

# **FLUOR IM ANTARKTISCHEN ÖKOSYSTEM**

## **DFG-Symposium November 1982**

zusammengestellt von Dieter Adelung

mit Beiträgen von D. Adelung, W. Balzer, F. Buchholz, O. Christians, B. Culik,  
G. Hempel, A. Keck, G. Siebert, G. Troll, W. Zenk

**Berichte zur Polarforschung Nr. 10 / Juni 1983**  
**Reports on Polar Research no 10 / June 1983**

## Hinweis

Die Berichte zur Polarforschung werden vom Alfred-Wegener-Institut für Polarforschung in Bremerhaven\* in unregelmäßiger Abfolge herausgegeben.

Sie enthalten Beschreibungen und Ergebnisse der vom Institut oder mit seiner Unterstützung durchgeführten Forschungsarbeiten in den Polargebieten.

Die Beiträge geben nicht notwendigerweise die Auffassung des Instituts wieder.

## Notice

The Reports on Polar Research are issued by the Alfred-Wegener-Institute for Polar Research, in Bremerhaven\*, Federal Republic of Germany. They appear in non-regular intervals.

They contain descriptions and results of investigations in polar regions either conducted by the Institute or with its support.

The papers contained in the Reports do not necessarily reflect the opinion of the Institute.

### \* Anschrift

Alfred-Wegener-Institut  
für Polarforschung  
Columbus-Center  
D-2850 Bremerhaven  
Telefon (04 71) 4 90 06/7  
Telex 0238 695 polar d  
Telegramm: Polar Bremerhaven

### \* Address

Alfred-Wegener-Institute  
for Polar Research  
Columbus-Center  
D-2850 Bremerhaven  
Federal Republic of Germany  
Phone (04 71) 4 90 06/7  
Telex 0238 695 polar d  
Telegram: Polar Bremerhaven

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung .....	4
Summary .....	5
Das Schwerpunktprogramm "Antarktisforschung" der Deutschen Forschungsgemeinschaft und die logistischen Gegebenheiten für Fluoriduntersuchungen in Polargebieten (G. Hempel) .....	7
Einführung: Zur Bedeutung des Fluors im antarktischen Ökosystem (D. Adelung) .....	10
Anmerkung zur Hydrographie antarktischer Gewässer (W. Zenk) .....	16
Übersicht über die Gehalte an Fluor und seine Geochemie im Meer (W. Balzer) .....	26
Die Dynamik des Fluoridgehalts im Häutungszyklus der Euphausiiden (F. Buchholz) .....	34
Fluorid in Meerestieren und Fragen zur Fluoridakkumulation im Krill (A. Keck) .....	41
Fluorstoffwechsel in Krillkonsumenten (Fische, Pinguine, Robben etc.) (D. Adelung) .....	46
Fluorid aus humanbiologischer Sicht (G. Siebert) .....	54
Technologische Probleme der Krillverarbeitung unter dem Aspekt hoher F-Gehalte (O. Christians) .....	58
Diskussion und Ausblick (D. Adelung und B. Culik) .....	61
Anhang: Konzept der Untersuchungen zur Fluorverteilung in antarktischen Meeressedimenten und zum biogenen Kreislauf des Fluors (G. Troll) .....	64
Literaturverzeichnis .....	66

## Zusammenfassung

Die Bedeutung der Fluorakkumulation im Krill für das antarktische Ökosystem, der Stand der Forschung und die Koordination auf diesem Gebiet waren Gegenstand eines multidisziplinären Symposiums, das im Rahmen des Schwerpunktprogrammes "Antarktisforschung" der Deutschen Forschungsgemeinschaft im November 1982 in Kiel abgehalten wurde. In zehn Einzelreferaten wurden die ozeanographischen, meereschemischen, geologisch-sedimentologischen, biologischen, medizinischen und verwertungstechnologischen Probleme der Fluoridanreicherung im Krill erörtert.

Die wenigen bisher vorliegenden Einzelergebnisse sprechen dafür, daß in den antarktischen Meeresgebieten ebenso wie in den anderen Teilen der Weltmeere eine ausgeglichene Fluorbilanz (ca. 1,3 mg F/l) besteht, wenn auch lokal Abweichungen auf Grund biologischer oder geochemischer Ereignisse möglich sein können. Es ist wahrscheinlich, daß der Krill das Fluor - möglicherweise auf abiotischem Wege - direkt aus dem Wasser heraus anreichert und in noch unbekannter Art und Weise bis zu 3000 ppm (T G) und darüber in seinem Exoskelett fixiert. Das native Muskelfleisch enthält dagegen nur geringe Fluormengen. Bei den regelmäßig erfolgenden Häutungen geht das Fluor für das Tier jeweils mit der Exuvie verloren und muß neu angereichert werden. Je nachdem welche Biomasse man für den Krill zu Grunde legt (200 - 500 Megatonnen) werden durch den lebenden Krill 0,4 - 1 Megatonne Fluor im Bereich der Antarktis gebunden. Über die Remineralisation des Fluors aus der Exuvie und den toten Tieren gibt es noch keine Angaben. Unbekannt ist bisher auch noch der Weg des Fluor in der antarktischen Nahrungskette, in der der Krill eine zentrale Stellung einnimmt und wie es trotz der hohen biologischen Fluoridbindung zu einer ausgeglichenen Fluorbilanz im Wasserkörper kommt. Nach bisher vorliegenden Ergebnissen weist das Fluor im Krill für Landwirbeltiere eine sehr gute Bioverfügbarkeit auf, so daß die Verwertung von unbehandeltem Krill für den Menschen wegen der Giftigkeit des Fluors bei den vorliegenden Konzentrationen ausgeschlossen ist. Daher ist von Interesse, auf welche Weise die monophag krillfressenden antarktischen Wirbeltiere eine Intoxikation vermeiden.

Wenn auch in anderen, nicht antarktischen marinen Tiergruppen vereinzelt eine Fluoranreicherung vorkommt, so ist sie wegen der großen Biomasse des Krills und seiner zentralen Bedeutung ein spezifisches Problem des antarktischen Ökosystems, dessen weitere Erforschung ein multidisziplinäres Vorgehen bei genauer Methodenabstimmung und Koordination der verschiedenen Arbeitsgruppen erfordert. Aus diesem Grunde wurden im Abstand von 2 - 3 Jahren weitere Symposien dieser Art vereinbart.

## Summary

The significance of fluoride accumulation in krill for the Antarctic ecosystem, the current level of research and the coordination in this field were subjects of a multidisciplinary symposium which was held in November 1982, in Kiel, within the framework of the Antarctic research programme of the German Research Society (DFG).

The problems of fluoride accumulation in krill were discussed in ten individual lectures focussing on oceanography, marine chemistry, geology and sedimentology, biology, medicine and processing technics.

The few so far available results indicate that the amount of fluoride dissolved in Antarctic waters ( $\sim 1,3$  mg F/l) is in equilibrium with that of other parts of the world ocean, except for local differences due to biological or geochemical events. It is probable that the Antarctic krill absorbs fluoride - probably on an abiotic way - directly from the sea and fixes 3000 ppm (dry weight) and more in its exoskeleton, in a yet unknown manner. The "native" muscle, however, contains only relatively low amounts of fluoride.

During the regularly occurring moults, the animal loses the fluoride with the exuvia and must accumulate it again from sea water. Under the assumption that the total krill biomass ranges between 200 and 500 megatons, living krill binds 0.4 - 1 megaton of fluoride.

Until now, no work is done on remineralization of fluoride from the exuvia and dead animals. The pathway of fluoride through the Antarctic food-chain, in which krill occupies the central role, is also unknown. The question how a fluoride equilibrium in the Antarctic waters can be maintained, in spite of the biological fixation of such large amounts of fluoride, also remains unanswered.

According to available data, krill-fluoride has a high bio-availability for terrestrial vertebrates, so that the utilization of untreated krill for human nutrition is impossible considering the toxicity of fluoride in such high concentrations. Therefore it is interesting to investigate, how the monophageous krill-eating Antarctic vertebrates avoid intoxication.

Although there is also accumulation of fluoride known in a few non Antarctic marine animals, the amount of total accumulation by krill makes it a specific problem of the Antarctic ecosystem, considering the biomass and the central role of krill in this ecosystem. Therefore, there is a need for a multidisciplinary approach, requiring the compatibility of methods and coordination of the different working groups. The participants agreed to meet every 2 to 3 years for this purpose.



G. Hempel, Alfred-Wegener-Institut für Polarforschung,  
Bremerhaven

Das Schwerpunktprogramm "Antarktischforschung" der Deutschen  
Forschungsgemeinschaft und die logistischen Gegebenheiten für  
Fluoriduntersuchungen in Polargebieten.

Seit 1978 bemüht sich die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) intensiv um eine Förderung der deutschen Antarktischforschung und deren Einbindung in den Rahmen internationaler Kooperation. Das Antarktischprogramm der Bundesrepublik Deutschland, das im wesentlichen durch einen DFG-Ausschuß aufgrund von Absichtserklärungen zahlreicher Forschungsinstitute und Universitäten erstellt wurde, ist inzwischen durch eine lange Serie von wissenschaftlichen Rundgesprächen der einzelnen Disziplinen konkretisiert. Dabei gelang es, enge Kontakte zwischen den über die ganze Bundesrepublik verstreuten Wissenschaftlern herzustellen und sie zu Projektgruppen mit klaren Arbeits- und Zeitplänen zusammenzuschließen. Dies ist die Voraussetzung für die Realisierung der sehr kostspieligen und logistisch aufwendigen Unternehmen in der Antarktisch.

Die DFG hat ein Schwerpunktprogramm "Antarktischforschung" eingerichtet, für das jetzt zum 3. Mal zur Antragstellung aufgefördert ist. Das Schwerpunktprogramm soll vor allem den Hochschul-Wissenschaftlern den Zugang zur Polarforschung eröffnen. Etwa 3 Mill. DM stand 1982 hierfür zur Verfügung, sie verteilen sich auf alle Gebiete der Antarktischforschung von der Physik der Hohen Atmosphäre bis zur Mikrobiologie.

Das logistische Rückgrat der Antarktischforschung in der Bundesrepublik ist das Alfred-Wegener-Institut für Polarforschung in Bremerhaven, das auch wesentliche Koordinationsfunktionen hat hinsichtlich der Teilnahme deutscher Wissenschaftler an deutschen und ausländischen Projekten. Die Personalunion zwischen Institutsleiter und Koordinator des Schwerpunktprogrammes soll eine enge Abstimmung zwischen den aus dem Hochschulbereich kommenden Forschungswünschen und den logistischen

Gegebenheiten sicherstellen. Dafür wurden Prioritätskriterien entwickelt: Vorzug haben multidisziplinäre Vorhaben größerer Forschungsgruppen vor Unternehmen einzelner Forscher oder einzelner Disziplinen. Solche Einzelunternehmen werden aber nach Kräften unterstützt, wenn sie im Rahmen anderer, größerer Vorhaben ohne großen materiellen Aufwand durchgeführt werden können.

Polarforschung, die sowohl in der Antarktis als auch in der Arktis durchgeführt werden kann, soll sich aus Kostengründen in den Nordpolargebieten abspielen. Generell werden nur solche Arbeiten in der Antarktis gefördert, die sich auf spezifisch antarktisch-orientierte Fragestellungen beziehen oder auf globale Probleme, für die die Antarktis einmalige Untersuchungsbedingungen bietet. Hier ergeben sich für die Forschungen zur Rolle des Fluorids im marinen Ökosystem gewisse Probleme der Zuordnung. Fluorid kommt überall im Meerwasser vor, auch ist es in einer Reihe von Meeresorganismen angereichert, seine physiologischen Wirkungen sind ebenfalls ubiquitär festzustellen. Andererseits hat die Entdeckung hoher Fluorid-Konzentrationen im Krill als dem Zentralglied der Nahrungskette der antarktischen Ostwinddrift der Fluoridforschung neue Anstöße gegeben. Darüber hinaus spielen bei den Bemühungen um eine kommerzielle Nutzung des Krills die lebensmittelhygienischen Probleme der Fluorid-Beseitigung eine wichtige Rolle.

Ziel des Rundgespräches zur Fluoridforschung soll aus der Sicht des Schwerpunktprogrammes "Antarktischforschung" eine in ihrem Umfang beschränkte und auf polarspezifische Fragen ausgerichtete Forschungsplanung sein, die die verschiedenen an der Fluoridforschung beteiligten Disziplinen und Institute in sinnvoller Weise zusammenfaßt. Dazu gehört auch eine weitgehende methodische und instrumentelle Abstimmung.

Das für die Untersuchungen erforderliche Probenmaterial kann auf den Expeditionen von FS "Polarstern" gesammelt werden. Ergänzendes Material wäre von der Arbeitsgruppe Adelung auf King George Island zu gewinnen und von FS "Polarstern" im Nordmeer zu sammeln. Falls erforderlich, besteht die Möglichkeit zur Teilnahme von Analytikern oder Experimentatoren auf "Polarstern"-Expeditionen der nächsten Jahre. FS "Polarstern" wird über festinstallierte und containerisierte Labors für chemische, biologische und mikrobiologische Arbeiten verfügen. Sie wird in den nächsten Jahren jeweils von November bis März in der Antarktis (östliche Bellingshausen See, Bransfield Straße, Scotia Sea, Weddell Sea) operieren und im Nordsommer für 2-3 Monate im Europäischen Nordmeer und im Nordpolarmeer.

Die Teilnahme an den Antarktis- und Arktis-Expeditionen ist kostenfrei, nach Möglichkeit übernimmt das Alfred-Wegener-Institut auch die Kosten für An- und Abreise. Spezialgeräte müssen aber von den Forschungsgruppen selbst eingebracht werden.

Innerhalb des Schwerpunktprogrammes wird in steigendem Maße auf die schnelle Auswertung und Publikation der Ergebnisse gedrängt. Hierauf sollten Antragsteller bereits frühzeitig Bezug nehmen. In "Polar Biology" und "Meeresforschung" sind mehrere Aufsätze zu diesem Thema erschienen.

Die Veröffentlichung der Beiträge des Rundgesprächs in einem der "Berichte zur Polarforschung" soll der Kommunikation unter den am biologischen Fluoridproblem interessierten Wissenschaftlern dienen und Außenstehenden auch den Einstieg in die relevante Literatur und die Methoden erleichtern.

D. Adlung; Institut für Meereskunde, Kiel

Einführung :

Zur Bedeutung des Fluors im antarktischen Ökosystem

In biologischem Material wurde Fluor erstmals von Morichini 1803 bei der Analyse fossiler Elefantenzähne entdeckt. Aber erst in diesem Jahrhundert und insbesondere in den letzten Jahrzehnten wurden Vorkommen und Wirkung des Fluors eingehender untersucht und zwar vorwiegend beim Menschen und an Säugetieren, die sich zur Labortierhaltung eignen. Das Interesse begründete sich einerseits auf der Schädigung des Fluors, die bei ständiger übermäßiger Aufnahme z.B. im Bereich industrieller Fluoridverarbeitung auftritt und bei Säugetieren das Krankheitssyndrom der Fluorose hervorruft, andererseits aber auf der positiven Wirkung des Fluors, die es in niedriger Dosierung bei der Kariesprophylaxe besitzt.

Wenn auch längst noch nicht alle Mechanismen geklärt sind, so fallen doch beim Auftreten der Fluorose zwei Phänomene besonders auf: erstens deformative Veränderungen in der Skelettstruktur und zweitens massive Stoffwechselstörungen durch Hemmung verschiedener Enzyme wie z.B. der Enolase. Dagegen ist bisher kein Enzym bekannt, das Fluor benötigt, um wirksam zu werden.

Die Wirkung des Fluors im Organismus ist dosisabhängig. Dabei tritt als auffallendes Merkmal beim Fluor hervor, daß der Toleranzbereich zwischen positiver und negativer Wirkung besonders schmal ist. So wird eine tägliche Einnahme von 1 mg Fluorid für Erwachsene als vorteilhaft, aber bereits 5 mg von vielen Autoren als bedenklich angesehen. Eine Fluorose scheint aber erst bei einer Dauereinnahme von 20 mg täglich und darüber ausgelöst zu werden. Noch höhere Dosierungen werden gelegentlich zur Therapie bestimmter Fälle von Osteoporose eingesetzt. Diese wenigen Beispiele weisen bereits auf die Unsicherheit bei der Festlegung der Wirkgrenze für das Fluor hin.

Wenn auch schon seit längerer Zeit Einzelbefunde über größere Anreicherungen von Fluor in Hartstrukturen verschiedener mariner wirbelloser Tiere bekannt waren (z.B. im Statolith der Mysidacea; 3% des TG der Nacktkiemerschnecke *Archidoris britanica*; 11,5% des TG des Kieselschwammes *Halichondria moorei*), so wurde das Interesse an Fluoranreicherungen in Meeresorganismen erst 1979 durch die Befunde von Soevik und Braekkan geweckt, die im antarktischen Krill (*Euphausia superba*) Fluorkonzentrationen von 2.400 ppm im Ganztier (TG) feststellten, wobei der Hauptteil im Exoskelett fixiert ist. Damit ergibt sich, bezogen auf das Skelett, eine annähernd 3000-fache Anreicherung gegenüber dem Meerwasser, in dem der Fluoridgehalt in der Regel zwischen 1,3 und 1,4 ppm beträgt.

Die hohen Fluorwerte im Krill stellen die Nutzung des Krills zur regelmäßigen menschlichen Ernährung wegen der damit verbundenen Fluorosegefahr in Frage. Untersuchungen der Bundesforschungsanstalt für Fischerei ergaben, daß das Fluor bereits eine halbe Stunde nach dem Tod der Tiere in größerer Menge aus der Schale in den Weichkörper übertritt. Eine Nutzung des Krills zur menschlichen Ernährung scheint daher nur dann möglich zu sein, wenn unmittelbar nach dem Fang die Schale vom Weichkörper durch leistungsfähige Separatoren abgetrennt werden kann.

