

**Untersuchungen zur Chrom-Speziation
in Meerwasser, Meereis und Schnee aus
ausgewählten Gebieten der Arktis**

**Investigations of the specification of
chromium in sea water, sea ice and snow
in selected areas of the Arctic**

Heide Giese

**Ber. Polarforsch. 240 (1997)
ISSN 0176 - 5027**

Heide Giese

Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung
Columbusstraße, 27568 Bremerhaven

Die vorliegende Arbeit ist die inhaltlich unveränderte Fassung einer
Dissertation, die im September 1996 dem Fachbereich Biologie/Chemie der
Universität Bremen vorgelegt wurde.

INHALTSVERZEICHNIS

Zusammenfassung.....	V
Summary.....	VII
Begriffs- und Abkürzungsverzeichnis.....	IX
1. Einleitung	1
1.1 Problemstellung.....	2
2. Theoretischer Hintergrund	4
2.1 Spuremetalle in der Umwelt.....	4
2.2 Spuremetalle in der Arktis.....	8
2.3 Metallspeziation.....	10
2.4 Chrom.....	12
2.4.1 Vorkommen und Verwendung des Chroms.....	12
2.4.2 Quellen und Senken.....	13
2.4.3 Biologische und toxikologische Eigenschaften des Chroms.....	15
2.5 Chemie des Chroms	16
2.5.1 Chrom (III).....	16
2.5.2 Chrom (VI).....	17
2.5.3 Reaktionen des Chroms in der Atmosphäre.....	18
2.5.4 Reaktionen des Chroms im Meerwasser.....	19
3. Methoden zur Analytik des Chroms.....	23
3.1 Übersicht der instrumentellen Verfahren	23
3.1.1 Atomabsorptionsspektrometrie (AAS).....	25
3.2 Trennverfahren.....	27
3.2.1 Prinzip der Flüssig-flüssig-Extraktion	29
4. Experimentelle Arbeiten.....	32
4.1 Reinigung der Probenahmematerialien und Reagenzien.....	32
4.2 GFAAS-Parameter	34
4.3 Entwicklung und Optimierung der Cr(VI)-Bestimmung mittels Flüssig-flüssig-Extraktion.....	36
4.3.1 Versuche in Reinstwasser.....	37
4.3.1.1 Optimierung.....	37

4.3.1.2	Wiederfindungsraten.....	40
4.3.2	Versuche in realer Probenmatrix.....	40
4.3.2.1	Komplexierung in Schneematrix.....	40
4.3.2.2	Untersuchung einer möglichen Cr(III)-Mitextraktion.....	42
4.3.2.3	Cr(VI)-Stabilität in nicht acidifizierten Schneeproben.....	43
4.3.2.4	Extraktion von Meerwasser.....	46
4.3.2.5	Wiederfindungsraten.....	47
4.4	Entwicklung und Optimierung der Cr(III)-Bestimmung mittels Flüssig-flüssig-Extraktion nach vorheriger Oxidation.....	48
4.4.1	Versuche in Reinstwasser.....	50
4.4.1.1	Optimierung.....	50
4.4.1.2	Wiederfindungsraten.....	52
4.4.2	Versuche in realer Probenmatrix.....	53
4.4.2.1	Wiederfindungsraten aus Schnee- und Meerwasserproben.....	53
4.5	Gleichzeitige Bestimmung von Cr(VI) und Cr(III).....	54
4.6	Anwendung des optimierten Cr(VI)-Extraktionsverfahrens auf die Bestimmung anderer Metalle.....	60
4.7	Blindwerte und Nachweisgrenzen.....	66
4.8	Zusammenfassung der experimentellen Arbeiten.....	68
5.	Felduntersuchungen.....	72
5.1	Untersuchungsgebiete.....	72
5.1.1	Ny-Ålesund, Spitzbergen.....	72
5.1.2	Grönlandsee und Framstraße.....	74
5.1.3	Schmelzwassertümpel.....	75
5.2	Probenahme.....	77
5.2.1	Schnee.....	77
5.2.2	Oberflächenmeerwasser.....	78
5.2.3	Schmelzwassertümpel.....	80
5.3	Probenaufarbeitung.....	80
5.3.1	Meerwasser und Schmelzwassertümpel.....	80
5.3.2	Mariner Schwebstoff.....	81
5.3.3	Schnee.....	81
5.4	Bestimmung der Nährstoffe.....	82
5.5	Bestimmung des Chlorophyll <i>a</i>	82
5.6	Bestimmung von physikalischen Parametern.....	83

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen	84
6.1 Schnee auf Spitzbergen.....	84
6.1.1 Spurenmittelbestimmung aus deponiertem Schnee am Kongsfjord	84
6.1.2 Bestimmung von gelöstem Cr(VI), Cr(III) und Gesamtchrom sowie partikulärem Chrom aus deponiertem Schnee.....	89
6.1.3 Spurenmittelgehalte in deponiertem Schnee auf dem Zeppelinberg	94
6.1.4 Chrom-Bestimmung in Totaldepositionsproben.....	99
6.1.5 Blei, Cadmium, Kupfer und Nickel in Totaldepositionsproben.....	106
6.2 Diskussion der Ergebnisse.....	111
6.2.1 Einfluß lokaler Quellen auf den Spurenmittelgehalt in deponiertem Schnee am Kongsfjord.....	111
6.2.2 Jahreszeitliche Variationen des Spurenmittelgehalts in Schneeproben des Zeppelinberges.....	115
6.2.3 Verteilung der Chromspezies in Schnee- und Totaldepositionsproben	117
6.2.4 Literaturvergleich	119
6.3 Meerwasser und Schmelzwassertümpel der Grönlandsee und Framstraße	123
6.3.1 Oberflächenmeerwasser der Grönlandsee.....	123
6.3.1.1 Salzgehalt-, Temperatur-, Nährstoff- und Chlorophyll <i>a</i> - Verteilung	123
6.3.1.2 Horizontale Verteilung von Cr(III), Cr(VI) und Gesamtchrom der gelösten Phase sowie des partikulär gebundenen Chroms	126
6.3.1.3 Einfluß der Nährstoff- und Chlorophyll <i>a</i> - Konzentrationen auf die Chromverteilung	127
6.3.1.4 Horizontale Verteilung von Blei, Cadmium, Kupfer und Nickel der gelösten Phase	130
6.3.2 Schmelzwassertümpel.....	134
6.3.2.1 Bestimmung der Nährstoffe, Chlorophyll <i>a</i> , Salzgehalt und Temperatur	134
6.3.2.2 Bestimmung von Cr(VI), Cr(III) und Gesamtchrom der gelösten Phase	137
6.3.2.3 Bestimmung von Blei, Cadmium, Kupfer und Nickel der gelösten Phase	138
6.3.3 Diskussion der Ergebnisse.....	144

