

Meyniana	49	Seite 47–58	4 Abb., 1 Tab.	Kiel, (Sept.) 1997
----------	----	-------------	----------------	--------------------

## Bilanzierung und Quantifizierung des Chlorbiphenyl-Eintrages in das Oderhaff

THOMAS BLANZ, KAY-CHRISTIAN EMEIS,  
GERT PETRICK & DETLEF ECKART SCHULZ-BULL

BLANZ, THOMAS; EMEIS, KAY-CHRISTIAN; PETRICK, GERT; SCHULZ-BULL, DETLEF ECKART; 1997: Bilanzierung und Quantifizierung des Chlorbiphenyl-Eintrages in das Oderhaff (Mass balance calculation of chlorinated biphenyls into the Oderhaff).- Meyniana, 49, 47-58, 4 fig., 1 tab., Kiel.

Under the EC sponsored research project ODER (Oder Discharge-Environmental Response) first investigations have been carried out to estimate the chlorinated biphenyls (CB) input into Oderhaff via the Oder river. For this purpose, vertical profiles of CB content and composition were analysed on samples of three sediment cores. In two water samples, the content of suspended particulate material as well as the particulate CB content and congener-specific composition were measured.

In the Oderhaff the CB concentrations of particulate material were between 700 to 800 pg/dm<sup>3</sup>. Significant differences in the composition of the components were not observed. In sediments, CB contents were as high as 17 to 24 ng/g dry weight in near surface sediment layers. They decreased with increasing sediment depth and were below detection limits at 15 to 21 cm depth. Based on the size of the accumulation area and related hydrographic conditions, we estimated an input of 95 kg into the Oderhaff for the last 65 years since the onset of CB production. Applying the present prevailing conditions, we calculated an average transport of about 825 kg CB by the Oder river during this period. Comparing these two estimates, we observed that at least 15 % of the CB transported by the Oder river was deposited in the Oderhaff. The remaining 85 % (~730 kg), have been further transported into the South Pomeranian Bight and Southern Baltic Sea.

Dr. T. BLANZ, G. PETRICK, Dr. D.E. SCHULZ-BULL, Abt. Meereschemie, Institut für Meereskunde Kiel, Düsternbrookerweg 20, D-24105 Kiel.

Prof. Dr. K.-C. EMEIS, Institut für Ostseeforschung Warnemünde, Seestrasse 15, D-18119 Rostock.

### Kurzfassung

Im Rahmen des von der EU geförderten Forschungsprojektes ODER (Oder Discharge-Environmental Response) wurden erste Untersuchungen zum Eintrag chlorierter Biphenyle (CB) von der Oder in das Oderhaff durchgeführt. Erstmals wurden an drei Sedimentkernen Vertikalprofile für die CB-Gehalte und -Verteilung bestimmt; der Gehalt an suspendiertem Material sowie die partikulären CB-Konzentrationen und -Verteilungen wurden an zwei Wasserproben ermittelt.

Die partikulären CB-Gesamtkonzentrationen an partikulärem Material liegen im Oderhaff zwischen 700 und 800 pg/dm<sup>3</sup> und unterscheiden sich in ihrer CB-Zusammensetzung der einzelnen

Komponenten nur unwesentlich voneinander. In den Sedimenten liegen die höchsten CB-Gehalte zwischen 17 und 24 ng/g Trockengewicht in den oberflächennahen Schichten. Mit der Tiefe nehmen die CB-Gehalte ab und erreichen zwischen 15 und 21 cm die CB-Nachweisgrenze.

Auf der Basis verschiedener Annahmen, z. B. der Größe des Akkumulationsgebietes unter Berücksichtigung hydrographischer Konditionen, wurde im Gebiet des Oderhaffes für die vergangenen 65 Jahre seit Beginn der PCB-Produktion (1929) ein CB-Eintrag von ca. 95 kg bilanziert. Für den gleichen Zeitraum wurde in Anlehnung an die rezenten Bedingungen ein durchschnittlicher Transport von ca. 825 kg CB durch die Oder bestimmt. Ein Vergleich des CB-Eintrages von 825 kg mit dem im Oderhaff abgelagerten 95 kg ergibt, daß maximal 15 % der transportierten CB im Oderhaff abgelagert wurden. Die verbleibenden ca. 730 kg, 85 % der Gesamtfracht, wurden aus dem Oderhaff in die Südpommersche Bucht und in die mittlere Ostsee transportiert.

### Einführung

Das küstennahe Gebiet der südlichen Ostsee im Bereich der Pommerschen Bucht ist starken anthropogenen Einflüssen durch Industrie, Landwirtschaft, Tourismus und Schifffahrt ausgesetzt. Sedimente in den Flachwasserbereichen der Bodden- und Haffküste sind aufgrund der Einleitung weitgehend ungeklärter Industrie- und Kommunalabwässer entlang der Oder mit Schwermetallen, Radioisotopen sowie organischen Schadstoffen belastet (HELCOM 1993) und häufig schon in geringen Sedimenttiefen anoxisch.