Aber nicht nur aus anwendungsbezogenen Gründen ist die Erforschung der Fluorakkumulation im Krill von Interesse, sondern auch für die meeresbiologische Grundlagenforschung und unter medizinischen Aspekten.

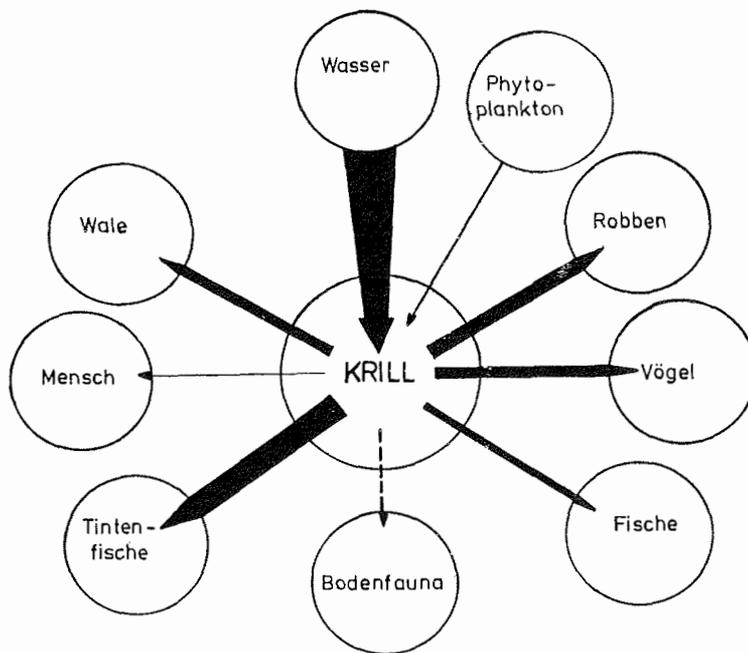
Der Krill ist eines der bedeutendsten Charaktertiere des antarktischen Ökosystems. Er dient mit seiner großen Biomasse direkt oder indirekt den meisten höheren Tieren der Antarktis als wichtigste Nahrungsgrundlage und reicht auf diese Weise auch das akkumulierte Fluor in der Nahrungskette weiter.

Nach den Ergebnissen der eigenen Arbeitsgruppe kann es als sicher angesehen werden, daß der Krill sein Fluor direkt aus dem Wasser bezieht, wobei dies nicht als aktiver Prozess betrachtet werden muß. Die Anreicherung des Fluors in der Kutikula erfolgt bei der Häutung. Eine Rückresorption aus der alten Kutikula vor der jeweils folgenden Häutung scheint nicht stattzufinden, so daß das in der alten Kutikula gebundene Fluor mit der Exuvie verloren geht. Da der Krill sich im Sommer alle 2 Wochen häutet, müssen bei der geschätzten großen Biomasse des Krills erhebliche Fluoridverschiebungen stattfinden. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß der Krill sich im wesentlichen nur in den obersten 100 m der antarktischen Deckschicht aufhält. Es ist daher interessant, den Fluß des Fluors im antarktischen Ökosystem zu verfolgen, da offenbar die Fluoridbilanz des Wassers ausgeglichen und konstant ist.

Für die Biosphäre läßt sich aufgrund der Verhältnisse in der Nahrungskette grob vereinfacht und ohne Berücksichtigung der Wechselbeziehungen zwischen den einzelnen peripher angeordneten Tiergruppen das in Abb. 1 wiedergegebene Schema des Fluoridflusses aufstellen. Hierbei soll die Stärke der Pfeile die vermutete F-Verschiebung durch die Nahrung wiedergeben. Nur für den Krill wurde dabei eine wesentliche direkte Aufnahme des Fluors aus dem Wasser angenommen. Möglicherweise nehmen aber in der Antarktis wie in anderen Meeren auch andere Organismen Fluor direkt aus dem Wasser auf. Wegen ihrer zum Krill vergleichsweise geringen Biomasse sind sie aber nur von sekundärem Interesse.

Abb. 1

Mögliche Fluorverschiebungen im biologischen Bereich des antarktischen Ökosystems aufgrund der Fluorakkumulation durch den Krill.



Die Stärke der Pfeile ergibt sich aus den vermuteten quantitativen Nahrungsbeziehungen zum Krill. Wechselbeziehungen der peripher angeordneten Organismengruppen wurden nicht berücksichtigt.

Um die Fluor-Bilanz im marinen antarktischen System zu vervollständigen, müssen die abiotischen Parameter beachtet werden. Für die gleichmäßige Verteilung des Fluors im Wasserkörper ist die Kenntnis der Strömungsverhältnisse von großer Bedeutung, so daß die ozeanographischen Bedingungen berücksichtigt werden müssen. Von gleicher Bedeutung sind auch meereschemische Untersuchungen über die Konstanz und die Zustandsformen des Fluors in den verschiedenen Wasserschichten. Hier liegen nur wenige Einzelmessungen vor, die nicht als repräsentativ für das gesamte antarktische Meeresgebiet angesehen werden dürfen.

Für die Kenntnis ob und wieviel Fluor durch tote Organismen im Sediment gebunden wird bzw. ob Fluor aus dem Boden in das Wasser übertritt oder andere Wechselwirkungen entstehen, sind entsprechende geochemische Untersuchungen notwendig. So ist der Weg der Anreicherung des Fluors im Krill noch völlig unbekannt. Ebenso unklar ist es, ob und wenn ja, welche Bedeutung das Fluor für den Krill hat. Zur Beantwortung dieser Fragen müssen der strukturelle Aufbau der Krillkutikula und die Bindungsform des Fluors in der Kutikula erforscht werden. Dabei müssen auch die periodischen Veränderungen berücksichtigt werden, denen die Kutikula durch den wiederholten Häutungsprozess unterliegt.

Von besonderem Interesse aus vergleichend physiologischer Sicht ist die Untersuchung höherer Wirbeltiere, wie Pinguinen, Robben oder Walen, da diese sich z. T. ausschließlich vom Krill ernähren und dabei so hohe Fluoridmengen aufnehmen, daß sie nach den Maßstäben, wie sie für Landsäuger gelten, akute Fluoroseerscheinungen aufweisen müßten. Es stellt sich die Frage, wie sie trotz der hohen Fluoraufnahme, die sich u. a. in den hohen F-Werten im Skelett dokumentiert, entsprechende Erkrankungen vermeiden können.

Zusammenfassend ergibt sich die Notwendigkeit eingehender Fluoruntersuchungen in der Antarktis aus den verschiedensten Gründen :

Zur Nutzung des Krills durch den Menschen muß der Krill weitgehend Fluor-frei gemacht werden. Hierzu ist die Kenntnis von Anreicherungsweise und Bindungsform des Fluors im Krill wichtig.

In keinem anderen Meeresgebiet läßt sich die Verbreitung des Fluors im Ökosystem so gut beschreiben wie in der Antarktis. Ihre weitgehend isolierte Biosphäre ist dadurch geprägt, daß hohe Fluoranreicherungen in dem von seiner Biomasse wichtigsten antarktischen Nährtier, dem Krill auftreten.

Vergleichend physiologisch läßt sich wegen der hohen Fluorkontamination nur in der Antarktis die Frage beantworten : Wie werden niedere und höhere Tiere mit der hohen Fluoraufnahme fertig und kann Fluor für diese Tiere eventuell essentiell sein. Zusätzlich können an höheren antarktischen Wirbeltieren Fragen aus der medizinischen Grundlagenforschung über Fluor besonders gut beantwortet werden.

Die aufgeworfenen Fragen lassen sich nur durch eine interdisziplinäre Zusammenarbeit lösen, wobei Ozeanographen, Meereschemiker, Geologen, Biologen der verschiedenen Disziplinen und Mediziner beteiligt sein müssen.

Die folgenden Referate sollen einen Überblick über den Stand der Forschung und einen Ausblick auf die notwendigen weiteren Forschungen zu dem Problem des Fluors in der Antarktis geben.

W. Zenk, Institut für Meereskunde, Kiel

Anmerkung zur Hydrographie antarktischer Gewässer.

Die thermische Schichtung aller Ozeane läßt sich in niederen und mittleren Breiten in eine verhältnismäßig dünne warme Deck- und Sprungschicht und in eine sich darunter befindliche kalte Wassersäule gliedern. Die Grenze zwischen diesen beiden Bereichen, genannt Warmwasser- und Kaltwassersphäre, wird i. a. bei 8° C festgelegt. Von gemäßigten Breiten kommend, beobachtet man in polaren Regionen eine sprunghafte Abnahme der Oberflächentemperaturen des Meerwassers um 1 - 2 °C auf wenigen Kilometern Fahrtstrecke. Ein typisches Beispiel (Wittstock und Zenk, 1983) für die Verteilung der Oberflächentemperatur in der Drake-Straße (Seegebiet zwischen Feuerland und der Antarktischen Halbinsel) im Frühjahr und Sommer der Saison 1980/81 zeigt Abb.1. Die Sommeraufnahme läßt im Vergleich zur Frühjahrsregistrierung neben einer allgemeinen Erhöhung der Temperatur auch eine Verschleifung (Maskierung) des Temperatursprunges erkennen. Eine Vertikalaufnahme der Temperatur im Bereich des Sprunges zeigt, daß hier die Warmwassersphäre ihre südliche Grenze erreicht hat und die Kaltwassersphäre die gesamte Wassersäule ausfüllt und in Wechselwirkung mit der Atmosphäre treten kann. Diese Übergangszone nennt man die Polarfrontzone oder antarktische Konvergenz. Wie schon angedeutet, ist die örtliche Festlegung der Konvergenzen wegen der sommerlichen Erwärmung nicht immer eindeutig bestimmbar. Daher verwendet man in der Ozeanographie zur Ortsbestimmung der Polarfrontzone im antarktischen Sektor der zirkumantarktischen See den Schnittpunkt der 2°C-Isotherme mit dem 200-m-Tiefenniveau. Diese Festlegung ist jahreszeitlich unabhängig. Sie erfordert allerdings eine Vertikalaufnahme des Temperaturfeldes. Die Polarfrontzone ist als geschlossenes System (Deacon, 1977) zirkumpolar nachweisbar, wie Abb. 2 zeigt.

Besonders offenkundig wird die hydrographische Bedeutung der Polarfrontzone in einer Zusammenstellung von drei Stationen im Bereich der Drake-Straße (Gordon et al., 1977) (Abb. 3). Während die physikalischen Parameter, Temperatur und Salzgehalt im Tiefenbereich unterhalb von ca. 500 m keine Unterschiede aufweisen, ist ihre Verteilung darüber grundlegend verschieden. Man unterscheidet:

- (1) Subantarktische Zone im Norden der Front mit fast isohaliner Schichtung und mit negativen Temperaturgradienten
- (2) Polarfrontzone mit Mehrfachinversionen der vertikalen Temperatur- und Salzgehaltsverteilung und mit einem insgesamt positiven Salzgehaltsgradienten
- (3) Antarktische Zone im Süden der Front mit deutlich ausgeprägtem Minimum in den oberen 200 m der vertikalen Temperaturverteilung ( $T_{\min}$ -Schicht) und sehr geringen Temperatur- und Salzgehaltsgradienten unterhalb von 400 m Tiefe.

Nicht dargestellt in Abb. 3 ist wegen ihrer räumlichen Entfernung von den Zonen 1-3 die Schichtungsverteilung der

- (4) Schelfzone, wie sie insbesondere charakteristisch für das innere Weddellmeer ist. Im Temperaturprofil ist dort die Wassersäule soweit abgekühlt, daß kein intermediäres Minimum wie in der Antarktischen Zone (Gordon et al., 1977) mehr existiert. Der Temperaturverlauf liegt nahe dem Gefrierpunkt. Der Salzgehalt zeigt Schwankungen in weiten Grenzen.

Durch Zusammenfassung hydrographischer Erkenntnisse bei gleichzeitiger grober Verallgemeinerung gelangt man zu einer Blockdarstellung eines schematischen Meridionalschnittes durch den antarktischen Wasserring (Zenk, 1978) wie er erstmals von WÜST entworfen wurde (Abb. 4).

Das mittlere Zirkulationsverhalten antarktischer Wassermassen läßt sich aus Abb. 4 ablesen: Im Bereich stärkster Westwinde findet man die Polarfrontzone, wo es zur Bildung und zum Absinken von Antarktischem Zwischenwasser kommt. Diese Absinkbewegung (Konvergenz) wird genährt vom Antarktischen Oberflächenwasser mit einer äquatorwärtsgerichteten Komponente. Im Bereich der Schelfzone kommt es durch Wechselwirkung mit der Atmosphäre und mit dem Eisschelf zur Bildung von schwerem Wasser, welches sich als Bodenstrom in Richtung Norden ausbreitet. Aus Kontinuitätsgründen muß das zirkumpolare Tiefenwasser eine aufwärts gerichtete Transportrichtung nach Süden aufweisen. Der damit verbundene Aufquellvorgang wird an der Oberfläche im Bereich der Antarktischen Divergenz sichtbar. Die Divergenzzone steht in Wechselwirkung mit dem Ostwindgürtel nahe dem Antarktischen Kontinent. Daher kommt es zur Ausbildung des westwärts gerichteten Polarstroms (Südpolar-Trift) im Bereich des Kontinentalschelfes. Hier beobachtet man die Festlandskonvergenz, welche mit der Bodenwasserbildung verknüpft ist.

Das volumenmäßig wichtigste Stromsystem im Blockdiagramm soll jetzt kurz erläutert werden. Es handelt sich um den Zirkumpolarstrom (Westwind-Trift). Er stellt das größte Stromsystem des Weltmeeres dar und ist die einzigste durch keine kontinentale Barriere getrennte Verbindung aller drei Ozeane untereinander. Zu seiner Anfachung tragen stürmische Westwinde mit Streichlängen von mehreren tausend Kilometern bei. Intensive und langjährige Untersuchungen sind seit 1975 dem Zirkumpolarstrom im Bereich der Drake-Straße gewidmet. Ein Beispiel für die Gliederung des Zirkumpolarstromes (Nowlin et al., 1977) in der Drake-Straße zeigt Abb. 5. Die wichtigsten Ergebnisse seien hier genannt:

- 1) Ständige Gliederung in drei Strahlströme in östlicher Richtung mit einer Transportrate von

$$139^* \pm 36 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

- 2) Charakteristische Skalen

A Vertikal - Tiefdurchgreifend bis 2700 m Tiefe

B Horizontal - O(10 - 60 km)

Halbtägige Gezeiten/Trägheitsbewegungen

C Zeitlich-

O(einige Tage - Wochen)

- 3) Bildung von Mäandern und Ablösen von Wirbeln zu beiden Seiten der Polarfrontzone
- 4) Permanent vorhandener westwärts gerichtete Tiefenströme im subantarktischen Teil und am nördlichen Kontinentalabhang der Antarktischen Halbinsel
- 5) Quantitativer Nachweis eines polwärts gerichteten Wärmetransportes

Weitere Stichworte zur Bedeutung der Fernwirkung antarktischer Gewässer auf die gesamte Hydrographie der Ozeane seien genannt. Obwohl das Weddell Meer nur 0,5 % des gesamten Weltozeans beinhaltet, beeinflusst es mit seiner Bodenwasserbildung den gesamten Atlantik bis in nördliche gemäßigte Breiten. Noch erstaunlicher ist, daß das Weddell Meer-Bodenwasser mit seiner äquatorwärtsgerichteten Komponente wiederum nur 3 % des Gesamtvolumens des Weddell Meeres selbst ausmacht. Vergleichbar ist die Fernwirkung des antarktischen Zwischenwassers, welches sich durch sein intermediäres Salzgehaltsminimum leicht in der Warmwassersphäre des Atlantiks bis in die Region der Kapverden nachweisen läßt. Analoges gilt für den Südpazifik und die Ausbreitung des Ross Meer-Bodenwassers.

---

\* Der Wert entspricht grob dem doppelten Volumentransport des Florida-Stromes.

Generell gilt : Der Aufbau der hydrographischen Schichtung aller drei Ozeane ist ohne die Mitwirkung antarktischer Gewässer nicht erklärbar.

In einer abschließenden Anmerkung soll auf einige Schwierigkeiten, denen der messende Ozeanograph in der Antarktis gegenübersteht, hingewiesen werden:

- (1) Wegen der im Vergleich zu anderen Meeresgebieten geringen örtlichen und zeitlichen Unterschiede in den physikalischen Parametern werden höchste Anforderungen an die absolute Meßgenauigkeit gestellt, um signifikante Signale erkennen zu können.
- (2) Wegen der Größe der Region, ihrer Unwirtlichkeit und Ferne von den übrigen Kontinenten ist der Vorrat an historischem Beobachtungsmaterial gering. Er ist bei weitem zu gering, um kleinräumige Phänomene untersuchen zu können. Dies gilt ganz besonders für die Anzahl der Beobachtungen aus dem Südwinterhalbjahr.
- (3) Ein besonders wichtiges Areal im Entstehungsgebiet des Antarktischen Weddell Meer-Bodenwassers ist praktisch unerforscht: Es handelt sich um Phänomene und Prozesse unter den Eisschelfen, welche durch die zuvor beschriebene Fernwirkung über das Bodenwasser einen Einfluß auf alle drei Ozeane nehmen.

