

Copyright ©

Es gilt deutsches Urheberrecht.

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

German copyright law applies.

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

Bakteriologische Untersuchungen über die Bildung von Schwefelwasserstoff in einer Vertiefung der inneren Kieler Förde

Von KLAUS BANSEMIR und GERHARD RHEINHEIMER

Zusammenfassung: In einer Vertiefung der Kieler Förde, dem sogenannten Baggerloch, kommt es im Sommer und Herbst zu mehrwöchigen Stagnationsperioden, in denen im Wasser Schwefelwasserstoff auftritt.

Es konnte nachgewiesen werden, daß die Bildung von Schwefelwasserstoff hauptsächlich durch bakterielle Sulfatreduktion (Desulfurikation) in der obersten Sedimentzone erfolgt. Sie wird vor allem durch *Desulfovibrio desulfuricans* bewirkt, während *Desulfotomaculum nigrificans* dabei allenfalls eine sehr untergeordnete Rolle spielt. Entsprechend der verhältnismäßig geringen Menge von schwefelhaltigen Aminosäuren im Wasser und Sediment des Baggerloches dürfte der Anteil des bei der Eiweißfäulnis freigesetzten H_2S nicht sehr bedeutend sein.

Die Zahl der desulfurizierenden Bakterien lag 1967 und 1968 während der Stagnationsperioden in dem obersten Zentimeter des Sediments bei 100 000 im cm^3 — dagegen im Wasser stets unter 20 im ml.

Die Anzahl der schwefeloxydierenden Bakterien war gering und lag in der Regel unter 5 im ml Wasser. Es handelt sich dabei vorwiegend um Thiobacillen. Fädige Schwefelbakterien (*Beggiatoa*, *Thiothrix*) sind zwar vorhanden — doch konnte keine Rasenbildung auf der Sedimentoberfläche beobachtet werden. Die bakterielle Oxydation von H_2S ist demnach nicht sehr groß. Die chemische Oxydation und auch die Sulfidbildung erfolgen im wesentlichen in der Grenzzone zwischen H_2S - und O_2 -haltigem Wasser.

Bacteriological investigations on the formation of hydrogen sulfide in an excavation in the inner Kiel Fjord (Summary): In an excavation in the Kiel Fjord, the so-called Baggerloch, stagnation periods during which hydrogen sulfide can be found, occur in summer and autumn and can last for several weeks.

It could be demonstrated that the formation of hydrogen sulfide is chiefly due to bacterial sulfate reduction (desulfurication) in the uppermost sediment zones. This is caused mainly by *Desulfovibrio desulfuricans*, whereby *Desulfotomaculum nigrificans* plays only a very subordinate role. Because of the relatively small amount of sulfur-containing amino acids in the water and sediment of the Baggerloch, the percentage of H_2S released during the putrefaction of protein cannot be very significant.

The number of sulfate-reducing bacteria during the stagnation periods in 1967 and 1968 in the uppermost centimeter of the sediment was found to be 100 000 per cm^3 ; in the water, however, the number was always less than 20/ml.

The amount of sulfur-oxidizing bacteria was low and as a rule less than 5 per ml water; these are mostly thiobacillae. Filamentous sulfur bacteria (*Beggiatoa*, *Thiothrix*) are present — yet no formation of a thick growth upon the sediment was observed. Accordingly, the bacterial oxidation of H_2S is not very great. The chemical oxidation and sulfide formation occur mainly in the interface area between H_2S - and O_2 -containing water.

Dieser Beitrag stützt sich auf die Ergebnisse der unveröffentlichten Dissertation „Die H_2S -Bildung in einer Vertiefung der Kieler Innenförde“ des Erstautors an der Universität Kiel. Die Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

1. Einleitung

In einigen Löchern und Rinnen der Kieler Bucht tritt in den Sommer- und Herbstmonaten nicht selten Schwefelwasserstoff auf. Das ist besonders bei ruhigen Schönwetterlagen der Fall, wenn das Tiefenwasser stagniert. In der Regel gibt es in der Zeit zwischen Ende Mai und Ende Oktober zwei bis drei mehrwöchige Perioden, in denen H_2S im Bodenwasser vorhanden ist und sich allmählich weiter nach oben ausbreitet. Da H_2S auch für die meisten Mikroorganismen ein schweres Atmungsgift ist, kommt es dann zu entsprechenden Veränderungen der Mikroflora in den betroffenen Wasserkörpern. Vor allem im Gefolge der ersten Herbststürme gelangt das Schwefelwasserstoff-

haltige Wasser mitunter sehr plötzlich in die Deckschicht und bewirkt hier eine kräftige chemische Sauerstoffzehrung, die in den Förden wiederholt zu Fischsterben geführt hat. Es schien daher von Interesse, im Rahmen einer mehrjährigen Untersuchung den Ablauf und Umfang der Schwefelwasserstoffbildung zu studieren.

Als Untersuchungsgebiet wurde eine Vertiefung vor der Howaldt-Werft in der Kieler Innenförde ausgewählt. Es handelt sich um ein altes Baggerloch mit einer Fläche von 150×300 m, das mit etwa 23 m die tiefste Stelle in der Kieler Förde darstellt, während die Wassertiefe in der Förde sonst zwischen 11 und 15 m liegt. Es erfolgt also ein Abfall von rund 10 m.

Die Untersuchungen wurden im wesentlichen in den Jahren 1967 und 1968 durchgeführt und durch einige spätere Beobachtungen ergänzt. Sie umfaßten eine Reihe von mikrobiologischen und chemischen Parametern, die in regelmäßigen Abständen ermittelt wurden. Weiter erfolgten einige Modellversuche im Labor. Neben den Saprophytenzahlen wurde in Wasser- und Sedimentproben die Menge der zur Reduktion von Sulfat zu Schwefelwasserstoff (Desulfurikation) und der zur Oxydation von reduzierten Schwefelverbindungen (Sulfurikation) befähigten Bakterien, sowie die Konzentrationen von Sauerstoff, Schwefelwasserstoff, Nitrat, Phosphat, Salz und die Temperatur bestimmt.

