten Biphenyl durch systematische Numerierung. Diese durch Ballschmiter und Zell (1980) eingeführte und durch Schulz et al., (1989) korrigierte Vereinfachung zur Bezeichnung der Einzelverbindungen nach aufsteigendem Chlorierungsgrad wurde in dieser Arbeit übernommen. Als Beispiel wird 2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl, CB-Nr. 138, ebenfalls in Abb. 2.4 gezeigt.

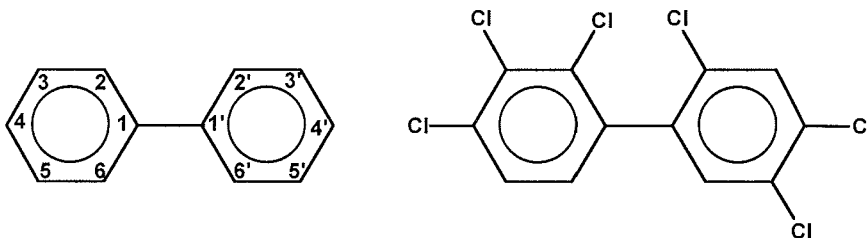


Abb. 2.4: Strukturen des Biphenyls und des 2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyls (CB 138)

#### Eigenschaften

PCB weisen eine Vielfalt an chemischen und physikalischen Eigenschaften auf. Technische Gemische sind schwer entflammbar, haben einen hohen Siedepunkt und sind sowohl thermisch als auch chemisch stabil.

Aufgrund ihres unpolaren Charakters sind sie schlecht wasserlöslich. Sie zeichnen sich zudem durch einen hohen elektrischen Widerstand und eine hohe Viskosität aus. Mit zunehmendem Chlorierungsgrad steigen z.B. Schmelz- und Siedepunkt, während Dampfdruck und Wasserlöslichkeit abnehmen (Erickson, 1992).

Tab. 2.1: IUPAC-Nummern und Strukturen von CB in technischen Gemischen

Nr.	Struktur	Nr.	Struktur	Nr.	Struktur
10	2,6	100	2,2',4,4',6	137	2,2',3,4,4',5
4	2,2'	67	2,3',4,5	160	2,3,3',4,5,6
7	2,4	63	2,3,4',5	138	2,2',3,4,4',5'
9	2,5	74	2,4,4',5	158	2,3,3',4,4',6
6	2,3'	70	2,3',4',5	129	3,3',4,4',4,5
8	2,4'	66	2,3',4,4	126	3,3',4,4',5
5	2,3	95	2,2',3,5',6	178	2,2',3,3',5,5',6
19	2,2',6	88	2,2',3,4,6	175	2,2',3,3',4,5',6
18	2,2',5	91	2,2',3,4',6	187	2,2',3,4',5,5',6
17	2,2',4	60	2,3,4,4'	183	2,2',3,4,4',5',6
15	4,4'	56	2,3,3',4'	128	2,2',3,3',4,4'
24	2,3,6	92	2,2',3,5,5'	167	2,3',4,4',5,5'
27	2,3',6	84	2,2',3,3',6	185	2,2',3,4,5,5',6
16	2,2',3	90	2,2',3,4',5	174	2,2',3,3',4,5,6'
32	2,4',6	101	2,2',4,5,5'	177	2,2',3,3',4',5,6
34	2',3,5	99	2,2',4,4',5	202	2,2',3,3',5,5',6,6'
29	2,4,5	119	2,3',4,4',6	171	2,2',3,3',4',6
26	2,3',5	83	2,2',3,3',5	156	2,3,3',4,4',5
25	2,3',4	97	2,2',3',4,5	173	2,2',3,3',4,5,6
31	2,4',5	87	2,2',3,4,5'	157	2,3,3',4,4',5'
28	2,4,4'	115	2,3,4,4',6	201	2,2',3,3',4,5',6,6'
20	2,3,3'	85	2,2',3,4,4'	172	2,2',3,3',4,5,5'
33	2',3,4	136	2,2',3,3',6,6'	197	2,2',3,3',4,4',6,6'
53	2,2',5,6'	110	2,3,3',4',6	180	2,2',3,4,4',5,5'
51	2,2',4,6'	77	3,3',4,4'	193	2,3,3',4',5,5',6
22	2,3,4'	82	2,2',3,3',4	191	2,3,3',4,4',5',6
45	2,2',3,6	151	2,2',3,5,5',6	200	2,2',3,3',4,5,6,6'
46	2,2',3,6	135	2,2',3,3',5,6'	169	3,3',4,4',5,5'
69	2,3',4,6	107	2,3,3',4',5	170	2,2',3,3',4,4',5
45	2,2',3,6,	123	2',3,4,4',5	190	2,3,3',4,4',5,6
52	2,2',5,5'	149	2,2',3,4',5',6	198	2,2',3,3',4,5,5',6
49	2,2',4,5'	118	2,3',4,4',5	199	2,2',3,3',4,5,5',6
47	2,2',4,4'	134	2,2',3,3',5,6	203	2,2',3,4,4',5,5',6
48	2,2',4,5	114	2,3,4,4',5	196	2,2',3,3',4,4',5',6
75	2,4,4',6	131	2,2',3,3',4,6	189	2,3,3',4,4',5,5'
35	3,3',4	122	2',3,3',4,5	208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'
44	2,2',3,5'	146	2,2',3,4',5,5'	195	2,2',3,3',4,4',5,6
37	3,4,4'	132	2,2',3,3',4,6'	207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'
59	2,3,3',6	153	2,2',4,4',5,5'	194	2,2',3,3',4,4',5,5'
42	2,2',3,4'	105	2,3,3',4,4'	205	2,3,3',4,4',5,5',6
41	2,2',3,4	141	2,2',3,4,5,5'	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6
64	2,3,4,6	179	2,2',3,3',4,6,6'	209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'
96	2,2',3,6,6'	130	2,2',3,3',4,5		
40	2,2',3,3'	176	2,2',3,3',4,6,6'		

## 2. Theoretische Grundlagen

---

### Herstellung und Verwendung

PCB werden seit 1929 industriell erzeugt. Nach Bekanntwerden ihrer toxischen Wirkung auf Organismen wurde ihre Produktion in einigen Ländern eingestellt (USA 1977, BRD 1978, ehem. UdSSR 1989). Ihre Darstellung erfolgt aus Biphenyl und Chlor an Eisen- bzw. Eisenchloridkatalysatoren. Im industriellen Maßstab entstehen komplexe Gemische mit 21-68% Chlor. Die Produkte trugen Handelsnamen wie Chlophen (Bayer, Deutschland), Aroclor (Monsanto, USA), Phenochlor (Prodelec, Frankreich), Kanechlor (Kanegafuchi, Japan) (Hutzinger et al., 1974) und Sovol in der ehemaligen UdSSR. Die gesamte Weltproduktion innerhalb von etwa 60 Jahren wird von Tanabe (1988) auf  $1.2 \cdot 10^6$  t geschätzt.

PCB fanden aufgrund ihrer Eigenschaften vielfältige technische Anwendung. Sie haben als Weichmacher in Kunststoffen, als Flammschutzmittel, als Zusatz zu Hydraulikflüssigkeiten und in der Elektroindustrie als Dielektrika in Kondensatoren und Transformatoren sowie als Kühlfüssigkeit in Transformatoren Verwendung gefunden. Sie wurden auch als Zusatz in Pflanzenschutzmitteln verwendet (Hutzinger et al., 1974).

### Verteilungsgleichgewichte

Lipophile Substanzen wie chlorierte Biphenyle sind in Wasser schwerlöslich. Die Wasserlöslichkeit einzelner Kongenere wurde von Mackay et al. (1980) untersucht.

Die Verteilung der CB zwischen Wasser (polar) und suspendierten Partikeln (unpolare Komponenten) hängt von der Konzentration der Partikel (mg/L), deren Gehalt an organischem Kohlenstoff (POC [%]) und der Polarität der einzelnen Kongenere ab.

Der Anteil adsorbierter CB nimmt mit steigendem SPM-Gehalt zu. Bei SPM-Gehalten  $> 1$  mg/L ist der überwiegende Teil an Partikel assoziiert (Duinker, 1986). Zur Beschreibung der Adsorptionsprozesse wurde unter der Annahme eines Gleichgewichts der Verteilungskoeffizient  $K_d$  eingeführt (Duinker, 1986).  $K_d$  ist wie folgt definiert:

$$K_d = c_{i,ads}/c_{i,solv}$$

$c_{i,ads}$  = Gehalt des  $CB_i$  im SPM [ $\mu\text{g/g}$ ] (adsorbiert)

$c_{i,solv}$  = Gehalt des  $CB_i$  in Wasser [ $\mu\text{g/g}$ ] (gelöst)

Mit steigendem Chlorierungsgrad nehmen die Werte für  $K_d$  zu. Die Werte liegen nach Duinker (1986) bei  $1.8 \cdot 10^4$  ( $CB_{18}$ , Trichlorbiphenyl) und  $8.6 \cdot 10^5$  ( $CB_{180}$ , Heptachlorbiphenyl). Hochchlorierte CB werden folglich stärker von Partikeln adsorbiert als niedrigchlorierte CB.

Weiterhin wurde festgestellt, daß der CB-Gehalt mit abnehmender Partikelgröße ansteigt (Duinker, 1986).

Transportprozesse, chemische und mikrobielle Transformation sowie die Bioverfügbarkeit für marine Organismen sind in starkem Maße von der Verteilung von Lipophilen zwischen gelöster und partikulärer Form abhängig (Duinker & Boon, 1985; Harding, 1986). Zooplankton wird dabei die Hauptrolle bei der Verteilung von Organochlorverbindungen von der Meeresoberfläche in große Wassertiefen und ins Sediment zugeschrieben. Die Aufnahme von Organochlorverbindungen durch Zooplankton ist dabei abhängig von Parametern wie Temperatur, Salzgehalt und Organismengröße (Harding, 1986).

Untersuchungen in Gewässern gemäßigter Breiten (Nordatlantik, Nordsee, Ostsee) über die Verteilung individueller Chlorbiphenyle zwischen Wasser und Partikeln zeigen jahreszeitliche Schwankungen der CB-Gehalte. Ein Zusammenhang zwischen biologischer Aktivität (z.B. Algenblüte) und der Abnahme der CB-Gehalte im Wasser ist wahrscheinlich (Schulz-Bull et al., 1995; Utschakowski, 1995)

Die Verteilung der CB zwischen Wasser und Fett ist abhängig von der Lipophilie der einzelnen Kongenere. Dieses Verteilungsgleichgewicht wird durch den Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten ( $K_{OW}$ ) ausgedrückt, zu dem sich der Verteilungskoeffizient  $K_d$  proportional verhält (Duinker, 1986). Mit Hilfe der HPLC wurden in einer Reihe von Versuchen die  $K_{OW}$ -Werte für 58 CB ermittelt (Rapaport & Eisenreich, 1984).

Zwischen  $\log K_{OW}$  und der relativen Retentionszeit (RRT) der einzelnen CB (2,4,5-Trichlorbiphenyl) von einer stationären gaschromatographischen Phase (3%  $C_{87}$ ) wurde eine lineare Beziehung gefunden (Hawker & Connell, 1988). Diese Beziehung diente zur Berechnung der  $K_{OW}$ -Werte aller 209 CB. Die Werte liegen zwischen  $\log K_{OW} = 4.46$  und  $\log K_{OW} = 8.18$ . Aus diesen Koeffizienten läßt sich die Wasserlöslichkeit der einzelnen CB berechnen (Erickson, 1992). Diese nimmt mit steigendem Chlorierungsgrad aufgrund abnehmender Polarität ab (s.o.).

### *Eintrag in die Umwelt*

Seit Jensen (1966) Chlorbiphenyle zum ersten Mal in Umweltproben nachweisen konnte, ist das Interesse an der Erforschung der Transportwege, der Verbreitung und der Senken von chlorierten Biphenylen ständig gestiegen.

Nach Schätzungen von Tanabe (1988) sind bisher ca. 31% ( $370 \cdot 10^3$  t) der PCB-Weltproduktion in die Umwelt gelangt. Da CB ausschließlich anthropogenen Ursprungs sind, entspricht diese Menge dem CB-Gesamteintrag in die Umwelt. Ein weiteres Drittel wird aus industriellen und elektrischen Anlagen sowie aus Deponien zukünftig freigesetzt werden (Tanabe et al., 1987). Ca. 4% sind bisher vernichtet worden (Tanabe, 1988). Die verbleibenden etwa 30% können aus bestehenden Anlagen und Anwendungen durch umfangreiche Recyclingmaßnahmen zurückgewonnen und anschließend verbrannt werden. Fyodorov (1993) beziffert die Gesamtmenge der in Rußland verwendeten PCB-Gemische auf  $300-500 \cdot 10^3$  t.

Der Transport der PCB in die Umwelt erfolgt über Abwässer, über die Luft durch Verbrennung von Müll sowie durch Austritt aus Deponien. In der Vergangenheit wurden CB auch „kontrolliert“ als Bestandteil von Pflanzenschutzmitteln in den Kreislauf der Natur eingebracht. Bisher sind die verschiedenen Transportwege für PCB quantitativ allerdings unzureichend untersucht.

Für den Eintrag in den offenen Ozean wird dem globalen atmosphärischen Transport ('long-range atmospheric transport') die größte Bedeutung beigemessen (Bidleman, 1988; Duinker & Bouchertall, 1989; Tanabe et al., 1994). Dieser Transportweg gilt als wichtigster Faktor für die Kontamination der Arktis und Antarktis (Risebrough et al., 1976; Ottar, 1981; Gregor & Gummer, 1989; Hargrave et al., 1992; Iwata et al., 1993). Der atmosphärische Transport findet entweder über Staubpartikel (adsorbierte, meist hochchlorierte, unpolare CB) oder über die Gasphase (niedrigchlorierte CB) statt. Der Eintrag von CB in Wasser erfolgt z.B. über das Auswaschen von Gasen und Aerosolen durch Regen und Schnee, über die Ablagerung von Partikeln oder den Gasaustausch an der Gas/Wasser-Grenzschicht (Cotham & Bidleman, 1991).

## 2. Theoretische Grundlagen

CB haben sich seit Beginn ihrer Produktion (1929) global verteilt. Sie sind in der Luft (Tanabe et al., 1982a; Falconer et al., 1995), im Trinkwasser (Petrick et al., 1992), im Meerwasser (Schulz et al., 1989; Schulz, 1990; Schulz-Bull et al., 1995) und in terrestrischen und marinen Sedimenten (Knickmeyer & Steinhart, 1988; Lohse, 1991; Klamer & Fomsgaard, 1993; Broman et al., 1994; Blanz 1996) nachgewiesen worden. Weiterhin sind sie in allen Stufen der marinen Nahrungskette, in Plankton (Harding, 1986), Wirbellosen (Knickmeyer et al., 1992; Bergen et al., 1996), Fischen (Norstrom & Muir, 1988; de Boer et al., 1993) und marinen Säugern (Duinker et al., 1989; Muir et al., 1992b; Boon et al., 1994; Kleivane et al., 1995; Bruhn, 1995) nachweisbar. Auch in terrestrischen Säugern (Norstrom et al., 1988), in Gewebe und Blut des Menschen (Kannan et al., 1994) sowie in Muttermilch (Tanabe et al., 1990) finden sich Spuren dieser Kontaminanten.

Die Verbreitung von CB reicht bis in arktische und antarktische Regionen. In Proben von Fisch (Hargrave et al., 1992), Pinguinen (Sen Gupta et al., 1996), Robben (Oehme et al., 1995; Skaare, 1995) und Eisbären (Norstrom et al., 1988; Skaare, 1995) wurden Spuren chlorierter Biphenyle gefunden. Der Eintrag persistenter anthropogener organischer Schadstoffe sowie deren Anreicherung im arktischen Ökosystem wird in Übersichtsartikeln von Hargrave et al. (1989), Barrie (1992) und Muir et al. (1992a) beschrieben.

Obwohl die Arktis als Senke für organochemische Verbindungen angesehen wird (Tanabe et al., 1994), sind die Konzentrationen chlorierter Biphenyle in dieser Region vergleichbar mit nicht kontaminierten Ozeanwässern mittlerer Breiten (Norstrom et al., 1988; Muir et al., 1992a; Iwata et al., 1993). Auch Schulz-Bull et al., 1998 weisen vergleichsweise niedrige Konzentrationen im Bereich der Framstraße nach.

### **2.2.2 Chlorierte Pestizide**

Neben der Gruppe der chlorierten Biphenyle wurde eine Reihe von Pestiziden untersucht. Unter der Gruppenbezeichnung Pestizide werden Schädlingsbekämpfungsmittel, z.B. Insektizide und Rodentizide (Biozide), Herbizide und Fungizide zusammengefaßt.

Einige Pestizide gehören ebenso wie CB zu den chlorierten Kohlenwasserstoffen (CKW). Die bekanntesten Vertreter sind Lindan ( $\gamma$ -1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan,  $\gamma$ -HCH), *p,p'*-DDT (1,1-Bis(4-chlorphenyl)-2,2,2-trichlorethan) und 'Agent Orange' (2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure-*n*-butylester) sowie Toxaphene (chlorierte Bornane, Bornene) und Camphene. All diese Stoffe sind anthropogenen Ursprungs.

Anhand der Eigenschaften und der Verteilung von Pestiziden können Abbaumechanismen von CKW in der Umwelt analysiert werden.

Die Verbreitungsmechanismen der Pestizide sind denen der PCB ähnlich (Cotham & Bidleman, 1991; Muir et al., 1992a). Nur HCHs unterscheiden sich durch ihre hohe Wasserlöslichkeit (s.u.) und ihren geringen Verdampfungskoeffizienten vom Wasser in die Luft von DDTs, HCB und PCB (Hargrave et al., 1988). HCHs wird eine höhere Mobilität und somit eine zügigere globale Verteilung zugeschrieben als anderen Pestiziden und PCB (Iwata et al., 1994b).

Aufgrund ihrer Akkumulation in höheren Organismen wurde ein großer Teil der Pestizide in den Industrienationen verboten (nach Marquardt & Schäfer, 1994). Infolge ihrer großräumigen und fortdauernden Anwendung sind Pestizide dennoch global verbreitet (Larsson et al., 1992; Iwata et al., 1994b; Tanabe et al., 1994) und wurden



wie PCB in allen Teilen der marinen Nahrungskette nachgewiesen (u.a. Duinker et al., 1989; Hargrave et al., 1992; Kleivane et al., 1995; Sen Gupta et al. 1996).

Die untersuchten Vertreter dieser Stoffgruppe werden im folgenden vorgestellt.

*p,p'*-DDT, *p,p'*-DDD und *p,p'*-DDE

*p,p'*-DDT, das technische Nebenprodukt *p,p'*-DDD sowie das intermediäre enzymatische und photochemische Abbauprodukt *p,p'*-DDE (Atlas & Giam, 1988) (s. Abb. 2.5) sind die bekanntesten Vertreter der chlorierten Pestizide.

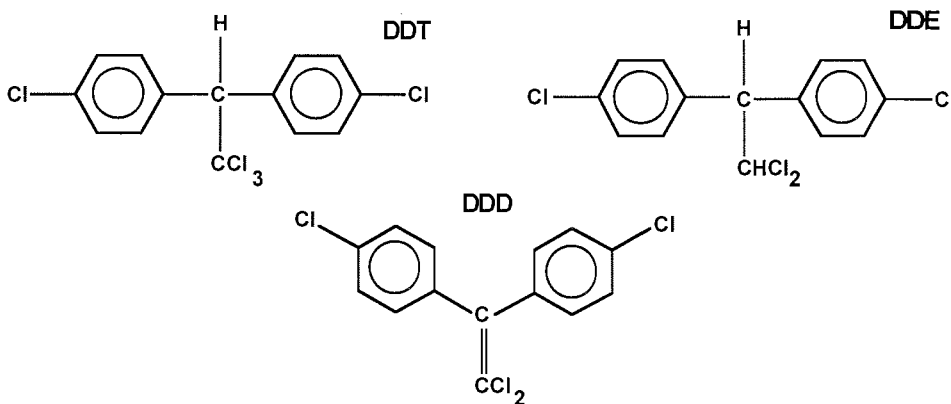


Abb. 2.5: Strukturen des *p,p'*-DDT, *p,p'*-DDD und *p,p'*-DDE

Als kommerzielles Gemisch kam DDT in folgender Zusammensetzung auf den Markt: Ca. 66% *p,p'*-DDT, 6-21% *o,p'*-DDT, und 0.3-4% *p,p'*-DDD sowie weitere geringer konzentrierte Verbindungen. In Zeitraum von 1942-1972 wurden etwa  $2 \cdot 10^6$  t DDT in die Umwelt eingebracht. DDT wurde zur Malaria bekämpfung (Anophelesmücke) verwendet, der Hauptteil von etwa 80% wurde jedoch durch die Landwirtschaft genutzt. DDT wurde 1978 in der BRD verboten (nach Marquardt & Schäfer, 1994). Die in die Umwelt eingebrachte Menge DDT beträgt nach Schätzungen von Voldner & Li (1995)  $1.6 \cdot 10^6$  t.

Bei steigender Partikelkonzentration sind DDTs wie PCB in zunehmendem Maße an Partikel assoziiert. In der gelösten Phase sind sie nur in sehr geringen Konzentrationen nachweisbar. DDTs sowie seine Neben- und Folgeprodukte widerstehen weitestgehend einem mikrobiellen Abbau und akkumulieren in der Umwelt (Marquardt & Schäfer, 1994).

Dem atmosphärischen Eintrag über trockene Partikel wird die größte Bedeutung beim Transport und der Verbreitung von DDTs beigemessen (Cotham & Bidleman, 1991). Auf diesem Weg gelangt ein Großteil dieser Kontaminanten in die Arktis.

*p,p'*-DDT, *p,p'*-DDD und *p,p'*-DDE werden in der vorliegenden Arbeit zur Vereinfachung kurz als DDT, DDD und DDE bezeichnet. Gemeinsam werden die drei *p,p'*-Isomeren als DDTs bezeichnet.

## 2. Theoretische Grundlagen

### Hexachlorcyclohexan, HCH

Ein weiterer Vertreter aus der Gruppe der chlorierten Pestizide ist Hexachlorcyclohexan (HCH). Nach dem Verbot von DDT wurde es verstärkt als Insektizid eingesetzt.

HCH tritt in 8 stereoisomeren Formen auf. Die Stellung der Chlorsubstituenten wird durch 'e' (äquatorial) und durch 'a' (axial) ausgedrückt. Beispiele (s. Abb. 2.6) sind  $\gamma$ -HCH (aaaaee) und  $\alpha$ -HCH (aaeeee, chiral). Von den isomeren Formen ist nur  $\gamma$ -HCH (Lindan) insektizid. In technischen Gemischen hat es neben  $\alpha$ -HCH (60-70%) und  $\beta$ -HCH (5-12%) einen Anteil von 10-15% (Iwata et al., 1993). Zur verbesserten Wirksamkeit wird es meist aus dem Isomerengemisch isoliert.  $\alpha$ -HCH ist zu etwa 60% in technischen Gemischen vorhanden (Marquardt & Schäfer, 1994).

In Meerwasser kann eine photochemische Isomerisierung von  $\gamma$ -HCH zu  $\alpha$ -HCH eintreten (Hühnerfuß et al., 1992). Die Enantiomere des  $\alpha$ -HCH (s. Abb. 2.6) werden durch marine Mikroorganismen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten enantioselektiv abgebaut (Hühnerfuß et al., 1990). Da das Enantiomerenverhältnis durch chirale GC-Analyse (chirale stationäre Phase: Cyclodextrin-Derivate) bestimmt werden kann, konnte in Laborversuchen Einblick in den Metabolismus verschiedener Organismen genommen werden (Hühnerfuß et al., 1993).

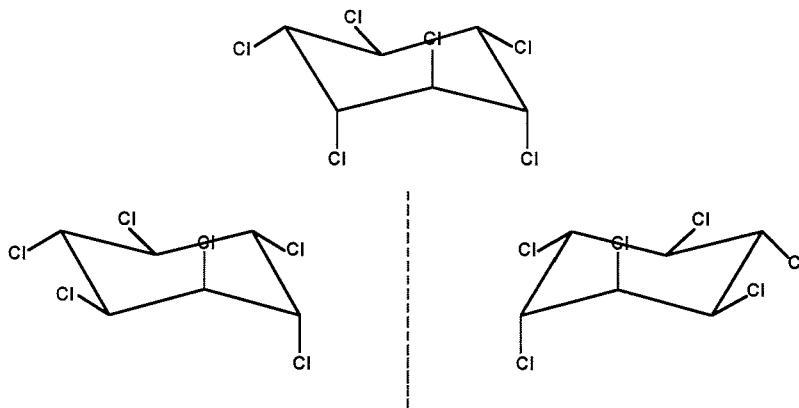


Abb. 2.6: Strukturen des  $\gamma$ -HCH und des  $\alpha$ -HCH (chiral)

Für technisches HCH gilt in der BRD seit 1988 ein Anwendungsverbot,  $\gamma$ -HCH darf eingeschränkt weiterhin verwendet werden. Die weltweit verwendete Menge Lindan wird auf  $720 \cdot 10^3$  t geschätzt (Voldner & Li, 1995).

Im Vergleich zu DDTs sind Hexachlorcyclohexane in wesentlich wasserlöslicher (Oehme & Manø, 1984). Aus diesem Grund werden die höchsten HCH-Konzentrationen im Wasser gefunden. Arktische Gewässer sind dabei in deutlich höherem Maße mit HCHs kontaminiert als mit anderen chlorierten organischen Kohlenwasserstoffen (Hargrave et al., 1988; Muir et al., 1992a; Iwata et al., 1995). Als Ursache vermutete Ottar (1981) die Funktion des Arktischen Ozeans als „Kältefalle“.

Der Atmosphären/Wasser-Grenzflächentransfer wird als Haupteintragsweg von HCHs in den Arktischen Ozean angesehen (Cotham & Bidleman, 1991).

Gemeinsam werden zwei bzw. drei der Isomeren  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH und  $\gamma$ -HCH im folgenden kurz als HCHs bezeichnet.

### 2.2.3 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Neben den chlorierten Biphenylen und den chlorierten Pestiziden wurden polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) untersucht.

PAH können sowohl anthropogenen wie auch biogenen Ursprungs sein. Sie entstehen z.B. während der Pyrolyse von fossilen Brennstoffen. Die pyrolytischen Prozesse sind vielfältiger Art. Zum einen werden PAH bei natürlichen Prozessen wie Waldbränden produziert (Wakeham et al., 1980a), zum anderen entstehen sie bei anthropogenen Prozessen wie der Verbrennung von fossilem Material (Kohle, Rohöle) bei hohen Temperaturen produziert (Wakeham et al., 1980b).

PAH werden durch Kontamination mit Roh- und Altölen sowie durch Raffinerieprodukte auch direkt in die Umwelt eingebracht. Durch biogene Prozesse entstehen PAH z.B. über in-situ Aromatisierung. Ein weiteres Beispiel ist die Bildung von Reten (7-Isopropyl-1-methyl-phenanthren), das durch Dehydrierung und Decarboxylierung von Abietinsäure (tricyclisches Terpen) entsteht (Simoneit, 1977).

Aufgrund der eingeschränkten Möglichkeit zur Quantifizierung von Proben mit der Kombination aus Gaschromatographen und Massenspektrometer (GC-MS, s. Kap. 3.3.3) wurden folgende Einzelverbindungen analysiert:

Fluoren (Massenzahl 166), Phenanthren/Anthracen (178), Methylphenanthren/Methylantracen (192), Fluoranthen (202), Pyren (202) Dimethylphenanthren/Dimethylantracen (206), Chrysen (228) und Perylen (252).

Hierbei kommt den Verbindungen Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen und Pyren aufgrund ihrer guten Nachweisbarkeit und geringer Kontamination (z.B. im Gegensatz zu Naphthalin und Alkylnaphthalinen, s.u.) eine besondere Bedeutung zu. Die fünf Verbindungen sind in Abb. 2.7 dargestellt.

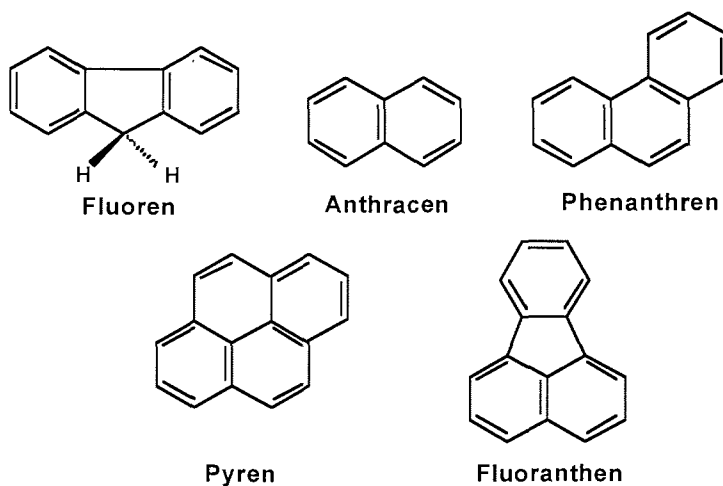


Abb. 2.7: Strukturen untersuchter PAH

Naphthalin und Alkylnaphthaline sind in allen Proben, insbesondere in Proben gelöster Spurenstoffe, als Kontamination enthalten. Diese Substanzen wurden daher trotz guter Qualifizierbarkeit und Quantifizierbarkeit nicht in die Auswertung einbezogen.

### 3 Stand der Technik, Material und Methoden

#### 3.1 Probenahme

##### 3.1.1 Gerätevorbereitung

Alle zur Probenahme benötigten Materialien und Geräte müssen vor den Ausfahrten aufgearbeitet, gereinigt und kontaminationsfrei verpackt werden.

Aluminiumfolie und Metallgeräte werden 24 h bei 400 °C ausgeheizt. Alle Geräte werden zur Lagerung und zum Transport in ausgeheizter Aluminiumfolie verpackt. Direkt vor dem Kontakt mit Proben oder Probenahmematerial werden alle Metallgeräte (z.B. Pinzetten, Löffel und Spatel) in einer Butangasflamme ausgeglüht.

Zur Probenahme verwendete Polyethylen (PE)-Schläuche werden vor Gebrauch 24 h mit Leitungswasser gespült.

Das Sorptionsmaterial (Amberlit® XAD-2, Serva, Heidelberg) zur Adsorption organischer Spurenstoffe aus Meerwasser wird mit organischen Lösungsmitteln (LM) extrahiert, aufgearbeitet und fraktioniert. Die Schritte werden entsprechend der Beschreibungen in den Kap. 3.2.2, Extraktion und Aufarbeitung und 3.2.3, Stoffklassentrennung durchgeführt.

Die fraktionierten Extrakte werden am Gaschromatographen (GC) mit Elektroneneinfangdetektor (ECD) untersucht (s. Kap. 3.3, Gaschromatographie). Das Gaschromatogramm des Extraktes darf keine Kontamination mit ECD-aktiven Substanzen im Bereich der CB zeigen (Blindwert).

Das gereinigte Sorptionsmaterial wird in den zur Probenahme und Extraktion vorgesehenen Glassäulen mit Wasser aufgefüllt und bei Raumtemp. aufbewahrt.

Glasfaserfilter werden 24 h bei 400 °C ausgeheizt und anschließend in ausgeheizter Aluminiumfolie verpackt.

Glaspetrischalen zur Aufbewahrung des Sediments werden 6 h in einer Detergenzlösung (Mucosol®) gereinigt, mit Leitungswasser und anschließend mit *aqua dest.* gespült. Anschließend werden sie 18 h bei 250 °C ausgeheizt und in Aluminiumfolie verpackt.

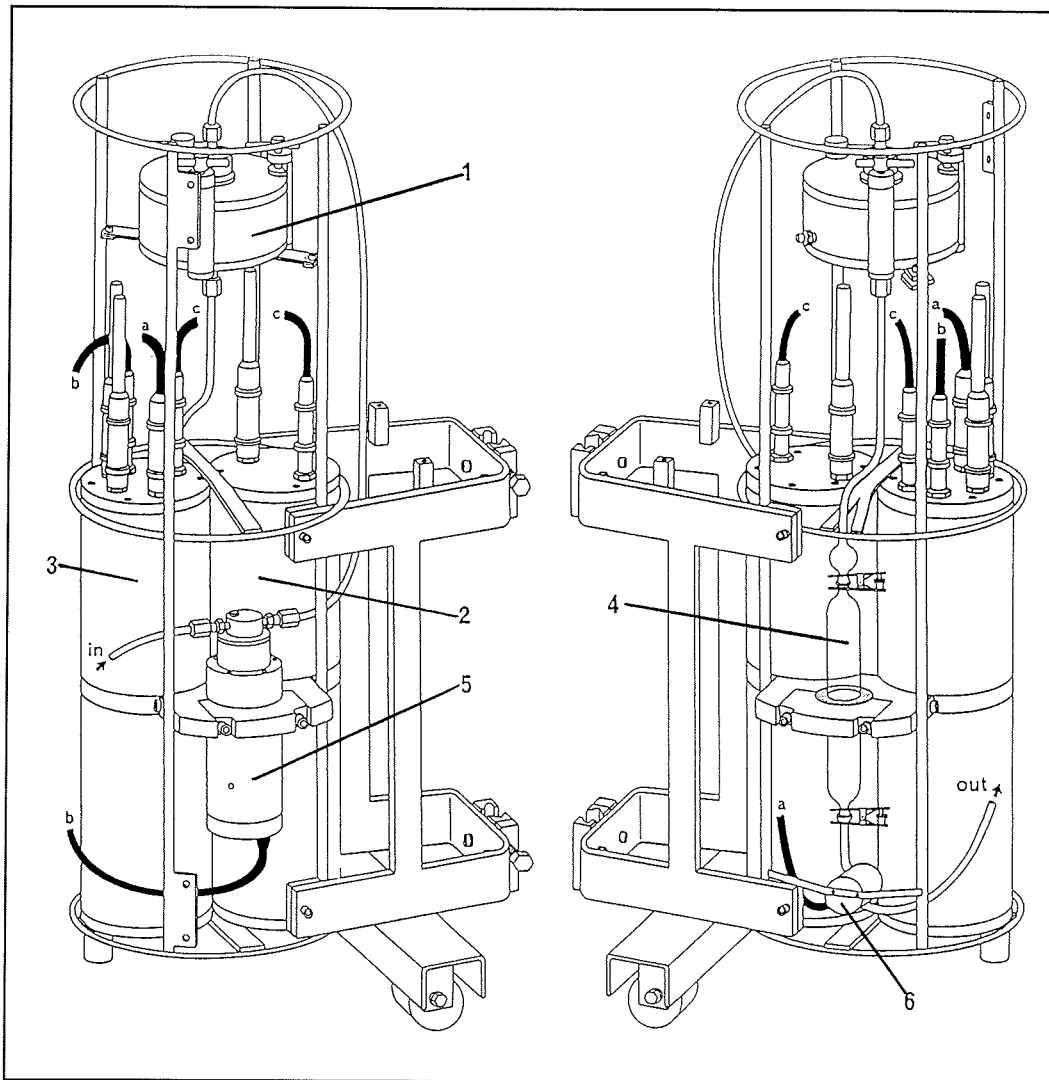
##### 3.1.2 Wasser- und Partikelprobenahme

Zur analytischen Bestimmung gelöster und an Partikel assoziierter organischer Spurenstoffe ist eine Anreicherung um den Faktor  $10^6$  bis  $10^7$  (Probenahme und Aufarbeitung) nötig. Der kontaminationsarmen Anreicherung von Spurenstoffen aus Meerwasser kommt daher eine große Bedeutung zu.

Neben der Anreicherung der Spurenstoffe ist die Bestimmung von Begleitparametern zur verbesserten Interpretation der Daten notwendig. Hierzu gehören die Bestimmung der Gehalte an gesamtem suspendiertem Material (TSM) und an partikulärem organischem Kohlenstoff (POC).

Zur kontaminationsarmen Anreicherung gelöster und an Partikel assoziierter organischer Spurenstoffe wurde am Kieler Institut für Meereskunde (IfM) die 'Kiel *in-situ* Pumpe' (KISP, s. Abb. 3.1, S. 27) entwickelt (Petrick et al., 1996). Diese Pumpe ermöglicht die Probenahme von Wasser- und Partikelproben durch *in-situ* Extraktion und Filtration in beliebigen Wassertiefen. Durch die Vermeidung von Atmosphärenkontakt ist die Kontaminationsfreiheit weitestgehend gesichert.

Kiel in-situ Pumpe



1. Filterhalter und Filter, 2. Energieversorgung (in Druckbehälter), 3. Elektronik (in Druckbehälter), 4. Amberlit®-gefüllte Glassäule, 5. Pumpe und Pumpenkopf, 6. Durchflußmesser, a-c Kabelverbindungen

Abb. 3.1: Kiel in-situ Pumpe (KISP)

Zur Probenahme sind Pumpbeginn und -dauer, Durchflußrate, Abschaltspannung und Meßraster der Durchflußratenbestimmung programmierbar. Hierfür wird die KISP über eine elektronische Einheit mit einem Personal Computer (PC) angesteuert. Arbeiten, die zu einer Kontamination des beprobten Wassers führen können, z.B. das Reinigen des Decks, müssen während der Pumpdauer eingestellt werden.

Zur Gewinnung von Proben wird die KISP für die Dauer des Pumpens (2-10 h) mit Hilfe einer Winde in der zu untersuchenden Wassertiefe positioniert. Das Meerwasser wird über eine magnetische Zahnradpumpe angesaugt, durch ein Glasfaserfilter (GF/F-52, 140 mm, 1.2 µm, Schleicher & Schuell, Dassel) filtriert und anschließend am Polymerharz-Sorptionsmaterial (Amberlit® XAD-2 in einer Glassäule) adsorbiert. Nach Bergung der Pumpe werden belegte Filter gefaltet, in ausgeheizter Aluminiumfolie (24 h bei 400 °C) verpackt und bei -18 °C gelagert. Belegtes Sorptionsmaterial in Glassäulen (mit Meerwasser aufgefüllt) wird bei ca. 4 °C aufbewahrt. Abschließend werden die in der elektronischen Einheit gespeicherten Daten (z.B. Durchflußrate, Meßraster und Betriebsspannung) mit Hilfe eines PC ausgelesen und zur weiteren Bearbeitung konvertiert.

Die KISP ist in Regionen, die überwiegend mit Eis bedeckt sind, nicht zur Probenahme geeignet. Ein im Rahmen der vorliegenden Arbeit zur Probenahme auf Meereis entwickeltes Pumpsystem wird in Kap. 4.1.2 vorgestellt und beschrieben.

#### *TSM- und POC-Gehalt*

Parallel zur Probenahme mit der KISP werden zur Bestimmung des TSM- und POC-Gehaltes Wasserproben mit einem 5 L-Kippwasserschöpfer entnommen, in zwei 2 L-PE-Flaschen gefüllt und bei ca. 4 °C bis zur Filtration (s. Kap. 3.5.1) gelagert.

### **3.1.3 Sedimentbeprobung**

Sedimente können mit verschiedensten Geräten gewonnen werden. Im Rahmen der durchgeführten Expeditionen wurden Sedimentproben mit Hilfe von Großkastengreifern und Kastenloten gewonnen. Nach der Probenahme werden Oberflächenproben der Sedimente mit speziell vorbereiteten (s.o.) Metallgeräten (Spatel und Löffel) entnommen und in Glaspetrischalen, die mit ausgeheizter Aluminiumfolie umwickelt werden, bei -18 °C bis zur weiteren Aufarbeitung gelagert. Ein Teil der jeweiligen Sedimentprobe wird zur Bestimmung des Wasser- und des TOC-Gehaltes (s. Kap. 3.5.1) in verschließbaren PE-Bechern bei -18 °C gelagert.

## **3.2 Probenaufarbeitung**

Die Aufarbeitung erfolgte nach einer vorwiegend in der Abteilung für Meereschemie am Institut für Meereskunde entwickelten Methode. Sie ist in der Schriftreihe „Manuals and Guides“ der Intergovernmental Oceanographic Commission (IOC, 1993) beschrieben. Ein Überblick über die Aufarbeitung der Proben gibt Abb. 3.2, S. 31.

### **3.2.1 Labor, Geräte, Lösungsmittel und Chemikalien**

Die Aufarbeitung der Proben erfolgt in einem Reinluftaum ('Clean-Lab', < 10 Partikel/L). Verwendete Glasgeräte werden entsprechend Kap. 3.1.1 gereinigt, gegebenenfalls verpackt und im Reinluftaum aufbewahrt. Unmittelbar vor Benutzung werden die Glasgeräte mehrfach mit *n*-Pentan gespült und Metallgeräte (Spatel und Pinzetten) in der Butangasflamme ausgeglüht.

Extraktionsapparaturen werden vor jedem Einsatz 1.5 h mit unter Rückfluß siedendem Acetonitril gereinigt.

Zur Extraktion, Aufarbeitung und Stoffklassentrennung werden Lösungsmittel (LM) und Chemikalien der Qualität *p.a.* verwendet, die häufig mit halogenhaltigen, ECD-aktiven Substanzen kontaminiert sind. Diese Substanzen beeinflussen die

gaschromatographische Detektion und erschweren somit die Auswertung der Proben. Die LM (Aceton, Acetonitril, Dichlormethan [DCM], *n*-Hexan und *n*-Pentan) müssen daher speziell gereinigt werden (Duinker & Hillebrand, 1978; Duinker et al., 1991). Sie werden dazu über eine 1.5 m lange, verspiegelte Füllkörperkolonne unter Stickstoffatmosphäre (5.0) destilliert. Zur Überprüfung ihrer Reinheit werden je 50 mL der LM am Rotavapor auf 50 µL eingeeengt (Faktor 1 000) und hiervon 2 µL am GC-ECD untersucht. Im Chromatogramm darf sich im Bereich der CB und Pestizide keine Kontamination > 0.1 pg/µL (Lösungsmittelblindwert) erkennen lassen.

Die Destillate werden in gereinigten Braunglasflaschen mit Teflondichtung bei -18 °C aufbewahrt (Duinker et al., 1991). Da auch diese Lagerung zur Kontamination führen kann, werden die benötigten LM in 500 mL Glasampullen eingeschmolzen oder direkt aus der Vorlage der Destillationsapparatur entnommen und zur Extraktion, Aufarbeitung und Stoffklassentrennung verwendet.

Natriumsulfat wird zum Trocknen von Sedimentproben, Extrakten und LM während der Stoffklassentrennung verwendet. Es wird durch Ausheizen (400 °C, 48 h) gereinigt. Zur Überprüfung der Reinheit werden ca. 5 g Natriumsulfat mit 10 mL *n*-Hexan extrahiert, das LM auf 50 µL eingeeengt und 2 µL des Extraktes gaschromatographisch überprüft (Blindwert). Gereinigtes Natriumsulfat wird in einem 500 mL Schliffglas aufbewahrt.

Im folgenden sind ohne gesonderte Angabe immer hochgereinigte und gaschromatographisch überprüfte LM und Chemikalien gemeint.

### 3.2.2 Extraktion und Aufarbeitung

Die Extraktion der Proben erfolgt in einer modifizierten Soxhlett-Apparatur (Ehrhardt, 1987). Zur Vermeidung von Kontaminationen aus der Atmosphäre wird die Apparatur während der Extraktion mit Stickstoff gespült.

Wasserproben werden durch Einsetzen der polymerharzgefüllten Säulen in die Soxhlett-Apparatur mit 200 mL Acetonitril extrahiert. Die Extraktionsdauer beträgt 6-8 h.

Einzelheiten zur Wasserprobenaufarbeitung sind bei Schulz (1990) und Schulz-Bull et al. (1991) zu finden.

Partikelproben auf Glasfaserfiltern werden nach dem Auftauen mit einer ausgeglühten Pinzette in eine Glasextraktionshülse überführt (jeweils 2 Filter) und ca. 4 h mit 80 mL Acetonitril extrahiert.

Sedimentproben werden nach dem Auftauen in einen mit *n*-Hexan gereinigten Achatmörser eingewogen (ca. 3 g) und zur Vergrößerung der Oberfläche mit Natriumsulfat verrieben. Das pulvrige Gemisch wird in eine Glasextraktionshülse überführt und ca. 4 h mit 80 mL Acetonitril extrahiert.

Die Wasser-, Partikel- und Sedimentextrakte werden am Rotavapor etwa auf die Hälfte ihres Volumens eingeeengt (ca. 40 mL) und mit dem halben Volumen Leitungswasser versetzt. Aus den wässrigen Extrakten wird das Acetonitril i. Vak. entfernt. Das Wasser wird dreimal mit jeweils ca. 3 mL *n*-Pentan ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Extrakte mit Natriumsulfat getrocknet und auf ein Volumen von ca. 100 µL aufkonzentriert.

### 3.2.3 Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie, Stoffklassentrennung

CB und Pestizide werden mit Analysegeräten (GC-ECD, s. Kap. 3.3) untersucht, deren Empfindlichkeit gegenüber chlorierten Verbindungen wesentlich größer ist als gegenüber nicht halogenierten Verbindungen, wie z.B. Alkane und Alkene, PAHs, Aldehyde, Ketone, Fettsäureester oder freie Fettsäuren.

So besitzen polare Stoffgruppen störende Eigenschaften, wie z.B. die irreversible Belegung der stationären Phase der Trennsäule ( $\text{SiO}_2$ ) und die Überlastung des Detektors aufgrund meist hoher Konzentrationen. Vor der gaschromatographischen Untersuchung müssen die zu analysierenden organischen Substanzen der Proben daher von der Matrix störender Stoffe getrennt und durch Fraktionierung in einzelne Substanzklassen getrennt werden.

Durch eine Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC, Petrick et al., 1988) können die verschiedenen umweltrelevanten Stoffgruppen getrennt und somit separat der entsprechenden gaschromatographischen Untersuchungsmethode (GC-ECD, GC-FID, GC-MS, s. Kap. 3.3) unterzogen werden.

Zur Fraktionierung werden nacheinander *n*-Pentan (1. und 2. Fraktion), DCM:*n*-Pentan 20:80 (3. Fraktion), 100% DCM (4. Fraktion) und Aceton (5. Fraktion) als Eluenten verwendet.

In der 2. Fraktion befinden sich die CB und ein Teil der Pestizide (HCB, DDE), die restlichen Pestizide und PAHs befinden sich in der 3. Fraktion.

Die einzelnen Fraktionen der HPLC werden am Rotavapor auf ein Volumen von ca. 20  $\mu\text{L}$  eingengt und mit *n*-Hexan auf ein Volumen von ca. 50  $\mu\text{L}$  gebracht. Die konzentrierten Extrakte werden in Glasampullen eingeschmolzen und bei  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  bis zur gaschromatographischen Analyse aufbewahrt.

Die Erweiterung und Verbesserung der Methode wird in Kap. 4.4 vorgestellt und erläutert.

#### *Entfernung schwefelhaltiger Verbindungen aus den Proben*

Sedimentproben enthalten häufig elementaren Schwefel, Sulfide und Schwefelwasserstoff. Diese Substanzen beeinträchtigen die Detektion organischer Spurenstoffe mit dem ECD erheblich und müssen aus den Proben entfernt werden.

Elementarer Schwefel und Sulfide werden durch mit *n*-Hexan gereinigtes elementares Quecksilber als Quecksilbersulfid ( $\text{HgS}$ ) ausgefällt. Dazu werden die Sedimentextrakte (ca. 50  $\mu\text{L}$ ) in Glasampullen mit einigen Tröpfchen Quecksilber versetzt, vorsichtig geschüttelt und stehengelassen, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat. Der überstehende Extrakt wird in eine frische Glasampulle überführt. Der Vorgang wird wiederholt, bis sich kein  $\text{HgS}$  mehr abscheidet.



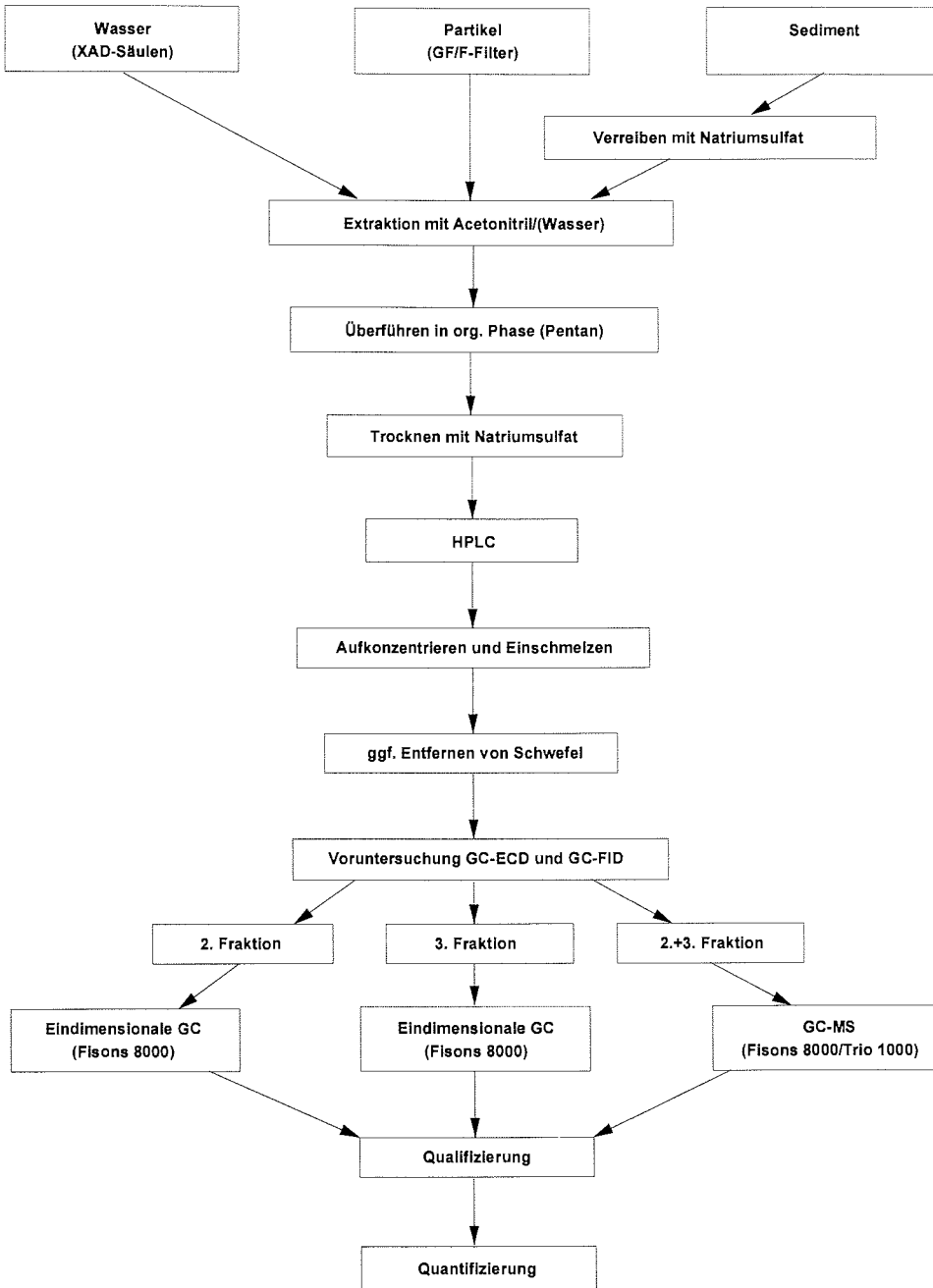


Abb. 3.2: Probenaufarbeitungsschema

### 3.3 Gaschromatographie

In der analytischen Chemie wird die gaschromatographische Trennung zur Identifizierung und zur quantitativen Untersuchung einzelner Komponenten sowie komplexer Stoffgemische eingesetzt.

Die Auswahl und Zusammenstellung der drei Hauptkomponenten eines gaschromatographischen Analysesystems (Injektor, Säule, Detektor) ermöglicht den Aufbau selektiver Apparaturen zur Spurenstoffbestimmung.

Ein empfindliches System zur Bestimmung chlorierter Biphenyle und chlorierter Pestizide stellt die Kombination aus programmierbarem Temperaturverdampfer (PTV) bzw. Split/Splitlos-Injektor (S/SI), Kapillarsäule und Elektroneneinfangdetektor (ECD) dar. Die Komponenten werden im folgenden näher erläutert.

#### 3.3.1 Komponenten

##### *Injektoren*

Die Probenaufgabe erfolgt mit Hilfe einer Spritze in den Injektor des gaschromatographischen Analysesystems. Über den Injektor werden die Proben in den sich anschließenden, kälteren Bereich der Säule verdampft. Mit dieser als Fokussierung bezeichneten Injektionsmethode können quantitative Analysen von Proben mit weitem Flüchtigkeitsbereich der Einzelkomponenten mit hoher Präzision durchgeführt werden. Am Chromat 1 (Siemens) werden die Proben über einen programmierbaren Temperaturverdampfer direkt auf die Säule gespritzt ('on-column'), am GC der 8000 Serie (Fisons) über einen Split/Splitlos-Injektor (S/SI).

##### *Trennsäulen*

Beim Durchlaufen eines Temperaturprogramms werden die Komponenten einer Probe (z.B. CB, Pestizide) aufgrund physikalischer Wechselwirkungen mit der stationären Phase der Trennsäule getrennt (Näheres s. Kap. 3.3.2).

Aufgrund ihrer im Vergleich zu gepackten Säulen sehr hohen Trennstufenzahl und der dadurch bedingten sehr hohen Trennleistung werden zur gaschromatographischen Spurenanalyse chlorierter Kohlenwasserstoffe ausschließlich Kapillarsäulen verwendet. Hiermit ist die Trennung sehr kleiner Stoffmengen (< 2 pg Einzelkomponente) möglich (Duinker et al., 1980). Einzelkomponenten in PCB-Gemischen können so gaschromatographisch detektiert und anschließend identifiziert und quantifiziert werden.

Die hauptsächlich zur Analyse von CB verwendete SE-54-Kapillarsäule besteht aus hochreinem, meist synthetischem Siliziumdioxid ('fused silica') und besitzt eine schwach polare stationäre Phase aus Alkyl- und Arylpolysiloxanen (95% Methyl- und 5% Phenylsilikonen).

##### *Detektoren*

Die Komponenten im Eluat einer Trennsäule erzeugen durch verschiedene physikalische Prozesse (s.u.) elektrische Signale im Detektor und können somit nachgewiesen werden.

In der Spurenstoffanalytik ist der Einsatz solcher Detektoren nötig, da diese für bestimmte Substanzklassen besonders hohe Signal/Stoffmengen-Verhältnisse (Responsefaktoren,  $R_f$ ) aufweisen, so daß Spurenkomponenten mit großer Signalintensität angezeigt werden können. Detektoren, bei denen die Signalintensität

der Masse der jeweils eluierenden Komponente im Trägergasvolumen proportional ist, werden als konzentrationsabhängige (g/mL) Detektoren bezeichnet. Ein Beispiel ist der ECD. Detektoren, deren Signalintensität der Masse der eluierenden Komponente in der Zeiteinheit proportional ist, werden als massenstromabhängige ( $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ ) Detektoren bezeichnet, wie z.B. der Flammenionisationsdetektor (FID) (nach Schomburg, 1987).

Zur Detektion von Spurenstoffen kann ein GC auch mit einem Massenspektrometer (MS) gekoppelt werden (GC-MS, s. Kap. 3.3.3).

Substanzen mit hoher Elektronenaffinität ( $E_A$ ) werden vom ECD mit hoher Empfindlichkeit detektiert. Er eignet sich daher besonders zur Analyse halogensubstituierter Kohlenwasserstoffe.

Der ECD enthält  $^{63}\text{Ni}$ -haltige, radioaktive Folien.  $^{63}\text{Ni}$  ( $\beta$ -Strahler) emittiert energiereiche Elektronen, die mit den Molekülen des Trägergases durch Stoßionisation freie, langsame Elektronen (Sekundärelektronen) erzeugen. In einem angelegten elektrischen Feld erzeugen diese Elektronen einen Grundstrom. Substanzen mit hoher  $E_A$  fangen einen Teil der Elektronen ein, wodurch die Ladungsträgerkonzentration im ECD entsprechend abnimmt. Die eingefangene Elektronenmenge ist dabei proportional der vorhandenen Stoffkonzentration. So wird ein empfindliches, konzentrationsproportionales Signal erzeugt.

Als Spülgas benötigt der ECD Stickstoff ( $\text{N}_2$ ). Als Trägergas verwendet man bei Kopplung von ECD und Kapillarsäulen Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ). Die Gase zum Betreiben des ECD müssen hochrein sein. Sie dürfen nicht mit Substanzen hoher  $E_A$ , wie z.B. halogenierte KW verunreinigt sein.

### 3.3.2 Eindimensionale Gaschromatographie

Mullin et al. (1984) haben die Retentionszeiten (RT) aller 209 CB-Kongeneren auf einer SE-54-Kapillarsäule bestimmt. Dadurch wurde ersichtlich, welche Kongenere als Einzelverbindungen bestimmbar sind und welche sich nur unzureichend oder gar nicht trennen lassen, da sie mit einer oder mehreren Kongeneren koeluieren. Von 132 in technischen Gemischen enthaltenen CB eluieren 59 als Einzelpeaks (Schulz, 1990).

Mit diesen Systemen ist daher zwar die Identifizierung und Quantifizierung als Einzelpeaks eluierender CB möglich, koeluierende CB, z.B. in technischen Gemischen oder in Umweltproben, können aber nicht qualifiziert und quantifiziert werden. Hierzu wird die Multidimensionale Gaschromatographie (MDGC) mit zwei unterschiedlichen Trennsäulen angewendet (Schomburg et al., 1985; Duinker et al., 1988a; Kannan et al., 1992; 1993).

In neuerer Zeit findet die isomerspezifische MDGC zur Detektion und Analyse von PCB-Gemischen und PCB-haltigen Umweltproben immer häufigere Anwendung (Larsen, 1995). Hierbei werden sehr lange ( $> 50$  m) und sehr dünne ( $< 0.25$  mm i.D.) Kapillarsäulen verwendet. Diese Technik wird als 'hochauflösende Gaschromatographie' (HRGC) bezeichnet. Als Detektoren werden ECD und MS verwendet. Nach Frame et al. (1996) ist die 'umfassende, quantitative, kongenerspezifische' (CQCS) Analyse die z.Z. genaueste Methode zur gaschromatographischen Analyse komplexer PCB-Gemische.

Mit eindimensionalen, d.h. mit einer SE-54-Kapillarsäule bestückten GC-ECDs wird die zweite Fraktion der HPLC (CB und DDE, s. Kap. 3.2.3 und 4.5) untersucht (Sichromat 1, Fisons 8000 Serie).

### 3. Stand der Technik, Material und Methoden

---

Der im Rahmen der Arbeit zur PCB und Pestizidanalytik verwendete Fisons GC 8000 (s. auch Kap. 4.5) wurde wie folgt konfiguriert:

Injektor:	Split/Splitlos 1:10, 1 min splitlos Basis 250 °C
Trägergas:	Wasserstoff (5.0), zusätzlich gereinigt mit Gascleanfilter Oxygen, Chrompack, Middelburg, NL Fluß: 2 mL/min
Trennsäule:	SE-54, Macherey-Nagel, Düren 50 m, 0.25 mm i.D., 0.15 µm Filmdicke
Detektor:	<sup>63</sup> Ni-ECD 300 °C, Basis 280 °C Spülgas: Stickstoff (5.0); Fluß: 2 mL/min
Temp.-Programm:	Starttemp.: 100 °C (Haltedauer 1 min) Heizrate 1: 20 °C/min Temp. 2: 140 °C (1 min) Heizrate 2: 5 °C/min Endtemp.: 270 °C (6 min)

Die Aufzeichnung und Auswertung (s. Kap 3.4) der Chromatogramme erfolgte mit Hilfe des Programms 'Chromstar' (Version 4.05, SES Analysesysteme, Bremen).

#### **3.3.3 Gaschromatographie-Massenspektrometrie**

Für die Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) wird ein Massenspektrometer (Fisons Trio 1000) als „Detektor“ mit einem GC (Fisons 8000) gekoppelt. Hierdurch entsteht die Möglichkeit verschiedene Substanzen aufgrund ihrer charakteristischen Massenspektren auch unabhängig von durch Standards ermittelten Retentionszeiten zu qualifizieren. Isomere Hexachlorcyclohexane können so exakt identifiziert werden.

Entsprechend üblicher Detektoren besteht auch die Möglichkeit, die zu untersuchenden Substanzen nach Retentionszeiten zu qualifizieren und über den aufgezeichneten Ionenstrom zu quantifizieren.

Die Empfindlichkeit des Massenspektrometers als Detektor ist wesentlich geringer als z.B. die des ECD. Die Nachweisgrenze liegt im unteren Picogramm-Bereich bei etwa 1.0-10 pg Komponente je Injektion. Dies entspricht für die aufgearbeiteten Proben einer unteren Konzentrationsgrenze von ca. 0.5-5 pg/L.

### **3.4 Auswerteverfahren**

#### **3.4.1 Identifizierung**

Die Identifizierung der chlorierten Biphenyle erfolgt auf einem GC-ECD durch Vergleich der absoluten (RT) oder der relativen Retentionszeiten (RRT, Retentionszeit in bezug auf eine Referenzkomponente) mit den Retentionszeiten der Standardsubstanzen.

Dazu werden 2µL eines CB-Standards (s. Tab. 3.1 A, S. 35) auf einem GC-ECD (Fisons 8000) unter Analysebedingungen (Kap. 3.3.2) gaschromatographisch untersucht.

Der Auswertung der Chromatogramme folgt die Erstellung einer Retentionszeitabelle (s. Kap. 4.5, Tab. 4.4, S. 56).

Zur Bestimmung der RT der CB werden zusätzlich zum CB-Standard technische PCB-Gemische (z.B. Aroclor 1242, 1254 und 1260), deren Zusammensetzung bekannt ist (Schulz, 1990), gaschromatographisch untersucht.

Zur Bestimmung der RT von Pestiziden wird ebenfalls ein Standard (s. Tab. 3.1 B) gaschromatographisch untersucht. Zusätzlich werden die Pestizide anhand ihrer Massenspektren am gekoppelten GC-MS (s. Kap. 3.3.3) identifiziert.

Die Retentionszeiten der PAH werden mit Hilfe eines Standards (s. Tab. 3.1 C) auf dem gekoppelten GC-MS ermittelt. Zusätzlich werden die Massenspektren der Standardsubstanzen und der Verbindungen in den Umweltproben über die Analysesoftware mit Spektren einer Spektrenbibliothek verglichen.

Tab. 3.1: Zusammensetzung der Standards  
A: CB-Standard Kiel II

CB-Nr.	Konzentration [pg/μl]	CB-Nr.	Konzentration [pg/μl]
8	1.75	149	1.21
18	1.20	118	0.85
31	1.06	153	0.84
28	0.46	138	1.38
52	0.86	183	1.03
49	1.21	174	0.94
44	1.07	177	0.95
66	0.55	180	1.63
95	0.57	170	1.34
101	0.93	199	0.93
110	1.11	194	1.26

B: Pestizidstandard

Pestizid	Konzentration [ng/μl]
HCB	2,31
α-HCH	0,68
β-HCH	0,56
γ-HCH (Lindan)	0,40
p,p'-DDE	0,60
p,p'-DDD	0,37
p,p'-DDT	0,87

C: PAH-Standard

PAH	Konzentration [pg/μl]
2,3-Dimethylnaphthalin	32
Anthracen	41
Chrysen	63
Pyren	52
Fluoren	43
9,10-Dimethylantracen	33
Fluoranthren	50
Phenanthren	47

### 3.4.2 Quantitative Analyse

Die Quantifizierung der Proben erfolgt ebenfalls mit Hilfe von Standardgemischen. Der CB-Standard weist eine Konzentration von etwa 1 pg/μL pro Komponente auf (CB-Standard Kiel II, s. Tab. 3.1 A). Dieser Standard wird aus einem gravimetrisch angesetzten Ur-Standard aus Einzelkomponenten der Fa. Promochem, Wesel durch Verdünnen mit *n*-Hexan erhalten. Folgende Kriterien werden für die Auswahl der CB im Standard berücksichtigt (Duinker et al., 1988a):

### 3. Stand der Technik, Material und Methoden

---

- Qualität (Reinheit) der verwendeten CB
- Abdeckung eines breiten Bereichs des Chlorierungsgrades der CB ( $n_{Cl} = 2$  bis 8)
- hohe Toxizität und Persistenz der CB
- mit eindimensionaler GC oder MDGC exakt quantifizierbare CB

Aus den ermittelten Peakhöhen der Komponenten der CB- und Pestizidstandards werden die Responsefaktoren ( $R_f$ ) berechnet:

$$R_f = \text{Peakhöhe/Konzentration}$$

$R_f$  sind abhängig von der chemischen Struktur der Verbindungen. CB-Kongeneren mit einer  $RT_{\text{Standardkomponente X}} < RT_{\text{Kongener}} < RT_{\text{Standardkomponente Y}}$  erhalten den  $R_f$  der Standardkomponente X (Retentionszeiten und Responsefaktoren, s. Tab 4.4, S. 56). Diese Vereinfachung erwies sich nach der Bestimmung aller  $R_f$  aus der Untersuchung quantitativer Einzelstandards als praktikabel (s. Schulz, 1990). Der durch diese Methode bedingte Fehler ist gegenüber dem Gerätefehler vernachlässigbar.