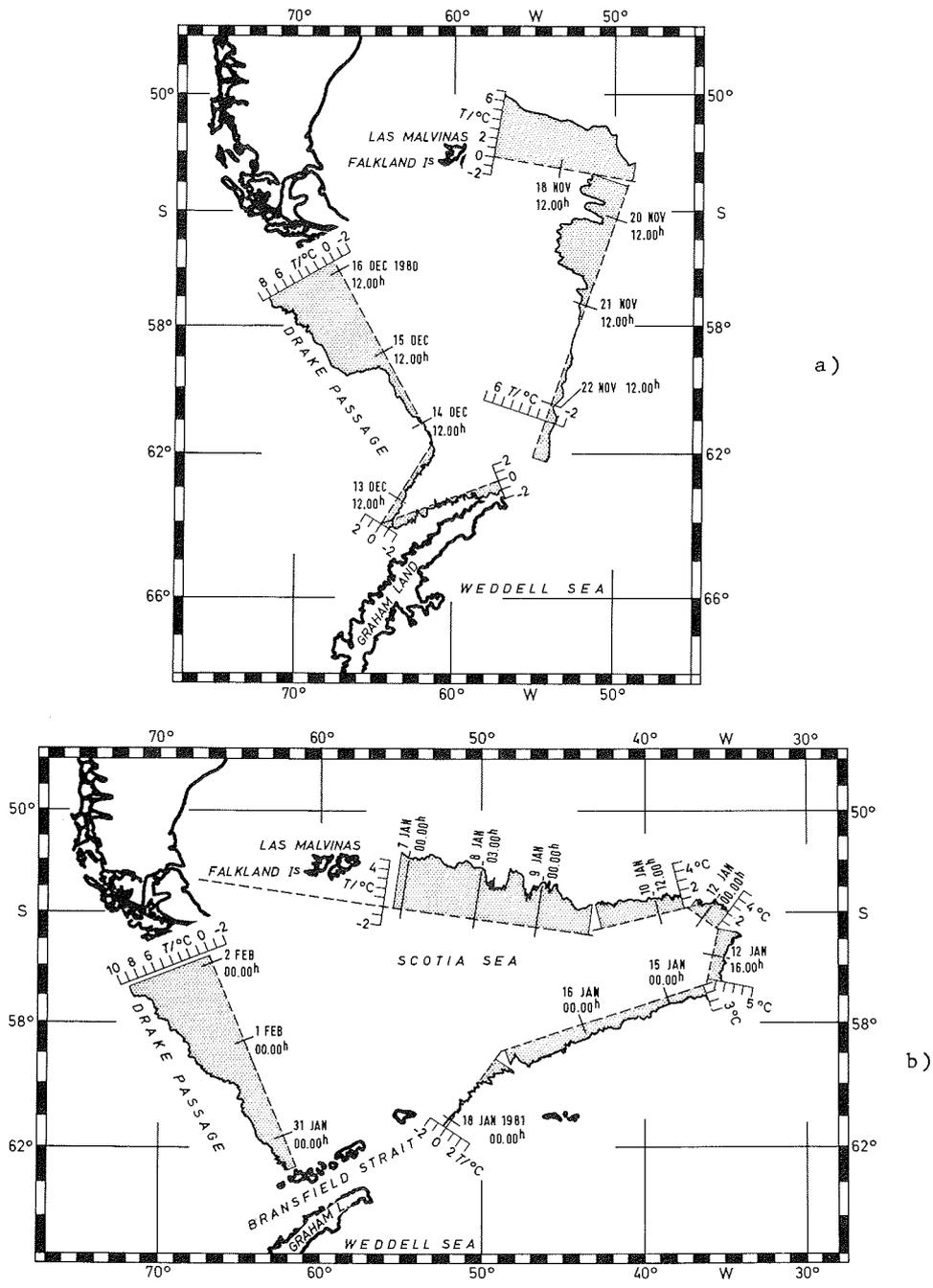


Abb. 1 : Temperaturverlauf an der Oberfläche der Scotia See im Frühjahr a) und Sommer b) der Saison 1980/81.

Distribution of krill in the Antarctic Ocean. The east-wind drift close to the Antarctic continent is important as a breeding ground for krill, and those carried by the outflow from the Weddell Sea support a large northern population. At the end of summer the eastward current in 50–60°S carries a rich population of krill larvae as far as 20–30°E, but not beyond this 'fateful meridian'; it is important to know whether they return to the Antarctic coastal current. (After J. W. S. Marr).

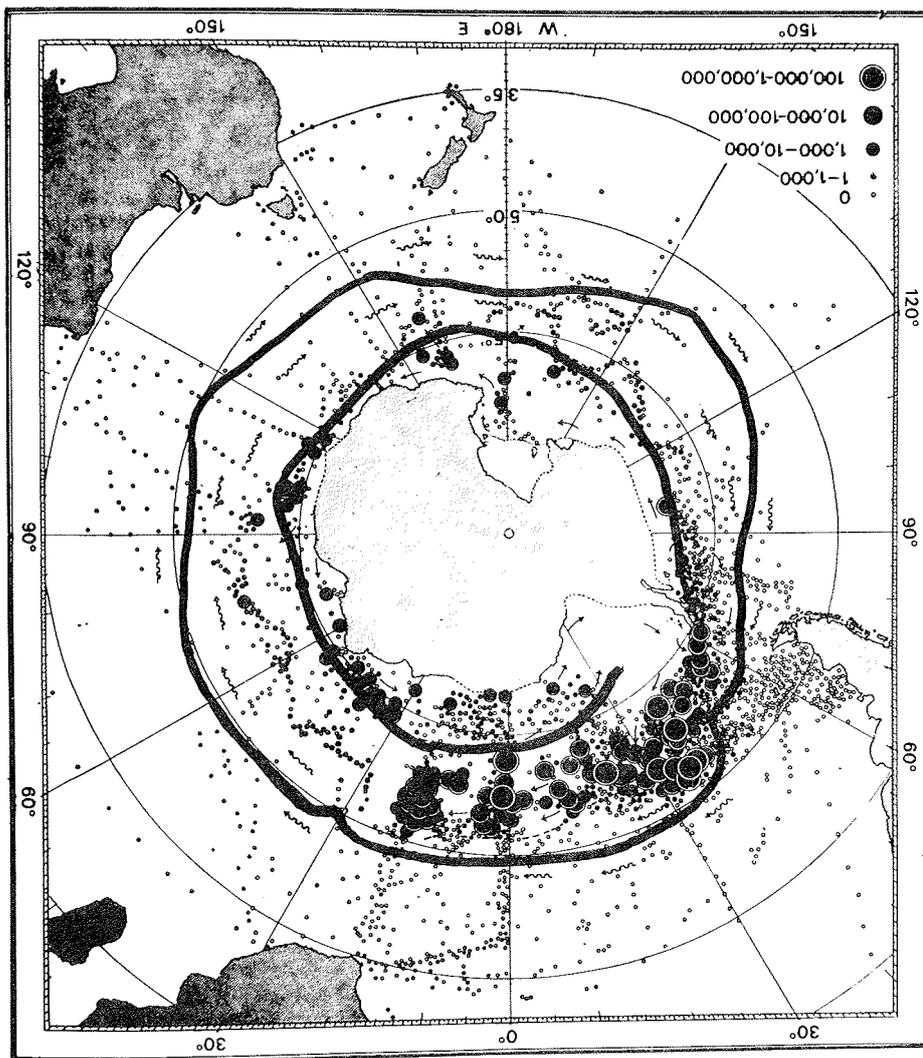


Abb. 2 : Mittlere Lage der Antarktischen Konvergenz- (geschlossener Ring) und der Divergenzzone (offener Ring) in zirkumpolarer Darstellung. Die Abbildung diente ursprünglich (Deacon, 1977) zur Beschreibung von Krillvorkommen. Die Konvergenzzone wird auch Polarfrontzone genannt.

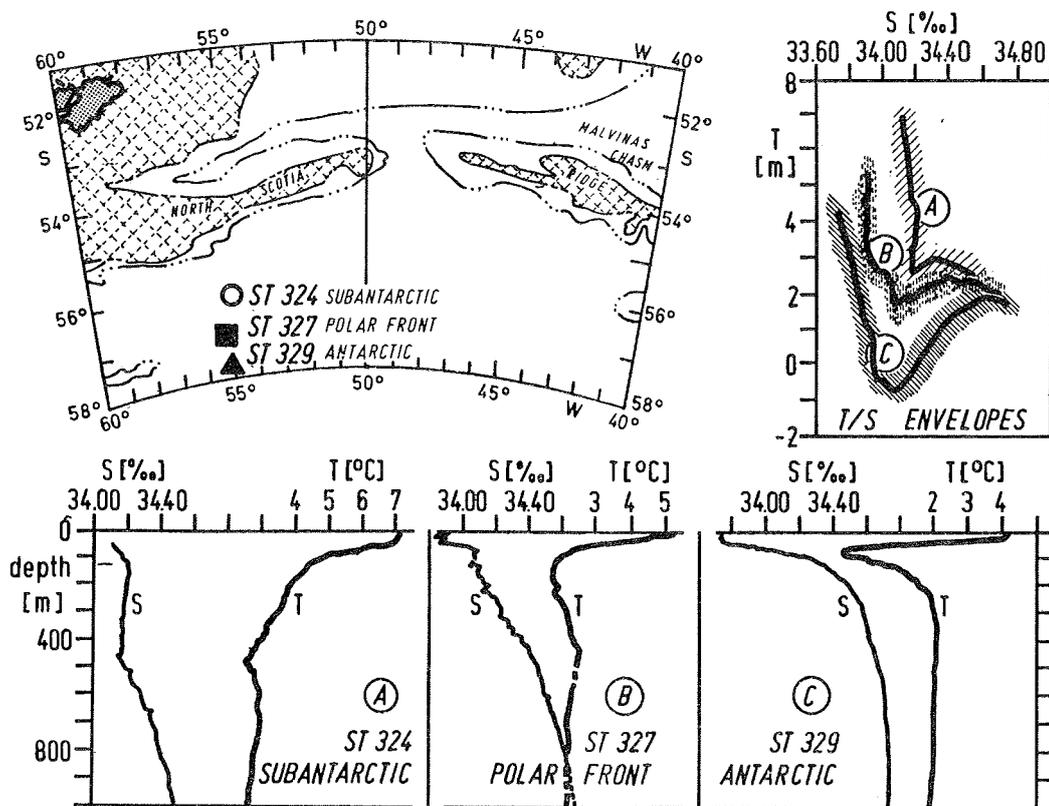


Abb. 3 : Charakteristische Zonen (Gordon et al., 1977) im Bereich antarktischer Hydrographie.

1.o. Lage der Musterstationen in der Scotia See.

1.u. Typische Vertikalverteilung von Temperatur und Salzgehalt in den oberen 800 m der Subantarktischen (A), der Polarfront (B) - und der Antarktischen Zone (C).

r.o. Temperatur-Salzgehaltsverteilung in den gesamten Wassersäulen der Musterstationen A-C.

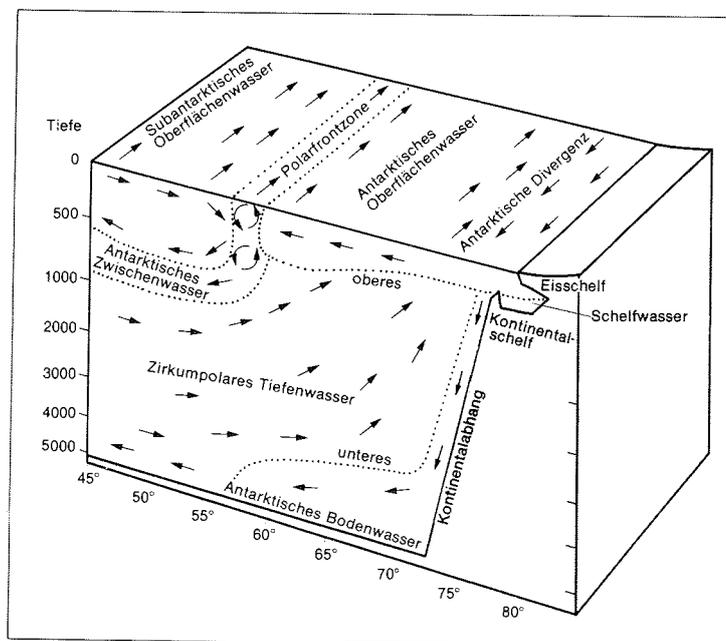


Abb. 4 : Blockdiagramm eines schematisierten Meridional-  
 schnittes durch den antarktischen Wasserring  
 (Nowlin et al., 1977). Die Pfeile symbolisieren  
 die mittlere Zirkulation, wie sie aufgrund von  
 Wärme- und Massentransporten sowie aus dem  
 Windschub an der Meeresoberfläche sich berechnen  
 lassen (nach : Gordon und Goldberg, 1970).

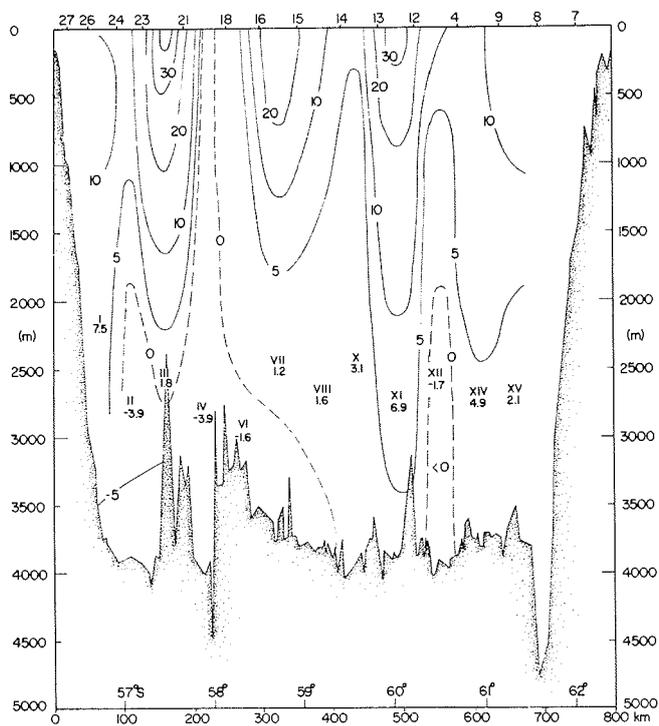


Abb. 5 : Vertikalverteilung der Meeresströmung normal zu einem Schnitt durch die Drake-Straße (Nowlin et al., 1977)

W. Balzer, Institut für Meereskunde, Kiel

Übersicht über die Gehalte an Fluor und seine Geochemie im Meer

In den letzten Jahren hat sich das Interesse am Kreislauf des Fluors im Meer vor allem im Zusammenhang mit mariner Bildung von Fluorapatiten und der Phosphorit-Akkumulation im Sediment, der Meeresverschmutzung nebst ihren Auswirkungen auf Meeresorganismen und nicht zuletzt der Anreicherung von Fluor in antarktischen Krill verstärkt. Es erscheint daher sinnvoll, die Kenntnisse über das Auftreten von Fluor in verschiedenen Kompartments des marinen Systems zusammenzufassen, wobei besonderes Gewicht auf die Einbeziehung jüngerer Literatur gelegt werden soll.

Meerwasser: Fluorid ist ein Hauptbestandteil des Meerwassers mit Gehalten im Bereich von 1.3 mg/l, entsprechend ca. 70  $\mu\text{M}/\text{l}$ . Im Ozean verhält sich Fluorid im allgemeinen konservativ mit einem F/Cl-Verhältnis von  $6.75 \pm 0.03 \cdot 10^{-5}$  (WARNER, 1971), das zur Charakterisierung von Fluorid-Gehalten spezifischer ist als eine absolute Konzentrationsangabe. Hinsichtlich der Einbindung des Fluors in bio- und geochemische Prozesse ist das Verständnis auftretender Anomalien von besonderer Bedeutung, die aus drei Meeresgebieten dokumentiert sind. Aus dem Nordwest-Atlantik berichten GREENHALGH and RILEY (1963) RILEY (1965) und BREWER et al. (1970) eine lokale Zunahme von Fluorid mit der Wassertiefe bis zu einem F/Cl-Verhältnis von  $9.0 \cdot 10^{-5}$ . Durch einen Vergleich von kolorimetrischen Gesamt-Konzentrationen in diesen Proben mit elektrochemischen Aktivitäts-Bestimmungen, die konstant mit der Wassertiefe verliefen, gelangten letztgenannte Autoren zu der Vermutung, daß die Fluoridzunahme auf vom Boden resuspendierte Kolloide zurückzuführen sei; diese Hypothese ließe sich m. E. durch geeignete Probenvorbehandlung verifizieren. Neben einer Anomalie in der Suez-Kanal-Region sind noch die Abweichungen in der Ostsee zu nennen, die von KREMLING (1969, 1970, 1972) systematisch untersucht wurden. Die im allgemeinen positive Anomalie in Ostseewässern ist auf Flußwassereintrag (Newa,

Weichsel) zurückzuführen, der wohl hauptsächlich auch für die Abnahme in F/Cl mit der Tiefe verantwortlich ist. Daneben treten hier noch sehr große geographische und saisonale Variationen auf und sogar negative Anomalien, die eine Beteiligung von biologischen Prozessen vermuten lassen.

Bei einer Untersuchung finnischer Seen und Küstengewässer fanden BARBARO et al. (1981), daß das F/Cl-Verhältnis von  $3000 \times 10^{-5}$  in Seen linear auf  $7.70 \times 10^{-5}$  in der Brackwasserzone abnahm.

Sedimente : Die Fluoridgehalte in den Sedimenten der drei großen Ozeane liegen - bemerkenswert konstant - bei 540 -550 ppm (SHISHKINA, 1966). Von Sedimenten des Schwarzen Meeres behauptet diese Autorin einen hohen Anteil von Fluoridfestlegung in Form von Kolloiden. Ähnliche Fluorgehalte wurden auch in limnischen Sedimenten und solchen aus vulkanischen Gegenden bestimmt. In seiner Monographie über Phosphorite berichtet BATURIN (1982, weitere Literatur dortselbst), daß Fluor im Diatomeenschlamm vom SW-Afrikanischen Schelf (ca. 500 ppm F) bei Lithifizierung der Konkretionen bis auf 2000-3000 ppm ansteigt. Während des Wachstums dieser Phosphorit-Konkretionen wird Fluorid jeweils vor Phosphat aus dem umgebenden Porenwasser aufgenommen, allerdings nie mehr als dem stöchiometrischen Anteil für F-Apatit entspräche. Nur 50-60 % des Fluor-Gehaltes pelagischer Sedimente werden in Sedimenten der produktiven Auftriebsgebiete vor Peru/Chile gefunden : 190 - 460 ppm F (SHISHKINA et al., 1972); diese Sedimente haben überdurchschnittlich viel Phosphor und an Stellen, die angereichert sind an Phosphoriten, Glauconiten und Knochen-Detritus, steigen die F-Gehalte bis auf 2000 - 10 000 ppm.