2. Methoden

Die Wasserproben für die bakteriologischen Untersuchungen wurden mit im Autoklaven sterilisierten Glasflaschen mit Hilfe von ZoBell-Schöpfern (ZOBELL 1946) entnommen. Für die chemischen Untersuchungen fanden hydrographische Wasserschöpfer nach Nansen mit Kippthermometern Verwendung, so daß gleichzeitig die Wassertemperatur auf $0,1^\circ\text{C}$ genau gemessen werden konnte.

Die Entnahme von Sedimentproben erfolgte mit einem Bodengreifer nach Van Veen. Nach Abfließen des überstehenden Wassers konnten Proben von 1 cm^3 Sediment mit einer vorne abgeschnittenen, sterilisierten Injektionsspritze aus Glas von der Oberfläche entnommen werden. Um Material auch aus tieferen Zonen (in der Regel bis 10 cm) zu erhalten, wurde ein zuvor sterilisierter Stecher aus Metall verwendet. Mit dessen Hilfe läßt sich ein quaderförmiger Sedimentkern ausstechen und aus diesem in verschiedenen Horizonten mit abgeschnittenen Injektionsspritzen Sediment für die bakteriologische Untersuchung entnehmen.

Die Salzgehaltsbestimmungen erfolgten titrimetrisch nach KNUDSEN (1901). Phosphat wurde nach MURPHEY und RILEY (1958), Nitrat und Nitrit nach GRASSHOFF (1964), Sauerstoff nach WINKLER (DEUTSCHE EINHEITSVERFAHREN) und Schwefelwasserstoff nach FONSELIUS (1962) bestimmt.

Für die bakteriologischen Untersuchungen wurden die Wasser- und Sedimentproben spätestens eine Stunde nach der Entnahme angesetzt. Die Bestimmung der Saprophytenzahlen erfolgte mit Hilfe der Koch'schen Plattenmethode. Neben dem üblichen Hefeextrakt-Pepton-Agar nach ZOBELL (2216 E) fand das gleiche Medium, hergestellt mit Süßwasser und mit Seewassergemischen verschiedener abweichender Salzgehalte (8 und $16,5\%$) sowie mit Leitungswasser angesetzter Fleischextrakt-Pepton-Agar (Nähragar) Verwendung. Als Verdünnungswasser diente Seewasser-Aqua dest.-Gemisch 3:1. Die Auszählung der Kolonien erfolgte mit Hilfe eines Zählgerätes nach 7 und 14 Tagen bei 20°C Bebrütung. Näheres siehe bei GUNKEL und RHEINHEIMER (1968).

Für die Bestimmung der Zahl der Sulfatreduzierer fand die MPN-(Most Probable Number) Methode nach dem Verfahren von ABD-EL MALIK und RIZK (1958) mit dem Natriumlactatmedium nach GUNKEL und OPPENHEIMER (1963) Anwendung.

Tafel 1 (zu K. Bansemit u. G. Rheinheimer)

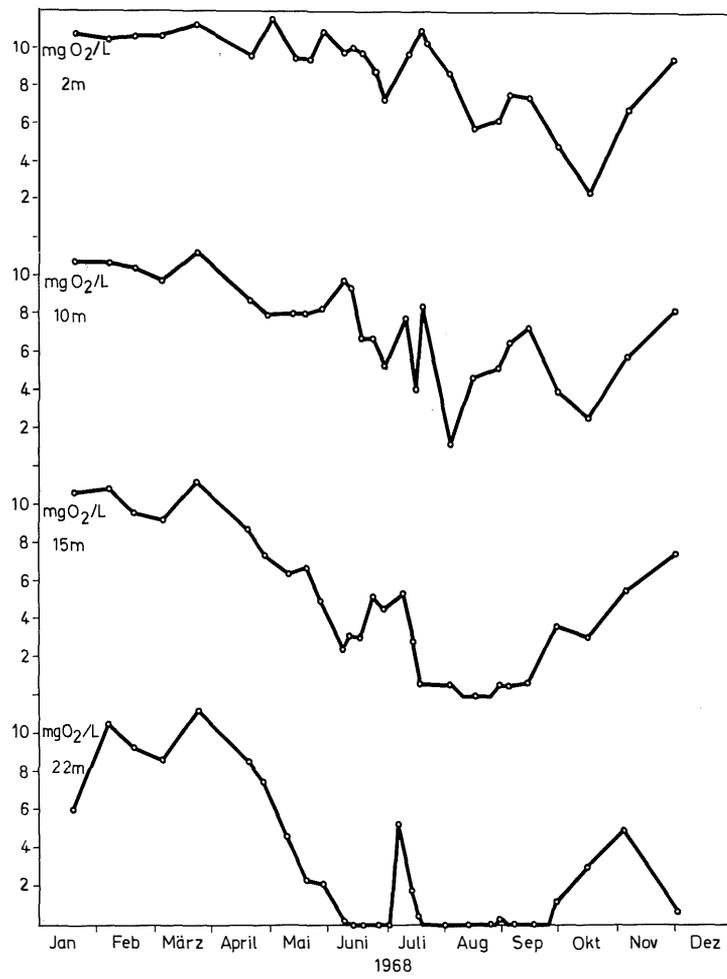


Abb. 1: Sauerstoffkurven für 1968 in 2, 10, 15 und 22 m Tiefe.