In Kap. 4.5 werden Methoden zur genauen Bestimmung der Retentionszeiten und der Responsefaktoren aus Peakhöhen und -flächen sowie der Vergleich unterschiedlicher Geräte (Sichromat 1, Fisons 8000 Serie) vorgestellt und erläutert.

#### 3.4.3 Blindwert der Gesamtprozedur

Zur Erfassung der Kontamination durch die Probenaufarbeitung (Extraktion, Aufarbeitung und HPLC-Trennung) von Wasser-, Partikel- und Sedimentproben wird jeweils vor der ersten Aufarbeitung und später nach jeweils fünf aufgearbeiteten Proben ein Blindwert ('Gesamtprozedurblank') bestimmt.

Zur Bestimmung des Gesamtprozedurblindwertes wird die gesamte Extraktions-, Aufarbeitungs- und Trennungsprozedur wie in Kap. 3.2 beschrieben ohne Probe durchgeführt und die Fraktionen ECD-gaschromatographisch untersucht.

Der Blindwert für CB (2. Fraktion der Stoffklassentrennung) darf keine Peaks  $> 0.1 \text{ pg}/\mu\text{L}$  (5% des CB-Standards Kiel II) zeigen.

Neben der Überprüfung der kontaminationsfreien Aufarbeitung gestattet der Blindwert auch die Überprüfung der Reinheit aller verwendeten Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel. Der jeweils ermittelte Blindwert wurde bei der Quantifizierung der nachfolgenden Proben berücksichtigt.

In Abb. 3.3, S. 37 werden ECD-Gaschromatogramme eines LM-Blindwertes, eines Prozedurblindwertes und des CB-Standards Kiel II dargestellt.

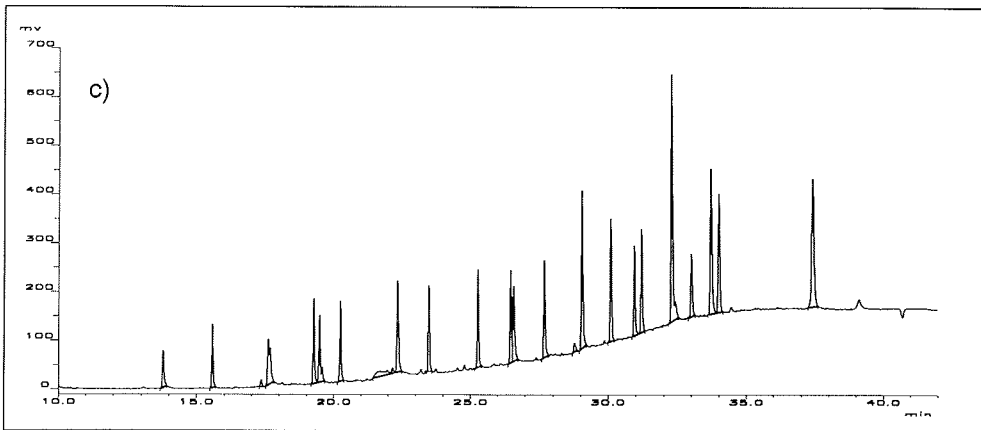
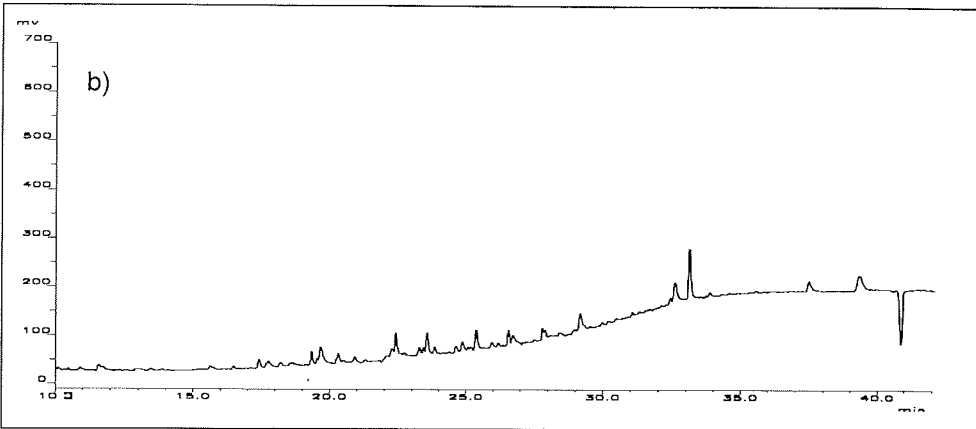
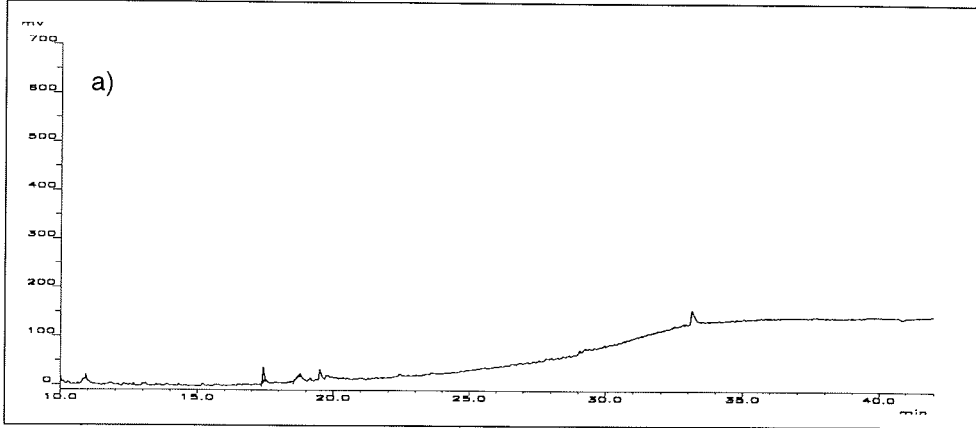


Abb. 3.3: ECD-Gaschromatogramme a) eines LM-Blindwertes, b) eines Gesamtprozedurblindwertes und c) des CB-Standards Kiel II

### 3.5 Begleitparameter

#### 3.5.1 Trockengewichts-, TSM- und POC/TOC-Bestimmung

Die Interpretation der Analysedaten von Partikeln und Sedimenten setzt die Bestimmung geochemischer Begleitparameter voraus. Diese Parameter dienen als gemeinsame Bezugsgrößen der Proben der jeweiligen Kompartimente (Wasser, Partikel, Sedimente). Sie erleichtern neben geologischen, biologischen und ozeanographischen Bezugsgrößen den Vergleich der Proben untereinander.

Als Bezugsgrößen werden die Konzentration an gesamtem suspendiertem Material (TSM) und der Gehalt an partikulärem organischem Kohlenstoff (POC) für Partikel sowie der Wassergehalt bzw. das Trockengewicht (DW) und der Gehalt an gesamtem organischem Kohlenstoff (TOC) für Sedimente bestimmt.

Zur Bestimmung der TSM-Konzentration wird von den 2 L der mit Wasserschöpfern gewonnenen Wasserproben (s. Kap. 3.1.2) je 1-L (Doppelbestimmung) über einen Glasfaserfilter, (GF/F, 25 mm i. Durchm., 1.2 µm) filtriert. Die Filter wurden in Kunststoffpetrischalen 24 h bei 50 °C getrocknet und anschließend gewogen.

Der Wassergehalt und somit das Trockengewicht der Sedimente wird durch Trocknen von ca. 5 g Sediment (48 h, 60 °C), das direkt nach der Probenahme (s. Kap. 3.1.3) in Kunststoffbehälter überführt wird, analysiert.

POC- und TOC-Gehalte werden durch Messung mit einem Kohlenstoff (C)-Autoanalysator bestimmt. Der C-Analysator (LECO®) wurde für die Messungen vom Institut für Marine Geowissenschaften (GEOMAR) in Kiel zur Verfügung gestellt.

POC-Proben werden entsprechend den TSM-Proben gewonnen und filtriert (s.o.) und anschließend 2 Filter je Probe in kohlenstofffreie Tontiegel für das LECO® überführt.

Zur Bestimmung des TOC-Gehaltes wird je ein Teil der getrockneten Sedimente in einem mit *n*-Hexan gereinigten Achatmörser ca. 15 min zerrieben. Jeweils dreimal ca. 30 mg des feingemörserten Sediments werden in LECO®-Tiegel eingewogen (3-fach Bestimmung).

Zur Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs (hauptsächlich Carbonate) werden die POC/TOC-Proben mit 2 mL 0.25N Salzsäure versetzt und über Nacht bei 50 °C (Heizplatten, Gaswaschanlage) getrocknet. Die Zugabe von Säure und das Trocknen über Nacht erfolgten 2-3mal.

Am C-Autoanalysator werden die Proben katalytisch (Kupfer) unter Sauerstoffatmosphäre (Überdruck) verbrannt und der Kohlenstoffgehalt durch Infrarot (IR)-Messung des CO<sub>2</sub> bestimmt. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgte über einen C-Standard bekannter Zusammensetzung (Kalibrierungsstandard mit 3.5 ± 0.06% C).

#### 3.5.2 Hydrochemische, geochemische, biologische, physikalische und ozeanographische Parameter

Die Bestimmung der verschiedenen Begleitparameter zur Identifizierung von Wasserkörpern, Eis und Sedimenten erfolgte durch die unterschiedlichen Arbeitsgruppen des Verbundvorhabens. Am Geomar (Kiel) wurden sedimentologische, geochemische und paläoozeanologische Parameter untersucht. Das Leibnizlabor der Universität Kiel hat Isotopenmessungen durchgeführt. Am Institut für Polarökologie (IPÖ, Kiel) wurden hydrobiologische und benthische Parameter untersucht. Das 'Arctic and Antarctic Research Institute' (AARI) in St. Petersburg (GUS) war vorrangig für die Bestimmung hydrochemischer und



ozeanographischer Parameter zuständig und an geologischen und bathymetrischen Bestimmungen beteiligt.

Eine Reihe weiterer Institute und Einrichtungen in Deutschland (z.B. AWI Bremerhaven, AWI Potsdam, TU Bergakademie Freiberg, Universität Heidelberg) und Rußland (Staatsuniversität Moskau und Akademie der Wissenschaften Moskau) waren an der Erforschung des Systems Laptevsee beteiligt. Die Ergebnisse der Untersuchungen stehen in den Jahres- und Zwischenberichten des BMBF sowie in den 'Berichten zur Polarforschung' des Alfred-Wegener-Instituts (AWI) in Bremerhaven allen Beteiligten - und Nichtbeteiligten - des Verbundvorhabens zur Verfügung oder werden auf Anfrage freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

### 3.6 Statistische Methoden

Mit Hilfe der Faktorenanalyse, hier der Hauptkomponentenanalyse (PCA), können die Datensätze der CB-Analyse (Variablen hier: CB-Mol%) aufgrund korrelativer Beziehungen untereinander auf wenige Einflußfaktoren reduziert werden. Dadurch können versteckte Zusammenhänge von Variablen erkannt sowie komplexe Datensätze analysiert und interpretiert werden (explorative Faktorenanalyse, Backhaus et al., 1994)

Für die PCA wird zunächst eine Korrelationsmatrix der beobachteten Variablen berechnet (Datenreduktion). Aus der Korrelationsmatrix können wenige, voneinander unabhängige Faktoren extrahiert werden.

Faktorladungen (Loadings) werden als Maß für die Stärke der Korrelation zwischen Einflußfaktoren (kurz Faktoren) und ursprünglichen Variablen angegeben. Neben den Faktorladungen werden Faktorwerte (Scores) bestimmt. Die Faktorwerte geben die Werte bzw. die Lage der Proben bezüglich der Faktoren an. Eine umfangreiche Einführung in die Faktorenanalyse geben Backhaus et al., 1994.

Ziel der Analyse im Rahmen dieser Arbeit ist es, anhand von „Gruppierungen“ z.B. regionale, saisonale oder konzentrationsabhängige Gemeinsamkeiten bzw. Unterschiede aufzudecken und diese zu interpretieren.

Die Ergebnisse der Analyse werden als 'Bi-plots' (nach Gabriel, 1974) dargestellt. Hierin werden neben den Faktorwerten Faktorladungen als Vektoren dargestellt. Berührt ein Vektor den Kreis, erklären die dargestellten Faktoren die Gesamtvarianz der dazugehörigen Variablen. Die Kommunalität ist 1. Das Produkt aus dem Kosinus des Winkels zwischen zwei Faktoren sowie der jeweiligen Länge des Vektors ist ein Maß für die Korrelation der Vektoren. Parallele, gleichgerichtete Vektoren korrelieren positiv ( $\cos \alpha = 1$ ), parallele, entgegengerichtete Vektoren korrelieren negativ ( $\cos \alpha = -1$ ) und orthogonale Vektoren zeigen keine Korrelation ( $\cos \alpha = 0$ ).

## 4. Technische und methodische Entwicklungen

In Regionen mit extremen klimatischen Verhältnissen, z.B. der Arktis bzw. dem Arktischen Ozean, stoßen die bisher entwickelten Systeme zur großvolumigen Wasser- und Partikelprobenahme für die Spurenstoffanalytik an ihre Grenzen.

Die Entwicklung neuer bzw. angepaßter Probenahmetechniken war daher Voraussetzung für die Probenahme im Bereich der Laptev See (Arktischer Ozean).

Ein Ziel der technischen Entwicklungen im Rahmen der Arbeit war die Modifizierung der 'Kiel in-situ Pumpe' (KISP, s. Kap. 3.1.2) für die Wasser- und Partikelprobenahme in partikelreichen Gewässern sowie deren Weiterentwicklung zur Probenahme unter Festeis-/Packeisbedingungen.

Hieran gekoppelt war die Entwicklung eines Systems zur kontaminationsfreien Lagerung, zum Transport und zum Schmelzen von Meereisproben sowie zur anschließenden Filtration von Partikeln und Sedimenten aus geschmolzenem Proben.

### 4.1 Wasser- und Partikelprobenahme

Für die Analyse organischer Spurenstoffe werden große Wassermengen (100-2000 L) zur Filtration und Extraktion benötigt. In der Vergangenheit wurden zur Gewinnung der Proben vor allem Glas- und Edelstahl-Wasserschöpfer (bis max. 400 L) verwendet (Bishop und Edmond, 1976; Gaul und Ziebarth, 1983; Schulz et al., 1988; Theobald et al., 1990; Feely et al., 1991).

Bei der Anwendung dieser Systeme entstehen Schwierigkeiten bei der Reinigung und der Handhabung aufgrund des hohen Gewichts der Geräte. Wasserschöpfer stehen außerdem vor der Probenahme mit der Atmosphäre in Kontakt und müssen durch zeitaufwendiges Fieren und Hieven in der Wassersäule gereinigt werden. Nach der Probenahme stehen die Proben während der Filtration und Extraktion zur Trennung gelöster und partikulärer Bestandteile in Schiffslaboren wiederum mit der Atmosphäre in Kontakt, was zu erheblichen Kontaminationen führen kann. Folglich wird die Effizienz von Analysen im Spuren- und Ultraspurenbereich vermindert. Zusätzlich werden aufgrund der großen Oberfläche der Probenahmegeräte Partikel an den Wandungen adsorbiert. Dies führt zur Filtration einer zu geringen Partikelmenge bezüglich der filtrierten Wassermenge. In der Folge können nur ungenaue Analysen durchgeführt werden.

Zur Überwindung der Schwierigkeiten wurden *in-situ* Pumpsysteme zur Filtration und Extraktion im beprobten Wasserkörper entwickelt (Green et al., 1986; Ehrhardt & Burns 1990). Mit diesen Systemen war eine Probenahme jedoch nur in Tiefen bis ca. 20 m möglich. Die Pumpleistung konnte nicht reguliert werden.

Erst die Entwicklung der 'Kiel in-situ Pumpe' (KISP, Petrick et al., 1996, s. Kap. 3.1.2) ermöglichte die kontaminationsfreie *in-situ* Filtration und Extraktion von Wasserproben mit zur Spurenstoffanalytik ausreichenden Volumina (150-600 L) in Tiefen bis zu 6000 m. Arbeiten von Schulz-Bull et al. (1995; 1998) und Petrick et al. (1996) bestätigen die Möglichkeit zur kontaminationsfreien Probenahme in ozeanischen Regionen und Randmeeren mit niedrigen Partikelkonzentrationen (< 0.5 mg/L).

#### 4.1.1 Modifikation der KISP

Die KISP ist für die Probenahme mit konstantem Durchfluß in ozeanischen Gewässern entwickelt worden. Die Filterkapazität der KISP ist nicht auf die in der Laptevsee, insbesondere im Bereich der Flußmündungen vorherrschende hohe Partikelkonzentration ( $> 1 \text{ mg/L}$ ) abgestimmt. Die Verwendung größerer Filter ist aufgrund verschlechterter Qualität der Systemblindwerte keine Lösung.

Während der Probenahme in Regionen mit hohen Partikelkonzentrationen müssen die Filter daher in kurzen zeitlichen Abständen (0.5-2 h) gewechselt werden. Mehrfaches Hieven und Fieren der KISP zum Filterwechsel an einer Probenahmelokation ist jedoch zeitaufwendig und birgt bei starken Winden ( $> 5 \text{ Bft.}$ ) die Gefahr der Beschädigung der Pumpen.

Zur Gewinnung von Wasser- und Partikelproben in der Laptevsee wurde die Probenahme mit der KISP wie folgt modifiziert.

Während der Probenahme vom Schiff auf eisfreien Wasserflächen stehen die Pumpen an Deck. Die Probenahme aus definierter Wassertiefe (max. 40 m) wird mit einem PE-Schlauch, der an einem Seil mit Gewicht befestigt wird, durchgeführt. Die Filter können während der Probenahme an Deck gewechselt werden.

Wegen des erhöhten Energiebedarfs zur Überwindung von Reibung in den Schläuchen und zur Überwindung des hydrostatischen Drucks (Bordwand ca. 10 m über der Wasseroberfläche) werden die Pumpen durch externe 56 Ah-Akkumulatoren versorgt. Diese sind wettergeschützt in Aluminiumboxen untergebracht.

Bei einer Flußrate von 40-60 L/h ermöglichte diese Methode die Filtration von Partikeln aus einem Volumen von 30-240 L über einen Filter. Das XAD-2-Sorptionsmaterial wurde mit gelösten Bestandteilen von bis zu 600 L Wasser belegt.

#### 4.1.2 Entwicklung eines Pumpsystems zur Probenahme auf Eis

Unter typisch arktischen Wetterbedingungen (strenger Frost, Schneefall, starker Wind) stößt die KISP an ihre technischen Grenzen. Tiefe Temperaturen bis  $-20 \text{ °C}$  während der Probenahme und starke Winde ( $> 5 \text{ Bft.}$ ) führen zum Einfrieren des Systems (PE-Schläuche und Filter) und verhindern ein zuverlässiges Arbeiten der Elektronik.

Unter Festeis- oder Packeisbedingungen kann die KISP nicht verwendet werden. Das System ist wegen seiner Form (s. Kap. 3.1.2) und seines Gewichts nur schwer auf dem Eis zu transportieren. Der aufgrund der Baugröße des Systems benötigte Bohrlochdurchmesser ( $> 0.35 \text{ m}$ ) im Eis, das eine Dicke bis 2.5 m aufweist, kann mit den während der Expeditionen zur Verfügung stehenden Mitteln nicht erreicht werden.

Für Arbeiten auf dem Eis wie Fieren und Hieven der Pumpe würde außerdem eine leistungsstarke, transportable Winde benötigt.

Für die Probenahme auf Festeis und Packeis mußte ein System entwickelt werden, das möglichst alle Vorzüge der KISP mit einem wettergeschütztem Aufbau, kompakter Form und daraus resultierender guter Transportierbarkeit, der Möglichkeit zum Filterwechsel sowie leistungsstarker Energieversorgung kombiniert.

Ein Prototyp dieses Pumpsystems wurde während der Esare '92 Expedition verwendet (Dethleff, 1995). Hieraus wurden die Wasserpumpsysteme WPS ① und ② entwickelt. Den schematischen Aufbau zeigt Abb. 4.1, S. 42. Aufbau, Funktionsweise und Arbeitsbedingungen werden im folgenden näher erläutert.

#### 4. Technische und methodische Entwicklungen

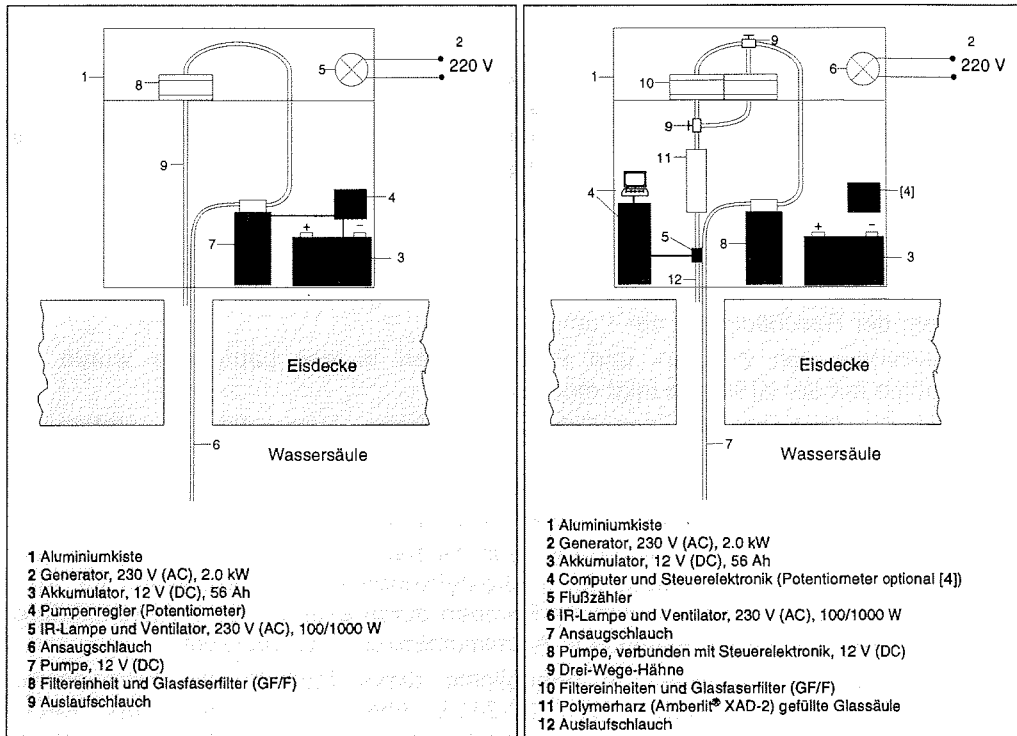


Abb. 4.1 :WPS ① (links) zur Anreicherung von Partikeln und WPS ② zur Anreicherung von Partikeln und gelöstem organischem Material

Für die Wasser- und Partikelprobenahme wurden zwei unterschiedliche Pumpsysteme konstruiert, die auf das jeweilige Ziel der Probenahme (Filtration bzw. Filtration/Extraktion) und deren Dauer ausgerichtet sind. Dabei wurden von der KISP Pumpe und Filterhalter (WPS ① und ②) sowie Elektronik und Durchflußzähler (nur WPS ②) beim Bau der Pumpsysteme übernommen.

WPS ① wurde zur Anreicherung von partikulärem Material auf Glasfaserfiltern (GF/F Rundfilter, 150 mm i. Durchm., 1,2 µm Porendurchmesser) bei geringer Pumpdauer (bis ca. 1.5 h) aus einem Wasservolumen bis ca. 100 L konstruiert. Die Leistung der Pumpe wird über ein Potentiometer geregelt. Der Fluß beträgt 0.5-1 L·min<sup>-1</sup> und wird manuell mit einem Meßbecher kontrolliert.

WPS ② wurde für Probenvolumina über 100 L zur Anreicherung von partikulärem Material auf Glasfaserfiltern und gelösten organischen Spurenstoffen auf XAD-2-Polymerharz entwickelt. Pumpdauer und -leistung (Fluß = 0.5-1 L·min<sup>-1</sup>) werden über eine computerprogrammierbare Elektronik gesteuert. Die Elektronik zeichnet den Wasserfluß über die Impulse eines Flußmessers und die Spannung der Energieversorgung auf (s. Kap. 3.1.2). Sollte eine elektronische Kontrolle nicht möglich sein (z.B. defekte Kontakte, Kabel, Elektronik oder Computer), kann auf manuelle Regelung der Pumpleistung über ein Potentiometer umgeschaltet werden. Die Kontrolle des Durchflusses erfolgt in diesem Fall ebenfalls manuell über einen Meßbecher (s. WPS ①).

#### 4. Technische und methodische Entwicklungen

Filter können ohne Unterbrechung des Wasserflusses durch Umstellen der Drei-Wege-Hähne (s. Abb. 4.1, S. 42) gewechselt werden. Dadurch wird ein Einfrieren in nicht beheizten Bereichen des Pumpsystems (s.u.) verhindert und die Kontaminationsgefahr, die ansonsten durch das Öffnen der Schraubverbindungen an der Filtereinheit auftreten kann, reduziert.

Der Ansaugschlauch wird bei beiden Systemen nach dem Bohren eines Eislochs (0.15-0.25 m i Durchm., s. auch Kap. 4.2) mit Hilfe von Gewichten an einem Seil in der gewünschten Pumptiefe positioniert. Im Bereich der Laptevsee entstehen hierbei aufgrund der geringen Wassertiefen (s. Kap. 2.1) keine Probleme durch Reibung in den Schläuchen.

Die Systeme sind in verschließbaren Aluminiumkisten untergebracht. Sie werden über einen leistungsstarken Akkumulator (12 V, 56 Ah) mit elektrischer Energie versorgt. Dieser kann bei Bedarf zügig gewechselt und innerhalb von 8 h wieder aufgeladen werden.

Um ein Einfrieren der Systeme bei niedrigen Temperaturen zu verhindern, können diese über eine IR-Lampe und eine Heißluftventilation beheizt werden. Die benötigte Energie wird von einem Generator (230 V, 2 kW) geringer Baugröße geliefert. Dieser kann auf einem flachen Aluminiumschlitten auf dem Eis transportiert werden.

Die Systeme können durch eine leichte, stabile Nylonkuppel mit Aluminiumgestänge (Igluzelt), die mit schraubbaren Eisnägeln verankert wird, geschützt werden. Hierdurch wird die Bedienung (z.B. Filterwechsel und Programmierung) bei Niederschlag und Windstärken > 5 Bft. möglich.

Die Pumpsysteme können einschließlich einer Aluminiumkiste für Zubehör, z.B. Kuppel, Eisnägel, Seile, Butangasbrenner, Filter, Pinzetten, PE-Flaschen und Ersatzteile der Systeme auf einem speziell konstruierten Aluminiumschlitten untergebracht werden. Der Schlitten ermöglicht den zügigen und einfachen Transport der Pumpsysteme auf Eis und Schnee ohne zusätzliche Hilfsmittel.

Schlitten und Pumpsysteme sind in ihrer kompakten Form für die Benutzung unter räumlich eingeschränkten Bedingungen, wie z.B. den Transport in einem Helikopter, konzipiert.

WPS ① und WPS ② wurden vor ihrer Verwendung aufwendigen Kontaminationskontrollen unterzogen (Systemblindwerte). Hierzu werden 10 L Wasser 12 h zirkulierend durch das jeweilige System gepumpt (Flußrate: 1 L·min<sup>-1</sup>). Filter und ggf. Polymerharzsäulen werden nach der in Kap. 3.4.3 beschriebenen Methode auf eine evtl. Kontamination des Systems untersucht.

Der Systemblindwert darf im Bereich der CBs keine Peaks > 0.1 pg/µL (5% des CB-Standards Kiel II) im Chromatogramm zeigen.

Die Kontrollen werden in regelmäßigen Abständen wiederholt, um eine kontaminationsarme Probenahme zu gewährleisten und die Zuverlässigkeit der gewonnenen Daten zu überprüfen.

## 4.2 Eisprobenahme

Methoden zur Eisprobenahme sowie zum Schmelzen und Filtrieren der Proben, insbesondere in Hinsicht auf die Spurenstoffanalyse, sind in der Literatur nicht oder nur unzureichend dokumentiert.

Die kontaminationsarme Gewinnung und Bearbeitung von Eisproben war ein Ziel der technischen Entwicklungen im Rahmen der Arbeit und des BMBF-Projektes.

### 4.2.1 Entwicklung eines Eisprobenahmesystems

In Ergänzung zu WPS ① wurde ein Eisprobenahmesystem ('Ice Sample System', ISS) entwickelt. Das ISS besteht aus Stahltöpfen mit Teflon<sup>®</sup>-gedichteten, verschraubbaren Stahldeckeln. Zum Anschluß von Schutzgasen (z.B. Stickstoff 5.0) und Schläuchen zur Filtration sind Schraubverbindungen aus Metall in das System integriert.

Das ISS ermöglicht die Sammlung und Lagerung von bis zu 30 L Eis je Stahltopf.

Im Labor wird das Eis mit Hilfe eines Ceran<sup>®</sup>-Heizfeldes unter Stickstoffatmosphäre kontaminationsfrei geschmolzen.

Zur Anreicherung von eingeschlossenen Partikeln und Eissedimenten werden ISS und WPS ① gekoppelt und Partikel sowie Eissedimente unter Stickstoffatmosphäre auf Glasfaserfiltern angereichert bzw. gesammelt.

Das ISS wird durch Ausheizen mit einem Butangasbrenner sowie durch Spülen der Schraubverbindungen und Teflon<sup>®</sup>-Dichtungen mit *n*-Hexan gereinigt.

Das ISS wurde wie die WPS ① und WPS ② vor seiner Verwendung aufwendigen Kontaminationskontrollen (Systemblindwert) unterzogen. Das ISS wird dazu mit Wasser gefüllt (ca. 30 L) und 24 h stehengelassen. Dieses Wasser wird wie in Kap. 4.1.2 (Systemblindwert) beschrieben weiterbehandelt.

### 4.2.2 Beprobung verschiedener Eisarten

Abhängig von der Eisart werden Proben auf unterschiedliche Weise gewonnen.

Frazil- und Slush-Eis werden von der Eiskante, vom Boot oder vom Bootsmannstuhl mit gereinigten, feinmaschigen Teflonnetzen gesammelt.

Pancake-Eis wird mit einem ausgeglühten Edelstahlhammer im Wasser in Stücke zerschlagen. Diese werden mit einer ebenfalls ausgeglühten Edelstahlkelle aufgenommen.

Zum Schmelzen und Filtrieren werden Frazil-, Slush- und Pancake-Eis aus den Netzen und den Edelstahlkellen in das entwickelte Probenahmesystem (s. Kap. 4.2.1) überführt.

Aus Packeis werden Proben mit einem ausgeglühten Edelstahlhammer herausgeschlagen und mit Hilfe von Edelstahlkrallen und Schaufeln in das Probenahmesystem überführt. Bei entsprechender Größe der Packeisflächen können auch Eisbohrkerne (s.u., Festeisbeprobung) gewonnen werden.

Aus Festeis werden mit manuell- bzw. motorbetriebenen Bohrern Eiskerne von 0.1 - 0.2 m i. Durchm. und 1.8 -2.5 m Länge gewonnen. Die Eiskerne werden umgehend auf gereinigter Aluminiumfolie mit einem ausgeglühten Sägeblatt in ca. 0.3 m lange Segmente zerlegt. Anschließend wird mit einer Edelstahlkralle die äußere, durch die Probenahme möglicherweise kontaminierte Schicht entfernt. Mit weiteren Krallen werden die gereinigten Segmente in das Probenahmesystem überführt.

### 4.3 Bewertung der technischen Entwicklungen

Mit Hilfe der im Rahmen dieser Arbeit und des BMBF-Verbundprojektes modifizierten und entwickelten Probenahmetechniken (modifizierte KISP, s. Kap. 4.1.1, WPS, s. Kap. 4.1.2 und ISS, s. Kap. 4.2.1) ist eine Probenahme unter allen in arktischen Regionen auftretenden Wetterverhältnissen von verschiedenen Beprobungsplattformen gelungen.

#### 4.3.1 Modifizierte KISP

Die Ergebnisse (s. Kap. 5) zeigen, daß das modifizierte System die kontaminationsfreie Probenahme von Wasser- und Partikelproben in Regionen mit hoher Partikelkonzentration vom Schiff aus ermöglicht.

Der Einsatz eines im Vergleich zum Grundmodell wesentlich leistungsstärkeren externen Akkumulators gewährleistet über mehrere Stunden das Pumpen des Wassers bis an Deck (Höhe bis zu 10 m) und den Wasserfluß durch das System. Darüber hinaus sind die Akkumulatoren durch externen Betrieb im Bedarfsfall schnell auswechselbar.

Die modifizierte KISP erlaubt den Filterwechsel bei sinkender Pumpleistung aufgrund belegter Filter an Bord. Dies ermöglicht eine Anreicherung organischer Spurenstoffe auf XAD-2-Sorptionsharz aus Meerwasservolumina bis zu 600 L. Glasfaserfilter wurden auf den einzelnen Stationen mit partikulärem suspendiertem Material aus 30 bis 240 L Meerwasser belegt.

Um ein Einfrieren des Systems und eine Beschädigung der Schläuche zu vermeiden, sind Temperaturen  $\geq 0^{\circ}\text{C}$  und eine regional eisfreie Wasserfläche Bedingungen für den Betrieb der modifizierten KISP. Die Leistung der Pumpe beschränkt die maximale Pumphöhe (Wasseroberfläche/Schiffsdeck) auf 10 m.

#### 4.3.2 Wasserprobenahmesysteme (WPS① und ②)

Die Entwicklung der Wasserpumpsysteme ermöglichte die Probenahme von Wasser- und Partikelproben auf Fest- und Packeis unter verschiedensten Wetterbedingungen (s. Kap. 4.1.2).

Auf einzelnen Glasfaserfiltern wurden unter Verwendung von WPS ① und ② Partikel aus 2.2 bis 170 L Meerwasser angereichert. Mit WPS ② konnten Probenvolumina bis zu 270 L extrahiert werden.

Die Energieversorgung (Akkumulatoren) der Pumpen stand auch bei Temperaturen deutlich unter dem Gefrierpunkt für bis zu 8 h Probenahme bei voller Leistungsfähigkeit zur Verfügung. Die Akkumulatoren können über Nacht wiederaufgeladen werden.

Die Unterbringung der Systeme unter einer Nylonkuppel sowie die externe Energieversorgung zum Beheizen der Systeme machen eine Probenahme auch bei sehr tiefen Temperaturen ( $< -10^{\circ}\text{C}$ ) und starkem Wind ( $> 5\text{ Bft.}$ ) möglich. Unter diesen Wetterbedingungen ermöglicht der Schutz durch die Kuppel den Filterwechsel bei sinkender Pumpleistung aufgrund belegter Filter.

Der kompakte Aufbau der Systeme und die Form des Aluminiumschlittens ermöglichte den Transport unter verschiedenen räumlich eingeschränkten Bedingungen (z.B. in einem Helikopter). Der Transport der Systeme und des Zubehörs auf Eis war ohne zusätzliche Hilfsmittel unter verschiedenen Schnee- und Eisbedingungen möglich.

#### 4. Technische und methodische Entwicklungen

Durch die Möglichkeit des Transports einer weiteren Aluminiumkiste auf dem Schlitten standen jederzeit Zubehör und Ersatzteile für wechselnde Wetterbedingungen und eine sofortige Reparatur der Systeme zur Verfügung.

Die Systemkomponenten sind durch die Unterbringung in Aluminiumkisten im Gegensatz zur KISP auch vor unmittelbaren mechanischen Einwirkungen (Schlag, Sturz) effektiv geschützt.

Der Einsatz der KISP in ihrer ursprünglichen Form (s. Kap. 3.1.2) ist unter Packeis- und Festeisbedingungen u.a. aufgrund der Baugröße sowie fehlender Transportmöglichkeiten (s. Kap. 4.1.2) nicht möglich. Die entwickelten Pumpsysteme WPS ① und ② bieten die bisher einzige zuverlässige Möglichkeit zur kontaminationsfreien Wasser- und Partikelprobenahme unter arktischen Wetterverhältnissen. Die Systeme ermöglichen einen routinemäßigen Einsatz unter allen Wetterbedingungen auf eisbedeckten Wasserflächen. Größe, Form, Ausstattung und Zubehör machen die Systeme für verschiedene Einsatzbedingungen praktikabel. Die Systeme können wechselnden Wetterbedingungen zügig angepaßt werden und unter wechselnden Eisbedingungen auch an Bord eines Schiffes entsprechend der modifizierten KISP (s. Kap. 4.1.1 und 4.3.1) eingesetzt werden.

#### **4.3.3 Eisprobenahmesystem (ISS)**

Das Eisprobenahmesystem ermöglicht das Sammeln sowie das kontaminationsfreie Lagern und Schmelzen von Eisproben bis zu 30 L Volumen. Die Partikelkonzentration der gewonnenen Eisproben hat dabei keinen Einfluß auf die Handhabbarkeit des Systems.

Bei zusätzlicher Verwendung des WPS ① können die Proben unter Schutzgasatmosphäre auf Glasfaserfiltern angereichert werden.

Mit den angewendeten Probenahmetechniken (ISS und WPS ①) ist eine kontaminationsarme Anreicherung von Partikeln aus verschiedenen Eisarten gelungen. Die Systemblindwerte der gekoppelten Systeme ISS/WPS ①, (s. Kap. 4.2.1) liegen deutlich unter den Meßergebnisse für die Eispartikel (s. Kap. 5.4). Der Grenzwert des Systemblindwertes beträgt 0.2 pg/ $\mu$ L je Komponente (CB). In den Eispartikelproben wurden bis zu 25fache Werte für einzelne Kongenere gefunden. Die angegebenen Werte zeigen, daß eine detaillierte Analyse partikulär assoziierter organischer Spurenstoffe im Eis möglich ist.

Das System erfüllt alle Anforderungen, die durch die Aufgabenstellung gegeben waren. In der Praxis zeigte sich jedoch, daß die Reinigung der ISS durch Ausheizen mit einem Brenner zeitaufwendig ist und große Sorgfalt voraussetzt. Die Systeme sind aufgrund der verwendeten Materialien schwer und dadurch unhandlich.

Eine Analyse gelöster organischer Spurenstoffe aus den begrenzten Volumina der Eisproben ist nicht möglich. Aufgrund der geringen Mengen von geschmolzenem Eis und der geringen Konzentration gelöster Spurenstoffe in Eisproben ist unter Berücksichtigung des Systemblindwertes keine detaillierte Bestimmung einzelner Komponenten möglich.

Die Systeme haben trotz oben genannter Nachteile zur exakten Bestimmung der Belastung von Partikeln im Eis der Laptevsee beigetragen. Sie können bis zur Entwicklung verbesserter Probenahmesysteme für die Probenahme zur Spurenstoffanalyse weiterverwendet werden. Zur Analyse gelöster organischer Spurenstoffe in Meereis müssen Probenahmegeräte noch entwickelt werden. Diese müssen unter der Voraussetzung eines niedrigen Systemblindwertes Probenahme,



Schmelzen sowie Filtration und Extraktion von Eismengen zwischen 100 und 300 kg ermöglichen. Um den schwierigen Transport solcher Eismengen und die Gefahr von Kontaminationen zu vermeiden, sollten die Proben am Probenahmeort geschmolzen, filtriert und extrahiert werden können. Das Schmelzen von Eis ist mit einem hohem Energieaufwand verbunden. Um die benötigte Energie auf jeder Beprobungsplattform (Schiff, Festeis, Helikopter) unter Berücksichtigung eingeschränkter Transportmöglichkeiten zur Verfügung stellen, werden weitere, umfangreiche Entwicklungsarbeiten notwendig sein.

#### 4.4 HPLC-Stoffklassentrennung

Die Proben aus der Laptevsee und den Mündungsbereichen der einfließenden Flüsse (s. Kap. 2.1) beinhalten hohe Konzentrationen organischer Substanzen. Diese können die Effizienz der Stoffklassentrennung verschlechtern und die Auswertung der ECD-Gaschromatogramme erheblich (s. Kap. 3.3) erschweren.

Die bisher angewendete Methode zur Stoffklassentrennung (s. Kap. 3.2.3) ermöglicht keine zuverlässig reproduzierbare Fraktionierung der Probenextrakte. Zudem erfordern Reinigung und Rekonditionierung des Systems einen erheblichen zeitlichen Aufwand.

Die Modifizierung und Weiterentwicklung der Stoffklassentrennung unter Berücksichtigung der oben genannten Punkte war daher das Hauptziel der methodischen Arbeiten.

##### 4.4.1 Reinigung, Kalibrierung und Rekonditionierung

Vor ihrer Verwendung zur Stoffklassentrennung müssen HPLC-Trennsäulen (Nucleosil® 100-5, 200 mm, 4 mm i. Durchm., Macherey-Nagel, Düren) einer aufwendigen Reinigung durch getrocknete, hochgereinigte Lösungsmittel (LM) unterzogen werden. Zur Reinigung eluieren nacheinander Aceton (200 mL), Dichlormethan (DCM, 200 mL), und *n*-Hexan (300 mL). Anschließend zirkulieren weitere 300 mL *n*-Hexan für die Dauer von 18 h. Nach der Reinigung eluieren 300 mL *n*-Pentan.

Die Flußrate beträgt 0.5 mL min<sup>-1</sup>.

Vor der Kalibrierung und Fraktionierung von Proben werden 6 mL *n*-Pentan (Eluat), auf 50 µL aufkonzentriert und hiervon 2 µL zur Ermittlung eines HPLC-Blindwertes am GC-ECD untersucht.

Die Bestimmung der Fraktionsvolumina der HPLC-Trennung (Kalibrierung) wird unter Verwendung eines Gemisches von verschiedenen Standards (*n*-Alkane, CBs, Pestizide und PAHs, s. Tab. 3.1 A-C, S. 35) durchgeführt. Die HPLC ist bei einer Abweichung ≤ 0.1 mL je Fraktion von drei aufeinanderfolgenden Bestimmungen kalibriert.

Die Kalibrierung wird unter den in Kap. 3.2.3 angegebenen Bedingungen durchgeführt. Daraus ergibt sich das in Kap. 4.4.4, Tab. 4.1, S. 49 aufgeführte Trennschema.

Zur Überprüfung der Kontinuität der Trennleistung werden nach der Kalibrierung und vor der Trennung von Proben aus der Laptevsee viermal 2 bereits analysierte Proben und anschließend jeweils 5 weitere Standardgemische getrennt.

Nach Abschluß der Trennung einer Probe wird das System nacheinander mit 4 mL DCM, 8 mL 20% DCM in *n*-Pentan und 15 mL *n*-Pentan rekonditioniert.

#### 4.4.2 Beeinflussung der Trennleistung

Durch das Aufbringen von Probenextrakten auf die Trennsäule wird die polare, stationäre Phase ( $\text{SiO}_2$ ) mit einer Vielzahl von Substanzen unterschiedlicher Polarität belegt.

Polare Stoffe können von der stationären Phase nur mit polaren LM (z.B. Aceton oder Methanol) eluiert werden. Diese LM wiederum belegen das Säulenmaterial und können nur durch langwieriges Spülen mit weniger polaren (Dichlormethan, DCM) bzw. unpolaren LM (*n*-Pentan) desorbiert werden (Rekonditionierung). Das Volumen der zum Spülen verwendeten LM sowie die Flußrate beeinflussen das Maß und die Dauer der Rekonditionierung erheblich. Der genaue Zeitpunkt der vollständigen Entfernung der polaren LM von der Säule kann nur unzureichend bestimmt werden. Die Trennleistung der Säule unterliegt daher großen Schwankungen.

Besonders hochpolare Verbindungen lassen sich auch mit dem im Verlauf der Trennung verwendeten Aceton (s.u.) nicht von der Säule eluieren und reichern sich daher an. Die dauerhafte Belegung der stationären Phase kann zu einer ständigen Verringerung der Trennleistung der Säule führen. Unpolare Substanzen eluieren unter diesen Umständen später, polare Substanzen dagegen früher. In der Folge kommt es zu Überschneidungen der Fraktionen. Die Fraktionsvolumina müssen daher nach jeweils 4-6 Proben überprüft werden (Rekalibrierung).

Nach 20-30 getrennten Proben ist eine Trennsäule so stark mit nicht eluierten Substanzen belegt, daß sie nicht weiter zur Stoffklassentrennung verwendet werden kann und ausgetauscht werden muß.

#### 4.4.3 Modifikationen

Aus den in Kap. 4.4.2 angegebenen Gründen standen folgende Punkte im Vordergrund der Weiterentwicklung der Stoffklassentrennung:

- schnelle und einfache Kalibrierung der HPLC
- geringer Verbrauch hochgereinigter Lösungsmittel
- Entfernung polarer Substanzen aus den untersuchungsrelevanten Fraktionen (2. und 3. Fraktion)
- hohe Reproduzierbarkeit der Fraktionierung
- große Nutzungsdauer der Trennsäule.

Der Einbau einer Vorsäule (Nucleosil<sup>®</sup> 50-5, 30 mm, 4 mm i. Durchm., Macherey-Nagel, Düren) in einem Kartuschensystem (Macherey-Nagel, Düren) und eines Drei-Wege-Ventils (Latek, Heidelberg) zwischen Vor- und Hauptsäule in das Trennsystem (s. Abb. 4.2, S. 50) ist Grundlage zur Erfüllung der o.g. Kriterien.

#### 4.4.4 Stoffklassentrennung, Trennschema

Nach der Injektion einer Probe werden polare Substanzen zunächst auf der Vorsäule (VS) zurückgehalten.

Mit dem Durchlaufen der Eluenten *n*-Pentan (1. und 2. Fraktion), *n*-Pentan/DCM, 8:2 (3. Fraktion) und 4 mL 100% DCM (erster Teil der 4. Fraktion) werden schwach bis mäßig polare Stoffgruppen auf die Hauptsäule (HS) eluiert und dort getrennt (s.u., Trennschema).

Um polare Substanzen im Laufe der weiteren Trennung nicht auf die HS zu verschleppen, werden nach dem Durchlaufen der o.a. Eluenten hochpolare

#### 4. Technische und methodische Entwicklungen

Substanzen mit Aceton über den Auslaß des Ventils von der VS eluiert und aufgefangen (5. Fraktion). So beeinflussen sie die Trennleistung der HS nicht.

Die VS wird mit DCM gespült und anschließend die Trennung über die HS fortgesetzt. Der 2. Teil der 4. Fraktion (4.b) wird aufgefangen.

Die Probenvolumina sind so gewählt, daß bis zum Erreichen der Lösungsmittelfront bei der 3. (20% DCM), der 4. (100% DCM) und der 5. Fraktion (Aceton) jeweils 0.5 mL des vorher eluierenden LM aufgefangen werden (Sicherheitsvolumen).

Mögliche Ablesefehler und Ungenauigkeiten bei Eichung der Fraktionsröhrchen ergeben einen Fehler bei der Bestimmung der Fraktionsvolumina von  $\pm 0.1$  mL.

Das Totvolumen der HPLC beträgt 2.7 mL, die Flußrate während der Trennung und Rekonditionierung beträgt  $0.5 \text{ mL min}^{-1}$ .

Die fraktionierten Proben werden entsprechend Kap. 3.2.3 aufkonzentriert, in Glasampullen überführt, eingeschmolzen und bis zur gaschromatographischen

Tab 4.1: HPLC-Trennschema

Fraktion	Eluent	Fraktionsvolumen ( $\pm 0.05$ mL)	eluierte Stoffklassen
1.	<i>n</i> -Pentan	0.0-3.1 mL = 3.1 mL	Alkane, Alkene,
2.	<i>n</i> -Pentan	3.1-6.2 mL = 3.1 mL	CBs, HCB, DDE
3.	20% DCM in <i>n</i> -Pentan	0.0-4.0 mL = 4.0 mL	DDT, DDT, HCHs, PAHs
4.a	100% DCM	0.0-4.0 mL = 4.0 mL	Aldehyde, Ketone, Fettsäuren, Fettsäureester
5.	Aceton	0.0-4.0 mL = 4.0 mL	Chlorophyll, etc.
4.b	100 % DCM	4.0-8.0 mL = 4.0 mL	s. Fraktion 4.a

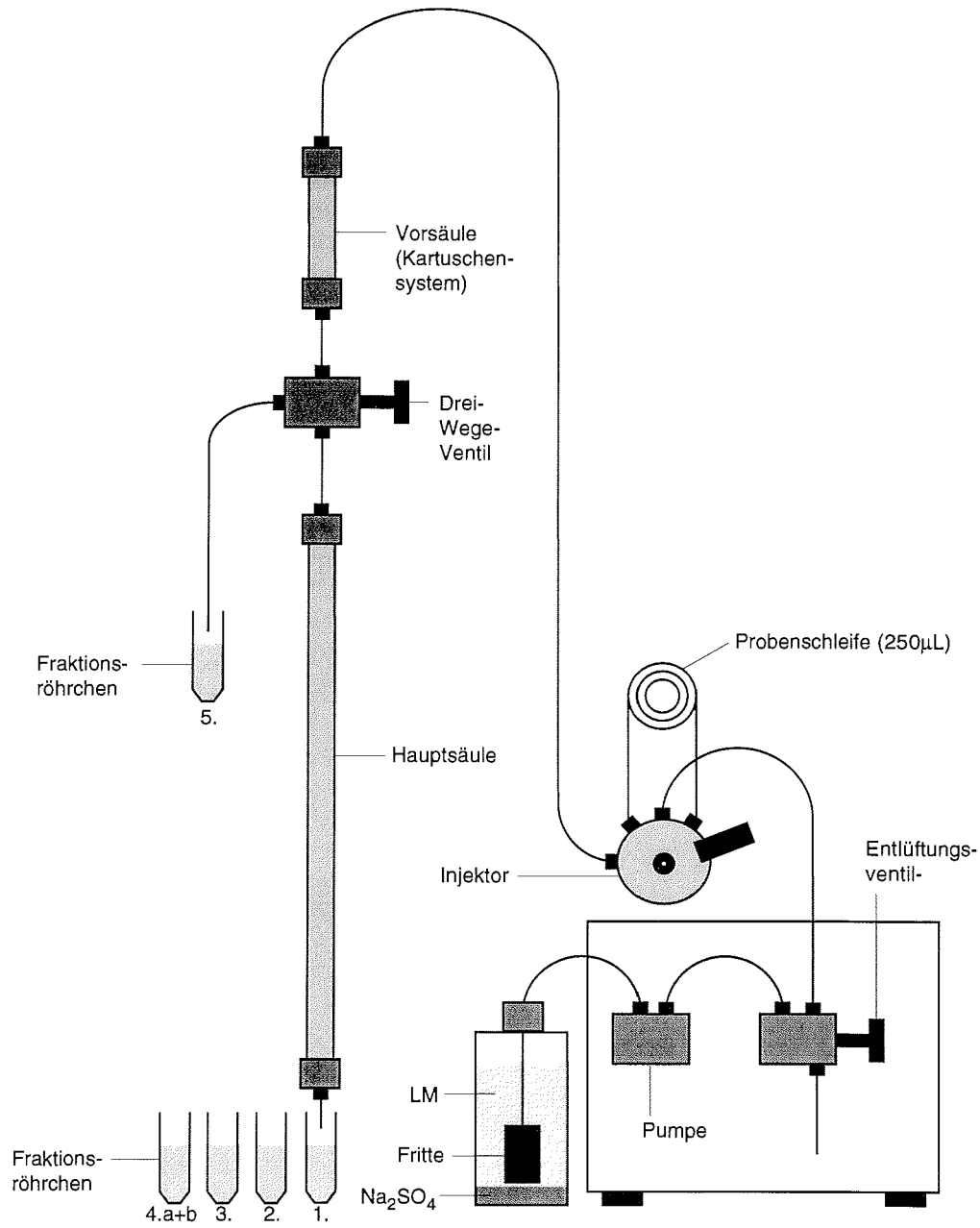


Abb. 4.2: Schematischer Aufbau der HPLC mit Vorsäule und Drei-Wege-Ventil

#### **4.4.5 Ergebnisse der Entwicklung**

Die Verwendung einer Vorsäule ist mit folgender Tatsache verbunden:

1. Der Kontakt der stationären Phase der HS mit polaren LM (Aceton) kann vermieden werden.

Die Kontinuitätsüberprüfungen und Rekalibrierungen zeigen:

2. Die VS ist nach 10-15 Proben mit nicht eluierten, hochpolaren Substanzen belegt.

Der dadurch notwendige Wechsel der VS und die anschließende Reinigung sind durch folgende Merkmale geprägt:

3. Die VS lassen sich unter Verwendung des Kartuschensystems (Macherey-Nagel, Düren) schnell und einfach, ohne den Austausch von Dichtungen, ersetzen.
4. Die VS kann unter Verwendung des Drei-Wege-Ventils (Auslaß) und aufgrund ihrer geringen Länge (30 mm) zügig gereinigt werden.

Die Werte der Fraktionsvolumina während der Rekalibrierungen zwischen der Trennung von Proben sowie nach dem VS-Wechsel führen zu folgender Feststellung:

5. Die Trennleistung des Systems wird weder durch die Belegung der VS noch durch deren Tausch merklich beeinflusst. Die Fraktionsvolumina bleiben konstant.
6. Erst die vollständige Belegung der Vorsäule führt zu einer Beeinflussung der Trennleistung des Systems

Die dauerhafte Anwendung der vorgestellten Modifikationen und Entwicklungen führt zu folgenden Erkenntnissen:

7. Hochpolare Substanzen werden ohne Beeinflussung der HS auf der VS zurückgehalten.
8. Hochpolare Substanzen werden nicht in die untersuchten Fraktionen (2. und 3. Fraktion) verschleppt.
9. Die Trennleistung der HS ist nach der Trennung von mehr als 100 Proben und Standards unverändert.

## 4.5 Gaschromatographie

### 4.5.1 Systemvergleich

Für die eindimensionale gaschromatographische Spurenanalytik im Rahmen der durchgeführten Arbeiten standen zwei GC-Systeme zur Verfügung.

#### 1. Fisons 8000 Serie (Gerätekonfiguration s. Kap. 3.3.2)

Injektor: Split/splitlos Injektor  
Säule: SE-54 Kapillarsäule  
Detektor: ECD

#### 2. Siemens Sichromat 1

Injektor: 'on column'  
Starttemp.: 60 °C (Haltedauer 1 min)  
Heizrate 1: maximal  
Temp. 2: 200 °C (1 min)

Trärgas: Wasserstoff (5.0), zusätzlich gereinigt mit Gascleanfilter Oxygen,  
Chrompack, Middelburg, NL  
Fluß: 2 mL/min

Trennsäule: SE-54, Macherey-Nagel, Düren  
50 m, 0.25 mm i.D., 0.15 µm Filmdicke

Detektor: <sup>63</sup>Ni-ECD  
300 °C, Basis 280 °C  
Spülgas: Stickstoff (5.0); Fluß: 2 mL/min

Temp.-Programm: Starttemp.: 80 °C (Haltedauer 1 min)  
Heizrate 1: 20 °C/min  
Temp. 2: 160 °C (1 min)  
Heizrate 2: 4 °C/min  
Endtemp.: 270 °C (5 min)

Die Systeme wurden auf ihre Kontinuität bezüglich der Retentionszeiten (RT) sowie der Responsefaktoren ( $R_f$ ) bezüglich der Peakflächen ( $R_f = \text{Peakfläche} / \text{Stoffkonzentration}$ ) und Peakhöhen ( $R_f = \text{Peakhöhe} / \text{Stoffkonzentration}$ ) untersucht.

Dazu werden auf beide Systeme unter Analysebedingungen 2 µL des CB-Standard II mit einer Konzentration von  $\approx 1 \text{ pg}/\mu\text{L}$  je Komponente (s. Tab. 3.1 A, S. 35) nach folgendem Schema injiziert:

1. Injektion von 4 bzw. 5 CB-Standards
2. je ein CB-Standard täglich vor und nach der Untersuchung von Proben (5 Tage)
3. Injektion von 4 bzw. 5 CB-Standards

Die Chromatogramme werden mit Hilfe der Applikationssoftware 'Chromstar' (Vers. 4.05, SES-Analysesysteme, Bremen) manuell integriert. Retentionszeiten, Peakflächen und Peakhöhen werden in ein Tabellenkalkulationsprogramm (TKP) kopiert und Mittelwerte (MW), mittlere Abweichungen (mittl. Abw.) der RT vom Mittelwert sowie die Standardabweichungen (Stdabw.) der Peakflächen und Peakhöhen aus den Werten bestimmt.

Die für beide Systeme ermittelten Daten sind in den Tabellen 4.2, S. 53 und 4.3, S. 54 aufgelistet.

#### 4. Technische und methodische Entwicklungen

Die Untersuchungen liefern folgende Ergebnisse:

1. Die Abweichung der RT vom Mittelwert der jeweiligen Komponente beträgt beim
  - a) *Fisons 8000*: 0.005 - 0.017 min (im Mittel 0.009 min, n=20).
  - b) *Siemens Sichromat 1*: 0.012 - 0.029 min (im Mittel 0.018 min, n=18).
2. Der prozentuale Anteil der Standardabweichung der Peakflächen der jeweiligen Komponente vom Mittelwert beträgt beim
  - a) *Fisons 8000*: 3.6 - 13.1% (im Mittel 6.1%, n=20).
  - b) *Siemens Sichromat 1*: 8.5 - 27.1% (im Mittel 12.2%, n=18).
3. Abweichung der Peakhöhen
  - a) *Fisons 8000*: 1.9 - 6.6% (im Mittel 3.4%, n=20).
  - b) *Siemens Sichromat 1*: 15.9 - 27.0 (im Mittel 20.9%, n=18).

Tab. 4.2: Fisons 8000 Serie

Mittelwerte (MW), mittlere Abweichungen (mittl. Abw.) und Standardabweichungen (Stdabw.) der RT, Peakflächen und Peakhöhen des CB-Standards II, n = 20 injizierte Standards)

CB-Nr.	RT		Fläche			Höhe		
	MW [min]	mittl. Abw. [min]	MW [mV·min]	Stdabw. [mV·min]	Stdabw. [% v. MW]	MW [mV]	Stdabw. [mV]	Stdabw. [% v. MW]
1 8	16.022	0.007	2313	79	3.4	1.525	0.029	1.9
3 1	17.877	0.012	3456	904	13.1	1.357	0.125	6.6
2 8	17.943	0.013	853	55	6.5	1.040	0.041	3.9
5 2	19.321	0.017	3202	163	5.1	2.175	0.044	2.0
4 4	20.152	0.006	3655	210	5.7	2.289	0.088	3.9
6 6 / 9 5	21.891	0.008	4909	448	9.1	2.716	0.122	4.5
1 0 1	22.810	0.006	4603	290	6.3	2.566	0.066	2.6
1 1 0	24.248	0.007	4911	194	4.0	3.040	0.099	3.2
1 4 9	25.195	0.006	4633	165	3.6	3.133	0.068	2.2
1 1 8	25.277	0.009	5818	367	6.3	2.876	0.152	5.3
1 5 3	26.138	0.005	6120	220	3.6	3.960	0.117	3.0
1 3 8	27.206	0.006	9815	376	3.8	6.138	0.199	3.2
1 8 3	28.042	0.007	8479	463	5.5	5.792	0.206	3.6
1 7 4	28.738	0.007	5660	323	5.7	3.821	0.127	3.3
1 7 7	28.946	0.006	7143	386	5.4	4.788	0.125	2.6
1 8 0	29.775	0.006	17255	1109	6.4	11.512	0.220	1.9
1 7 0	30.913	0.007	11891	787	6.6	7.183	0.164	2.3
1 9 9	31.139	0.007	6741	509	7.6	4.365	0.089	2.0
1 9 4	33.778	0.009	9826	823	8.4	5.006	0.232	4.6
MW		0.009			6.1			3.4

\* CB 8 wurde aufgrund der schlechten Detektierbarkeit nicht in die Auswertung einbezogen

\*\* CB 49 koeluiert mit einem Schmutzpeak des chromatographischen Systems. Hierdurch werden sowohl die Peakhöhe als auch die Peakfläche beeinflusst. CB 49 wurde daher nicht in die Auswertung einbezogen

#### 4. Technische und methodische Entwicklungen

Tab. 4.3: Siemens Sichromat 1  
Mittelwerte (MW), mittlere Abweichungen (mittl. Abw.) und Standardabweichungen (Stdabw.) der RT, Peakflächen und Peakhöhen des CB-Standards II, n = 20 injizierte Standards)

CB-Nr.	RT		Fläche			Höhe		
	MW [min]	mittl. Abw. [min]	MW [mV·min]	Stdabw. [mV·min]	Stdabw. [% v. MW]	MW [mV]	Stdabw. [mV]	Stdabw. [% v. MW]
18	15.202	0.017	167953	16631	9.9	69.16	12.42	18.0
28	17.299	0.014	266042	31123	11.7	41.94	8.04	19.2
52	18.844	0.015	254613	21922	8.6	111.33	20.61	18.5
49	19.054	0.016	204844	28367	13.8	78.38	14.06	17.9
44	19.809	0.020	248413	22002	8.9	99.78	19.51	19.6
66/95	21.889	0.017	318234	86361	27.1	77.73	18.02	23.2
101	23.021	0.019	292015	31499	10.8	122.29	26.83	21.9
118	26.167	0.017	282614	46929	16.6	58.60	14.65	25.0
153	27.210	0.020	351513	33259	9.5	130.93	27.23	20.8
138	28.568	0.022	571605	60754	10.6	193.23	52.24	27.0
183	29.604	0.019	452859	45330	10.0	219.76	54.45	24.8
174	30.456	0.018	359974	36890	10.2	160.84	30.96	19.3
177	30.713	0.018	406580	39568	9.7	189.06	40.34	21.3
180	31.799	0.019	989172	151589	15.3	337.56	53.83	15.9
170	33.191	0.019	671886	80913	12.0	235.35	55.74	23.7
199	33.453	0.021	466001	41115	8.8	204.83	40.78	19.9
194	36.748	0.016	667040	94626	14.2	191.16	37.96	19.9
<b>MW</b>		<b>0.018</b>			<b>12.2</b>			<b>20.9</b>

\* CB 8 wurde aufgrund der schlechten Detektierbarkeit nicht in die Auswertung einbezogen

\*\* CB 31 wurde ebenfalls aus der Auswertung herausgenommen. Am Sichromat 1 konnten CB 28 und CB 31 nur unzureichend getrennt werden, wodurch sich sehr große Standardabweichungen für die Peakflächen und Peakhöhenbestimmung ergaben.

Die Untersuchungen liefern folgende Ergebnisse:

- Die Abweichung der RT vom Mittelwert der jeweiligen Komponente beträgt beim
  - Fisons 8000*: 0.005 - 0.017 min (im Mittel 0.009 min, n=20).
  - Siemens Sichromat 1*: 0.012 - 0.029 min (im Mittel 0.018 min, n=18).
- Der prozentuale Anteil der Standardabweichung der Peakflächen der jeweiligen Komponente vom Mittelwert beträgt beim
  - Fisons 8000*: 3.6 - 13.1% (im Mittel 6.1%, n=20).
  - Siemens Sichromat 1*: 8.5 - 27.1% (im Mittel 12.2%, n=18).
- Abweichung der Peakhöhen
  - Fisons 8000*: 1.9 - 6.6% (im Mittel 3.4%, n=20).
  - Siemens Sichromat 1*: 15.9 - 27.0% (im Mittel 20.9%, n=18).



#### 4.5.2 Retentionszeiten, Qualifizierung

Der Fisons 8000 wurde aufgrund der geringen Abweichung der RT der Komponenten des Standards (im Mittel 0.009 min) zur Qualifizierung der Proben herangezogen.

Die RT aus Tab. 4.2, S. 53 bildeten die Grundlage zur Erstellung einer Retentionszeittabelle (s. auch Tab. 4.4, S. 56).