Porenwasser : Als Durchschnittswert für Fluorid in Porenwässern pelagischer Sedimente gibt SHISHKINA (1966) ein F/Cl-Verhältnis von  $13.8 \cdot 10^{-5}$  an, das dem Zweifachen des Meerwasserwertes entspricht und auf intensive Mineralisations- und andere diagenetische Prozesse schließen läßt. Im Interstitialwasser der Sedimente vor Peru/Chile finden SHISHKINA

et al. (1972) einen Anstieg des Fluorids bis auf 8 - 11 mg/l ( $\approx F/Cl = 31 - 57 \cdot 10^{-5}$ ), einem Wert, der nahe der Löslichkeit von Fluorid ( $CaF_2$ ) im Meerwasser ist. Leider konnten diese Werte in antarktischen Sedimenten nicht bestätigt werden (MÜLLER, pers. Mitteilung). Die vorgenannten Autoren vermuten, daß Fluorid aus dem Porenwasser in biogene Phosphate aufgenommen wird bzw. zu  $CaF_2$ -Ausfällungen Anlaß gibt.

Konstante F/Cl-Verhältnisse mit der Sedimenttiefe werden von FROELICH et al. (1983) von pazifischem roten Tiefseeton, "siliceous ooze" und "carbonate ooze" berichtet. Hingegen deuten die Gehalte der Porenwässer des hochproduktiven Auftriebsgebietes vor Peru und Chile auf postsedimentäre Diagenese: höhere Konzentrationen als im darüberstehenden Seewasser werden von SUESS (1981) durch Auflösung von Fischknochenresten erklärt; FROELICH et al. (1983) finden in diesem Gebiet eine Abnahme von Fluorid mit der Tiefe durch authigene Bildung von Fluorapatit und bezeichnen die asymptotische Grenzkonzentration von 35 - 45  $\mu\text{mol/l}$  als Gleichgewichtswert für natürliche Apatite. Hinweise auf mögliche Gleichgewichtsbeziehungen zu  $CaF_2$  lassen sich aus der Arbeit von NORDSTROM und JENNE (1977) gewinnen, die für heiße Quellen und Frischwassergebiete zeigten, daß die  $CaF_2$ -Löslichkeit die Fluorid-Aktivität kontrolliert.

"Speciation" von Fluorid im Meerwasser : Im Zusammenhang mit biologischen Untersuchungen, daß Meeresorganismen sehr tolerant gegenüber hohen, für terrestrische Organismen nicht mehr erträglichen (OLIVEIRA et al., 1978) Fluorid-Konzentrationen sein können (OLIVEIRA et al., 1978; KLUT et al., 1981; ANTIA and KLUT, 1981), ist die Vermutung geäußert worden, daß nur ein geringer Teil des im Meerwasser vorhandenen Fluorids für die Organismen verfügbar und der Rest komplexiert wäre. Für die "speciation" von Fluorid ergibt sich jedoch übereinstimmend (WARNER, 1971; MILLER and KESTER, 1976; vergl. auch ELGQUIST and WEDBORG, 1978), daß bei  $S = 35$  ppt und  $25^\circ\text{C}$  50% als freies  $F^-$  mit einem Aktivitätskoeffizienten von  $\sim 0.57$  (ROBINSON and BATES, 1979) vorliegt, während der Rest in Form von Ionenpaaren komplexiert ist: 47 % als  $MgF^+$ , 2.1 % als

$\text{CaF}^+$  und 1.1 % als  $\text{NaF}^\circ$ . Über die Komplexierung von Fluorid mit organischen Komponenten ist m. E. gegenwärtig nichts bekannt; auf Grund der Möglichkeit zur direkten Aktivitätsbestimmung (mit Elektrode) läßt sich die Bedeutung von dergleichen Komplexen jedoch experimentell eingrenzen.

Fluorid in der Antarktis : Die gegenwärtig verfügbaren Daten aus Wassersäule und Porenwässern der Antarktis stammen sämtlich von Dr. P. Müller (Geol.-Paläontol. Inst., Univ. Kiel) von der Expedition "Meteor 56". In den 10 Proben zwischen 10m und 3360 m der Sta. 270 (50 sm WNW Elephant-Island) ergab sich ein über die gesamte Wassersäule konstantes F/Cl-Verhältnis von  $6.67 \cdot 10^{-5}$  (Standardabweichung 0.5 %). Aus den teilweise uneinheitlichen Ergebnissen der insgesamt 8 oxischen, suboxischen und anoxischen Kerne erhält man folgendes Bild : in oxischem und suboxischem Sediment-Milieu tritt eine ca. 10-%ige Erhöhung des F/Cl-Verhältnisses dicht unter der Oberfläche auf, das jedoch bei Einsetzen von Denitrifikation zumeist leicht abnimmt. Starke Abnahmen wurden im Sulfatreduktions- und Methanbildungsmilieu beobachtet mit F/Cl bis  $3.7 \cdot 10^{-5}$  im 11-m-Kern von Sta. 278; ausschlaggebend für die Fluoridabnahme ist vermutlich der starke Anstieg im Phosphat, der authigene Bildung von Calcium-Phosphaten unter Einbeziehung von Fluoridionen nahelegt.

Nachweisbarkeit von biogenem Fluorid-Entzug im antarktischen Meerwasser : Unter der Annahme, daß in der Antarktis große Krillschwärme synchron sich häuten und einen neuen Panzer anlegen (innerhalb von 36 Stunden), sollte abgeschätzt werden, inwieweit dergleichen biogene Fluorid-Extraktion als Konzentrationsänderung im Meerwasser nachgewiesen werden könnte. Nach Gehaltsangaben von F im Krill von SOEVIK and BRAEKKAN (1979), SCHNEPPENHEIM (1980) und HEMPEL und MANTHEY (1981) wurde für die Abschätzung zugrunde gelegt, daß die Tiere nach der Häutung auf ihr Muskelfleisch (mit F = 450 ppm) einen Panzer (mit F = 3000 ppm) bis zu einem Gehalt für das ganze Tier von F = 2000 ppm (jeweils dry weight) bauen. Um unter stationären Bedingungen im umgebenden Wasser eine 10-%ige

Erniedrigung der Fluorid-Konzentration zu erzeugen, müßten 107 g dw Krill pro m<sup>3</sup> synchron ihren Panzer aufgebaut haben. Ob diese Konzentrationsänderung tatsächlich angetroffen werden kann, hängt weiter von verschiedenen Voraussetzungen und Randbedingungen ab : zunächst ist erforderlich, daß die abgeworfene Schale hinreichend schnell das F-Aufnahmewasser verläßt bzw. entsprechend langsam sein Fluorid an das umgebende Wasser abgibt; weiter hängt eine mögliche Nachweisbarkeit von der räumlichen Ausdehnung des Schwarms und seiner Nettoortsveränderung ab sowie dem dreidimensionalen Feld der turbulenten Mischungsparameter und der zeitlichen Distanz zwischen Aufbau des Panzers und (Wasser-) Probennahme.

Die Möglichkeit, entsprechende Verhältnisse anzutreffen, erscheint grundsätzlich gegeben, da BIDIGARE et al. (1981) unlängst über einen "Super-Schwarm" von Krill in der Nähe von Elephant-Island mit einer durchschnittlichen Biomasse von 5g/l und einer räumlichen Ausdehnung von 5 km<sup>2</sup> in einem Tiefenbereich von 10 bis 200 m berichtete.

Pollution : Die Bedeutung anthropogenen Fluorids für marine Gebiete wurde verschiedentlich als lokales Phänomen untersucht : In zwei pazifischen Küstengebieten wurde Fluorid-Kontamination aus industriellen Einleitungen identifiziert (HARBO et al., 1974); PANKHURST et al. (1980) untersuchen die Auswirkungen von Fluorid-Einleitungen auf marine Organismen (u.a. Krill); MURRAY (1981) bestimmte erhöhte F-Gehalte in Pflanzen, Tieren und Boden als Folge von Stahlproduktion und HF-Ausstoß ins Hunter-Ästuar (Australien) und diskutiert den Umweltcyclus dieses Fluorids. KNUTZEN (1980) ermittelte den Einfluß anthropogenen Fluorids auf Algen und Patella vulgata. Für zwei von CONNELL and AIREY (1982) untersuchte Amphipoden lag die maximal akzeptable toxische Konzentration bei der ca. vierfachen Seewasserkonzentration. Die globale Bedeutung von industrieller Fluor-Abgabe schätzt CARPENTER (1969) zu maximal 10 % - 20 % des F-Gehaltes im Regen ab; falls tatsächlich 80-90 % der Flußwasserzufuhr ins Meer zwischen Seewasser und Regen zirkulieren werden (s. u.), wäre industrielle Produktion die bedeutendste Quelle im geochemischen Kreislauf des Fluors.

Fluor aus vulkanischer Aktivität : Obwohl Fluor einen sensiblen (lokalen) Indikator für aktiven Vulkanismus darstellt, trägt diese Quelle global nur zu weniger als 10 % zum durchschnittlichen F-Gehalt im Regen bei (CARPENTER, 1969). Untermeerischen Vulkanismus als mögliche F-Quelle untersuchten WILKNISS et al. (1971) nahe Hawaii an einem (zeitweilig) aktiven Vulkan in 500 m Wassertiefe sowie an Frischwasser, das durch vulkanisches Gestein perkoliert. Sie stellten keinen Einfluß auf die Zusammensetzung des Meerwassers fest, wenn auch eine Auslaugung von vulkanischem Gestein in gewissem Umfang möglich ist. ROWE and SCHILLING (1979) fanden, daß Basalte, die oberhalb von 500 m am Reykjanes-Ridge gebildet werden, fast alles Fluor zurückhalten im Gegensatz zum Ausgasen von Chlor und Brom. Fluor in Basalten verschiedener Meeresgebiete wird von AOKI et al. (1981) diskutiert. Die Verteilung von wasserlöslichem Fluorid und insbesondere hohe Gehalte im Grundwasser wurden in der Folge des Ausbruchs des Hekla-Vulkans auf Island untersucht (WILKNISS et al., 1971; OSKARSSON, 1980).

Zur Geochemie des Fluors im Meer : Unter "steady state"-Bedingungen lassen sich Prozesse, die dem Meer Fluor entziehen (Sedimentbildung), den Quellen von Fluorid im Meerwasser (Flußzufuhr und kontinentale Einbringung via Atmosphäre) gegenüberstellen zum Verständnis des Kreislaufs und zur Berechnung der mittleren Residenzzeit des Fluors im Meer. Senken : Neben dem Aufbau von definierten Fluorid-Verbindungen als Gerüstsubstanz durch Organismen (z.B. als  $\text{CaF}_2$  durch Mollusca und Arthropoda (LOWENSTAM and McCONNELL, 1968) oder durch Gastropoda (bis ca. 3 % dw als Fluorit-Nadeln); als  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  bis 11 % dw durch den Schwamm Halichondria moorei (GREGSON et al., 1979); als Karbonat-Fluoro-Apatit (Francolit) in der Schale durch den Brachiopoden Lingula spec. (McCONNELL, 1963) wird Fluorid aus dem Meerwasser vor allem durch Einbau in, sowie Sedimentation von Kalk-Bildnern entfernt; typische Gehalte von Coccolithophoriden und Foraminiferen liegen zwischen 200 und 450 ppm, während Oolite (Aragonit) aus ungeklärten Gründen bis 1600 ppm besaßen. (Dazu auch: ICHIKUNI, 1979).

Als zweitwichtigste Senke wird der Einbau von Fluorid in Ca-Phosphate betrachtet, dem gegenüber andere Prozesse quantitativ unbedeutend seien (CARPENTER, 1969). Quellen : Der Einbettung von ca.  $4 - 7 \cdot 10^{11}$  g F/J im Sediment stehen das 5-8 fache an Einbringung ins Meer gegenüber, nämlich  $32 \cdot 10^{11}$  g F/J (CARPENTER, 1969), die sich aus dem mittleren Gehalt der wichtigsten Weltflüsse von 100 - 200  $\mu\text{g/l}$  (LIVINGSTONE, 1963) gut berechnen läßt. Die Diskrepanz zwischen Quellen und Senken im Meer ist vermutlich darauf zurückzuführen (CARPENTER, 1969), daß 80 - 90 % der F-Zuflüsse zwischen Meer, Atmosphäre und Landzuflüssen zirkulieren. Fluor wird bevorzugt aus dem Meer an die Atmosphäre abgegeben, wie sich aus dem F/Cl-Anreicherungs-faktor (das 10 - 1000fache des Seewasserwertes) in Regen und Schnee ersehen läßt. Mit dem Regen gelangt das Fluor auf die Kontinente und von dort über die Flüsse wieder ins Meer; aus den ähnlichen Konzentrationen von F in Flußwasser und Regen (50 - 100  $\mu\text{g/l}$  : CARPENTER 1969) läßt sich ersehen, daß das meiste Fluor bereits im Regen vorhanden war. Aus den ähnlichen Fluor-Gehalten in Fluß-Tonen, Meerwasser-Tonen und atmosphärischem Staub sowie in der  $\leq 2$   $\mu$ -Fraktion von hauptsächlich terrigenen und pelagischen Sedimenten wird ferner geschlossen, daß Verwitterungsprozesse kein Fluorid in den gelösten Zustand überführen und daß Fluor, das an Tone gebunden ist, im wesentlichen unverändert vom Land über Flüsse und Meerwasser ins Sediment gelangt (vgl. mittlerer F-Gehalt in Fels-Material : 625 ppm. ROESLER and LANGE, 1972). Je nachdem, ob man die Residenzzeit von Fluorid im Meer auf die Zufuhr aus Flüssen oder den Entzug durch Sedimentation bezieht, ergeben sich Zeiten von ca. 450000 Jahren (TURNER et al., 1980) oder einigen Millionen Jahren (CARPENTER, 1969).

Analytik im Seewasser : Für die Untersuchung von Seewasserproben sind drei Verfahren beschrieben worden : die kolorimetrische Methode, auf der Bildung eines tertiären Komplexes zwischen Alizarin-Komplexon, einem Lanthaniden-Element und Fluoridionen basierend, ist die genaueste mit einer Standardabweichung von  $\leq 1\%$  . Die potentiometrische Methode (Elektrode) verbindet größere Schnelligkeit mit der Möglichkeit, sowohl Aktivitäten als auch Konzentrationen zu bestimmen,

liegt in der Genauigkeit aber unter vorgenannter Methode (St. Dev. 3 - 5 % ). Eine etwas aufwendigere potentiometrische Methode für die Seewasseranalytik wird von RIX et al. (1976) beschrieben. Eine Untersuchung möglicher Fehlerquellen bei der Messung mit Elektroden und Vorschläge zu deren Vermeidung wurde kürzlich von NICHOLSON (1983) veröffentlicht. Eine zerstörungsfreie, aber wenig genaue Methode besteht in der Photonen-Aktivierungsanalyse. Übersichtsartikel zur Analytik wurden erstellt von RILEY (1975) und WHITFIELD (1975).

F. Buchholz, Institut für Meereskunde, Kiel

Die Dynamik des Fluoridgehalts im Häutungszyklus der Euphausiiden

Das Generalthema meiner Untersuchungen lautet : "Häutung und Wachstum des antarktischen Krills, Euphausia superba". Einerseits werden Häutungsfrequenzen und jeweiliger Zuwachs bestimmt, also Daten zur Ermittlung der Wachstumsgeschwindigkeit gewonnen. Der antarktische Krill häutet sich in den Sommermonaten regelmäßig und in recht kurzen Abständen von 10 bis 14 Tagen. Andererseits interessieren die stofflichen Veränderungen während des Häutungszyklus. Voraussetzung für häutungsphysiologische Untersuchungen ist ein System, das es erlaubt, das Zeitintervall zwischen den Häutungen in distinkte Phasen zu unterteilen. Wir verwenden dazu morphologische Kriterien (Buchholz, 1982).

Inzwischen ist es allgemein bekannt, daß das Fluorid im Krill hauptsächlich in der Schale fixiert ist. Dieses führt aber dazu, daß das angereicherte Fluorid etwa alle 12 Tage dem Tier mit der Exuvie wieder verloren geht. Daraus ergeben sich 3 Fragen, die hier behandelt werden sollen.

- 1.) Wie schnell wird das Fluorid nach der Ecdysis eingelagert?
- 2.) Wird es aus dem Wasser, oder aus der Nahrung aufgenommen?
- 3.) Geht alles Fluor bei der Häutung verloren, oder findet vorher eine Rückresorption oder gar Speicherung der Substanz im Körper statt?

Bei allen bisherigen quantitativen Fluoridbestimmungen im Krill wurde der Häutungszustand nicht berücksichtigt. Die Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Alle Messungen wurden mit Hilfe der ionenselektiven Elektrode durchgeführt.