Tafel 2 (zu K. Bansemir u. G. Rheinheimer)

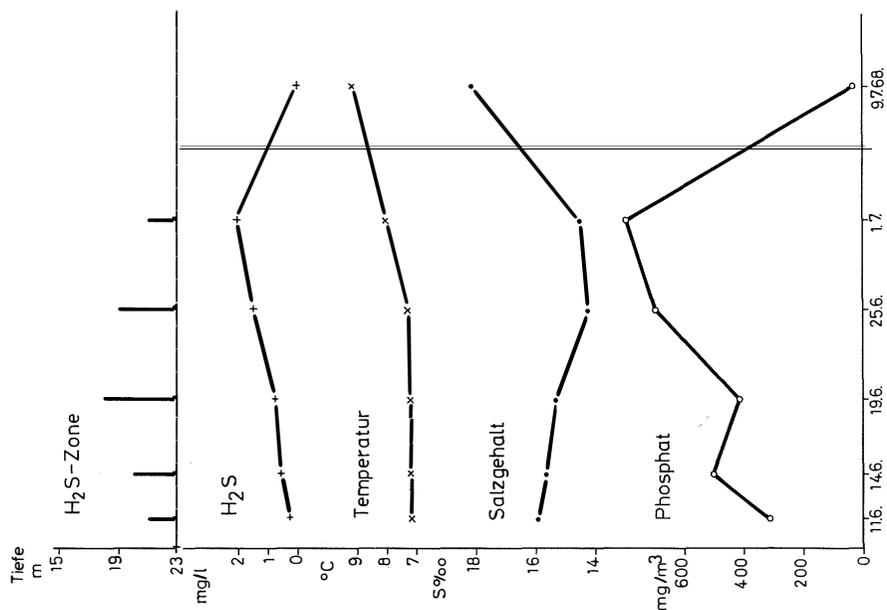


Abb. 3: Ausdehnung der Schwefelwasserstoffzone im Baggerloch sowie H_2S -Gehalt, Temperatur, Salzgehalt und Phosphatkonzentration in 22 m Tiefe während der Stagnationsperiode im Frühsommer 1968.

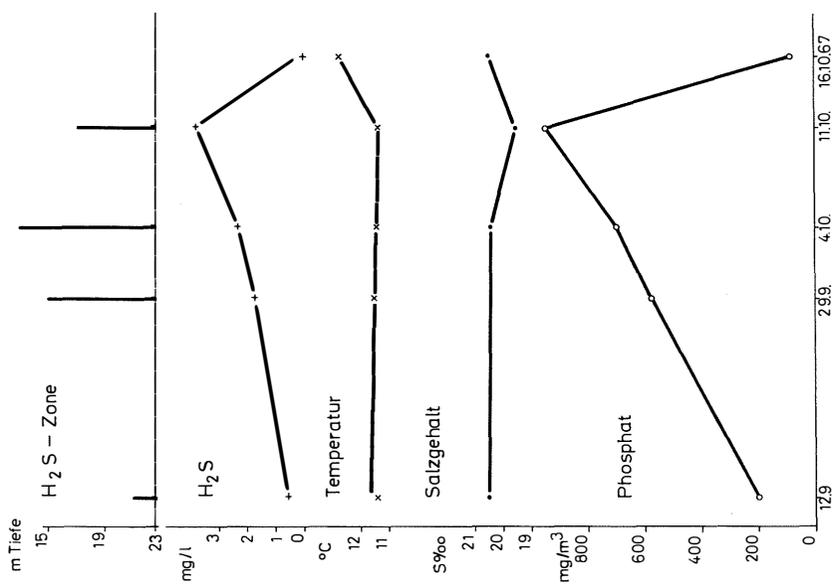


Abb. 2: Ausdehnung der Schwefelwasserstoffzone im Baggerloch sowie H_2S -Gehalt, Temperatur, Salzgehalt und Phosphatkonzentration in 22 m Tiefe während der Stagnationsperiode im Herbst 1967.

Als Maß für die Zahl der Thiobacillen wurde die Sulfurikationspotenz bestimmt (s. RHEINHEIMER 1965). Für die direkte Bestimmung der Thiobacillenzahl wurde ein festes Medium folgender Zusammensetzung (Society of American Bacteriologists, 1957) verwendet: 5,0 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,1 g K_2HPO_4 , 0,2 g NaHCO_3 , 20 g Agar, 750 ml gealtertes Seewasser (S 33⁰/₀₀), 250 ml Aqua dest. Der je nach den Erfordernissen auf pH 6,5, 7,0 oder 7,8 eingestellte Nährboden erhielt den Zusatz eines Indikators (Methylrot, Bromkresolpurpur, Bromthymolblau) in einer Konzentration von 0,04⁰/₀₀, um Reaktionsänderungen im Umkreis der zur Entwicklung gelangenden Kolonien festzustellen.

Die Modellversuche erfolgten in 1,20 m hohen Standzylindern aus PVC mit einem Durchmesser von 12 cm. Diese erhielten in Abständen von jeweils 10 cm Durchbohrungen, die mit Gummistopfen verschlossen wurden. Die Stopfen waren zuvor mit einer Nadel durchstoßen und mit einem PVC-Dorn versehen worden. Zur Entnahme von Wasserproben konnten nach Entfernung des Dorns und Desinfektion des Gummistopfens mit Alkohol sterilisierte Injektionsspritzen eingeführt werden. Für die Ermittlung der Zahl der Sulfatreduzierer wurden 10 ml Spritzen und für die Bestimmung von Sauerstoff oder Schwefelwasserstoff 50 ml Spritzen verwendet. Die O_2 - und H_2S -Bestimmung erfolgten in den Spritzen.

3. Ergebnisse

Infolge der verhältnismäßig starken Belastung der Kieler Innenförde durch Abfälle und Abwässer ist der Gehalt des Wassers an saprophytischen Bakterien in der Regel recht hoch. Er unterliegt allerdings verhältnismäßig großen Schwankungen. Dennoch liegen die Saprophytenzahlen hier meist um ein bis zwei Zehnerpotenzen über denen der offenen Kieler Bucht (s. RHEINHEIMER 1971). Dementsprechend kommt es besonders in den Vertiefungen der Förde zu einer kräftigen Sauerstoffzehrung. Im Baggerloch kann bei Stagnationsperioden in der wärmeren Jahreszeit (Mai bis November) der Sauerstoff innerhalb weniger Tage völlig aus dem Bodenwasser verschwinden. Die anaerobe Zone steigt dann allmählich nach oben und erreicht mitunter nach einigen Wochen den Rand der Vertiefung. Nach Verschwinden des Sauerstoffs läßt sich dann sehr bald im Wasser Schwefelwasserstoff nachweisen, dessen Konzentration von Woche zu Woche zunimmt. Das setzt sich so lange fort, bis durch Änderung der hydrographischen Verhältnisse infolge von stürmischem Wetter sauerstoffreiches Ostseewasser in die Vertiefungen eindringt. Abb. 1 zeigt, daß das Bodenwasser (in 22 m Tiefe) 1968 im Juni, August und September meist sauerstofffrei war — in 15 m Tiefe dagegen nur für kurze Zeit im August. In 10 m und 2 m war immer Sauerstoff vorhanden.