Um weitere CB-Kongenere quantifizieren zu können, wurden folgende technischen CB-Gemische je dreimal injiziert:

- Aroclor 1230, 1242, 1254 und 1260,
- Chlophen A30, A40 und A60 sowie
- Sovol (russisches PCB-Produkt).

Die RT werden in einer RT-Tabelle eines TKP (Microsoft Excel) zusammengefaßt.

Durch Eingabe der RT-Werte in das Analyse- und Auswerteprogramm 'Chromstar' können die Peaks im Probenchromatogramm unter Verwendung der eingegebenen Daten automatisch qualifiziert werden.

Die genaue Quantifizierung der Proben wird im TKP durchgeführt. Hierzu werden die RT aller Peaks eines Chromatogramms durch Kopieren der Werte aus der Analysesoftware in das TKP eingefügt. Durch 'manuellen' Vergleich der RT der Peaks einer Probe mit denen der RT-Tabelle des TKP können die RT der Probe eindeutig den CB-Nummern der RT-Tabelle zugeordnet werden.

Es hat sich gezeigt, daß eine evtl. Verschiebung der RT im Chromatogramm immer linear auftritt. Nach der Zuordnung eines Referenzkongeners (CB 118 oder 138) zur RT des dazugehörigen Peaks im Chromatogramm kann festgestellt werden, ob und wie weit die RT aller anderen Kongenere im Chromatogramm verschoben sind ( $\Delta RT$ ). Der  $\Delta RT$ -Wert wird zu allen RT der RT-Tabelle addiert (probenspezifische RT-Tabelle). Durch Vergleich der RT der Proben mit denen der probenspezifischen RT-Tabelle ist eine einfache Auswertung des Chromatogramms möglich.

#### 4.5.3 Responsefaktoren, Quantifizierung

Bei Betrachtung der Werte der Tab. 4.2, S. 53 und Tab. 4.3, S. 54 ist zu erkennen, daß am Fisons 8000 die Peakhöhen die geringste prozentuale Abweichung (im Mittel 3.4%) der Peakflächen und -höhen beider chromatographischer Systeme aufweisen. Die Methode der Peakhöhenermittlung wird daher zur Erstellung der Responsefaktortabelle (s. Tab. 4.4, S. 56) und der Quantifizierung von Proben herangezogen.

Die Methode zur Bestimmung der  $R_f$  ist in Kap. 3.4.2 beschrieben.

Durch Wechseln der Dichtung am Injektor, Reinigung oder Austausch des 'Liners' (Glaskapillare im Injektor) oder gerätetypische Schwankungen (Injektor-/Detektortemp.) kann es zur Veränderung der  $R_f$  kommen.

$R_f$  hängen außerdem von der aktuellen Empfindlichkeit des Detektors ab. Durch Injektion einer hochbelasteten und/oder ungenügend von störenden Begleitstoffen getrennten Probe kann die Empfindlichkeit des Detektors stark herabgesetzt werden. Um eine daraus resultierende, mangelhafte Quantifizierung der Komponenten auszuschließen, wird die Konstanz der  $R_f$  und somit der RT täglich durch Injektion von je 2  $\mu L$  des CB-Standards II vor und nach der gaschromatographischen Analyse von Proben überprüft. Für einen bestimmten Analysezeitraum werden daher angepaßte  $R_f$ -Tabellen erstellt (s. Tab. 4.4, S. 56).

#### 4. Technische und methodische Entwicklungen

Tab. 4.4: Mittlere Retentionszeiten (RT) und Responsefaktoren (R<sub>f</sub>, getrennt nach Kompartimenten bzw. Expeditionen) untersuchter CB

CB-Nr.	RT	R <sub>f</sub>	R <sub>f</sub>	R <sub>f</sub>	R <sub>f</sub>	R <sub>f</sub>	R <sub>f</sub>	R <sub>f</sub>	R <sub>f</sub>
	[min] alle Proben	[mV/pg] KD95 Eispartikel	[mV/pg] LN96 Wasser/ Partikel	[mV/pg] IK93 Wasser	[mV/pg] PM94 Wasser	[mV/pg] IK93 Partikel	[mV/pg] PM94 Partikel	[mV/pg] IK93 Sediment 1	[mV/pg] IK93 Sediment 2
18	16.004	1.6471	1.2086	1.2334	1.4490	1.2320	1.2136	1.2960	1.4189
16/32	16.802	1.6471	1.2086	1.2334	1.4490	1.2320	1.2136	1.2960	1.4189
31	17.859	1.7618	1.5836	1.2947	1.5127	1.4834	1.2536	1.1074	1.5611
28	17.922	2.9957	2.6210	2.4881	2.6402	2.5628	2.0642	2.1507	2.4442
20/33/53	18.327	2.9957	2.6210	2.4881	2.6402	2.5628	2.0642	2.1507	2.4442
22	18.633	2.9957	2.6210	2.4881	2.6402	2.5628	2.0642	2.1507	2.4442
52	19.303	3.0936	2.7440	1.7384	2.7964	2.4376	2.5455	2.6500	2.8314
44	20.134	2.5523	2.2508	2.2113	2.3825	2.2106	2.0833	2.0981	2.3282
41/64	20.639	2.5523	2.2508	2.2113	2.3825	2.2106	2.0833	2.0981	2.3282
74	21.417	2.5523	2.2508	2.2113	2.3825	2.2106	2.0833	2.0981	2.3282
70	21.731	2.5523	2.2508	2.2113	2.3825	2.2106	2.0833	2.0981	2.3282
66/95	21.904	5.8714	5.3205	5.1759	5.6983	4.9999	4.7346	4.6200	5.2857
91	22.133	2.5523	2.2508	2.2113	2.3825	2.2106	2.0833	2.0981	2.3282
92	22.533	2.5523	2.2508	2.2113	2.3825	2.2106	2.0833	2.0981	2.3282
84	22.736	2.5523	2.2508	2.2113	2.3825	2.2106	2.0833	2.0981	2.3282
90/101	22.792	3.0935	2.7751	2.9887	3.2181	2.8177	2.7221	2.7175	3.0117
99	23.012	3.0935	2.7751	2.9887	3.2181	2.8177	2.7221	2.7175	3.0117
97	23.652	3.0935	2.7751	2.9887	3.2181	2.8177	2.7221	2.7175	3.0117
87/115	23.851	3.0935	2.7751	2.9887	3.2181	2.8177	2.7221	2.7175	3.0117
85	24.024	3.0935	2.7751	2.9887	3.2181	2.8177	2.7221	2.7175	3.0117
136	24.128	3.0935	2.7751	2.9887	3.2181	2.8177	2.7221	2.7175	3.0117
77/110	24.234	2.9486	2.7589	2.8609	3.1140	2.7653	2.6093	2.6808	2.8984
82/151	24.704	2.9486	2.7589	2.8609	3.1140	2.7653	2.6093	2.6808	2.8984
135	24.899	2.9486	2.7589	2.8609	3.1140	2.7653	2.6093	2.6808	2.8984
123/149	25.177	2.8169	2.5233	2.5619	2.8350	2.5051	2.4852	2.6251	2.7887
118	25.258	3.5524	3.5149	3.7391	4.0114	3.6123	3.0901	2.9623	3.3005
146	25.894	3.5524	3.5149	3.7391	4.0114	3.6123	3.0901	2.9623	3.3005
153	26.120	5.0077	4.5518	4.7872	5.2152	4.5311	4.3185	4.5693	4.8401
132	26.286	5.0077	4.5518	4.7872	5.2152	4.5311	4.3185	4.5693	4.8401
105	26.353	5.0077	4.5518	4.7872	5.2152	4.5311	4.3185	4.5693	4.8401
141/179	26.614	5.0077	4.5518	4.7872	5.2152	4.5311	4.3185	4.5693	4.8401
138/160	27.186	4.5696	4.2188	4.4968	4.7392	4.2694	4.0346	4.1720	4.3984
158	27.300	4.5696	4.2188	4.4968	4.7392	4.2694	4.0346	4.1720	4.3984
187	27.857	4.5696	4.2188	4.4968	4.7392	4.2694	4.0346	4.1720	4.3984
183	28.023	6.1296	5.5422	5.4444	6.0392	5.5241	5.1143	5.5695	5.7182
128	28.243	6.1296	5.5422	5.4444	6.0392	5.5241	5.1143	5.5695	5.7182
174	28.719	4.3154	3.6885	3.9000	4.1815	3.8677	3.6963	3.9588	4.0172
177	28.926	5.3916	4.8556	4.7697	5.1596	4.8594	4.5091	4.8620	4.9297
171/156/202	29.136	5.3916	4.8556	4.7697	5.1596	4.8594	4.5091	4.8620	4.9297
180	29.756	7.7212	6.9884	6.7425	7.1803	6.5381	6.2202	6.5625	6.8450
170	30.893	5.8716	5.3289	4.9158	5.1068	4.7834	4.6376	4.8184	5.0475
199	31.267	5.3016	4.8091	4.2179	4.4666	4.1181	4.0413	4.3278	4.3961
194	33.760	4.4544	3.9851	3.6049	3.5362	3.3927	3.2403	3.3073	3.3781

## 4.6 Bewertung der methodischen Entwicklungen

### 4.6.1 HPLC-Stoffklassentrennung

Die Modifizierung und Weiterentwicklung der HPLC-Trennungstechnik (s. Kap. 4.4) führte im Vergleich zu bisher angewendeten und in Kap. 3.2.3 beschriebenen Methoden zu einer deutlich erhöhten Reproduzierbarkeit. Die Veränderung der Stoffklassentrennung ist mit einer Reihe von positiven Eigenschaften verbunden, die im folgenden aufgelistet sind:

- Die Trennleistung der Hauptsäule (HS) kann kontinuierlich aufrechterhalten werden. Dadurch ergibt sich eine hohe Reproduzierbarkeit der Stoffklassentrennung.
- Polare Substanzen gelangen nicht auf die HS. Sie können nicht in die untersuchten Fraktionen (2. und 3. Fraktion) gelangen und beeinflussen so die gaschromatographische Analyse nicht.

- Die Rekonditionierungsdauer des Trennsystems ist erheblich verkürzt.
- Die Nutzungsdauer der HS ist deutlich erhöht (> 100 Standards und Proben).
- Der LM-Verbrauch zur Reinigung nach Vorsäulenwechsel und zur Rekonditionierung ist deutlich verringert.

Die Effizienz und die Reproduzierbarkeit der Trenntechnik konnten durch die vorgenommenen Veränderungen erheblich erhöht werden. Dies führt zu einer verbesserten Aussagekraft der Analyseergebnisse.

Daneben wirken sich Faktoren wie die deutliche Verlängerung der Lebensdauer der Trennsäule, der verringerte LM-Verbrauch und sowie der verringerte Zeitaufwand für LM- und Systemreinigung, Kalibrierung und Probenreinigung positiv auf die Wirtschaftlichkeit und somit auf das Gesamtergebnis der Entwicklungen aus.

Der Aufbau des neuentwickelten Systems sowie dessen Handhabung ist unwesentlich komplexer als bisher. Die Umstellung existierender Systeme ist unter Einsatz geringer Kosten möglich.

#### 4.6.2 Gaschromatographie

##### *Systemvergleich*

Der Fisons 8000 hat sich im Vergleich zum Siemens Sichromat 1 als das System mit geringerem Fehler bezüglich der RT (mittlere Abw.: Fisons 0.009 min, Siemens 0.018 min) und der Peakhöhen (Fisons 3.4%, Siemens 21.8%) bzw. Peakflächenermittlung (Fisons 6.1%, Siemens 13.2%) erwiesen.

##### *Qualifizierung und Quantifizierung*

Die Analysesoftware 'Chromstar' ist nur beschränkt zur Peakerkennung in komplexen Chromatogrammen in der Lage.

Die Software ist so ausgerichtet, daß entweder ein festes RT-Fenster von  $xx \text{ min} \pm yy \text{ min}$  oder ein Retentionszeitfaktor, der die Änderungen der RT um einen bestimmten Faktor berücksichtigt, zur Analyse der Peaks eingegeben werden kann.

Diese Methoden berücksichtigen nicht den Fall einer linearen Verschiebung aller RT eines Chromatogramms um einen bestimmten Betrag  $\Delta RT$ . Die aus der konstanten Verschiebung resultierenden RT liegen wiederum in einem engen RT-Fenster. Dieser Umstand konnte nur durch die Auswertungen der Chromatogrammdaten der CB-Standards und der technischen PCB-Produkte in einem TKP berücksichtigt werden. Die Methode ist in Kap. 4.5.2 beschrieben.

Durch Anwendung der Methode können nach Identifizierung eines Standardpeaks (z.B. CB 118) und evtl. Berechnung des Betrages  $\Delta RT$ , um den die RT im Chromatogramm verschoben sind, die übrigen zur Analyse einer Probe relevanten CB qualifiziert werden.

Neben dem Vergleich der RT ermöglicht diese Methode auch den Vergleich der Peakhöhen mit typischen Peakhöhen in Proben. Peaks, die durch Verunreinigungen der Probe oder des Chromatographen hervorgerufen bzw. erhöht wurden, können so auf einfache Weise identifiziert werden.

Die Methode stellt demnach die zur Zeit schnellste und effizienteste mit den Systemen mögliche qualitative und quantitative Auswertemethode dar.

## 5. Meßergebnisse

Im Rahmen des russisch-deutschen Verbundprojektes 'System Laptevsee' wurden vier Expeditionen in die Laptevsee durchgeführt.

Während der Expeditionen Transdrift I (TD I), 1993 mit RV 'Ivan Kireyev' (IK93), Transdrift II (TD II), 1994 mit RV 'Professor Multanovskiy' (PM94), Transdrift III (TD III), 1995 mit dem Eisbrecher IB 'Kapitan Dranitsyn' (KD95) und Transdrift IV (TD IV), 1996 auf der 'Lena Nordenskjöld'-Station (LN96) wurden von der Arbeitsgruppe 'Organische Spurenstoffe' Wasser-, Partikel-, Eispartikel- und Sedimentproben gewonnen.

Die Expeditionen werden im folgenden in der Kurzform des jeweiligen Expeditionsnamens (TD I, TD II, TD III und TD IV) genannt. Die Stationen werden mit der jeweiligen Kurzform des Stationsnamens (IK93, PM94, KD95 und LN96) und der Stationsnummer in Tabellen und Abbildungen angegeben.

Ziel der Probenahme des Teilprojektes 'Organische Spurenstoffe' während der ersten Expedition (TD I) von Anfang August bis Mitte September 1993 war eine flächendeckende Beprobung der Wassersäule (Wasser und Partikel) und der Oberflächensedimente in der Laptevsee.

Während der Expedition TD II (Mitte August bis Ende September 1994) wurden an ausgewählten Stellen im Bereich des Lenaausstroms weitere Wasser-, Partikel- und Sedimentproben gewonnen.

Ziel der Expedition TD III (Anfang bis Ende Oktober 1995) war die Beprobung von Neueis im Bereich der Küstenlinie und der Neusibirischen Inseln.

Die Expedition TD IV wurde zur Untersuchung des Einflusses des Frühjahrsaufbruchs der Lena auf die Geologie, Geochemie, Hydrochemie und Ozeanographie der angrenzenden Laptevsee durchgeführt. Während dieser Expedition wurde Proben nur im östlichen Bereich des Lenadeltas (Hausstation LN96-HSxx) sowie in der nördlich und östlich unmittelbar an das Lenadelta angrenzenden Region der Laptevsee gewonnen.

Durch Probenahme an einigen Stationen zu verschiedenen Zeitpunkten der Expedition TD IV konnten wechselnde geochemische Situationen im Verlauf des Flußaufbruchs studiert werden. Die wiederholt beprobten Stationen tragen nach Stationsnamen und -nummer (LN96-xx) keinen Zusatz für die erste, den Zusatz 'A' für die zweite und 'B' für die dritte Probenahme. Die Proben der fast täglich beprobten 'Hausstation' (LN96-HSxx) vor der 'Lena Nordenskjöld' Station tragen dagegen die fortlaufenden Endnummern 01 bis 20 für die Probenahme an verschiedenen Tagen der Expedition. Vor dem Flußaufbruch wurden die Proben auf dem Eis, nach dem Aufbruch vom Ufer aus gewonnen.

Abb. 5.1, S. 59 zeigt eine Übersicht der Probenahmestationen der Arbeitsgruppe 'Organische Spurenstoffe' in der Laptevsee mit Angabe der Stationsnummern während der Expeditionen TD I-IV. Zusätzlich werden die an den Stationen beprobten Kompartimente angegeben.

Probenahmedaten wie Probenahmedatum, Probenahmetiefe und Probenvolumina bzw. -mengen sowie ermittelte Größen der Begleitparameter und detaillierte Angaben zu Meßergebnissen einzelner CB-Kongenere in den unterschiedlichen Kompartimenten sind im Internet im 'Network of Geological and Environmental Data' unter der Adresse '<http://www.pangaea.de>' zusammenfassend veröffentlicht.

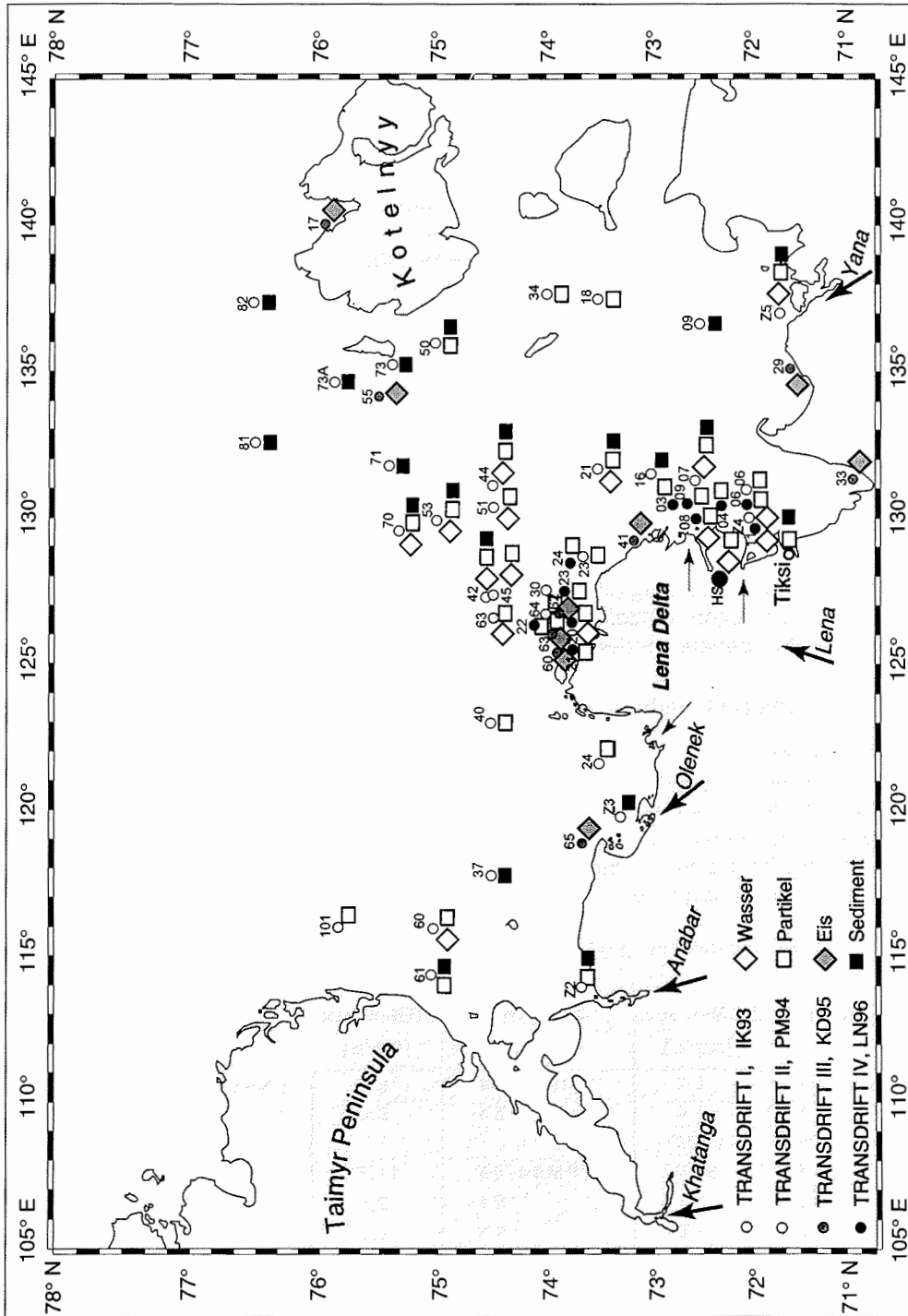


Abb. 5.1: Expeditionen TD I-IV – Stationen, Stationsnummern und beprobte Kompartimente der Arbeitsgruppe 'Organische Spurenstoffe'

## 5.1 Wasserproben – gelöste Spurenstoffe

Wichtiger Bestandteil der durchgeführten Spurenstoffanalyse war die Qualifizierung und Quantifizierung gelöster CB und Pestizide. Neben der Ermittlung der Konzentrationen dieser anthropogenen Schadstoffe im Probenahmegebiet können durch den Vergleich mit Ergebnissen der Spurenstoffanalyse in suspendierten Partikeln (Kap. 5.2 und 5.3) und marinen Sedimenten (Kap. 5.5) Erkenntnisse über Quellen, Verbreitungsmechanismen und Schadstoffsenken sowie die Verteilung der Spurenstoffe zwischen Wasser, Partikeln und Sedimenten studiert werden. Der Vergleich mit Probenmustern industrieller Produkte dient zusätzlich der Analyse von Schadstoffquellen und möglicher Abbaumechanismen der Kontaminanten.

Die Proben zur Analyse von im Meerwasser gelösten CB und Pestiziden wurden während der Expeditionen TD I (IK93), TD II (PM94) und TD IV (LN96) in der Laptevsee, im Bereich der Flußmündungen des Anabar/Khatanga, der Lena und der Yana sowie im Lenadelta zu unterschiedlichen Jahreszeiten (s.u.) gewonnen.

Die Lage der Stationen kann den Abb. 5.1, S. 59 und Abb. 6.1, S. 82 entnommen werden.

Die Angaben der Konzentrationen von im Meerwasser gelösten organischen Spurenstoffen beziehen sich auf das jeweils extrahierte Meerwasservolumen und erfolgen in pg/L.

Zur Vereinfachung des Vergleichs der CB-Zusammensetzungen (Muster) von Proben werden die CB-Daten einzelner Proben auf die prozentualen Anteile (Mol%) der individuellen Kongenere an der  $\Sigma$ CB (Duinker et al., 1988b) umgerechnet.

### 5.1.1 Chlorierte Biphenyle

#### Konzentrationen

Tab. 5.1 gibt eine Übersicht über die Gesamtkonzentrationen ( $\Sigma$ CB) der in Wasser gelösten CB. Hierfür wurden 40 Peaks von einzelnen bzw. koeluvierenden Kongeneren ausgewertet (s. <http://www.pangaea.de>). Die Daten stammen aus Proben der Expeditionen TD I, II und IV. Die Proben IK93-xx und PM94-xx wurden im Spätsommer und Herbst, die Proben LN96-xx im Frühjahr gewonnen.

Tab. 5.1:  $\Sigma$ CB-Konzentrationen [pg/L] der Wasserproben (gelöste CB), MW = Mittelwert

Station	$\Sigma$ CB-Konz. [pg/L]	Station	$\Sigma$ CB-Konz. [pg/L]	Station	$\Sigma$ CB-Konz. [pg/L]
IK93-07	1.5	IK93-Z4	6.0	LN96-HS03	0.3
-21	4.4	-Z5	8.0	-08A	2.2
-42	1428			-11	0.6
-44	97.3	PM94-45	11.7	-11A	2.8
-53	7.1	-51	2.6	-20	0.3
-60	2.8	-63	2.0		
-70	1.5	-64	0.1		
		MW alle Proben	87.7		
		MW Proben ohne IK93-42 und -44	3.4		

Die Konzentrationen der analysierten Wasserproben liegen mit Ausnahme der Proben IK93-42 und -44 in einem Bereich von 0.1 bis 11.7 pg/L.

Die höchsten Konzentrationen wurden in den Proben IK93-42 (1428 pg/L) und IK93-44 (97.3 pg/L) gefunden. Diese Werte unterscheiden sich deutlich von den Konzentrationswerten der übrigen Proben gelöster CB.

Die Proben IK93-07, -21, -53, -60, -70, -Z4 und -Z5, PM94-45, -51, -63 und die Proben LN96-08A und -11A weisen eine mittlere  $\Sigma$ CB-Konzentration von 4.4 pg/L auf.

Die niedrigsten Werte wurden in den Proben der Stationen PM94-64, LN96-HS03, -11 und -20 gefunden. Die mittlere Konzentration an diesen Stationen beträgt 0.3 pg/L.

### 5.1.2 Pestizide

Der atmosphärische Transport wird in der Literatur als Haupteintragsweg für chlorierte Pestizide in arktische Gebiete beschrieben (s. Kap. 2.2.2). Die Analyse dieser anthropogenen Schadstoffgruppe im Untersuchungsgebiet dient der Überprüfung dieser Theorie und dem Vergleich mit CB in bezug auf Transportwege und Senken.

Tab. 5.2 gibt einen Überblick über die Einzelkonzentrationen und  $\Sigma$ DDT bzw.  $\Sigma$ HCH (pg/L) der in Wasser gelösten chlorierten Pestizide. Die untersuchten DDT-Komponenten sind ausschließlich p,p'-Isomere. Die Lage der Stationen kann den Abb. 5.1, S. 59 und Abb. 6.1, S. 82 entnommen werden.

Tab. 5.2:  $\Sigma$ DDT- und  $\Sigma$ HCH-Konzentrationen [pg/L] der Wasserproben

	IK93- 21	IK93- 42	IK93- 44	IK93- 53	PM94- 45	PM94- 51	PM94- 64	LN96- HS03	LN96- 11	LN96- 11A	LN96- 20
DDD	n.n.	0.71	1.01	0.23	0.58	0.77	0.22	0.03	0.14	0.11	0.65
DDT	n.n.	0.16	0.23	0.09	0.31	0.72	0.25	n.n.	0.17	n.n.	0.30
DDE	0.21	106.2	7.33	1.45	0.89	0.22	0.04	0.07	0.14	0.61	0.14
$\Sigma$ DDT	0.21	107.1	8.57	1.77	1.78	1.71	0.50	0.10	0.45	0.72	1.08
$\alpha$ -HCH	0.22	25.94	27.24	15.94	2.30	0.59	0.14	0.76	6.61	3.29	18.22
$\beta$ -HCH	0.33	16.60	18.37	14.05	1.08	2.47	1.14	n.a.	4.90	2.53	16.32
$\gamma$ -HCH	0.24	36.21	37.27	21.67	2.27	0.79	0.21	1.47	15.44	6.38	25.52
$\Sigma$ HCH	0.80	78.76	82.88	51.66	5.65	3.85	1.49	2.22	26.95	12.19	60.05

n.a. nicht analysierbar (Störpeaks, Grundrauschen)

n.n. nicht nachweisbar (< Nachweisgrenze 0.03 pg/L DDT/DDD)

Die höchste  $\Sigma$ DDT-Konzentration wurde in der Probe IK93-42 (107 pg/L) gefunden. Die Probe IK93-44 weist mit 8.57 pg/L ebenfalls eine relativ hohe  $\Sigma$ DDT-Konzentration auf. Die Konzentrationen dieser beiden Proben liegen um den Faktor 10 (IK93-44) bis 100 (IK93-42) über der mittleren Konzentration (0.93 pg/L, n = 9) der übrigen Proben aus dem Untersuchungsgebiet.

Die  $\Sigma$ HCH-Konzentrationen der untersuchten Proben variieren im Bereich von 0.8 bis 82.88 pg/L. Die durchschnittliche  $\Sigma$ HCH-Konzentration beträgt 31.2 pg/L (n = 11).

Aufgrund ihrer  $\Sigma$ HCH-Konzentrationen lassen sich die Proben in solche mit relativ hohen, mäßigen und niedrigen  $\Sigma$ HCH-Konzentration unterteilen.

5. Meßergebnisse

Zu den Proben mit relativ hoher  $\Sigma$ HCH-Konzentration zählen IK93-42 und -44 sowie die Proben IK93-53 und LN96-20. Die mittlere  $\Sigma$ HCH-Konzentration dieser Proben beträgt 57.5 pg/L (n = 4).

Die Proben mit relativ mäßiger  $\Sigma$ HCH-Konzentration (LN96-11 und -11A) weisen eine mittlere  $\Sigma$ HCH-Konzentration von 19.6 pg/L (n = 2) auf.

Zu den Proben mit relativ niedrigen HCH-Konzentrationen gehören IK93-21, PM94-45, -51, -64 und LN96-HS03. Diese Proben weisen eine mittlere HCH-Konzentration von 2.8 pg/L (n = 5) auf.

In Abb. 5.2 die  $\Sigma$ DDT- und  $\Sigma$ HCH-Konzentrationen gegenübergestellt.

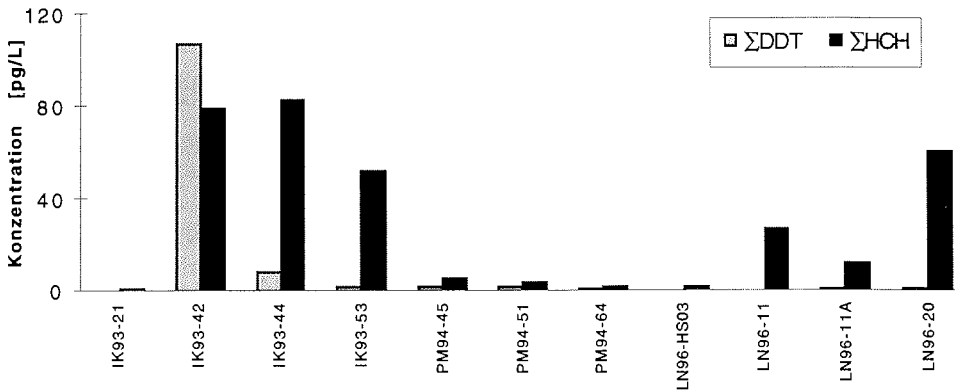


Abb. 5.2:  $\Sigma$ DDT- und  $\Sigma$ HCH-Konzentrationen der Wasserproben

Die Abbildung zeigt, daß die  $\Sigma$ HCH-Konzentrationen deutlich über den Werten der  $\Sigma$ DDT-Konzentrationen liegen (Faktor 3 bis 55). Eine Ausnahme bildet die Station IK93-42. Hier liegt die  $\Sigma$ DDT-Konzentration ca. 40% über der  $\Sigma$ HCH-Konzentration.

Die Daten lassen in bezug auf den Probenahmeort eine regionale Erhöhung der  $\Sigma$ HCH-Konzentrationen in der Region zwischen dem nördlichen Lenadelta und den Neusibirischen Inseln erkennen.

Die Einzelkonzentrationen der HCH-Isomere  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH und  $\gamma$ -HCH in den Proben der verschiedenen Stationen zeigt Abb. 5.3.

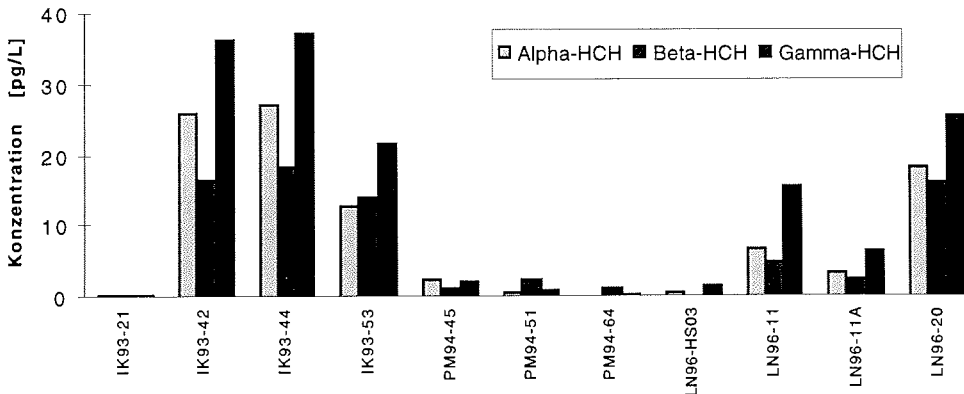


Abb. 5.3: Konzentrationen der HCH-Isomere  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -HCH in Wasserproben



Die Abbildung zeigt, daß ein großer Teil der Proben folgenden Trend bezüglich der HCH-Konzentrationen aufweist:  $\text{Konz.}_{\beta\text{-HCH}} < \text{Konz.}_{\alpha\text{-HCH}} < \text{Konz.}_{\gamma\text{-HCH}}$ .

In den Proben IK93-21 sowie PM94-51 und -64 ist dieses Verhältnis, auch aufgrund der geringen HCH-Konzentrationen, nicht nachweisbar.

## 5.2 Partikelproben der Expeditionen TD I und TD II

Die Probenahme von suspendierten Partikeln im Gebiet der Laptevsee wurde zu unterschiedlichen Jahreszeiten durchgeführt. Aufgrund der deutlichen Unterschiede in der Probenahmestrategie während der Frühjahrsexpedition TD IV (1996) und den Spätsommer/Herbst-Expeditionen TD I (1993) und TD II (1994) wurde der Partikelprobensatz in zwei Teile geteilt. Die Analyseergebnisse der während TD IV-Expedition gewonnenen Partikelproben werden in Kap. 5.3 separat vorgestellt und erläutert.

Während der Expeditionen TD I (IK93) und TD II (PM94) konnten Proben von mit Partikeln assoziierten CB und chlorierten Pestiziden im Bereich des Lenadeltas und im Mündungsbereich der Flüsse Anabar/Khatanga, Olenek, Lena und Yana sowie in der Laptevsee gewonnen werden. Beide Expeditionen wurden vom Spätsommer bis zum Herbst durchgeführt.

Die Lage der Stationen kann der Stationskarte (Abb. 5.1, S. 59) sowie den regionalen Übersichtskarten (Abb. 6.2, S. 83 und 6.3, S. 84) entnommen werden.

Die Darstellung der Konzentrationen und Gehalte der mit Partikeln assoziierten organischen Spurenstoffe erfolgt auf unterschiedlich Weise. Neben der Konzentrationsangabe in pg/L werden die Ergebnisse auf die Bezugsgrößen gesamtes suspendiertes Material (TSM) und partikulärer organischer Kohlenstoff (POC) umgerechnet. Die Angaben erfolgen in pg/mg. Eine Umrechnung der CB-Konzentrationen auf die TSM-Konzentration wurde nur für solche Partikelproben der Stationen vorgenommen, an denen auch Wasserproben gewonnen wurden. Für einige Proben (s. Tab. 5.3, S. 64) wurde aufgrund einer nicht durchgeführten Probenahme zur TSM-Konzentrationsbestimmung durch Analyse von Filtersegmenten der Glasfaserfilter der KISP die ungefähre TSM-Konzentration ermittelt. Die Werte sind durch '\*' gekennzeichnet.

### 5.2.1 Chlorierte Biphenyle

#### *Konzentrationen*

Zunächst werden die Konzentrationen der an Partikel assoziierten CB vorgestellt. Tab. 5.3, S. 64 gibt einen Überblick über die beprobten Stationen sowie die  $\Sigma\text{CB}$ -, TSM- und POC-Konzentrationen. Hierfür wurden 37 Peaks von einzelnen bzw. koeluiierenden Kongeneren ausgewertet (s. <http://www.pangaea.de>).

Die Konzentrationen der Partikelproben erstrecken sich über einen Bereich von 1.0-23.9 pg/L. Die mittlere Konzentration der analysierten Proben liegt bei 8.1 pg/L.

In einem Konzentrationsbereich bis 10 pg/L liegen die Proben IK93-07, -09, -18, -21, -23, -34, -40, -44, -53, -61, -70, -Z4 und -Z5 sowie PM94-63, -64 und -101. Die mittlere  $\Sigma\text{CB}$ -Konzentration (n = 16) dieser Proben liegt bei 3.8 pg/L.

Die höchsten  $\Sigma\text{CB}$ -Konzentrationen mit 15.7 bis 23.9 pg/L wurden in den Proben IK93-42, -50, -60 und -Z2 sowie PM94-45 und -51 gefunden. Bis auf die Probe IK93-Z2 liegen diese Proben im Gebiet zwischen dem nördlichen Lenadelta und der

## 5. Meßergebnisse

Insel Kotelnyy (s. auch Abb. 6.2, S. 83). Der MW der  $\Sigma$ CB-Konzentration dieser Proben liegt bei 20.2 pg/L.

Tab. 5.3:  $\Sigma$ CB- [pg/L], TSM- [mg/L] und POC-Konzentrationen [ $\mu$ g/L] der Partikelproben der Expeditionen TD I und TD II

Station	$\Sigma$ CB-Konz. [pg/L]	TSM-Konz. [mg/L]	POC-Konz. [ $\mu$ g/L]	Station	$\Sigma$ CB-Konz [pg/L]	TSM-Konz. [mg/L]	POC-Konz. [ $\mu$ g/L]
IK93-06	2.9	–	76	-60	20.9	0.55*	129
-07	3.6	0.5	82	-61	7.8	–	154
-09	5.3	–	109	-70	1.3	0.45	13
-18	1.7	–	63	-Z2	15.7	–	218
-21	6.3	0.65*	59	-Z4	1.4	11.8	64
-23	3.3	–	181	-Z5	7.3	3.05	310
-34	2.2	–	54				
-40	8.1	–	53	PM94-45	19.7	1.3	40
-42	23.9	–	29	-51	22.2	2.95	78
-44	4.0	0.45	87	-63	2.6	1.8*	116
-50	18.7	–	37	-64	3.6	–	93
-53	1.0	0.85	16	-101	2.5	–	55
MW $\Sigma$ CB-Konzentration alle Proben					8.1		

– keine TSM-Konzentrationsbestimmung (keine Wasserproben an dieser Station bzw. keine Konzentrationsbestimmung möglich)

\* keine separate Probenahme zur TSM-Konzentrationsbestimmung, Bestimmung der Konzentration aus Filtersegment von Glasfaserfilter der KISP

### CB-Gehalte

Die Umrechnung der CB-Konzentrationen auf die TSM- und POC-Konzentrationen der gewonnenen Partikelproben liefert die CB-Gehalte bezogen auf das gesamte suspendierte Material (pg/mg TSM) bzw. auf den partikulären organischen Kohlenstoff (pg/mg POC). Die Bestimmung der CB-Gehalte bezogen auf TSM dient der Berechnung der Verteilungskoeffizienten  $K_d$  (s. Kap. 2.2.1).

Tab. 5.4, S. 65 gibt einen Überblick über die ermittelten  $\Sigma$ CB-Gehalte der Proben.

Die  $\Sigma$ CB-Gehalte umfassen einen weiten Bereich von 11.6 bis 507 pg/mg POC mit einem mittleren  $\Sigma$ CB-Gehalt von 78.2 pg/mg POC (n = 23).

Zu den Proben mit relativ niedrigen  $\Sigma$ CB-Gehalten von 15-25 pg/mg POC (MW: 21.5 pg/mg POC, n = 4) gehören die Proben IK93-23, -Z4, -Z5 und PM94-63. Die genannten Stationen liegen in den Gebieten der Flußmündungen (IK93-Z4 und -Z5) bzw. vor dem Lenadelta (IK93-23 und PM94-63).

Die Proben IK93-06, -07, -09, -18, -34, -44, -53, -61, -70 und -Z2 sowie die Proben PM94-64 und -101 weisen einen  $\Sigma$ CB-Gehalt von 25-100 pg/mg POC (MW: 50.5 pg/mg POC, n = 12) auf. Diese Proben stammen aus verschiedenen Regionen des Beprobungsgebietes. Eine regionale Zuordnung kann nicht getroffen werden.

Relativ hohe  $\Sigma$ CB-Gehalte von 100-200 pg/mg POC (MW 149.1 pg/mg POC, n = 4) weisen die Proben IK93-21, -40, -60 und PM94-45 auf. Auch diese Proben stammen

aus unterschiedlichen Probenahmeregionen in der Laptevsee und lassen sich regional nicht gruppieren.

Mit  $\Sigma$ CB-Gehalten > 200 pg/mg POC weisen die Proben IK93-42 und -50 sowie PM94-51 die höchsten Werte auf. Die  $\Sigma$ CB-Gehalte dieser Proben liegen im Bereich von 286 bis 507 pg/mg POC mit einem MW von 405 pg/mg POC. Diese Proben stammen aus der Region zwischen dem nördlichen Lenadelta und der Insel Kotelnyy (Neusibirische Inseln).

Tab. 5.4:  $\Sigma$ CB-Gehalte [pg/mg TSM bzw. pg/mg POC] der Partikelproben der Expeditionen TD I und TD II

Station	$\Sigma$ CB-Gehalt [pg/mg TSM]	$\Sigma$ CB-Gehalt [pg/mg POC]	Station	$\Sigma$ CB-Gehalt [pg/mg TSM]	$\Sigma$ CB-Gehalt [pg/mg POC]
IK93-06	–	38.4	IK93-60	38.0	162.1
-07	7.2	43.4	-61	–	50.9
-09	–	48.2	-70	2.9	96.9
-18	–	26.1	-Z2	–	72.0
-21	9.7	106.3	-Z4	0.1	22.3
-23	–	18.3	-Z5	2.4	22.5
-34	–	40.8			
-40	–	152.6	PM94-45	15.2	175.6
-42	–	424.1	-51	7.5	285.8
-44	8.9	45.6	-63	1.4	22.8
-50	–	506.7	-64	–	38.7
-53	1.2	61.3	-101	–	43.8
<b>MW <math>\Sigma</math>CB-Gehalt alle Proben</b>				8.6	108.9

### 5.2.2 Pestizide

Pestizidkonzentrationen wurden von denjenigen Partikelproben bestimmt, für die eine Wasserprobe der gleichen Station vorhanden ist (s. Kap. 5.1.2), um den Vergleich der Werte zu ermöglichen.

Die Lage der Stationen, für die eine Pestizidanalyse durchgeführt wurde, kann der Stationskarte (Abb. 5.1, S. 59) sowie der regionalen Übersicht (Abb. 6.2, S. 83) entnommen werden.

Die POC-Konzentrationen sowie die DDT- und HCH-Konzentrationen der Partikelproben sind in Tab. 5.5, S. 66 angegeben.

Nicht in jeder untersuchten Probe konnten alle DDTs ( $p,p'$ -DDD,  $p,p'$ -DDT,  $p,p'$ -DDE) und HCHs ( $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH) nachgewiesen werden (s. Tab. 5.5).

Die Summen der Pestizidkonzentrationen beider Pestizidgruppen (DDTs und HCHs) sind bis auf eine Ausnahme von gleicher Größenordnung.

Die  $\Sigma$ DDT-Konzentrationen der Partikelproben liegen in einem Bereich von 0.28 pg/L (IK93-44) bis 0.87 pg/L (PM94-64). Der Mittelwert beträgt 0.53 pg/L (n = 8).

Die  $\Sigma$ HCH-Konzentrationen der Partikelproben variieren größtenteils in einem engen Bereich 0.16 pg/L (IK93-40) bis 0.31 pg/L (PM94-45). Der Mittelwert der 7 Proben in diesem Konzentrationsbereich liegt bei 0.23 pg/L. Eine Ausnahme bildet die Probe PM94-51 mit einer  $\Sigma$ HCH-Konzentration von 0.04 pg/L.

## 5. Meßergebnisse

Tab. 5.5: DDT-, HCH- [pg/L] und POC-Konzentrationen [µg/L] der Partikelproben der Expeditionen TD I und TD II

	IK93-21	IK93-40	IK93-44	IK93-50	IK93-61	PM94-45	PM94-51	PM94-64	MW
<b>POC</b>	59	53	87	37	154	40	78	93	<b>75</b>
<b>DDD</b>	0.10	0.17	0.06	n.a.	0.05	0.76	0.13	0.77	
<b>DDT</b>	0.12	0.18	0.08	n.n.	0.03	n.a.	n.a.	n.a.	
<b>DDE</b>	0.30	0.04	0.15	0.58	0.41	0.10	0.23	0.10	
<b>ΣDDT</b>	<b>0.52</b>	<b>0.39</b>	<b>0.28</b>	<b>0.58</b>	<b>0.49</b>	<b>0.86</b>	<b>0.36</b>	<b>0.87</b>	<b>0.53</b>
<b>α-HCH</b>	0.08	n.n.	0.04	0.05	0.03	0.03	n.n.	n.n.	
<b>β-HCH</b>	0.08	0.04	0.05	0.14	0.07	n.n.	n.n.	n.n.	
<b>γ-HCH</b>	0.08	0.12	0.10	0.09	0.11	0.28	0.04	0.20	
<b>ΣHCH</b>	<b>0.24</b>	<b>0.16</b>	<b>0.19</b>	<b>0.28</b>	<b>0.21</b>	<b>0.31</b>	<b>0.04</b>	<b>0.20</b>	<b>0.20</b>

n.a. nicht analysierbar (Störpeaks, Grundrauschen)

n.n. nicht nachweisbar (< Nachweisgrenze 0.03 pg/L DDT/DDD)

In Abb. 5.4 sind die ΣDDT-, ΣHCH- und POC-Konzentrationen der Partikelproben gegenübergestellt.

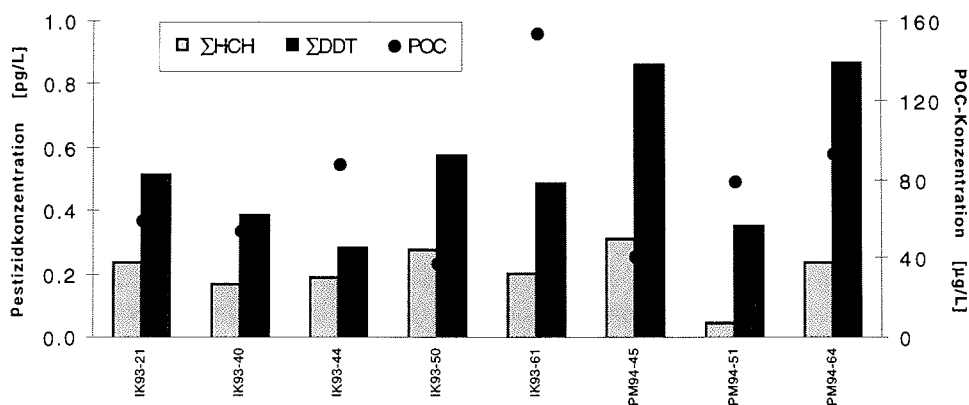


Abb. 5.4: ΣDDT-, ΣHCH- und POC-Konzentrationen der Partikelproben

Die ΣDDT-Konzentrationen der Partikelproben der Expeditionen TD I und II sind deutlich höher als die ΣHCH-Konzentrationen der Proben. Eine Abhängigkeit der ΣDDT- oder ΣHCH-Konzentrationen von der POC-Konzentrationen der Partikelproben ist während der Expeditionen TD I und II nicht nachweisbar. Die ermittelten Daten zeigen ebenfalls keine Abhängigkeit der Pestizidkonzentrationen vom Probenahmegebiet.

In Abb. 5.5, S. 67 sind die Konzentrationen der HCH-Isomere α-HCH, β-HCH und γ-HCH gegenübergestellt. Hierbei wurden nur solche Partikelproben berücksichtigt, in denen alle drei Isomere nachgewiesen werden konnten.

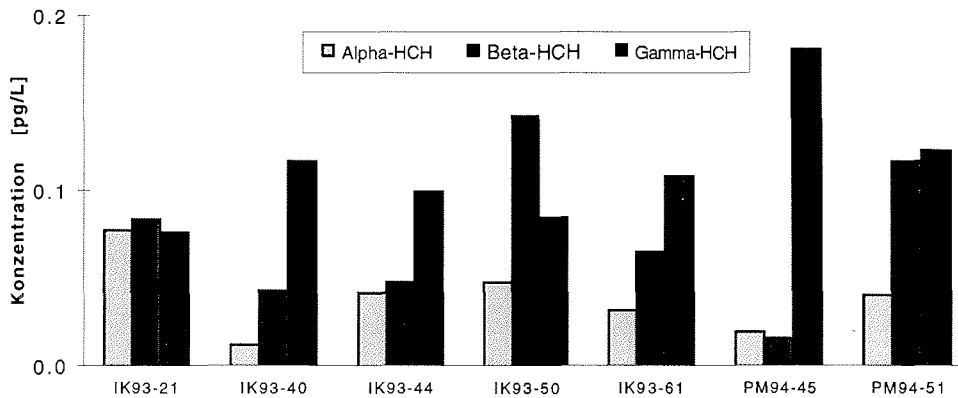


Abb. 5.5: Konzentrationen der HCH-Isomere  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH und  $\gamma$ -HCH in Partikelproben

Die ermittelten Daten zeigen kein konstantes Isomerenverhältnis der HCHs. Daneben kann ebenfalls keine Abhängigkeit des Isomerenverhältnisses vom Probenahmeort festgestellt werden.

### 5.3 Partikelproben der Expedition TD IV

Die Expedition TD IV (LN96) wurde vor und während des Flußaufbruchs der Lena im arktischen Frühling (Mitte Mai bis Mitte Juni) durchgeführt. Während der Expedition wurde der kurzfristige, saisonale Wechsel (Winter/Frühjahr) geochemischer, hydrochemischer, ozeanographischer und geologischer Größen in einer deutlich eingegrenzten Probenahmeregion untersucht. Entsprechend den Erläuterungen im einführenden Teil des Kap. 5 (S. 58) wurden Proben nur im östlichen Bereich des Lenadeltas (Hausstation LN96-HSxx) sowie in der nördlich und östlich unmittelbar an das Lenadelta angrenzenden Region der Laptevsee gewonnen (s. Abb. 5.6, S. 68).

Im Verlauf der Expedition TD IV wiederholt beprobten Stationen tragen nach dem Stationsnamen und der Stationsnummer (LN96-xx) keinen Zusatz für die erste, den Zusatz 'A' für die zweite und 'B' für die dritte Probenahme. Die Proben der 'Hausstation' (LN96-HSxx) im Lenadelta tragen fortlaufende Endnummern, die den x-ten Probenahmetag wiedergeben (s. S. 58).

Die zur Partikelprobenahme während der Expedition TD IV verwendeten Wasserpumpensysteme sind in Kap. 4.1 beschrieben.

#### 5.3.1 Chlorierte Biphenyle

Die Lage der beprobten Stationen im Lenadelta ('Hausstation' LN96-HSxx) sowie im nördlich und östlich unmittelbar an das Lenadelta angrenzenden Gebiet der Laptevsee stellt Abb. 5.6, S. 68 dar.

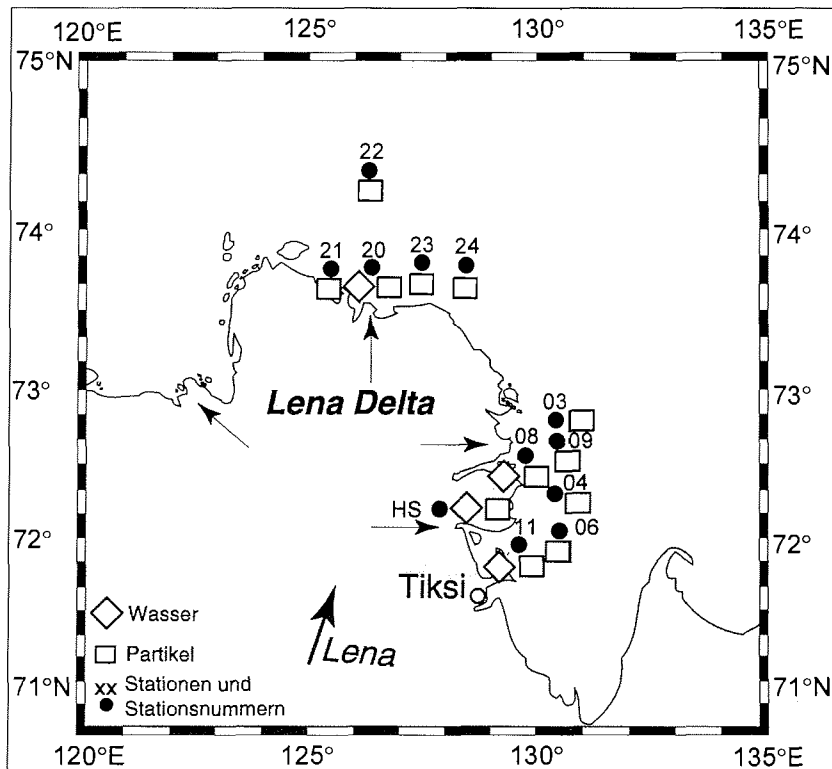


Abb. 5.6: Expedition TD IV – Stationen, Stationsnummern und beprobte Kompartimente der Arbeitsgruppe 'Organische Spurenstoffe'

### Konzentrationen

In Tab. 5.6, S. 69 sind die während der TD IV-Expedition beprobten Stationen sowie die  $\Sigma$ CB- und POC-Konzentrationen der Partikelproben angegeben. Zur Ermittlung der  $\Sigma$ CB-Konzentrationen wurden 37 Peaks von einzelnen bzw. koeluierenden Kongeneren ausgewertet (s. 'http://www.pangaea.de'). Zu den Stationsbezeichnungen siehe einleitende Absätze Kap. 5 und Kap. 5.3. Stationen, die zu unterschiedlichen Zeiten beprobt wurden, sind in der Reihenfolge der Probenahme aufgeführt (z.B. LN96-11, -11A, -11B).

Es sind deutliche Unterschiede zwischen den  $\Sigma$ CB-Konzentrationen der beprobten Stationen zu erkennen. Die Werte liegen in einem Konzentrationsbereich von 0.6 pg/L bis 55.7 pg/L.

Eine Analyse der Ergebnisse zeigt, daß die Konzentrationen an den im Verlauf der Expedition mehrfach beprobten Stationen LN96-HSxx sowie LN96-03, -04, -06, -08-, -09, -11 und -20 deutlich zunehmen.

Parallel zum Anstieg der  $\Sigma$ CB-Konzentrationen ist ein Anstieg der POC-Konzentrationen zu verzeichnen (Näheres s. Kap. 6.4.4 und Abb. 6.19, S. 110).

Tab. 5.6:  $\Sigma$ CB- [pg/L] und POC-Konzentrationen [ $\mu$ g/L] der Partikelproben der Expedition TD IV

Station	$\Sigma$ CB-Konz. [pg/L]	POC-Konz. [ $\mu$ g/L]	Station	$\Sigma$ CB -Konz. [pg/L]	POC-Konz. [ $\mu$ g/L]
LN96-HS02	1.4	28	-08 A	7.2	224
-HS03	1.5	26	-08 B	49.1	4591
-HS06	2.7	31	-09 A	2.2	231
-HS14	12.6	381	-11	0.6	76
-HS20	26.1	1179	-11 A	5.1	339
-03 A	3.6	246	-11 B	26.5	1421
-03 B	48.0	2015	-20	2.2	37
-04	3.1	48	-20 A	19.2	649
-04 A	1.8	249	-21	2.6	43
-04 B	55.7	1500	-22	5.9	98
-06 A	3.1	215	-23	5.3	99
-06 B	20.1	1071	-23 A	13.2	761
			-24	2.8	100

## 5.4 Eispartikelproben

Die Eisproben wurden in küstennahen Regionen der Laptevsee und nahe der Neusibirischen Inseln während der Expedition TD III (KD95) gewonnen. Die Lage der Stationen kann der Übersichtskarte (Abb. 5.1, S. 59) entnommen werden.

Alle gewonnenen Eisproben sind Neueisproben, d.h. das Eis wurde erst zum Beginn des Wintereinbruchs (Okt. 1995) gebildet.

Die Eispartikelproben wurden mit den in Kap. 4.2.2 beschriebenen Methoden an der Wasseroberfläche gewonnen und im entwickelten Eisprobenahmesystem (s. Kap. 4.2.1) gelagert, geschmolzen und filtriert.

Die Darstellung der Konzentrationen und Gehalte der im Eis an Partikel assoziierten organischen Spurenstoffe erfolgt entsprechend den im Wasser suspendierten Partikeln. Neben der Konzentrationsangabe in pg/L werden die Ergebnisse auf die Konzentration an partikulärem organischem Kohlenstoff (POC) umgerechnet.

### 5.4.1 Chlorierte Biphenyle

#### Konzentrationen und Gehalte

CB-Konzentrationen (in pg/L geschmolzenes Eis) und CB-Gehalte (in pg/mg POC) der an Partikel im Eis assoziierten CB werden gemeinsam vorgestellt. Tab. 5.7, S. 70 gibt einen Überblick über die Analyseergebnisse. Für die Ermittlung der  $\Sigma$ CB-Konzentrationen wurden 39 Peaks von einzelnen bzw. koeluvierenden Kongeneren ausgewertet (s. <http://www.pangaea.de>). TSM-Konzentrationen der Eisproben wurden nicht ermittelt.

Die  $\Sigma$ CB-Konzentrationen der Eispartikelproben liegen in einem Konzentrationsbereich von 17.8 bis 75.8 pg/L. Die mittlere  $\Sigma$ CB-Konzentration der Proben beträgt 47.2 pg/L.

## 5. Meßergebnisse

Tab. 5.7:  $\Sigma$ CB-Konzentrationen [pg/L], POC-Konzentrationen [ $\mu$ g/L] und  $\Sigma$ CB-Gehalte [pg/mg POC] der Eispartikelproben

KD95	-17	-29	-33	-41	-55	-60	-62	-63	-65	MW
<b><math>\Sigma</math>CB-Konz.</b> [pg/L]	20.0	17.8	75.8	56.0	33.1	55.0	48.4	65.3	53.4	<b>47.2</b>
<b>POC-Konz</b> [ $\mu$ g/L]	224	230	516	464	378	535	385	479	458	<b>408</b>
<b><math>\Sigma</math>CB-Gehalt</b> [pg/mg POC]	89.9	77.4	147.0	120.8	87.8	102.8	125.6	136.2	116.7	<b>111.5</b>

Die POC-Konzentrationen der Proben weisen Unterschiede um den Faktor 2 auf. Die niedrigsten POC-Konzentrationen werden in den Proben KD95-17 und KD95-29 gefunden (0.22 bzw. 0.23 mg/L). Diese Proben weisen ebenfalls die niedrigsten  $\Sigma$ CB-Konzentrationen auf. Näheres zur Korrelation zwischen  $\Sigma$ CB- und POC-Konzentrationen s. Kap. 6.4.4, Abb. 6.20, S. 110.

### 5.4.2 Pestizide

Die Pestizidkonzentrationen und Gehalte wurden für Eispartikelproben mit Ausnahme der Probe KD95-62 bestimmt. Die POC-, DDT- und HCH-Konzentrationen der Partikelproben sind in Tab. 5.8 angegeben.

In keiner der untersuchten Proben wurden  $p,p'$ -DDD und  $p,p'$ -DDT nachgewiesen (Konzentrationen < Nachweisgrenze).  $p,p'$ -DDE war in allen Proben nachzuweisen. In einigen Proben (s. Tab. 5.8) wurden nicht alle HCHs nachgewiesen.

Tab. 5.8: POC-Konzentration [ $\mu$ g/L], DDT- und HCH-Konzentrationen [pg/L] der Eispartikelproben

KD95	-17	-29	-33	-41	-55	-60	-63	-63	MW
<b>POC</b>	224	230	516	464	378	535	479	458	<b>408</b>
<b>DDD</b>	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
<b>DDT</b>	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
<b>DDE</b>	0.45	0.31	0.83	2.02	1.35	2.33	1.90	1.14	<b>1.29</b>
<b><math>\alpha</math>-HCH</b>	0.21	0.13	0.73	n.a.	0.55	n.a.	0.52	n.a.	
<b><math>\beta</math>-HCH</b>	n.a.	n.a.	0.65	0.58	n.a.	2.50	0.97	0.85	
<b><math>\gamma</math>-HCH</b>	0.67	0.51	0.52	0.61	1.19	1.09	1.57	0.99	
<b><math>\Sigma</math>HCH</b>	<b>0.88</b>	<b>0.63</b>	<b>1.90</b>	<b>1.19</b>	<b>1.75</b>	<b>3.59</b>	<b>3.06</b>	<b>1.84</b>	<b>1.86</b>

n.n. nicht nachweisbar (< Nachweisgrenze 0.03 pg/L DDT/DDD)

na. nicht analysierbar (Störpeaks, Grundrauschen)

Die DDE-Konzentrationen der Eispartikelproben liegen in einem Bereich von 0.31 pg/L (KD95-29) bis 2.33 pg/L (KD95-60) mit einem Mittelwert von 1.29 pg/L (n = 8). Die höchsten Konzentrationen von 2.02, 2.33 und 1.90 pg/L wurden in dem an das Lenadelta nördlich und nordöstlich angrenzenden Bereich der Laptevsee gefunden. Die niedrigsten DDE-Konzentrationen weisen die Probe KD95-17 im Norden der Neusibirischen Inseln und die Probe KD95-29 an der Yanamündung auf.

Die  $\Sigma$ HCH-Konzentrationen der Partikelproben variieren in einem Bereich 0.63 pg/L (KD95-29) bis 3.59 pg/L (KD95-60). Der Mittelwert der 8 Proben liegt bei 1.86 pg/L. Im Norden des Lenadeltas wurden die höchsten  $\Sigma$ HCH-Konzentrationen mit 3.59



(KD95-60) und 3,06 (KD95-63) gefunden. Die niedrigsten  $\Sigma$ HCH-Konzentrationen wurden entsprechend dem DDE in den Proben KD95-17 und -29 gefunden.

In Abb. 5.7 sind die  $\gamma$ -HCH-, DDE- und POC-Konzentrationen der Eispartikelproben dargestellt.

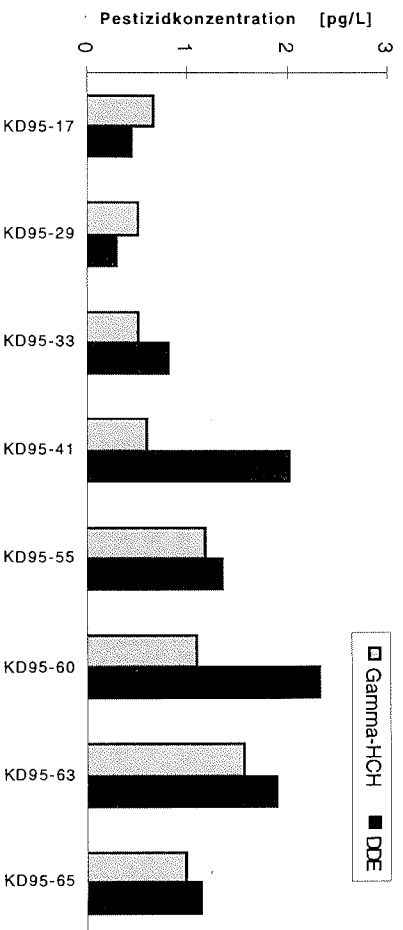


Abb. 5.7:  $\gamma$ -HCH-, DDE- und POC-Konzentrationen der Eispartikelproben

Proben mit den niedrigsten Konzentrationen chlorierter Pestizide (KD95-17 und -29) weisen  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen auf, die geringfügig über den Werten der DDE-Konzentrationen liegen. Die übrigen Proben weisen das umgekehrte Verhältnis auf. In den Proben KD95-41 und -60 liegen die DDE-Konzentration deutlich über den  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen.

In Abb. 5.8 sind die Beziehungen zwischen DDE- und POC-Konzentration sowie zwischen  $\gamma$ -HCH- und POC-Konzentration dargestellt.

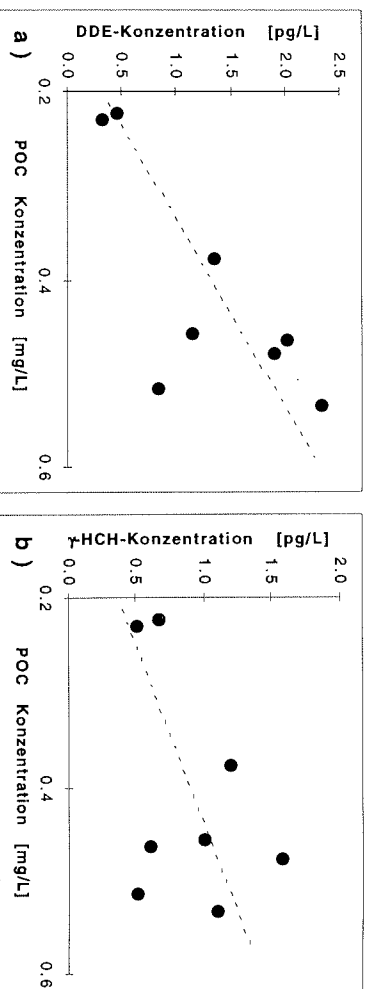


Abb. 5.8: a) DDE- gegen POC-Konzentration und b)  $\gamma$ -HCH- gegen POC-Konzentration (Punkte) sowie Korrelationsstendenzen (Linien)

Abb. 5.8 a zeigt, daß zwischen der POC-Konzentration in Eisproben und der DDE-Konzentration ein linearer Zusammenhang besteht. Beide Größen korrelieren positiv.