	Ganztier	Exoskelett	Carapax	Pleonmuskel konserviert	Pleonmuskel frisch präp.
Soevik & Braekkan 1979	2400	3330	4260	570	
Schneppenheim, 1980	1950	-	2840	325	
Christians & Leinemann, 1980	1111-1900 $\bar{x}$ 1532 s 239 n 15	9000-14000	-	80-360	
Christians & Leinemann & Manthey, 1981					5-10 (FG)
Szewielow, 1981	780	1290	-	60	
Buchholz, Keck & Adelung, 1983 in Vorber.	1149	1330-4011 <sup>⊗</sup> $\bar{x}$ 2646 s 604 (23%) n 78	-		133-506 <sup>⊗</sup> $\bar{x}$ 274 s 89 (32%) n 61

<sup>⊗</sup>Zwischen-  
häutungs-  
stadien

Angaben in ppm Trockengewicht, E.superba

Soevik und Braekkan (1979) zeigten, daß 85 % des Fluorids in der Kutikula zu finden ist. Die Werte von Schneppenheim (1980) und Christians und Leinemann (1980) sind vergleichbar, bis auf den hohen Gehalt in der Schale, der vermutlich auf den Umstand zurückzuführen ist, daß die Proben der letzteren Autoren aus maschinell verarbeitetem Schalenmaterial stammen, das in seiner stofflichen Zusammensetzung verändert war. In der folgenden Veröffentlichung konnte die gleiche Arbeitsgruppe (Christians et al., 1981) den Nachweis führen, daß der F-Gehalt im Muskelfleisch abhängig von der Lagerzeit ist : Frisch geschälter Krill weist nur geringe Fluoridwerte auf. Offensichtlich wandert das Fluorid in gefrostenem Krill aus der Schale in das Fleisch. Die Werte von Szewielow (1981) sind ebenfalls vergleichbar, liegen jedoch - methodisch bedingt - etwas niedriger. Die eigenen Bestimmungen wurden in Zusammenarbeit mit A. Keck ausgeführt. Die erhaltenen Daten (Buchholz et al., 1983) liegen für Ganztier und Exoskelett in den gleichen Größenordnungen. Die Muskelwerte sind

jedoch bei frisch präpariertem Material um einiges höher als die der zuletzt zitierten Autoren. Die Ursachen dieser Diskrepanz konnten bisher nicht geklärt werden. Eine Kontamination durch Schalenpartikel kann bei unseren Angaben ausgeschlossen werden, da die Tiere noch lebend, von Hand präpariert und nur der innere, massive Längsmuskel verwendet wurde. Auffällig ist die hohe Schwankungsbreite unserer Werte. Dieses muß auf eine beträchtliche individuelle Variation zurückzuführen sein.

Während eines Häutungsintervalls finden sich im Fluoridgehalt der Kutikula deutliche Veränderungen (Abb. 1).

FLUORIDE IN EUPHAUSIA SUPERBA

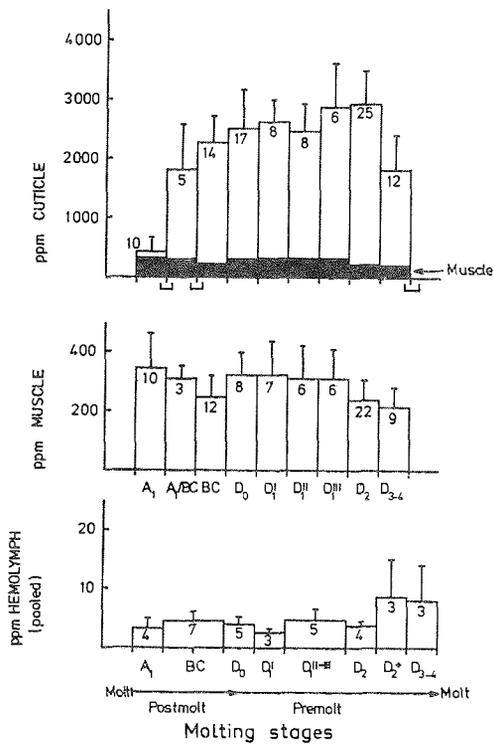


Abb. 1

Die Veränderungen des Fluoridgehalts im Häutungszyklus von Euphausia superba. Abszisse: Häutungsstadien Ordinate: ppm Fluorid im Trockengewicht Die Balken sind mit Standardabweichungen und Zahl der Bestimmungen gekennzeichnet.

Neueste Untersuchungen z. T. in Zusammenarbeit mit dem British Antarctic Survey (Morris und Keck, 1983; Buchholz in Vorb., 1983) vermitteln bereits eine genaue Vorstellung von der Dauer der einzelnen Stadien. Wir sind daher in der Lage, der Abszisse auch eine Zeitachse zu unterlegen.

Unmittelbar nach der Ecdysis finden wir in der Kutikula sehr geringe Werte von ca. 400 ppm. Danach folgt ein steiler Anstieg, der über das Stadium A<sub>1</sub> /BC mit 1800 ppm, zu Stadium BC mit 2300 ppm führt. Dieser Anstieg ist in der Varianzanalyse hoch (1%) bzw. schwach (5%) signifikant. Das Stadium BC ist bereits nach 36 h erreicht. Danach folgt eine langsame, nicht signifikante Zunahme vom 2. bis zum 12. Tag des Häutungszyklus, auf den Maximalwert von 2900 ppm (D<sub>2</sub>). Eine scharfe, hochsignifikante Abnahme tritt darauf, im Stadium D<sub>3-4</sub>, 24 h bis 48 h vor der folgenden Ecdysis ein. Die Messwerte im Pleonmuskel ( $\bar{x}$  = 274 ppm) sowie in der Hämolymphe ( $\bar{x}$  = 4 ppm) liegen sehr viel niedriger und zeigen geringe nicht signifikante Veränderungen. Das trifft auch für die vorläufigen Daten der Mitteldarmdrüse zu.

Folgende Schlüsse sind aus den Meßwerten zu ziehen : 86 % des Fluorids gehen mit der Exuvie verloren. Dies zeigt der niedrige Wert in der Kutikula direkt nach der Häutung. Die innerhalb von 36 h schnell ansteigenden Fluoridwerte weisen auf einen sehr effektiven Aufnahmemechanismus hin. Weiter muß daraus geschlossen werden, daß der überwiegende Teil des eingelagerten Fluorids direkt aus dem Wasser stammen muß, da die Tiere innerhalb der ersten 8 h nicht fressen können, da Fangapparat und Mundwerkzeuge nach der Häutung noch nicht erhärtet sind. Danach kommt die Kutikula weitgehend zur Ruhe. Vor der Häutung nimmt der Fluoridgehalt stark ab. Dieses könnte dadurch bedingt sein, daß in dem entsprechenden Stadium D<sub>3-4</sub> besonders viel Material in die, unter dem alten Panzer neu angelegten, Kutikula eingelagert wird. Dem wider -

sprechen jedoch unsere histologischen Befunde: in D<sub>2</sub> sind die Syntheseprozesse in der neuen Kutikula bereits weitgehend abgeschlossen. Daher kann die beobachtete Abnahme nur darauf zurückzuführen sein, daß Fluorid aus der Kutikula entfernt wird. Zur gleichen Zeit tritt eine deutliche Erweichung des Panzers ein. Es liegt nahe, daß diesem Zusammentreffen eine funktionelle Bedeutung zukommt. Möglicherweise ist der Gehalt an Fluorid für die Stützfunktion der Kutikula verantwortlich. Dieser Frage wollen wir an Hand ultrastruktureller sowie geplanter chemischer Untersuchungen der Bindungsverhältnisse des Fluorids in der Kutikula nachgehen.

Als letztes ist die Frage nach der Rückresorption des Fluorid zu beantworten. Ein frisch gehäutetes Tier weist in der Kutikula nur 400 ppm Fluorid auf. Ein Wert von 600 ppm zeigte sich, als die neue Kutikula, die bei einem häutungsbereiten Tier unter der alten angelegt ist, untersucht wurde. Ein etwaiger direkter Austausch zwischen dem alten Panzer, der bis zu 2900 ppm Fluorid enthielt und dem neu angelegten, bliebe demnach gering. Darüber hinaus existiert keine Phase im Häutungszyklus, während der das Fluorid im erhöhten Maße in den inneren Kompartimenten auftritt. Darauf weisen die gleichbleibenden Werte im Pleonmuskel, Blut und Hepatopankreas hin. Das Fluorid scheint demnach nicht aus der Kutikula in das Körperinnere resorbiert zu werden. Wäre dies der Fall, müßten zumindest im Blut, dem Transportmedium, vorübergehend erhöhte Werte erscheinen. Auch eine Depotbildung ist unwahrscheinlich, da hier die Mitteldarmdrüse das geeignete Organ darstellte. Dementsprechend muß nach jeder Häutung das Fluorid aus dem Wasser heraus neu angereichert werden. Interessant in diesem Zusammenhang ist, daß die abgestreiften Exuvien sehr hohe Werte von 4000 bis 8000 ppm aufweisen, also sehr viel höhere Werte als die Kutikeln des lebenden Tieres. Dies läßt sich dadurch erklären, daß starke Resorptionsprozesse in der Kutikula stattfinden, die das Protein und das Chitin, nicht aber das Fluorid betreffen. Unterstützt wird diese Hypothese durch den Befund, daß der Gehalt der Enzyme N-Acetylglucosaminidase und Chitinase in

der Kutikula kurz vor der Häutung auf das 7 - bzw. 4 -fache des Basiswertes bei Zwischenhäutungstieren steigt. Weitere enzymatische und histologische Untersuchungen sowie eine Bestimmung nicht nur des Fluorid, sondern des allgemeinen Stoffbestandes der Kutikula während des Häutungszyklus sollen die Dynamik der Einlagerungs- und Abbauprozesse klären helfen. Ziel der Untersuchungen ist es, eine vollständige Bilanz der stofflichen Fluktuationen zwischen Kutikula und Körperinnerem aufzustellen. Die bisherigen Untersuchungen gelten einerseits dem antarktischen Krill, andererseits ziehen wir als Vergleichstier die boreale Euphausiide Meganyctiphanes norvegica aus dem Kattegat heran.

Die Ergebnisse der Fluoridmessungen an dieser Euphausiide sind in Abb. 2 dargestellt.

FLUORIDE IN MEGANYCTIPHANES NORVEGICA

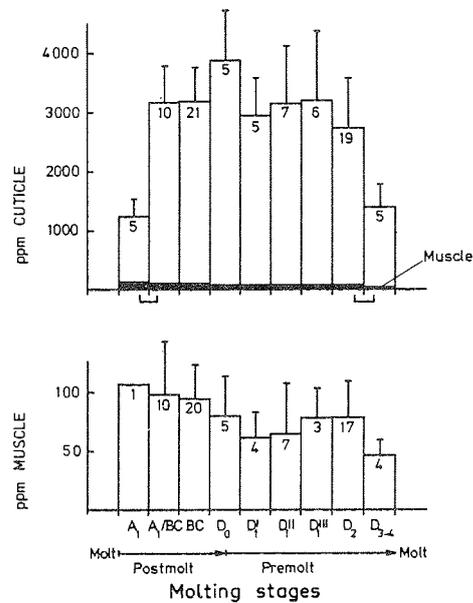


Abb. 2 : Die Veränderungen des Fluoridgehaltes in Meganyctiphanes norvegica während eines Häutungszyklus. Legende, s. Abb. 1

Auch hier zeigt sich eine schnelle Anreicherung, eine Plateauphase über den größten Teil des Häutungsintervalls, sowie eine Abnahme des Fluoridgehaltes vor der nächsten Häutung. Die Kutikulawerte stimmen mit E. superba gut überein, während die Muskelwerte zwar ebenfalls gleich bleiben, jedoch im Durchschnitt deutlich niedriger liegen.

Zusammenfassend möchte ich die eingangs gestellten Fragen beantworten :

1. Das Fluorid wird innerhalb von 36 h nach der Häutung angereichert. Entsprechend effektiv muß der bisher unbekannte Aufnahmemechanismus wirken.
2. Das angereicherte Fluorid wird im wesentlichen aus dem Wasser aufgenommen.
3. Beträchtliche Bestandteile der Kutikula werden vor der Häutung aus dem Panzer rückresorbiert. Das gilt jedoch nicht für das Fluorid. Eine Depotbildung des Fluorids konnte nicht nachgewiesen werden.

A. Keck, Institut für Meereskunde, Kiel

Fluorid in Meerestieren und Fragen zur Fluoridakkumulation im Krill

Das Problem der Fluoridanreicherung im Krill soll anhand einiger gezielter Fragen skizziert werden.

Hinsichtlich ihrer Eigenschaft Fluorid anzureichern werden Euphausiiden um ein bis zwei Zehnerpotenzen von einigen anderen marinen Wirbellosen übertroffen (Tab. 1) .

Tab. 1

Fluoridgehalte in marinen Wirbellosen

GREGSON et al. (1979)

Halichondria moorei (N. Zeal.) max. 115.000 ppm

BOWEN and SUTTON (1951)

Dysidea crawshayi 10.000 ppm

McCANCE and MASTERS (1937)

Archidoris brittanica 30.000 ppm

ANDERSSON and SAHLBOM (1898)

VINOGRADOV (1953)

Lingula anatina (Schalen) 15.200 ppm

bzw. 19.100 ppm

In dem Kieselchwamm *Halichondria* ist Fluor in Form des Silikats  $K_2 SiF_6$  in den Skleriten gebunden. Die Nacktschnecke *Archidoris* reichert das Element subepidermal als  $CaF_2$ -Konkretionen an. In den Schalen der inarticulaten Brachiopoden *Lingula* ist Fluor als Apatit in einem Chitin/ProteinGerüst eingelagert. Auffällig ist, daß - soweit bekannt - Fluorid ausschließlich in mineralischer Bindung in marinen Wirbellosen vorkommt. In nicht antarktischen marinen

Tabelle 2 Fluorid in marinen Vertebraten (nach KLEMENT 1935)

Meeresvögel	% F <sup>-</sup>	Meeresfische	% F <sup>-</sup>
Kormoran, Gesamtskelett (Phalacrocorax aristotelis)	0,52	Hai, Knorpelplatte (Lamna)	0,59
Silbermöwe, Gesamtskelett (Larus argentatus)	0,21	- " -, Zähne	0,74
- " -	0,11	Hai, Zähne (Heptanchus cinereus)	1,08
Papagei-Taucher, Gesamtskelett (Fratercula arctica)	0,21	Menschen-Hai, Zähne (Carcharias fasciatus)	0,69
Taucher, Gesamtskelett (Colymbus stellatus)	0,18	Kabliau, Wirbel (Gadus morhua)	0,11
Lumme, Gesamtskelett (Uria gryllie)	0,24	- " -, Wirbel	0,16
Lumme, Gesamtskelett (Uria aalge)	0,11	See-Skorpion, Wirbel (Cottus scorpius)	0,43
Alk, Gesamtskelett	0,18	Flunder, Wirbel (Pleuronectes flesus)	0,070
- " -	0,63	Scholle, Wirbel (Pleuronectes platessa)	0,043
- " -	0,61		
Eider-Ente, Gesamtskelett (Somateria mollissima)	0,31		
Ente, Gesamtskelett (Clangula hyemalis)	0,48	Meeressäuger	
Pinguin, Flügel (Spheniscide, Art ?)	0,53	Dugong, Finger (Halichore dugong)	0,57
Baß-Tölpel, Flügel (Sula bassara)	0,13	Finnwal, Schläfenbein (Balenoptera physalus)	0,70
		Delphin, Unterkiefer (Delphinus delphis)	0,83
		- " -, Zähne	0,71
		Seehund, Finger (Phoca vitulina)	0,25
		Walroß, Schädel (Odobenus rosmarus)	0,24

Wirbeltieren (Fischen, Vögeln, Säugern) lassen sich zwar in einigen Fällen ähnlich hohe Fluoridwerte nachweisen, wie bei den antarktischen Pendants (Tab. 2). So enthält z. B. das Skelett eines Tordalk umgerechnet 6300 ppm (Aschensubstanz), der Flügel eines Pinguins 5300 ppm.

Man muß aber fragen, ob diese Befunde von Klement (1935) korrekt sind, da die Fluoridanalytik zu jener Zeit methodisch unvollkommen war, und die Analysendaten oft stark schwankten und zu hoch ausfielen.

Trotz einer bedeutenden Weiterentwicklung von Methoden in der Fluoridanalytik besteht nach wie vor die Problematik von möglichen Fehlerquellen bei der Bestimmung. Dies soll anhand zweier Beispiele, die nicht die Vielzahl von Fehlermöglichkeiten repräsentieren sollen, kurz angerissen werden.

In ein und derselben Probenart (Kabeljau-Skelett) wurden von verschiedenen Autoren sehr verschieden hohe Fluoridgehalte gefunden (Tab. 3), abgesehen von der Wahl unterschiedlicher Bezugsgrößen und Einheiten für die Befunde.

Tab. 3a

Fluoridgehalte im Kabeljau (Dorsch, Gadus morrhua) bei verschiedenen Autoren

FELLENBERG (1948)	
"Rückenwirbel"	49,5 mg% (TS)
KLEMENT (1935)	
"Wirbel"	0,11 % (Glühasche)
	0,16 %
OELSCHLÄGER et al. (1982)	
"Skelett"	1020 ppm (Asche)
WRIGHT and DAVISON (1974)	
"axial skeleton"	24 ppm (FG)

Bei Fluoridanalysen von Meerwasserproben stellte sich eine unterschiedliche Eignung der verschiedenen eingesetzten Methoden heraus (Tab 3 b). Dies muß zu Fehlinterpretationen führen, falls ein Vergleich mit anderen Methoden nicht durchgeführt wird.

Tab. 3b

Meerwasser - Fluorid (Anomaliefunde)

Colorimetrie	Elektrode	Photonenaktivierungsanalyse
1,62 ppm	1,29 ppm	1,85 ppm
1,63 ppm	1,34 ppm	1,52 ppm

(BREWER et al. 1970)

Das Problem der Fluoridanreicherung im Krill läßt sich anhand der folgenden Fragen umreißen und diskutieren.

1. Wird Fluorid aus dem Meerwasser oder über die Nahrung aufgenommen ?

Aufgrund von Voruntersuchungen gilt eine Fluoridaufnahme aus dem Wasser als bereits weitgehend sicher. Einer möglichen, zusätzlichen Ingestion über die Nahrung müßte noch nachgegangen werden.

2. Ist das Fluorid in der Krillschale in anorganischen oder organischen Verbindungen enthalten ? Wie ist seine Verteilung oder Topographie ?