Das Forschungsprojekt ODER (Oder Discharge-Environmental Response), das von 1993 bis 1995 durch das Umweltprogramm der Europäischen Union gefördert wurde, untersuchte diese Substanzen in der Wassersäule und in Sedimentablagerungen im Mündungsbereich der Oder (Abb. 1). Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit galt der Bestimmung von chlorierten Biphenylen, die im folgenden als CB bezeichnet werden, sofern es sich um einzelne Isomere handelt, und als polychlorierte Biphenyle (PCB) angesprochen werden, wenn technische Gemische gemeint sind. Rezente und historische CB-Einträge und -Zusammensetzungen sollten an Proben aus der Wassersäule und aus dem Sediment untersucht und bilanziert werden. Der Eintrag dieser chlorierten Kohlenwasserstoffe wird durch den Transport über die Oder und die küstennahen Bereiche gesteuert. Messungen von CB aus Wassersäule und Sedimenten des Odermündungsbereiches wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmalig vorgenommen.

PCB, die zu den am häufigsten untersuchten anthropogenen Schadstoffen in der Umwelt zählen, sind organische chlorierte Kohlenwasserstoffe. Sie wurden seit 1929 in großen Mengen als technische Gemische, wie Aroclor (Fa. Monsanto, USA), Clophen (Fa. Bayer, BRD), Chemko (ehemals Tschechoslowakei), Chlorofen (Polen) oder Sovol (UdSSR), durch Chlorierung von Biphenyl industriell hergestellt. Mitte der 60er Jahre wurde der Produktionshöhepunkt mit jährlich 100.000 Tonnen weltweit erreicht, die geschätzte Gesamtproduktion liegt bei  $1,2 \cdot 10^6$  Tonnen (TANABE 1988). Die Produktion wurde 1978 in Amerika und 1983 in Deutschland gesetzlich verboten. Über den Umfang der PCB-Produktion in den östlichen Anrainerstaaten der Oder, die sich dem

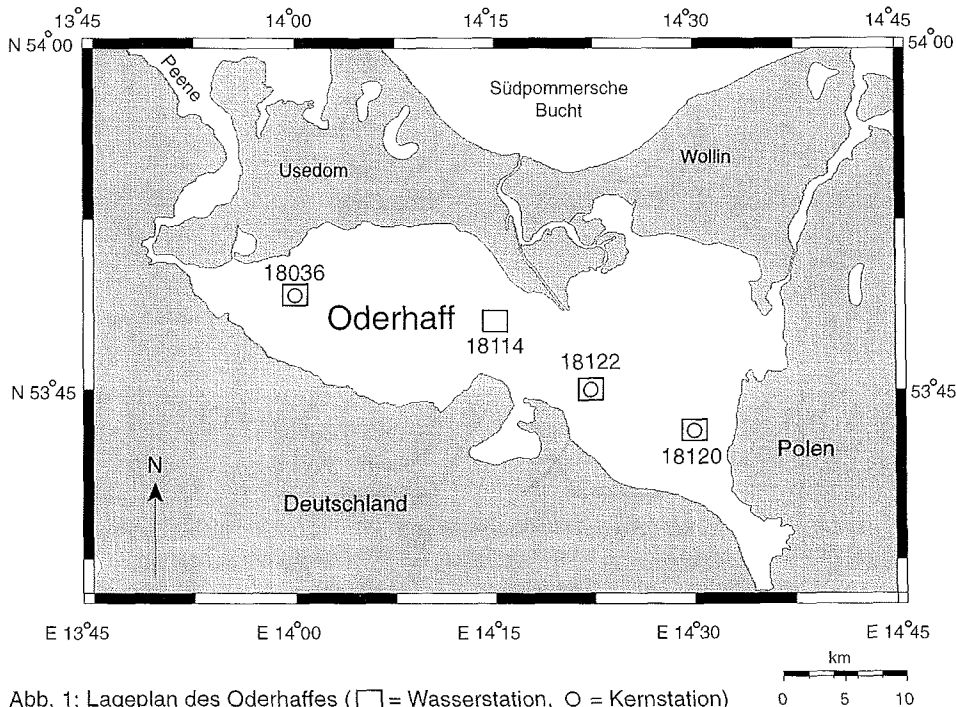


Abb. 1: Lageplan des Oderhaffes (□ = Wasserstation, ○ = Kernstation)

Produktionsverbot bisher nicht angeschlossen haben, liegen keine Daten vor (FALANDYSZ et al. 1991).

Das CB-Grundgerüst besteht aus zwei Phenylringen, die über eine frei drehbare Einfachbindung miteinander verbunden sind (Abb. 2a). Die maximal zehn Wasserstoffatome des Biphenyls können durch Chlor substituiert werden. Daraus ergibt sich eine theoretische Anzahl von 209 verschiedenen möglichen CB-Kongeneren. Die Angabe über die Stellung der Chlorsubstituenten am Biphenyl (Abb. 2b) erfolgt durch die Anwendung der IUPAC-Regeln (HUTZINGER et al. 1974). BALLSCHMITER & ZELL (1980) führten ein systematisches Nummernsystem ein, in dem die CB nach steigendem Chlorierungsgrad geordnet und numeriert wurden (Nr. 1 bis Nr. 209). Allgemein gilt, daß mit steigendem Chlorgehalt der Chlorbiphenyle Viskosität, Dichte, Fettlöslichkeit, Persistenz und Akkumulationstendenz zunehmen und die Flüchtigkeit sowie die ohnehin geringe Wasserlöslichkeit abnehmen. Den Vorteilen bei der technischen Anwendung von PCB – billig herstellbar, nicht brennbar, chemisch stabil, nicht korrosiv, elektrisch isolierend, wenig flüchtig und von geringer akuter Toxizität – stehen folgende schwerwiegende Nachteile gegenüber:

- Persistenz: CB werden überwiegend extrem langsam, manche gar nicht in der Umwelt abgebaut.