Im Jahre 1967 wurden zwei und 1968 drei Perioden festgestellt, in denen das Wasser im Baggerloch Schwefelwasserstoff enthält. Umfang und Ablauf des Auftretens von H_2S sowie dessen Ursachen sollen an Hand der Herbststagnationsperiode 1967 und der beiden Sommerstagnationsperioden 1968 im folgenden näher behandelt werden (siehe dazu Abb. 2 und 3).

Im Tiefenwasser des Baggerloches wurde in der Zeit vom 12. September bis zum 11. Oktober 1967 Schwefelwasserstoff in steigender Konzentration nachgewiesen. Sie nahm in 22 m Tiefe von 0,3 mg $\text{H}_2\text{S}/\text{l}$ am 12. IX. bis auf 3,6 mg $\text{H}_2\text{S}/\text{l}$ am 11. X. zu. Am 16. Oktober war infolge eines inzwischen erfolgten Frischwassereinbruches kein Schwefelwasserstoff mehr vorhanden. Während am 12. IX. H_2S nur zwischen 23 und 21 m gefunden wurde, dehnte sich die Schwefelwasserstoffzone bis zum 4. X. auf 14 m aus und war am 11. X. mit ihrer oberen Grenze wieder auf 17 m zurückgegangen. Die durchschnittliche tägliche Zunahme (d.t.Z) des H_2S stieg bis zum Ende der Stagnationsperiode immer weiter an und erreichte in 22 m Tiefe schließlich 0,22 mg/l:

12. 9.	29. 9.	4. 10.	11. 10.	
0,3	1,5	2,06	3,6	mg H ₂ S/l Wasser
0,07	0,11	0,22		mg H ₂ S/l Wasser d. t. Z.

Die Wassertemperatur änderte sich in dieser Zeit in 22 m Tiefe mit etwas über 11°C so gut wie gar nicht, der in den ersten Wochen unveränderte Salzgehalt von etwa 20,5‰ nahm um rund 1‰ ab. Die Phosphatkonzentration stieg dagegen von 200 auf über 900 mg/m³ kräftig an. Die Saprophytenzahlen gingen von 84000 auf 15300 je ml zurück. Die Zahl der Sulfatreduzierer änderte sich während der Stagnationsperiode kaum. Sie war mit knapp 8000 Keimen pro l sehr niedrig. Am 16. X. lag die Temperatur um fast 2°C höher als am 11. Oktober. Der Phosphatgehalt war von über 900 auf unter 100 mg/m³ gesunken. Die Saprophytenzahlen hatten sich kräftig auf 110000/ml erhöht und die Zahl der Desulfurizierer auf 200 pro Liter erniedrigt.

Bei der Stagnation im Frühsommer 1968 stieg der Schwefelwasserstoffgehalt in 20 m Tiefe von 0,17 mg H₂S/l am 11. Juni auf 2,0 mg H₂S/l am 1. Juli. Die Schwefelwasserstoffzone erreichte am 19. VI. mit 18 m ihre größte Ausdehnung und ging dann allmählich wieder zurück. Die für die einzelnen Wochen errechnete durchschnittliche tägliche H₂S-Zunahme bewegte sich in 22 m Tiefe zwischen 0,05 und 0,12 mg/l. Die Wassertemperatur lag am 11. VI. bei 7°C und änderte sich bis zum 25. VI. kaum, um dann bis zum 1. Juli auf 8°C anzusteigen. Der Salzgehalt ging zunächst um fast 2‰ zurück und stieg dann wieder geringfügig an. Die Phosphatkonzentration nahm wieder kräftig zu. Die Saprophytenzahlen zeigten keine so eindeutige Tendenz wie bei der Herbststagnation 1967. Die Zahl der Sulfatreduzierer lag mit 18000 Keimen pro l am 25. Juni 1968 mehr als doppelt so hoch als Mitte September und Mitte Oktober 1967. Nach dem Eindringen von sauerstoffreichem Wasser war am 9. Juli die Temperatur auf mehr als 9°C und der Salzgehalt von 14,5 am 1. VII. auf 18,1‰ gestiegen, der Phosphatgehalt hingegen von 800 auf etwa 30 mg/m³ zurückgegangen. Die Saprophytenzahl hatte diesmal von 28000 auf 3000 abgenommen und die Zahl der Desulfurizierer lag wieder bei 200 Keimen pro l. Die deutliche Abnahme der Saprophytenzahlen und die gleichzeitige Zunahme des Salzgehaltes deutet auf das Eindringen von sauberem Wasser aus der Beltsee hin.

Die Stagnationsperiode vom Hochsommer 1968 dauerte von Ende Juli bis Ende August. In 22 m Tiefe stieg der Schwefelwasserstoffgehalt von 0,1 mg/l am 30. VII. auf 2,7 mg/l am 26. VIII. Die für die einzelnen Wochen errechnete durchschnittliche tägliche H₂S-Zunahme bewegte sich zwischen 0,04 und 0,18 mg/l. In 15 m Tiefe war am 5. VIII. noch Sauerstoff im Wasser vorhanden, am 13. VIII. wurden 0,24 mg H₂S/l gemessen. Ein weiterer Anstieg erfolgte nicht. Die Werte schwankten vielmehr zwischen 0,22 und 0,27 mg H₂S/l. Temperatur und Salzgehalt blieben in 22 m Tiefe den ganzen August über annähernd gleich. Die Phosphatwerte stiegen wieder kräftig an, der Nitratgehalt sank von 360 mg/m³ am 5. VIII. auf 80 mg/m³ am 26. VIII. Wie bei der Herbststagnation im vorangegangenen Jahr nahm die Saprophytenzahl kräftig ab. Die Zahl der Desulfurizierer stieg deutlich an. In den letzten Augusttagen drang frisches Wasser in das Baggerloch ein, so daß am 2. IX. in allen Tiefen Sauerstoff gefunden wurde.