Nach den Befunden verschiedener Autoren besteht die Schale aus Chitin, Protein und mineralischen Komponenten. Über die Bindung von Fluorid sowie seine Verteilung innerhalb der Schale ist noch nichts bekannt.

3. Wird das Fluorid in der Krillschale durch aktive oder passive Prozesse angereichert ? Ein aktiver Prozess erscheint aufgrund der enzyminhibitorischen Eigenschaften von Fluorid kaum denkbar. Ein passiver Prozess ist aufgrund der chemischen Affinität von Phosphat, das auch in der Schale enthalten ist, zu Fluorid durchaus diskutabel.

4. Welche Funktion besitzt das Fluorid, oder die fluorhaltige Verbindung für den Krill? Die Funktion ist bislang unklar. Ein Beitrag von Fluorid zur Vergrößerung der Rigidität der Kutikula wird diskutiert.
  
5. Stellt Fluorid ein lebenswichtiges Element für den Krill dar? Nach den ersten Hälterungsversuchen von Krill in synthetischem und fluoridfreiem Meerwasser wurde eine beträchtliche Toleranz der Tiere gegenüber Fluoridmangel festgestellt.

D. Adelong, Institut für Meereskunde, Kiel

Fluorstoffwechsel in Krillkonsumenten (Fische, Pinguine, Robben etc.)

Der Krill ist direkt oder indirekt eines der wichtigsten Nährtiere für die Mehrzahl der antarktischen Wirbeltiere. Eine Reihe von ihnen, wie z.B. die Adelige-Pinguine und Krabbenfresserrobben ernähren sich sogar nahezu monophag von Krill. Sie nehmen dabei so große Mengen an Fluor auf, daß dies zu einer akuten Fluorose führen müßte, wenn man die Dosierungen zugrunde legt, die beim Menschen und verschiedenen Tieren wie Hühnern, Ratten und Weidevieh Fluorose auslösen, zumal das Fluorid im Krill sich nach Siebert et al. durch eine sehr gute Bioverfügbarkeit auszeichnet.

Für die Bilanzierung des F-Flusses im antarktischen Ökosystem ist es von Bedeutung, die qualitative und quantitative sowie die zeitliche Bindung des Fluors in den einzelnen Wirbeltierarten und die durch sie repräsentierte Biomasse kennenzulernen. Systematische Angaben hierüber liegen bisher jedoch nicht vor.

Nur wenige Daten gibt es auch über die Fluoridakkumulation in den verschiedenen Organen einzelner Arten :

Fische

Wie Tab. 1 darstellt, zeigt das Muskelfleisch sowohl nicht-antarktischer als auch antarktischer Fische einen sehr geringen Fluoridgehalt. Dieser entspricht den Werten, wie sie auch bei Landtieren gefunden werden. Unter den antarktischen Fischen befinden sich einige, die wie *Chaenocephalus aceratus* sich fast ausschließlich von Krill ernähren. Aber auch bei dieser Art sind die Fluoridwerte für die Muskulatur erwartungsgemäß genauso niedrig wie bei anderen Fischen.

Im Skelett liegen die Werte für die nichtantarktischen Fische zwar höher als im Muskel, aber vergleichsweise zu den Skelettwerten der antarktischen Fische noch sehr niedrig, wobei auch die Fluoridwerte im Skelett der antarktischen Fische nicht ungewöhnlich hoch sind.

Auffallend ist, daß bei der Regenbogenforelle nach 3-jähriger ausschließlicher Fütterung mit Krill die Fluoridwerte im Skelett nur an der unteren Grenze derjenigen Werte liegen, die von antarktischen Fischen erreicht werden und die Muskelwerte sich völlig im Normalbereich befinden.

Entsprechend den gegenüber den Muskelwerten erhöhten Skelettwerten sind auch die Werte für Fluorid in der Haut aufgrund der enthaltenen Hartstrukturen bei den nichtantarktischen Fischen etwas höher. Bei den antarktischen Fischen liegen hierüber keine Befunde vor.

Auffallend niedrig bei den antarktischen Fischen sind die angegebenen F-Konzentrationen im Magen und dem sonstigen Verdauungstrakt. Da keine Angaben über den Füllungsgrad des Verdauungstraktes gemacht wurden, sind diese Daten schwer zu interpretieren.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die wenigen vorliegenden Einzeldaten keinen Einblick über Aufnahme, Defäkation, Exkretion und Stoffwechselwege des Fluors bei Fischen erlauben und hier weitere Arbeiten notwendig sind.

#### Pinguine und Robben

Ähnlich dürftig wie für die Fische sind die Literaturangaben über Fluoridanalysen bei Vögeln und Robben. Hier liegen aus neuerer Zeit lediglich Werte von je einem Adelie-Pinguin und einer Krabbenfresserrobbe vor, die von Schneppenheim 1980

publiziert wurden (vergl. Tab. 2). Von dem sich nahezu ausschließlich von Krill ernährendem Adeliepinguin wurde das Skelett, verschiedene innere Organe, Darminhalt und Federn untersucht. Übereinstimmend weisen mit Ausnahme der Knochen alle inneren Organe sehr niedrige Fluoridwerte auf. Lediglich in den Federn ist die F-Konzentration etwas höher. Sehr hoch liegt dagegen der F-Gehalt im Knochen. Da es sich um Werte von nur einem Tier handelt, ist eine weitergehende Aussage nicht möglich. Auffallend sind die sehr geringen F-Werte des Magen- und Dünndarminhalts. Hier muß aber berücksichtigt werden, daß es sich bei den Inhalten nur um Schleim und keine festen Nahrungsbestandteile handelt.

Aufgrund der dargestellten Befunde scheint es notwendig zu sein, über die antarktischen Vögel weitere Befunde zu erheben und vor allen Dingen auf vergleichend physiologischer Basis Krill fressende und anders sich ernährende Vögel miteinander zu vergleichen. Bei den Vögeln käme als spezielles Exkretionsorgan noch die Salzdrüse in Frage, deren Tätigkeit in Bezug auf Fluor bisher überhaupt noch nicht beachtet worden ist.

Bei der untersuchten Krabbenfresserrobbe liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei dem Adeliepinguin (vergl. Tab. 2). Auch hier weisen die Weichgewebe sehr niedrige F-Werte auf, während das Skelett einen sehr hohen F-Gehalt zeigt, wie der Wert für den untersuchten Humerus belegt.

Während im Bereich des Dünndarms nur wenige bis keine Nahrungsreste enthalten waren und dementsprechend auch die F-Werte für den Inhalt niedrig sind, weisen der mit Nahrungsresten gefüllte Dickdarm und der Blinddarm hohe F-Werte auf, die etwa dem Gehalt an Fluor entsprechen, wie er im Krill zu finden ist. Allerdings bestand nach persönlicher Mitteilung des Autors der Dickdarminhalt nicht nur aus Krillresten sondern es fanden sich auch Gräten und Schuppen von Fischen, wobei allerdings der Anteil nicht quantifiziert wurde.

Die von Schneppenheim publizierten Werte für die Krabbenfresserrobbe stimmen weitgehend mit Fluoridbestimmungen überein, die in der eigenen Arbeitsgruppe von D. Rössler durchgeführt wurden. Das Material, 6 Krabbenfresserrobben und 9 Weddellrobben wurde uns von Herrn Dr. Drescher zur Verfügung gestellt. Die Ergebnisse, die noch vorläufigen Charakter haben, (Abb. 1, 2 und 3) sind deswegen interessant, weil hier zwei eng miteinander verwandte Arten verglichen wurden, die sich aber in verschiedener Weise ernähren. Der Krabbenfresserrobbe, wie schon erwähnt, steht die Weddellrobbe als Fischfresser gegenüber, in deren Nahrungsspektrum der Krill nur einen kleinen Anteil hat.

Betrachtet man die Weichgewebe, so sind die Fluoridwerte in Übereinstimmung mit Schneppenheim sehr niedrig. Auffallend ist jedoch der vergleichsweise höhere Fluorgehalt des Gehirns, was wiederum dem Einzelergebnis von Schneppenheim entspricht. Bei den Weichgeweben findet sich auch kein signifikanter Unterschied in den Werten zwischen den beiden Tierarten.

Von den Hartstrukturen, Zähnen und Knochen, liegen z. T. nur Einzelwerte vor, so daß nur die Angaben für die Zähne und den Humerus zwischen beiden Robbenarten miteinander vergleichbar sind. Während die Angaben für den Fluoridgehalt im Dentin bei beiden Arten einander ähnlich sind, unterscheiden sich die Fluoridgehalte im Humerus der beiden Robben deutlich voneinander in der Weise, daß der F-Gehalt im Knochen der Krabbenfresserrobbe doppelt so hoch ist wie derjenige der weniger Krill fressenden Weddellrobbe.

Deutlich sind auch die Unterschiede zwischen beiden Arten, wenn man den Urin und den Kot vergleicht. Der Fluoridgehalt des Urins der Krabbenfresserrobbe ist fast doppelt so hoch wie derjenige der Weddellrobbe. Der Fluoridgehalt im Kot der Krabbenfresserrobbe ist sogar um eine Zehnerpotenz höher als bei der Weddellrobbe und entspricht damit der unterschiedlichen Kost.

Auf Grund der vorliegenden Daten läßt sich vorläufig folgendes hypothetisches Bild über die Bewältigung des Fluoridproblems bei den Robben entwerfen :

Trotz der hohen Verfügbarkeit des Fluors in der Krillkutikula wird von der Krabbenfresserrobbe offenbar nur ein Teil des Fluorids über den Darm aus der Nahrung herausgezogen. Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, daß die Nahrung den Darm so schnell passiert, daß nur wenig Fluor aus der Kutikula herausgelöst wird. Dokumentiert wird dies durch die hohen Fluoridwerte des Kotes im Enddarm. Von dem Fluor, das über den Darm aufgenommen wird, wird ein Teil über die Niere wieder ausgeschieden. Dieser Anteil scheint um so höher, je höher die Fluoridaufnahme ist, wie der Vergleich der Fluorwerte im Urin zwischen Krabbenfresser- und Weddellrobbe nahelegt. Der restliche Teil des Fluorids wird im Skelett abgelagert, dem damit eine Depotfunktion zukommt. Die niedrigen Werte in den stoffwechselaktiven Weichgeweben lassen bereits jetzt den Schluß zu, daß bei den Robben offenbar im Stoffwechsel keine höhere Toleranz gegenüber dem Fluorid besteht als bei den Landsäugetieren und eine schnelle Fluoridausscheidung für das Funktionieren des Stoffwechsels hier ebenso notwendig ist wie für den Menschen. Ergänzend sollten hierzu allerdings entsprechende Belastungsversuche durchgeführt werden. Weiterhin sind quantitative Angaben über Nahrungsaufnahme, Nahrungszusammensetzung sowie die Verdauungstätigkeit dieser Tiere notwendig.

Über das Fluoridvorkommen bei Bartenwalen liegen nur sehr vereinzelte Daten vor. Diese dokumentieren einen sehr geringen Fluoridgehalt im Muskel und höhere Werte im Skelett.

Von den Walen lassen sich vermutlich jedoch nur gelegentlich Befunde über die Fluoridverteilung in den verschiedenen Organen erheben. Diese sollten aber in jedem Fall durchgeführt werden, sobald sich Material anbietet. Zur Vervollständigung der F-Bilanz im antarktischen Ökosystem ist es notwendig, die Fluoridgehalte von allen häufigen antarktischen Wirbeltierarten kennenzulernen.

Tab. 1

F i s c h e

Fluorgehalt in ppm FG ( $\bar{x}$  ppm TG)

	Filet	Skelett	Haut	Magen	Verdauungstrakt	Ganztier
Gadus morhua (Dorsch)	1.0	42.8	13.3			
Gadus aeglefinus (Scheilfisch)	3.7	18.2	74.3			
Clupea sprottus (Sprotte)	2.7	52.5	10.8			
Pleuronectes flesus (Flunder)	1.7	19.9	11.6			
Salmo gairdneri (Regenbogenforelle)	7.6 <sup>x</sup>	433 <sup>x</sup>				
n. 3-jähr. Krillfütterung						
Micromesistius australis	1.4	1207				
Notothenia gibberifrons	1.3	1156				
Notothenia marmorata	2.2	964				
Notothenia neglecta	3.7	865		7	6	
Chaenocephalus aceratus	1.8/10 <sup>x</sup>	1143/456 <sup>x</sup>		1.8	2.9	
Chaenocephalus wilsoni		500				
Prionodraco evansii						185
Champhocephalus gunnari	1.9	616		4.3	4.5	

nach Grave, 1981; Oelenschläger & Manthey, 1982; Oelenschläger et al., 1982;  
 Schneppenheim, 1980; Wright & Davison, 1975

Tab. 2  
Fluoridgehalte

	Gehalt in ppm	TG
Krabbenfresser-Robbe (Gehirn)	60	
(Blut)	130	
(Inhalt, Dickdarm)	2700	
(Blinddarm)	2250	
(Unterer Dünndarm)	51	
(Mittlerer " )	<5	
(Oberer " )	<5	
(Duodenum)	26	
(Pankreas)	5	
(Mesenterialer Lymphknoten)	7	
(Leber)	<5	
(Knochen, Humerus)	5700	
(Musculus Pectoralis Major)	5	
(Niere)	11	
(Herz)	<5	
(Hoden)	24	
(Lunge)	6	
(Milz)	<5	
(Unterhaut-Fettgewebe)	5	
Adelie-Pinguin (Musculus Pectoralis Major)	13	
(Herz)	<5	
(Leber)	<5	
(Federn)	22	
(Inhalt, Dünndarm)	<5	
(Nieren)	<5	
(Lunge)	<5	
(Mageninhalt)	<5	
(Knochen)	7350	

aus Schneppenheim 1980

Abb. 1

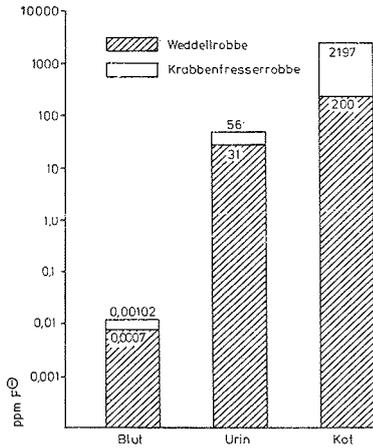


Abb.1-3 :  
F-Gehalte in ver-  
schie-  
denen Orga-  
nen von zwei ant-  
arktischen Robben-  
arten

Abb. 2

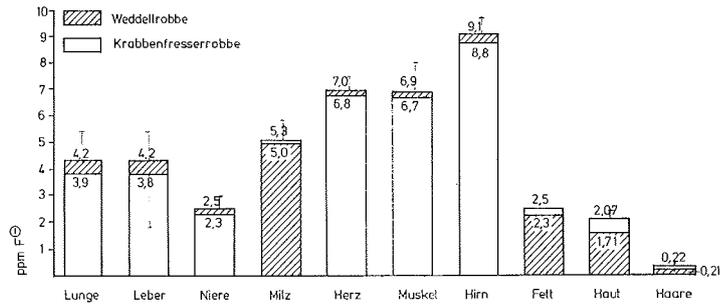
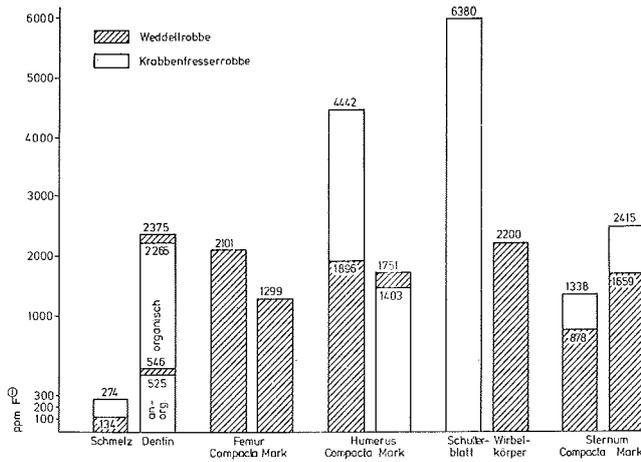


Abb. 3



G. Siebert, Lehrstuhl für Experimentelle Zahnheilkunde,  
Würzburg

### Fluorid aus humanbiologischer Sicht

Meerwasser enthält ca. 1.3 mg  $F^-$  im Liter; weltweit liegen damit rd. 2 Tera-Tonnen ( $2 \times 10^{12}$  t) Fluorid im Meerwasser vor. Der antarktische Wasserkörper hat die gleiche Fluoridkonzentration, enthält demnach etwa  $2 \times 10^9$  bis  $2 \times 10^6$  t Fluorid. In der Biomasse des Krills (200 - 500 Megatonnen, damit als einzige (!) Tierart die Biomasse von homo sapiens übersteigend) liegen - ohne abgehäutete Exuvien 0.4 - 1 Megatonnen Fluorid fest. Mit der Entdeckung der hohen Fluoridkonzentration in Krill (1) (mehrere Hundert Milligramm  $F^-$  im Kilogramm) richtete sich das Augenmerk auf die Eignung von Krill für die Ernährung des Menschen (2,3), von dem - solange nicht wirksam entfluoridiert wird - nur wenige Gramm pro Tag verzehrt werden sollen!

Auf der Basis dieser Untersuchungen werden vor allem drei Fragenkomplexe behandelt :

- 1) Wie steht es mit der F-Verteilung in mariner Flora und Fauna ?
- 2) Auf welchen Wegen erreicht ggf. das riesige F-Reservoir der Meere den Menschen ?
- 3) Wie steht es mit der Bioverfügbarkeit von Fluorid bei Mensch und Tier ?