## 5. Meßergebnisse

Der zweite Teil (Abb. 5.8 b) zeigt eine weniger ausgeprägte positive Korrelation zwischen POC-Konzentration und  $\gamma$ -HCH-Konzentration.

In Tab. 5.9 sind die Pestizidgehalte der Eispartikelproben in bezug auf POC zusammengefaßt.

Tab. 5.9: DDT- und HCH-Gehalte [pg/mg POC] der Eispartikelproben

KD95	- 1 7	- 2 9	- 3 3	- 4 1	- 5 5	- 6 0	- 6 3	- 6 3	MW
DDD	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
DDT	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
DDE	2.02	1.35	1.61	4.35	3.58	4.36	3.97	2.49	2.97
$\alpha$ -HCH	0.94	0.55	1.42	n.a.	1.46	n.a.	1.09	n.a.	
$\beta$ -HCH	n.a.	n.a.	1.26	1.26	n.a.	4.66	2.03	1.86	
$\gamma$ -HCH	3.00	2.21	1.00	1.31	3.16	2.04	3.27	2.17	
$\Sigma$ HCH	3.94	2.76	3.69	2.57	4.62	6.70	6.39	4.03	4.34

n.n. nicht nachweisbar (< Nachweisgrenze)

na. nicht analysierbar (Störpeaks, Grundrauschen)

Die DDE- und  $\Sigma$ HCH-Gehalte der Proben liegen in einem Bereich von 1.35 bis 6.70 pg/mg POC mit Mittelwerten von 2.97 pg/mg POC ( $\Sigma$ DDT) und 4.34 pg/mg POC ( $\Sigma$ HCH).

Der Vergleich der Pestizidgehalte in den Proben ergibt ein ähnliches Muster wie der Vergleich der Pestizidkonzentrationen (Tab. 5.8, S.70 und Abb. 5.7, S. 71).

Entsprechend den Pestizidkonzentrationen liegen in den Proben KD95-17 und -29 die  $\gamma$ -HCH-Gehalte über den DDE-Gehalten (3:2 bzw. 2:1). Die übrigen Proben weisen höhere DDE- als  $\gamma$ -HCH-Gehalte auf. Bei den Proben KD95-41 und -60 liegt der DDE-Gehalt deutlich über dem  $\gamma$ -HCH-Gehalt (4:1 bzw. 2:1).

### 5.5 Sedimentproben

Oberflächensedimente zur Analyse chlorierter Biphenyle und chlorierter Pestizide wurden in der Laptevsee, im Bereich des Lenadeltas und im Mündungsbereich der Flüsse Anabar, Olenek, Lena, und Yana während der Expeditionen TD I (IK93) und TD II (PM94) im Spätsommer und Herbst gewonnen. Die Lage der Stationen kann der Stationskarte (Abb. 5.1, S. 59) sowie der regionalen Übersichtskarte Abb. 6.4, S. 85 entnommen werden.

Während der Probenahme wurde die Laptevsee flächendeckend beprobt. Es wurden jedoch nur solche Sedimente untersucht, die einen relativ hohen TOC-Gehalt (> 1%) aufwiesen.

Die CB-Gehalte in Sedimentproben werden bezogen auf das Trockengewicht (DW) bestimmt. Die Angaben erfolgen in pg/g DW. Für organische Spurenstoffe in Sedimenten erfolgt weiterhin eine Umrechnung auf verschiedene Bezugsgrößen. Diese sind: Feuchtgewicht (WW), gesamter organischer Kohlenstoff (TOC)-Gehalt sowie Silt-, Sand und Tongehalt. Die Angaben erfolgen in pg/g (Feuchtgewicht, Trockengewicht, Silt- und Tongehalt) bzw. pg/mg (TOC- und Sandgehalt).

### 5.5.1 Chlorierte Biphenyle

Die Ergebnisse der Analyse von chlorierten Biphenylen in Oberflächensedimenten der Laptevsee werden zunächst auf das Trockengewicht (DW) der Proben bezogen (pg/mg DW). Die ermittelten CB-Gehalte werden anschließend mit sedimentologisch relevanten Parametern wie TOC sowie Silt-, Sand- und Tongehalt verglichen (s. auch Einführung Kap. 5, S. 58).

#### CB-Gehalte

Tab. 5.10 gibt einen Überblick über die beprobten Stationen und die  $\Sigma$ CB-Gehalte in Bezug auf das Trockengewicht der Sedimentproben (pg/g DW). Für die Ermittlung der  $\Sigma$ CB-Konzentrationen wurden 41 Peaks von einzelnen bzw. koeluzierenden Kongeneren ausgewertet (s. <http://www.pangaea.de>). Die  $\Sigma$ CB-Gehalte der Proben sind in einer Übersichtskarte (Abb. 6.4, S. 85) dargestellt.

Tab. 5.10:  $\Sigma$ CB-Gehalte der Sedimentproben bezogen auf das Trockengewicht [pg/g DW] und den TOC-Gehalt [pg/mg TOC] der Sedimentproben

Station	$\Sigma$ CB-Gehalt [pg/g DW]	$\Sigma$ CB-Gehalt [pg/mg TOC]	Station	$\Sigma$ CB-Gehalt [pg/DW]	$\Sigma$ CB-Gehalt [pg/mg TOC]
IK93-07	270.0	13.22	IK93-71	143.3	7.62
-16	956.9	51.55	-73	495.7	52.18
-21	480.6	32.65	-73A	418.9	44.93
-30	582.5	34.93	-80	307.0	37.20
-42	332.6	27.34	-82	367.7	95.44
-44	1042.4	227.9	-Z2	400.6	16.43
-50	1988.9	225.0	-Z3	484.8	22.58
-53	347.2	21.71	-Z4	411.2	24.74
-61	182.1	28.03	-Z5	340.5	27.68
-70	432.4	34.14			
<b>Mittelwert <math>\Sigma</math>CB-Gehalt alle Proben</b>				532.2	54.0

Die  $\Sigma$ CB-Gehalte der Oberflächensedimentproben erstrecken sich über einen Bereich von 143.3 pg/g DW bis 1989 pg/g DW ( $\approx$  Faktor 14). Der mittlere  $\Sigma$ CB-Gehalte der analysierten Proben liegt bei 532.2 pg/g DW.

Den niedrigsten  $\Sigma$ CB-Gehalt weisen die Proben IK93-71 mit 143.3 pg/g DW und IK93-61 mit 182.1 pg/g DW auf.

Der größte Teil der Proben (13 von 19) liegt in einem Bereich von 250 bis 500 pg/g DW (im Mittel 391.5 pg/g DW).

Deutlich hiervon unterscheiden sich die Proben IK93-16 (956.9 pg/g DW), -44 (1042.4 pg/g DW) und -50 (1988.9 pg/g DW).

Bezüglich des TOC-Gehaltes liegen die  $\Sigma$ CB-Gehalte der Sedimentproben in einem Bereich von 7.6 bis 227.9 pg/mg TOC (MW = 54.0 pg/mg TOC). Auch bezüglich des TOC-Gehaltes weisen die  $\Sigma$ CB-Gehalte der Proben IK93-44 und -50 mit 227.9 und 225.0 pg/mg TOC die mit Abstand höchsten Werte auf.

Die Abb. 5.9 a bis 5.9 d, S. 74 stellen die Beziehungen zwischen dem  $\Sigma$ CB-Gehalt (in pg/g DW) und den sedimentologischen Parametern Sand-, Silt-, Ton- und TOC-Gehalt (alle in %) der Oberflächensedimentproben graphisch dar.

## 5. Meßergebnisse

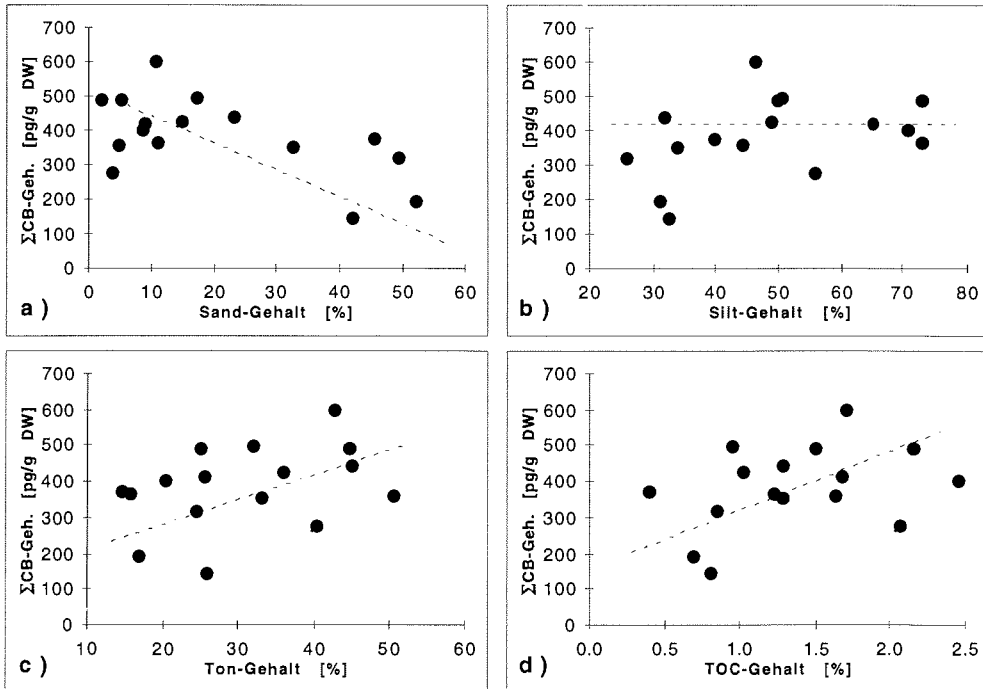


Abb. 5.9:  $\Sigma$ CB-Gehalte gegen a) Sand-, b) Silt-, c) Ton- und d) TOC-Gehalte (Punkte) sowie Korrelationstendenzen (Linien)

Die Abbildungen zeigen, daß die ermittelten  $\Sigma$ CB-Gehalte (pg/g DW) mit dem Tongehalt (Abb. 5.9 c) und den TOC-Gehalten (Abb. 5.9 d) deutlich positiv korrelieren. Für die Beziehung zwischen  $\Sigma$ CB-Gehalt und Sandgehalt (Abb. 5.9 a) ist dagegen eine negative Korrelation festzustellen. Die  $\Sigma$ CB-Gehalte sind nach Abb. 5.9 b nicht signifikant mit dem Siltgehalt korreliert.

Die Verteilung von organischem Kohlenstoff ist eng an die Tonverteilung in den Sedimenten geknüpft. Da der  $\Sigma$ CB-Gehalt tendenziell mit dem prozentualen Anteil beider Parameter verbunden ist (s. Abb. 5.9) werden Ton- und TOC-Gehalt in Abb. 5.10 gegenübergestellt.

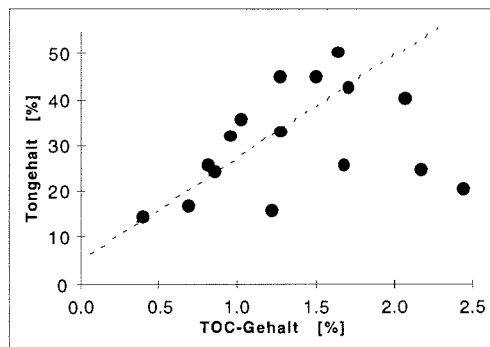


Abb. 5.10: Ton- gegen TOC-Gehalte (Punkte) und Korrelationstendenz (Linie)

Auch für den Tongehalt und den TOC-Gehalt wurde auf der Grundlage der Analyseergebnisse keine lineare Korrelation gefunden. Für die Abhängigkeit dieser Parameter kann allenfalls eine Korrelationstendenz festgestellt werden. Demnach korrelieren Ton- und TOC-Gehalt positiv.

## 5.6 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Aufgrund der unterschiedlichen Quellen und deutlich verschiedener Konzentrationen von chlorierten Biphenylen und Pestiziden auf der einen Seite und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) auf der anderen Seite werden die Ergebnisse der Analysen dieser Substanzklasse in einem eigenen Kapitel vorgestellt. Reten konnte in keiner der Proben nachgewiesen werden. Ebenso konnten Methylphenanthren/Methylanthracen, Dimethylphenanthren/Dimethylantracen, Chrysen und Perylen in keiner der analysierten Proben nachgewiesen werden.

Die Tabellen 5.11-5.14 geben einen Überblick über die Einzelkonzentrationen und -gehalte der untersuchten PAH (Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren). Die Ergebnisse werden nach Kompartimenten getrennt vorgestellt.

### Gelöste PAH

Tab. 5.11: PAH-Konzentrationen [pg/L] der Wasserproben (gelöste PAH)

	IK93-07	IK93-21	IK93-44	IK93-53	IK93-60	LN96- HS03	LN96-11	LN96- 11A	LN96-20
Fluoren	1.8	4.2	35.4	10.4	1.9	5.0	3.6	17.7	4.9
Phenanthren	74.1	135.6	1426.	272.6	54.7	106.2	101.9	574.0	132.4
Anthracen	6.9	15.5	82.8	27.7	9.8	11.3	11.0	49.4	10.5
Fluoranthren	13.4	34.0	413.3	112.5	20.4	26.4	24.5	274.0	18.9
Pyren	19.0	55.9	528.7	116.6	31.4	33.8	310	326.1	26.1

Die Wasserproben weisen ein relativ konstantes Verhältnis der PAH-Einzelkonzentrationen auf, das durch folgenden Konzentrationsverlauf gekennzeichnet ist:

Phenanthren>Pyren>Fluoranthren>Anthracen>Fluoren.

Die höchsten PAH-Konzentrationen wurden in den Proben IK93-44 ( $\Sigma$ PAH = 2487 pg/L) und LN96-11A (1241 pg/L) gefunden. Die  $\Sigma$ PAH-Konzentration dieser Proben liegen um den Faktor 5 bis 10 über dem Mittelwert (223 pg/L, n = 7) der anderen Wasserproben.

### PAH in Partikelproben

Tab. 5.12: PAH-Konzentrationen [pg/L] der Partikelproben

	IK93-07	IK93-21	IK93-44	IK93-50	IK93-53	IK93-60	IK93-22	PM94-101
Fluoren	5.8	8.7	12.6	8.3	20.3	6.0	1.2	1.12
Phenanthren	171.1	279.6	358.4	256.2	704.4	150.4	41.8	34.0
Anthracen	18.0	23.13	65.7	29.1	53.4	23.3	6.1	3.4
Fluoranthren	538.2	77.5	85.6	57.4	142.2	30.8	7.23	5.45
Pyren	55.3	130.3	178.9	74.6	218.5	61.8	18.7	7.5

## 5. Meßergebnisse

Tab. 5.12: PAH-Konzentrationen [pg/L] der Partikelproben (Fortsetzung)

	LN96- HS02	LN96- HS03	LN96- HS06	LN96- HS14	LN96- HS20	LN96-11	LN96-11A	LN96-11B
<b>Fluoren</b>	6.9	4.1	8.0	4.8	17.2	6.4	7.8	44.3
<b>Phenanthren</b>	253.3	125.6	196.7	159.8	383.7	165.3	234.1	1120.4
<b>Anthracen</b>	23.7	13.1	25.5	14.7	50.5	16.7	31.5	119.0
<b>Fluoranthren</b>	47.19	35.9	59.2	45.2	108.8	42.1	51.6	291.6
<b>Pyren</b>	57.4	43.4	75.1	55.1	142.1	61.7	120.7	333.8

Auch die Partikelproben weisen ein relativ konstantes Verhältnis der PAH-Einzelkonzentrationen auf, das durch denselben Konzentrationsverlauf gekennzeichnet ist wie das Konzentrationsverhältnis der Wasserproben:

Phenanthren>Pyren>Fluoranthren>Anthracen>Fluoren.

Durch besonders hohe PAH-Konzentrationen ( $\Sigma$ PAH = 2009 pg/L) zeichnet sich die Probe LN96-11B aus. Diese Probe wurde nach der Verbreitung der Wassermassen des Flußaufbruchs östlich des Lenadeltas gewonnen. Die  $\Sigma$ PAH-Konzentration liegt um den Faktor 5 über der mittleren Konzentration (389 pg/L, n = 15) der übrigen Partikelproben.

Im Verlauf des Flußaufbruchs ist eine Zunahme der PAH-Konzentrationen zu verzeichnen.

### PAH in Eispartikelproben

Tab. 5.13: PAH-Konzentrationen [pg/L] der Eispartikelproben

	KD95-29	KD95-33	KD95-55	KD95-60
<b>Fluoren</b>	7.2	8.2	4.1	2.3
<b>Phenanthren</b>	234.6	257.4	135.3	68.4
<b>Anthracen</b>	21.5	21.7	12.8	6.0
<b>Fluoranthren</b>	71.8	79.2	39.3	28.0
<b>Pyren</b>	102.3	107.1	59.7	34.1

Wie die Wasser- und Partikelproben weisen auch die Eispartikelproben eine konstante PAH-Zusammensetzung auf.

In der Reihenfolge Phenanthren>Pyren>Fluoranthren>Anthracen>Fluoren nehmen die Konzentrationen der Einzelverbindungen ab.

Die PAH-Konzentrationen der Proben KD95-29 und -33 liegen um den Faktor 2 bis 4 über den PAH-Konzentrationen der Proben KD95-55 und -60.

### PAH in Sedimentproben

Tab. 5.14: PAH-Gehalte [pg/g DW] in Sedimentproben

	IK93-07	IK93-21	IK93-44	IK93-50	IK93-53	IK93-Z2
<b>Fluoren</b>	0.5	1.6	1.9	0.8	2.7	2.2
<b>Phenanthren</b>	17.3	61.1	52.4	21.0	82.1	73.7
<b>Anthracen</b>	2.1	5.9	6.0	4.6	10.8	7.2
<b>Fluoranthren</b>	4.7	15.6	15.3	9.3	24.3	20.0
<b>Pyren</b>	6.0	19.0	21.9	20.6	31.8	24.9

Die Oberflächensedimentproben weisen ein konstantes Verhältnis der PAH-Einzelkonzentrationen auf, das durch folgenden, den Proben der übrigen Kompartimente entsprechenden Konzentrationsverlauf gekennzeichnet ist:

Phenanthren>Pyren>Fluoranthren>Anthracen>Fluoren.

Die geringsten PAH-Gehalte weisen die Proben IK93-07 ( $\Sigma$ PAH = 31 pg/g DW) und -50 (56 pg/g DW) auf, die höchsten Gehalte wurden in der Probe IK93-53 (152 pg/g DW) ermittelt.

*Alle Kompartimente*

Die Konzentrations- bzw. Gehaltsverhältnisse der analysierten PAH werden in Tab. 5.15 wiedergegeben.

Tab. 5.15: Konzentrations-/Gehaltsverhältnisse der analysierten PAH in den unterschiedlichen Kompartimenten

	Wasser	Partikel	Eispartikel	Sediment
Fluoren	1	1	1	1
Phenanthren	31	30	32	31
Anthracen	3	3	3	4
Fluoranthren	9	7	10	9
Pyren	12	11	14	14

Die durchschnittlichen relativen PAH-Zusammensetzungen der Kompartimente werden in Abb. 5.11 graphisch miteinander verglichen.

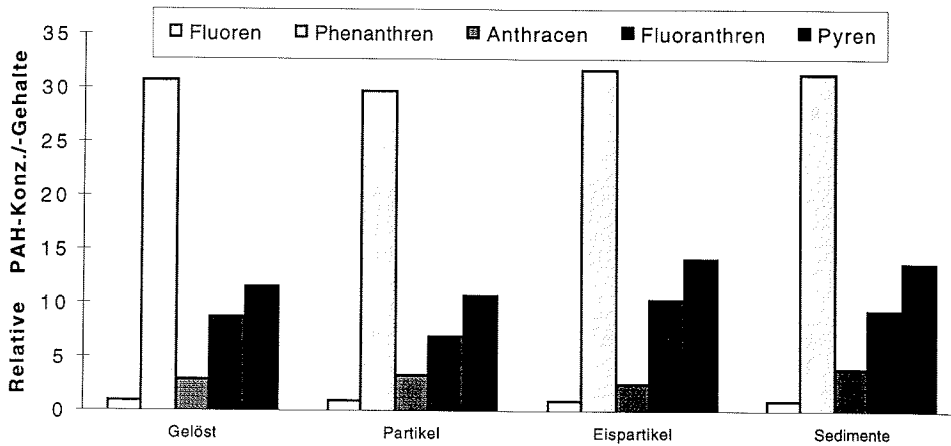


Abb. 5.11: Durchschnittliche relative PAH-Zusammensetzungen (Konzentrationen bzw. Gehalte) der Wasser-, Partikel-, Eispartikel und Sedimentproben

Die durchschnittliche relative PAH-Zusammensetzung der Proben der verschiedenen Kompartimente ist sehr ähnlich. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ( $\pm 15\%$ ) können die relativen Zusammensetzungen der Kompartimente als konstant angesehen werden.

Die mittleren  $\Sigma$ PAH-Konzentrationen der Proben betragen 588 pg/L (Wasser, n=9), 490 pg/L (Partikel, n= 16) und 323 pg/L (Eispartikel, n = 4). Die Konzentrationen dieser Kompartimente liegen somit in einem Konzentrationsbereich.

## 5. Meßergebnisse

Der relativ hohe Wert der mittleren  $\Sigma$ PAH-Konzentration der Wasserproben wird durch die Probe IK93-44 und LN96-11A hervorgerufen, die mit einer  $\Sigma$ PAH-Konzentration von 2487 bzw. 1241 pg/L weit über dem Mittelwert (223 pg/L, n = 7) der übrigen Wasserproben liegen (s.o.).

Der Mittelwert der Partikelproben beträgt ohne die Probe LN96-11B, die eine  $\Sigma$ PAH-Konzentration von 2009 pg/L aufweist, 389 pg/L (n = 15) und liegt somit nahe beim Mittelwert der Eispartikelproben (323 pg/L).

Die  $\Sigma$ PAH-Gehalte der Sedimentproben liegen in einem Bereich von 56-152 pg/g DW mit einem Mittelwert (n = 6) von 95 pg/g DW.

In Abb. 5.12 sind die  $\Sigma$ PAH-Konzentrationen bzw.  $\Sigma$ PAH-Gehalte den  $\Sigma$ CB-Konzentrationen/-Gehalten der Wasserproben (ohne IK93-44 und LN96-11A), der Partikelproben (ohne LN96-11B) sowie der Eispartikel- und Sedimentproben gegenübergestellt.

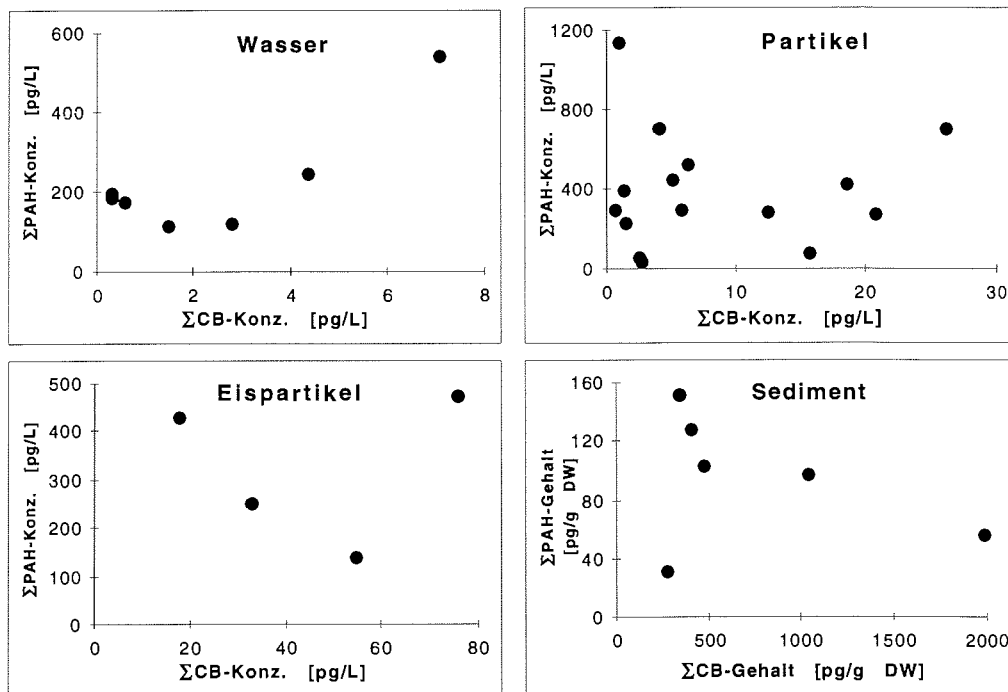


Abb. 5.12:  $\Sigma$ PAH-Konzentrationen/-Gehalte gegen  $\Sigma$ CB-Konzentrationen/-Gehalte der Wasser-, Partikel-, Eispartikel- und Sedimentproben

Die  $\Sigma$ PAH-Konzentrationen/-Gehalte der untersuchten Proben zeigen keine Korrelation mit den  $\Sigma$ CB-Konzentrationen/-Gehalten. Auffällig sind die niedrigen  $\Sigma$ PAH-Gehalte der Sedimentproben im Vergleich zu den  $\Sigma$ CB-Gehalten. Dies könnte auf einen beschleunigten Abbau von PAH im Verhältnis zu chlorierten Biphenylen im Sediment hinweisen.

Die  $\Sigma$ PAH-Konzentrationen der Wasser-, Partikel- und Eispartikelproben liegen dagegen (Faktor 6 bis ca. 200) deutlich über den  $\Sigma$ CB-Konzentrationen dieser Proben.



## 6. Diskussion der Meßergebnisse

Als Grundlage zur Diskussion der Meßergebnisse werden zunächst analytische Aspekte beleuchtet und eine Fehlerabschätzung durchgeführt. Im Anschluß daran werden regionale und saisonale Variabilitäten diskutiert. Es wird ein Vergleich der Kontamination und Schadstoffzusammensetzung (Muster) der beprobten Kompartimente durchgeführt und eine Bilanz des jährlichen fluviatilen Schadstoffeintrags in die Laptevsee gezogen. Die Ergebnisse werden mit Literaturdaten verglichen und schließlich eine globale Einordnung der Belastung der Laptevsee im Vergleich zu anderen untersuchten Seegebieten gegeben.

### 6.1 Bewertung der erhobenen Daten

#### 6.1.1 Analytische Aspekte

Die Sicherung der Qualität der angewendeten Methoden zur Probenahme, Aufarbeitung, Stoffklassentrennung und gaschromatographischen Analyse wird durch die ständige kritische Überprüfung in Hinsicht auf Kontamination und Kontinuität aller verwendeten Komponenten gewährleistet (z.B. Lösungsmittel-, Gesamtprozedur- und Systemblindwerte).

Insbesondere die geringen Schwellenwerte bei den Kontaminationsüberprüfungen der verwendeten Probenahmesysteme sowie der Aufarbeitungs- und Trennungprozeduren und die Einbeziehung der ermittelten Blindwerte in die Auswertung der Probedaten gewährleisten zuverlässige und reproduzierbare Analyseergebnisse.

Folgende regelmäßig ausgeführte Reinigungsprozeduren und Kontrollen sind bei der Qualitätssicherung von besonderer Bedeutung:

- Reinigung und Systemkontrollen der verwendeten Probenahmesysteme KISP, WPS und ISS (s. Kap. 3.1, Kap. 4.1 und Kap. 4.2)
- Reinigung aller verwendeten Kleingeräte wie Metallgeräte (Pinzetten, Spatel, Zangen), Glasgeräte (Pipetten, Kolben, Flaschen, Hülsen, etc.) und zusätzliche gaschromatographische Kontrolle aller verwendeten Glasspritzen (s. Kap. 3.1.1)
- Destillation der verwendeten LM und anschließende Feststellung des LM-Blindwertes (s. Kap. 3.2.1)
- Gesamtprozedurblindwerte für die Aufarbeitung verschiedener Kompartimente (s. Kap. 3.4.3)
- Überprüfung der Fraktionsvolumina der Stoffklassentrennung mit Standardgemischen, ggf. Rekalibrierung bzw. Austausch der Säulen, Reinigung und Rekonditionierung der HPLC (s. Kap. 4.4.1)
- Bestimmung der Wiederfindungsrate für verschiedene Standardgemische (s. Kap. 3.2.3)
- Überprüfung und Anpassung der Retentionszeiten und der Responsefaktoren für Einzelkomponenten der gaschromatographischen Analyse (s. Kap. 4.5.)

### 6.1.2 Fehlerabschätzung

Zur Bewertung der Daten ist eine Fehlerabschätzung notwendig.

Trotz der oben beschriebenen Kontrolle aller Schritte der Probenahme und der Analyse bleiben Fehlerquellen bestehen, die die Qualität der Ergebnisse beeinflussen können. Es zeigt sich, daß das Hauptproblem die Kontamination einzelner Proben während der Probenahme und Aufarbeitung bleibt. Daneben müssen folgende Einzelfehler bei der Abschätzung eines mittleren Gesamtfehlers berücksichtigt werden:

- Probenahmefehler:

Sind die zu untersuchenden Stoffe im Bereich der Probenahme homogen verteilt?

- Dieser Fehler bezieht sich sowohl auf die Verteilung von Bezugsgrößen wie SPM- und POC-Konzentration, TOC-Gehalt und sedimentologische Parameter als auch auf die Verteilung der zu untersuchenden Substanzen wie chlorierte Biphenyle und Pestizide.

Hierauf kann während der Probenahme kein Einfluß genommen werden. Durch Doppelprobenahme (SPM, POC) und Mehrfachbestimmung (TOC, Korngrößenverteilung) können die Fehler minimiert werden.

Können die Proben unter gleichbleibenden Bedingungen gewonnen werden?

- Insbesondere für die Wasser- und Partikelprobenahme sind gleichbleibende Bedingungen von besonderer Bedeutung. Eine Belegung des Sorptionsmaterials mit organischen Spurenstoffen und ein sich ständig verändernder Wasserfluß durch die Probenahmesysteme aufgrund der Filterbelegung können zu einem sich verändernden Extraktionsverhalten des Polymerharzes führen.

Die Probenahmeholumina sind auf die Kapazität des Sorptionsmaterials angepaßt. Eine Überlastung des Materials bei Probenvolumina von 100-600 L ist nahezu ausgeschlossen.

- Eine Belegung der Filter im Verlauf der Probenahme führt zu einer Verringerung der Porengröße der Filter. In der Folge werden immer kleinere Partikel auf dem Filter zurückgehalten. Dieser Effekt kann die Anreicherung partikulär assoziierter organischer Spurenstoffe durch die Veränderung der Filtrationsbedingungen beeinflussen.

Während der Probenahme mit den entwickelten Wasserpumpsystemen WPS ① und ② wurden die Filter bei einer deutlichen Verringerung des Durchflusses gewechselt. Somit konnten relativ gleichbleibende Filtrationsbedingungen geschaffen werden.

- Analysefehler

Werden organische Spurenstoffe während der Aufarbeitung, Trennung und Messung quantitativ erfaßt?

- Eine hundertprozentige Extraktion der Proben kann nicht gewährleistet werden. Zudem können im Verlauf der einzelnen Aufarbeitungs- und Trennungsschritte Reste der jeweiligen Probe z.B. im Extraktor, in Kolben, Schütteltrichtern, Pipetten, Röhrchen und Spritzen verbleiben.

Das Maß der Extraktion kann im Rahmen der Meßgenauigkeiten als vollständig angesehen werden. Art und Dauer der Extraktionen sind auf eine quantitative Desorption organischer Spurenstoffe von Polymerharz ausgerichtet. Blindwerte

bereits zur Probenahme verwendeter Extraktionssäulen unterscheiden sich nicht von Blindwerten neuer Säulen mit frisch gereinigtem Sorptionsharz.

- Im Laufe der einzelnen Aufarbeitungs- und Trennungsschritte können Reste der jeweiligen Probe z.B. im Extraktor, in Kolben, Schütteltrichtern, Pipetten, Röhrchen und Spritzen verbleiben.

Zur Vermeidung dieser Fehler werden alle verwendeten Geräte gründlich gespült. Im Rahmen der Überprüfung der HPLC-Trennung wird eine Wiederfindungsrate bestimmt, deren Wert zwischen 85 und 100% liegen muß.

• Ablese- und Meßfehler:

Können alle zur Analyse notwendigen Größen exakt bestimmt werden?

- Die Bestimmung der Fraktionsvolumina nach dem Einrotieren der einzelnen Fraktionen ist ebenso mit einem Fehler behaftet wie das Aufziehen der Probe in eine Glasspritze zur Injektion am GC.

Die Fraktionen der HPLC-Stoffklassentrennung haben ein „Sicherheitsvolumen“ von 0.5 mL (s. Kap. 4.4). Dadurch haben Ablesefehler im genannten Rahmen keine Auswirkungen auf das Analyseergebnis. Zur Injektion werden möglichst kleinvolumige Spritzen verwendet, die einen möglichen Ablesefehler auf ein Minimum reduzieren. Durch das zusätzliche Aufziehen von LM werden die Proben quantitativ aus den Spritzen herausgespült.

• Gerätefehler

Arbeiten die Geräte kontinuierlich mit gleichbleibender Qualität?

- Die Genauigkeit der Bestimmung der Begleitparameter (z.B. SPM, POC, TOC) sowie die Peakhöhen- und Peakflächenermittlung der gaschromatographischen Analyse wird durch Gerätefehler beeinflusst. Dazu gehören z.B. Sensibilitätschwankungen der Detektoren.

Durch Mehrfachbestimmungen (SPM und POC/TOC) werden Gerätefehler aus dem Analyseergebnissen weitestgehend herausgemittelt. Die Geräteparameter der gaschromatographischen Analyse werden kontinuierlich überprüft und ggf. angeglichen. Stichprobenartig werden gaschromatographische Doppelbestimmungen durchgeführt. Eine Abschätzung des Fehlers kann aufgrund der Schwankungen der gaschromatographischen Analyse in Bezug auf die Peakhöhen und die resultierenden Responsefaktoren mit 10 bis 15% vorgenommen werden (GC-Fehler).

Die oben genannten Fehlerquellen stellen nur eine Auswahl der möglichen Fehler im Laufe einer vielstufigen Spurenanalyse dar. Eine Fehlerabschätzung im einzelnen ist nur eingeschränkt möglich. Durch individuellen Einfluß können Fehler außerdem von Probe zu Probe schwanken. Eine rechnerische Fehlerabschätzung ist daher nicht möglich.

Unter Berücksichtigung aller genannten Fehlerquellen, der durchgeführten Maßnahmen zur Reduzierung der Fehler und der Einbeziehung der Blindwerte in die Auswertung sind die Ergebnisse der organischen Spurenstoffanalyse lediglich mit einem geringen Fehler behaftet. Dieser hat keine Auswirkungen auf die Größenordnung der Meßergebnisse. Aufgrund der möglichen Kompensation von Einzelfehlern wird der Gesamtfehler der Analyse mit 0 bis  $\pm 25\%$  abgeschätzt. Dieser Wert bezieht sich lediglich auf Konzentrationen und Gehalte.

Differenzierte Schadstoffmuster, die sich durch mehrere Proben eines Kompartiments fortsetzen (s. z.B. HCH-Isomerenverhältnisse in Wasserproben, Kap.

5.1.2), sprechen dafür, daß der Fehler häufig im unteren teil des angegebenen Fehlerbereiches liegt.

## 6.2 Regionaler Vergleich

In allen untersuchten Wasser-, Partikel-, Eispartikel und Sedimentproben aus der Laptevsee konnten chlorierte Biphenyle und chlorierte Pestizide nachgewiesen werden. Eine weite Verbreitung dieser Schadstoffe im Untersuchungsgebiet kann somit angenommen werden. Arbeiten über die Verbreitung anthropogener organischer Spurenstoffe im Arktischen Ozean (u.a. Atlas, 1988; Hargrave et al., 1988; Barrie et al., 1992; Muir et al., 1992a) werden durch die Ergebnisse bestätigt.

### 6.2.1 $\Sigma$ CB-Konzentrationen und -Gehalte sowie CB-Zusammensetzungen von Wasser-, Partikel- und Sedimentproben

Zunächst werden die  $\Sigma$ CB-Konzentrationen und  $\Sigma$ CB-Gehalte der Kompartimente Wasser, Partikel und Sediment in regionalen Übersichtskarten dargestellt.

#### Gelöste CB (Wasserproben)

Abb. 6.1 zeigt eine regionale Übersicht der ermittelten  $\Sigma$ CB-Konzentrationen in den Wasserproben.

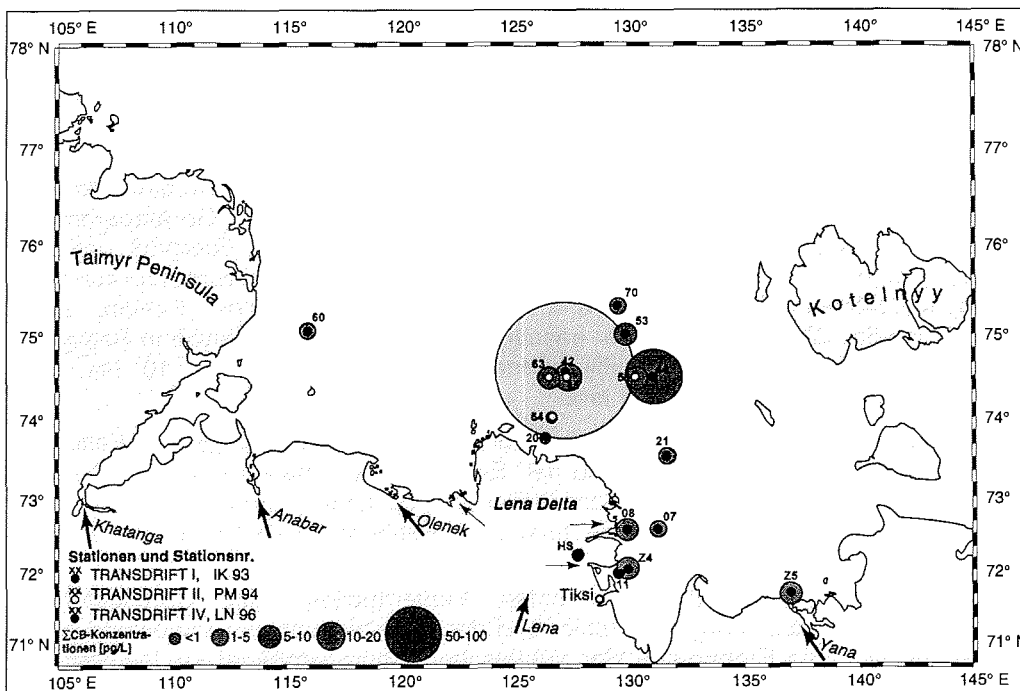


Abb. 6.1: Regionaler Vergleich der ermittelten  $\Sigma$ CB-Konzentrationen [pg/L] von Wasserproben der Expeditionen TD I, TD II und TD IV

## 6. Diskussion der Meßergebnisse

Die höchsten  $\Sigma$ CB-Konzentrationen wurden in den Proben IK93-42 (1428 pg/L) und IK93-44 (97.3 pg/L) nördlich und nordwestlich des Lenadeltas gefunden.

Die niedrigsten  $\Sigma$ CB-Konzentrationen weisen die Proben PM94-64, LN96-HS03 im Lenadelta sowie LN96-11 und -20 im direkt an das Lenadelta grenzenden Bereichen der Laptevsee auf. Die mittlere  $\Sigma$ CB-Konzentration dieser Proben beträgt 0.3 pg/L.

Die Proben IK93-07, -21, -53, -60, -70, -Z4 und -Z5, PM94-45, -51, -63 und die Proben LN96-08A und -11A in weiter vom Lenadelta entfernten Regionen der Laptevsee weisen eine mittlere  $\Sigma$ CB-Konzentration von 4.4 pg/L auf.

### CB in Partikelproben

Die regionale Übersichtskarte (Abb. 6.2) zeigt, daß die Laptevsee in drei Bereiche hinsichtlich der Konzentrationen partikulär assoziierter CB eingeteilt werden kann.

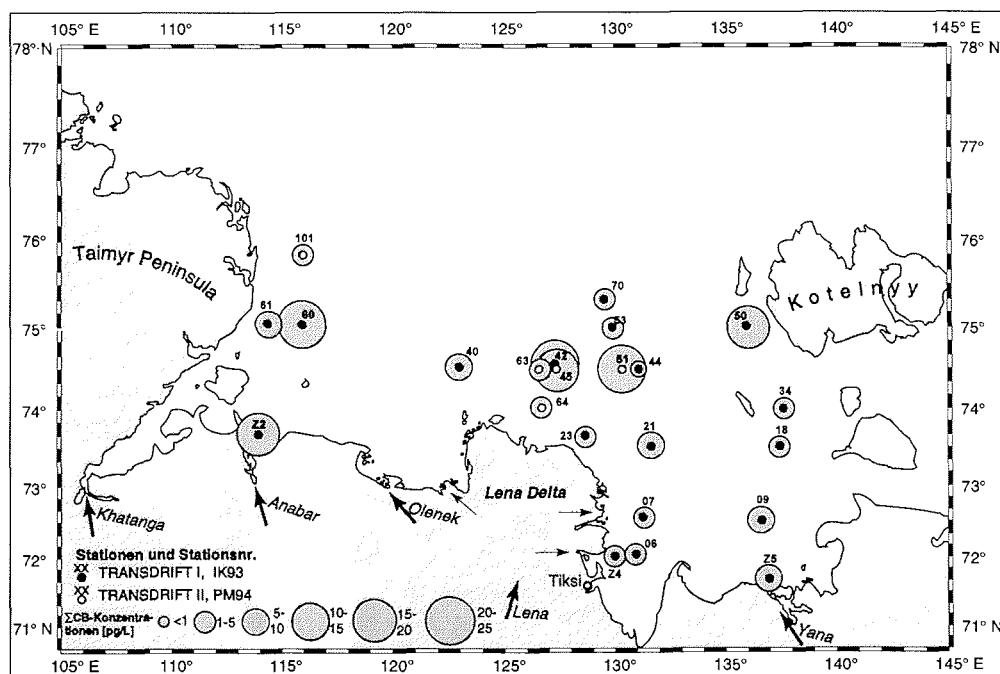


Abb. 6.2: Regionaler Vergleich der ermittelten  $\Sigma$ CB-Konzentrationen [pg/L] der Partikelproben der Expeditionen TD I und TD II

Die  $\Sigma$ CB-Konzentrationen im südöstlichen Gebiet der Probenahmeregion (südlich 74°30' N, östlich 125°00' E) variieren im Bereich von 1.4 bis 7.3 pg/L (MW 3.4 pg/L, n = 10 Proben).

Das Gebiet zwischen 74°30' N und 75°00' N ist durch erhöhte Konzentrationen von an Partikel assoziierter CB gekennzeichnet. Die Proben aus diesem Gebiet erreichen CB-Konzentrationen bis zu 23.9 pg/L. Neben den Proben relativ hoher  $\Sigma$ CB-Konzentration, IK93-42, -50, und -60 sowie PM94-45 und -51 (18.7-23.9 pg/L) werden in diesem Gebiet auch gering konzentrierte Proben mit 1.0 (IK93-53) und 2.6 pg/L (PM94-63) gefunden. Die mittlere CB-Konzentration in diesem Gebiet beträgt 12.9 pg/L (n = 10 Proben).

Im nördlich an 75°00' N angrenzenden Probenahmegebiet weisen die Proben IK93-70 und PM94-101 Konzentrationen von 1.3 und 2.5 pg/L auf.

Ohne Berücksichtigung der Wasserproben IK93-42 und -44, deren hohen Konzentrationen mit großer Wahrscheinlichkeit aus Punktquellen stammen (s. Kap. 6.2.5), liegt die mittlere CB-Konzentration der Partikelproben ca. um den Faktor 3 über der mittleren Konzentration der Wasserproben. Dies entspricht der Theorie von Duinker (1986) und weiteren Untersuchungsergebnissen (Schulz-Bull et al., 1995; Utschakowski, 1995; Blanz, 1996) wonach bei Partikelkonzentrationen > 1 mg/L CB in höherem Maße an Partikel assoziiert als in Lösung vorliegen.

Die regionale Übersichtskarte der  $\Sigma$ CB-Gehalte (pg/mg POC) der Partikelproben (Abb. 6.3) zeigt, daß die  $\Sigma$ CB-Gehalte in einem sich von West nach Ost erstreckenden Bereich des Beprobungsgebietes (nördlich 74°30' N und südlich 75°00' N) mit einem mittleren  $\Sigma$ CB-Gehalt von 189 pg/mg POC (n = 10) sowohl über den mittleren Werten der nördlich als auch über denen der südlich angrenzenden Probenahme-Regionen liegen.

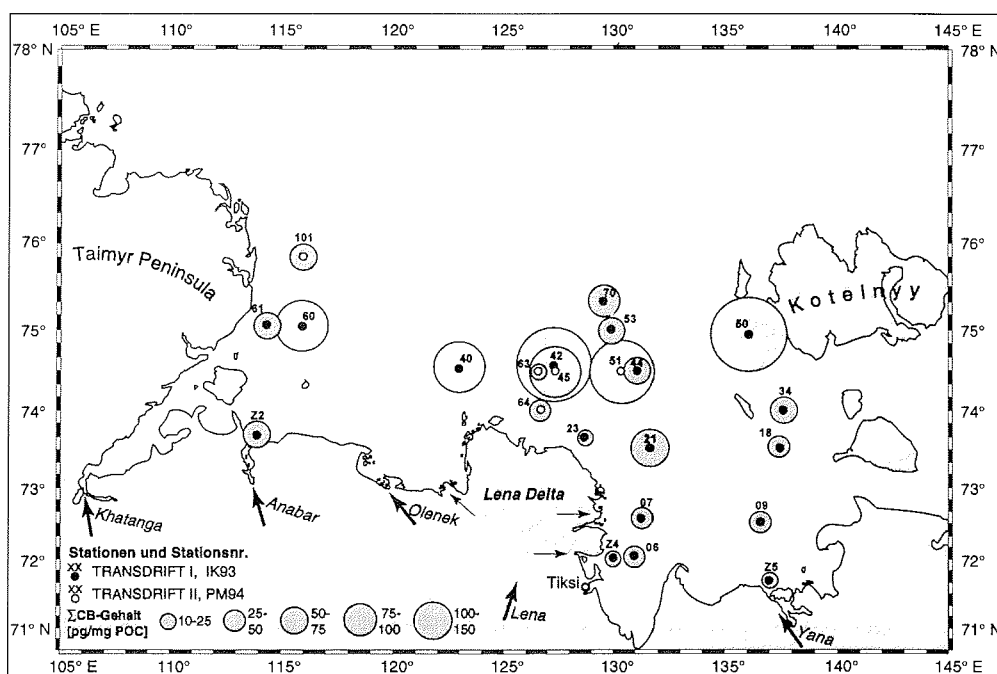


Abb. 6.3: Regionaler Vergleich der ermittelten  $\Sigma$ CB-Gehalte [pg/mg POC] von Partikelproben der Expeditionen TD I und TD II

Im südlich 74°30' N gelegenen Beprobungsgebiet der Laptevsee, das einen mittleren  $\Sigma$ CB-Gehalt von 40.5 pg/mg POC (n = 9) aufweist, zeigt die Probe IK93-21 mit einem Wert von 106.3 pg/mg POC einen deutlich vom Mittel dieser Region abweichenden CB-Gehalt.

Im Bereich nördlich 75°00' N des Probenahmegebietes weisen die Proben  $\Sigma$ CB-Gehalte von 43.8 (PM94-101) und 96.9 pg/mg POC (IK93-70) auf.

## CB in Sedimentproben

Die  $\Sigma$ CB-Gehalte der Oberflächensedimentproben erstrecken sich über einen Bereich von 143.3 pg/g DW bis 1988.8 pg/g DW ( $\approx$  Faktor 15). Der mittlere  $\Sigma$ CB-Gehalt der analysierten Proben liegt bei 525.5 pg/g DW.

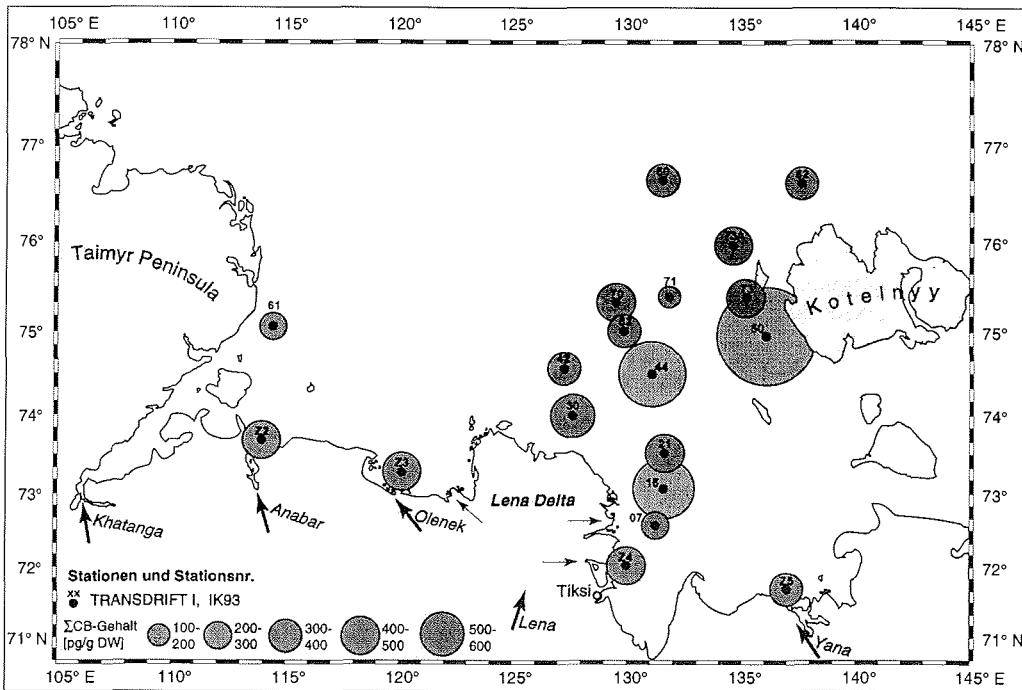


Abb. 6.4: Regionaler Vergleich der ermittelten  $\Sigma$ CB-Gehalte [pg/g DW] der Oberflächensedimentproben der Expedition TD I

Die regionale Übersichtskarte (Abb. 6.4) zeigt, daß die  $\Sigma$ CB-Gehalte (bezogen auf das Trockengewicht der Proben) im östlich an das Lenadelta angrenzenden Gebiet (IK93-16) und in der Region zwischen dem Lenadelta und der Insel Kotelnyy (IK93-44 und -50) mit 956.9 pg/g DW, 1042.4 pg/g DW und 1988.8 pg/g DW deutlich höhere Werte zeigen als die übrigen Proben.

Im Bereich der Flußmündungen von Anabar, Olenek, Lena und Yana (Stationen IK93-Z2, -Z3, -Z4 und -Z5) liegen die  $\Sigma$ CB-Gehalte mit 340.5 bis 484.8 pg/g DW (MW 409.3 pg/g DW) relativ dicht beieinander.

Im Probenahmegebiet nördlich 74°00' N liegen mit Ausnahme der Proben IK93-44 und -50 die  $\Sigma$ CB-Gehalte im Bereich von 143.3 bis 495.7 pg/g DW (im Mittel 336.3 pg/g DW, n = 9).

Es läßt sich feststellen, daß die Konzentration der Chlorbiphenyle in den Partikelproben (MW = 8.1 pg/L) deutlich über der Konzentration in Wasserproben (MW = 3.4 pg/L) liegt. Aufgrund der relativ hohen Partikelkonzentration zwischen 0.5 und 12 mg/L sind CB in der Wassersäule zum größeren Teil an Partikel assoziiert.

Mit der Sedimentation der Partikel kommt es zu einem Transport der Kontaminanten ins Sediment. Die  $\Sigma$ CB-Gehalte der Partikel- und Sedimentproben bezogen auf den

organischen Kohlenstoffgehalt ermöglichen einen Vergleich der Belastung dieser Kompartimente.

Der mittlere  $\Sigma$ CB-Gehalt der Partikelproben beträgt 108.9 pg/mg POC. Demgegenüber liegt der  $\Sigma$ CB-Gehalt der Sedimentproben nur bei 54 pg/mg TOC. Dies entspricht in etwa der Hälfte des  $\Sigma$ CB-Gehaltes der Partikelproben.

Dieser Umstand läßt sich durch einen Wasserkörper mit relativ hohen CB-Konzentrationen erklären. Darin transportierte Partikel mit ebenfalls relativ hohen CB-Gehalten können zum Zeitpunkt der Probenahme noch keinen direkten Einfluß auf die beprobten Sedimente genommen haben.

Die im Vergleich zu den Partikeln geringe Belastung der Sedimente kann auch durch die Ablagerung wenig kontaminierter, kohlenstoffhaltiger Partikel, die durch biologische Prozesse gebildet wurden, erklärt werden.

Ein rascher Abbau der Chlorbiphenyle im Sediment erscheint aufgrund der relativ geringen biologischen Aktivität und der geringen vorherrschenden Temperaturen wenig wahrscheinlich.

### 6.2.2 Einfluß von Strömungsverhältnissen und Bathymetrie

Die Strömungsverhältnisse in der Laptevsee werden in Abb. 6.5 dargestellt.

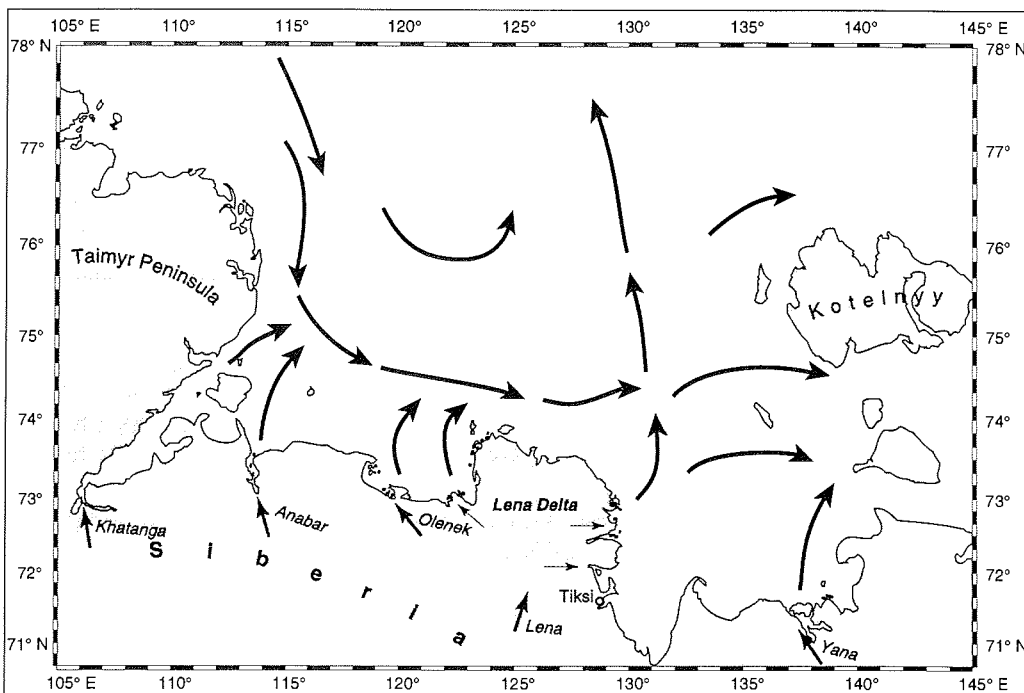


Abb. 6.5: Schematische Darstellung der Oberflächenströmungen in der Laptevsee (nach Suslov, 1961)

Aufgrund der Strömungsverhältnisse (Suslov, 1961, s. Abb. 6.5), der bathymetrischen Beschaffenheit (s. Abb. 6.6, S. 81), der Sedimentationsraten und der Korngrößenverteilung der Oberflächensedimente (Lindemann, 1995), der Verteilung der



Nährstoffe oder der Eisverhältnisse (Dethleff, 1995; Eicken et al., 1996, s. auch Abb. 2.3, S. 16 nach Reimnitz, 1994) kann die Laptevsee in unterschiedliche Regionen unterteilt werden. Unter Berücksichtigung dieser Kriterien lassen sich verschiedene Ansätze zur Klärung der Frage nach dem Ursprung der untersuchten Schadstoffe sowie ihrer Transportwege und Senken in der Laptevsee diskutieren.

*Einfluß der Oberflächenströmungen auf Konzentrationen und Gehalte von Wasser-, Partikelproben*

Bei Betrachtung der regionalen Übersichtskarten der  $\Sigma$ CB-Konzentrationen und  $\Sigma$ CB-Gehalte, der untersuchten Wasser- (Abb. 6.1, S. 82) und Partikelproben (Abb. 6.2, S. 83 und Abb. 6.3, S. 84) in der Laptevsee ist eine deutliche Anreicherung in einem Ost-West verlaufenden Gürtel zwischen 74°30' N und 75°00' N zu erkennen. Unter Berücksichtigung der Oberflächenströmungen (s. Abb. 6.5, S. 86) in der Laptevsee fällt auf, daß die erhöhten Konzentrationen und Gehalte in einer Region liegen, die durch das Einströmen von Wassermassen durch die Straße von Vilkitsky aus der westlich an die Laptevsee angrenzenden Karasee (s. Abb. 1.1, S. 10) gekennzeichnet ist. In das mit der Oberflächenströmung transportierte Wasser aus der Karasee werden zusätzlich Wassermassen aus den Ausstromgebieten des Khatanga, des Anabar und des Olenek eingetragen und können zusätzliche Schadstoffmengen einbringen. Die vermengten Wassermassen werden in West-Ost-Richtung weitertransportiert.

Sollte die Karasee nach diesem Modell Ursprungsgebiet der erhöhten Schadstoffkonzentrationen und -gehalte sein, müßten hier ebenfalls deutlich erhöhte Werte für die Belastung mit chlorierten anthropogenen Spurenstoffen im Vergleich zu anderen arktischen Seegebieten vorliegen.

Literaturdaten über die Belastung der Karasee mit anthropogenen Schadstoffen sind rar. Aus den Einstrom der Flüsse Ob und Jenissej, die die Karasee mit Flußwasser speisen und ein Drittel des gesamten Frischwassereintrags in den Arktischen Ozean ausmachen (Kempe, 1985; Gordeev et al., 1996), könnte eine erhöhte Belastung abgeleitet werden. In einem Übersichtsartikel von Muir et al. (1992a) über die Schadstoffbelastung der Arktis werden  $\Sigma$ CB- und  $\Sigma$ DDT-Konzentrationen von 560 bis 1200 pg/L angegeben. Diese Werte stammen von Vlasov & Melnikov (1990). In dem Artikel von Muir et al. (1992a) wird angegeben, daß Vlasov & Melnikov ihre Werte in Frage stellen und diese als zu hoch ansehen.

Ein Einfluß der Wassermassen aus der Karasee auf die Schadstoffkonzentrationen und -gehalte in der beschriebenen Region der Laptevsee kann daher nur vermutet, nicht aber belegt werden.

*Einfluß von Oberflächenströmung und Bathymetrie auf CB-Gehalte der Oberflächensedimentproben*

Die Sedimentationsverhältnisse der Laptevsee werden entscheidend durch Bathymetrie und Topographie (s. Abb. 6.6, S. 88) beeinflusst.

Vor dem Hintergrund der bathymetrischen Beschaffenheit im Zusammenhang mit den Strömungsverhältnissen der Laptevsee können daher insbesondere die Schadstoffgehalte der untersuchten Oberflächensedimentproben diskutiert werden.

Die regionale Übersicht der  $\Sigma$ CB-Gehalte in Oberflächensedimenten der Laptevsee (Abb. 6.4, S. 85) zeigt eine Akkumulation von CB im Mündungsgebiet der Lena sowie im Gebiet zwischen dem nördlichen Lenadelta und der Insel Kotelnyy.

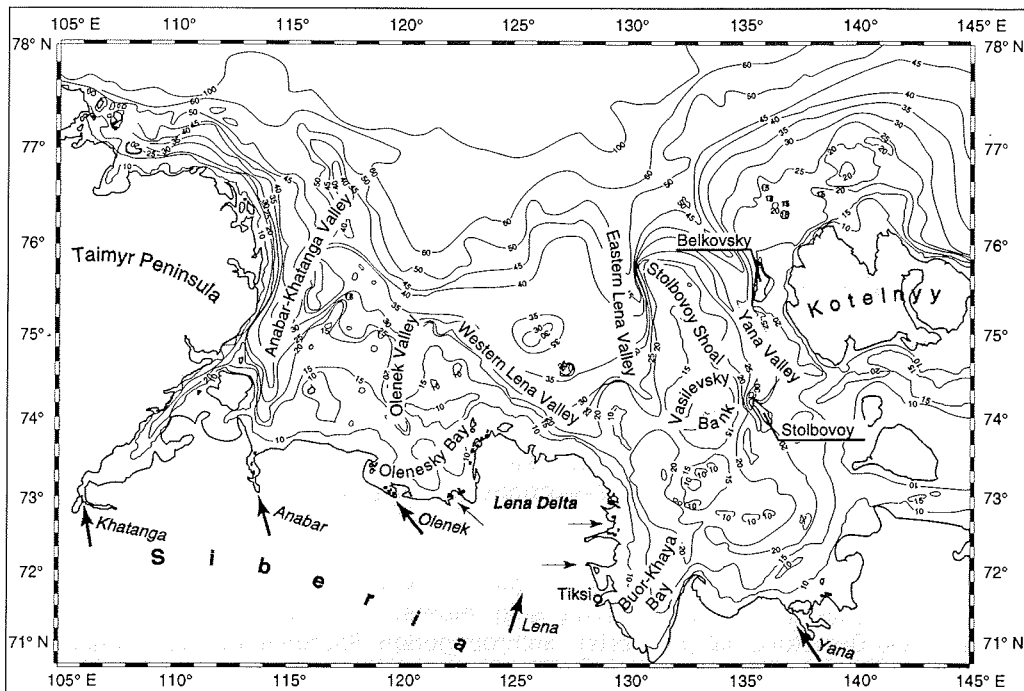


Abb. 6.6: Laptevsee – Bathymetrie und Topographie

Proben aus den Gebieten der Flußmündungen (IK93-Z2, -Z3, Z4 und -Z5) mit Wassertiefen von weniger als 10 m weisen CB-Gehalte von 340 bis 485 pg/mg DW auf. Die Werte liegen im Bereich einer Größenordnung. Gemeinsamkeiten zeigen diese Proben bezüglich ihres Siltgehaltes. Dieser liegt mit 65-73% über den Siltgehalten der übrigen Sedimentproben.

Die höchsten  $\Sigma$ CB-Gehalte wurden in den Proben IK93-16 (956.9 pg/g DW) im östlichen Lenadelta, IK93-30 (582.5 pg/g DW) im nördlichen Lenadelta, IK93-44 (1042.4 pg/g DW) zwischen dem Lenadelta und der Insel Kotelnyy und der Probe IK93-50 (1988.8 pg/g DW) westlich der Insel Kotelnyy gefunden.

Der erhöhte Wert nördlich des Lenadeltas (Station IK93-30) tritt an der Kante eines relativ steil abfallenden Hanges der Westlichen Lena Rinne in einer Tiefe von ca. 25 m auf. Hier könnte es zu verstärkter Sedimentation durch orthogonal zueinander stehenden Strömungsvektoren aus der Lena (Richtung Norden) und der Laptevsee (Richtung Osten) kommen.

Unmittelbar nördlich der Station IK93-16 in Richtung der Oberflächenströmung (s. Abb. 6.5, S. 86) liegt eine Untiefe mit einer Wassertiefe von ca. 10 m (s. Abb. 6.6, S. 88). Auch in diesem Gebiet kommt es zu verstärkter Sedimentation, in deren Folge organische Schadstoffe in erhöhtem Maße angereichert werden können.