Schon 1 Woche später war in 22 m Tiefe der Sauerstoff wieder verschwunden und statt dessen Schwefelwasserstoff vorhanden. Doch erreichte die Schwefelwasserstoffzone während der Herbststagnation nur eine geringe Ausdehnung und ging nicht über 20 m hinaus.

Das Sediment des Baggerloches ist während des ganzen Jahres anaerob. Es ist als Faulschlamm zu bezeichnen und hat dementsprechend einen starken H₂S-Geruch.

In seinem oberen Bereich wurden auch Ölrückstände gefunden. Die Sedimentoberfläche ist sehr weich der Wassergehalt beträgt etwa 80%. Die Saprophytenzahlen bewegten sich hier bei wiederholten Untersuchungen zwischen rund 600000 und 6000000 Keimen je cm³ Feuchtsediment. Das Sediment verfestigt sich mit zunehmender Tiefe und der Wassergehalt nimmt entsprechend ab. Er beträgt in 9–10 cm Horizont nur noch 30%. Auch die Saprophytenzahlen gehen kräftig zurück (s. Abb. 4). Der Rückgang ist besonders stark in den obersten 1–2 cm und kann hier mehr als eine Zehnerpotenz betragen. Ähnlich verläuft auch die Kurve der Desulfurizierer. Ihre Zahl liegt im obersten Zentimeter in den Sommer- und Herbstmonaten nicht selten über 100000 Keimen je cm³ Feuchtsediment und fällt bis zum 9–10 cm Horizont auf wenige hundert. In der obersten Sedimentzone (0–1 cm) ist die Zahl der Desulfurizierer — ebenso wie die der Saprophyten großen Schwankungen ausgesetzt. Sehr hohe Werte erreicht sie während der Stagnationsperioden und geht besonders im Winter und Frühling deutlich zurück sehr wahrscheinlich im Zusammenhang mit den verstärkten Wasseraustauschvorgängen, bei denen der halbflüssige Grenzhorizont des Sediments mitbetroffen wird. So waren am 4. XI. 68 noch mehr als 100000 Desulfurizierer/cm³ vorhanden — am 4. XII. dagegen nur noch knapp 5500, am 11. II. 69 20000, am 19. III. rund 5500 und am 6. V. wieder fast 100000, obwohl das Tiefenwasser noch Sauerstoff enthielt.

Vergleicht man die auch während der Stagnationsperioden noch recht niedrigen Desulfurizierierzahlen von durchweg unter 20 im cm³ Wasser mit den verhältnismäßig hohen Werten im obersten Sedimentbereich, so wird deutlich, daß vor allem hier Schwefelwasserstoff durch bakterielle Sulfatreduktion gebildet wird und von hier aus ins Bodenwasser gelangt.

Bei den im Wasser und Sediment vorhandenen, zur Desulfurikation befähigten Bakterien handelt es sich vor allem um Angehörige der Gattung *Desulfovibrio* und zwar um *D. desulfuricans* oder *estuarii*. *Desulfotomaculum (Clostridium) nigrificans* spielt dagegen nur eine untergeordnete Rolle. Der Anteil dieser sporenbildenden Art beträgt nur etwa 1% an der Gesamtzahl der Desulfurizierer, wie verschiedentlich vorgenommene Differenzierungen zeigten.

Die Voraussetzungen für die Desulfurikation sind an der Sedimentoberfläche im Baggerloch während der Sommer- und Herbstmonate sehr günstig. Durch die relativ starke Belastung der Kieler Innenförde sind Bakteriennährstoffe hier reichlich vorhanden. Sulfat ist im Ostseewasser in beträchtlicher Menge enthalten (in der Kieler Förde zwischen 0,8 und 1,8 g/l). Die hohen Saprophytenzahlen zeigen, daß eine kräftige Sauerstoffzehrung im Grenzbereich von Sediment und Wasser rasch die Entfernung des zugeführten Sauerstoffs bewirken kann. Von großer Bedeutung dürfte auch die chemische Sauerstoffzehrung vor allem durch aufsteigenden Schwefelwasserstoff sein.

Schwefelwasserstoff wird natürlich auch bei der Eiweißzersetzung aus den schwefelhaltigen Aminosäuren Cystein Cystin und Methionin freigesetzt. Doch dürfte der Anteil des auf diese Weise gebildeten Schwefelwasserstoffs vergleichsweise gering sein. So berechnete zum Beispiel DEUSER (1970), daß im Schwarzen Meer nur zwischen 3,7 und 4,8% des S⁼ im H₂S durch den Abbau organischer Schwefelverbindungen entstanden sind.

Ein Teil des im Wasser auftretenden Schwefelwasserstoffs wird immer wieder verbraucht. Das geschieht auf chemischem Wege durch Oxydation und durch Ausfällung in Form von Sulfiden, vor allem FeS, hauptsächlich im jeweiligen Grenzbereich zum sauerstoffhaltigen Wasser. Eine geringe Rolle können dabei aber auch schwefeloxydierende Bakterien spielen. Auch diese siedeln sich besonders in der Grenzzone zwischen dem sauerstoffhaltigen und dem schwefelwasserstoffhaltigen Wasser an. Fädige Schwefelbakterien aus der Ordnung der Beggiatoales konnten im Baggerloch sowie an anderen