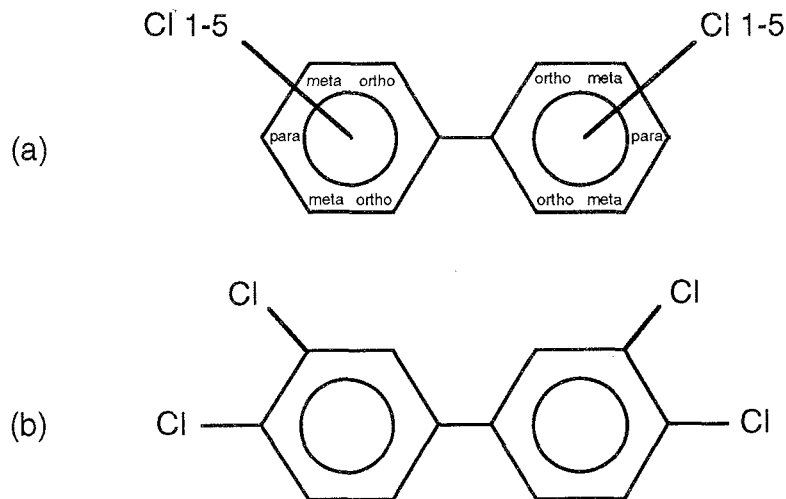


Abb. 2: (a) Grundstruktur des Chlorbiphenyl-Moleküls und  
(b) Struktur von 3,3',4,4'-Tetrachlorbiphenyl (CB Nr. 77).

- Akkumulierbarkeit: Sie lagern sich in der gesamten Nahrungskette an.
- Allgegenwärtigkeit: Sie tendieren zur allgegenwärtigen Verteilung in den Umweltkompartimenten.
- Chronische Toxizität: Die auf Dauer im Körper angelagerten CB bewirken Stoffwechselstörungen der Leber, Hautschäden und eine Beeinträchtigung des Immunsystems. Dazu kommt mit hoher Wahrscheinlichkeit ein krebserzeugendes Potential.
- Brandverhalten: Bei Temperaturen über 1000 °C können aus CB hochtoxische chlorierte Dioxine entstehen.

CB sind ubiquitäre Umweltgifte. Sie befinden sich in der Luft, in der Wassersäule und den Sedimenten der Ozeane, im Boden sowie in Mensch, Tier und Pflanze. Nach einer Schätzung von TANABE et al. (1987) ist bis heute erst ein Drittel der produzierten Menge in die Umwelt gelangt. Die verbleibende Menge wird nach ihrer Freisetzung mittelfristig ebenfalls in die Umwelt gelangen. Die toxische Wirkung der CB ist sehr unterschiedlich, die höchste Toxizität ist der der chlorierten Dioxine und Furane vergleichbar (Seveso-Gift).

Ein Großteil der CB im Fluß- bzw. Meerwasser adsorbiert an suspendiertem partikulärem Material (SPM). Der Anteil nimmt mit steigendem SPM-Gehalt zu, so daß bei Gehalten >1 mg/l der überwiegende Teil der CB an Partikeln assoziiert (DUINKER 1986). Untersuchungen in der Ostsee über die Verteilung individueller CB zwischen Wasser (gelöste CB) und Partikeln (adsorbierte CB) zeigen jahreszeitliche Schwankungen der CB-Gehalte. Ein Zusammenhang

zwischen biologischer Aktivität (Algenblüte) und der Abnahme der CB-Gehalte ist wahrscheinlich (SCHULZ-BULL et al. 1995).

In der offenen Ostsee wurden CB-Belastungen im Sediment von über 10 ng/g Trockengewicht (TG) ermittelt (JONSSON 1992; SÄRKKÄ et al. 1993; KJELLER & RAPPE 1995; VAN BAVEL et al. 1995). Im Vergleich dazu erreichen die CB-Gehalte in den Sedimenten der Nordsee maximal 5 ng/g TG (KNICKMAYER et al. 1990; LOHSE 1991; KLAMER & FOMSGAARD 1993; VAN ZOEST & VAN ECK 1993). In Wattgebieten und Flußästuarien der Nordsee wurden wesentlich höhere CB-Gehalte nachgewiesen (100 ng/g TG) (DUINKER et al. 1984; EDER et al. 1987; DUURSMA et al. 1989).

Allen Projektteilnehmern des ODER-Projektes sei für die Überlassung von Daten und den unermüdlichen Einsatz zum Gelingen des Projektes gedankt. Der Europäischen Union wird für die Finanzierung des Projektes gedankt. Herzlichen Dank an die Kapitäne und Mannschaften der Forschungsschiffe F.S. Prof. Penk und F.K. Bornhöft. Herrn Dr. C.-D. GARBE-SCHÖNBERG sei für die kritische Durchsicht des Manuskripts gedankt.