Auch die CB-Werte der Stationen IK93-44 und -53 müssen im Zusammenhang von Oberflächenströmung und Bathymetrie betrachtet werden. Quer zu der von West nach

Ost verlaufenden Oberflächenströmung in der Laptevsee liegt zwischen 130° E und 135° E die Stolbovoy-Untiefe (s. Abb. 6.6, S. 88). Diese stellt eine natürliche Barriere für die Oberflächenströmung und darin transportierte Partikel dar. Zusätzlich stehen die Strömungsvektoren der aus dem östlichen Lenadelta austretenden Wassermassen (in nördlicher Richtung) und der Oberflächenströmung (von West nach Ost) orthogonal aufeinander (s. Abb. 6.5, S. 86). Vor der Westkante der Stolbovoy-Untiefe, einer Region mit vermeintlich hoher Sedimentationsrate (Querlage zur Hauptströmungsrichtung), liegt die Station IK93-44 in der Östlichen Lena Rinne, für die der zweithöchste  $\Sigma$ CB-Gehalt ( $\approx 1050$  pg/g DW) im Untersuchungsgebiet ermittelt wurde. Der West-Ost verlaufenden Oberflächenströmung folgend stellt die Insel Kotelnny eine weitere Barriere dar. Vor der Insel liegt ein Nord-Süd verlaufender steiler Hang. An diesem Hang wurde die Probe IK93-50 gewonnen, die mit  $\approx 2000$  pg/g DW den höchsten  $\Sigma$ CB-Gehalt der untersuchten Oberflächensedimentproben aus dem Untersuchungsgebiet aufweist.

Wie in Kap. 5.5 beschrieben, ist ein Zusammenhang zwischen den ermittelten Schadstoffbelastungen und dem Tongehalt, dem TOC-Gehalt (beide positive Korrelation) sowie dem Sandgehalt (negative Korrelation) der Sedimente lediglich angedeutet (s. Abb. 5.9, S. 74). Eine Ursache für die nur angedeutete positive Korrelation von  $\Sigma$ CB-Gehalt und TOC-Gehalt, für die in den Partikel- und Eispartikelproben eine deutliche Korrelation gefunden wurde (s. Kap. 6.4.4), kann in der Auswahl der analysierten Proben liegen. Aufgrund der insgesamt sehr niedrigen TOC-Gehalte wurden vorrangig solche Oberflächensedimentproben zur Analyse anthropogener Spurenstoffe herangezogen, deren TOC-Gehalt über 1% liegt. Der begrenzte Bereich der TOC-Gehalte erschwert eine deutliche Korrelationsanalyse.

Eine schlüssige Bestimmung der Quellen der Schadstoffeinträge ist auch mit der regionalen Analyse der Belastung der Sedimente nicht möglich. Offensichtlich ist jedoch, daß in Gebieten, in denen orthogonal zueinander stehende Oberflächenströme auftreten bzw. in denen Untiefen oder Landmassen eine Barriere für mit den Strömungen transportierte Partikel darstellen, eine deutliche Akkumulation der Schadstoffe festzustellen ist.

#### *Einfluß von Oberflächenströmung und Bathymetrie auf die CB- Zusammensetzung der Wasser-, Partikel- und Oberflächensedimentproben*

Ein Vergleich der CB-Zusammensetzungen der Wasser-, Partikel- und Sedimentproben unter Berücksichtigung der Strömungsverhältnisse und der Bathymetrie ist ein weiterer Ansatz zur Klärung der Frage nach dem Ursprung der Schadstoffbelastung im Probenahmegebiet.

In Abb. 6.7, S. 90 werden typische CB-Muster (Mol%) der Wasserproben gegenübergestellt. Anhand der Muster lassen sich Unterscheidungskriterien für Proben finden.

Ein Teil der Proben zeichnet sich durch relativ hohe Beiträge niedrigchlorierter CB ( $n_{Cl} = 3-4$ ) aus. Die Molprozentwerte niedrigchlorierter CB liegen hierbei deutlich über den Werten der hochchlorierten CB. Die Proben IK93-44, -53, -Z5 und PM94-51 zeigen diese Merkmale. Beispielfhaft werden die Proben IK93-44 (Abb. 6.7 A) und PM94-51 (Abb. 6.7 B) vorgestellt.

Die durch höhere Anteile niedrigchlorierter CB gekennzeichneten Proben stammen aus dem Gebiet der Yanamündung (IK93-Z5) sowie aus der Östlichen Lena Rinne westlich der Stolbovoy-Untiefe (s. Abb. 6.6, S. 88) zwischen dem nördlichen Lenadelta

## 6. Diskussion der Meßergebnisse

und der Insel Kotelnyy (IK93-44, -53 und PM94-51). Die drei letztgenannten Stationen liegen in einem Gebiet orthogonal aufeinanderstehender Oberflächenströmungen und relativ hoher Sedimentationsraten. Trotz ähnlicher bathymetrischer und physikalischer Einflüsse und ähnlicher CB-Muster weisen die Proben keine Gemeinsamkeiten bezüglich ihrer Konzentrationssummen auf.

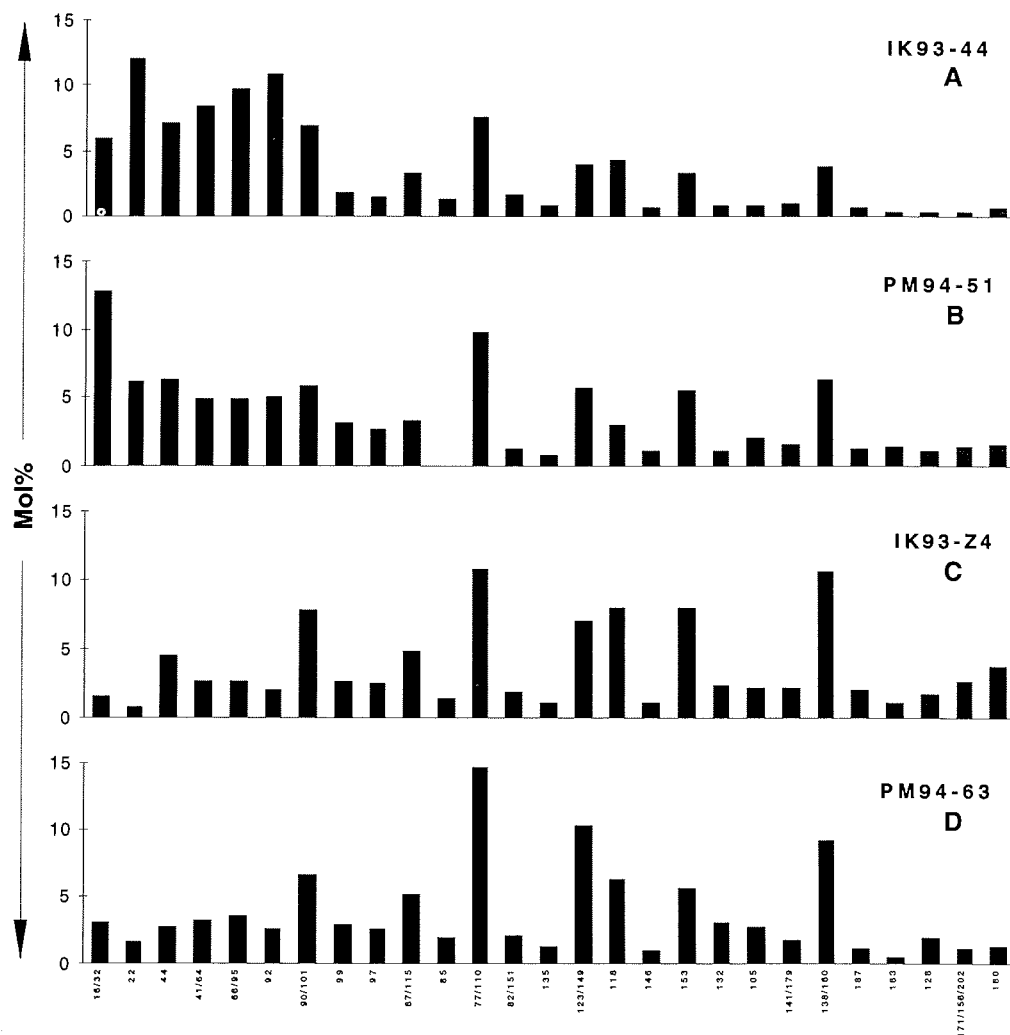


Abb. 6.7: CB-Zusammensetzung (Mol%) verschiedener Wasserproben und Darstellungen typischer Probenmuster

Die Abbildungen der CB-Zusammensetzungen der Proben IK93-Z4 (Abb. 6.7 C) und -63 (Abb. 6.7 D) zeigen, daß in diesen Proben weder niedrig- noch hochchlorierte CB dominieren. Die höchsten Molprozentwerte werden im Bereich der CB mit mittlerem Chlorierungsgrad ( $n_{Cl} = 5-6$ ) gefunden.

## 6. Diskussion der Meßergebnisse

Dem hierdurch ausgezeichneten Teil der Proben können die Stationen IK93-21, -42, -60, -70 und -Z4, PM94-45 und -63 sowie LN96-08A und -11A zugeordnet werden.

Die Proben PM94-64, LN96-HS03, -11 und -20 lassen sich aufgrund der geringen Konzentrationen einzelner Kongenere, die teilweise unter der Nachweisgrenze liegen (s. <http://www.pangaea.de>), keiner der beiden Gruppen zuordnen.

In der Probe IK93-07 ist eine Anreicherung einzelner Kongenere über einen weiten Bereich des Chlorierungsgrades ( $n_{Cl} = 3, 4, 5$  und 6) festzustellen. Auch diese Probe kann daher keiner der beiden Gruppen zugeordnet werden.

In den folgenden Abbildungen werden typische CB-Muster (Mol%) von Partikelproben der Expeditionen TD I (IK93) und TD II (PM94) gegenübergestellt.

In Abb. 6.8 werden zunächst die Proben IK93-44, IK93-50 und IK93-Z2 der Expedition TDI miteinander verglichen, deren Muster über einen weiten Bereich große Ähnlichkeit in der Zusammensetzung aufweisen.

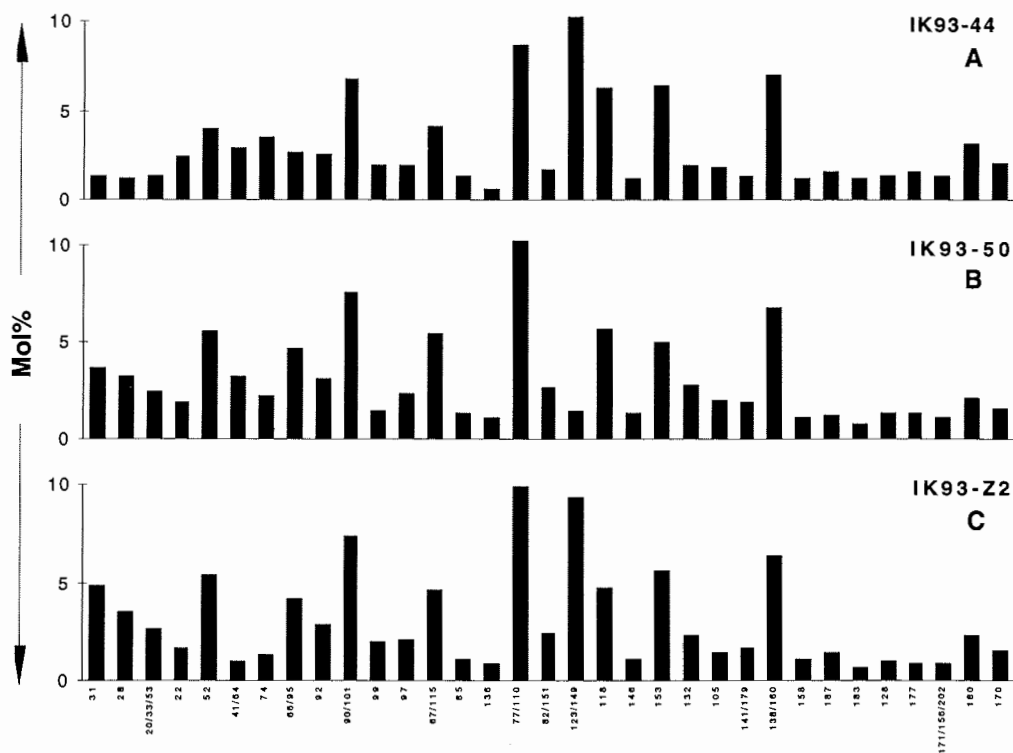


Abb. 6.8: CB-Zusammensetzung (Mol%) von Partikelproben der Expedition TD I

In den in Abb. 6.8 A bis 6.8 C gegenübergestellten Partikelproben liegen hochchlorierte CB ( $n_{Cl} > 6$ ) in deutlich geringeren Anteilen ( $< 2$  Mol%) als niedrigchlorierte CB vor. Lediglich CB 180 weist einen prozentualen Anteil von bis zu 3.3 Mol% auf.

## 6. Diskussion der Meßergebnisse

CB mit 4-5 Chloratomen treten in den Partikelproben der Expedition TD I in erhöhten Anteilen auf. Hierbei weisen die CB 90/101, 77/110, 123/149, 153 und 138/160 mit bis zu 10 Mol% die höchsten Werte auf.

Niedrigchlorierte CB ( $n_{Cl} \leq 3$ ) liegen in den Proben in unterschiedlichem Anteilen vor. In der Probe IK93-Z2 (Abb. 6.8 C, S. 91) wurden die höchsten Werte (bis 5 Mol%) für diese CB gefunden. In der Probe IK93-44 (Abb. 6.8 A) weisen niedrigchlorierte Kongenere Anteile von unter 2 Mol% auf.

In den Abb. 6.9 A bis 6.9 C werden typische CB-Muster von Partikelproben der Expedition TD II (PM94) dargestellt.

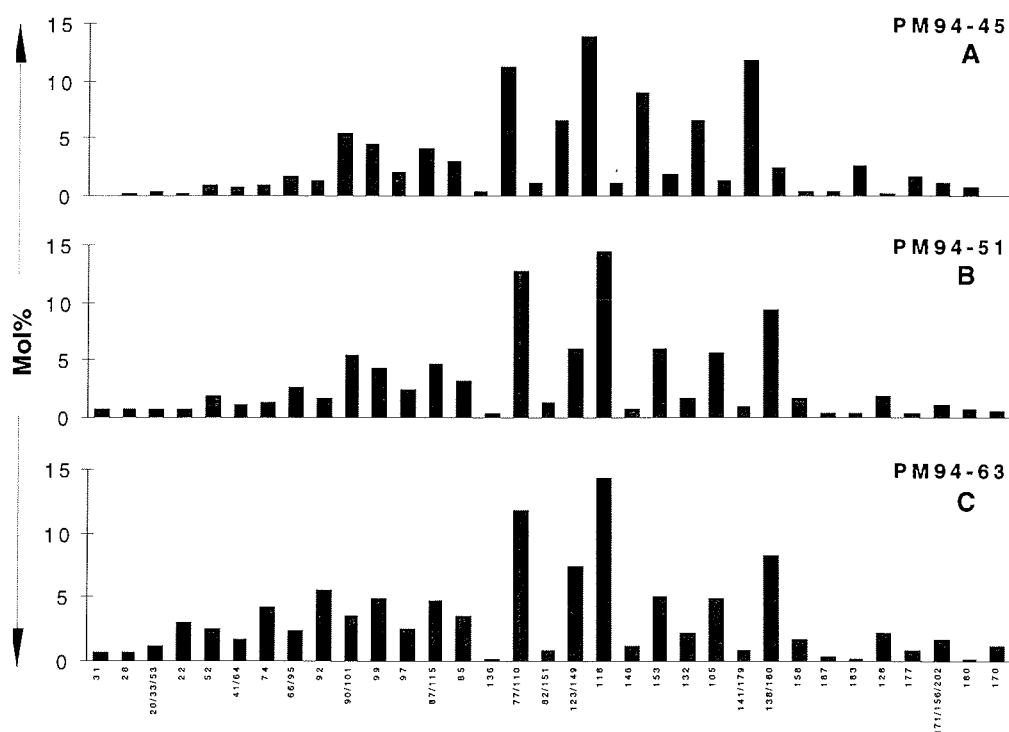


Abb. 6.9: CB-Zusammensetzung (Mol%) von Partikelproben der Expedition TD II

Wie die Proben der Expedition TD I weisen diese Partikelproben über einen weiten Bereich eine große Übereinstimmung in ihrer prozentualen CB-Verteilung auf.

In den Proben liegen hochchlorierte CB nur in geringen Anteilen vor. Zu diesen CB mit mehr als 6 Chloratomen gehören die Kongenere 187, 183, 177, 180 und 170.

Die höchsten Mol%-Werte weisen die Kongenere 77/110, 118 und 138/160 mit 5 und 6 Chloratomen auf. Diese treten in Anteilen bis zu 15 Mol% auf.

Ebenfalls mit einer Anzahl von 5 und 6 Chloratomen weisen die Kongenere 123/149, 153 und 105 in allen Proben hohe prozentuale Anteile bis zu 8 Mol% auf.

In Partikelproben der Expedition TD II weisen niedrigchlorierte CB-Kongenere (CB 31, 28, 20/33/53 und 22 mit  $n_{Cl} < 4$ ) sehr geringe prozentuale Anteile auf.

## 6. Diskussion der Meßergebnisse

Insbesondere in den Abb. 6.9 A und 6.9 B (S. 92) wird deutlich, daß das Vorkommen von CB mit mittlerem Chlorierungsgrad ( $n_{Cl} = 5-6$ ) in den Partikelproben der Expedition TD II am ausgeprägtesten ist.

Anhand von CB-Zusammensetzungen der Partikelproben (Abb. 6.8, S. 91 und Abb. 6.9, S. 92) läßt sich keine regionale Differenzierung der Proben vornehmen. Hier konnte lediglich ein Unterschied in der Zusammensetzung der Partikelproben der Expeditionen TD I und TD II festgestellt werden (s. auch Kap. 6.3, Saisonale Variabilitäten).

Typische CB-Muster (Mol%) von Oberflächensedimentproben der Expedition TD I (IK93) aus verschiedenen Regionen der östlichen Laptevsee zeigt Abb. 6.10. Die vorgestellten Proben weisen über einen weiten Bereich ähnliche Zusammensetzungen auf.

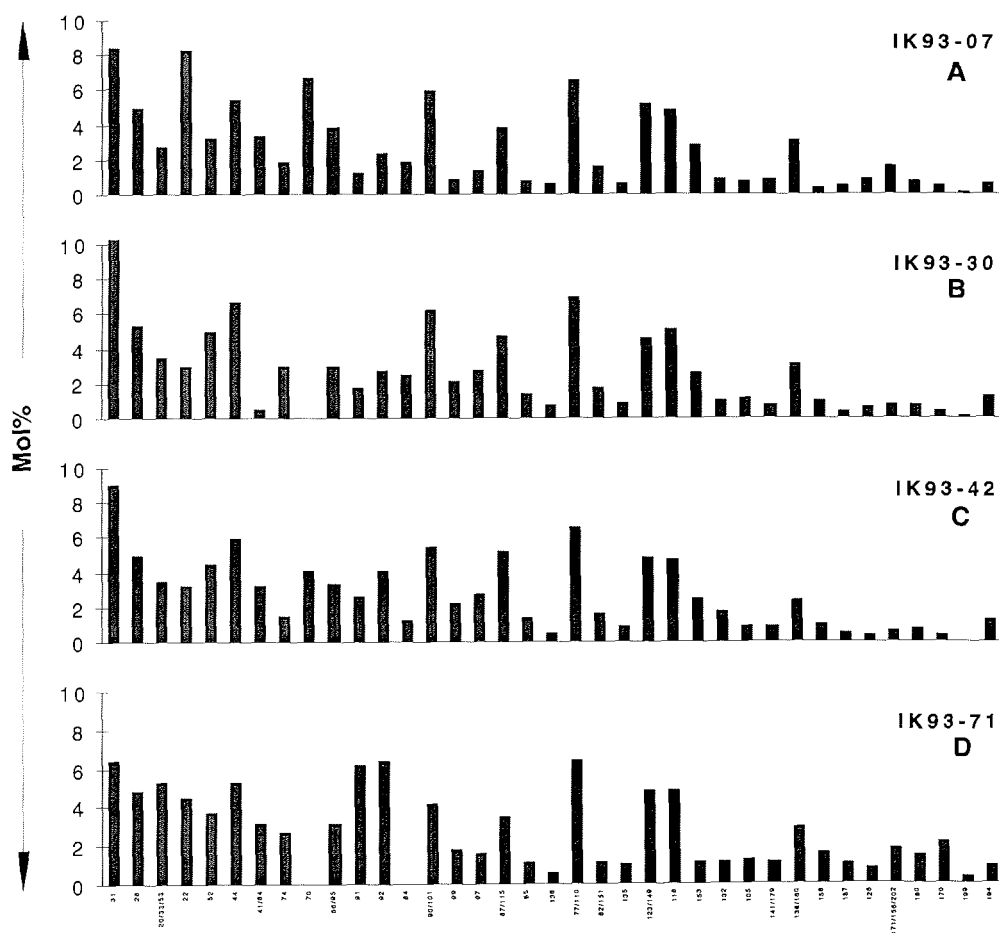


Abb. 6.10: CB-Zusammensetzung (Mol%) verschiedener Oberflächensedimentproben aus der östlichen Laptevsee

## 6. Diskussion der Meßergebnisse

Die Sedimentproben zeichnen sich durch einen relativ hohen Anteil von CB mit 3 bis 4 Chloratomen (linker Bereich der Abb. 6.10, S. 93, CB 31 bis 70) aus.

In den in Abb. 6.10 dargestellten CB-Zusammensetzungen kommen CB mit 6 und mehr Chloratomen (rechter Teil der Abb., CB 153 bis 194) nur in geringen Anteilen vor. Lediglich CB 153 und die koeluvierenden CB 138/160 weisen einen prozentualen Anteil von bis zu 3.1 Mol% auf. CB mit 5 Chloratomen weisen in den Proben unterschiedliche Anteile auf.

In Abb. 6.11 sind Zusammensetzungen von Sedimentproben aus den Mündungsbereichen verschiedener Flüsse (s. Abb. 6.3, S. 84) im Gebiet der südlichen Laptevsee dargestellt.

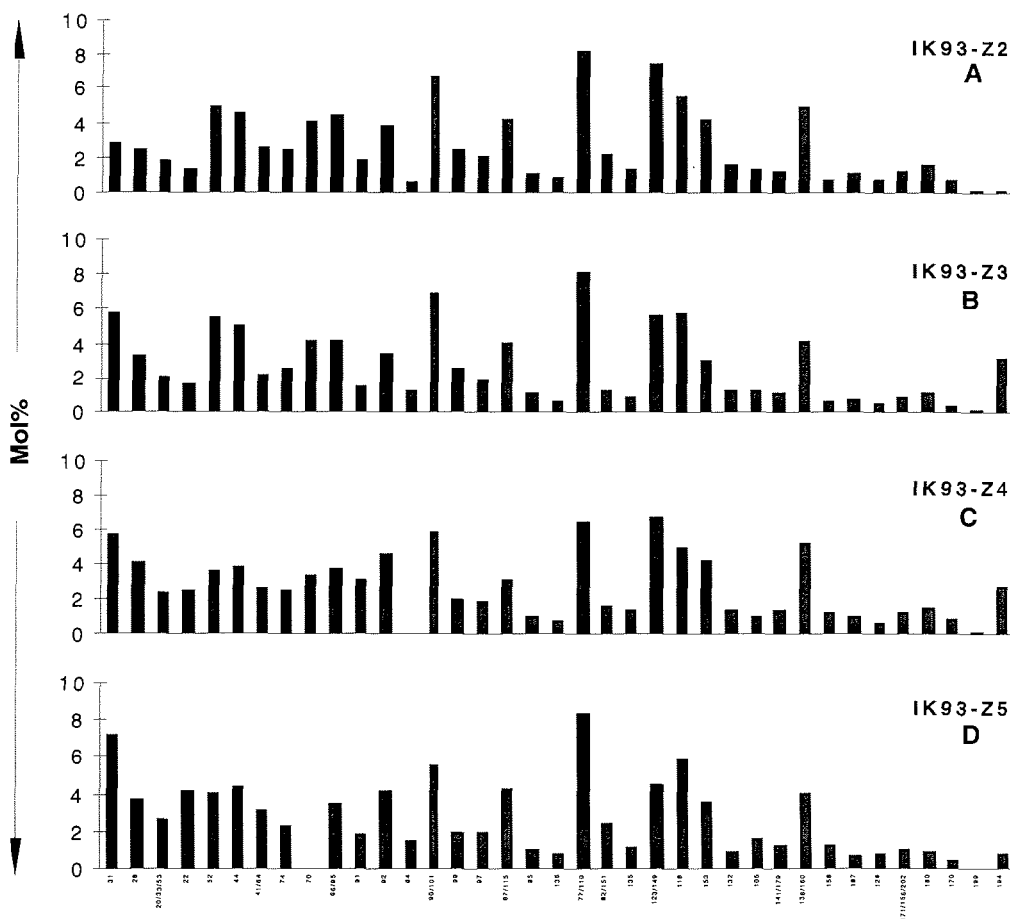


Abb. 6.11: CB-Zusammensetzung (Mol%) von Sedimentproben aus den Flußmündungen des Anabar (IK93-Z2), des Olenek (IK93-Z3), der Lena (östliches Delta, IK93-Z4) und der Yana (IK93-Z5)

Auch die Muster der Sedimentproben aus den Gebieten der Flußmündungen weisen über einen weiten Bereich große Ähnlichkeit auf.



So ist zu erkennen, daß in diesen Partikelproben CB mit  $n_{Cl} \geq 6$  (CB 153 bis 194) in wesentlich geringeren Anteilen auftreten, als Kongenere mit 3 und 4 Chloratomen (CB 31 bis 70).

CB mit 5 Chloratomen weisen unterschiedliche prozentuale Anteile in der Zusammensetzung der Proben auf. Die koeluvierenden CB 77/110 haben Anteile von bis zu 9 Mol% und auch die CB 90/101 87/115, 123/149 und 118 sind mit Anteilen bis zu 8.5 Mol% vertreten.

Aufgrund der unterschiedlichen CB-Zusammensetzung der Oberflächensedimentproben im östlichen und westlichen Teil der südlichen Laptevsee ist davon auszugehen, daß diese Regionen unterschiedlichen Einflüssen bezüglich des Sedimenteintrags unterliegen.

Dieser Befund ist ein weiterer Hinweis auf die Ausbildung unterschiedlicher Sedimentprovinzen. Nach Rossak (1995) ist die Laptevsee aufgrund der Tonmineralzusammensetzung in einen westlichen, smektitreichen und einen östlichen, kaolinitarmen Teil, der zusätzlich durch eine Anreicherung biogener Komponenten ausgezeichnet ist, geprägt. Lindemann (1994) unterteilt die Laptevsee in einen westlichen durch Deltasande gekennzeichneten und einen östlichen durch Silte und Tone dominierten Teil (s. auch Kap. 2.1). Sowohl ein hoher Anteil von Tonen an der Sedimentzusammensetzung als auch das Auftreten biogener Komponenten sind in der Regel mit einer Anreicherung chlorierter Biphenyle in den Oberflächensedimenten verbunden.

### 6.2.3 Einfluß des Eisregimes

Wechselnde Eisbedingungen im Laufe des Jahres führen zu einer Beeinflussung der Akkumulation anthropogener Schadstoffe in den verschiedenen untersuchten Kompartimenten (s. auch Kap. 2.1.3).

Die Mechanismen der Eisbildung sind verantwortlich für die Einbindung von Sedimenten und Partikeln (s. Kap. 2.1.3). Der hauptsächlich für die Einbindung von Sedimenten in Eis und einer Beeinflussung der gleichmäßigen Schadstoffakkumulation in Sedimenten verantwortliche Faktor ist Grundeis. Dieses kommt in flachen Gebieten mit dem Meeresboden in Kontakt und durchpflügt diesen teilweise durch Bewegung, steigt mit anhaftenden Sedimenten wieder auf bzw. wird in tiefere Regionen ohne Meeresgrundkontakt verdriftet.

Ein entscheidender Faktor bei der Einbindung von suspendierten Partikeln ist 'frazil ice', das durch 'suspension freezing' (s. Kap. 2.1.3) Partikel aus der Wassersäule aufnimmt.

Die aus den verschiedenen Eisarten gebildeten Eismassen werden schließlich mit der Transpolaren Drift aus der Laptevsee in den zentralen Arktischen Ozean transportiert (Drifteis).

Dagegen werden während der Eisschmelze im arktischen Sommer Partikel und Sedimente aus dem Eis freigesetzt und liegen entweder als suspendierte Partikel in der Wassersäule vor oder sedimentieren.

Auf diese Weise sind Schadstoffkonzentrationen und -gehalte neben dem Schadstofftransport durch Strömungen und Sedimentation starken regionalen Schwankungen unterworfen. Diese Schwankungen sind lokal mehr oder minder stark ausgeprägt.

Ein Vergleich der regionalen Übersichtskarten der Wasser- und Partikelbelastung in bezug auf chlorierte Biphenyle (Abb. 6.1, S. 82, Abb. 6.2, S. 83 und Abb. 6.3, S. 84) mit der Übersichtskarte der Eisverhältnisse in der Laptevsee (Kap. 2.1, Abb. 2.3, S. 16) zeigt, daß die Lage der am höchsten belasteten Wasser- und Partikelproben ungefähr den Verlauf der winterlichen Festeiskante und somit die Lage der Polynya wiedergibt.

Die Polynya ist eine Zone intensiver Eisbildung und hoher biologischer Aktivität (s. Kap. 2.1.3). Es ist anzunehmen, daß in dieser Zone ein reger Wechsel zwischen der Akkumulation von Schadstoffen in Organismen (organischer Kohlenstoff) und der Verminderung der Kontamination durch Eisbildung und somit verbundener Partikel- und Sedimenteinbindung (s.o.) mit anschließendem Eistransport besteht.

Die in den Karten (Abb. 6.1, S. 82, Abb. 6.2, S. 83 und Abb. 6.3, S. 84) dargestellten Wasser- und Partikelproben wurden während der Expeditionen TD I und TD II im arktischen Spätsommer und Herbst gewonnen (s. Kap. 5). Die Probenahme erfolgte in beiden Jahren vor der Ausbildung einer Winterpolynya. Auch die Packeiskante lag zu den Zeiten der Expeditionen weiter im Norden als in Abb. 2.3, S. 16 dargestellt.

Die Lage der Winterpolynya und der Stationen mit den höchsten Schadstoffakkumulationen weisen auf eine Abhängigkeit der Schadstoffkonzentrationen und -gehalte von der Intensität der Eisbildung hin. Ein konkreter Zusammenhang konnte jedoch nicht festgestellt werden.

#### 6.2.4 $\Sigma$ CB-Konzentrationen und -Gehalte sowie CB-Zusammensetzungen von Eispartikelproben

Auch eine Betrachtung der Ergebnisse der  $\Sigma$ CB-Konzentrationen in Eispartikeln (s. Kap. 5.4, Tab. 5.7, S. 70) läßt keine Schlußfolgerungen zur Ursache erhöhter Schadstoffbelastungen zu.

Der niedrigste Wert wurde in der südöstlichen Laptevsee im Ausstrombereich der Yana (Station KD95-29) mit 17.8 pg/L und im Norden von Kotelnyy (Neusibirischen Inseln) mit einer Konzentration von 19.9 pg/L in der Probe der Station KD95-17 gefunden (zur Lage der Stationen s. Übersichtskarte, Kap 5., Abb. 5.1, S. 59).

Der Wert der am südlichsten gelegenen Station KD95-33 weicht mit 75.83 pg/L deutlich nach oben vom Mittelwert der übrigen Proben (43.6 pg/L) ab.

Die CB-Konzentrationen im Bereich der Lenamündung weisen im Osten (KD95-41) sowie im Norden (KD95-60, -62 und -63) ähnliche Werte auf. Sie liegen im Bereich von 48.4 bis 65.3 pg/L.

Die Station KD95-65 aus dem Mündungsgebiet des Olenek schließt sich mit 53.4 pg/L diesem Konzentrationsbereich an.

Die auf die POC-Konzentrationen der Proben normierten  $\Sigma$ CB-Gehalte (s. Tab. 5.7, S. 70) zeigen nur unwesentliche Schwankungen (Faktor 2) und erlauben keine regionale Differenzierung der Belastungen. Mögliche Ursache hierfür ist die geringe Anzahl gewonnener Eisproben. Eine flächendeckende Eisbeprobung während der Expedition TD III war aufgrund der 1995 ungewöhnlich spät einsetzenden Neueisbildung und des engen Arbeitszeitplanes nicht möglich. So konnten keine Untersuchungen an verschiedenen Eisarten (z.B. Neueis, Festeis, Packeis) mit unterschiedlicher Partikelfracht („sauberes“ und „schmutziges“ Meereis) durchgeführt werden. Die Analyseergebnisse vermitteln aber eine Übersicht über die ungefähre

6. Diskussion der Meßergebnisse

Belastung des partikulären Teils der Eisproben mit anthropogenen Spurenstoffen sowie Anreicherungsprozesse (s. Kap. 6.4.4) während der Neueisbildung.

In den folgenden Abb. 6.12 A-E werden die CB-Muster (Mol%) von Eispartikelproben der Expedition TD III dargestellt. Die Proben stammen aus unterschiedlichen Gebieten der Laptevsee.

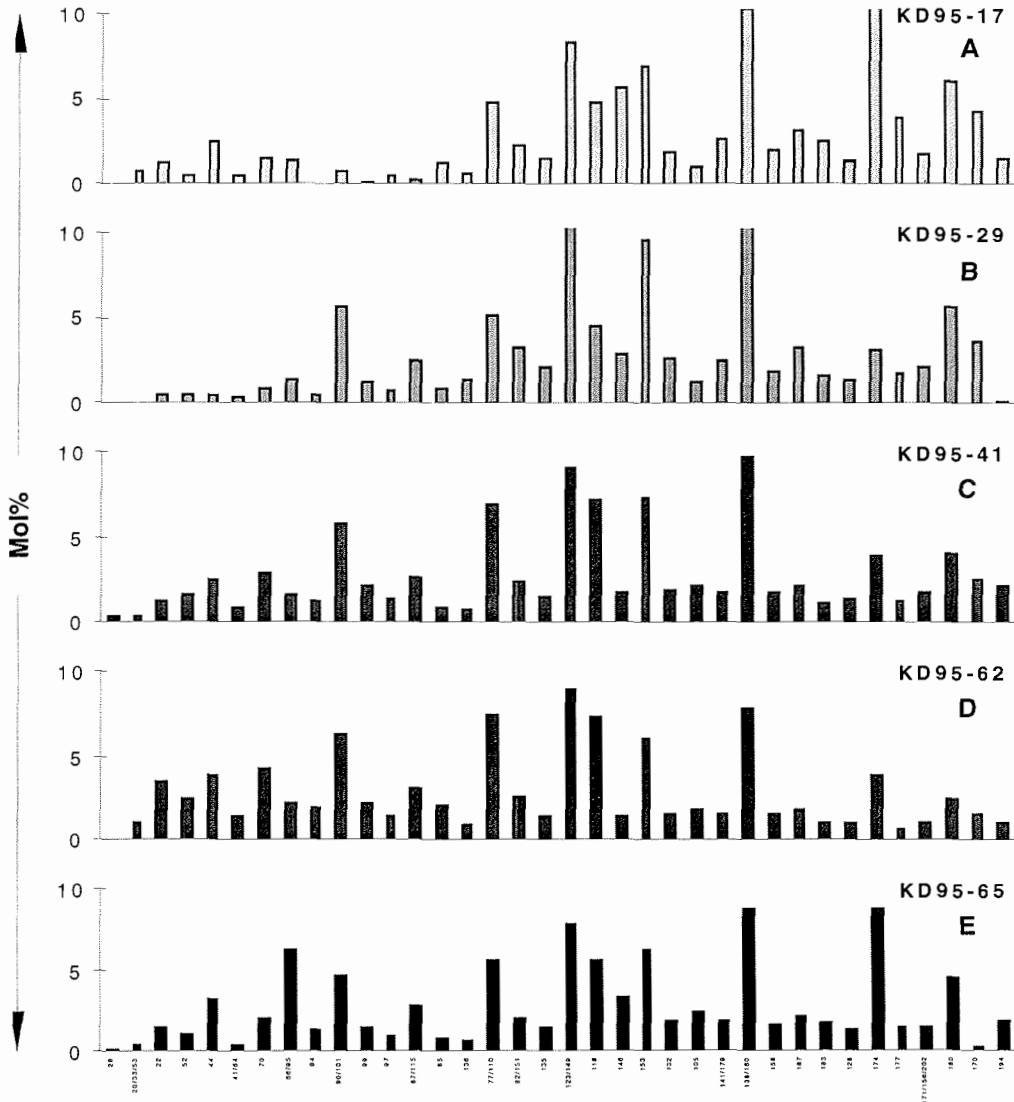


Abb. 6.12: CB-Zusammensetzung (Mol%) von Eispartikelproben

Aus dem nördlich an die Neusibirischen Inseln angrenzenden Gebiet der Laptevsee stammt die Probe KD95-17 (Abb. 6.12 A).

Abb. 6.12 B zeigt das Muster der Probe KD95-29 aus dem Gebiet der Yanamündung.

In den Abb. 6.12 C und D (S. 97) sind die Muster von Proben aus den Regionen der Laptevsee, die nördlich (KD95-62) und nordöstlich (KD95-41) an das Lenadelta angrenzen, dargestellt.

Aus dem Gebiet der Olenekmündung stammt die Probe KD95-65 (Abb. 6.12 E).

Abb. 6.12 A-E zeigen, daß die Proben verschiedener Regionen unterschiedliche CB-Muster aufweisen.

Die CB-Zusammensetzungen der Proben KD95-41 und KD95-62 (Abb. 6.12 C und D) aus dem Gebiet der Lenamündung weisen die größte Übereinstimmung im Bereich der mittel- bis hochchlorierten CB ( $n_{Cl} = 5-8$ ) auf. CB mit 4 oder weniger Chloratomen sind in der Probe KD95-62 in höheren prozentualen Anteilen vertreten als in der Probe KD95-41.

Die Proben KD95-17, -29 und -65 (Abb. 6.12 A, B und E) weisen auch im Vergleich zu den Proben aus dem Gebiet der Lenamündung (Abb. 6.12 C und D) deutliche Unterschiede in ihrer Zusammensetzung auf.

In der Eisprobe aus der Region der Neusibirischen Inseln (KD95-17) ist eine Akkumulation höherchlorierter CB ( $n_{Cl} \geq 7$ ) zu verzeichnen.

Die Probe KD95-29 aus der südöstlichen Laptevsee läßt im Vergleich zu den anderen Proben einen deutlich geringeren prozentualen Anteil niedrigchlorierter CB ( $n_{Cl} = 3-4$ ) erkennen.

Die Probe KD95-65 weist im Bereich der CB mit 5-6 Chloratomen eine klare Übereinstimmung mit den Proben aus dem Gebiet der Lenamündung auf, unterscheidet sich jedoch in der Zusammensetzung der niedrig- und hochchlorierten CB eindeutig von diesen Proben.

Beim Vergleich der Meßergebnisse der Kompartimente ist eine deutliche CB-Anreicherung von Wasser- über Partikel- zu Eispartikelproben zu erkennen. Bezüglich der CB-Konzentration, deren Mittelwert für Wasserproben bei 3.4 pg/L (ohne IK93-42 und -44) und für Partikelproben bei 8.1 pg/L liegt, weisen die Eispartikelproben eine mittlere Konzentration von 48.8 pg/L auf.

Bezüglich des organischen Kohlenstoffgehaltes müssen die Partikelproben differenziert betrachtet werden. Im Vergleich zu den Partikelproben der Expedition TD IV zeigen die Eispartikelproben wesentlich höhere  $\Sigma$ CB-Gehalte. Dies wird auch in Kap. 6.4 in den Abb. 6.19, S. 110 und 6.20, S. 110 deutlich. Der Vergleich der mittleren  $\Sigma$ CB-Gehalte der Eispartikelproben (115.2 pg/mg POC) und der Partikelproben der Expeditionen TD I und II (108.9 pg/mg POC) zeigt dagegen fast identische Werte.

Die Verknüpfung der Ergebnisse liefert einen Hinweis auf die Mechanismen der Neueisbildung:

Während die  $\Sigma$ CB-Konzentration (pg/L) von Partikeln zu Eispartikeln um den Faktor 6 zunimmt, bleiben die  $\Sigma$ CB-Gehalte (pg/mg POC) nahezu konstant. Dies bedeutet, daß die Partikel bei der Neueisbildung in hohem Maße akkumulieren, dabei aber ohne Veränderung des POC/CB-Verhältnisses in das Neueis eingebunden werden.

### 6.2.5 Beeinflussung der Ergebnisse durch Kontaminationen?

Zur Erörterung dieser Frage werden die Wasserproben der Stationen IK93-42 und IK93-44 betrachtet. Beide Stationen liegen im Gebiet erhöhter Schadstoffwerte in Wasser- und Partikelproben. Die Konzentrationen dieser Proben, 97 pg/L (IK93-44) und 1428 pg/L (IK93-42), weichen erheblich vom Mittelwert der übrigen Proben (3.4 pg/L) ab.

Die Vermutung, daß diese Proben während der Probenahme oder der Aufarbeitung kontaminiert wurden, liegt nahe. Die Einbeziehung der Pestizidanalyse widerlegt diese Vermutung jedoch. Die Proben IK93-42 und -44 weisen die mit Abstand höchsten  $\Sigma$ DDT-Konzentrationen (IK93-42: 107.1 pg/L, IK93-44: 8.6 pg/L) auf. Auch die  $\Sigma$ HCH-Konzentrationen dieser Proben zeigen die höchsten Werte (78.8 pg/L bzw. 82.9 pg/L) aller untersuchten Wasserproben. Die erhöhten Konzentrationen beider Pestizidgruppen schließen eine Kontamination aus. Eine Kontamination mit CB hätte keinen Anstieg der Pestizidkonzentrationen zur Folge. Eine zusätzliche Kontamination beider Proben durch Pestizide steht außerdem nicht im Einklang mit erhöhten Pestizidkonzentrationen in anderen Proben, z.B. IK93-53 (51.7 pg/L) und LN96-20 (60.1 pg/L).

Die Diskussion der ermittelten Schadstoffwerte der Wasserproben läßt unter Einbeziehung der Strömungsverhältnisse, der Bathymetrie und Sedimentologie sowie der vorherrschenden Eisverhältnisse keine eindeutigen Rückschlüsse auf die erhöhten Kontaminationen in der Region zwischen 74°30' N und 75°00' N zu. Dethleff (1995) hat in diesem Bereich ebenfalls erhöhte CB-Konzentrationen (60-1250 pg/L) in Wasserproben festgestellt. In Hinsicht auf die CB-Konzentrationen der Wasserproben der Stationen IK93-42 und -44 könnte daher vom Vorhandensein hochbelasteter Punktquellen ausgegangen werden.

### 6.3 Saisonale Variabilitäten

Ein saisonaler Vergleich der untersuchten Schadstoffgruppen ermöglicht das Erkennen von jahreszeitabhängigen Schwankungen der Schadstoffkonzentrationen und -gehalte, die durch physikalische, ozeanographische, hydrologische, meteorologische und biologische Prozesse hervorgerufen werden. Beispiele hierfür sind Eisbildung und Eisschmelze, Schwankungen des Einstroms von Wassermassen aus Ozeanen, Meeren und Flüssen, biologische Aktivitäten, vor allem die Primärproduktion und turnusmäßige Wetteränderungen, die jahreszeitbedingte Niederschlagsmengen zur Folge haben.

Die Untersuchung saisonaler Variabilitäten bedingt eine zeitlich und flächenmäßig dichte Probenahme. Es muß auf das Auftreten natürlicher Prozesse (s.o.), die zu Veränderungen der bestehenden Spurenstoffbelastung im Probenahmegebiet führen können, nach Möglichkeit kurzfristig mit einer Probenahme reagiert werden. Eigene Untersuchungen in der Ostsee haben gezeigt, daß zur Analyse saisonaler Variabilitäten, die durch eine Algenblüte hervorgerufen werden, eine mindestens zweiwöchentliche Probenahme vor und nach dem Ereignis sowie eine wöchentliche Probenahme während der Algenblüte notwendig ist (Utschakowski, 1995). Auf diese Weise können Adsorptionsprozesse organischer Spurenstoffe an neugebildeten biologischen Partikeln sowie deren Vertikaltransport durch die Wassersäule in die Oberflächensedimente studiert werden.

Aufgrund der großen Entfernung der Laptevsee, der in arktischen Gewässern äußerst komplizierten Logistik, des hohen finanziellen Aufwandes und stark beschränkter

Probenahmezeit war eine solche räumlich und zeitlich dichte Probenahme zur (ganzjährigen) Kontrolle saisonaler Schwankungen im Bereich der Laptevsee nicht möglich.

Im folgenden wird die Eignung der analysierten Proben unterschiedlicher Kompartimente und Expeditionen zur Untersuchung saisonaler Variabilitäten der Schadstoffkonzentrationen, -gehalte und -verteilungen besprochen.

Die untersuchten Sedimentproben wurden während der Expeditionen TD I (1993) und TD II (1994) in den Monaten August und September gewonnen. Aufgrund fehlender jahreszeitbedingter Faktoren in diesem Probenahmezeitraum ist eine Untersuchung saisonaler Variabilitäten anhand dieser Proben nicht möglich.

Die untersuchten Neueisproben der Expedition TD III sind in zeitlich dichter Folge im Oktober 1995 gewonnen worden. Auch für diesen Probenotyp können keine saisonal spezifischen Aussagen getroffen werden, da in dem kurzen Beprobungszeitraum keine typischen, jahreszeitabhängigen Veränderungen oben genannter, natürlicher Faktoren zu verzeichnen waren.

Der Probensatz der Wasser- und Partikelproben umfaßt Proben der Expeditionen TD I und TD II aus dem Spätsommer/Herbst und Proben der Expeditionen TD IV aus der Zeit vom Winterende bis zum beginnenden Frühjahr. Da die Probenahme während der Expedition TD I und TD II das Gebiet der gesamten südlichen Laptevsee umfaßte (s. Abb. 5.1, S. 59), während die TD IV-Expedition nur das unmittelbare Umfeld des Lenadeltas einbezog (s. Abb. 5.6, S. 68), können auch diese Proben nur bedingt verglichen werden. Da die Proben zusätzlich aus verschiedenen Jahren stammen, können interannuelle Schwankungen saisonaler Variabilitäten überlagert sein. Ein Beispiel hierfür sind die in Kap. 6.2.2 beschriebenen unterschiedlichen CB-Muster in Partikelproben der Expeditionen TD I und TD II (s. auch Abb. 6.8, S. 91 und Abb. 6.9, S. 92).

Für diese Proben ist aus den genannten Gründen keine saisonale Beschreibung möglich.

Die Diskussion saisonal abhängiger Ereignisse beschränkt sich daher auf die Proben der Expedition TD IV (1996).

Während dieser Expedition wurden Proben auf der Lena und auf der an das Lenadelta angrenzenden Laptevsee zum Ende des Winters zunächst bei noch geschlossener Festeisdecke gewonnen. Zu dieser Zeit war die Lena mit einer geschlossenen Eisdecke bedeckt, der Lenaausstrom war auf ein Minimum beschränkt (s. Kap. 2, Abb. 2.2, S. 14). Die Wassermassen zu dieser Zeit sind durch niedrige TSM-Konzentrationen und hohe, fließwassertypische Silikatkonzentrationen bis 4600 µg/L gekennzeichnet (Pivovarov et al., 1998).

Weitere Proben wurden zu Beginn des Lenaaufbruchs gewonnen. Hierbei wurden die Eismassen von nachfließendem Schmelzwasser aus dem Hinterland überflutet. Der Beginn des Flußaufbruchs ist durch deutlich steigende TSM-Konzentrationen (> 1 mg/L) und sinkende Silikatkonzentrationen im Flußwasser gekennzeichnet (Pivovarov et al., 1998). Die Verbreitung dieser Wassermassen im an das Lenadelta grenzenden Bereich der Laptevsee konnte durch Nährstoff- und TSM-Konzentrationsmessungen (Pivovarov et al., 1998) sowie durch optische Beobachtungen verfolgt werden.

Bis zu 20 Tage nach Beginn des Lenaaufbruchs konnten weitere Partikelproben gewonnen werden. Die TSM-Konzentration im Flußwasser war bis zu diesem

Zeitpunkt auf bis zu 37 mg/L gestiegen, die Silikatkonzentration dagegen auf Werte um 2000 µg/L gefallen (Pivovarov et al., 1998).

Durch die Probenahme in ein- bis zweiwöchigem Abstand an einigen Stationen wurden kurzzeitig aufeinanderfolgende, saisonale Ereignisse durch die Probenahme erfaßt.

### 6.3.1 Wasserproben

Die  $\Sigma$ CB-Konzentrationen der Wasserproben im zeitlichen Verlauf der Expedition TD IV gibt Abb. 6.13 wieder.

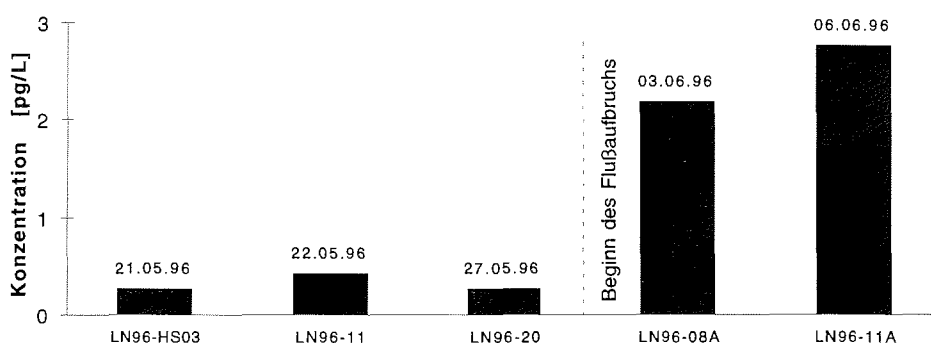


Abb. 6.13:  $\Sigma$ CB-Konzentrationen [pg/L] von Wasserproben verschiedener Stationen im Verlauf der Expedition TD IV

Die  $\Sigma$ CB-Konzentrationen nahmen im Verlauf der Expedition TD IV zu. Dies entspricht auch dem Trend der Konzentrationsänderungen der Partikelproben im Verlauf der Flußaufbruchs (s. Abb. 6.14, S. 102).

Für die Zeit vor dem Lenaauflauf (Mitte bis Ende Mai 1996, Stationen LN96-HS03, -11 und 20) wurden sowohl im östlichen Lenadelta ('Hausstation' LN96-HS03), als auch im Bereich des östlichen (LN96-11) und nördlichen (LN96-20) Ausstrombereiches in die Laptevsee deutlich niedrigere Konzentrationen (0.3-0.6 pg/L) als zum Beginn des Flußaufbruchs (Ende Mai bis Anfang Juni 1996, Stationen LN96-08A und -11A) bestimmt. Zu diesem Zeitpunkt waren die Konzentrationen auf Werte von 2.2-2.8 pg/L angestiegen. Dies entspricht einem Konzentrationsanstieg um den Faktor 4 bis 9. Die ermittelten  $\Sigma$ CB-Konzentrationen zum Beginn des Flußaufbruchs liegen im Bereich des Mittelwerts von 4.3 pg/L der Wasserproben der Spätsommer/Herbst-Expeditionen TD I und TD II (s. Kap. 5.1, Tab. 5.1, S. 60).

Die Extraktion ausreichender Wassermengen zur Bestimmung der Konzentrationen von in Wasser gelösten Schadstoffen nach dem ersten Drittel des Juni 1996 war aufgrund der erheblich gestiegenen Partikelkonzentration und dem dadurch notwendigen häufigen Filterwechsel (alle 2-7 L) nicht möglich. Die Belegung einer XAD-2-Säule mit zur Analyse ausreichenden Mengen von organischen Spurenstoffen hätten die Verwendung von ca. 20 Glasfaserfiltern notwendig gemacht.

Eine Erhöhung der Konzentration gelöster CB im weiteren Verlauf des Flußaufbruchs ist nach den für Wasser- und Partikelproben ermittelten Daten, die

jeweils eine steigende Tendenz im Verlauf des Probenahmezeitraumes aufweisen, wahrscheinlich.

Die Pestizidkonzentrationen der untersuchten Proben spiegeln diesen Trend nicht wieder (s. Kap. 5.1, Tab. 5.2, S. 61 und Abb. 5.2, S. 62). Weder für die  $\Sigma$ DDT- noch für die  $\Sigma$ HCH-Konzentrationen konnte ein Anstieg im Verlauf des Flußaufbruchs festgestellt werden.

Die Verhältnisse der HCH-Isomere zueinander zeigen in den Wasserproben der Expedition TD IV eine hohe Konstanz (s. Kap. 5.1, Abb. 5.3, S. 62). Gleiche Isomerenverhältnisse bei unterschiedlichen Konzentrationen sprechen für eine gemeinsame Quelle der qualifizierten Pestizide. Die Anreicherung in den untersuchten Wassermassen scheint dabei nicht abhängig vom Stadium des Flußaufbruchs zu sein.

### 6.3.2 Partikelproben

#### Konzentrationen

Der durch die Wasserproben vorgezeichnete Trend sich erhöhender CB-Konzentrationen im Verlauf des Flußaufbruchs wird durch die CB-Konzentrationen in Partikelproben (s. Kap. 5.3) bestätigt.

Die ermittelten  $\Sigma$ CB-Konzentrationen für alle im Verlauf der Expedition mehrfach beprobten Stationen sind in Abb. 6.14 dargestellt.

Die Abbildung verdeutlicht, daß an allen Stationen unabhängig von ihrer Lage (s. Kap. 5.3, Abb. 5.6, S. 68) die  $\Sigma$ CB-Konzentrationen der Partikelproben im jahreszeitlichen Verlauf Winter-Frühjahr mit dem Aufbrechen der Lena zunehmen.

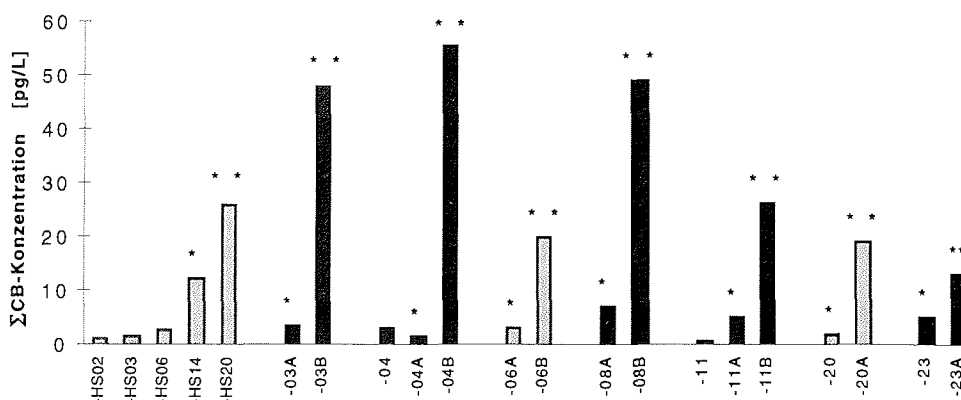


Abb. 6.14:  $\Sigma$ CB-Konzentrationen in Partikelproben der im Verlauf der Expedition TD IV (LN96) mehrfach beprobten Stationen

o.A. vor Beginn des Flußaufbruchs (Mitte bis Ende Mai 1996)

\* zu Beginn des Flußaufbruchs (Ende Mai-Anfang Juni 1996)

\*\* nach Ausbreitung der Wassermassen des Flußaufbruchs (ab Anfang Juni 1996)

Neben in der Literatur beschriebenen erhöhten Partikelfrachten während der Sommerflut (Milliman & Meade, 1983; Gordeev & Sidorov, 1993; Alabyan et al., 1995) werden nach den im Rahmen der Arbeit ermittelten Untersuchungsergebnissen mit



dem Aufbrechen der Lena im Frühjahr ebenfalls deutlich erhöhte POC- und CB-Frachten durch die Lena in die Laptevsee eingetragen.

Die  $\Sigma$ CB-Konzentrationen der untersuchten Proben korrelieren unabhängig von der Zeit der Probenahme mit den POC-Konzentrationen der Proben. Dies wird in Kap. 6.4.4, Abb. 6.19, S. 110 anschaulich dargestellt.

Ein Vergleich der mittleren  $\Sigma$ CB-Konzentrationen der Partikelproben der Expeditionen TD I und TD II (Kap. 5.2, Tab. 5.3, S. 64) mit den  $\Sigma$ CB-Konzentrationen der Partikelproben der Expedition TD IV zeigt folgendes:

Die mittlere  $\Sigma$ CB-Konzentration in Partikelproben während der Expeditionen TD I und TD II beträgt 8.1 pg/L. Mit  $\Sigma$ CB-Konzentrationen von 0.6 bis 7.6 pg/L vor und zu Beginn des Flußaufbruchs liegen die während der Expedition TD IV gewonnenen Partikelproben unter bzw. bei diesem Mittelwert. Ein bis zwei Wochen nach Beginn des Lenaaufbruchs wurden in Partikelproben  $\Sigma$ CB-Konzentrationen bis zu 55 pg/L aus dem Lenadelta und der unmittelbar daran angrenzenden Region der Laptevsee ermittelt. Diese Tatsache spricht dafür, daß die suspendierte Fracht der Lena eine Hauptquelle des Schadstoffeintrags in die Laptevsee darstellt.

Eine Abschätzung des Schadstoffeintrags durch die Lena in die Laptevsee unter Berücksichtigung der saisonalen Unterschiede des Ausstroms zwischen der Sommerflut und der übrigen Zeit des Jahres sowie damit verbundener verringerter Partikel- und POC-Fracht wird in Kap. 6.7, Bilanz des fluviatilen Schadstoffeintrags, gegeben.

#### *CB-Zusammensetzungen*

In Abb. 6.15, S. 104 sind CB-Muster von Partikelproben der Expedition TD IV dargestellt.

Der erste Teil der Darstellung (Abb. 6.15 A, B und C) zeigt Muster von Proben, die zum Beginn des Lenaaufbruchs im Lenadelta (LN96-HS06, 'Hausstation') und im östlich an das Delta angrenzenden Bereich des Laptevsee gewonnen wurden (LN96-06A und -08A).

Im zweiten Teil (Abb. 6.15 D, E und F) werden Muster von Proben vorgestellt, die nach dem Aufbruch der Lena und der dadurch bedingten Verbreitung von hoch mit Partikeln angereicherten Wassermassen gewonnen wurden. Diese Proben stammen ebenfalls aus dem Lenadelta und dem östlich angrenzenden Bereich der Laptevsee (s. auch Kap. 5.3, Abb. 5.6, S. 68).

In allen Proben weisen die Kongenere 90/101, 77/110, 123/149, 153 und 138/160 (Penta- und Hexachlorbiphenyle) die höchsten prozentualen Anteile auf.

Proben, die im gleichen Probenahmezeitraum (6.15 A, B und C sowie 6.15 D, E und F) gewonnen wurden, weisen eine nahezu identische CB-Verteilung auf.

Die Muster der Proben nach Beginn des Flußaufbruchs (Abb. 6.18 D, E, F) verdeutlichen die Anreicherung höherchlorierter Kongenere (CB 153 und in den Abb. nach rechts folgende) und die prozentuale Abnahme von CB mit niedrigerem Chlorierungsgrad (CB 31, 28, 20/33/53, 52, 41/64, 74 und 66/95) im Vergleich zur Verteilung der CB in den Proben zu Beginn des Flußaufbruchs (Abb. 6.15 A, B und C).

6. Diskussion der Meßergebnisse

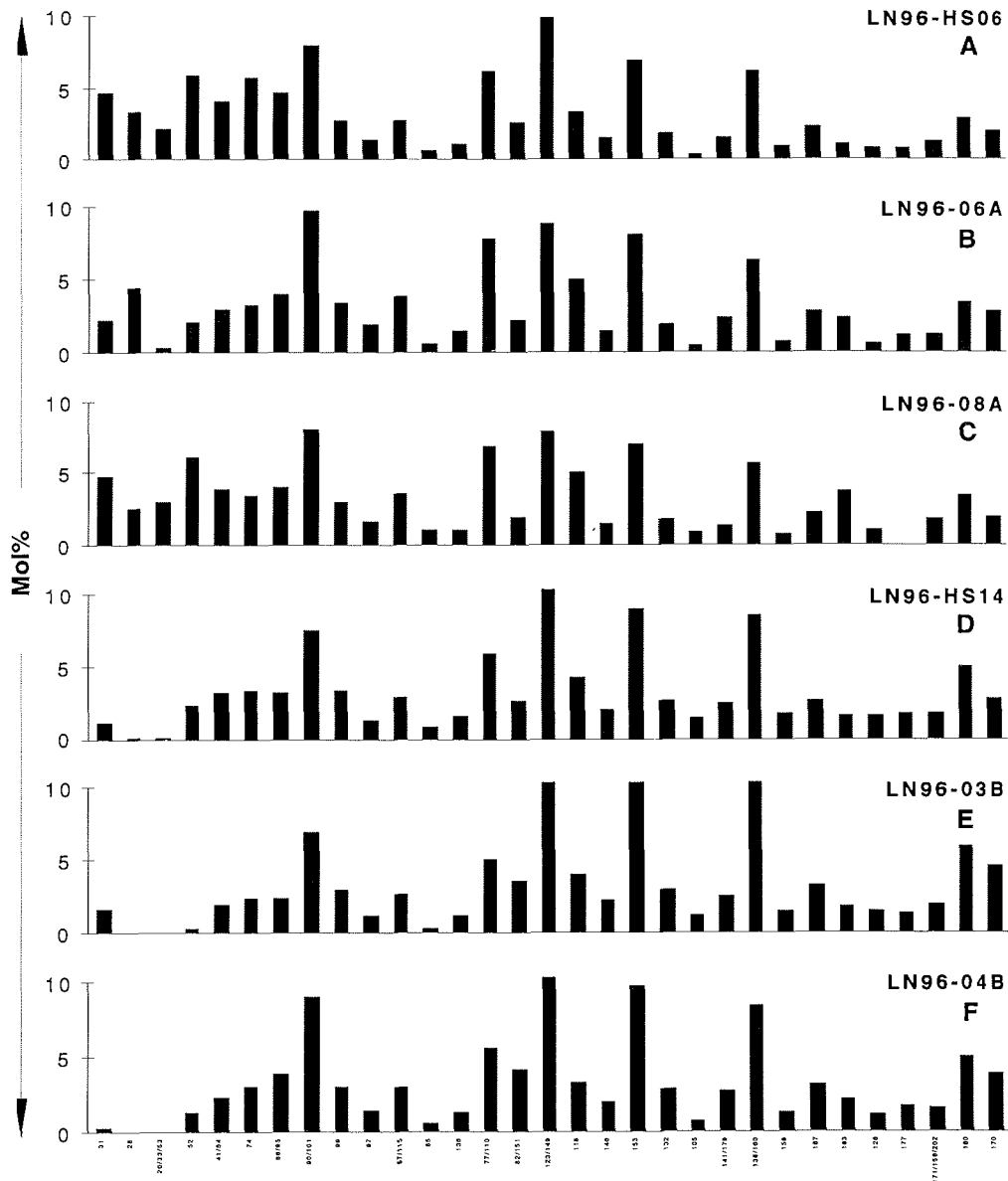


Abb. 6.15: CB-Zusammensetzung (Mol%) von Partikelproben der Expedition TD IV zu verschiedenen Stadien des Lenaufbruches  
 A, B, C zu Beginn des Flußaufbruches; D, E, F nach der Verbreitung partikelreicher Wassermassen aus der Lena in die angrenzende Laptevsee

## 6.4 Vergleich der Kompartimente

Ein Vergleich von Spurenstoffkonzentrationen, -gehalten und -zusammensetzungen in den verschiedenen untersuchten Kompartimenten ermöglicht die Interpretation der Verteilung von Schadstoffen zwischen Wasser und Partikeln sowie eine Analyse des Vertikaltransports aus der Wassersäule über Partikel in das Sediment.

Durch den Vergleich von CB-Mustern (Mol%) können z.B. die Anreicherung und das Abbauverhalten einzelner CB-Kongenere in den unterschiedlichen Kompartimenten studiert werden. Verschiedene CB-Muster in Proben eines Kompartimentes können auch ein Hinweis auf Quellen unterschiedlicher Zusammensetzung sein.

Zur Untersuchung der oben genannten Faktoren eignen sich daher insbesondere Proben von Stationen, die in mindestens zwei Kompartimenten beprobt wurden.