Stellen der Kieler Förde regelmäßig gefunden werden. Es handelte sich dabei um Angehörige der Gattungen *Beggiatoa* und *Thiothrix*. Ein Massenvorkommen auf der Sedimentoberfläche, wie das von anderen Orten her bekannt ist, konnte im Baggerloch jedoch nicht festgestellt werden. Wurde ausgeglühter, mit sterilem Fucuspulver vermischter Sand mit etwa 1 l Wasser aus dem Baggerloch überschichtet, so stellten sich nach einiger Zeit mit bloßem Auge sichtbare Kolonien von *Beggiatoa* und/oder *Thiothrix* ein. Auf dem frischen Sediment des Baggerlochs konnten jedoch auch bei mikroskopischer Untersuchung keine Rasen von fädigen Schwefelbakterien gefunden werden. Sie scheinen demnach keine große Rolle bei der Schwefelwasserstoffoxydation im Baggerloch zu spielen. Etwas mehr Bedeutung dürfte den einzelligen schwefeloxydierenden Bakterien zukommen. Bei diesen handelt es sich vorwiegend um kurze Stäbchen von 1–2 μm Länge, die der Gattung *Thiobacillus* angehören. Sie lassen sich stets im Förderwasser — und zwar in allen Tiefen — nachweisen. Während der Stagnationsperioden nimmt ihre Zahl in der Regel in der Grenzzone zwischen O_2 - und H_2S -haltigem Wasser deutlich zu (s. Abb. 5 und 6) und steigt oft in der Schwefelwasserstoffzone noch weiter an. Die bakterielle Oxydation des Schwefelwasserstoffs erfolgt also nicht nur in der Grenzzone — sondern auch im anaeroben Bereich. Sie kann hier nur durch *Thiobacillus denitrificans* verursacht werden, ein fakultativ anaerobes Bakterium, das zur Nitratatmung befähigt ist und dementsprechend keinen molekularen Sauerstoff zur H_2S -Oxydation benötigt. Nitrat dagegen ist im Baggerloch auch im H_2S -haltigen Wasser meist vorhanden — seine Konzentration geht aber während der Stagnationsperioden deutlich zurück (s. o.).

Die Zahl der Thiobacillen erreicht höchstens mehrere tausend im Liter Wasser, so daß ihre Oxydationsleistung ebenfalls nicht sehr groß sein kann.

Photosynthetische Schwefelbakterien dürften im Baggerloch wie auch in den anderen Löchern im Bereich der Kieler Bucht bei der Schwefelwasserstoffoxydation keine Rolle spielen, da diesen in den entsprechenden Tiefen durch die Trübung des Wassers nicht genug Licht zur Verfügung steht.

Ergänzend zu den Standortsuntersuchungen erfolgten noch einige Laborversuche. So wurde in PVC-Zylindern Sediment aus dem Baggerloch mit Wasser aus demselben überschichtet. Es zeigte sich, daß das Wasser von unten sehr rasch anaerob wurde und H_2S nachgewiesen werden konnte. Weiter wurde ausgeglühter Sand mit sterilisiertem gemahlenen Fucus vermischert als Sediment in die Zylinder gegeben (5 cm) und wiederum mit sauerstoffangereichertem Wasser aus dem Baggerloch überschichtet. Die Abnahme des Sauerstoffs dauerte zwar erheblich länger — doch konnte bei 20°C nach 15 Tagen 10 cm über der Sedimentoberfläche H_2S im Wasser festgestellt werden.

Versuchsbeginn	nach 10 Tagen	nach 15 Tagen
8,8 mg O_2 /l	1,4 mg O_2 /l	0,3 mg H_2S /l

In dieser Zeit stieg auch die Anzahl der Sulfatreduzierer deutlich an. Im weiteren Versuchsverlauf dehnte sich die Schwefelwasserstoffzone nach oben aus — wie das auch im Baggerloch geschieht.

Interessant ist die Unempfindlichkeit von *Desulfovibrio* gegenüber Sauerstoff. Obwohl es sich dabei um obligat anaerobe Organismen handelt, können diese Desulfurizierer häufig auch im sauerstoffreichen Oberflächenwasser der Förde nachgewiesen werden. Besonders im Gebiet der Schwentinemündung ist ihre Zahl sogar häufig in der Deckschicht mit bis zu einigen Tausend im Liter erheblich größer als im Bodenwasser. Die Bakterien dürften hier größtenteils aus Abwässern stammen, die in die Schwentine eingeleitet werden und dementsprechend ohne Schaden bereits einen mehr oder weniger weiten Weg im sauerstoffhaltigen Flußwasser zurückgelegt haben. Die Sauerstoffunempfindlichkeit der Desulfurizierer wurde durch einige Versuche bestätigt. So änderte

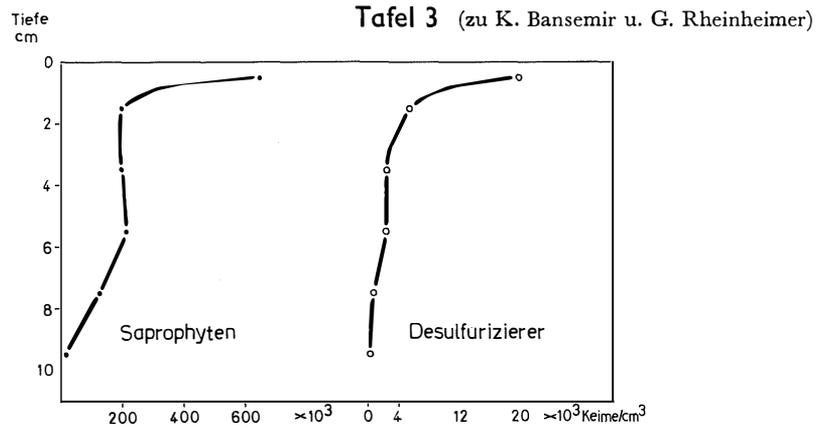


Abb. 4: Zahl der Saprophyten und der Desulfurizierer im Sediment des Baggerlochs am 11. II. 1969.