### Methodik

Um die partikulären CB in der Wassersäule zu gewinnen, wurde eine im Institut für Meereskunde in Kiel entwickelte, automatisierte, programmierbare in-situ-Pumpe eingesetzt (PETRICK et al. 1996). Diese in-situ-Pumpe erlaubt es, CB am partikulären Material, deren Konzentrationen im allgemeinen mit einigen pg/dm<sup>3</sup> (SCHULZ et al. 1988) in der Wassersäule für eine Analyse ohne vorherige Anreicherung zu gering sind, in großen Mengen kontaminationsfrei zu filtrieren und zu extrahieren. Die Rummohrloch-Sedimentkerne wurden im Zentimeter-Abstand von der Oberfläche bis 30 cm Tiefe für die Analyse von CB beprobt, dabei wurde mit einem ausgeglühten Spatel gearbeitet, um etwaige Kontaminationen zu verhindern. Bei den Sedimenten handelt es sich um strukturlose, dunkelgraue bis schwarze, tonige Silte, die schon ab 3-4 cm anoxisch sind. Weitere Einzelheiten über sedimentologische und sedimentphysikalische Eigenschaften sind in BLANZ (1996) enthalten. Die Sedimentproben wurden sofort nach der Entnahme bei -20 °C tiefgefroren.

#### Extraktion und Aufarbeitung der Proben zur CB-Bestimmung

Die Extraktion und Aufarbeitung der CB aus den Proben wurde unter Einsatz der Lösungsmittel Acetonitril, Hexan, Pentan, Dichlormethan und Aceton durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden zunächst einer speziellen Reinigung unterzogen, da sie häufig mit Substanzen kontaminiert sind, auf die der Electron Capture Detector (ECD) des Gaschromatographen anspricht (DUINKER et al. 1991). Die Extraktion der Proben erfolgte an einer Soxhlet-Apparatur. Eine Fraktionierung der Korngröße für CB gemäß LOHSE (1988) (1. Teilprobe <20 µm, 2. Teilprobe >20 µm) wurde nicht vorgenommen, da eine künstliche Selektion der CB im Zuge der Korngrößenfraktionierung nicht mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden kann (STEFFEN 1992) und es sich bei den

vorliegenden Proben durchwegs um tonig siltige Sedimente mit allenfalls minimalen Korngrößenveränderungen mit der Teufe handelt. Weitere Einzelheiten zur Aufarbeitung und Trennung der einzelnen Substanzklassen geben PETRICK et al. (1988), SCHULZ (1990) und BLANZ (1996). Aufgrund der sehr niedrigen Gehalte der CB in den Wasser- und Sedimentproben wurde die Aufbereitung in einem „clean-lab“ durchgeführt, das eine partikelfreie, gefilterte Raumluft garantiert und Kontaminationsquellen ausschließt.

#### Gaschromatographie: Identifizierung und Quantifizierung einzelner CB

Die Identifizierung von CB erfolgte anhand von Retentionszeiten und einem externen quantitativen Standardgemisch von 35 CB. Zusätzlich wurden drei technische Gemische (Aroclor 1242, Aroclor 1254 und Aroclor 1260), deren Einzelkomponenten bekannt sind (SCHULZ et al. 1989), in den Gaschromatographen injiziert. Die Identifikation erfolgte durch den Vergleich der absoluten oder relativen Retentionszeiten mit den jeweiligen Retentionszeiten des Standards. Die Messungen erfolgten an einem Siemens-Sichromat-1 ECD mit PTV (Programmierbarer Temperaturverdampfer). Der Siemens Sichromat 1 enthält eine 50 m lange Kapillarsäule (SE-54). Die Probenaufgabe erfolgte durch *on-column-Injektion*. Die Nachweisgrenze bei der Messung der Partikelproben lag bei  $0,05 \text{ pg/dm}^3$  pro Komponente und bei der Messung der Sedimentproben bei  $0,7 \text{ pg/g TG}$ . Weitere Einzelheiten gibt SCHULZ (1990).