### 6.4.1 $\Sigma$ CB-Konzentrationen und -gehalte

In Tab. 6.1 sind die während der Expeditionen TD I, TD II und TD IV in mehreren Kompartimenten beprobten Stationen sowie die ermittelten Schadstoffkonzentrationen und -gehalte aufgelistet.

Aus den in der Tabelle angegebenen Werten können relative Verhältnisse zwischen den  $\Sigma$ CB-Konzentrationen und  $\Sigma$ CB-Gehalten der untersuchten Kompartimente der jeweiligen Stationen ermittelt werden. Ein konstantes Verhältnis z.B. von  $\Sigma$ CB-Konzentrationen in Wasser- und Partikelproben oder von  $\Sigma$ CB-Gehalten in Partikelproben und Sedimentproben würde auf eine gegenseitige Abhängigkeit der Gehalte in den Kompartimenten hinweisen.

Tab. 6.1:  $\Sigma$ CB-Konzentrationen und -Gehalte der in 2 oder 3 Kompartimenten beprobten Stationen

	Wasserproben	Partikelproben		Sedimentproben	
	$\Sigma$ CB-Konz. [pg/L]	$\Sigma$ CB-Konz. [pg/L]	$\Sigma$ CB-Gehalt [pg/mg POC]	$\Sigma$ CB-Gehalt [pg/g DW]	$\Sigma$ CB-Gehalt [pg/mg POC]
IK93-07	1.48	3.56	43.4	270.0	13.22
IK93-21	4.40	6.31	106.3	480.6	32.65
IK93-42	1428	23.9	424.1	332.6	27.34
IK93-44	97.3	3.98	45.6	1042.4	227.90
IK93-50		18.7	506.7	1988.8	225.00
IK93-53	7.15	1.01	61.3	347.2	21.71
IK93-60	2.84	20.9	162.1		
IK93-61		7.84	50.9	182.1	28.03
IK93-70	1.54	1.29	96.9	432.4	34.14
IK93-Z2		15.7	72.0	400.6	16.43
IK93-Z4	6.01	1.42	22.3	411.2	24.74
IK93-Z5	8.01	7.33	22.5	340.5	27.68
PM94-45	11.67	19.7	175.6		
PM94-51	2.61	22.3	285.8		
PM94-63	2.02	2.62	22.8		
PM94-64	0.07	3.64	38.7		
LN96-HS03	0.26	1.52	58.5		
LN96-08A	2.19	7.23	32.3		
LN96-11	0.55	0.64	8.3		
LN96-11A	2.77	5.08	15.0		
LN96-20	0.26	2.16	58.9		

Die berechneten Verhältnisse zeigen für keines der möglichen Kompartimentenpaare ein konstantes Verhältnis in den verschiedenen Stationen. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß z.B. die  $\Sigma$ CB-Gehalte in Sedimenten dem Einfluß unterschiedlich mit Schadstoffen angereicherten, sedimentierten Partikeln und somit langzeitlicheren Schwankungen unterworfen sind als  $\Sigma$ CB-Konzentrationen in Partikelproben und insbesondere in Wasserproben.

Ursachen für die schlechte Übereinstimmung der Wasser-/Partikelkonzentrationen bzw. -gehalte werden im Rahmen einer Korrelationsanalyse der Verteilungskoeffizienten ( $\log K_d$  gegen  $\log K_{ow}$ , s. Kap. 6.4.3) diskutiert.

### 6.4.2 CB-Zusammensetzung

Durch Vergleich der CB-Zusammensetzungen von Proben verschiedener Kompartimente können Aussagen über die CB-Akkumulation in den Kompartimenten und z.T. auch über den Abbau in Sedimenten getroffen werden. In Abb. 6.16 ist beispielhaft die CB-Zusammensetzung der Wasser-, Partikel und Sedimentproben der Station IK93-44 gegenübergestellt.

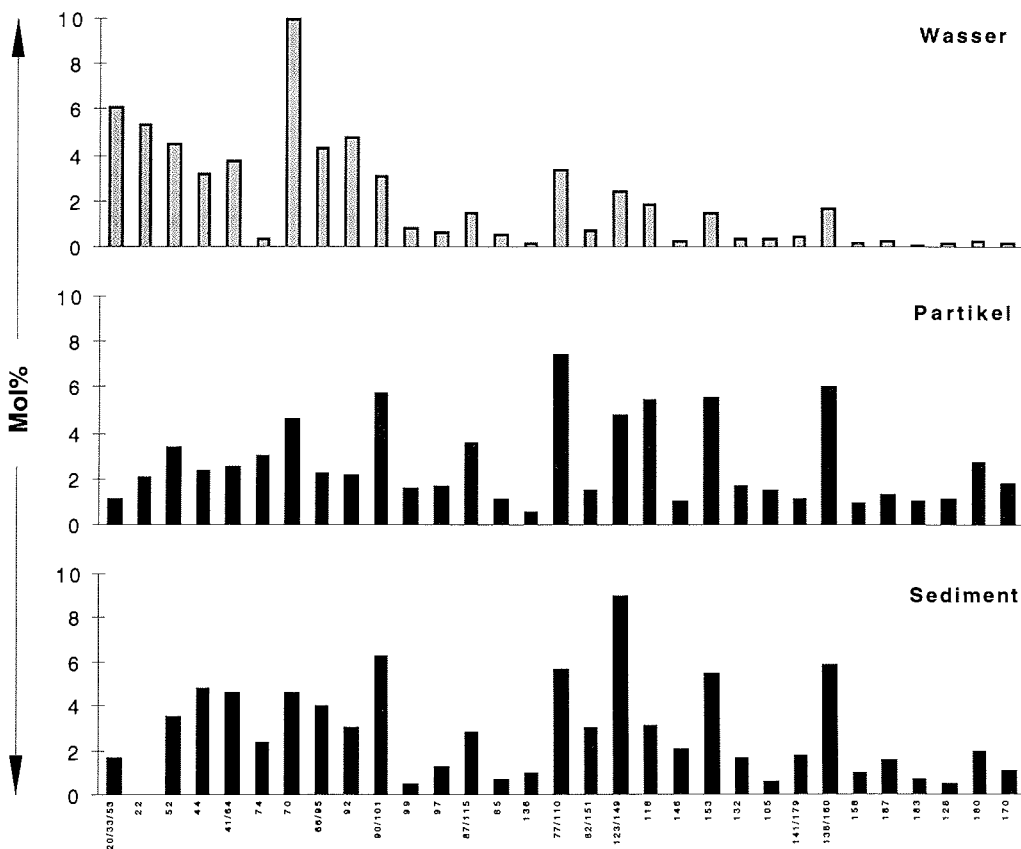


Abb. 6.16: CB-Zusammensetzung der Wasser-, Partikel- und Sedimentproben der Station IK93-44 (TD I)

In der Abbildung sind deutliche Unterschiede in der CB-Zusammensetzung der Kompartimente Wasser, Partikel und Sediment zu erkennen.

Entsprechend ihrer größeren Polarität sind niedrigchlorierte CB (linker Teil der Abb. 6.16, S. 106.) in höheren prozentualen Anteilen in der Wasserprobe enthalten als weniger polare hochchlorierte Kongenere (rechter Teil der Abb. 6.16).

Hochchlorierte Kongenere sind nach einem Modell von Duinker (1986) in höherem Maße an Partikel assoziiert als niedrigchlorierte. Dieses Modell wird durch die in Abb. 6.16 dargestellten CB-Muster bestätigt.

Oberflächensedimente bestehen zum Teil aus frisch sedimentierten Partikeln. Die Muster der Oberflächensedimente können daher denen der Partikelproben ähnlich sein. Je nach Sedimentationsrate sind die Oberflächensedimente (0-2 cm) jedoch verschieden alt. Im Zeitraum der Bildung der Sedimentoberflächenschicht können somit unterschiedliche Wassermassen und biologische Ereignisse (z.B. Algenblüten) Einfluß auf die CB-Zusammensetzung genommen haben. Zusätzlich unterliegen organische Spurenstoffe in Sedimenten mikrobiellen Abbaumechanismen, die z.B. zu einer Dechlorierung von CB führen können (Brown et al., 1987; Ye et al., 1992; Abramowicz et al., 1993; Alder et al., 1993). Die CB-Zusammensetzung im Sediment muß daher nicht zwingend mit der Zusammensetzung in den Partikeln der gleichen Station übereinstimmen.

Die Muster der Partikel- und Sedimentproben der Station IK93-44 der Expedition TD I zeigen eine fast übereinstimmende Zusammensetzung. In Abb. 6.16 ist im Sediment im Vergleich zu Partikeln eine leichte Reduzierung hochchlorierter CB zu erkennen. Dies ist im Fall einer reduktiven anaeroben Dechlorierung chlorierter Biphenyle im Sediment (Alder et al., 1993) mit einer Anreicherung niedrigchlorierter CB verbunden.

Für Wasser- und Partikelproben der Expedition TD II (PM94) und TD IV (LN96) wurden keine so deutlichen Unterschiede in der CB-Zusammensetzung gefunden.

#### 6.4.3 Verteilungskoeffizienten

Der Verteilungskoeffizient  $K_d$  eines CB-Kongenens wird aus dem Gehalt des Kongenens im suspendierten Material (partikulär assoziierte CB [pg/g]) und dem Gehalt desselben Kongenens im Wasser (gelöste CB [pg/g]) berechnet (s. Kap. 2.2.1).

Durch Vergleich von  $\log K_d$  und  $\log K_{ow}$  einzelner CB kann das Modell einer positiven Korrelation beider Größen (Duinker, 1986) überprüft werden.

In Abb. 6.17, S. 108 werden  $\log K_{ow}$ - und  $\log K_d$ -Werte von Proben der Expeditionen TD I (IK93) und TD II (PM94) gegenübergestellt ( $\log K_{ow}$ -Werte nach Hawker & Connell, 1988). Wie in Kap. 5.2 beschrieben, konnten nur von wenigen Proben die TSM-Konzentrationen exakt ermittelt werden. Die dargestellten Ergebnisse können daher nur einen ungefähren Trend widerspiegeln.

Die Abbildung verdeutlicht, daß in den Wasser- und Partikelproben der Laptevsee während der Expeditionen TD I und TD II lediglich für die Proben IK93-44 und IK93-53 der Trend einer proportionale Beziehung zwischen  $\log K_d$  und  $\log K_{ow}$  festzustellen ist.

Beide Proben zeigen für keine der untersuchten Größen (CB-Konzentration in Wasserproben, CB-Konzentration in Partikelproben, TSM- oder POC-Konzentration) signifikante Übereinstimmung.

6. Diskussion der Meßergebnisse

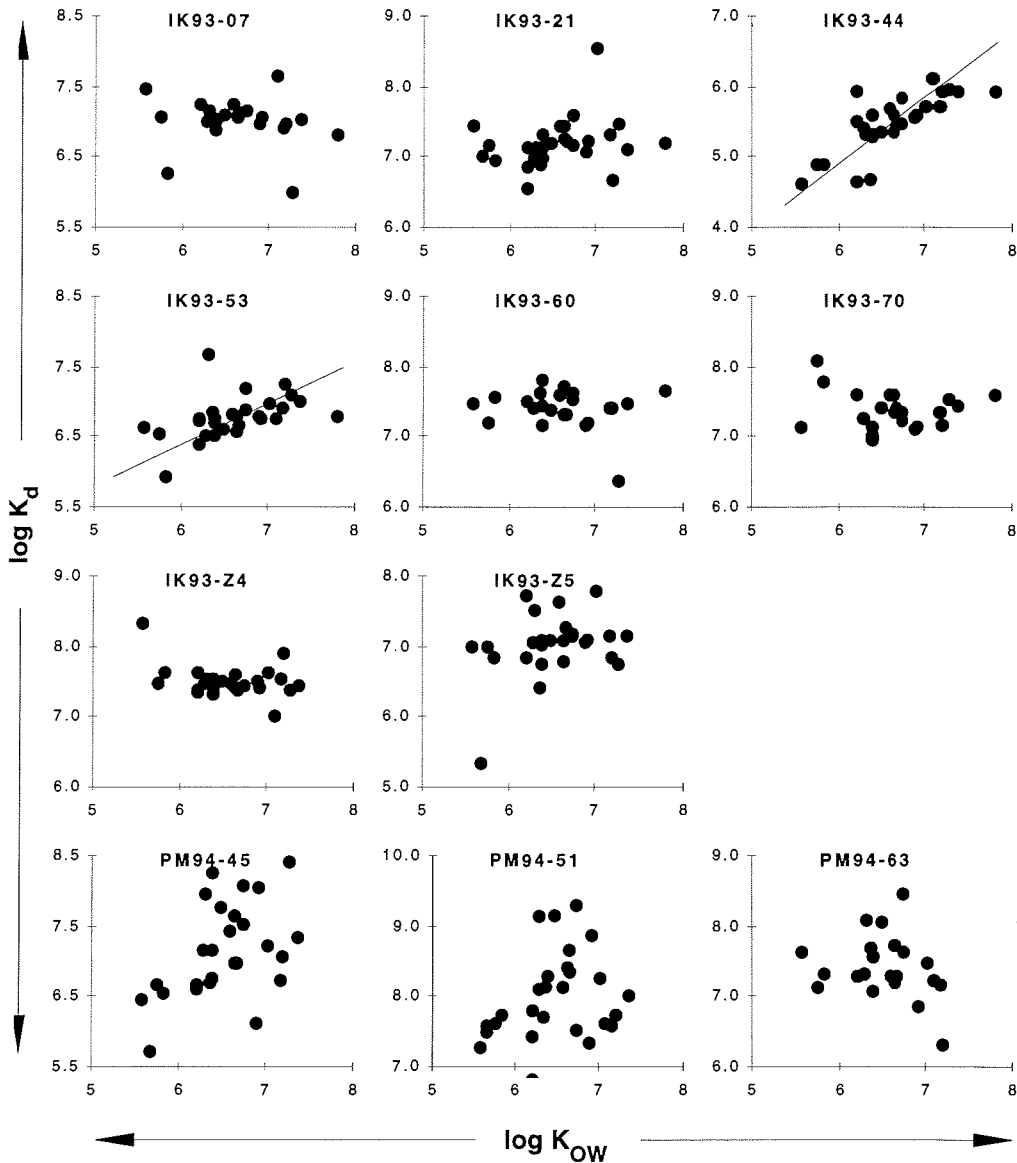


Abb. 6.17:  $\log K_d$  gegen  $\log K_{ow}$  und Korrelationstendenzen (Linien) für individuelle CB Kongenere in Wasser- und Partikelproben der Expeditionen TD I und TD II

Die relativ schlechte Korrelation von  $\log K_d$  und  $\log K_{ow}$  für diese Proben kann verschiedene Ursachen haben. Eine mögliche Erklärung sind Prozesse, die sowohl Einfluß auf die Partikelkonzentration als auch auf die Zusammensetzung der Partikel haben können (z.B. Algenblüte, Algenwachstum, Eisbildung). Da die Einstellung des Gleichgewichtes für die Verteilung zwischen gelöster und partikulärer Phase der einzelnen Kongenere von unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten geprägt ist, nimmt bei Partikelkonzentrationsschwankungen die Gleichgewichtseinstellung der

einzelnen Kongenere verschieden lange Zeit in Anspruch. In der Folge korreliert der für nicht im Gleichgewicht befindliche Kongenere berechnete logarithmierte Verteilungskoeffizient  $K_d$  nicht mit dem jeweiligen  $\log K_{OW}$ .

Ein weitere Ursache für die schlechte Korrelation kann in der Bestimmung der  $K_{OW}$ -Werte liegen. Die von Hawker & Connell (1988) ermittelten und für die Korrelationsbestimmung zugrundegelegten  $K_{OW}$ -Werte müssen nicht unter allen Bedingungen konstant sein. So können insbesondere Temperatur und Salzgehalt Einfluß auf diese Größe nehmen.

In Abb. 6.18 werden  $\log K_{OW}$ - und  $\log K_d$ -Werte von individuellen CB-Kongenere aus Wasser- und Partikelproben der Expeditionen TD IV gegenübergestellt ( $\log K_{OW}$ -Werte nach Hawker & Connell, 1988).

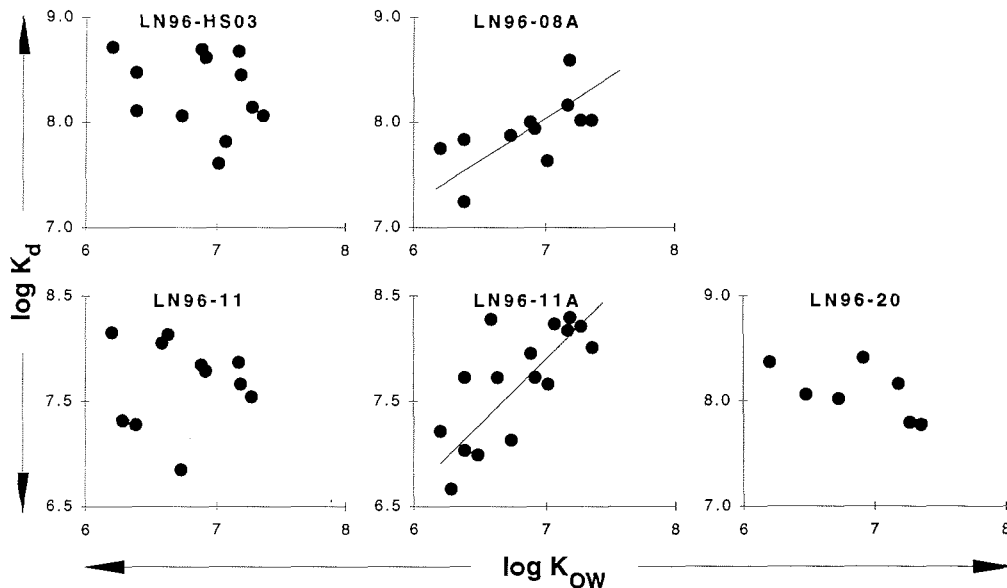


Abb. 6.18:  $\log K_d$  gegen  $\log K_{OW}$  und Korrelationstendenzen (Linien) für individuelle CB-Kongenere in Wasser- und Partikelproben der Expedition TD IV

Die Abbildung verdeutlicht, daß in den Wasser- und Partikelproben der Laptevsee während der Expedition TD IV lediglich für die Proben LN96-08A und -11A Tendenzen für eine positive Korrelation der Verteilungskoeffizienten festzustellen ist.

Wie für die Proben der Expeditionen TD I und TD II beschrieben (s.o.), kann eine schnelle Änderung der Partikelkonzentration und ein in der Folge gestörtes Gleichgewicht der Verteilung einzelner Kongenere zwischen gelöster und partikulärer Phase die Ursache für eine fehlende Korrelation sein. Insbesondere die starke Beeinflussung des Meerwassers durch Schmelzwasser während des Flußaufbruchs und eine einsetzende Algenblüte an der unteren Eiskante (eigene Beobachtung) führen zu den erwähnten Schwankungen der Partikelkonzentration.

#### 6.4.4 Korrelationsanalyse CB-/POC-Konzentrationen

Ein weiterer Parameter, der Einfluß auf die CB-Konzentrationen in Partikelproben nehmen kann, ist die POC-Konzentration. Zur Untersuchung einer Abhängigkeit von  $\Sigma$ CB- und POC-Konzentrationen werden beide Größen graphisch gegenübergestellt. Abb. 6.19 zeigt die Beziehung zwischen der POC- und der  $\Sigma$ CB-Konzentration der Partikelproben, die während der Expedition TD IV gewonnen wurden.

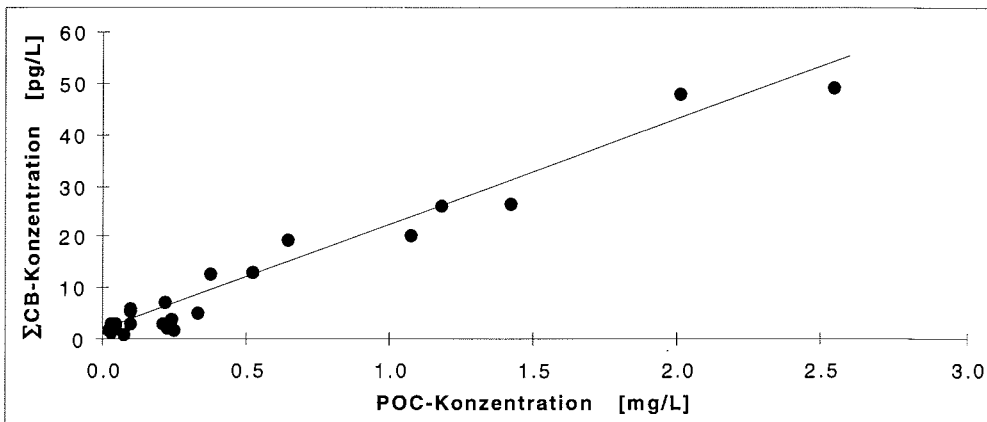


Abb. 6.19:  $\Sigma$ CB-Konzentrationen gegen POC-Konzentrationen mit Regressionsgerade (Partikelproben der Expedition TD IV)

Aus den in Abb. 6.19 dargestellten  $\Sigma$ CB- und POC-Konzentrationswerten kann eine Regressionsgeradengleichung bestimmt werden. Der Anstieg der POC-Konzentration ist demnach linear mit einem Anstieg der CB-Konzentration verbunden. Die Steigung beträgt 20.2 pg  $\Sigma$ CB/mg POC (Standardfehler = 2.9 pg  $\Sigma$ CB/mg POC).

Abb. 6.20 zeigt die Beziehung zwischen der POC- und der  $\Sigma$ CB-Konzentration der Eispartikelproben, die während der Expedition TD III gewonnen wurden.

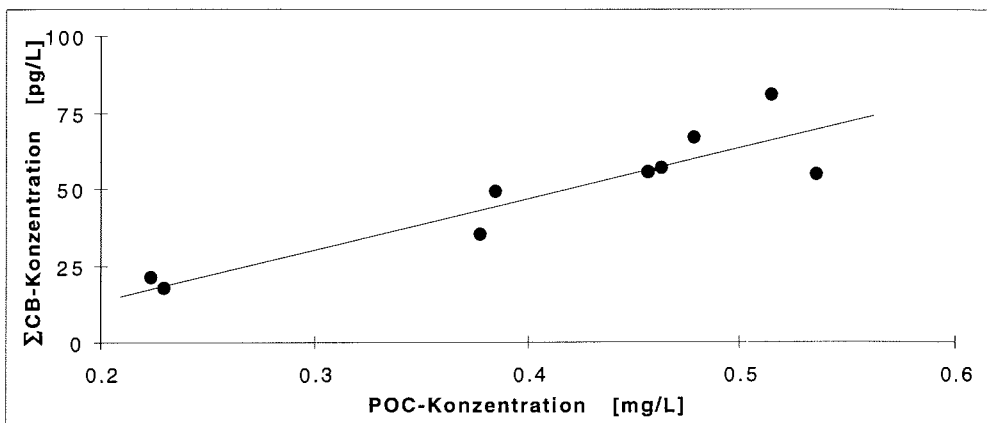


Abb. 6.20:  $\Sigma$ CB-Konzentrationen gegen POC-Konzentrationen mit Regressionsgerade (Eispartikelproben der Expedition TD III)



Die entsprechend der Korrelationsanalyse für Partikelproben durchgeführte Analyse für Eispartikelproben ergab ebenfalls einen linearen Zusammenhang zwischen  $\Sigma$ CB- und POC-Konzentrationen.

Die aus der Regressionsanalyse ermittelte Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt 165 pg  $\Sigma$ CB/mg POC, der Standardfehler beträgt 9.1 pg  $\Sigma$ CB/mg POC.

Sowohl für suspendierte Partikel als auch für in Neueis eingebundene Partikel besteht demnach ein linearer Zusammenhang zwischen  $\Sigma$ CB- und POC-Konzentration.

In Kap. 2.1.3 ist der Mechanismus der Partikeleinbindung in Neueis durch 'suspension freezing' beschrieben. Hierbei ist die Frage zu klären, in welchem Maße Partikel, organischer Kohlenstoff und CB bei diesem Mechanismus der Neueisbildung akkumuliert werden.

Unter Einbeziehung der Analyseergebnisse von Partikelproben der Expedition TD I, II und IV (s. auch Kap. 6.4.2) in die Ergebnisse der Neueisuntersuchungen kann die Einbindung von Partikeln in Neueis diskutiert werden.

Die Ergebnisse der Analyse von Partikelproben der Expeditionen TD I und TD II zeigen, daß die mittleren  $\Sigma$ CB-Gehalte bezogen auf den organischen Kohlenstoff in diesen Proben (108.9 pg/mg POC) sehr nah bei dem mittleren  $\Sigma$ CB-Gehalt der Eispartikelproben (115.2 pg/mg POC) liegen. Diese Ergebnisse sprechen für eine Einbindung der Partikel bei der Neueisbildung ohne Anreicherung von Chlorbiphenylen an organischen Kohlenstoff.

Beim Vergleich der ermittelten Steigungen der Geraden der Korrelationsanalyse von  $\Sigma$ CB- und POC-Konzentrationen ist dagegen bei der Neueisbildung von einer deutlichen Anreicherung (ca. Faktor 8) chlorierter Biphenyle an organischen Kohlenstoff auszugehen. Dieses Phänomen könnte u.a. durch die Aufnahme gelöster CB aus der wäßrigen Phase durch organischen Kohlenstoff während der Eisbildung erklärt werden.

Der Vergleich der Eispartikelproben mit den Partikelproben der Expeditionen TD I, II und IV ist aufgrund von möglichen interannuellen Schwankungen der CB-Konzentrationen und -Gehalte nur begrenzt möglich.

Zu einer genauen Überprüfung der Mechanismen des Partikeleinschlusses während der Neueisbildung müßten neben der Beprobung von Neueis zusätzlich Wasser- und Partikelproben an den gleichen Probenahmeorten gewonnen werden.

Zur Untersuchung der Konzentrationen von im Eis gelösten CB müßten zusätzlich ausreichend große Mengen (100-200L) Eis gewonnen und extrahiert werden. Dies ist mit den bestehenden Probenahmetechniken bisher nicht möglich (s. Kap. 4.2 und 4.3).

## 6.5 Statistischer Vergleich

Mit Hilfe der Faktorenanalyse werden die Mol%-Datensätze der CB-Analyse statistisch untersucht und nachfolgend interpretiert.

Die Faktorenanalyse wurde für Wasser-, Partikel-, Eispartikel und Sedimentproben der verschiedenen Expeditionen durchgeführt. In den Abb. 6.21 bis 6.24 (S. 112-1115) sind die Ergebnisse der Analyse als 'Bi-plots' (nach Gabriel, 1974) dargestellt (s. auch Kap. 3.6).

In Abb. 6.21 ist zunächst der Bi-plot der Faktorenanalyse von Wasserproben (gelöste CB) der Expeditionen Transdrift I und II aus den Jahren 1993 und 1994 dargestellt.

Die Abb. läßt erkennen, daß die Proben IK93-44, -53 und -Z5 sowie PM94-51 in der Korrelationsmatrix deutlich in ihren Faktorwerten unterscheiden. Die genannten Proben haben bereits bei der Analyse der Probenzusammensetzungen (CB-Muster, Kap. 6.2) ein von den übrigen Proben abweichendes Bild ergeben. Die Proben IK93-44, -53, -Z5 und PM94-51 zeigen hohe prozentuale Anteile (5-7 Mol%) niedrigchlorierter Kongenere mit 3 und 4 Chloratomen (s. Abb. 6.8, S. 91). Dies wird durch das Ergebnis der PCA bestätigt. In Abb. 6.21 ist deutlich zu erkennen, daß die genannten Proben sich im Bereich niedrigchlorierter CB (CB 16/31, 22, 44 und 41/64) gruppieren.

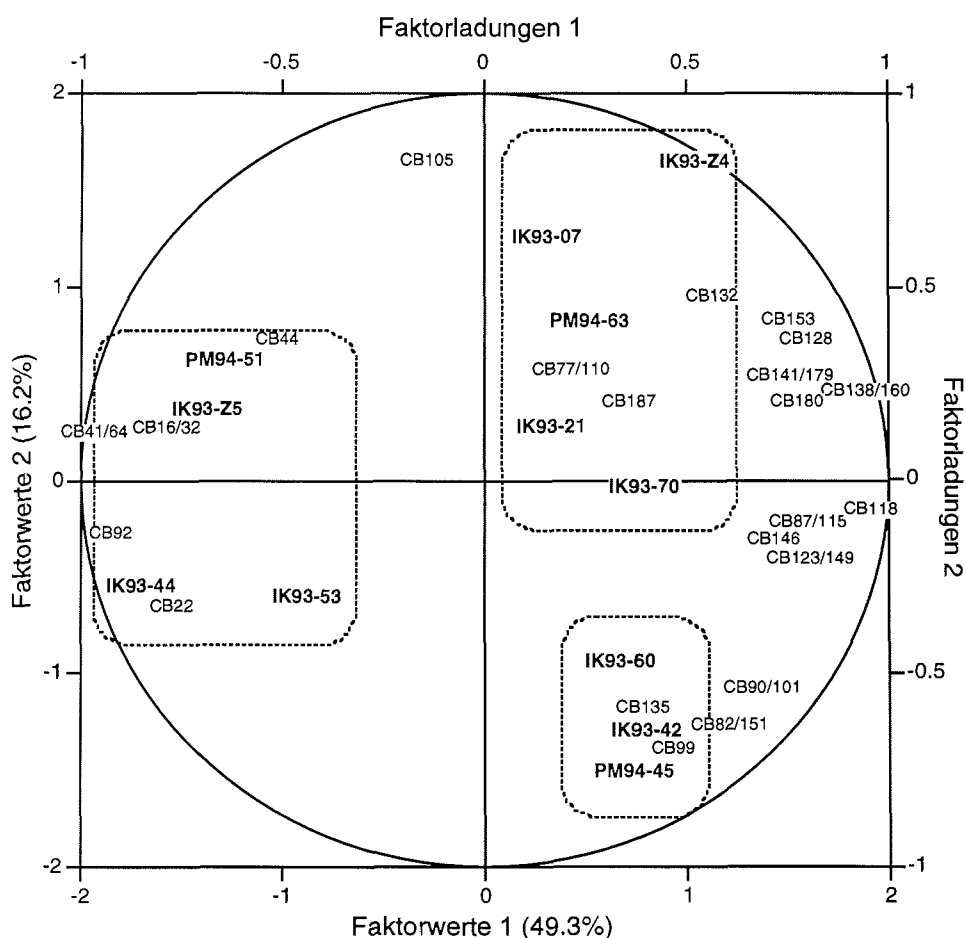


Abb. 6.21: Bi-plot der Faktorenanalyse (CB-Mol%) von Proben gelöster CB (TD I und TD II)

Die übrigen Proben werden in ihrer prozentualen Verteilung nicht so stark von niedrigchlorierten CB geprägt. Durch die PCA ergibt sich ein differenzierteres Bild als durch die visuelle Analyse der CB-Zusammensetzungen (s. Kap. 6.2). Es ist zu erkennen, daß die Proben IK93-42, IK93-60 und PM94-45 sich in der Nähe des

Kreises im Bereich der CB mit 5 und 6 Chloratomen (CB 82/115, 90/101, 99 und 135) gruppieren, während die Proben IK93-07, -21, -70 und PM94-63 relativ verstreut im Bi-plot im Bereich mittel- bis hochchlorierter Kongenere liegen.

Proben einer Gruppierung zeigen weder Gemeinsamkeiten bezüglich des Probenahmeortes noch bezüglich der Konzentration oder des Probenahmezeitraums. Durch die Faktorenanalyse wird aber bewiesen, daß die Proben IK93-44, -53, -Z5 und PM94-51 eindeutig von den niedrigchlorierten CB 16/31, 22, 44 und 41/64 in der zweidimensionalen Anordnung gesteuert werden. Die Proben IK93-42, IK93-60 und PM94-45 werden ebenso eindeutig von den CB 82/115 90/101, 99 und 135 gesteuert.

Die Gesamtvarianz der beiden ersten Faktoren der Faktorenanalyse beträgt 64.5%. Weitere Faktoren wurden in der Darstellung aufgrund zu geringer Anteile an der Gesamtvarianz nicht berücksichtigt. Faktor 1 scheint in Zusammenhang mit dem Chlorierungsgrad der Kongenere und Proben zu stehen.

In Abb. 6.22 ist das Resultat der Faktorenanalyse für Partikelproben der Expeditionen TD I und TD II dargestellt.

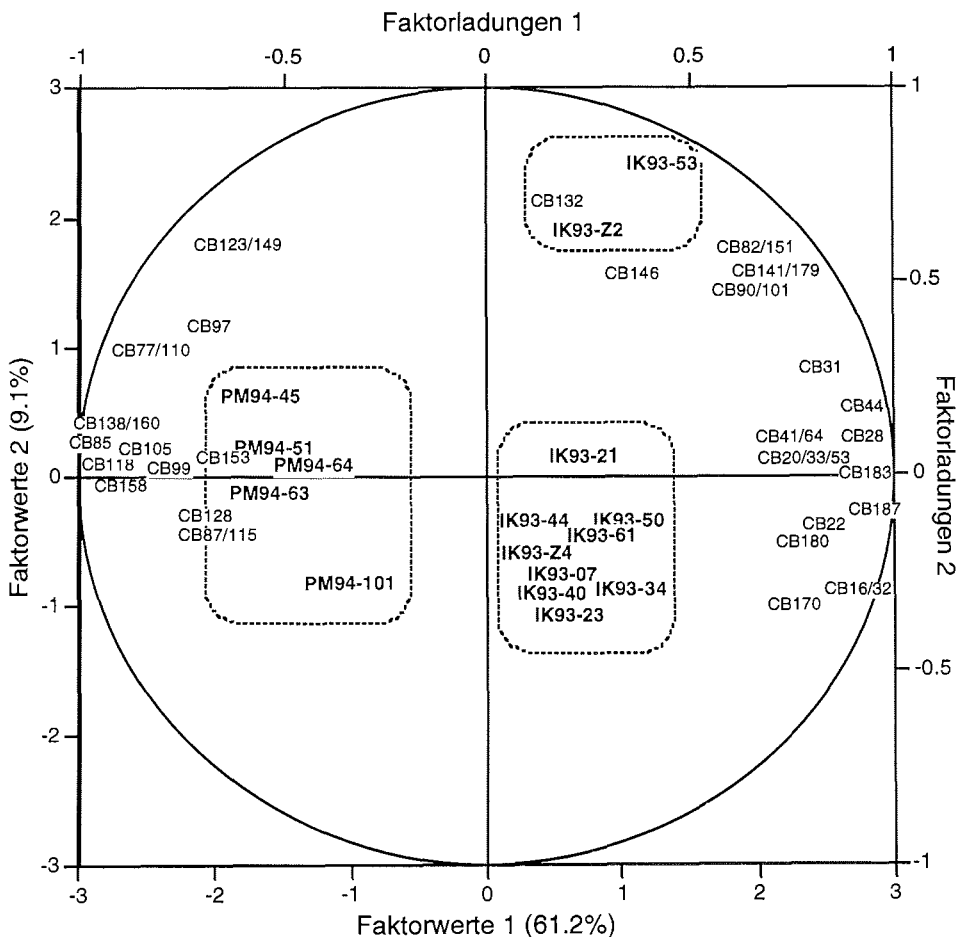


Abb. 6.22: Bi-plot der Faktorenanalyse (CB-Mol%) von Partikelproben (TD I und TD II)

Die in Abb. 6.22, S. 113 dargestellten Partikelproben zeigen drei Gruppierungen. Entsprechend dem Ergebnis der Mustervergleiche (Mol%) der Partikelproben (s. Kap. 6.2, Abb. 6.8, S. 91 und Abb. 6.9, S. 92) gruppieren sich die Proben der Expedition TD II sowie die Proben der Expedition TD I. Auch für die Partikelproben ergibt die PCA ein differenzierteres Ergebnis als der visuelle Vergleich der Probenzusammensetzungen (CB-Mol%). So kann gezeigt werden, daß die Proben IK93-50 und -Z2 sich hinsichtlich ihrer Lage im zweidimensionalen Bi-plot deutlich von den übrigen Proben der Expedition TD I, die sich nahe des Zentrums des Kreises auf engem Raum gruppieren, unterscheiden. Die Lage dieser auf engem Raum gruppierten Proben spricht für eine indifferente Steuerung durch Biphenyle aller Chlorierungsgrade. Die Proben der Expedition TD II werden dagegen eindeutig von CB mit 5-6 Chloratomen (CB 77/110, 85, 87/115, 97, 105, 118, 128, 138/160, 153 und 158) gesteuert. Für die unterschiedliche Lage im Bi-plot sind eindeutig interannuelle Variabilitäten verantwortlich (s.u.).

Entsprechend der Lage der Kongenere im Bi-plot zeigt Faktor 1 (61.2% der Gesamtvarianz) in der zweidimensionalen Ebene keinen direkten Zusammenhang zum Chlorierungsgrad der Kongenere bzw. der Proben. Außer einer interannuellen Differenzierung lassen sich keine weiteren Kriterien, z.B. Probenahmeort, CB- oder POC-Konzentration erkennen, die eine Interpretation der Faktoren ermöglichen.

Abb. 6.23 zeigt den Bi-plot der Faktorenanalyse für Eispartikelproben der Expedition TD III.

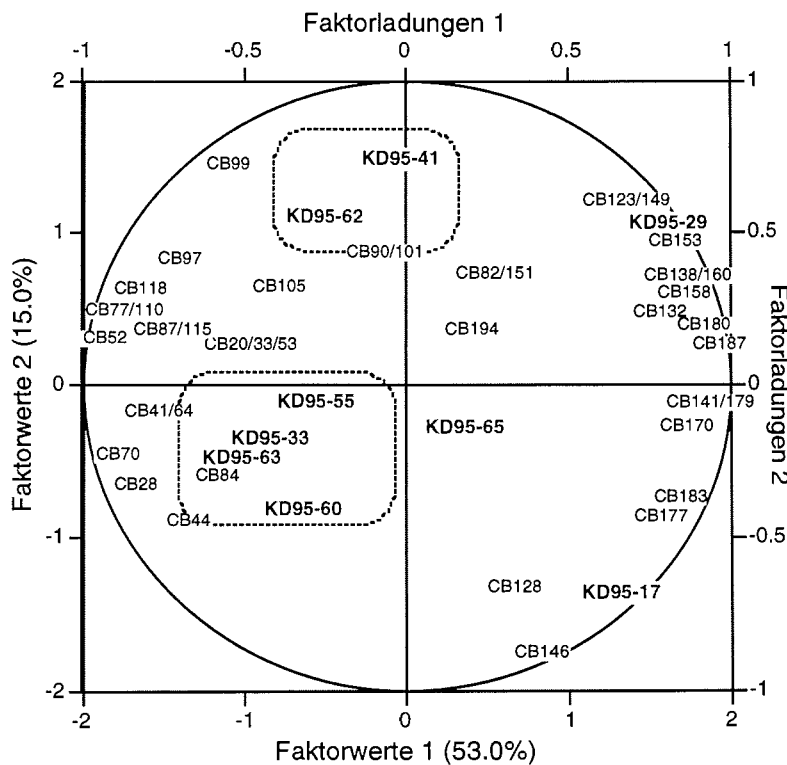


Abb. 6.23: Bi-plot der Faktorenanalyse (CB-Mol%) von Eispartikelproben der Expedition TD III

Die Darstellung (S. 114) verdeutlicht, daß sich sowohl die Proben KD95-33, -55, -60 und -63 als auch die Proben KD95-41 und -62 gruppieren. Die übrigen Proben (KD95-17, -29 und -65) stehen in der Korrelationsmatrix weit voneinander getrennt.

Ein ähnliches Bild zeigt der Vergleich der CB-Zusammensetzungen der Eispartikelproben (Kap. 6.2). Auch hier kann keine übereinstimmende CB-Zusammensetzung der Proben KD95-17, KD95-29 und KD95-65 festgestellt werden (Abb. 6.12, S. 97).

Für die Eispartikelproben ermöglichen die ermittelten Probenraten (CB- bzw. POC-Konzentration) keine genauere Interpretation der Faktoren. Eine Verteilung nach dem Probenahmeort ist für die Eispartikelproben angedeutet. So stammen sowohl die Proben KD95-33, -60 und -63 (Mündungsbereich der Lena) als auch die Proben KD95-41 und -62 aus einem Probenahmegebiet, die Proben KD95-17, -29 und -65 stammen dagegen aus weit voneinander entfernten Probenahmegebieten.

In Abb. 6.24 ist das Ergebnis der Faktorenanalyse für Sedimentproben der Expedition TD I dargestellt.

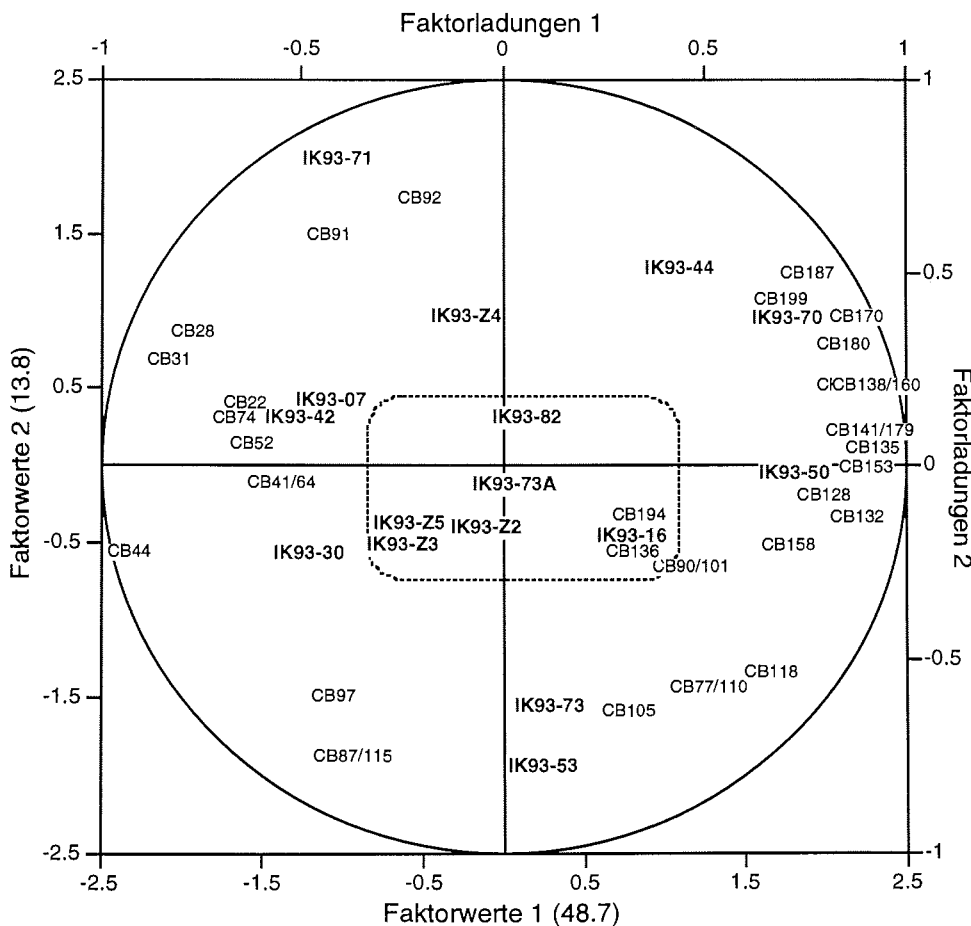


Abb. 6.24: Bi-plot der Faktorenanalyse (CB-Mol%) von Sedimentproben der Expedition TD I

Die Proben IK93-07, -30, -42 und 71 zeigen entgegen des übereinstimmenden Bildes bezüglich des Vergleichs der CB-Zusammensetzungen der Proben (s. Kap. 6.2, Abb. 6.10, S. 93 und Abb. 6.11, S. 94) keine Gruppierung in Abb. 6.24, S. 115. Diese Proben weisen aber ähnliche Faktorwerte ( $\approx -1.1$ ) auf. Faktor 1 der PCA für die untersuchten Sedimentproben hängt demnach mit dem Chlorierungsgrad der Sedimentproben und der Kongenere zusammen. Die Proben IK93-07, -30 und -42 werden in der zweidimensionalen Ebene des Bi-plots signifikant von niedrigchlorierten CB gesteuert. Die Steuerung durch niedrigchlorierte CB ist untypisch für Sedimentproben, die in der Regel eher durch hochchlorierte Kongenere gesteuert werden (s. z.B. IK93-16, -44, -50 und -70).

Entsprechend der in Abb. 6.11, S. 94 dargestellten ähnlichen Zusammensetzungen der Proben aus den Flußmündungen (IK93-Z2, -Z3, -Z4 und -Z5) gruppieren sich die Proben IK93-Z2, -Z3 und Z5. Die Probe IK93-Z4 weist eine ähnliche Faktorladung (Faktor 1) wie die übrigen Proben aus den Flußmündungen auf. Die Lage der Proben aus den Flußmündungen nahe des Zentrums des Kreises weist auf keine signifikante Steuerung durch CB bestimmten CB-Gehaltes hin. Aufgrund ihrer Lage in der Ebene des Bi-plots gilt dies auch für die Proben IK93-16, -73A und -82.

Die übrigen Proben sind in der Ebene der Korrelationsmatrix weit voneinander getrennt und zeigen keine ausgeprägte Gruppierung.

Ein Vergleich der Proben hinsichtlich der CB-Gehalte, der TOC-Gehalte oder der sedimentologischen Größen gibt keine Hinweise darauf, daß die Faktoren in Zusammenhang mit diesen Größen stehen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden:

- Es gibt Gruppierungen von Proben in der Korrelationsmatrix aufgrund von prozentualen Anteilen von CB an der Zusammensetzung der Proben.
- CB gruppieren sich meist nach dem Chlorierungsgrad
- Die durchgeführte Faktorenanalyse trägt nicht zum Auffinden von Quellen oder Senken, bzw. von Transportmechanismen von CB bei.
- Anhand der Partikelproben konnten eindeutig interannuelle Unterschiede in den Probenzusammensetzungen nachgewiesen werden. Ein Einfluß der HPLC-Trenntechnik oder der GC-Analytik kann aufgrund direkt nacheinander ausgeführter Aufarbeitung und gaschromatographischer Analyse ausgeschlossen werden.
- Ein Teil der Sedimentproben (IK93-16, -73A, -82 sowie IK93-Z2, -Z3, -Z4 und -Z5) zeigt eine für Sedimente untypische Steuerung durch niedrigchlorierte Kongenere in der Ebene des Bi-plots.
- Proben, die in der Korrelationsmatrix weit voneinander entfernt liegen, sind auch eindeutig aufgrund ihrer CB-Zusammensetzung charakterisiert.
- Gründe für die Gruppierung von Proben trotz geographischer, hydrographischer und sedimentologischer Unterschiede konnten nicht ermittelt werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten statistischen Untersuchungen erfolgten mit Hilfe des Statistikprogramms 'Systat<sup>®</sup> 5.2 für Macintosh'.

### 6.6 Vergleich mit technischen Gemischen

In der ehemaligen UdSSR wurde das PCB-Produkt 'Sovol' (s. Kap. 2.2) hergestellt und verwendet. Die analysierten Wasserproben wurden daher mit diesem Gemisch verglichen. Das ECD-Chromatogramm der Wasserprobe IK93-42, in der CB in hohen Konzentrationen vorliegen, wird dem ECD-Chromatogramm des technischen Produktes in Abb. 6.25 gegenübergestellt.

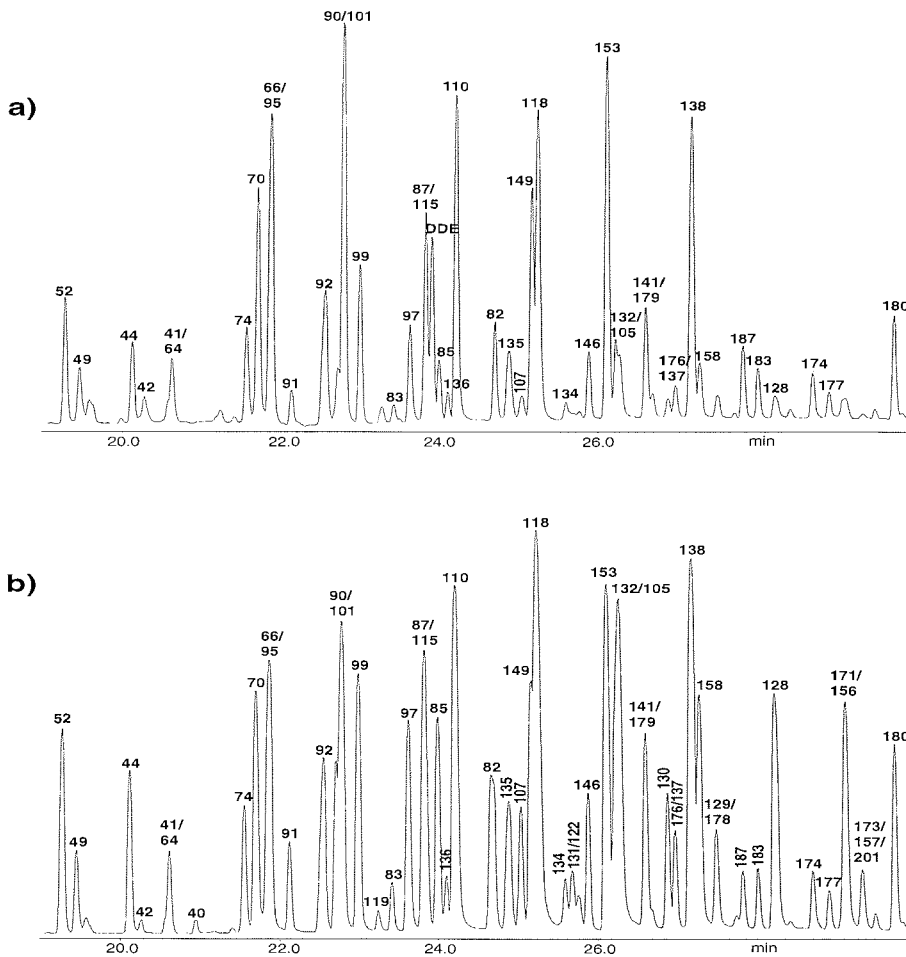


Abb. 6.25: ECD-Gaschromatogramme a) der Probe IK93-42 (gelöst) und b) des russischen PCB-Produktes 'Sovol'

Die dargestellten Chromatogramme zeigen eine weitgehende Übereinstimmung. Alle im 'Sovol' vorkommenden CB sind qualitativ in der Umweltprobe wiederzufinden und haben auch quantitativ eine gute Übereinstimmung. Sehr ähnliche Probenmuster wurden auch in weiteren Umweltproben gelöster CB nachgewiesen.

Ein Vergleich der Muster (Mol%) zeigt eine deutliche Übereinstimmung der Zusammensetzungen von Umweltprobe und dem PCB-Produkt (Abb. 6.26, S. 118).

Weitere Wasserproben in deutlich unterschiedlichen Konzentrationsbereichen (z.B. IK93-60 und PM94-45) weisen eine ähnliche Zusammensetzung auf (s. auch Abb. 6.21, S. 112).

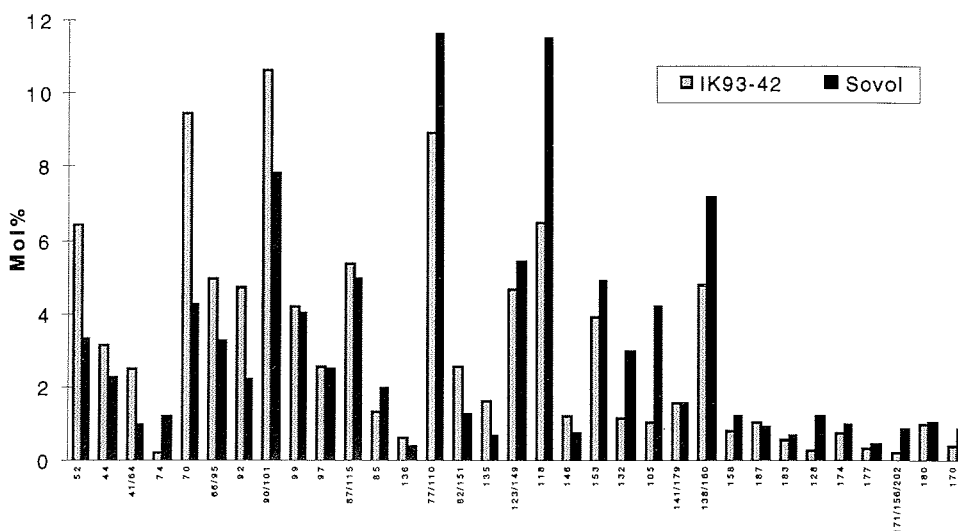


Abb. 6.26: CB-Zusammensetzung (Mol%) der Wasserprobe IK93-42 und des russischen PCB-Produktes 'Sovol'

In der Umweltprobe ist im linken Bereich der Abbildung die Dominanz niedrigchlorierter CB zu erkennen. Hochchlorierte Kongenere, dargestellt im rechten Teil der Abbildung weisen in der Umweltprobe im Vergleich zum technischen Gemisch dagegen geringe Mol%-Werte auf. Zum Vergleich s. Abb. 6.27, S. 119.

Auch in Sedimentproben wurden CB-Zusammensetzungen gefunden, die der des 'Sovol' sehr ähnlich sind. In Abb. 6.27, S. 119 ist die Zusammensetzung (Mol%) der Probe IK93-50 mit dem höchsten  $\Sigma$ CB-Gehalt (1998.8 pg/g DW) aller Sedimentproben im Vergleich zum russischen PCB-Produkt 'Sovol' dargestellt.

In der Probe IK93-50 sind CB mit niedrigem Chlorgehalt ( $n_{Cl} = 3$  bis 4) in deutlich geringeren prozentualen Anteilen vorhanden als in den übrigen Proben (s. Kap. 6.2, Abb. 6.10, S. 93 und 6.11, S. 94).

CB mit mittlerem Chlorierungsgrad ( $n_{Cl} = 5$  bis 6) sind in der Probe am stärksten vertreten. Die CB 90/101, 77/110, 123/149, und 138/160 weisen prozentuale Anteile von 7.5 bis 10 Mol% auf.

Zum russischen PCB-Produkt 'Sovol' besteht bezüglich der Zusammensetzung eine große Ähnlichkeit. Weitere Sedimentproben (z.B. IK93-16, -44 und -70) weisen ähnliche Zusammensetzungen auf.

Es ist jedoch auffällig, daß niedrigchlorierte CB in geringeren prozentualen Anteilen in der Sedimentprobe vorhanden sind als im PCB-Produkt.

Im Bereich der CB mit mittlerem Chlorierungsgrad liegen die prozentualen Anteile der Sedimentprobe teilweise unter, teilweise aber auch über den Anteilen im technischen Produkt.



Das verstärkte Auftreten höherchlorierter CB in der Sedimentprobe ist im Vergleich zum 'Sovol' deutlich zu erkennen.

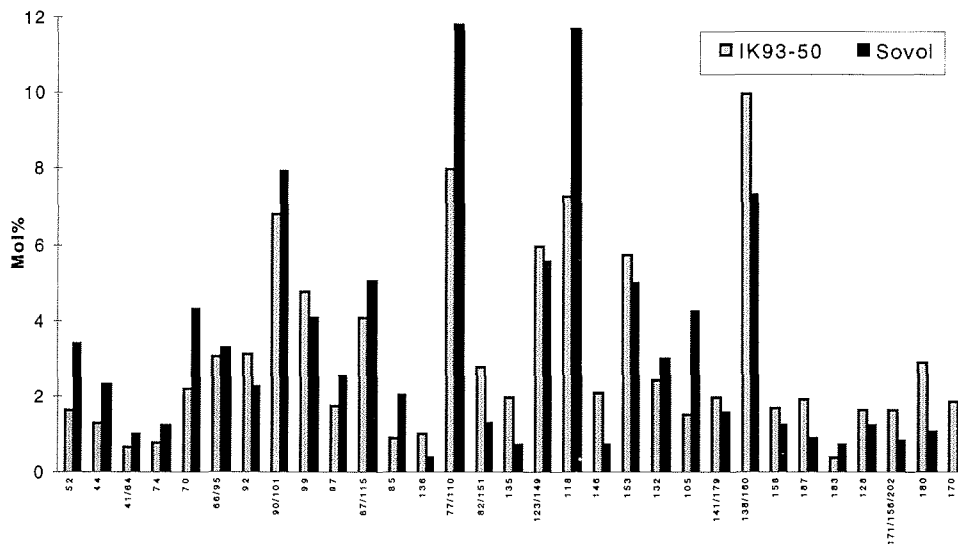


Abb. 6.27 CB-Zusammensetzung (Mol%) der Oberflächensedimentprobe IK93-50 und des russischen PCB-Produktes 'Sovol'

Das verstärkte Auftreten hochchlorierter Kongenere in Verbindung mit einem geringeren Anteil niedrigchlorierter Kongenere in der Sedimentprobe im Vergleich zum technischen Produkt spricht für das typische Verhalten chlorierter Biphenyle. Niedrigchlorierte, polare Kongenere sind besser wasserlöslich und daher auch in verstärktem Maße in der Wasserprobe IK93-42 aufzufinden. Höherchlorierte Kongenere sind entsprechend ihrer abnehmenden Polarität eher an unpolare, z.B. fettartige Partikel gebunden. Diese Partikel können sedimentieren und beeinflussen so die Zusammensetzung der Oberflächensedimentproben.

Die anzunehmende Belastung der Laptevsee durch 'Sovol' spricht für den direkten Eintrag chlorierter Biphenyle durch Flußwasser. Bei einem deutlichen atmosphärischen Schadstoffeintrag müßten auch westliche PCB-Gemische Einfluß auf die CB-Zusammensetzung der Proben nehmen ('long-range atmospheric transport'). Da die Zusammensetzung des Aroclor 1254 der des 'Sovol' relativ ähnlich ist (Ivanov & Sandell, 1992, Kannan et al., 1992), könnte die Belastung des Meerwassers auch von Aroclor stammen. Die hohen prozentualen Anteile der CB-Kongenere 70, 90/101, 87/115, 118, 138/160 und insbesondere der CB-Kongenere 77/110 (s. auch Kannan et al., 1992; Ivanov & Sandell, 1992) sprechen gegen den Einfluß westlicher PCB-Produkte auf die CB-Zusammensetzung in den Kompartimenten der Laptevsee.

Auch das Auftreten deutlich unterschiedlicher CB-Konzentrationen mit lokal sehr hohen Werten im Untersuchungsgebiet kann durch atmosphärischen Transport nicht erklärt werden.

Die neunmonatige Eisbedeckung im Beprobungsgebiet spricht zusätzlich gegen einen deutlichen Einfluß des atmosphärischen Schadstoffeintrags auf die

Gesamtbelastung der Laptevsee. Nach Dethleff (1995) sind vorrangig küsten- und ufernahe Quellen für den Eintrag und die Belastung der Laptevsee mit anthropogenen organischen Spurenstoffen verantwortlich.

An den Stationen IK93-42 und -44 ist eine Verklappung von Abfällen in Betracht zu ziehen, die die an diesen Stellen ermittelten Werte erklären könnte.

Auch im Finnischen Golf fanden Kannan et al. (1992) sowie Schulz-Bull et al. (1995) CB-Zusammensetzungen in Umweltproben, die der Zusammensetzung des 'Sovol' sehr ähnlich sind. Die höchsten prozentualen Anteile in den Proben aus diesem Untersuchungsgebiet wurden für die gleichen CB-Kongenere ermittelt, die auch die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Umweltproben aus der Laptevsee charakterisieren. Der russische Fluß Neva wird als Hauptquelle für die CB-Belastung im Finnischen Golf angesehen.

### 6.7 Bilanz des fluviatilen Schadstoffeintrags

Auf der Grundlage der im Rahmen der Arbeit ermittelten Konzentrationen anthropogener organischer Spurenstoffe und Literaturdaten über die Abflußmengen der Lena (Romankevich, 1985; Alabyan et al., 1995) und POC-Konzentrationen im Flußwasser zu unterschiedlichen Jahreszeiten (Cauwet & Sidorov, 1996) kann der Eintrag organischer Schadstoffe durch die Lena in die Laptevsee abgeschätzt werden.

Vom Spätsommer bis zum Frühjahr fließen nach Alabyan et al., (1995) ca. 20% des Gesamtausstroms der Lena in die Laptevsee. Bei einem jährlichen Gesamteinfluß von ca. 770 km<sup>3</sup> berechnet sich der Eintrag im Herbst und Winter zu ca. 150 km<sup>3</sup>. Die durchschnittliche  $\Sigma$ CB-Konzentration der Wasserproben aus dem Ausstrombereich der Lena lag während der TD IV-Expedition bei 0.3-0.6 pg/L (MW = 0.4 pg/L). Die im Herbst und Winter durch die Lena in die Laptevsee transportierte Menge CB ergibt demnach ca. 60 g.

Mit dem Aufbrechen der Lena steigt die mittlere  $\Sigma$ CB-Konzentration auf 2.2-2.8 pg/L (im Mittel 2.5 pg/L). Ein weiterer Anstieg der Konzentration im Verlauf der Sommerflut kann vermutet werden, ist aber aufgrund fehlender Proben nicht belegt. Der Durchschnittswert von 2.5 pg/L wird daher für die Berechnung des Eintrags gelöster CB während der Sommerflut zugrundegelegt. In dieser Zeit fließen ca. 80% des Gesamtausstroms der Lena in die Laptevsee. Die mit dem Volumen von ca. 520 km<sup>3</sup> transportierte Menge CB berechnet sich zu 1300 g.

Die mit der Lena transportierte POC-Fracht beträgt nach Cauwet & Sidorov (1996) ca.  $1.3 \cdot 10^6$  t/a. In Kap. 6.4.4 wurde gezeigt, daß die POC- und  $\Sigma$ CB-Konzentrationen der Partikelproben linear korrelieren. Mit der berechneten Menge von ca. 22 pg  $\Sigma$ CB/mg POC und den Angaben zur POC-Fracht durch die Lena berechnet sich die durch partikulären organischen Kohlenstoff in die Laptevsee jährlich eingetragene Menge CB zu ca. 28.6 kg.

Die Gesamtfracht von CB, die über die Lena in die Laptevsee eingetragen werden, beträgt demnach etwa 30 kg im Jahr.

Für die Abschätzung des jährlichen Pestizidtransports müssen aufgrund der geringeren Probenzahl und nicht vorhandener Korrelationen zwischen Pestizid- und POC-Konzentrationen stärkere Vereinfachungen durchgeführt werden als für die Berechnung der CB-Fracht. Für das gesamte Jahr werden jeweils konstante Pestizidkonzentrationen in Wasser- und Partikelproben angenommen.

## 6. Diskussion der Meßergebnisse

Auf der Grundlage eines jährlichen Flußwassereintrags von 770 km<sup>3</sup> sowie mittleren DDT- und HCH-Konzentrationen von 0.6 bzw. 25.4 pg/L ergeben sich jährlich durch die Lena in die Laptevsee eingetragene Mengen gelöster Pestizide von 0.46 kg DDTs und 19.6 kg HCHs.

Für die Partikelproben wurden mittlere DDT-Konzentrationen von 0.34 pg/L und eine mittlere HCH-Konzentration von 0.22 pg/L ermittelt. Daraus berechnen sich Jahresfrachten von 0.26 kg DDTs und 0.17 kg HCHs.

Die jährliche Gesamtfracht von gelösten und partikulär assoziierten chlorierten Pestiziden berechnet sich zu ca. 0.7 kg DDTs und ca. 19.8 kg HCHs.

Die Ergebnisse sind in Tab. 6.2 zusammengestellt.

Tab. 6.2: Übersicht der jährlichen Frachten chlorierter Biphenyle und chlorierter Pestizide [kg/a] durch die Lena in die Laptevsee

	gelöst*		an Partikeln*		Gesamt*
	Frühjahr/ Sommer	Herbst/ Winter	Frühjahr/ Sommer	Herbst/ Winter	
ΣCB	1.3	0.1	28.6		30
ΣDDT	0.46		0.26		0.72
ΣHCH	19.6		0.17		19.8

\*alle Angaben in kg/a

### 6.8 Vergleich mit Literaturdaten

Schadstoffmessungen in Meerwasser, suspendierten Partikeln und marinen Sedimenten werden weltweit durchgeführt. Untersucht werden hierbei u.a. die Gesamtbelastung der marinen Umwelt, Transportmechanismen im Wasser und in der Atmosphäre, die Akkumulation in der marinen Nahrungskette, enzymatische Transformationen, Toxizitätsäquivalente und mikrobielle Abbaumechanismen in der Umwelt.