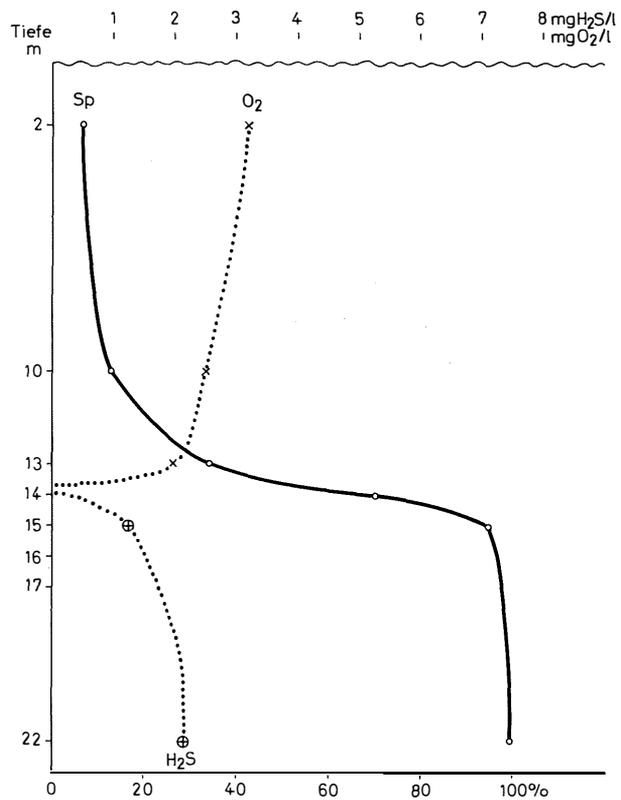


Abb. 5: Vertikalverteilung von Sauerstoff und Schwefelwasserstoff im Baggerloch am 4. X. 1967 sowie die Sulfurikationspotenz (Sp) in % als relatives Maß für die Zahl der schwefeloxydierenden Bakterien.

Tafel 4 (zu K. Bansemir u. G. Rheinheimer)

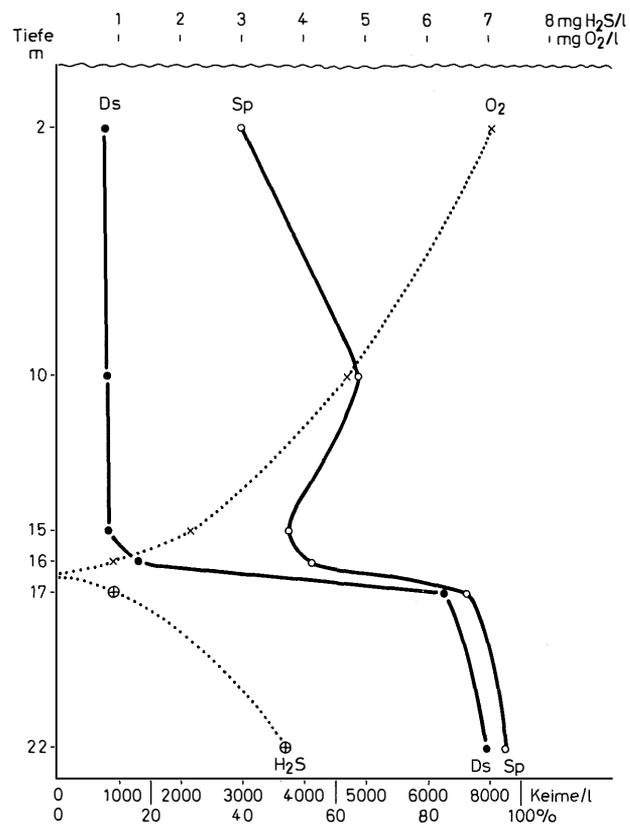


Abb. 6: Vertikalverteilung von Sauerstoff und Schwefelwasserstoff im Baggerloch am 11. X. 1967 sowie die Sulfurikationspotenz (Sp) als relatives Maß für die Zahl der schwefeloxydierenden Bakterien und die Zahl der Desulfurizierer (Ds). Die Menge beider Bakteriengruppen nimmt in der Schwefelwasserstoffzone deutlich zu.

sich die Zahl der zur Desulfurikation befähigten Bakterien auch nach dreitägigem Schütteln von 1 cm³ Sediment in je 100 ml See- oder Süßwasser in 300 ml Erlenmeyerkolben kaum, obwohl das Sediment zuvor mit einem Ultraturrax-Gerät behandelt worden war, um sowohl eine Suspendierung — als auch eine optimale Sauerstoffanreicherung zu gewährleisten. Es bleibt zu klären, ob es sich bei dieser Unempfindlichkeit der desulfurizierenden Bakterien gegenüber Sauerstoff um eine immer vorhandene Eigenschaft handelt — oder ob sie nur in einem bestimmten Entwicklungsstadium besteht.

4. Folgerungen

Der im Wasser einiger Vertiefungen der Kieler Bucht während mehrwöchiger Stagnationsperioden im Sommer und Herbst auftretende Schwefelwasserstoff entsteht größtenteils durch bakterielle Sulfatreduktion (Desulfurikation) in den obersten 1 bis 2 cm des Sediments. Im Wasser selbst kann infolge der geringen Zahl von zur Desulfurikation befähigten Bakterien nur wenig H₂S gebildet werden. Der Eiweißgehalt reicht ebenfalls nicht zu einer nennenswerten Schwefelwasserstoffbildung bei den Fäulnisprozessen aus. EHRHARD (mündlich) fand zum Beispiel am 18. VI. 68 im Baggerloch in 23 m Tiefe 0,38 mg/l partikulären und 3,4 mg/l gelösten Kohlenstoff — das entspricht etwa 7,5 mg organischer Substanz im Liter Wasser. Man schätzt, daß davon zwischen 1 und 10% Aminosäuren sind (s. DEGENS 1968, WEBB et al. 1966, GOCKE 1970). Der Anteil der schwefelhaltigen Aminosäuren kann auf etwa 10% geschätzt werden — das wären also im Höchsthalle 0,075 mg/l und entspräche (bezogen auf Cystein) rund 0,019 mg S/l. Die durchschnittliche tägliche H₂S-Zunahme im Wasser des Baggerloches liegt dagegen bei etwa 0,10 mg/l.