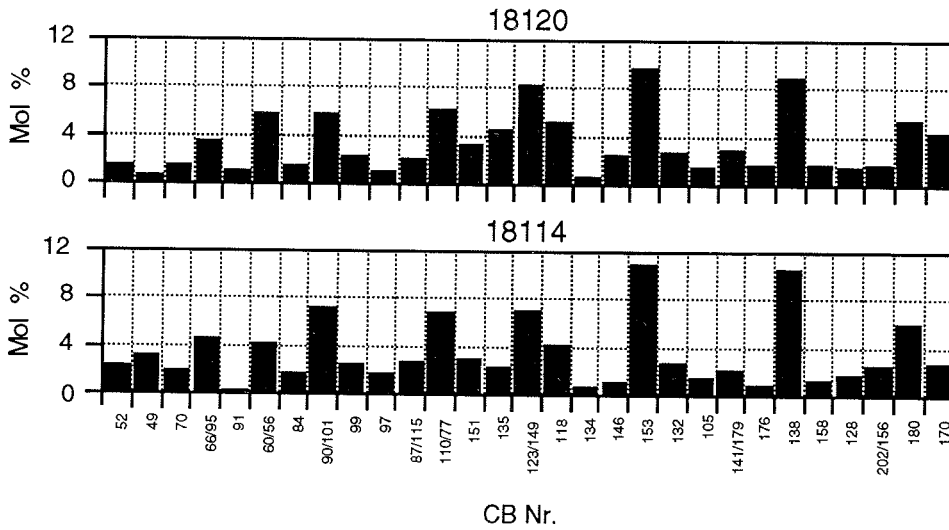
### Ergebnisse

#### Chlorbiphenyle an suspendiertem partikulärem Material

Um charakteristische Unterschiede in der Zusammensetzung der CB zu erkennen, wird der prozentuale Anteil (in Mol %) an ihrer Gesamtsumme (DUINKER et al. 1988) errechnet. Diese Darstellung ermöglicht den Vergleich aller analysierten Wasser-, Partikel- und Sedimentproben, unabhängig von Herkunft und Konzentration. In den zwei quantifizierten Partikelproben (GIK-18120, GIK-18114) aus dem Oderhaff (Abb. 1) konnten weit über 50 niedrig- bis hochchlorierte Biphenyle identifiziert werden (Abb. 3). Die Zusammensetzungen der beiden Proben unterscheiden sich nur unwesentlich in den einzelnen Komponenten (Abb. 3). Die CB-Gesamtkonzentrationen im Oderhaff liegen zwischen  $700 \text{ pg/dm}^3$  und  $800 \text{ pg/dm}^3$ . Sie unterscheiden sich damit deutlich von anderen Gebieten wie der Odermündung oder dem südlichen Bornholm Becken, in denen die CB-Konzentration von ca.  $60 \text{ pg/dm}^3$  bis auf ca.  $15 \text{ pg/dm}^3$  abnimmt (BLANZ 1996).

#### Chlorbiphenyle in den Sedimentkernen

In den drei quantifizierten Sedimentkernen (GIK-18120, GIK-18122 und GIK-18036) aus dem Oderhaff (Abb. 1) wurden in allen Teufenbereichen, in denen die CB oberhalb der CB-Nachweisgrenze lagen, weit über 50 verschiede-



CB Nr.

Abb. 3: Zusammensetzung der partikulär gebundenen Chlorbiphenyle (Mol %).

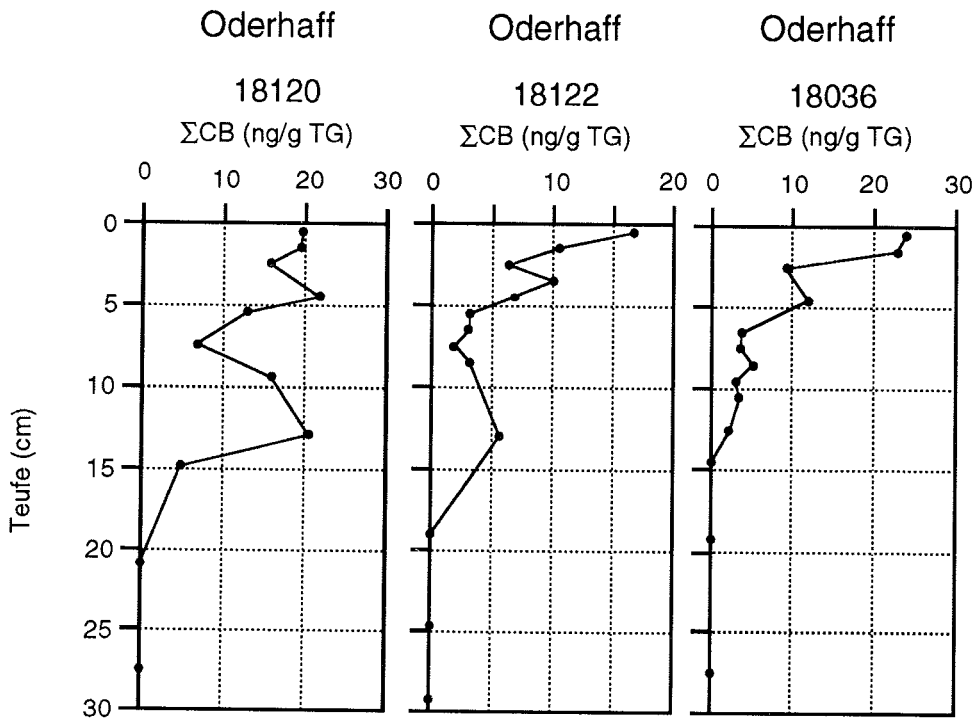


Abb. 4: Vertikalprofil der Chlorbiphenyl-Gehalte in den Sedimenten aus dem Oderhaff.