In den letzten Jahren befaßte sich eine Reihe von Arbeitsgruppen mit diesen Fragestellungen in bezug auf den Arktischen Ozean. Hauptuntersuchungsgebiete dieser Gruppen waren arktische Regionen, die den westlichen Staaten zugeordnet werden. Untersuchungsergebnisse liegen daher meist über Alaska und die Beaufortsee, die kanadische Arktis, Grönland, die Framstraße und die Barentssee vor. Untersuchungen im weiter östlich gelegenen Teil der Arktis, in Nordsibirien und den vier sibirischen Schelfmeeren Karasee, Laptevsee, Ostsibirische See und Tschuktschensee wurden bisher selten oder gar nicht durchgeführt. Erst seit Gründung der Gemeinschaft unabhängiger Staaten (GUS) sind diese Seegebiete auch westlichen Forschungsgruppen zugänglich bzw. werden Ergebnisse russischer Forschungsgruppen auch in englischsprachiger Literatur veröffentlicht.

#### 6.8.1 Arktische Regionen

Zum Literaturvergleich der Spurenstoffkonzentrationen und -gehalte werden Veröffentlichungen der letzten 10 Jahre herangezogen. Zum einen wird damit der Aktualität Rechnung getragen, denn Schadstoffkonzentrationen und -gehalte

unterliegen langzeitlichen Schwankungen, zum anderen haben sich die Analysebedingungen seit Beginn der achtziger Jahre erheblich verändert. So kann bei den seit 1988 veröffentlichten Daten eine in etwa vergleichbare Analysemethode zugrundegelegt werden.

In der Literatur werden für arktische Gewässer von allen anthropogenen chlorierten organischen Spurenstoffen die höchsten Werte für HCHs angegeben. Das Auftreten der hohen  $\Sigma$ HCH-Konzentrationen insbesondere im Oberflächenwasser impliziert, daß der Wassereintrag in den Arktischen Ozean hauptsächlich über die Oberfläche und nicht durch den Eintrag von atlantischem oder pazifischem Tiefenwasser stattfindet. Dieses Phänomen wird von Barrie et al. (1992) durch das Ausbilden einer niedrigsalinen Oberflächenschicht (< 50 m) im Arktischen Ozean, die hauptsächlich durch den Einstrom sibirischer Flüsse (s. auch Abb. 2.2, S. 14) sowie durch die sommerliche Eisschmelze hervorgerufen wird, erklärt. Diese relativ stabile Oberflächenschicht mit einer Salzsprungschicht ( $\Delta S$  bis zu 30) verhindert die vertikale Durchmischung des Wassers (Lewis, 1982). So können organische Spurenstoffe, die durch Flußwasser oder direkt durch Schnee- und Eisschmelze eingetragen werden, in der Oberflächenschicht verbleiben.

HCHs sind im Vergleich zu HCB und DDTs in deutlich höherem Maße wasserlöslich (Oehme & Manø, 1984). Im Kompartiment Wasser werden daher die höchsten HCH-Konzentrationen gefunden (Hargrave et al., 1988; Muir et al., 1992a; Iwata et al., 1995). Dieser Befund wird durch die Ergebnisse der Arbeit bestätigt. Während die mittlere  $\Sigma$ HCH-Konzentration in Partikelproben einen relativ niedrigen Wert ( $\approx 0.2$  pg/L) im Vergleich zur  $\Sigma$ DDT- (0.5 pg/L) und  $\Sigma$ CB-Konzentration (10.6 pg/L) aufweist, liegt diese Pestizidgruppe in Wasser in deutlich höheren Konzentrationen vor. Für  $\Sigma$ HCH (gelöst) wurde eine mittlere Konzentration von 29.7 pg/L, für  $\Sigma$ DDT 2.3 pg/L\* und für  $\Sigma$ CB 8.9 pg/L\* bestimmt (\*ohne IK93-42).

Für andere arktische Gewässer werden in der Literatur deutlich höhere  $\Sigma$ HCH-Konzentrationen ermittelt. Folgend Werte wurden veröffentlicht:

Beringsee: 2940\*-3400\*\* pg/L (\*Kawano et al., 1988; \*\*Hinckley & Bidleman, 1991)

Tschuktschensee: 1600\*-3000\*\* pg/L (\*Iwata et al., 1993; \*\*Hinckley & Bidleman, 1991)

Beaufortsee: 4770\*-7910\*\* pg/L (\*Hargrave et al., 1988; \*\*Patton et al., 1989)

Auch Chernyak et al. (1995) geben für die  $\Sigma$ HCH-Belastung der Bering- und Tschuktschensee Konzentrationen von 3100-3600 pg/L an. Diese Werte liegen um das 100-300fache über den im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelten  $\Sigma$ HCH-Konzentrationen (29.7 pg/L) für die Laptevsee.

Nach Ausführungen von Chernyak et al. (1995) werden in Gewässern, die mit technischem HCH (s. Kap. 2.2.2) belastet sind,  $\alpha$ : $\gamma$ -Isomerenverhältnisse von 5-7 gefunden. Geringere Werte sprechen für den lokalen Einsatz von Lindan ( $\gamma$ -HCH). Chernyak et al. (1995) ermittelten für polare Gewässer  $\alpha$ : $\gamma$ -Isomerenverhältnisse von 1.9-2.6. Im Rahmen der Arbeit wurden in Wasserproben  $\alpha$ : $\gamma$ -Isomerenverhältnisse von 0.6-1.0 ermittelt. Diese Werte liegen nahe bei dem für die Ostsee bestimmten Isomerenverhältnis von 1.0, nachdem in den Anrainerstaaten in der Landwirtschaft technisches HCH durch Lindan ersetzt wurde (Chernyak et al., 1995). Das besonders niedrige  $\alpha$ : $\gamma$ -Isomerenverhältnis für die Laptevsee spricht für den Einsatz von Lindan im Wassereinzugsbereich der Lena. Aufgrund der im Vergleich zu anderen arktischen Gewässern niedrigen  $\Sigma$ HCH-Konzentrationen (s.o.) scheint dieser Einsatz maßvoll zu sein.

Folgende  $\Sigma$ DDT-Konzentrationen werden in der Literatur genannt:

Golf von Alaska: 1.2 pg/L (Iwata et al., 1993)

Kanadische Arktis: < 1 pg/L (Hargrave et al., 1988)

Beringsee: 1.0 pg/L (Iwata et al., 1993)

Tschuktschensee: 0.3 pg/L (Iwata et al., 1993)

Die im Rahmen der Arbeit bestimmte mittlere  $\Sigma$ DDT-Konzentration in der Laptevsee beträgt 2.3 pg/L (s.o.) und liegt damit um das 2-8fache über den in der Literatur genannten Werten. Chernyak et al. (1995) ermittelten für die  $\Sigma$ DDT-Konzentration höhere Werte von 8-12 pg/L für die Bering- und Tschuktschensee.

In Wasserproben der Expedition TD I werden DDT/DDE-Verhältnisse von 0.002-0.01 gefunden. Diese Werte sprechen für eine hohe Abbaurrate von DDT zu DDE. Die ermittelten Werte der TD I-Expedition (1993) lassen den Einsatz von DDT im Wassereinzugsbereich der Lena bzw. der Laptevsee in jüngster Zeit nicht vermuten. Der Einsatz von DDT wurde in der ehemaligen UdSSR 1975 verboten. Umso bemerkenswerter erscheint die Tatsache, daß das DDT/DDE-Verhältnis in Wasserproben, die während der Expedition TD II (1994) gewonnen wurden, auf 0.35-6.5 angestiegen war. Sollte es im Wassereinzugsbereich der Lena im Laufe eines Jahres nicht zu einer neuerlichen Verwendung von DDT gekommen sein, kann dieser Umstand nur durch atmosphärischen Eintrag von DDT erklärt werden.

Für die  $\Sigma$ CB-Konzentration von im Wasser gelösten CB werden in der Literatur folgende Werte angegeben:

Golf von Alaska: 12 pg/L (Iwata et al., 1993)

Kanadische Arktis: 7 pg/L (Hargrave et al., 1988)

Beringsee: 12 pg/L (Iwata et al., 1993)

Barentssee: 24-53 pg/L (Chernyak et al., 1995)

Tschuktschensee: 8.4 pg/L (Iwata et al., 1993)

Im unteren Konzentrationsbereich dieser Angaben liegen auch die  $\Sigma$ CB-Konzentrationen der Wasserproben aus der Laptevsee. Für dieses Gebiet wurde im Rahmen der Arbeit eine mittlere  $\Sigma$ CB-Konzentration von 8.9 pg/L bestimmt (s.o.). Chernyak et al. (1995) ermittelten für die Bering- und Tschuktschensee deutlich höhere  $\Sigma$ CB-Konzentrationen von 400-500 pg/L.

Die Analyse persistenter organischer Spurenstoffe in Sedimenten aus dem Golf von Alaska, der Beringsee und der Tschuktschensee von Iwata et al. (1994a) ergab folgende  $\Sigma$ CB-Gehalte bezogen auf das Trockengewicht (DW) der Proben:

Golf von Alaska: 2000 pg/g DW

Beringsee: 130 pg/g DW

Tschuktschensee: 140 pg/g DW

Der höchste CB-Gehalt in einer Sedimentprobe aus der Laptevsee wurde in der Probe der Station IK93-50, die vor der Insel Kotelnny liegt, gefunden. Der  $\Sigma$ CB-Gehalt, bezogen auf das Trockengewicht der Probe, beträgt 1988.8 pg/g DW. Dieser Wert liegt im Bereich des von Iwata et al. (1994a) für den Golf von Alaska ermittelten CB-Gehalts. Der mittlere  $\Sigma$ CB-Gehalt in Sedimentproben liegt mit 525.5 pg/g DW deutlich über den Werten, die Iwata et al. (1994a) für die Bering- und die Tschuktschensee

ermittelt haben. Auf der Grundlage dieser Werte müssen die Sedimente der Laptevsee im Bereich der Arktis als relativ hoch belastet eingestuft werden.

Rovinsky et al. (1995) haben Schadstoffuntersuchungen im 'Ust-Lena Reservat' (nördliches Lenadelta) durchgeführt. Dabei konnten sie keine signifikante Quelle für die Belastung der Lena mit anthropogenen Schadstoffen im Umkreis von 1000 km feststellen. Die Autoren bezeichnen die Schadstoffbelastung der Lena als sehr niedrig und typisch für alle arktischen Regionen. Rovinsky et al. (1995) sehen die Industriestadt Norilsk in 1100 km Entfernung als mögliche Quelle für die Kontamination der Lenamündung und der angrenzenden Laptevsee an. Für den Eintrag aus dieser Region wird dem atmosphärischen Transport die größte Bedeutung beigemessen.

### 6.8.2 Globale Einordnung der Schadstoffbelastung der Laptevsee

#### Chlorierte Biphenyle

Tab. 6.3: Literaturdaten zu Konzentrationen und Gehalten von Chlorbiphenylen in Wasser-, Partikel- und Sedimentproben

Gewässer	gelöst [pg/L]	Partikel [pg/L]	Sediment [ng/g DW]	Literatur
<b>Ostsee</b>				
Kieler Bucht	0.37-2.2	13.4-81.1	13.1-27.9	Utschakowski, 1995
Zentrale Ostsee	14-237	4-26		Schulz-Bull et al., 1995
Bornholm Becken			1.2-6.6	Blanz, 1996
Oder Haff			17-24	Blanz, 1996
<b>Nordsee</b>	28.1-415	5.4-155.3		Schulz-Bull et al., 1991
			0.9-3.7	Knickmeyer et al., 1988
<b>Mittelmeer</b>	1.7-43.9	190-615		Schulz-Bull et al., 1998
			0.5-1.9	Burns & Villeneuve, 1987
<b>Nordatlantik</b>	0.95-6.0	0.05-3.76		Schulz-Bull et al., 1998
<b>Nordpazifik</b>				
Nördl. Nordpazifik	7.4-24			Iwata et al., 1993
Zentr. Nordpazifik	9.1-64			Iwata et al., 1993
<b>Indischer Ozean</b>	9.7-42			Iwata et al., 1993
<b>Baikalsee</b>	18-590		0.08-6.1	Iwata et al., 1995
<b>Antarktis</b>	81.2-116.6			Sen Gupta et al., 1996
Mc Murdo Sound			0-16	Risebrough et al., 1990
Winter Quarter Bay			110-1400	Risebrough et al., 1990
<b>Laptevsee</b>	0.1-11.7*	1.0-23.9	0.14-1.99	diese Arbeit

\* ohne IK93-42 und -44

Die Konzentrationen gelöster CB liegen in einem Konzentrationsbereich mit Proben aus dem Nordatlantik, dem Nordpazifik, dem Indischen Ozean und dem Mittelmeer. Im Vergleich zur Antarktis und z.B. zum Baikalsee sind diese Konzentrationen als gering anzusehen.

Partikelproben der Laptevsee weisen mit einem Konzentrationsbereich von 1.0-23.9 pg/L ebenfalls vergleichsweise niedrige Konzentrationen auf, die mit Konzentrationswerten aus dem Nordatlantik und der Ostsee zu vergleichen sind.

Die Schadstoffbelastung der Sedimente aus der Laptevsee liegt in einem Bereich mit Proben aus dem Nordatlantik, der Nordsee, der zentralen Ostsee und dem Mittelmeer.

Im globalen Vergleich kann die Laptevsee in Bezug auf CB-Konzentrationen und -Gehalte als relativ unbelastet angesehen werden. Zumindest für die chlorierten Biphenyle stellt die Laptevsee keine Senke da.

Lediglich in zwei Wasserproben wurden deutlich über dem Durchschnitt liegende Konzentrationen ermittelt. Für die hohen Konzentrationen in diesen Proben scheinen jedoch Punktquellen verantwortlich zu sein (s. Kap. 6.2.5).

Zum Vergleich der CB-Fracht durch die Lena in die Laptevsee (s. Kap. 6.7, Tab. 6.2, S. 121) mit anderen Flüssen werden Ergebnisse von Blanz (1996) herangezogen. In den Untersuchungen wurde für die Oder eine jährliche CB-Fracht von 11.2-11.9 kg (an Partikeln) bei einer auströmenden Wassermenge von 16-17 km<sup>3</sup>/a und einer Partikelfracht von 0.4-0.43·10<sup>6</sup> t/a berechnet. Hochgerechnet auf die jährlich durch die Lena in die Laptevsee eingetragenen Wasser- und Partikelmengen (570 km<sup>3</sup> bzw. 12-21·10<sup>6</sup> t) ergäbe dies eine jährliche CB-Fracht von ca. 375-425 kg CB auf Grundlage der einfließenden Wassermenge bzw. ca. 315-625 kg auf Grundlage der eingetragenen Partikelfracht.

Demnach ist die Lena mit einem Eintrag von ca. 29 kg/a (an Partikeln) als relativ gering mit CB belastet anzusehen.

#### *Chlorierte Pestizide*

Auch für die chlorierten Pestizide liegt die Belastung der Lena und der Laptevsee im globalen Vergleich im unteren Konzentrationsbereich. Tab. 6.4, S. 126 gibt einen Überblick über weltweit gemessene Pestizidkonzentrationen und -gehalte in Wasser-Partikel- und Sedimentproben.

Die  $\Sigma$ HCH-Konzentrationen der Wasserproben (gelöste Pestizide) liegen mit 0.8-78.8 pg/L deutlich unterhalb der für den Pazifischen Ozean bestimmten Konzentrationen von (75-1600 pg/L) und im unteren Konzentrationsbereich der für den Indischen Ozean bestimmten Konzentrationen von 50-170 pg/L (Iwata et al., 1993).

Die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten  $\Sigma$ DDT-Konzentrationen liegen 0.1-1.8 pg/L im Bereich der für den Nordpazifik (0.3-5.5 pg/L) und den Zentralen Indischen Ozean (1.3-4.3 pg/L) bestimmten Werte (Iwata et al., 1993). Für die Antarktis bestimmten Sen Gupta et al. (1996) deutlich höhere Werte von 18.0-35.0 pg/L.

Tab. 6.4: Literaturdaten zu Konzentrationen und Gehalten von chlorierten Pestiziden in Wasser-, Partikel- und Sedimentproben

Gewässer	gelöst [pg/L]	Partikel [pg/L]	Sediment [ng/g DW]	Literatur
Ostsee Kieler Bucht	0-0.02 (DDE)		29-52 (DDE)	Utschakowski, 1995
Nordsee			1-62 (Lindan) 1-137 (DDE)	Knickmeyer et al., 1988
Nordpazifik Nördl. Nordpazifik	240-1600 (HCH) 0.6-5.5 (DDT)			Iwata et al., 1993
Zentr. Nordpazifik	75-550 (HCH) 0.3-2.8 (DDT)			Iwata et al., 1993
Indischer Ozean Zentraler Indischer Ozean	50-170 (HCH) 1.3-4.3 (DDT)			Iwata et al., 1993
Westaustralisches Becken	900 (HCH) 22 (DDT)			Iwata et al., 1994b
Baikalsee	56-960 (HCH) 0-15 (DDT)		0.019-0.12 (HCH) 0.014-2.7 (DDT)	Iwata et al., 1995
Antarktis	67.8-104.3 (HCH) 18.0-35.0 (DDT)			Sen Gupta et al., 1996
Mc Murdo Sound			0.01-0.16	Risebrough et al., 1990
Winter Quarter Bay			0.4-8.9	Risebrough et al., 1990
Laptevsee	0.8-78.8 (HCH) 0.12-1.78 (DDT)	0.05-0.31 (HCH) 0.28-0.87 (DDT)		diese Arbeit

### 6.9 Anthropogene organische Spurenstoffe als geochemische Tracer

Die Schadstoffuntersuchungen im Lenadelta und der Laptevsee haben gezeigt, daß chlorierte Biphenyle und chlorierte Pestizide nur bedingt als geochemische Tracer für den Bereich der Laptevsee geeignet sind.

Die Gründe hierfür liegen unter anderem in den relativ geringen Konzentrationen und Gehalten dieser anthropogenen Schadstoffe in den untersuchten Kompartimenten. Die Probenahme und Analyse mit modernen Geräten ermöglicht zwar die Bestimmung einzelner CB-Kongenere bis in den fg/L-Bereich, jedoch sind die in den Kompartimenten nachgewiesenen Schadstoffzusammensetzungen zu unterschiedlich und zu unspezifisch, um damit Proben aus dem Untersuchungsgebiet eindeutig charakterisieren zu können. Die Identifizierung der Laptevsee als Ursprungsgebiet von Eismassen z.B. in der Framstraße anhand der Schadstoffzusammensetzungen oder -konzentrationen ist aufgrund der beschriebenen Tatsachen nicht möglich.



---

## 6. Diskussion der Meßergebnisse

Die Untersuchungen haben jedoch wichtige Erkenntnisse über den Eintrag von Schadstoffen durch die Flüsse und die Atmosphäre in die Laptevsee sowie deren Verteilung im Untersuchungsgebiet geliefert. Auf der Grundlage dieser Erkenntnisse ist die Laptevsee als gering mit organischen Spurenstoffen belastet zu betrachten.

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, daß als ursprüngliche Quelle der chlorierten Biphenyle mit großer Wahrscheinlichkeit das russische PCB-Produkt 'Sovol' anzusehen ist. In Verknüpfung mit den Ergebnissen des Flußeintrags und der Pestizidanalyse ist außerdem anzunehmen, daß der Eintrag organischer Schadstoffe in die Laptevsee vornehmlich fluvial erfolgt. Dem atmosphärischen Transport kommt in diesem Zusammenhang eine eher untergeordnete Rolle zu.

Untersuchungen von CB- und POC-Konzentrationen in Neueisproben haben darüber hinaus gezeigt, daß mit weiterführenden, umfangreichen Untersuchungen großvolumiger Neueisproben (> 100 L) zusätzliche Erkenntnisse über die Einbindung von Partikeln, organischem Kohlenstoff sowie von organischen Schadstoffen gewonnen werden können.

## 7 Zusammenfassung

Im Rahmen der Arbeit wurden erstmalig umfassende Untersuchungen anthropogener organischer Spurenstoffe in allen Kompartimenten (Wasser, suspendierte Partikel, Eis und Sedimente) der Laptevsee durchgeführt. Ziel der Arbeit war die Analyse der Schadstoffverteilung im Schelfgebiet der Laptevsee sowie die Bestimmung des fluviatilen Eintrags organischer Schadstoffe. Anhand von Konzentrationsmustern in Umweltproben und der Schadstoffverteilung konnte die Eignung chlorierter Biphenyle und chlorierter Pestizide als geochemische Tracer z.B. für die Einbindung von Partikeln bei der Neueisbildung und den Eisransport überprüft werden. Neben den Schadstoffuntersuchungen wurden technische und methodische Entwicklungen zur Wasser-, Partikel- und Eisprobenahme unter arktischen Bedingungen sowie zur Analyse organischer Spurenstoffe durchgeführt.

Die technischen Entwicklungen umfaßten die erfolgreiche Planung und Konstruktion eines Pumpsystems auf der Basis der 'Kiel *in-situ* Pumpe' zur kontaminationsfreien Wasser- und Partikelprobenahme auf Fest- und Packeisdecken. Daneben wurde ein System zur kontaminationsfreien Probenahme und Lagerung sowie zum Schmelzen und Filtrieren von Eisproben unter Schutzgasatmosphäre entwickelt. Die Geräte haben sich als sehr praktikabel und zuverlässig erwiesen. Die Möglichkeit zur kontaminationsfreien Probenahme von Wasser-, Partikel- und Eisproben mit den Systemen wird durch die z.T. sehr niedrigen Meßwerte bestätigt.

Im Rahmen der methodischen Entwicklungen wurden bestehende HPLC-Trennungstechniken weiterentwickelt und eine effiziente, reproduzierbare sowie zeit- und kostensparende Trennmethode etabliert. Darüber hinaus wurden zwei gaschromatographische Systeme zur Qualifizierung und Quantifizierung chlorierter organischer Spurenstoffe bezüglich der Konstanz der Retentionszeiten und Responsefaktoren verglichen. In Ergänzung wurde eine Methode zur einfachen und effizienten Auswertung von Gaschromatogrammen entwickelt.

Während der Schiffsexpeditionen Transdrift I-III (1993, 1994 und 1995) erfolgte durch Mitarbeiter der Abteilung Meereschemie des Instituts für Meereskunde, Kiel und des Geomar Forschungszentrums, Kiel im arktischen Spätsommer/Herbst z.T. unter extremen Witterungsbedingungen die Probenahme von Wasser-, Partikel-, Eispartikel- und Sedimentproben in der Laptevsee. Weitere Wasser- und Partikelproben wurden während der land- und helikoptergestützten Expedition Transdrift IV (1996) zur Zeit des Flußaufbruches im Lenadelta und den unmittelbar angrenzenden Gebieten der Laptevsee gewonnen. Alle Proben wurden auf ihre Konzentrationen und Gehalte an chlorierten Biphenylen und chlorierten Pestiziden untersucht. Durch die umfangreiche Beprobung aller Kompartimente in der Laptevsee sowie eine differenzierte Analyse der Proben bezüglich ihrer Spurenstoffkonzentrationen, -gehalte und -zusammensetzungen konnten erstmals die Schadstoffbelastung der Laptevsee und der Lena umfassend dokumentiert und ein Vergleich der beprobten Kompartimente durchgeführt werden.

Auf der Grundlage der vorliegenden Untersuchungsergebnisse können die im folgenden kurz aufgeführten Schlüsse gezogen werden:

- Im Vergleich zu anderen arktischen und antarktischen Gewässern sowie im Vergleich zu Ozeanen und Meeren gemäßiger Breiten sind sowohl die Lena als auch die Laptevsee als gering mit anthropogenen organischen Schadstoffen belastet anzusehen. Ein bedeutender Einfluß des atmosphärischen Eintrags auf die Schadstoffkonzentrationen und -gehalte im Bereich der Laptevsee ist nicht

wahrscheinlich. Als Hauptquelle der Kontaminationen sind die in die Laptevsee einmündenden Flüsse anzusehen, wobei der Lena aufgrund ihrer Abflußraten die größte Bedeutung zukommt. Die in den Umweltproben nachgewiesenen CB-Zusammensetzungen zeigen große Ähnlichkeit zum russischen PCB-Produkt 'Sovol'. Dies spricht vor allem für einen Einfluß des sibirischen Hinterlandes bzw. der Küstenregionen auf die Schadstoffbelastung der Laptevsee.

- Der regionale Vergleich der Schadstoffkonzentrationen und -gehalte zeigt, daß im Gebiet der Winterpolynya der Laptevsee, das auch durch einströmende Wassermassen aus der Karasee gekennzeichnet ist, erhöhte CB-Konzentrationen in Partikelproben festzustellen sind. Diese liegen mit 18.7-23.9 pg/L um das 2 bis 3fache über der mittleren CB-Konzentration der Partikelproben. In diesem Gebiet liegen auch die CB-Gehalte der Partikelproben bezogen auf POC mit 152-507 pg/mg POC deutlich über dem Mittel (50.5 pg/mg POC) der Proben aus anderen Regionen. Eine Quelle der erhöhten Werte konnte nicht identifiziert werden. Die mittlere Konzentration gelöster CB liegt bei 3.4 pg/L. Punktuell auftretende sehr hohe Konzentrationen (97-1428 pg/L) sind mit großer Wahrscheinlichkeit auf lokale Quellen zurückzuführen. Erhöhte CB-Gehalte bis zu 1989 pg/g DW in Oberflächensedimenten (525 pg/g DW im Gesamtmittel) wurden in der östlichen Laptevsee nahe der Neusibirischen Inseln gefunden. Unter Einbeziehung der vorherrschenden Oberflächenströmungen und der bathymetrischen Verhältnisse ist zu vermuten, daß vertikale Partikelflüsse für die erhöhten Spurenstoffgehalte verantwortlich sind. Auch geologische Untersuchungen zeigen für die östliche Laptevsee die höchsten Sedimentationsraten im Untersuchungsgebiet. Eispartikelproben zeigen keine regional signifikanten Unterschiede bezüglich ihrer Schadstoffkonzentrationen (17.8-75.8 pg/L). Die Eisbeprobung ermöglichte einen Einblick in die Prozesse der Einbindung von Partikeln, organischem Kohlenstoff und anthropogenen organischen Spurenstoffen aus der Wassersäule während der Neueisbildung. Im Vergleich zu Partikelproben aus der Zeit vor dem Beginn der Eisbildung zeigen Neueisproben keine Akkumulation anthropogener Schadstoffe.
- Korrelationsanalysen ergaben, daß die Konzentrationen chlorierter Biphenyle in Partikel- und Eispartikelproben sowie die Pestizidkonzentrationen in Eispartikelproben linear mit der Konzentration von partikulärem organischem Kohlenstoff in den Proben verbunden sind.
- Die zeitlich und räumlich engmaschige Beprobung im Bereich der Lenamündung und dem unmittelbar an das Flußdelta angrenzenden Gebiet der Laptevsee zur Zeit des Flußaufbruches im Frühjahr 1996 ergab eindeutige Hinweise auf saisonal abhängige Schadstoffkonzentrationen und den Einfluß der Lena auf den Schadstoffeintrag in die Laptevsee. Mit dem Aufbrechen der Lena werden in erhöhtem Maße Wasser, Partikel sowie organischer Kohlenstoff und damit anthropogene organische Kontaminanten in die Laptevsee eingetragen und breiten sich lateral unter der zu dieser Zeit bestehenden Festeisdecke aus.
- Neben einem Vergleich der Spurenstoffmuster (Mol%) der Proben konnten durch einen statistischen Vergleich der Probenzusammensetzungen mittels Hauptkomponentenanalyse z.T. signifikante Unterschiede bezüglich des Chlorierungsgrades zwischen den einzelnen Proben der Kompartimente herausgestellt werden, die z.B. auf interannuelle Variabilitäten hinweisen.
- Die Schadstoffkonzentrationen, -gehalte und -zusammensetzungen haben gezeigt, daß CB und Pestizide sich im Bereich der Laptevsee nicht als Tracer für geochemische Prozesse bzw. für die Eisdrift eignen.

## 8 Literaturverzeichnis

- Abramowicz, D.A., Brennan, M.J., Van Dort, H.M. & Gallagher, E.L. (1993). Factors influencing the rate of polychlorinated biphenyl dechlorination in Hudson River sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1125-1131.
- Alabyan, A.M., Chalov, R.S., Korotaev, V.N., Sidorchuk, A.Y. & Zaitsev, A.A. (1995). Natural and technogenic water and sediment supply to the Laptev Sea. In: H. Kassens et al. (Edts.), Russian-German Cooperation: Laptev Sea System. *Berichte zur Polarforschung*, **176**, Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven, 265-271.
- Alder, A.C., Häggblom, M.M., Oppenheimer, S.R. & Young, L.Y. (1993). Reductive dechlorination of Polychlorinated Biphenyls in anaerobic sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 530-538.
- Atlas (1988). Long range transport of organic compounds. NATO research workshop.
- Atlas, E. & Giam, C.S. (1988). Ambient concentration and precipitation scavenging of atmospheric organic pollutants. *Water Air Soil Pollut.*, **38**, 19-36.
- Backhaus, K., Erichson, B., Plinke, W. & Weiber, R. (1994). Multivariate Analysemethoden. Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, 589 pp.
- Ballschmiter, K. & Zell, M. (1980). Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **302**, 20-31.
- Barnett, D. (1991). Sea ice distribution in the Soviet Arctic. In: L.A. Brigham (Edt.), The Soviet maritime Arctic, Belhaven Press, London, 47-62.
- Barrie, L.A., Gregor, D., Hargrave, B., Lake, R., Muir, D., Shearer, R., Tracey, B. & Bidleman, T. (1992). Arctic contaminants: sources, occurrence and pathways. *Sci. Total Environ.*, **122**, 1-74.
- Bergen, B.J., Nelson, W.G. & Pruell, R.J. (1996). Comparison of nonplanar and coplanar PCB congener partitioning in seawater and bioaccumulation in blue mussels (*Mytilus edulis*). *Environ. Toxicol. Chem.*, **15**, 1517-1523.
- Bidleman, T.F. (1988). Atmospheric processes. Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning. *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 361-367.
- Bischof, J., Koch, J., Kubisch, M., Spielhagen, R.F. & Thiede, J. (1990). Nordic Seas surface ice drift reconstructions: evidence from ice rafted coal fragments during oxygen isotope stage 6. In: J.A. Dowdeswell and J.D. Scourse (Edts.), Glacimarine environments: Processes and sediments. *Geological Society Special Publication*, **55**, Geological Society, 235-251.
- Bishop, J.K.B. & Edmond, J.M. (1976). A new large volume filtration system for the sampling of oceanic particulate matter. *J. Mar. Res.*, **34**, 181-198.
- Blanz, T. (1996). Dokumentation und Massenbilanz des Chlorbiphenyl-Eintrags in die Südpommersche Bucht. *Berichte aus dem Institut für Meereskunde*, **277**, Institut für Meereskunde, Kiel, 101 pp.
- Boon, J.P., Oostingh, I., van der Meer, J. & Hillebrand, M.T.J. (1994). A model for the bioaccumulation of chlorobiphenyl congeners in marine mammals. *Eur. J. Pharmacol, Environ. Toxicol. Pharmacol. Sec.*, **270**, 237-251.
- Bopp, R.F. (1983). Revised parameters for modeling the transport of PCB components across an air water interface. *J. Geophys. Res.*, **88**, 2521-2529.

- Broman, D., Näf, C., Axelman, J. & Pettersen, H. (1994). Time trend analysis of PAHs and PCBs in the northern Baltic proper. *Chemosphere*, **29**, 1325-1331.
- Brown, J.F., jr., Bedard, D.L., Brennan, M.J., Carnahan, J.C., Feng, H. & Wagner, R.E. (1987). Polychlorinated biphenyl dechlorination in aquatic sediments. *Science*, **236**, 709-712.
- Bruhn, R., Kannan, N., Petrick, G., Schulz-Bull, D.E. & Duinker, J.C. (1995). CB pattern in the harbour porpoise: Bioaccumulation, metabolism and evidence for cytochrome P450 IIB activity. *Chemosphere*, **31**, 3721-3732.
- Burns, K.A. & Villeneuve, J.-P. (1987). Chlorinated hydrocarbons in the open Mediterranean ecosystem and implications for mass balance calculations. *Mar. Chem.*, **20**, 337-359.
- Cauwet, G. & Sidorov, I. (1996). The biogeochemistry of Lena River: organic carbon and nutrients distribution. *Mar. Chem.*, **53**, 211-227.
- Chernyak, S.M., McConnell, L.L. & Rice, C.P. (1995). Fate of some chlorinated hydrocarbons in arctic and far eastern ecosystems of the Russian Federation. *Sci. Total Environ.*, **160/161**, 75-85.
- Cotham, W.E., jr. & Bidleman, T.F. (1991). Estimating the atmospheric deposition of organochlorine contaminants to the Arctic. *Chemosphere*, **22**, 165-188.
- de Boer, J., Stronck, C.J.N., Traag, W.A. & van der Meer, J. (1993). Non-ortho and mono-ortho substituted chlorobiphenyls and chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in marine and freshwater fish and shellfish from the Netherlands. *Chemosphere*, **26**, 1823-1842.
- Dethleff, D. (1995). Die Laptevsee - eine Schlüsselregion für den Fremdstoffeintrag in das arktische Meereis. *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, 111 pp.
- Dethleff, D., Kleine, E. & Loewe, P. (1994). Oceanic heat loss, sea ice formation and sediment dynamics in a turbulent Siberian flaw lead. *Proceedings of the summer school of physics of ice-covered seas*, **28**, University of Helsinki, Helsinki, Finland, 35-40.
- Dethleff, D., Nürnberg, D., Reimnitz, E., Saarso, M. & Savchenko, Y.P. (1993). East Siberian Arctic Region Expedition '92: The Laptev Sea - Its significance for Arctic sea-ice formation and transpolar sediment flux. *Berichte zur Polarforschung*, **120**, Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven, 44 pp.
- Duinker, J.C. (1986). The role of small, low density particles on the partition of selected PCB congeners between water and suspended matter (North Sea area). *Netherl. J. Sea Res.*, **20**, 229 - 238.
- Duinker, J.C. & Boon, J.P. (1985). PCB congeners in the marine environment - A review. Organic micropollutants in the aquatic environment.
- Duinker, J.C. & Bouchertall, F. (1989). On the distribution of atmospheric polychlorinated biphenyl congeners between vapor phase, aerosols, and rain. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 57-62.
- Duinker, J.C. & Hillebrand, M.T.J. (1978). Minimizing blank values in chlorinated hydrocarbon analyses. *J. Chromatogr.*, **150**, 195-199.
- Duinker, J.C., Hillebrand, M.T.J., Palmork, K.H. & Wilhelmsen, S. (1980). An evaluation of existing methods for quantification of polychlorinated biphenyls in environmental samples and suggestions for an improved method based on measurement of individual components. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **25**, 956-964.

- Duinker, J.C., Hillebrand, M.T.J., Zeinstra, T. & Boon, J.P. (1989). Individual chlorinated biphenyls and pesticides in tissues of some cetacean species from the North Sea and the Atlantic Ocean; tissue distribution and biotransformation. *Aquat. Mamm.*, **15**, 95-124.
- Duinker, J.C., Knap, A.H., Binkley, K.C., Van Dam, G.H., Darrel-Rew, A. & Hillebrand, M.T.J. (1988b). Method to represent the qualitative and quantitative characteristics of PCB mixtures: Marine mammal tissues and commercial mixtures as example. *Mar. Pollut. Bull.*, **19**, 74-79.
- Duinker, J.C., Schulz, D.E. & Petrick, G. (1988a). Multidimensional gas chromatography with electron capture detection for the determination of toxic congeners in polychlorinated biphenyl mixtures. *Anal. Chem.*, **60**, 478-482.
- Duinker, J.C., Schulz, D.E. & Petrick, G. (1991). Analysis and interpretation of chlorobiphenyls: possibilities and problems. *Chemosphere*, **23**, 1009-1028.
- Ehrhardt, M. (1987). Lipophilic organic material: An apparatus for extracting solids used for their concentration from sea water. *ICES Techniques Mar. Environ. Sci.*, **4**, 3-14.
- Ehrhardt, M.G. & Burns, K.A. (1990). Petroleum-derived dissolved organic compounds concentrated from inshore waters in Bermuda. *J. Experiment. Mar. Biol. Ecol.*, **138**, 35-47.
- Eicken, H., Reimnitz, E., Alexandrov, V., Martin, T., Kassens, H. & Viehoff, T. (1996). Sea-ice processes in the Laptev Sea and their importance for sediment export. *Continental Shelf Res.*, **17**, 205-233.
- Eisma, D., Bernard, P., Boon, J.J., van Geicken, R., Kalf, J. & Mook, W. (1985). Loss of particulate organic matter in estuaries as exemplified by the Ems and the Gironde estuaries. In: E.T. Degens, S. Kempe and R. Herrera (Edts.), Transport of carbon and minerals in major world rivers. *Mitteilungen des Geologisch-Paläontologischen Instituts*, **58**, Geologisch-Paläontologisches Institut, Hamburg, 29-32.
- Erickson, M.D. (1992). Analytical chemistry of PCBs. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, USA, 508 pp.
- Falconer, R.L., Bidleman, T.F. & Cotham, W.E. (1995). Preferential sorption of non- and mono-ortho polychlorinated biphenyls to urban aerosols. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1666-1673.
- Feely, R.A., Trefry, J.H. & Monger, B. (1991). Particle sampling and preservation - Workshop report. In: D.C. Hurd and D.W. Spencer (Edts.), Marine particles: Analysis and characterization. *Geophysical Monograph*, **63**, American Geophysical Union, Washington, DC, 5-22.
- Frame, G.M., Cochran, J.W. & Bøwadt, S.S. (1996). Complete PCB congener distributions for 17 Aroclor mixtures determined by 3 HRGC systems optimized for comprehensive, quantitative, congener-specific analysis. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **19**, 657-668.
- Fyodorov, L.A. (1993). Dioxins in Russia (Translation). *J. Ecolog. Chem.*, **4**, 252-256.
- Gabriel, K.R. (1971). The biplot graphic display of matrices with application to principal component analysis. *Biometrika*, **58**, 453-467.
- Gaul, H. & Ziebarth, U. (1983). Method for the analysis of lipophilic compounds in water and results about the distribution of different organochlorine compounds in the North Sea. *Dtsch. Hydrogr. Z.*, **36**, 191-211.

- Goordev, V.V. & Sidorov, I.S. (1993). Concentrations of major elements and their outflow into the Laptev Sea by the Lena River. *Mar. Chem.*, **43**, 33-45.
- Gordeev, V.V., Martin, J.M., Sidorov, I.S. & Sidorova, M.V. (1996). A reassessment of the Eurasian river input of water, sediment, major elements, and nutrients to the Arctic Ocean. *Am. J. Sci.*, **296**, 664-691.
- Gorshkov, S.G. (1983). The Arctic Ocean, World Ocean Atlas, **3**, 80-103.
- Green, D.R., Stull, J.K. & Heesen, T.C. (1986). Determination of chlorinated hydrocarbons in coastal waters using a moored in situ sampler and transplanted live mussels. *Mar. Pollut. Bull.*, **17**, 324-329.
- Gregor, D.J. & Gummer, W.D. (1989). Evidence of atmospheric transport and deposition of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in canadian arctic snow. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 561-565.
- Harding, G.C. (1986). Organochlorine dynamics between zooplankton and their environment, a reassessment. *Mar. Ecol. - Prog. Ser.*, **33**, 167-191.
- Hargrave, B.T., Harding, G.C., Vass, W.P., Erickson, P.E., Fowler, B.R. & Scott, V. (1992). Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in the arctic ocean food web. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **22**, 41-54.
- Hargrave, B.T., Vass, W.P., Erickson, P.E. & Fowler, B.R. (1988). Atmospheric transport of organochlorines to the Arctic Ocean. *Tellus*, **40B**, 480-493.
- Hargrave, B.T., Vass, W.P., Erickson, P.E. & Fowler, B.R. (1989). Distribution of chlorinated hydrocarbon pesticides and PCBs in the Arctic ocean. *Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Science*, **1644**, Bedford Institute of Oceanography, Sidney, BC, 115 pp.
- Hass, C. & Antonow, M. (1995). Movement of the Laptev Sea shelf waters during the Transdrift II Expedition. In: H. Kassens et al. (Edts.), Russian-German Cooperation: Laptev Sea System. *Berichte zur Polarforschung*, **176**, Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven, 121-134.
- Hawker, D.W. & Connell, W. (1988). Octanol-water partition coefficients of polychlorinated biphenyl congeners. *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 382-387.
- Hebbeln, D. & Wefer, G. (1991). Effects of ice coverage and ice-rafted material on sedimentation in the Fram Strait. *Nature*, **350**, 409-411.
- Hinckley, D.A. & Bidleman, T.F. (1991). Atmospheric organic pollutants and air-sea exchange of hexachlorocyclohexane in the Bering and Chukchi Sea. *J. Geophys. Res.*, **96**, 7201-7213.
- Holmes, M.L. (1967). Late pleistocene and holocene history of the Laptev Sea. *Master thesis*, Washington, 99 pp.
- Holmes, M.L. & Creager, J.S. (1974). Holocene history of the Laptev Sea continental shelf. In: Y. Herman (Edt.), Marine Geology and Oceanography of the Arctic Seas, Springer Verlag, Berlin, 211-229.
- Honjo, S. (1990). Particle fluxes and modern sedimentation in the polar oceans. In: W.O. Smith (Edt.), Polar Oceanography, Academic Press, San Diego, Kalifornien, 687-736.
- Hühnerfuss, H., Dannhauer, H., Faller, J. & Ludwig, P. (1990). Concentration variations of anthropogenic and biogenic organic substances in the German Bight due to changing meteorological changes. *Dtsch. Hydrogr. Z.*, **43**, 253-272.

## 8. Literaturverzeichnis

---

- Hühnerfuss, H., Faller, J., Kallenborn, R., König, W.A., Ludwig, P., Pffenberger, B., Oehme, M. & Rimkus, G. (1993). Enantioselective and nonenantioselective degradation of organic pollutants in the marine ecosystem. *Chirality*, **5**, 393-399.
- Hühnerfuss, H., Faller, J., König, W.A. & Ludwig, P. (1992). Gas chromatographic separation of the enantiomers of marine pollutants. 4. Fate of hexachlorocyclohexane isomers in the Baltic and North Sea. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 2127-2133.
- Hutzinger, O., Safe, S. & Zitko, V. (1974). The chemistry of PCBs. CRC Press, Boca Raton, Florida, 269 pp.
- IOC (1993). Chlorinated Biphenyls in open ocean waters: sampling, extraction, clean-up and instrumental determination. *Manuals and Guides*, **27**, IOC, 34 pp.
- Ivanov, V. & Sandell, E. (1992). Characterization of polychlorinated biphenyl isomers in sovol and trichlorodiphenyl formulations by high-resolution gas chromatography with electron capture detection and high-resolution gas chromatography - mass spectrometry techniques. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 2012-2017.
- Iwata, H., Tanabe, S., Aramoto, M., Sakai, N. & Tatsukawa, R. (1994a). Persistent organochlorine residues in sediments from the Chukchi Sea, Bering Sea and Gulf of Alaska. *Mar. Pollut. Bull.*, **28**, 746-753.
- Iwata, H., Tanabe, S., Sakai, N., Nishimura, A. & Tatsukawa, R. (1994b). Geographical distribution of persistent organochlorines in air, water and sediments from Asia and Oceania, and their implications for global redistribution from lower latitudes. *Environ. Pollut.*, **85**, 15-33.
- Iwata, H., Tanabe, S., Sakai, N. & Tatsukawa, R. (1993). Distribution of persistent organochlorines in the oceanic air and surface seawater and the role of ocean on their global transport and fate. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1080-1098.
- Iwata, H., Tanabe, S., Ueda, K. & Tatsukawa, R. (1995). Persistent organochlorine residues in air, water, sediments, and soils from the Lake Baikal region, Russia. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 792-801.
- Jensen, S. (1966). Report of a new chemical hazard. *New Scientist*, **32**, 612.
- Jones, D.M., Rowland, S.J., Douglas, A.G. & Howells, S. (1986). An examination of the fate of Nigerian crude oil in surface sediments of the Humber Estuary by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. *Int. J. Environ. Chem.*, **24**, 227-247.
- Kannan, N., Petrick, G., Schulz-Bull, D.E. & Duinker, J.C. (1993). Chromatographic techniques in accurate analysis of chlorobiphenyls. *J. Chromatogr.*, **642**, 425-434.
- Kannan, N., Schulz-Bull, D.E., Petrick, G. & Duinker, J.C. (1992). High resolution PCB analysis of Kanechlor, Phenoclor and Sovol mixtures using multidimensional gas chromatography. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **47**, 201-215.
- Kannan, N., Schulz-Bull, D.E., Petrick, G., Duinker, J.C., Macht-Hausmann, M. & Wassermann, O. (1994). Toxic chlorobiphenyls in adipose tissue and whole blood of an occupationally/accidentally exposed man and the general population. *Arch. Environ. Health*, **49**, 375-382.
- Karpiy, V.Y., Lebedev, N. & Ipatov, A. (1994). Thermohaline and dynamic water structure in the Laptev Sea. In: H. Kassens and V.Y. Karpiy (Edts.), Russian-German Cooperation: The Transdrift I expedition to the Laptev Sea. *Berichte zur*



- Polarforschung*, **151**, Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven, 16-47.
- Kawano, M., Inoue, T., Wada, T., Hidaka, H. & Tatsukawa, R. (1988). Bioconcentration and residue patterns of chlorodane compounds in marine animals: invertebrates, fish, mammals, and seabirds. *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 792-797.
- Kempe, S. (1985). Compilation of carbon and nutrient discharge from major world rivers. In: E.T. Degens, S. Kempe and R. Herrera (Edts.), Transport of carbon and minerals in major world rivers. *Mitteilungen des Geologisch-Paläontologischen Instituts*, **58**, Geologisch-Paläontologisches Institut, Hamburg, 29-32.
- Kempema, E.W., Reimnitz, E. & Barnes, P.W. (1989). Sea ice sediment entrainment and rafting in the Arctic. *J. Sediment. Petrol.*, **59**, 308-317.
- Klamer, H.J.C. & Fomsgaard, L. (1993). Geographical distribution of chlorinated biphenyls (CBs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from the Humber plume, North Sea. *Mar. Pollut. Bull.*, **26**, 201-206.
- Kleivane, L., Skaare, J.U., Bjørge, A., de Ruiter, E. & Reijnders, P.J.H. (1995). Organochlorine pesticide residue and PCBs in harbour porpoise (*Phocoena phocoena*) incidentally caught in Scandinavian waters. *Environ. Pollut.*, **89**, 137-146.
- Knickmeyer, R., Landraff, O. & Steinhart, H. (1992). Cyclic organochlorines in the sea star *Asterias rubens* from the German Bight, December 1988 - May 1989. *Mar. Environ. Res.*, **33**, 127-143.
- Knickmeyer, R. & Steinhart, H. (1988). The distribution of cyclic organochlorines in North Sea sediments. *Dtsch. Hydrogr. Z.*, **41**, 1-21.
- Lara, R.J., Rachold, V., Kattner, G., Hubberten, H.W., Guggenberger, G., Skoog, A. & Thomas, D.N. (1998). Dissolved organic matter and nutrients in the Lena river, Siberian arctic: Characteristics and distribution. *Mar. Chem.*, **59**, 301-309.
- Larsen, B.R. (1995). HRGC separation of PCB congeners. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **18**, 141-151.
- Larsson, P., Järnmark, C. & Södergren, A. (1992). PCBs and chlorinated pesticides in the atmosphere and aquatic organisms of Ross Island, Antarctica. *Mar. Pollut. Bull.*, **25**, 281-287.
- Létolle, R., Martin, J.M., Thomas, A.J., Gordeev, V.V., Gusarova, S. & Sidorov, I.S. (1993). <sup>18</sup>O abundance and dissolved silicate in the Lena delta and Laptev Sea (Russia). *Mar. Chem.*, **43**, 47-64.
- Lewis, E.L. (1982). The Arctic Ocean: water masses and energy exchanges. In: L. Rey (Edt.), The Arctic Ocean. *The Hydrographic Environment and the Fate of Pollutants*, Macmillan Press, London, 43-68.
- Lindemann, F. (1994). Sonographische und sedimentologische Untersuchungen in der Laptevsee, sibirische Arktis. *Diplomarbeit*, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, 62 pp.
- Lohse, J. (1991). Distribution of organochlorine pollutants in North Sea sediments. *Water Sci. Technol.*, **24**, 107-113.
- Mackay, D., Mascarenhas, R. & Shiu, W.Y. (1980). Aqueous solubility of polychlorinated biphenyls. *Chemosphere*, **9**, 257-264.
- Marquardt, M. & Schäfer, S.G. (Edts) (1994). Lehrbuch der Toxikologie. *Spektrum der Wissenschaft*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg/Berlin, 1004 pp.

## 8. Literaturverzeichnis

---

- Milliman, J.D. & Meade, R.H. (1983). World-wide delivery of river sediments to the oceans. *J. Geol.*, **91**, 1-21.
- Morison, J.H., McPhee, M.G., Curtin, T.B. & Paulson, C.A. (1992). The oceanography of winter leads. *J. Geophys. Res.*, **97**, 11199-11218.
- Muir, D.C.G., Ford, C.A., Grift, N.P., Stewart, R.E.A. & Bidleman, T.F. (1992b). Organochlorine contaminants in narwhal (*Monodon monoceros*) from the Canadian Arctic. *Environ. Pollut.*, **75**, 307-316.
- Muir, D.C.G., Wagemann, R., Hargrave, B.T., Thomas, D.J., Peakall, D.B. & Norstrom, R.J. (1992a). Arctic marine ecosystem contamination. *Sci. Total Environ.*, **122**, 75-134.
- Mullin, M.D., Pochni, C.M., McCrindle, S., Romkes, M., Safe, S.H. & Safe, L.M. (1984). High-resolution PCB analysis: Synthesis and chromatographic properties of all 209 PCB congeners. *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 468-476.
- Norstrom, R.J. & Muir, C.G. (1988). Long-range transport of organochlorines in the arctic and sub-arctic: evidence from analysis of marine mammals and fish. In: N.W. Schmidtke (Edt.), Toxic contamination in the Great Lakes. Vol. I. Chronic effects of toxic contaminants in large lakes, Lewis Publishing Inc., Chelsea, Michigan, 83-111.
- Norstrom, R.J., Simon, M., Muir, D.C.G. & Schweinsburg, R.E. (1988). Organochlorine contaminants in arctic marine food chains: identification, geographical distribution, and temporal trends in polar bears. *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 1063-1071.
- Nürnberg, D., Wollenburg, I., Dethleff, D., Eicken, H., Kassens, H., Letzig, T., Reimnitz, E. & Thiede, J. (1994). Sediments in Arctic sea ice: Implications for entrainment, transport and release. *Mar. Geol.*, **119**, 185-214.
- Oehme, M. & Manø, S. (1984). The long-range transport of organic pollutants to the Arctic. *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **319**, 141-146.
- Oehme, M., Schlabach, M. & Boyd, I. (1995). Polychlorinated dibenzo-p-dioxin, dibenzofurans and coplanar biphenyls in antarctic fur seal blubber. *Ambio*, **24**, 41-46.
- Olsson, K. & Anderson, L.G. (1997). Input and biogeochemical transformation of dissolved carbon in the Siberian shelf seas. *Continental Shelf Res.*, **17**, 819-833.
- Ottar, B. (1981). The transfer of airborne pollutants to the Arctic region. *Atmos. Environ.*, **15**, 1439-1445.
- Patton, G.W., Hinckley, D.A., Walla, M.F. & Bidleman, T.F. (1989). Airborne organochlorines in the Canadian High Arctic. *Tellus*, **41B**, 243-255.
- Pavlov, V.K. & Pfirman, S.L. (1995). Hydrographic structure and variability of the Kara Sea: Implications for pollutant distribution. *Deep-Sea Res. II*, **42**, 1369-1390.
- Petrick, G., Schulz, D.E. & Duinker, J.C. (1988). Clean-up of environmental samples by high-performance liquid chromatography for analysis of organochlorine compounds by gas chromatography with electron-capture detection. *J. Chromatogr.*, **435**, 241-248.
- Petrick, G., Schulz-Bull, D.E. & Duinker, J.C. (1992). Analyse von Polychlorierten Biphenylen und anderen organischen Spurenstoffen im Trinkwasser. *Z. Wasser-Abwasser-Forsch.*, **25**, 115-121.
- Petrick, G., Schulz-Bull, D.E., Martens, V., Scholz, K. & Duinker, J.C. (1996). An in-situ filtration/extraction system for the recovery of trace organics in solution and on particles tested in deep ocean water. *Mar. Chem.*, **54**, 97-105.

- Peulvé, S., Sicre, M.-A., Saliot, A., De Leeuw, J.W. & Baas, M. (1996). Molecular characterization of suspended and sedimentary organic matter in an Arctic delta. *J. Limnol. Oceanogr.*, **41**, 488-497.
- Pfirman, S., Lange, M.A., Wollenburg, I. & Schlosser, P. (1990). Sea ice characteristics and the role of sediment inclusions in deep-sea deposition: Arctic-Antarctic comparisons. In: U. Bleil and J. Thiede (Edts.), *Geological History of the Polar Oceans: Arctic Versus Antarctic*, Kluwer, Dordrecht, 187-211.
- Pfirman, S.L., Colony, R., Nürnberg, D., Eicken, H. & Rigor, I. (1997). Reconstruction the origin and trajectory of drifting Arctic sea ice. *J. Geophys. Res.*, **102**, 12575-12586.
- Pfirman, S.L., Eicken, H., Bauch, D. & Weeks, W.F. (1995). The potential transport of pollutants by Arctic sea-ice. *Sci. Total Environ.*, **159**, 129-146.
- Pivovarov, S.V., Hölemann, J.A., Kassens, H., Antonov, M. & Dmitrenko, I. (1998). Dissolved oxygen, silicon, phosphorous and suspended matter concentrations during the spring breakup of the Lena River. In: H. Kassens et al. (Edts.), *Land-ocean systems in the Siberian Arctic: dynamics and history. Lecture Notes in Earth Sciences*, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, in press.
- Rachold, V., Alabyan, A., Hubberten, H.-W., Korotaev, V.N. & Zaitsev, A.A. (1996). Sediment transport of the Laptev Sea—hydrology and geochemistry of the Lena River. *Polar Research*, **15**, 183-196.
- Rapaport, R.A. & Eisenreich, S.J. (1984). Chromatographic determination of octanol-water partition coefficients ( $K_{OW}$ 's) for 58 polychlorinated biphenyl congeners. *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 163-170.
- Reimnitz, E. (1994). The Laptev Sea shelf ice regime from a western perspective. In: H. Kassens, H.-W. Hubberten, S.M. Pryamikow and R. Stein (Edts.), *Russian-German Cooperation in the Siberian shelf seas: Geo-system Laptev Sea. Berichte zur Polarforschung*, **144**, Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven, 45-47.
- Reimnitz, E., Clayton, J.R., Kempema, E.W., Payne, J.R. & Weber, W.S. (1993b). Interaction of rising frazil with suspended particles: tank experiments with applications to nature. *Cold Reg. Sci. Technol.*, **21**, 117-135.
- Reimnitz, E., Dethleff, D. & Nürnberg, D. (1994). Contrasts in Arctic shelf sea-ice regimes and some implications: Beaufort Sea versus Laptev Sea. *Mar. Geol.*, **119**, 215-225.
- Reimnitz, E., Kassens, H. & Eicken, H. (1995). Sediment transport by Laptev sea ice. In: H. Kassens et al. (Edts.), *Russian-German Cooperation: Laptev Sea System. Berichte zur Polarforschung*, **176**, Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven, 71-77.
- Reimnitz, E., Kempema, E.W. & Barnes, P.W. (1987). Anchor ice, seabed freezing, and sediment dynamics in shallow Arctic seas. *J. Geophys. Res.*, **92**, 14671-14678.
- Reimnitz, E. & Kempema, E.W. (1987). Field observations of slush ice generated during freeze-up in Arctic coastal waters. *Mar. Geol.*, **77**, 219-231.
- Reimnitz, E., Marincovich, L., Jr., McCormick, M. & Briggs, W.M. (1992). Suspension freezing of bottom sediment and biota in the Northwest Passage and implications for Arctic Ocean sedimentation. *Can. J. Earth Sci.*, **29**, 693-703.
- Reineck, H.-E. & Singh, I.B. (1980). *Depositional sedimentary environments*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

## 8. Literaturverzeichnis

---

- Risebrough, R.W., De Lappe, B.W. & Younghans-Haug, C. (1990). PCB and PCT contamination in winter quarters bay, Antarctica. *Mar. Pollut. Bull.*, **21**, 523-529.
- Risebrough, R.W., Walker, W., II, Schmidt, T.T., de Lappe, B.W. & Connors, C.W. (1976). Transfer of chlorinated biphenyls to Antarctica. *Nature*, **264**, 738-739.
- Romankevich, E.A. & Artemyev, V.E. (1985). Input of organic carbon into seas and oceans bordering the territory of the Soviet Union. In: E.T. Degens, S. Kempe and R. Herrera (Edts.), Transport of carbon and minerals in major world rivers. *Mitteilungen des Geologisch-Paläontologischen Instituts*, **58**, Geologisch-Paläontologisches Institut, Hamburg, 459-469.
- Romanov, I.P. (1993). The ice cover of the Arctic Ocean. Arctic and Antarctic Research Institute, St. Petersburg, Russia, 211 pp.
- Rossak, B. (1995). Zur Tonmineralverteilung und Sedimentzusammensetzung in Oberflächensedimenten der Laptevsee, sibirische Arktis. *Diplomarbeit*, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, 66 pp.
- Rovinsky, F., Pastukhov, B., Bouyvolov, Y. & Burtseva, L. (1995). Present day state of background pollution of the natural environment in the Russian Arctic in the region of the Ust-Lena Reserve. *Sci. Total Environ.*, **160/161**, 193-199.
- Schlosser, P., Bauch, D., Fairbanks, R. & Bönisch, G. (1994). Arctic river-runoff: mean time on the shelves and in the halocline. *Deep-Sea Res. I*, **41**, 1053-1068.
- Schlosser, P., Swift, J.H., Lewis, D. & Pfirman, S.L. (1995). The role of the large-scale Arctic Ocean circulation in the transport of contaminants. *Deep-Sea Res. II*, **42**, 1341-1367.
- Schomburg, G. (1987). Gaschromatographie - Grundlagen, Praxis, Kapillartechnik. VCH, Weinheim, 151 pp.
- Schomburg, G., Husmann, H. & Hübinger, E. (1985). Multidimensional separation of isomeric species of chlorinated hydrocarbons such as PCB, PCDD, and PCDF. *J. High Resolut. Chromat. Chromato Comm.*, **8**, 395 - 400.
- Schulz, D.E. (1990). Chlorbiphenyle im Meerwasser des Nordatlantiks und der Nordsee - Zur Problematik der Bestimmung und Aufarbeitung von Chlorbiphenylen. *Berichte aus dem Institut für Meereskunde*, **197**, Institut für Meereskunde, Kiel, 89 pp.
- Schulz, D.E., Petrick, G. & Duinker, J.C. (1988). Chlorinated biphenyls in North Atlantic surface and deep water. *Mar. Pollut. Bull.*, **19**, 526-531.
- Schulz, D.E., Petrick, G. & Duinker, J.C. (1989). Complete characterization of polychlorinated biphenyl congeners in commercial Aroclor and Clophen mixtures by multidimensional gas chromatography-electron capture detection. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 852-859.
- Schulz-Bull, D.E., Petrick, G., Bruhn, R. & Duinker, J.C. (1998). Chlorobiphenyls (PCB) and PAHs in water masses of the northern North Atlantik. *Mar. Chem.*, **61**, 101-114.
- Schulz-Bull, D.E., Petrick, G. & Duinker, J.C. (1991). Polychlorinated biphenyls in North Sea water. *Mar. Chem.*, **36**, 365-384.
- Schulz-Bull, D.E., Petrick, G., Kannan, N. & Duinker, J.C. (1995). Distribution of individual chlorobiphenyls (PCB) in solution and suspension in the Baltic Sea. *Mar. Chem.*, **48**, 245-270.
- Sen Gupta, R., Sarkar, A. & Kureishey, T.W. (1996). PCBs and organochlorine pesticides in krill, birds and water from Antarctica. *Deep-Sea Res. II*, **43**, 119-126.

- Simoneit, B.R.T. (1977). Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 463-476.
- Skaare, J.U. (1995). Organochlorine contaminants in marine mammals from the Norwegian Arctic. In: A.S. Blix, L. Walløe and Ø. Ulltang (Edts.), Whales, seals, fish and man, Elsevier Science B. V., 589-598.
- Smith, S.D., Muench, R.D. & Pease, C.H. (1990). Polynyas and leads: An overview of physical processes and environment. *J. Geophys. Res.*, **95**, 9461-9479.
- Suslov, S.P. (1961). Physical geography of Asiatic Russia. W. H. Freeman & Co., San Francisco, California, 594 pp.
- Tanabe, S. (1988). PCB problems in the future: Foresight from current knowledge. *Environ. Pollut.*, **50**, 5-28.
- Tanabe, S., Gondaira, F., Subramanian, A., Ramesh, A., Mohan, D., Kumaran, P., Venugopal, V.K. & Tatsukawa, R. (1990). Specific pattern of persistent organochlorine residues in human breast milk from South India. *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 899-903.
- Tanabe, S., Iwata, H. & Tatsukawa, R. (1994). Global contamination by persistent organochlorines and their ecotoxicological impact on marine mammals. *Sci. Total Environ.*, **154**, 163-177.
- Tanabe, S., Kannan, N., Subramanian, A., Watanabe, S. & Tatsukawa, R. (1987). Highly toxic coplanar PCBs: Occurrence, source, persistency and toxic implications to wildlife and humans. *Environ. Pollut.*, **47**, 147-163.
- Tanabe, S., Kawano, M. & Tatsukawa, R. (1982a). Chlorinated hydrocarbons in the Antarctic, western Pacific and eastern Indian Oceans. *Trans. Tokyo Univ. Fish.*, **5**, 97-109.
- Tanabe, S., Tatsukawa, R., Kawano, M. & Hidaka, H. (1982b). Global distribution and atmospheric transport of chlorinated hydrocarbons: HCH (BHC) isomers and DDT compounds in the Western Pacific, Eastern Indian and Antarctic Oceans. *J. Oceanogr. Soc. Japan*, **38**, 137-148.
- Theobald, N., Lange, W., Rave, A., Pohle, U. & Koennecke, P. (1990). Ein 100-l- Glaskugelschöpfer zur kontaminationsfreien Entnahme von Seewasser für die Analyse lipophiler organischer Stoffe. *Dtsch. Hydrogr. Z.*, **43**, 311-322.
- Timokhov, L.A. (1994). Regional characteristics of the Laptev and the East Siberian Seas: climate, topography, ice phases, thermohaline regime, circulation. In: H. Kassens, H.-W. Hubberten, S.M. Pryamikow and R. Stein (Edts.), Russian-German Cooperation in the Siberian shelf seas: geo-system Laptev Sea. *Berichte zur Polarforschung*, **144**, Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven, 15-31.
- Utschakowski, S. (1995). Einfluß einer Frühjahrsalgenblüte auf Verteilung und Vertikaltransport organischer Spurenstoffe in der Kieler Bucht. *Diplomarbeit*, Institut für Meereskunde, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, 72 pp.
- Vlasov, S.V. & Melnikov, S.A. (1990). Report prepared for the USSR State Committee for Hydrometeorology. Arctic and Antarctic Research Institute, St. Petersburg (Leningrad), Russia, 31 pp.
- Voldner, E.C. & Li, Y.-F. (1995). Global usage of selected persistens of organochlorines. *Sci. Total Environ.*, **160/161**, 201-210.

## 8. Literaturverzeichnis

---

- Wakeham, S.G., Schaffner, C. & Giger, W. (1980a). Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments - I. Compounds having anthropogenic origins. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 403-413.
- Wakeham, S.G., Schaffner, C. & Giger, W. (1980b). Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments - II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 415-429
- Wollenburg, I. (1993). Sedimenttransport durch das arktische Meereis: Die rezente lithogene und biogene Materialfracht. *Berichte zur Polarforschung*, **144**, Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven, 159 pp.
- Ye, D., Quensen, J.F., III, Tiedje, J.M. & Boyd, S.A. (1992). Anaerobic dechlorination of polychlorobiphenyls (Aroclor 1242) by pasteurized and ethanol-treated microorganisms from sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, **58**, 1110-1114.
- Zakharov, V.F. (1966). The role of flaw leads off the edge of fast ice in the hydrological and ice regime of the Laptev Sea. *Academy of Science of the USSR, Oceanology*, **6**, 815-821.
- Zakharov, V.F. (1976). Cooling of the Arctic and the ice cover of the Arctic Seas (Übs.). *AANII, Trudy*, **37**, Arctic and Antarctic Research Institute, St. Petersburg, Russia, 96 pp.