Auch im Sediment ist der Gehalt an schwefelhaltigen Aminosäuren recht gering. ZSOLNAY (1971) fand in Ostseesedimenten (Bornholm Becken, Gotland Tief) 4,82 und 4,32 µg/g freie und gebundene lösliche Aminosäuren. Nach SIEGEL und DEGENS (1966) liegt das durchschnittliche Verhältnis von partikulären und löslichen Aminosäuren bei etwa 3 : 3,5. Daraus ergibt sich, daß Sedimente der freien Ostsee rund 8 µg Aminosäuren (bzw. im Höchsthalle 0,8 µg schwefelhaltige Aminosäuren) pro g enthalten. Auch wenn der Gehalt an Aminosäureschwefel im Sediment des Baggerloches größer ist als in dem des ebenfalls anaeroben Gotlandtiefs dürfte dieser allenfalls für die Bildung eines geringen Teils des nachweisbaren Schwefelwasserstoffs ausreichen. Dementsprechend erfolgt auch die Oxydation der organischen Stoffe zu einem beträchtlichen Teil durch die desulfurizierenden Bakterien. JÖRGENSEN und FENCHEL (1974) fanden zum Beispiel, daß sich der Anteil der Desulfurizierer an der Oxydation des organischen Materials in einem künstlichen Sulfuretum auf etwa 50% belief.

Die Schwefelwasserstoffzone dehnt sich während der Stagnationsperiode allmählich immer weiter nach oben aus und kann im Baggerloch nach einigen Wochen den oberen Rand der Vertiefung erreichen.

In der Grenzzone zwischen sauerstoff- und schwefelwasserstoffhaltigem Wasser erfolgt eine mehr oder weniger intensive chemische Oxydation von H₂S. In dieser Grenzzone vor allem dürfte auch die Bildung von Schwermetallsulfiden erfolgen. Die bakterielle Schwefeloxydation hat keinen großen Umfang und wird hauptsächlich durch Angehörige der Gattung *Thiobacillus* bewirkt. Der H₂S-Verbrauch innerhalb der Grenzzone ist demnach insgesamt nicht sehr bedeutend. Das kommt auch durch den Anstieg der durchschnittlichen täglichen H₂S-Zunahme im Tiefenwasser des Baggerloches während der Stagnationsperioden zum Ausdruck. Eine genauere Berechnung soll mit Hilfe der Tracer-Methode versucht werden.

Durch das Eindringen kleinerer Mengen von sauerstoffhaltigem Wasser wird nicht selten der obere Bereich der Schwefelwasserstoffzone weiter nach unten verlagert und kann dann allmählich wieder ansteigen. Wenn sich hingegen bei ablandigem Wind im Gegenstrom zu dem herausgedrückten Oberflächenwasser am Boden Wasser mit höherem Salzgehalt aus der Beltsee in die Förde schiebt, kommt es zu einem plötzlichen Wasseraustausch im Baggerloch (und ebenso in den anderen Vertiefungen) und damit zu einem abrupten Ende der Stagnationsperiode. Entsprechend ändern sich sämtliche Parameter von einem auf den anderen Tag vollständig.

Literatur

- ABD-EL MALIK, Y. und RIZK, S. G. (1958): Counting of sulphate-reducing bacteria in mixed bacterial populations. *Nature* **182**, 538.
- DEGENS, E. T. (1968): Molecular nature of nitrogenous compounds in sea-water and recent marine sediments. In: D. W. Hood (Ed.): *Organic matter in natural waters*. University of Alaska
- DEUSER, W. G. (1970): Carbon-13 in Black Sea waters and implications for the origin of hydrogen sulfide. *Science* **168**, 1575—1577.
- Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Verlag Chemie, Weinheim 1960, 6. Lieferung, Aug. 1971.
- FONSELIUS, S. H. (1962): Hydrography of the Baltic deep basins. *Fishery Board of Sweden, Series Hydrography* **13**, 41
- GOCKE, K. (1970): Untersuchungen über Abgabe und Aufnahme von Aminosäuren und Polypeptiden durch Planktonorganismen. *Arch. Hydrobiol.* **67**, 285—367.
- GRASSHOFF, K. (1964): Zur Bestimmung von Nitrat in Meer- und Trinkwasser. *Kieler Meeresforsch.* **22**, 5—11.
- GUNKEL, W. und RHEINHEIMER, G. (1968): Bakterien. In C. Schlieper: *Methoden der meeresbiologischen Forschung*. VEB G. Fischer Verlag Jena, 142—157.
- GUNKEL, W. und OPPENHEIMER, C. H. (1963): Experiments regarding the sulfide formation in sediments of the Texas Gulf coast. In: C. H. Oppenheimer: *Symposium on marine microbiology*. 674—684. Thomas, Springfield, Ill.
- JØRGENSEN, B. B. und FENCHEL, T. (1974): The sulfur cycle of a marine sediment model system. *Marine Biology*, Vol. 24, 3 189—201.
- KNUDSEN, M. (1901): *Hydrographische Tabellen*.
- MURPHY, J. und RILEY, J. P. (1962): Modified single solution method for the determination of phosphat in natural waters. *Anal. Chim. Acta* **27**, 31—36.
- RHEINHEIMER, G. (1971): *Mikrobiologie der Gewässer*. VEB G. Fischer Verlag Jena, 184 S.
- RHEINHEIMER, G. (1965): Mikrobiologische Untersuchungen in der Elbe zwischen Schnackenburg und Cuxhaven. *Arch. Hydrobiol. Suppl. Elbe-Aestuar* **29**, 181—251.
- SIEGEL, A. und DEGENS, E. J. (1966): Concentration of dissolved amino acids from saline waters by ligand exchange chromatography. *Science* **151**, 1098—1101.
- Society of American Bacteriologists (1957): *Manual of microbiological methods*. McGraw-Hill, New York etc. pp. 315.
- WEBB, K. (1966): Improved techniques for analysis of free amino acids in seawater. *Technicon Symposia 1966 — Automation in analytical chemistry* **1**, 440—444.
- ZOBELL, C. E. (1946): *Marine Microbiology: a monograph on hydrobacteriology*. Chronica Botanica Co. Waltham, Mass., 244 S.
- ZSOLNAY, A. (1971): Diagenesis as a function of redox conditions in nature: A comparative survey of certain organic and inorganic compounds in an oxic and anoxic Baltic basin. *Kieler Meeresforsch.* **27**, 135—165.