ne, niedrig bis hochchlorierte Biphenyle identifiziert. Veränderungen in den CB-Gesamtgehalten mit der Teufe erlauben einen ersten Eindruck der Entwicklung des CB-Eintrages mit der Zeit. In allen drei Sedimentkernen befinden sich die höchsten CB-Gehalte in den Oberflächenschichten. Die Gehalte schwanken hier zwischen 17 ng/g TG und 24 ng/g TG. Sie nehmen mit der Teufe des Kernes ab und erreichen in 15 cm bzw. 21 cm die CB-Nachweisgrenze (Abb. 4). In allen drei Kernen ist ein identischer Kurvenverlauf von drei Maxima und zwei Minima festzustellen. Als unterstes Minimum wird hier die Probe angesprochen, in der die CB-Gehalte erstmalig unter die Nachweisgrenze fallen. Das unterste Minimum in den drei Kernen, der CB-Nullwert, signalisiert den Beginn der PCB-Produktion um ca. 1929 und stellt als solches eine Zeitmarke dar. Zieht man auf der einen Seite nach Einsatz der Produktion einen zeitlich verzögerten Eintrag der CB in Betracht, auf der anderen Seite die Durchmischung der Sedimente durch Bioturbation, so sollten die Sedimente im Bereich des CB-Nullwertes dennoch ca. 65 Jahre alt sein. Den anderen Maxima und Minima in den Kernen lassen sich aus der Produktionsgeschichte heraus nicht ohne weiteres Zeitmarken zuordnen. Eine Korrelation der CB-Profile zu den  $^{210}\text{Pb}$ -Profilen ist an den Stationen GIK-18036 und GIK-18120 nicht möglich, da laut BRAND & SHIMMIELD (1995) die zur  $^{210}\text{Pb}$ -Datierung verwendeten Kerne als gestört datiert wurden. Für die Station GIK-18122 ist die Korrelation zwischen der  $^{210}\text{Pb}$ -Datierung und den CB-Gehalten ungläubwürdig; das unterste Maximum, in 13,5 cm mit ca. 5 ng/g TG weist ein datiertes Alter von ca. 95 Jahren auf und ist somit deutlich älter als der PCB-Produktionsbeginn vor 65 Jahren. Möglicherweise läßt sich die mangelhafte Korrelation damit erklären, daß die  $^{210}\text{Pb}$ -Datierungen nicht am gleichen Kernmaterial vorgenommen wurden wie die CB-Messungen, sondern an einem Parallelkern.

Die Zusammensetzung der einzelnen CB ändert sich über die gesamten Kernabschnitte des Oderhaffes (1 cm-Bereiche) kaum. Das Muster jedes einzelnen Teufenintervalles, also die relative Verteilung der einzelnen Kongenere, ist fast identisch, es gibt keine Ab- oder Zunahmen bestimmter CB mit der Teufe. Mit hoher Wahrscheinlichkeit geben die CB-Verteilungen ein primäres Signal wieder, frühdiagentische Umlagerungen sind unwahrscheinlich, wenn auch nicht vollständig auszuschließen. Ein Abbau der CB im Sediment findet nicht statt (BLANZ 1996).

### Diskussion

Erwartungsgemäß liegen die CB-Gehalte in den drei Kernen aus dem Oderhaff (18120, 18122, 18036) mit Gehalten bis zu 25 ng/g TG wesentlich höher als in allen anderen Gebieten der Südpommerschen Bucht und der mittleren Ostsee (JONSSON 1992; SÄRKKÄ et al. 1993; KJELLER & RAPPE 1995; VAN BAVEL et al. 1995). So weist der Greifswalder Bodden CB-Gehalte von max. 10 ng/g TG auf (BLANZ 1996). Oder Rinne und Arkona Becken erreichen mit maximal 6 ng/g TG nur noch ca. 25 % der CB-Gehalte des



Oderhaffes, die niedrigsten CB-Gehalte wurden im südlichen Bornholm Becken mit Werten unter 3 ng/g TG festgestellt (BLANZ 1996). Mit der Entfernung vom Oderhaff wird die Belastung der Sedimente durch CB eindeutig geringer.

Aus den Sedimentserien kann eine Massenbilanzierung der CB-Mengen im Oderhaff erfolgen, wenn einige vereinfachende Annahmen gemacht werden. Ein entscheidender Faktor für die Bilanzierung ist die Größe des Arbeitsgebietes. Sie wurde als Polynom im GIS (Geographisches Informations System der Fa. ESN Kiel) errechnet (freundl. Mitt. R. KANTZ 1995). Aufgrund der Daten von LEIPE et al. (1989) wurde für das Oderhaff eine Wassertiefe >2 m als Grenze zwischen vorwiegender CB-freier Sandakkumulation auf der einen (flachen) Seite und CB-haltiger Schlickakkumulation auf der anderen (tiefen) Seite definiert. Die Bilanzierung der bis heute abgelagerten CB-Menge unterliegt des Weiteren der Annahme, daß die eingetragenen CB gleichmäßig über die definierte Fläche verteilt sind. Sie beruht ebenfalls auf der Annahme, daß eine lineare Interpolation zwischen den CB-Gehalten der analysierten Teufenbereiche die CB-Gehalte der nicht gemessenen Teufenintervalle hinreichend genau wiedergibt. Der CB-Gehalt eines nicht analysierten Teufenintervalles wurde daher als Mittelwert aus dem Gehalt des vorhergehenden und des folgenden Teufenintervalles gebildet.