## Danksagung

An erster Stelle möchte mich herzlich bei Herrn Professor Jan C. Duinker bedanken, der mich in der Gruppe der Meereschemiker willkommen geheißen hat und der trotz seines bevorstehenden Ruhestandes die Betreuung dieser Arbeit übernommen hat.

Mein besonderer Dank gilt Dr. habil. Detlef Schulz-Bull für die Themenvergabe. Detlef stand mir mit Rat und Zuversicht zur Seite und hat mich ein hohes Maß an Selbständigkeit gelehrt. Er hat mir als Antragsteller des Teilprojektes 'Organische Spurenstoffe' ermöglicht, die Arbeiten im Rahmen des BMBF-geförderten russisch-deutschen Verbundvorhabens 'System Laptevsee' durchzuführen.

Ich möchte mich außerdem bei Herrn Professor Jörn Thiede bedanken, der als Leiter des Projektes auf deutscher Seite so manchen Weg ebnete und immer wieder gezeigt hat, daß Wissenschaftler auch Menschen sind.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Heidi Kassens, die mich als Spätstarter im Projekt engagiert in das Forschungsteam integriert hat. Heidi danke ich auch für ihr Interesse am Fortgang meiner Arbeit und für eines der aufregendsten Ereignisse in meinem Leben: Die Transdrift IV-Expedition auf der Station 'Lena Nordenskjöld'.

Herrn Professor Dieter K. Fütterer danke ich für die Befürwortung der Aufnahme dieser Arbeit in die Reihe der 'Berichte zur Polarforschung'.

Für das große Engagement bei der Probenahme, die teilweise unter abenteuerlichsten Bedingungen stattfand, bedanke ich mich auf das herzlichste bei Dr. Dirk Sanders, Dr. Jens Hölemann, Veit Haase und Stefanie Simon.

Für ihren Tatendrang und die freundliche Zusammenarbeit möchte ich Marlies und Anette ganz besonders danken. Gert danke ich dafür, daß er so oft noch einen Lösungsvorschlag parat hatte. Thomas ein herzliches Dankeschön für die hilfreiche Einführung in die Welt der Komponentenanalyse. Arne, Jo, Kanni, Karsten, Regina, Uli und dem „Kleinen Sven“ sowie den weiteren Mitarbeitern der Abteilung Meereschemie möchte ich für manch' kritische Bemerkung und die netten Stunden danken, die das Arbeiten doch ganz erheblich erleichtert haben.

Dr. Klaus Kremling danke ich für seine verständnisvolle Art und seine Hilfe.

Frau Weidinger und Frau Paulsen: Vielen Dank für das nette Klima in der Abteilung.

Der Erfolg der eigenen Arbeiten in einem interdisziplinären Projekt ist eng an die Arbeiten anderer Arbeitsgruppen geknüpft. Allen russischen und deutschen Mitarbeitern des Verbundprojektes daher ein großes Dankeschön. Besonders gedankt sei den Mitarbeitern vom Geomar sowie Sergej Pivovarov und Igor Dmitrenko vom AARI, St. Petersburg. Für die Überwindung nicht zuletzt der sprachlichen Hindernisse ein besonderer Dank an Bettina.

Danken möchte ich auch den russischen Hubschrauberbesatzungen sowie den jakutischen Mitarbeitern der Station 'Lena Nordenskjöld'.

Ralf danke ich für so manche umfassende meereskundliche Diskussion, Andre für das gemeinsame Durchschreiten der Promotionstäler. Gert und Frank möchte ich für ihre unermüdlichen Korrektur- und Formatierungsarbeiten danken. Auch Gisela und Jörg danke ich für ihre Unterstützung und dem lieben Jan für seine Zuversicht und sein Interesse an meiner Arbeit.

Meiner gesamten Familie danke ich für ihre steten, wohltuenden Aufmunterungen. Besonders danke ich Lisa und Gert, deren Übernahme so mancher Last dazu beigetragen hat, daß diese Arbeit zustande kommen konnte.

Mein ganz, ganz besonderer Dank gilt Heike. Für alles. Und Josh.





## Folgende Hefte der Reihe „Berichte zur Polarforschung“ sind bisher erschienen:

- **Sonderheft Nr. 1/1981** – „Die Antarktis und ihr Lebensraum“  
Eine Einführung für Besucher – Herausgegeben im Auftrag von SCAR  
**Heft Nr. 1/1982** – „Die Filchner-Schelfeis-Expedition 1980/81“  
zusammengestellt von Heinz Köhnen
- \* **Heft-Nr. 2/1982** – „Deutsche Antarktis-Expedition 1980/81 mit FS ‚Meteor‘“  
First International BIOMASS Experiment (FIBEX) – Liste der Zooplankton- und Mikronektonnetzfüge  
zusammengestellt von Norbert Klages.  
**Heft Nr. 3/1982** – „Digitale und analoge Krill-Echolot-Rohdatenerfassung an Bord des Forschungsschiffes ‚Meteor‘“ (im Rahmen von FIBEX 1980/81, Fahrtabschnitt ANT III), von Bodo Morgenstern  
**Heft Nr. 4/1982** – „Filchner-Schelfeis-Expedition 1980/81“  
Liste der Planktonfänge und Lichtstärkemessungen  
zusammengestellt von Gerd Hubold und H. Eberhard Drescher
- \* **Heft Nr. 5/1982** – „Joint Biological Expedition on RRS ‚John Biscoe‘, February 1982“  
by G. Hempel and R. B. Heywood
- \* **Heft Nr. 6/1982** – „Antarktis-Expedition 1981/82 (Unternehmen ‚Eiswarte‘)“  
zusammengestellt von Gode Gravenhorst  
**Heft Nr. 7/1982** – „Marin-Biologisches Begleitprogramm zur Standorterkundung 1979/80 mit MS ‚Polarstern‘ (Pre-Site Survey)“ – Stationslisten der Mikronekton- und Zooplanktonfänge sowie der Bodenfischerei  
zusammengestellt von R. Schneppenheim  
**Heft Nr. 8/1983** – „The Post-Fibex Data Interpretation Workshop“  
by D. L. Cram and J.-C. Freytag with the collaboration of J. W. Schmitt, M. Mall, R. Kresse, T. Schwinghammer
- \* **Heft Nr. 9/1983** – „Distribution of some groups of zooplankton in the inner Weddell Sea in summer 1979/80“  
by I. Hempel, G. Hubold, B. Kaczmaruk, R. Keller, R. Weigmann-Haass  
**Heft Nr. 10/1983** – „Fluor im antarktischen Ökosystem“ – DFG-Symposium November 1982  
zusammengestellt von Dieter Adelung  
**Heft Nr. 11/1983** – „Joint Biological Expedition on RRS ‚John Biscoe‘, February 1982 (II)“  
Data of micronekton and zooplankton hauls, by Uwe Piatkowski  
**Heft Nr. 12/1983** – „Das biologische Programm der ANTARKTIS-I-Expedition 1983 mit FS ‚Polarstern‘“  
Stationslisten der Plankton-, Benthos- und Grundschieppnetzfüge und Liste der Probenahme an Robben und Vögeln, von H. E. Drescher, G. Hubold, U. Piatkowski, J. Plötz und J. Voß
- \* **Heft Nr. 13/1983** – „Die Antarktis-Expedition von MS ‚Polarbjörn‘ 1982/83“ (Sommerkampagne zur Atka-Bucht und zu den Kraul-Bergen), zusammengestellt von Heinz Köhnen
- \* **Sonderheft Nr. 2/1983** – „Die erste Antarktis-Expedition von FS ‚Polarstern‘ (Kapstadt, 20. Januar 1983 – Rio de Janeiro, 25. März 1983)“, Bericht des Fahrtleiters Prof. Dr. Gotthilf Hempel  
**Sonderheft Nr. 3/1983** – „Sicherheit und Überleben bei Polarexpeditionen“  
zusammengestellt von Heinz Köhnen
- \* **Heft Nr. 14/1983** – „Die erste Antarktis-Expedition (ANTARKTIS I) von FS ‚Polarstern‘ 1982/83“  
herausgegeben von Gotthilf Hempel  
**Sonderheft Nr. 4/1983** – „On the Biology of Krill *Euphausia superba*“ – Proceedings of the Seminar and Report of the Krill Ecology Group, Bremerhaven 12.–16. May 1983, edited by S. B. Schnack  
**Heft Nr. 15/1983** – „German Antarctic Expedition 1980/81 with FRV ‚Walther Herwig‘ and RV ‚Meteor‘“ – First International BIOMASS Experiment (FIBEX) – Data of micronekton and zooplankton hauls  
by Uwe Piatkowski and Norbert Klages  
**Sonderheft Nr. 5/1984** – „The observatories of the Georg von Neumayer Station“, by Ernst Augstein  
**Heft Nr. 16/1984** – „FIBEX cruise zooplankton data“  
by U. Piatkowski, I. Hempel and S. Rakusa-Suszczewski  
**Heft Nr. 17/1984** – „Fahrtbericht (cruise report) der ‚Polarstern‘-Reise ARKTIS I, 1983“  
von E. Augstein, G. Hempel und J. Thiede  
**Heft Nr. 18/1984** – „Die Expedition ANTARKTIS II mit FS ‚Polarstern‘ 1983/84“,  
Bericht von den Fahrtabschnitten 1, 2 und 3, herausgegeben von D. Fütterer  
**Heft Nr. 19/1984** – „Die Expedition ANTARKTIS II mit FS ‚Polarstern‘ 1983/84“,  
Bericht vom Fahrtabschnitt 4, Punta Arenas–Kapstadt (Ant-II/4), herausgegeben von H. Köhnen  
**Heft Nr. 20/1984** – „Die Expedition ARKTIS II des FS ‚Polarstern‘ 1984, mit Beiträgen des FS ‚Valdivia‘ und des Forschungsflugzeuges ‚Falcon 20‘ zum Marginal Ice Zone Experiment 1984 (MIZEX)“  
von E. Augstein, G. Hempel, J. Schwarz, J. Thiede und W. Weigel  
**Heft Nr. 21/1985** – „Euphausiid larvae in plankton samples from the vicinity of the Antarctic Peninsula, February 1982“ by Sigrid Marschall and Elke Mizdalski  
**Heft Nr. 22/1985** – „Maps of the geographical distribution of macrozooplankton in the Atlantic sector of the Southern Ocean“ by Uwe Piatkowski  
**Heft Nr. 23/1985** – „Untersuchungen zur Funktionsmorphologie und Nahrungsaufnahme der Larven des Antarktischen Krills *Euphausia superba* Dana“ von Hans-Peter Marschall

- Heft Nr. 24/1985** – „Untersuchungen zum Periglazial auf der König-Georg-Insel Südshetlandinseln/ Antarktika. Deutsche physiogeographische Forschungen in der Antarktis. – Bericht über die Kampagne 1983/84“ von Dietrich Barsch, Wolf-Dieter Blümel, Wolfgang Flügel, Roland Mäusbacher, Gerhard Stablein, Wolfgang Zick
- \* **Heft-Nr. 25/1985** – „Die Expedition ANTARKTIS III mit FS ‚Polarstern‘ 1984/1985“ herausgegeben von Gotthilf Hempel.
- \* **Heft-Nr. 26/1985** – "The Southern Ocean"; A survey of oceanographic and marine meteorological research work by Hellmer et al.
- Heft Nr. 27/1986** – „Spatpleistozäne Sedimentationsprozesse am antarktischen Kontinentalhang vor Kapp Norvegia, östliche Weddell-See“ von Hannes Grobe
- Heft Nr. 28/1986** – „Die Expedition ARKTIS III mit ‚Polarstern‘ 1985“ mit Beiträgen der Fahrtteilnehmer, herausgegeben von Rainer Gersonde
- \* **Heft Nr. 29/1986** – „5 Jahre Schwerpunktprogramm ‚Antarktisforschung‘ der Deutschen Forschungsgemeinschaft.“ Rückblick und Ausblick. Zusammengestellt von Gotthilf Hempel, Sprecher des Schwerpunktprogramms
- Heft Nr. 30/1986** – "The Meteorological Data of the Georg-von-Neumayer-Station for 1981 and 1982" by Marianne Gube and Friedrich Obleitner
- Heft Nr. 31/1986** – „Zur Biologie der Jugendstadien der Notothenioidei (Pisces) an der Antarktischen Halbinsel“ von A. Kellermann
- Heft Nr. 32/1986** – „Die Expedition ANTARKTIS IV mit FS ‚Polarstern‘ 1985/86“ mit Beiträgen der Fahrtteilnehmer, herausgegeben von Dieter Fütterer
- Heft Nr. 33/1987** – „Die Expedition ANTARKTIS-IV mit FS ‚Polarstern‘ 1985/86 – Bericht zu den Fahrtabschnitten ANT-IV/3–4“ von Dieter Karl Fütterer
- Heft Nr. 34/1987** – „Zoogeographische Untersuchungen und Gemeinschaftsanalysen an antarktischem Makroplankton“ von U. Piatkowski
- Heft Nr. 35/1987** – „Zur Verbreitung des Meso- und Makrozooplanktons in Oberflächenwasser der Weddell See (Antarktis)“ von E. Boysen-Ennen
- Heft Nr. 36/1987** – „Zur Nahrungs- und Bewegungsphysiologie von *Salpa thompsoni* und *Salpa fusiformis*“ von M. Reinke
- Heft Nr. 37/1987** – "The Eastern Weddell Sea Drifting Buoy Data Set of the Winter Weddell Sea Project (WWSP)" 1986 by Heinrich Hoerber und Marianne Gube-Lehnhardt
- Heft Nr. 38/1987** – "The Meteorological Data of the Georg von Neumayer Station for 1983 and 1984" by M. Gube-Lehnhardt
- Heft Nr. 39/1987** – „Die Winter-Expedition mit FS ‚Polarstern‘ in die Antarktis (ANT V/1–3)“ herausgegeben von Sigrid Schnack-Schiel
- Heft Nr. 40/1987** – "Weather and Synoptic Situation during Winter Weddell Sea Project 1986 (ANT V/2) July 16–September 10, 1986" by Werner Rabe
- Heft Nr. 41/1988** – „Zur Verbreitung und Ökologie der Seegurken im Weddellmeer (Antarktis)“ von Julian Gutt
- Heft Nr. 42/1988** – "The zooplankton community in the deep bathyal and abyssal zones of the eastern North Atlantic" by Werner Beckmann
- Heft Nr. 43/1988** – "Scientific cruise report of Arctic Expedition ARK IV/3" Wissenschaftlicher Fahrtbericht der Arktis-Expedition ARK IV/3, compiled by Jörn Thiede
- Heft Nr. 44/1988** – "Data Report for FV ‚Polarstern‘ Cruise ARK IV/1, 1987 to the Arctic and Polar Fronts" by Hans-Jürgen Hirche
- Heft Nr. 45/1988** – „Zoogeographie und Gemeinschaftsanalyse des Makrozoobenthos des Weddellmeeres (Antarktis)“ von Joachim Voß
- Heft Nr. 46/1988** – "Meteorological and Oceanographic Data of the Winter-Weddell-Sea Project 1986 (ANT V/3)" by Eberhard Fahrbach
- Heft Nr. 47/1988** – „Verteilung und Herkunft glazial-mariner Gerölle am Antarktischen Kontinentalrand des östlichen Weddellmeeres“ von Wolfgang Oskierski
- Heft Nr. 48/1988** – „Variationen des Erdmagnetfeldes an der GvN-Station“ von Arnold Brodscholl
- \* **Heft Nr. 49/1988** – „Zur Bedeutung der Lipide im antarktischen Zooplankton“ von Wilhelm Hagen
- Heft Nr. 50/1988** – „Die gezeitenbedingte Dynamik des Ekström-Schelfeises, Antarktis“ von Wolfgang Kobarg
- Heft Nr. 51/1988** – „Ökomorphologie nototheniider Fische aus dem Weddellmeer, Antarktis“ von Werner Ekau
- Heft Nr. 52/1988** – „Zusammensetzung der Bodenfauna in der westlichen Fram-Straße“ von Dieter Piepenburg
- \* **Heft Nr. 53/1988** – „Untersuchungen zur Ökologie des Phytoplanktons im südöstlichen Weddellmeer (Antarktis) im Jan./Febr. 1985“ von Eva-Maria Nöthig
- Heft Nr. 54/1988** – „Die Fischfauna des östlichen und südlichen Weddellmeeres: geographische Verbreitung, Nahrung und trophische Stellung der Fischarten“ von Wiebke Schwarzbach
- Heft Nr. 55/1988** – "Weight and length data of zooplankton in the Weddell Sea in austral spring 1986 (Ant V/3)" by Elke Mizdalski
- Heft Nr. 56/1989** – "Scientific cruise report of Arctic expeditions ARK IV/1, 2 & 3" by G. Krause, J. Meincke und J. Thiede

- Heft Nr. 57/1989** – „Die Expedition ANTARKTIS V mit FS ‚Polarstern‘ 1986/87“  
Bericht von den Fahrtabschnitten ANT V/4–5 von H. Miller und H. Oerter
- \* **Heft Nr. 58/1989** – „Die Expedition ANTARKTIS VI mit FS ‚Polarstern‘ 1987/88“  
von D. K. Fütterer
- Heft Nr. 59/1989** – „Die Expedition ARKTIS V/1a, 1b und 2 mit FS ‚Polarstern‘ 1988“  
von M. Spindler
- Heft Nr. 60/1989** – „Ein zweidimensionales Modell zur thermohalinen Zirkulation unter dem Schelfeis“  
von H. H. Hellmer
- Heft Nr. 61/1989** – „Die Vulkanite im westlichen und mittleren Neuschwabenland,  
Vestfjella und Ahlmannryggen, Antarktika“ von M. Peters
- \* **Heft-Nr. 62/1989** – "The Expedition ANTARKTIS VII/1 and 2 (EPOS I) of RV 'Polarstern'  
in 1988/89", by I. Hempel
- Heft Nr. 63/1989** – „Die Eisalgenflora des Weddellmeeres (Antarktis): Artenzusammensetzung und Biomasse  
sowie Ökophysiologie ausgewählter Arten“ von Annette Bartsch
- Heft Nr. 64/1989** – "Meteorological Data of the G.-v.-Neumayer-Station (Antarctica)" by L. Helmes
- Heft Nr. 65/1989** – „Expedition Antarktis VII/3 in 1988/89“ by I. Hempel, P. H. Schalk, V. Smetacek
- Heft Nr. 66/1989** – „Geomorphologisch-glaziologische Detailkartierung  
des arid-hochpolaren Borgmassivet, Neuschwabenland, Antarktika“ von Karsten Brunk
- Heft-Nr. 67/1990** – „Identification key and catalogue of larval Antarctic fishes“,  
edited by Adolf Kellermann
- Heft-Nr. 68/1990** – „The Expedition Antarktis VII/4 (Epos leg 3) and VII/5 of RV 'Polarstern' in 1989“,  
edited by W. Arntz, W. Ernst, I. Hempel
- Heft-Nr. 69/1990** – „Abhängigkeiten elastischer und rheologischer Eigenschaften des Meereises vom  
Eisgefüge“, von Harald Hellmann
- Heft-Nr. 70/1990** – „Die beschalteten benthischen Mollusken (Gastropoda und Bivalvia) des  
Weddellmeeres, Antarktis“, von Stefan Hain
- Heft-Nr. 71/1990** – „Sedimentologie und Paläomagnetik an Sedimenten der Maudkuppe (Nordöstliches  
Weddellmeer)“, von Dieter Cordes.
- Heft-Nr. 72/1990** – „Distribution and abundance of planktonic copepods (Crustacea) in the Weddell Sea  
in summer 1980/81“, by F. Kurbjewit and S. Ali-Khan
- Heft-Nr. 73/1990** – „Zur Frühdiagenese von organischem Kohlenstoff und Opal in Sedimenten des südlichen  
und östlichen Weddellmeeres“, von M. Schlüter
- Heft-Nr. 74/1990** – „Expeditionen ANTARKTIS-VIII/3 und VIII/4 mit FS ‚Polarstern‘ 1989“  
von Rainer Gersonde und Gotthilf Hempel
- Heft-Nr. 75/1991** – „Quartäre Sedimentationsprozesse am Kontinentalhang des Süd-Orkey-Plateaus im  
nordwestlichen Weddellmeer (Antarktis)“, von Sigrun Grünig
- Heft-Nr. 76/1990** – „Ergebnisse der faunistischen Arbeiten im Benthal von King George Island  
(Südshetlandinseln, Antarktis)“, von Martin Rauschert
- Heft-Nr. 77/1990** – „Verteilung von Mikroplankton-Organismen nordwestlich der Antarktischen Halbinsel  
unter dem Einfluß sich ändernder Umweltbedingungen im Herbst“, von Heinz Klöser
- Heft-Nr. 78/1991** – „Hochauflösende Magnetostratigraphie spätquartärer Sedimente arktischer  
Meeresgebiete“, von Norbert R. Nowaczyk
- Heft-Nr. 79/1991** – „Ökophysiologische Untersuchungen zur Salinitäts- und Temperaturtoleranz  
antarktischer Grünalgen unter besonderer Berücksichtigung des  $\beta$ -Dimethylsulfoniumpropionat  
(DMSP) - Stoffwechsels“, von Ulf Karsten
- Heft-Nr. 80/1991** – „Die Expedition ARKTIS VII/1 mit FS ‚Polarstern‘ 1990“,  
herausgegeben von Jörn Thiede und Gotthilf Hempel
- Heft-Nr. 81/1991** – „Paläoglazologie und Paläozeanographie im Spätquartär am Kontinentalrand des  
südlichen Weddellmeeres, Antarktis“, von Martin Melles
- Heft-Nr. 82/1991** – „Quantifizierung von Meeresseigenschaften: Automatische Bildanalyse von  
Dünnschnitten und Parametrisierung von Chlorophyll- und Salzgehaltsverteilungen“, von Hajo Eicken
- Heft-Nr. 83/1991** – „Das Fließen von Schelfeis - numerische Simulationen  
mit der Methode der finiten Differenzen“, von Jürgen Determann
- Heft-Nr. 84/1991** – „Die Expedition ANTARKTIS-VIII/1-2, 1989 mit der Winter Weddell Gyre Study  
der Forschungsschiffe „Polarstern“ und „Akademik Fedorov“, von Ernst Augstein,  
Nikolai Bagriantsev und Hans Werner Schenke
- Heft-Nr. 85/1991** – „Zur Entstehung von Unterwassereis und das Wachstum und die Energiebilanz  
des Meereises in der Atka Bucht, Antarktis“, von Josef Kipfstuhl
- Heft-Nr. 86/1991** – „Die Expedition ANTARKTIS-VIII mit „FS Polarstern“ 1989/90. Bericht vom  
Fahrtabschnitt ANT-VIII / 5“, von Heinz Miller und Hans Oerter
- Heft-Nr. 87/1991** – "Scientific cruise reports of Arctic expeditions ARK VI / 1-4 of RV "Polarstern"  
in 1989", edited by G. Krause, J. Meincke & H. J. Schwarz
- Heft-Nr. 88/1991** – „Zur Lebensgeschichte dominanter Copepodenarten (*Calanus finmarchicus*,  
*C. glacialis*, *C. hyperboreus*, *Metridia longa*) in der Framstraße“, von Sabine Diel

- Heft-Nr. 89/1991** – „Detaillierte seismische Untersuchungen am östlichen Kontinentalrand des Weddell-Meeress vor Kapp Norvegia, Antarktis“, von Norbert E. Kaul
- Heft-Nr. 90/1991** – „Die Expedition ANTARKTIS-VIII mit FS „Polarstern“ 1989/90. Bericht von den Fahrtabschnitten ANT-VIII/6-7“, herausgegeben von Dieter Karl Fütterer und Otto Schrems
- Heft-Nr. 91/1991** – „Blood physiology and ecological consequences in Weddell Sea fishes (Antarctica)“, by Andreas Kunzmann
- Heft-Nr. 92/1991** – „Zur sommerlichen Verteilung des Mesozooplanktons im Nansen-Becken, Nordpolarmeer“, von Nicolai Mumm
- Heft-Nr. 93/1991** – „Die Expedition ARKTIS VII mit FS „Polarstern“, 1990. Bericht vom Fahrtabschnitt ARK VII/2“, herausgegeben von Gunther Krause
- Heft-Nr. 94/1991** – „Die Entwicklung des Phytoplanktons im östlichen Weddellmeer (Antarktis) beim Übergang vom Spätwinter zum Frühjahr“, von Renate Scharek
- Heft-Nr. 95/1991** – „Radioisotopenstratigraphie, Sedimentologie und Geochemie jungquartärer Sedimente des östlichen Arktischen Ozeans“, von Horst Bohrmann
- Heft-Nr. 96/1991** – „Holozäne Sedimentationsentwicklung im Scoresby Sund, Ost-Grönland“, von Peter Marienfeld
- Heft-Nr. 97/1991** – „Strukturelle Entwicklung und Abkühlungsgeschichte der Heimefrontfjella (Westliches Dronning Maud Land/Antarktika)“, von Joachim Jacobs
- Heft-Nr. 98/1991** – „Zur Besiedlungsgeschichte des antarktischen Schelfes am Beispiel der Isopoda (Crustacea, Malacostraca)“, von Angelika Brandt
- Heft-Nr. 99/1992** – „The Antarctic ice sheet and environmental change: a three-dimensional modelling study“, by Philippe Huybrechts
- \* **Heft-Nr. 100/1992** – „Die Expeditionen ANTARKTIS IX/1-4 des Forschungsschiffes „Polarstern“ 1990/91“, herausgegeben von Ulrich Bathmann, Meinhard Schulz-Baldes, Eberhard Fahrbach, Victor Smetacek und Hans-Wolfgang Hubberten
- Heft-Nr. 101/1992** – „Wechselbeziehungen zwischen Schwermetallkonzentrationen (Cd, Cu, Pb, Zn) im Meerwasser und in Zooplanktonorganismen (Copepoda) der Arktis und des Atlantiks“, von Christa Pohl
- Heft-Nr. 102/1992** – „Physiologie und Ultrastruktur der antarktischen Grünalge *Prasiola crispa* ssp. *antarctica* unter osmotischem Streß und Austrocknung“, von Andreas Jacob
- Heft-Nr. 103/1992** – „Zur Ökologie der Fische im Weddellmeer“, von Gerd Hubold
- Heft-Nr. 104/1992** – „Mehrkanaelige adaptive Filter für die Unterdrückung von multiplen Reflexionen in Verbindung mit der freien Oberfläche in marinen Seismogrammen“, von Andreas Rosenberger
- Heft-Nr. 105/1992** – „Radiation and Eddy Flux Experiment 1991 (REFLEX I)“, von Jörg Hartmann, Christoph Kottmeier und Christian Wamser
- Heft-Nr. 106/1992** – „Ostracoden im Epipelagial vor der Antarktischen Halbinsel - ein Beitrag zur Systematik sowie zur Verbreitung und Populationsstruktur unter Berücksichtigung der Saisonalität“, von Rüdiger Kock
- Heft-Nr. 107/1992** – „ARCTIC '91: Die Expedition ARK-VIII/3 mit FS „Polarstern“ 1991“, von Dieter K. Fütterer
- Heft-Nr. 108/1992** – „Dehnungsbeben an einer Störungszone im Ekström-Schelfeis nördlich der Georg-von-Neumayer Station, Antarktis. – Eine Untersuchung mit seismologischen und geodätischen Methoden“, von Uwe Nixdorf.
- Heft-Nr. 109/1992** – „Spätquartäre Sedimentation am Kontinentalrand des südöstlichen Weddellmeeres, Antarktis“, von Michael Weber.
- Heft-Nr. 110/1992** – „Sedimentfazies und Bodenwasserstrom am Kontinentalhang des nordwestlichen Weddellmeeres“, von Isa Brehme.
- Heft-Nr. 111/1992** – „Die Lebensbedingungen in den Solekanälchen des antarktischen Meereises“, von Jürgen Weissenberger.
- Heft-Nr. 112/1992** – „Zur Taxonomie von rezenten benthischen Foraminiferen aus dem Nansen Becken, Arktischer Ozean“, von Jutta Wollenburg.
- Heft-Nr. 113/1992** – „Die Expedition ARKTIS VIII/1 mit FS „Polarstern“ 1991“, herausgegeben von Gerhard Kattner.
- \* **Heft-Nr. 114/1992** – „Die Gründungsphase deutscher Polarforschung, 1865-1875“, von Reinhard A. Krause.
- Heft-Nr. 115/1992** – „Scientific Cruise Report of the 1991 Arctic Expedition ARK VIII/2 of RV „Polarstern“ (EPOS II)“, by Eike Rachor.
- Heft-Nr. 116/1992** – „The Meteorological Data of the Georg-von-Neumayer-Station (Antarctica) for 1988, 1989, 1990 and 1991“, by Gert König-Langlo.
- Heft-Nr. 117/1992** – „Petrogenese des metamorphen Grundgebirges der zentralen Heimefrontfjella (westliches Dronning Maud Land / Antarktis)“, von Peter Schulze.
- Heft-Nr. 118/1993** – „Die mafischen Gänge der Shackleton Range / Antarktika: Petrographie, Geochemie, Isotopengeochemie und Paläomagnetik“, von Rüdiger Hotten.
- \* **Heft-Nr. 119/1993** – „Gefrierschutz bei Fischen der Polarmeere“, von Andreas P.A. Wöhrmann.
- \* **Heft-Nr. 120/1993** – „East Siberian Arctic Region Expedition '92: The Laptev Sea - its Significance for Arctic Sea-Ice Formation and Transpolar Sediment Flux“, by D. Dethleff, D. Nürnberg, E. Reimnitz, M. Saarloos and Y. P. Sacchenko. – „Expedition to Novaja Zemlja and Franz Josef Land with RV „Dalnie Zelentsy““, by D. Nürnberg and E. Groth.

- \* **Heft-Nr. 121/1993** – „Die Expedition ANTARKTIS X/3 mit FS 'Polarstern' 1992“, herausgegeben von Michael Spindler, Gerhard Dieckmann und David Thomas.
- Heft-Nr. 122/1993** – „Die Beschreibung der Korngestalt mit Hilfe der Fourier-Analyse: Parametrisierung der morphologischen Eigenschaften von Sedimentpartikeln“, von Michael Diepenbroek.
- \* **Heft-Nr. 123/1993** – „Zerstörungsfreie hochauflösende Dichteuntersuchungen mariner Sedimente“, von Sebastian Gerland.
- Heft-Nr. 124/1993** – „Umsatz und Verteilung von Lipiden in arktischen marinen Organismen unter besonderer Berücksichtigung unterer trophischer Stufen“, von Martin Graeve.
- Heft-Nr. 125/1993** – „Ökologie und Respiration ausgewählter arktischer Bodenfischarten“, von Christian F. von Dorrien.
- Heft-Nr. 126/1993** – „Quantitative Bestimmung von Paläoumweltparametern des Antarktischen Oberflächenwassers im Spätquartär anhand von Transferfunktionen mit Diatomeen“, von Ulrich Zielinski
- Heft-Nr. 127/1993** – „Sedimenttransport durch das arktische Meereis: Die rezente lithogene und biogene Materialfracht“, von Ingo Wollenburg.
- Heft-Nr. 128/1993** – „Cruise ANTARKTIS X/3 of RV 'Polarstern': CTD-Report“, von Marek Zwierz.
- Heft-Nr. 129/1993** – „Reproduktion und Lebenszyklen dominanter Copepodenarten aus dem Weddellmeer, Antarktis“, von Frank Kurbjeweit
- Heft-Nr. 130/1993** – „Untersuchungen zu Temperaturregime und Massenhaushalt des Filchner-Ronne-Schelfeises, Antarktis, unter besonderer Berücksichtigung von Anfrier- und Abschmelzprozessen“, von Klaus Grosfeld
- Heft-Nr. 131/1993** – „Die Expedition ANTARKTIS X/5 mit FS 'Polarstern' 1992“, herausgegeben von Rainer Gersonde
- Heft-Nr. 132/1993** – „Bildung und Abgabe kurzketziger halogenierter Kohlenwasserstoffe durch Makroalgen der Polarregionen“, von Frank Laturnus
- Heft-Nr. 133/1994** – "Radiation and Eddy Flux Experiment 1993 (REFLEX II)", by Christoph Kottmeier, Jörg Hartmann, Christian Wamser, Axel Bochert, Christof Lüpkes, Dietmar Freese and Wolfgang Cohrs
- \* **Heft-Nr. 134/1994** – "The Expedition ARKTIS-IX/1", edited by Hajo Eicken and Jens Meincke
- Heft-Nr. 135/1994** – „Die Expeditionen ANTARKTIS X/6-8“, herausgegeben von Ulrich Bathmann, Victor Smetacek, Hein de Baar, Eberhard Fahrbach und Gunter Krause
- Heft-Nr. 136/1994** – „Untersuchungen zur Ernährungsökologie von Kaiserpinguinen (*Aptenodytes forsteri*) und Königspinguinen (*Aptenodytes patagonicus*)“, von Klemens Pütz
- \* **Heft-Nr. 137/1994** – „Die känozoische Vereisungsgeschichte der Antarktis“, von Werner U. Ehrmann
- Heft-Nr. 138/1994** – „Untersuchungen stratosphärischer Aerosole vulkanischen Ursprungs und polarer stratosphärischer Wolken mit einem Mehrwellenlängen-Lidar auf Spitzbergen (79° N, 12° E)“, von Georg Beyerle
- Heft-Nr. 139/1994** – „Charakterisierung der Isopodenfauna (Crustacea, Malacostraca) des Scotia-Bogens aus biogeographischer Sicht: Ein multivariater Ansatz“, von Holger Winkler.
- Heft-Nr. 140/1994** – „Die Expedition ANTARKTIS X/4 mit FS 'Polarstern' 1992“, herausgegeben von Peter Lemke
- Heft-Nr. 141/1994** – „Satellitenaltimetrie über Eis – Anwendung des GEOSAT-Altimeters über dem Ekströmisien, Antarktis“, von Clemens Heidland
- Heft-Nr. 142/1994** – "The 1993 Northeast Water Expedition. Scientific cruise report of RV 'Polarstern' Arctic cruises ARK IX/2 and 3, USCG 'Polar Bear' cruise NEWP and the NEWLand expedition", edited by Hans-Jürgen Hirche and Gerhard Kattner
- Heft-Nr. 143/1994** – „Detaillierte refraktionsseismische Untersuchungen im inneren Scoresby Sund Ost-Grönland“, von Notker Fechner
- Heft-Nr. 144/1994** – „Russian-German Cooperation in the Siberian Shelf Seas: Geo-System Laptev Sea“, edited by Heidmarie Kassens, Hans-Wolfgang Hubberten, Sergey M. Pryamikov und Rüdiger Stein
- \* **Heft-Nr. 145/1994** – „The 1993 Northeast Water Expedition. Data Report of RV 'Polarstern' Arctic Cruises IX/2 and 3“, edited by Gerhard Kattner and Hans-Jürgen Hirche.
- Heft-Nr. 146/1994** – "Radiation Measurements at the German Antarctic Station Neumayer 1982-1992", by Torsten Schmidt and Gert König-Langlo.
- Heft-Nr. 147/1994** – „Krustenstrukturen und Verlauf des Kontinentalrandes im Weddell Meer / Antarktis“, von Christian Hübscher.
- Heft-Nr. 148/1994** – "The expeditions NORILSK/TAYMYR 1993 and BUNGER OASIS 1993/94 of the AWI Research Unit Potsdam", edited by Martin Melles.
- \*\* **Heft-Nr. 149/1994** – "Die Expedition ARCTIC' 93. Der Fahrtabschnitt ARK-IX/4 mit FS 'Polarstern' 1993", herausgegeben von Dieter K. Fütterer.
- Heft-Nr. 150/1994** – "Der Energiebedarf der Pygoscelis-Pinguine: eine Synopse", von Boris M. Culik.
- Heft-Nr. 151/1994** – „Russian-German Cooperation: The Transdrift I Expedition to the Laptev Sea“, edited by Heidmarie Kassens and Valeriy Y. Karpiy.
- Heft-Nr. 152/1994** – „Die Expedition ANTARKTIS-X mit FS 'Polarstern' 1992. Bericht von den Fahrtabschnitten / ANT-X / 1a und 2“, herausgegeben von Heinz Miller.
- Heft-Nr. 153/1994** – "Aminosäuren und Huminstoffe im Stickstoffkreislauf polarer Meere", von Ulrike Hubberten.
- Heft-Nr. 154/1994** – "Regional and seasonal variability in the vertical distribution of mesozooplankton in the Greenland Sea", by Claudio Richter.

- Heft-Nr. 155/1995** – "Benthos in polaren Gewässern", herausgegeben von Christian Wiencke und Wolf Arntz.
- Heft-Nr. 156/1995** – "An adjoint model for the determination of the mean oceanic circulation, air-sea fluxes und mixing coefficients", by Reiner Schlitzer.
- Heft-Nr. 157/1995** – "Biochemische Untersuchungen zum Lipidstoffwechsel antarktischer Copepoden", von Kirsten Fahl.
- \*\* Heft-Nr. 158/1995** – "Die Deutsche Polarforschung seit der Jahrhundertwende und der Einfluß Erich von Drygalskis", von Cornelia Lüdecke.
- Heft-Nr. 159/1995** – "The distribution of  $\delta^{18}\text{O}$  in the Arctic Ocean: Implications for the freshwater balance of the halocline and the sources of deep and bottom waters", by Dorothea Bauch.
- \* Heft-Nr. 160/1995** – "Rekonstruktion der spätquartären Tiefenwasserzirkulation und Produktivität im östlichen Südatlantik anhand von benthischen Foraminiferenvergesellschaftungen", von Gerhard Schmiedl.
- Heft-Nr. 161/1995** – "Der Einfluß von Salinität und Lichtintensität auf die Osmolytkonzentrationen, die Zellvolumina und die Wachstumsraten der antarktischen Eisdiatomeen *Chaetoceros* sp. und *Navicula* sp. unter besonderer Berücksichtigung der Aminosäure Prolin", von Jürgen Nothnagel.
- Heft-Nr. 162/1995** – "Meereistransportiertes lithogenes Feinmaterial in spätquartären Tiefseesedimenten des zentrale östlichen Arktischen Ozeans und der Framstraße", von Thomas Letzig.
- Heft-Nr. 163/1995** – "Die Expedition ANTARKTIS-XI/2 mit FS "Polarstern" 1993/94", herausgegeben von Rainer Gersonde.
- Heft-Nr. 164/1995** – "Regionale und altersabhängige Variation gesteinsmagnetischer Parameter in marinen Sedimenten der Arktis", von Thomas Frederichs.
- Heft-Nr. 165/1995** – "Vorkommen, Verteilung und Umsatz biogener organischer Spurenstoffe: Sterole in antarktischer Gewässern", von Georg Hanke.
- Heft-Nr. 166/1995** – "Vergleichende Untersuchungen eines optimierten dynamisch-thermodynamischen Meereismodells mit Beobachtungen im Weddellmeer", von Holger Fischer.
- Heft-Nr. 167/1995** – "Rekonstruktionen von Paläo-Umweltparametern anhand von stabilen Isotopen und Faunen-Vergesellschaftungen planktischer Foraminiferen im Südatlantik", von Hans-Stefan Niebler
- Heft-Nr. 168/1995** – "Die Expedition ANTARKTIS XII mit FS 'Polarstern' 1993/94. Bericht von den Fahrtabschnitten ANT XII/1 und 2", herausgegeben von Gerhard Kattner und Dieter Karl Fütterer.
- Heft-Nr. 169/1995** – "Medizinische Untersuchung zur Circadianrhythmik und zum Verhalten bei Überwinterern auf ein antarktischen Forschungsstation", von Hans Wortmann.
- Heft-Nr. 170/1995** – DFG-Kolloquium: Terrestrische Geowissenschaften - Geologie und Geophysik der Antarktis.
- Heft-Nr. 171/1995** – "Strukturentwicklung und Petrogenese des metamorphen Grundgebirges der nördlichen Heimfrontfjella (westliches Dronning Maud Land/Antarktika)", von Wilfried Bauer.
- Heft-Nr. 172/1995** – "Die Struktur der Erdkruste im Bereich des Scoresby Sund, Ostgrönland: Ergebnisse refraktionssismischer und gravimetrischer Untersuchungen", von Holger Mandler.
- Heft-Nr. 173/1995** – "Paläozoische Akkretion am paläopazifischen Kontinentalrand der Antarktis in Nordvictorialand – P-T-D-Geschichte und Deformationsmechanismen im Bowers Terrane", von Stefan Matzer.
- Heft-Nr. 174/1995** – "The Expedition ARKTIS-X/2 of RV 'Polarstern' in 1994", edited by Hans-W. Hubberten.
- Heft-Nr. 175/1995** – "Russian-German Cooperation: The Expedition TAYMYR 1994", edited by Christine Siebert and Dmitry Bolshiyarov.
- Heft-Nr. 176/1995** – "Russian-German Cooperation: Laptev Sea System", edited by Heidemarie Kassens, Dieter Piepenburg, Jörn Thiede, Leonid Timokhov, Hans-Wolfgang Hubberten and Sergey M. Priamikov.
- Heft-Nr. 177/1995** – "Organischer Kohlenstoff in spätquartären Sedimenten des Arktischen Ozeans: Terrigener Eintrag und marine Produktivität", von Carsten J. Schubert.
- Heft-Nr. 178/1995** – "Cruise ANTARKTIS XII/4 of RV 'Polarstern' in 1995: CTD-Report", by Jüri Sildam.
- Heft-Nr. 179/1995** – "Benthische Foraminiferenfaunen als Wassermassen-, Produktions- und Eisdriftanzeiger im Arktischen Ozean", von Jutta Wollenburg.
- Heft-Nr. 180/1995** – "Biogenopal und biogenes Barium als Indikatoren für spätquartäre Produktivitätsänderungen an antarktischen Kontinentalhang, atlantischer Sektor", von Wolfgang J. Bonn.
- Heft-Nr. 181/1995** – "Die Expedition ARKTIS X/1 des Forschungsschiffes 'Polarstern' 1994", herausgegeben von Eberhard Fahrbach.
- Heft-Nr. 182/1995** – "Laptev Sea System: Expeditions in 1994", edited by Heidemarie Kassens.
- Heft-Nr. 183/1996** – "Interpretation digitaler Parasound Echolotaufzeichnungen im östlichen Arktischen Ozean auf der Grundlage physikalischer Sedimenteigenschaften", von Uwe Bergmann.
- Heft-Nr. 184/1996** – "Distribution and dynamics of inorganic nitrogen compounds in the troposphere of continental, coastal, marine and Arctic areas", by María Dolores Andrés Hernández.
- Heft-Nr. 185/1996** – "Verbreitung und Lebensweise der Aphroditiden und Polynoiden (Polychaeta) im östlichen Weddellmeer und im Lazarevmeer (Antarktis)", von Michael Stiller.
- Heft-Nr. 186/1996** – "Reconstruction of Late Quaternary environmental conditions applying the natural radionuclides  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{231}\text{Pa}$  and  $^{238}\text{U}$ : A study of deep-sea sediments from the eastern sector of the Antarctic Circumpolar Current System", by Martin Frank.
- Heft-Nr. 187/1996** – "The Meteorological Data of the Neumayer Station (Antarctica) for 1992, 1993 and 1994", by Gert König-Langlo and Andreas Herber.
- Heft-Nr. 188/1996** – "Die Expedition ANTARKTIS-XI/3 mit FS 'Polarstern' 1994", herausgegeben von Heinz Miller und Hannes Grobe.
- Heft-Nr. 189/1996** – "Die Expedition ARKTIS-VII/3 mit FS 'Polarstern' 1990", herausgegeben von Heinz Miller und Hannes Grobe.

- Heft-Nr. 190/1996** – "Cruise report of the Joint Chilean-German-Italian Magellan 'Victor Hensen' Campaign in 1994", edited by Wolf Arntz and Matthias Gorny.
- Heft-Nr. 191/1996** – "Leitfähigkeits- und Dichtemessung an Eisbohrkernen", von Frank Wilhelms.
- Heft-Nr. 192/1996** – "Photosynthese-Charakteristika und Lebensstrategie antarktischer Makroalgen", von Gabriele Weykam.
- Heft-Nr. 193/1996** – "Heterogene Reaktionen von  $N_2O_5$  und HBr und ihr Einfluß auf den Ozonabbau in der polaren Stratosphäre", von Sabine Seisel.
- Heft-Nr. 194/1996** – "Ökologie und Populationsdynamik antarktischer Ophiuroiden (Echinodermata)", von Corinna Dahm.
- Heft-Nr. 195/1996** – "Die planktische Foraminifere *Neoglobobulimina pachyderma* (Ehrenberg) im Weddellmeer, Antarktis", von Doris Berberich.
- Heft-Nr. 196/1996** – "Untersuchungen zum Beitrag chemischer und dynamischer Prozesse zur Variabilität des stratosphärischen Ozons über der Arktis", von Birgit Heese.
- Heft-Nr. 197/1996** – "The Expedition ARKTIS-XI/2 of 'Polarstern' in 1995", edited by Gunther Krause.
- Heft-Nr. 198/1996** – "Geodynamik des Westantarktischen Riftsystems basierend auf Apatit-Spaltspuranalysen", von Frank Lisker.
- Heft-Nr. 199/1996** – "The 1993 Northeast Water Expedition. Data Report on CTD Measurements of RV 'Polarstern' Cruises ARKTIS IX/2 and 3", by Gereon Budéus and Wolfgang Schneider.
- Heft-Nr. 200/1996** – "Stability of the Thermohaline Circulation in analytical and numerical models", by Gerrit Lohmann.
- Heft-Nr. 201/1996** – "Trophische Beziehungen zwischen Makroalgen und Herbivoren in der Potter Cove (King George-Insel, Antarktis)", von Katrin Iken.
- Heft-Nr. 202/1996** – "Zur Verbreitung und Respiration ökologisch wichtiger Bodentiere in den Gewässern um Svalbard (Arktis)", von Michael K. Schmid.
- Heft-Nr. 203/1996** – "Dynamik, Rauigkeit und Alter des Meereises in der Arktis - Numerische Untersuchungen mit einem großskaligen Modell", von Markus Harder.
- Heft-Nr. 204/1996** – "Zur Parametrisierung der stabilen atmosphärischen Grenzschicht über einem antarktischen Schelfeis", von Dörthe Handorf.
- Heft-Nr. 205/1996** – "Textures and fabrics in the GRIP ice core, in relation to climate history and ice deformation", by Thorsteinn Thorsteinsson.
- Heft-Nr. 206/1996** – "Der Ozean als Teil des gekoppelten Klimasystems: Versuch der Rekonstruktion der glazialen Zirkulation mit verschiedenen komplexen Atmosphärenkomponenten", von Kerstin Fieg.
- Heft-Nr. 207/1996** – "Lebensstrategien dominanter antarktischer Oithonidae (Cyclopoida, Copepoda) und Oncaeididae (Poecilostomatoida, Copepoda) im Bellingshausenmeer", von Cornelia Metz.
- Heft-Nr. 208/1996** – "Atmosphäreneinfluß bei der Fernerkundung von Meereis mit passiven Mikrowellenradiometern", von Christoph Oelke.
- Heft-Nr. 209/1996** – "Klassifikation von Radarsatellitendaten zur Meereiserkennung mit Hilfe von Line-Scanner-Messungen", von Axel Bochert.
- Heft-Nr. 210/1996** – "Die mit ausgewählten Schwämmen (Hexactinellida und Demospongiae) aus dem Weddellmeer, Antarktis, vergesellschaftete Fauna", von Kathrin Kunzmann.
- Heft-Nr. 211/1996** – "Russian-German Cooperation: The Expedition TAYMYR 1995 and the Expedition KOLYMA 1995", by Dima Yu. Bolshiyarov and Hans-W. Hubberten.
- Heft-Nr. 212/1996** – "Surface-sediment composition and sedimentary processes in the central Arctic Ocean and along the Eurasian Continental Margin", by Ruediger Stein, Gennadij I. Ivanov, Michael A. Levitan, and Kirsten Fahl.
- Heft-Nr. 213/1996** – "Gonadenentwicklung und Eiproduktion dreier *Calanus*-Arten (Copepoda): Freilandbeobachtungen, Histologie und Experimente", von Barbara Niehoff.
- Heft-Nr. 214/1996** – "Numerische Modellierung der Übergangszone zwischen Eisschild und Eisschelf", von Christoph Mayer.
- Heft-Nr. 215/1996** – "Arbeiten der AWI-Forschungsstelle Potsdam in Antarktika, 1994/95", herausgegeben von Ulrich Wand.
- Heft-Nr. 216/1996** – "Rekonstruktion quartärer Klimaänderungen im atlantischen Sektor des Südpolarmeeres anhand von Radiolarien", von Uta Brathauer.
- Heft-Nr. 217/1996** – "Adaptive Semi-Lagrange-Finite-Elemente-Methode zur Lösung der Flachwassergleichungen: Implementierung und Parallelisierung", von Jörn Behrens.
- Heft-Nr. 218/1997** – "Radiation and Eddy Flux Experiment 1995 (REFLEX III)", by Jörg Hartmann, Axel Bochert, Dietmar Freese, Christoph Kottmeier, Dagmar Nagel and Andreas Reuter.
- Heft-Nr. 219/1997** – "Die Expedition ANTARKTIS-XII mit FS 'Polarstern' 1995. Bericht vom Fahrtabschnitt ANT-XII/3", herausgegeben von Wilfried Jokat und Hans Oerter.
- Heft-Nr. 220/1997** – "Ein Beitrag zum Schwerfeld im Bereich des Weddellmeeres, Antarktis. Nutzung von Altimetermessungen des GEOSAT und ERS-1", von Tilo Schöne.
- Heft-Nr. 221/1997** – "Die Expeditionen ANTARKTIS-XIII/1-2 des Forschungsschiffes 'Polarstern' 1995/96", herausgegeben von Ulrich Bathmann, Mike Lucas and Victor Smetacek.
- Heft-Nr. 222/1997** – "Tectonic Structures and Glaciomarine Sedimentation in the South-Eastern Weddell Sea from Seismic Reflection Data", by László Oszkó.

- Heft-Nr. 223/1997** – “Bestimmung der Meereisdicke mit seismischen und elektromagnetisch-induktiven Verfahren”, von Christian Haas.
- Heft-Nr. 224/1997** – “Troposphärische Ozonvariationen in Polarregionen”, von Silke Wessel.
- Heft-Nr. 225/1997** – “Biologische und ökologische Untersuchungen zur kryopelagischen Amphipodenfauna des arktischen Meereises”, von Michael Poltermann.
- Heft-Nr. 226/1997** – “Scientific Cruise Report of the Arctic Expedition ARK-XI/1 of RV ‘Polarstern’ in 1995”, edited by Eike Rachor.
- Heft-Nr. 227/1997** – “Der Einfluß kompatibler Substanzen und Kyroprotektoren auf die Enzyme Malatdehydrogenas (MDH) und Glucose-6-phosphat-Dehydrogenase (G6P-DH) aus *Acrosiphonia arcta* (Chlorophyta) der Arktis”, von Katharina Kück.
- Heft-Nr. 228/1997** – “Die Verbreitung epibenthischer Mollusken im chilenischen Beagle-Kanal”, von Katrin Linse.
- Heft-Nr. 229/1997** – “Das Mesozooplankton im Laptevmeer und östlichen Nansen-Becken - Verteilung und Gemeinschaftsstrukturen im Spätsommer”, von Hinrich Hanssen.
- Heft-Nr. 230/1997** – “Modell eines adaptierbaren, rechnergestützten, wissenschaftlichen Arbeitsplatzes am Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung”, von Lutz-Peter Kurdelski.
- Heft-Nr. 231/1997** – “Zur Ökologie arktischer und antarktischer Fische: Aktivität, Sinnesleistungen und Verhalten”, von Christopher Zimmermann.
- Heft-Nr. 232/1997** – “Persistente clororganische Verbindungen in hochantarktischen Fischen”, von Stephan Zimmermann.
- Heft-Nr. 233/1997** – “Zur Ökologie des Dimethylsulfoniumpropionat (DMSP)-Gehaltes temperierter und polarer Phytoplanktongemeinschaften im Vergleich mit Laborkulturen der Coccolithophoride *Emiliania huxleyi* und der antarktischen Diatomee *Nitzschia lecontei*”, von Doris Meyerdierrks.
- Heft-Nr. 234/1997** – “Die Expedition ARCTIC '96 des FS 'Polarstern' (ARK XII) mit der Arctic Climate System Study (ACSYS)”, von Ernst Augstein und den Fahrtteilnehmern.
- Heft-Nr. 235/1997** – “Polonium-210 und Blei-210 im Südpolarmeer: Natürliche Tracer für biologische und hydrographische Prozesse im Oberflächenwasser des Antarktischen Zirkumpolarstroms und des Weddellmeeres”, von Jana Friedrich.
- Heft-Nr. 236/1997** – “Determination of atmospheric trace gas amounts and corresponding natural isotopic ratios by means of ground-based FTIR spectroscopy in the high Arctic”, by Arndt Meier.
- Heft-Nr. 237/1997** – “Russian-German Cooperation: The Expedition TAYMYR / SEVERNAYA ZEMLYA 1996”, edited by Martin Melles, Birgit Hagedorn and Dmitri Yu. Bolshiyonow.
- Heft-Nr. 238/1997** – “Life strategy and ecophysiology of Antarctic macroalgae”, by Iván M. Gómez.
- Heft-Nr. 239/1997** – “Die Expedition ANTARKTIS XIII/4-5 des Forschungsschiffes 'Polarstern' 1996”, herausgegeben von Eberhard Fahrbach und Dieter Gerdes.
- Heft-Nr. 240/1997** – “Untersuchungen zur Chrom-Speziation im Meerwasser, Meereis und Schnee aus ausgewählte Gebieten der Arktis”, von Heide Gliese.
- Heft-Nr. 241/1997** – “Late Quaternary glacial history and paleoceanographic reconstructions along the East Greenland continental margin: Evidence from high-resolution records of stable isotopes and ice-rafted debris”, by Seung-II Nam.
- Heft-Nr. 242/1997** – “Thermal, hydrological and geochemical dynamics of the active layer at a continuous site, Tayr Peninsula, Siberia”, by Julia Boike.
- Heft-Nr. 243/1997** – “Zur Paläoozeanographie hoher Breiten: Stellvertreterdaten aus Foraminiferen”, von Andreas Mackensen.
- Heft-Nr. 244/1997** – “The Geophysical Observatory at Neumayer Station, Antarctica. Geomagnetic and seismologic observations in 1995 and 1996”, by Alfons Eckstaller, Thomas Schmidt, Viola Gaw, Christian Müller and Johannes Rogenhagen.
- Heft-Nr. 245/1997** – “Temperaturbedarf und Biogeographie mariner Makroalgen - Anpassung mariner Makroalgen an tiefe Temperaturen”, von Bettina Bischoff-Bäsmann.
- Heft-Nr. 246/1997** – “Ökologische Untersuchungen zur Fauna des arktischen Meereises”, von Christine Friedrich.
- Heft-Nr. 247/1997** – “Entstehung und Modifizierung von marinen gelösten organischen Substanzen”, von Berit Kirck.
- Heft-Nr. 248/1997** – “Laptev Sea System: Expeditions in 1995”, edited by Heidemarie Kassens.
- Heft-Nr. 249/1997** – “The Expedition ANTARKTIS XIII/3 (EASIZ I) of RV 'Polarstern' to the eastern Weddell Sea in 1995”, edited by Wolf Arntz and Julian Gutt.
- Heft-Nr. 250/1997** – “Vergleichende Untersuchungen zur Ökologie und Biodiversität des Mega-Epibenthos der Arktis und Antarktis”, von Andreas Starmans.
- Heft-Nr. 251/1997** – “Zeitliche und räumliche Verteilung von Mineralvergesellschaftungen in spätquartären Sedimenten des Arktischen Ozeans und ihre Nützlichkeit als Klimaindikatoren während der Glazial/Interglazial-Wechsel”, von Christoph Vogt.
- Heft-Nr. 252/1997** – “Solitäre Ascidien in der Potter Cove (King George Island, Antarktis). Ihre ökologische Bedeutung und Populationsdynamik”, von Stephan Kühne.
- Heft-Nr. 253/1997** – “Distribution and role of microprotozoa in the Southern Ocean”, by Christine Klaas.
- Heft-Nr. 254/1997** – “Die spätquartäre Klima- und Umweltgeschichte der Bunger-Oase, Ostantarktis”, von Thomas Kulbe.



**Heft-Nr. 255/1997** – “Scientific Cruise Report of the Arctic Expedition ARK-XIII/2 of RV ‘Polarstern’ in 1997”, edited by Ruediger Stein and Kirsten Fahl.

**Heft-Nr. 256/1998** – “Das Radionuklid Tritium im Ozean: Meßverfahren und Verteilung von Tritium im Südatlantik und im Weddellmeer”, von Jürgen Sültenfuß.

**Heft-Nr. 257/1998** – “Untersuchungen der Saisonalität von atmosphärischen Dimethylsulfid in der Arktis und Antarktis von Christoph Kleefeld.

**Heft-Nr. 258/1998** – “Bellinghausen- und Amundsenmeer: Entwicklung eines Sedimentationsmodells”, von Frank-Oliver Nitsche.

**Heft-Nr. 259/1998** – “The Expedition ANTARKTIS-XIV/4 of RV ‘Polarstern’ in 1997”, by Dieter K. Fütterer.

**Heft-Nr. 260/1998** – “Die Diatomeen der Laptevsee (Arktischer Ozean): Taxonomie und biogeographische Verbreitung von Holger Cremer.

**Heft-Nr. 261/1998** – “Die Krustenstruktur und Sedimentdecke des Eurasischen Beckens, Arktischer Ozean: Resultate aus seismischen und gravimetrischen Untersuchungen”, von Estella Weigelt.

**Heft-Nr. 262/1998** – “The Expedition ARKTIS-XIII/3 of RV ‘Polarstern’ in 1997”, by Gunther Krause.

**Heft-Nr. 263/1998** – “Thermo-tektonische Entwicklung von Oates Land und der Shackleton Range (Antarktis) basierend auf Spaltspuranalysen”, von Thorsten Schäfer.

**Heft-Nr. 264/1998** – “Messungen der stratosphärischen Spurengase ClO, HCl, O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O und OH mittels flugzeugtragener Submillimeterwellen-Radiometrie”, von Joachim Urban.

**Heft-Nr. 265/1998** – “Untersuchungen zu Massenhaushalt und Dynamik des Ronne Ice Shelves, Antarktis”, von Astrid Lambrecht.

**Heft-Nr. 266/1998** – “Scientific Cruise Report of the Kara Sea Expedition of RV ‘Akademik Boris Petrov’ in 1997”, edited by Jens Matthiessen and Oleg Stepanets.

**Heft-Nr. 267/1998** – “Die Expedition ANTARKTIS-XIV mit FS ‘Polarstern’ 1997. Bericht vom Fahrtabschnitt ANT-XIV/4 herausgegeben von Wilfried Jokat und Hans Oerter.

**Heft-Nr. 268/1998** – “Numerische Modellierung der Wechselwirkung zwischen Atmosphäre und Meereis in der arktischen Eisrandzone”, von Gerit Birnbaum.

**Heft-Nr. 269/1998** – “Katabatic wind and Boundary Layer Front Experiment around Greenland (KABEG '97)”, by Günther Heinemann.

**Heft-Nr. 270/1998** – “Architecture and evolution of the continental crust of East Greenland from integrated geophysical studies”, by Vera Schindwein.

**Heft-Nr. 271/1998** – “Winter Expedition to the Southwestern Kara Sea - Investigations on Formation and Transport of Turbid Sea-Ice”, by Dirk Dethleff, Peter Loewe, Dominik Weiel, Hartmut Nies, Gesa Kuhlmann, Christian Bahe and Gennady Tarasov.

**Heft-Nr. 272/1998** – “FTIR-Emissionsspektroskopische Untersuchungen der arktischen Atmosphäre”, von Edo Becke.

**Heft-Nr. 273/1998** – “Sedimentation und Tektonik im Gebiet des Agulhas Rückens und des Agulhas Plateaus (‘SETA-RAP’)”, von Gabriele Uenzelmann-Neben.

**Heft-Nr. 274/1998** – “The Expedition ANTARKTIS XIV/2”, by Gerhard Kattner.

**Heft-Nr. 275/1998** – “Die Auswirkung der ‘NorthEastWater’-Polynya auf die Sedimentation vor NO-Grönland und Untersuchungen zur Paläo-Ozeanographie seit dem Mittelwechsell”, von Hanne Notholt.

**Heft-Nr. 276/1998** – “Interpretation und Analyse von Potentialfelddaten im Weddellmeer, Antarktis: der Zerfall des Superkontinents Gondwana”, von Michael Studinger.

**Heft-Nr. 277/1998** – “Koordiniertes Programm Antarktisforschung”. Berichtskolloquium im Rahmen des Koordinierter Programms “Antarktisforschung mit vergleichenden Untersuchungen in arktischen Eisgebieten”, herausgegeben von Hubert Miller.

**Heft-Nr. 278/1998** – “Messung stratosphärischer Spurengase über Ny-Ålesund, Spitzbergen, mit Hilfe eines bodengebundenen Mikrowellen-Radiometers”, von Uwe Raffalski.

**Heft-Nr. 279/1998** – “Arctic Paleo-River Discharge (APARD). A New Research Programme of the Arctic Ocean Science Board (AOSB)”, edited by Ruediger Stein.

**Heft-Nr. 280/1998** – “Fernerkundungs- und GIS-Studien in Nordostgrönland”, von Friedrich Jung-Rothenhäusler.

**Heft-Nr. 281/1998** – “Rekonstruktion der Oberflächenwassermassen der östlichen Laptevsee im Holozän anhand aquatischen Palynomorphen”, von Martina Kunz-Pirrung.

**Heft-Nr. 282/1998** – “Scavenging of <sup>231</sup>Pa and <sup>230</sup>Th in the South Atlantic: Implications for the use of the <sup>231</sup>Pa/<sup>230</sup>Th ratio as a paleoproductivity proxy”, by Hans-Jürgen Walter.

**Heft-Nr. 283/1998** – “Sedimente im arktischen Meereis - Eintrag, Charakterisierung und Quantifizierung”, von Frank Lindemann.

**Heft-Nr. 284/1998** – “Langzeitanalyse der antarktischen Meereisbedeckung aus passiven Mikrowellendaten”, von Christian H. Thomas.

**Heft-Nr. 285/1998** – “Mechanismen und Grenzen der Temperaturanpassung beim Pierwurm *Arenicola marina* (L.)”, von Angela Sommer.

**Heft-Nr. 286/1998** – “Energieumsätze benthischer Filtrierer der Potter Cove (King George Island, Antarktis)”, von Jens Kowalke.

**Heft-Nr. 287/1998** – “Scientific Cooperation in the Russian Arctic: Research from the Barents Sea up to the Laptev Sea”, edited by Eike Rachor.

**Heft-Nr. 288/1998** – “Alfred Wegener. Kommentiertes Verzeichnis der schriftlichen Dokumente seines Lebens und Wirkens“, von Ulrich Wutzke.

**Heft-Nr. 289/1998** – “Retrieval of Atmospheric Water Vapor Content in Polar Regions Using Spaceborne Microwave Radiometry“, by Jungang Miao.

**Heft-Nr. 290/1998** – “Strukturelle Entwicklung und Petrogenese des nördlichen Kristallingürtels der Shackleton Range, Antarktis: Proterozoische und Ross-orogene Krustendynamik am Rand des Ostantarktischen Kratons“, von Axel Brommer.

**Heft-Nr. 291/1998** – “Dynamik des arktischen Meereises - Validierung verschiedener Rheologieansätze für die Anwendung in Klimamodellen“, von Martin Kreyscher.

**Heft-Nr. 292/1998** – “Anthropogene organische Spurenstoffe im Arktischen Ozean. Untersuchungen chlorierter Biphenyle und Pestizide in der Laptevsee, technische und methodische Entwicklungen zur Probenahme in der Arktis und zur Spurenstoffanalyse“, von Sven Utschakowski.

\* vergriffen / out of print.

\*\* nur noch beim Autor / only from the author.