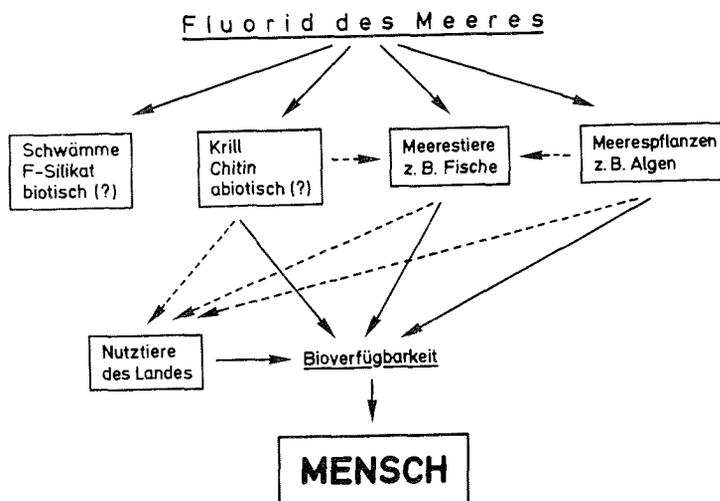
In mariner Fauna kommt  $F^-$  bis zu 11.5 % vor; in zahlreichen Fällen aus ganz unterschiedlichen Tierklassen werden Werte  $> 4000$  mg/kg gefunden. Nur in Ausnahmefällen ist bekannt, in welcher chemischen Verbindung das F enthalten ist, so z. B. in Schwämmen (11.5 %) als Kaliumsilicofluorid. Gerade im Krill fehlt diese Kenntnis, und es muß als eine der beachtlichen Forschungslücken angesehen werden, daß über die chemische Bindungsform von F vielfach nichts bekannt ist.

Gäbe es diese Kenntnis, so wären Fragen nach dem Einlagerungsmechanismus (Herkunft des F; biotisch? abiotisch?) und der Bioverfügbarkeit viel leichter anzugehen.

In mariner Flora kommt  $F^-$  bis über 1 % in einzelnen Algenarten (z.B. Lithothamnium) vor; in antarktischem Plankton, das wir Prof. Suess - Oregon verdanken, fand sich eine Probe bei 800 mg/kg, während 8 andere Proben bei < 15 mg/kg lagen.

Weitere Planktonproben sollten dringend untersucht werden, um so zu klären, welche hohen F-Vorkommen der Fauna auf nutritivem Wege, und welche ggf. abiotisch zustandekommen. Gibt es eine Nahrungskette für Fluorid z. B. beim Krill?

Die Stellung von "marinem" Fluorid ist im nachfolgenden Schaubild angegeben.



Lebensmittel des Menschen sind nicht gut auf Fluorid untersucht. Eigene Analysenwerte für Fischgräten (600-1000mg/kg) als F-determinierender Komponente in Fischmehl und für Tierknochen (250 - 800 mg/kg), z.B. bei Separatorfleisch-Verwendung in die Fleisch- und Wurstwaren gelangend, werden besprochen. Reformhaus-Ware aus verschiedenen Ländern, Meersalz (aus 3 Ländern; mit 2 - 3 mg/kg weniger als 10 % des originären  $F^-$  Gehaltes der Rohlauge ausmachend), Haustierfutter, schließlich auch zahnärztliche Abdruckmassen auf Alginatbasis ( 1 - 1.5 %  $F^-$  ! ) werden mit eigenen Analysen vorgestellt.

Zur Information dienen Angaben zur durchschnittlichen F-aufnahme der Bevölkerung in der Bundesrepublik mit der Nahrung; bei Gegenüberstellung mit den von Fachgesellschaften erarbeiteten Empfehlungen errechnet sich ein Defizit, das dringend der Abdeckung durch z. B. NaF bedarf ! Es werden auch Futtermittel-Verordnung und VDI-Vorschläge für DIN-Normen im Tierfutter vorgestellt, um die nutritiven Aspekte des F in Perspektive zu setzen.

Die Bioverfügbarkeit von Fluorid wird zunächst gemäß Konzept und Meßmethodik diskutiert; die eigenen Arbeiten laufen an Mensch und Ratte. In Auswahl werden die Ergebnisse (2) einer 90-tägigen Fütterungsstudie an Ratten mit Krill vorgestellt. Mit chemischer Analytik (F in Knochen: F in Zähnen; F in Urin und Kot) sowie morphologischen Methoden werden Resultate erhalten, die die hohe Bioverfügbarkeit von  $F^-$  aus Krill an Ratten belegen.

Während die üblichen Versuche an der Ratte mit 3-wöchiger, regelmäßiger Zufuhr noch weitere Bearbeitungszeit erfordern, liegen aus der Studie der Bioverfügbarkeit am Menschen erste Ergebnisse vor : NaF (Bezugsbasis) = 100 %; Krill = ca. 80 %; Fischgräten = ca. 10 %; Knochenmehl = ca. 4 %. Die Versuche werden fortgeführt und sind gleich wichtig für die Vermeidung zu hoher wie für die Gewährleistung ausreichender Fluoridzufuhr. Fest steht schon jetzt, daß die chemische Analyse unserer Lebensmittel eine viel zu hohe F-Zufuhr anzeigt (500 - 700  $\mu\text{g}/\text{Tag}$  für ♀ und ♂ Erwachsene), die um einen er-

nährungsphysiologischen relevanten Betrag wegen der z. T. sehr geringen Bioverfügbarkeit niedriger angesetzt werden muß.

Es wird ein Nomogramm vorgestellt, das es gestattet, bei bekanntem F-Gehalt und bekannter Bioverfügbarkeit abzulesen, wieviel eines Lebensmittels verzehrt werden muß, um bestimmte Fluoridzufuhr zu erreichen, wie sie z. B. bei der Cariesprophylaxe erforderlich sind.

Fluorideinlagerung in Krillpanzer nach Häutung :

Krill-Frischgewicht ca. 1.7 g

Krill-Oberfläche ca. 5 cm<sup>2</sup>

Krill-Schale  $\approx$  2 % des Frischgewichtes  $\approx$  34 mg

in 24 Std. eingelagerte F-Menge  $\sim$  150  $\mu$ g

( von 500 auf 2000 ppm)

das sind 5  $\mu$ g/Std. F-Einbau

bzw. 4 ml Meerwasser-Clearance/Std.

bzw. 1  $\mu$ g/cm<sup>2</sup> Oberfläche x Std. F-Einbau

Daten, die meines Erachtens einen abiotischen Einbau plausibler erscheinen lassen.

O. Christians, Bundesforschungsanstalt für Fischerei, Hamburg

Technologische Probleme der Krillverarbeitung unter dem Aspekt hoher F-Gehalte.

Als Soevik und Braekkan 1979 unerwartet hohe Fluoridkonzentrationen sowohl in den Schalen als auch im Muskelfleisch des Krill nachwiesen, erfuhren die bis dahin erfolgreichen Entwicklungsarbeiten zur Nutzung des Krills als Nahrungsmittel einen erheblichen Rückschlag.

Obwohl eigene Untersuchungen gefriergelagerter Krillproben diese hohen Fluoridkonzentrationen zunächst bestätigten, erschien es uns jedoch biologisch unerklärlich, daß das Muskelfleisch des lebenden Krilltieres mit so hohen Fluoridmengen belastet sein kann. Weitere Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß eine Fluoridwanderung aus den Schalen, den eigentlichen Fluoridträgern, in das Muskelfleisch stattfindet. Während der Antarktis-Expedition 1980/81 konnte nachgewiesen werden, daß das Muskelfleisch des frischen Krills lediglich 5 - 10 mg/kg Fluorid enthält und somit in seinen Fluoridwerten in der Größenordnung von Meerestischen liegt.

Schon innerhalb von 5 Stunden nach dem Fang bei einer Lagerung von + 2 °C verdoppelt sich der Fluoridgehalt im Muskelfleisch durch Fluoridabgabe aus den Schalen. Diese Fluoridwanderung wird auch während der Gefrierlagerung, selbst bei Lagertemperaturen von - 40 °C, nicht unterbunden, wenn auch hier der Grad der Wanderung in Abhängigkeit sowohl von der Lagertemperatur als auch von der Vorbehandlung vor dem Einfrieren, wie Abzentrifugieren der Körpersäfte bzw. Garen durch einen Dämpfprozess, bestimmt wird. Da der Krill jedoch nicht im gefrorenen Zustand weiterverarbeitet werden kann und während des Auftau- und anschließenden Verarbeitungsprozesses eine weitere nicht unerhebliche Fluoridkontaminierung des Muskelfleisches eintritt, wurden wir vor die Aufgabe gestellt, Technologien zu entwickeln bzw. vorhandene für den Krill zu erproben, die es ermöglichen, das Krillfleisch sofort nach dem Fang vollständig von den Schalen zu trennen.

## 1) Krillschälung

Ein Ziel ist und war auch schon vor Bekanntwerden der hohen Fluoridkonzentrationen die Schälung des Krills, d.h. die Gewinnung des unzerstörten Muskelfleisches. Rollenschälmaschinen, wie sie für die Schälung von Tiefseegarnelen zur Verfügung stehen, wurden bereits während der 2. Antarktis-Expedition 1977/78 erprobt. Die Leistung dieser Maschinen mit 50 kg/h Ausbeute reichte jedoch nicht aus, die anfallenden Fangmengen (10 - 20 t/h) in dem erforderlichen Zeitraum zu schälen. Auch eine Verbesserung hinsichtlich der Leistung auf ca. 250 kg/h entspricht noch bei weitem nicht den Erfordernissen. Hinzu kommt, daß bei diesem Verfahren durch Meerwasserspülung erhebliche Aroma- und Eiweißverluste zu verzeichnen sind. Ein in der UdSSR entwickeltes Verfahren zum Schälen des Krills, das nach dem Prinzip der Wasserstrahlpumpe durch Druckverminderung arbeitet ("Venturi-Rohr"), ermöglicht eine saubere Schälung. Der Fluoridgehalt des geschälten Fleisches mit einem Feststoffgehalt von 27 % liegt bei 16 mg F<sup>-</sup> /kg Feuchtsubstanz (60 mg F<sup>-</sup> /kg Trockensubstanz). Aber auch bei diesem Verfahren ist die Ausbeute mit 120 kg/h zu gering. Eine entsprechende Vergrößerung der Anlage findet ihre Begrenzung durch das Raumangebot auf einem Fangschiff.

## 2) Separieren von Dämpfkrill

Die bisherige Produktentwicklung, die von Suppen und Pasteten über Brühwurst und haltbarer, gereifter Krillwurst führte, basiert auf der Verarbeitung einer aus gedämpftem Krill gewonnenen Farce. Die Farce, die einen angenehmen krebsartigen Geschmack besitzt, wird mit einem von der Fischindustrie eingesetzten Grätenseparator gewonnen. Da aus dieser Farce Produkte hergestellt werden können, die bereits heute marktfähig sind, war es von uns von Interesse, zu versuchen, den durch die Restschalen bedingten Fluoridgehalt der Farce von 1000 mg F<sup>-</sup> /kg TS zu senken. Sowohl Versuche zur Reduzierung der Restschalen durch

Einsatz von Separatortrommeln mit verringerter Lochbohrung von 1,3 mm auf 0,8 bzw. 0,4 mm, als auch Versuche, das Fluorid mit Citronensäurelösung aus der Krillfarce auszuwaschen, führten nicht zu dem gewünschten Ergebnis.

### 3) Dekantierte Rohkrillfarce

Eine weitere Möglichkeit zur Gewinnung einer schalenfreien Krillfarce wurde in einem zusätzlichen Dekanterprozess gesehen. Die Dämpfkrillfarce läßt sich jedoch aufgrund ihrer Konsistenz nicht dekantieren, so daß von der Rohkrillfarce ausgegangen werden mußte. Der zunächst von seinen Körpersäften durch Zentrifugieren gereinigte Rohkrill wird mit dem Grätenseparator separiert und somit vom Hauptschalenanteil befreit. Nach Einstellen einer dekantierfähigen Konsistenz durch Zugabe von Wasser erfolgt die Abtrennung der Restschalen im Dekanter. Die so gewonnene Rohkrillfarce liegt in ihrem Schalenanteil unter 0,01 % und der Fluoridgehalt beträgt ca. 100 mg F<sup>-</sup> /kg TS. Sowohl Durchsatz als auch Ausbeute bei diesem Verfahren entsprechen den Anforderungen. Das Problem liegt jedoch in der begrenzten Möglichkeit, aus diesem Produkt schmackhafte Lebensmittel herzustellen. Die durch den Verarbeitungsprozess in der Farce homogenisierten Fermente führen zu einem schnellen Eiweißabbau und zur Bildung unangenehmer Geschmacksstoffe. Bei sofortiger Inaktivierung der Fermente durch eine Mikrowellenkoagulation steht uns jedoch mit dieser fluoridarmen dekantierten Rohkrillfarce ein Eiweißrohstoff zur Verfügung, der nach Entwicklung neuer Lebensmitteltechnologischer Verfahren zu wertvollen Nahrungsmitteln aus dem Meer verarbeitet werden kann.

Trotzdem bleibt es ein Ziel weiterer Entwicklungsarbeit, einen Großteil der Krillfänge sofort an Bord mit Schälmaschinen verarbeiten zu können, da das durch eine Schälung unversehrte Muskelfleisch für die Herstellung sensorisch einwandfreier und vielseitiger Lebensmittel unter Anwendung bereits erprobter Technologien der Fisch- und Fleischwirtschaft geeignet ist.

D. Adelong und B. Culik, Institut für Meereskunde, Kiel.

### Diskussion und Ausblick

Die Methodik der Fluorbestimmung war eines der wichtigsten Themen der Diskussion, da sowohl beim Aufschluß als auch bei der quantitativen Fluorbestimmung von den verschiedenen Arbeitsgruppen unterschiedliche Methoden angewendet werden. Sie unterscheiden sich in ihrem Aufwand und ihrer Genauigkeit. Die Wahl der Methode hängt u. a. vom Untersuchungsmaterial ab, z. B. Sediment, Meerwasser oder biologisches Material. Nicht immer ist die höchste Genauigkeit erforderlich.

Bei den dargestellten Untersuchungen werden folgende Aufschlußverfahren verwendet : Trochene Veraschung. Sie erfolgt am besten in einem gasdichten, mit Platinblech ausgekleidetem Muffelofen. Bei nicht ausgekleideten Öfen können durch Ca-Zusätze Verluste durch Reaktion des Fluors mit dem Wandmaterial vermieden werden. Verluste sind auch abhängig von dem Siliciumgehalt und der Alkalinität der Probe.

Bei der Naßveraschung werden zum Aufschluß Salzsäure oder Perchlorsäure verwendet. Die Fluorextraktion erfolgt wie bei der Trockenveraschung mit einem Silanolkomplex und die Rückextraktion üblicherweise mit Ammoniak.

Die Pyrohydrolyse mit Temperaturen über 1000 °C hat sich in der Geologie als geeignete und relativ schnelle Methode bewährt, mit der Fluor auch aus sehr festen Bindungen in einer Silikatmatrix freigesetzt werden kann. In der Arbeitsgruppe Siebert wird der Aufschluß mit HCl in der Wurzschmitt-Bombe verlustfrei durchgeführt. Die quantitative Bestimmung wird in den meisten Labors potentiometrisch mit einer ionensensitiven Fluoridelektrode durchgeführt. Wegen der größeren Genauigkeit bei niedrigen Fluorkonzentrationen bevorzugt man in der Meereschemie das photometrische Verfahren, bei dem das Fluorid-ion an einen Alizarin-Komplex gebunden wird.

In Würzburg wird als weiteres empfindliches Verfahren die Gaschromatographie verwendet. Ihr besonderer Vorteil besteht darin, daß bereits eine Probenmenge von 1 mg genügt.

Wenn auch die Auswahl der Methode oft von dem vorliegenden Material abhängig ist, so herrscht doch Einigkeit darüber, daß auf Vorschlag von G.Troll ein Methodenvergleich zwischen den verschiedenen Labors zur Bewertung der Meßergebnisse durchgeführt werden soll. Zu diesem Zweck soll homogene Krillfarce von Dr. Christians an die einzelnen Labors verschickt und die Bestimmungsergebnisse miteinander verglichen werden.

Problematisch kann die Probenmenge sein, die zur Bestimmung eingesetzt wird. Aus zu großen Mengen resultieren oft zu niedrige Werte. Eine Einwaage von 20 - 40 mg bezogen auf das Trockengewicht ist günstig. Generell wird der höchste F-Wert bei einer Bestimmung als der beste angesehen.

Ein Vergleich von Ergebnissen ist oft wegen der unterschiedlichen Bezugsgröße nicht möglich. So beziehen einige Labors ihre Fluorkonzentration nur auf Frischgewicht, andere nur auf Trockengewicht. Es wird daher empfohlen, in Zukunft jeweils den entsprechenden Umrechnungsfaktor für das jeweilige Organ anzugeben.

Zur Beantwortung der Frage nach der Art und Weise, wie das Fluor in die Krillkutikula gelangt und wie es dort gebunden ist, wurden mehrere Verfahrensweisen diskutiert. Prof. Langer schlug vor, radioaktives Fluor auf die Kutikula frisch gehäuteten Krills und auf abpräparierte Kutikula aufzubringen und sofort danach die Aktivität in der Kutikula zu messen. Wegen der kurzen Halbwertszeit des Fluors müssen diese Arbeiten direkt am Reaktor durchgeführt werden, wobei dort auch Hältungsmöglichkeiten für den Krill vorhanden sein müssen. Wegen der Schwierigkeiten bei der Beschaffung von lebendem Krill kommt für diese Versuche nur die nordische Art *Meganyctiphanes norvegica* in Frage. Allgemein wird vermutet, daß das Fluor nicht durch einen aktiven Prozess in die Kutikula eingelagert wird.

Um herauszufinden, wie das Fluor in der Kutikula gebunden ist, könnten Austauschversuche mit anderen Ionen weiterhelfen. Ungeeignet ist zur Identifizierung des Fluors in der Kutikula die Röntgenfluoreszenzanalyse, da die Ordnungszahl des Fluors zu niedrig ist. Bis zur Klärung der Bindungsform läßt sich auch die Frage nach einer möglichen Funktion des Fluors in der Kutikula nicht klären.