Da in den drei Sedimentkernen der CB-Nullwert, also der vorindustrielle Produktionsbeginn (1929) gemessen wurde, kann davon ausgegangen werden, daß der gesamte Zeitraum der CB-Sedimentation erfaßt worden ist. Die Bioturbation, die eine vertikale und laterale Verschleppung des Materials verursacht, beeinflusst die integrierte Bilanzierung nicht. Mit den Daten jeden Sedimentkernes wird eine Bilanz der abgelagerten CB-Menge (M) für das Oderhaff aufgestellt, indem die Größe des Arbeitsgebietes (F) mit dem CB-Gesamtgehalt (G) und dem Trockenraumgewicht (TRG) der einzelnen Teufenintervalle multipliziert wird:

$$M = F * G * TRG$$

Da aus dem Oderhaff Daten von drei Sedimentkernen aus unterschiedlichen Regionen des Haffes vorliegen, wurde jedem dieser Kerne ein gewisses Areal zugewiesen, daß nach den hydrographischen Kenntnissen über die gleichen Sedimentationsparameter verfügt wie der analysierte Kern. Hierzu wurden die Ergebnisse von LEIPE et al. (1989) und OSADCZUK et al. (1996) berücksichtigt. Das Oderhaff wurde daher in drei Gebiete aufgeteilt, für die sich die folgenden Größen und, gemäß obiger Formel, folgende Mengen an CB ergeben (Tab. 1):

Tabelle 1: Größe der einzelnen Gebiete (km<sup>2</sup>) und die jeweils abgelagerte Menge an CB (kg).  
(GIK = Geologisches Institut, Kiel)

Kern	Gebietsgröße	CB-Menge
GIK 18036	218 km <sup>2</sup>	39,2 kg
GIK 18122	200 km <sup>2</sup>	40,7 kg
GIK 18120	26 km <sup>2</sup>	13,9 kg
<b>insgesamt</b>	<b>444 km<sup>2</sup></b>	<b>93,8 kg</b>

Haupteintragsquelle für diese CB-Mengen von ca. 95 kg ist die Oder. Darum soll in einem nächsten Schritt versucht werden, die CB-Flußfracht der Oder zu rekonstruieren und mit den abgelagerten CB-Mengen zu vergleichen. Hierzu wurden u. a. die rezenten Daten aus der Wassersäule und die Daten des suspendierten partikulären Materials herangezogen (BLANZ 1996).

Direkt am Ausgang der Oder in das Oderhaff (Station 18120) wurde der Gehalt der an suspendiertem partikulärem Material anhaftenden CB im Oderwasser mit ca. 700 pg/dm<sup>3</sup> (BLANZ 1996) ermittelt. Auf den jährlichen Wassertransport der Oder bezogen (16 – 17 km<sup>3</sup> Wasser, CORRENS 1979) errechnet sich daraus eine Jahresfracht der Oder an CB, die an suspendiertem partikulärem Material gebunden sind, von 11,2 kg bis 11,9 kg. Dieser für das Jahr 1994 ermittelte Wert von ca. 11,5 kg CB, die am SPM im Oderwasser gebunden sind, ist sicherlich in den 65 Jahren seit Aufnahme der PCB-Produktion um 1929 nicht konstant gewesen. So dürfte in den ersten Jahren nach Beginn der Produktion der Eintrag an CB über die Oder weitaus geringer ausgefallen sein, während er in den siebziger Jahren, zum Höhepunkt der CB-Verwendung, den heutigen Wert vermutlich überschritten hat. In dieser ersten Bilanzierung soll darum der heutige Wert von 11,5 kg CB, die am SPM im Oderwasser gebunden sind, als Durchschnittswert für die vergangenen 65 Jahre angenommen werden. Unter der weiteren Annahme einer konstanten Wasserflußrate der Oder ergibt sich für die letzten 65 Jahre eine Gesamtfracht der Oder von ca. 750 kg partikulär gebundenen CB. Gemäß der von DUINKER (1986) postulierten Relation zwischen SPM sowie partikulären und gelösten CB liegen ungefähr weitere 10 % CB in gelöster Form in der Wassersäule vor. Dies ergibt einen Gesamteintrag der gelösten und partikulären CB über die Oder von ca. 825 kg seit 1929.

Ein Vergleich des CB-Eintrages von 825 kg mit den untersuchten CB-Sedimentablagerungen in Höhe von ca. 95 kg im Oderhaff ergibt, daß maximal 15 % der transportierten CB im Oderhaff abgelagert wurden. Die verbleibenden ca. 730 kg, 85 % der Gesamtfracht, wurden aus dem Oderhaff in die Südpommersche Bucht und in die mittlere Ostsee transportiert. Die für die Südpommersche Bucht ermittelte CB-Belastung der Sedimente bestätigt dieses Ergebnis (BLANZ 1996).

## Literatur

- BALLSCHMITER, K. & ZELL, M. (1980): Analysis of polychlorinated biphenyls by glass capillary gas chromatography.- *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **302**:20-31.
- BLANZ, T. (1996): Dokumentation und Massenbilanz des Chlorbiphenyl-Eintrags der Oder in die Südpommersche Bucht.- *Ber., Inst. f. Meeresk. Kiel*, **277**, 101 S.
- BRAND, T. & SHIMMIELD, G. (1995): Project Oder – Interim Report March 1995.- *EC Environ. Progr. PL 910398 Bruxelles*, 2-68.
- CORRENS, M. (1979): Der Wasserhaushalt der Bodden- und Haffgewässer der DDR als Grundlage für die weitere Erforschung ihrer Nutzungsfähigkeit zu Trink- und Brauchwasserzwecken.- *Diss., Math.-Naturw. Fak. Humboldt-Univ. Berlin*, 110 S.
- DUINKER, J.C. (1986): The role of small, low density particles on the partitions of selected PCB congeners between water and suspended matter (North Sea Area).- *Neth. J. Sea Res.*, **20**:229-238.
- DUINKER, J.C., BOON, J.P. & HILLEBRAND, M.T.J. (1984): Organochlorines in the Dutch Wadden Sea.- *Publ. Ser. Neth. Inst. Sea Res.*, **10**:211-228.
- DUINKER, J.C., KNAP, A.H., BINKLEY, K.C., VAN DAM, G.H., DARREL-REW, A. & HILLEBRAND, M.T.J. (1988): Method to present the qualitative and quantitative characteristics of PCB mixtures.- *Mar. Poll. Bull.*, **19**:74-79.
- DUINKER, J.C., SCHULZ-BULL, D.E. & PETRICK, G. (1991): Analysis and interpretation of chlorobiphenyls: possibilities and problems.- *Chemosphere*, **23**:1009-1028.
- DUURSMA, E.K., NIEUWENHUIZE, J. & VAN LIERE, M. (1989): Polychlorinated biphenyl equilibria in an estuarine system.- *Sci. Total Environ.*, **79**:141-155.
- EDER, G., STURM, R. & ERNST, W. (1987): Chlorinated hydrocarbons in sediments of the Elbe river and the Elbe estuary.- *Chemosphere*, **16**:2487-2496.
- FALANDYSZ, J., YAMASHITA, N., TANABE, S., TATSUKAWA, R. (1991): Composition of PCB isomers and congeners in technical Chlorofen formulation produced in Poland.- *J. Environ. Anal. Chem.*, **47**:126-136.
- HELCOM (1993): Second Baltic Sea pollution load compilation.- *Balt. Sea Environ. Proc.*, **45**, 161 S.
- HUTZINGER, O., SAFE, S. & ZITKO, O. (1974): The chemistry of PCB.- *CRC Press, Boca Ranton, USA*, 269 S.
- JONSSON, P. (1992): Large scale changes of contaminants in the Baltic Sea sediments during the twentieth century.- *Acta Univ. Ups. Sweden*, 1-52.
- 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. Poll. Bull.*, **26**:201-206.
- KJELLER, L.O. & RAPPE, C. (1995): Time trends in levels, patterns, and profiles for polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and biphenyls in a sediment core from the Baltic Proper.- *Environ. Sci. Technol.*, **29**:346-355.
- KNICKMAYER, R., LANDGRAFF, O. & STEINHART, H. (1990): Calculations of seasonal loadings of North Sea sediments with aromatic organochlorines.- *Dt. hydrogr. Z.*, **43**:289-309.
- LEIPE, T., BRÜGMANN, L. & BITTNER, U. (1989): On the distribution of heavy metals in recent brackish water sediments of estuaries of the G.D.R.- *Chem. Erde*, **49**:21-38.
- LOHSE, J. (1988): Herkunft, Ausbreitung und Verteilung von schwerflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen in Sedimenten der Nordsee. - *Dissertation, Univ. Hamburg*, 160 S.
- LOHSE, J. (1991): Distribution of organochlorine pollutants in North Sea sediments.- *Wat. Sci. Technol.*, **24/10**:107-113.

- OSADCZUK, A., LAMPE, R., MEYER, H., SOBIERAJ, D. (1996): Characteristics of recent sediments from Szczecin Bay.- *Polska Akad. Nauk Inst.*, 118-128.
- 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. Chrom.*, **435**:241-248.
- 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.
- SÄRKKA, J., PAASIVIRTA, J., HÄSÄNEN, E., KOISTINEN, J., MANNINEN, P., MÄNTYKOSKI, K., RANTIO, T. & WELLING, L. (1993): Organic chlorine compounds in lake sediments, VI, Two bottom sites of Lake Ladoga near pulp mills.- *Mar. Chem.*, **26/12**:2147-2160.
- SCHULZ, D.E. (1990): Chlorbiphenyle im Meerwasser des Nordatlantiks und der Nordsee.- *Ber., Inst. f. Meeresk. Kiel*, **197**, 132 S
- SCHULZ, D.E., PETRICK, G. & DUINKER, J.C. (1988): Chlorinated biphenyls in North Atlantic surface and deep water.- *Mar. Poll. 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. Techn.*, **23**:852-859.
- 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.
- STEFFEN, D. (1992): Organochlorpestizide und PCB in Sedimenten des tideabhängigen Bereiches von Weser, Ems und Jadebusen. *Wasser u. Boden*, **4**:231-234.
- TANABE, S. (1988): PCB problems in the future: Foresight from current knowledge.- *Environ. Poll.*, **50**: 5-28.
- 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. Poll.*, **47**:147-163.
- VAN BAVEL, B., NÄF, C., BERGQVIST, P.A., BROMAN, D., LUNDGREN, K., PAPAOKOSTA, O., ROLFF, C., STRANDBERG, B., ZEBÜHR, Y., ZOOK, D. & RAPPE, C. (1995): Levels of PCBs in the aquatic environment of the Gulf of Bothnia: Benthic species and sediments.- *Mar. Poll. Bull.*, **32**:210-218.
- VAN ZOEST, R. & VAN ECK, G.T.M. (1993): Historical input and behaviour of hexachlorobenzene, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in two dated sediment cores from the Scheldt Estuary, SW Netherlands.- *Mar. Chem.*, **44**: 95-103.

Manuskript eingegangen am: 03.12.1996

Revidiert am: 18.02.1997