Es muß damit gerechnet werden, daß lediglich aufgrund struktureller Gegebenheiten eine Fluorakkumulation in der Kutikula erfolgt, ohne daß ihr eine funktionelle Bedeutung zukommt. Laufende Versuche von A. Keck mit Krill in fluorfreiem Wasser, sollen einen Hinweis auf die Notwendigkeit von Fluor für den Krill ergeben. Versuche mit erhöhter Fluoridkonzentration des Hälterungswassers führten zum Tode von *M. norvegica* und zwar meist im Zusammenhang mit einer Häutung, so daß Fluor auch für *M. norvegica* toxisch wirkt.

Zustimmung findet der Vorschlag, das Fluorproblem nicht nur auf den Krill zu beschränken, sondern auch die anderen antarktischen Tiere, sowie das Phytoplankton in die Untersuchung mit einzubeziehen und auch die bisher nur sporadischen Meerwasser- und Sedimentbestimmungen auszuweiten, um so eine Gesamtbilanz des Fluors für das antarktische Ökosystem zu erstellen. Ferner besteht Einigkeit darüber, dieses Rundgespräch in 2-3 Jahren zu wiederholen.

## Anhang

G. Troll, Mineralogisch-Petrographisches Institut, München

### Konzept der Untersuchungen zur Fluorverteilung in antarktischen Meeressedimenten und zum biogenen Kreislauf des Fluors.

1. Fluoridkonzentrationen in rezenten und subrezentem Sedimenten der Weddell- und Scotia See : Es ist daran gedacht, pauschale Gehalte und die Konzentrationen einzelner Korngrößenfraktionen zu messen, um das Bindungsverhalten des Fluoridions an silikatische, karbonatische und evtl. phosphatische Matrix unter polaren Bedingungen zu erkunden.
2. Soweit Proben erhältlich sind, sollen Messungen an den biologischen Gliedern der antarktischen marinen Nahrungskette vorgenommen werden. Ungewißheit besteht noch weitgehend darüber, welche Rolle das Plankton innerhalb des Fluoridkreislaufes spielt.
3. Es sind neue Methoden der Fluorid-Mikroanalyse zu erarbeiten oder auf einen möglichen Einsatz zu prüfen, um Fluorid mit ausreichender Genauigkeit auch in kleinen Substanzen nachweisen zu können. Die Analytik ist die unumgängliche Voraussetzung, Mechanismen von Austauschvorgängen aufzuspüren.

Es wird im wesentlichen darauf ankommen, repräsentatives Probenmaterial aus der Weddell-See zu erhalten und zwar zumindest in einem Profil von der Küste in den tieferen Schelfbereich.

Es sind die anorganischen Kompartimente des Ökosystems zu analysieren im Hinblick auf die Frage, wo das Fluor fixiert ist. Als Ziel ist gesetzt, detritisch ererbtes Fluor von adsorptiv aus dem Meerwasser oder durch Anlagerung organischer Partikel gebundenes Fluor zu trennen und dabei auch die Bor-gehalte authigener Minerale kennenzulernen. Austauschexperimente von Fluoridionen mit Meerwasser bei unterschiedlichen

Temperaturen können die Frage klären helfen, welchen Stellenwert man solchen Vorgängen z. B. bei Tonmineralen, organischer Substanz etc. einräumen muß.

Größere Anstrengungen scheinen notwendig, Fluoridspurengehalte in Substanzmengen von 100 mg und darunter bestimmen zu können, und zwar auch in silikatischem Material. Es ist nämlich erforderlich, Fluoridkonzentrationen einzelner, nicht als Hauptgemengteile klastischer Sedimente auftretender authigener Minerale zu erfassen, um die Mechanismen des Fluorideinbaus bei Sedimentation und Diagenese verstehen zu lernen. Neben Fluor gilt dem Verhalten von Bor unser besonderes Augenmerk, gerade im Hinblick auf antarktische Verhältnisse.

In polaren Meeren ist die Bildung von Schichtsilikatmineralen minimal. Der Hauptbestand der Sedimente ist klastisch. Produktion an Karbonat fehlt. Mikroorganismen im Sediment sind bis auf Kieselskelettbildner (Diatomeen) relativ selten. Es wird bei unseren Untersuchungen daher Hauptziel sein, die marine Geochemie des Fluors auf höhere Breiten auszudehnen und damit einen Beitrag zur Erforschung des antarktischen Ökosystems zu leisten.

Dabei muß in Kooperation im Auge behalten werden, daß der anorganische Teil des geochemischen Kreislaufs des Fluors mit dem biogenen Kreislauf zusammenwirkt.

Literaturverzeichnis

- ANDERSSON, J. G. et SAHLBOM, N. (1898): Sur la teneur en fluor des phosphorites suédoises.  
Bull. Geol. Inst. Univ. Upsala 4, 79 - 87
- ANTIA, N. J. and M. E. KLUT (1981): Fluoride addition effects on euryhaline phytoplankter growth in nutrient-enriched seawater at an estuarine level of salinity. *Botanica Mar.*, 24, 147-152
- AOKI, K. et al. (1981): Fluorine geochemistry of basaltic rocks from continental and oceanic regions and petrogenic application.  
*Contr. Mineral. Petrol.*, 76, 53-59
- BARBARO, A., A. FRANCESCON AND B. POLO (1981): Fluoride distribution along chlorinity gradients in Baltic Sea waters.  
*Finn. Mar. Res.* 248, 129-136
- BATURIN, G. N. (1982): Phosphorites on the sea floor.  
Elsevier, 343 pp
- BIDIGARE, R. R., M. A. JOHNSON, J. D. GUFFY and D. C. BIGGS (1981): Nutrient chemistry of ammonium in antarctic surface waters.  
*Antarctic J. U.S.*, 16, 168-170
- BOWEN, V. T. and SUTTON, D. (1951): Comparative Studies of Mineral Constituents of Marine Sponges.  
*J. Mar. Res.* 10, (2), 153-167
- BOYLE, D. R. (1981): The analysis of fluorine in geochemical exploration.  
*J. Geochem. Explor.*, 14, 175-197

- BREWER, P. G., D. SPENCER, D.W. and WILKNISS, P. E. (1970):  
Anomalous Fluoride Concentrations in the North  
Atlantic.  
Deep-Sea Research 17, 1-7
- BUCHHOLZ, F. (1982): Drach's Molt Staging System Adapted for  
Euphausiids.  
Mar. Biol. 66, 301-305
- CARPENTER, R. (1969): Factors controlling the marine  
geochemistry of fluorine.  
Geochim. Cosmochim. Acta, 33, 1153-1167
- CHRISTIANS, O. und M. LEINEMANN (1980): Untersuchungen über  
Fluor im Krill (*Euphausia superba*).  
Inform. Fischw. 6, 254-260
- CHRISTIANS, O., M. LEINEMANN und M. MANTHEY (1981): Neue  
Erkenntnisse über den Fluorgehalt im Krill  
(*Euphausia superba* DANA)  
Inform. Fischw. 2, 70-72
- CONNELL, A. D. and D.D. AIREY (1982): The chronic effects  
of fluoride on the estuarine amphipods  
*Grandidierella lutosa* and *G. lignorum*.  
Wat. Res. 16, (8) 1313-1317
- DEACON, G. (1977): The Antarctic Ocean.  
Interdisciplinary Science Review, 2, 109-123
- ELGQUIST, B. and M. WEDBORG (1978): Stability constants  
of  $\text{NaSO}_4^-$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgF}^+$ ,  $\text{MgCl}^+$  ion  
pairs at the ionic strength of seawater by  
potentiometry.  
Mar. Chem., 6, 243-252

- FELLENBERG, TH. V. (1948): Zur Frage der Bedeutung des Fluors für die Zähne.  
Mitt. Lebensm.-unters. Hyg. 34, 124-182
- FROELICH, P. N., K. A. KIM, R. JAHNKE, W. C. BURNETT, A. SOUTAR, M. DEAKIN (1983): Pore water fluoride in Peru continental margin sediments: uptake from sea water.  
Geochim. Cosmochim. Acta (submitted)
- GORDON, A. L., D. T. GEORGI and H. W. TAYLOR (1977): Antarctic Polar Front Zone in the Western Scotia Sea-Summer 1975.  
Journal of Physical Oceanography, 7, 309-328
- GREENHALGH, R. and J. P. RILEY (1963): Occurrence of abnormally high fluoride concentrations at depth in the oceans.  
Nature, 197, 371-372
- GREGSON, R. P., B. A. BALDO, P. G. THOMAS, R. J. QUINN, P. R. BERGQIST, J. F. STEPHENS and A. R. HORNE (1979): Fluorine is a major constituent of the marine sponge *Halichondria moorei*.  
Science, 206, 1108-1109
- HARBO, R. M., F. T. McCOMAS and J. A. J. THOMPSON (1974): Fluoride concentrations in two Pacific Coast inlets - an indication of industrial contamination.  
J. Fish. Res. Bd. Can., 31, 1151-1154
- HEMPEL, G. and M. MANTHEY (1981): On the fluoride content of larval Krill (*Euphausia superba*.)  
Meeresforschung, 29, 60-63
- ICHIKUNI, M. (1979): Uptake of fluoride by aragonite.  
Chem. Geol., 27, 207-214

- KLEMENT, R. (1935): Der Fluorgehalt der Knochen und Zähne.  
Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2012-2019
- KLUT, et al. (1981): Abnormal ultrastructural features of a marine dinoflagellate adapted to grow successfully in the presence of inhibitory fluoride concentration.  
J. Protozool., 28, 406-414
- KNUTZEN, J. (1980): Effects of fluoride and PAH from the sea water scrubber effluent of an aluminium smelter (on algae and *Patella vulgata*).  
Arbok Norsk. Inst. Vannforsk., 1979, 69-76
- KREMLING, K. (1969): Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Meerwassers aus der Ostsee, I. Frühjahr 1966.  
Kieler Meeresforsch., 25, 81-104
- KREMLING, K. (1970): Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Meerwassers aus der Ostsee, II. Frühjahr 1967 - Frühjahr 1968.  
Kieler Meeresforsch., 26, 1-20
- KREMLING, K. (1972): Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Meerwassers aus der Ostsee, III. Frühjahr 1969 - Herbst 1970  
Kieler Meeresforsch., 28, 99-118
- KÜHL, J., I. NITTINGER u. G. SIEBERT (1978): Verwertung von Krillschalen in Fütterungsversuchen an der Ratte.  
Arch. Fisch. Wiss. 29, Nr. 1/2, 99-103
- LIVINGSTONE, D. A. (1963): Chemical composition of rivers and lakes. Data of geochemistry.  
U.S. Geol. Survey Prof. Pap. 440 G, G 1 - G 64
- LOWENSTAM, H. A., and D. McCONNELL (1968): Biologic precipitation of fluorite.  
Science, 162, 1496-1498

- McCANCE, R.A. and MASTERS, M. (1937): The Chemical Composition and the Acid Base Balance of Archidoris britannica. J. Mar. Biol. Assoc. 22, 273-279
- McCONNELL, D.(1963): Inorganic constituents in the shell of the living Branchiopod *Lingula*. Geol. Soc. Am. Bull., 74, 363-364
- MILLER, G. R., and D. R. KESTER (1976): Sodium fluoride ion-pairs in seawater. Mar. Chem., 4, 67-82
- MORRIS, D. and A. KECK (1983): Preliminary Studies on the Molt Cycle of *Euphausia superba*. eingereicht bei Meeresforsch.
- MURRAY, F. (1981): Fluoride cycles in an estuarine ecosystem. Sci. total Environ., 17, 223-241
- NICHOLSON, K. (1983): Fluorine determination in geochemistry: errors in the electrode method of analysis. Chem. Geol., 38, 1-22
- NORDSTROM, D. K., and E. A. JENNE (1977): Fluorite solubility equilibria in selected geothermal waters. Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 175-188
- NOWLIN, W. D., T. WHITWORTH and R. D. PILLSBURY (1977): Structure and transport of the Antarctic Circum Polar Current at Drake Passage from short-term measurements. Journal of Physical Oceanography, 7, 788-802
- OEHLENSCHLÄGER, J. u. M. MANTHEY (1982): Fluoride content of antarctic marine animals caught off Elephant Island. Results of the Antarctic Expedition 1981 of the Federal Republic of Germany with FRV "Walther Herwig"

- OELSCHLÄGER, W., L. FEYLER, H. SCHENKEL, E. MOSER und  
D. SEIDEL (1982): Das Nahrungsfluor in toxikolo-  
gischer Hinsicht. Teil I: Die Fluorgehalte von  
Nahrungsmitteln tierischer Herkunft und deren Be-  
einflussung durch erhöhte Fluoraufnahmen.  
Staub-Reinheit. Luft 42, (10) 382-389
- OLIVEIRA, L., N. J. ANTIA and T. BISALPUTRA (1978):  
Culture studies on the effects from fluoride  
pollution on the growth of marine phytoplankters.  
J. Fish. Res. Bd. Can., 35, 1500-1504
- OSKARSSON, N. (1980): The Interaction between Volcanic Gases  
and Tephra: Fluorine adhering to Tephra of the  
1970 Hekla Eruption.  
J. Volkanol. Geotherm. Res. 8, 251-266
- PANKHURST et al. (1980): The effect of a fluoride effluent  
on marine (encrusting organisms and Krill, sole,  
brine shrimp and bivalves).  
Environ. Pollut. (Ser. A), 23, 299-312
- RILEY, J. P. (1965): The occurrence of anomalously high  
fluoride concentrations in the North Atlantic.  
Deep-Sea Res., 12, 219-220
- RILEY, J. P. (1975): Analytical chemistry of sea water.  
In: Chemical Oceanography, Vol. 3, J. P. Riley  
and G. Skirrow, eds. Academic Press, London,  
pp. 193-514
- RIX, C. J., A. M. BOND, and J. D. SMITH (1976): Direct  
determination of fluoride in sea water with  
a fluoride selective ion electrode by a method  
of standard additions.  
Anal. Chem., 48, 1236-1239

- ROBINSON, R. A. and R. G. BATES (1979): Single-ion activities in aqueous solutions analogous to sea water.  
Mar. Chem., 7, 281-288
- Roesler, H. J. and H. LANGE (1972): Geochemical Tables.  
Elsevier, Amsterdam, 468 pp
- ROWE, E. L. and J. G. SCHILLING (1979): Fluorine in Iceland and Reykjanes Ridge basalts.  
Nature, 279, 33-37
- SCHNEPPENHEIM, R. (1980): Concentration of Fluorids in Antarctic Animals. Meeresforsch. (Reports on Mar. Res.) 28, (2-3)m 179-182
- SHISHKINA, O. V. (1966): Fluorine in oceanic sediments and their pore solutions.  
Geochem. Int. 3, 152-159
- SHISHKINA, O. V., G. N. BATURIN and V. S. BYKOVA (1972): Fluorine in the sediments and ooze water of highly productive parts of the oceans.  
Geokhimiya, 8, 988-996
- SIEBERT, G. et al. (1981): Fütterungsstudie mit Krill (Euphausia superba Dana) an Ratten unter besonderer Berücksichtigung von Fluorid.  
Arch. Fisch. Wiss. 32, 1/3, 43-57,
- SIEBERT, G. et al. (1981): Fütterungsstudie mit Krill an Ratten unter besonderer Berücksichtigung von Fluorid.  
In Noelle, H. (Hrsg.): Nahrung aus dem Meer, 99-118, Springer, Berlin, Heidelberg, New York
- SIEBERT, G. (1982): Bewertung der Fluoridzufuhr beim Menschen. Ernährungs-Umschau 29, Nr. 2, 38-41

- SOEVIK, T. and O. R. BRAEKKAN (1979): Fluoride in Antarctic Krill (*Euphausia superba*) and Atlantic Krill (*Meganyctiphanes norvegica*)  
J. Fish. Res. Board Can. 36, 1414-1416
- SUESS, E. (1981): Phosphate regeneration from sediments of the Peru continental margin by dissolution of fish debris.  
Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 577-588
- SZEWIELOW, A. (1981): Fluoride in Krill (*Euphausia superba* DANA)  
Meeresforsch., 28, 244-246
- TURNER D. R., A. G. DICKSON and M. WHITFIELD (1980):  
Water-rock partition coefficients and the composition of natural waters - a reassessment.  
Mar. Chem. 9, 211-218
- VINOGRADOV, A. P. (1953): The Elementary Chemical Composition of Marine Organisms. Sears Foundation for Marine Research, Yale University New Haven, Conn.
- WARNER, T. B. (1971): Normal fluoride content of sea water.  
Deep-Sea Res., 18, 1255-1263
- WHITFIELD, M. (1975): The electroanalytical chemistry of sea water. In : Chemical Oceanography, Vol. 4, J. P. Riley and G. Skirrow, eds.  
Academic Press, pp. 1-154
- WILKNISS, P. E., T. B. WARNER and R. A. CARR (1971): Some aspects of the geochemistry of F, Fe and Mn in coastal waters and in fresh-water springs on the south east coast of Hawaii.  
Mar. Geol., 11, M 39 - M 46

- WITTSTOCK, R. R. and W. ZENK (1983): Some current observations and surface T/S distributions from the Scotia Sea and the Bransfield Strait during early austral summer 1980/81, "Meteor"-Forschungsergebnisse, A, zum Druck eingereicht.
- WRIGHT, D. A. and DAVISON, A. W. (1974): Fluoride in Marine Animals.  
Mar. Poll. Bull. 5, (8), 119-121
- WRIGHT, D. A. and A. W. DAVISON (1975): The accumulation of fluoride by marine and intertidal animals.  
Environ. Poll. 8, 1-13
- ZENK, W. (1978): Der antarktische Wasserring - die bedeutendste Quelle der Weltmeere.  
Umschau, 19, 607-609