6.3.3.1	Vergleich und Diskussion der Cr(III)-und Cr(VI)- Konzentrationen mit dem Salzgehalt, Nährstoff- und Chlorophyll <i>a</i> - Gehalt im Oberflächenwasser der Grönlandsee....	144
6.3.3.2	Vergleich der Chromspeziesverteilung im Oberflächen- wasser mit der Verteilung von Cadmium und Kupfer	147
6.3.3.3	Gegenüberstellung und Diskussion der Cr(III)/Cr(VI)- Verhältnisse von Schmelzwassertümpeln und Oberflächenmeerwasser.....	152
6.3.3.4	Vergleich der Blei-, Cadmium-, Kupfer- und Nickel- Konzentrationen in Schmelzwassertümpeln und im Oberflächenmeerwasser.....	155
6.3.3.5	Literaturvergleich	157
7.	Abschlußdiskussion	160
7.1	Verteilung des Chroms in der Arktis.....	160
8.	Ausblick	165
9.	Literaturverzeichnis	167
10.	Anhang	189
	Danksagung	194

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals die Verteilung von Chrom-Spezies in Meerwasser, Meereis und Schnee in ausgewählten Gebieten der Arktis untersucht. Dazu wurde Probenmaterial an der arktischen Forschungsstation des Alfred-Wegener-Instituts in Ny-Ålesund auf Spitzbergen sowie während der Expedition ARK X/1 mit FS "Polarstern" gewonnen.

Um die getrennte Bestimmung löslicher Cr(III)- und Cr(VI)-Verbindungen durchzuführen, wurde die in der Meerwasseranalytik verwendete Methode der Flüssig-flüssig-Extraktion für die Speziestrennung modifiziert und die Proben anschließend mit der Atom Absorption Spektrometrie (GF-AAS) gemessen. Im Gegensatz zu anderen Verfahren, die den Gehalt einer Chrom-Spezies und den Gesamtchrom-Gehalt ermitteln, war es mit der Flüssig-flüssig-Extraktion erstmals möglich, experimentell den Gehalt der Cr(VI)- und Cr(III)-Spezies aus einer Probe zu erfassen. Unter den optimierten Bedingungen betragen die Wiederfindungsraten in dotierten Schnee- und Meerwasserproben für Cr(VI) 89 - 95 % und für Cr(III) 89 %. Zur Überprüfung der Methode wurden die aus den Summen der separaten Cr(VI)- und Cr(III)-Messungen rechnerisch ermittelten Gesamtchrom-Konzentrationen mit den Gehalten der experimentellen wertigkeits-unspezifischen Chrom-Bestimmungen verglichen. Hierbei stimmten die Konzentrationen durchschnittlich zu 95 % überein. Die Einbindung der Chrom-Speziation in eine Multielementanalytik war für Meerwasserproben möglich. Die Wiederfindungsraten der Blei-, Cadmium-, Kupfer- und Nickel-dotierten Meerwasserproben betragen 78 - 92 %. Aus Schneematrix gelang es dagegen nicht, gleichzeitig mit der Cr(VI)-Bestimmung auch andere Metalle quantitativ zu erfassen. Hier lieferte die Flüssig-flüssig-Extraktion nur 42 - 75 % der durch thermische Anreicherung erhaltenen Konzentrationen.

Die Ergebnisse der Felduntersuchungen dieser Arbeit zeigen, daß Chrom hauptsächlich mit dem einfließenden West-Spitzbergenstrom in den arktischen Ozean transportiert wurde. Abschmelzendes Meereis stellte im Gegensatz dazu, obwohl es infolge sommerlicher Schmelzprozesse zu Chrom-Anreicherungen in den Tümpeln kam, eine zu vernachlässigende Eintragsquelle dar. Gleiches galt auch für den atmosphärischen Eintrag über trockene und nasse Deposition. Generell unterschieden sich Schnee,

Schmelzwassertümpel und Meerwasser in ihrer Chrom-Speziesverteilung. Im Schnee war Chrom zu 60 - 92 % partikulär fixiert. In Schneeproben konnte gezeigt werden, daß der Anteil der partikulären Chrom-Verbindungen bei zunehmenden Eintrag trocken deponierter Stoffe und infolge der Schneemetamorphose von 76 % auf 91 % anstieg. Gleichzeitig sanken die Konzentrationen der löslichen Cr(VI)-Spezies in diesen Proben von 7 % auf 2 %. Im Meerwasser betrug die löslichen Anteile der Chrom-Spezies in Abhängigkeit der Nährstoffverteilung und dem Gehalt an organischem Material 70 - 90 %. Hier zeigte sich, daß Chrom unter Speziesumwandlung an biogeochemischen Prozessen beteiligt war. So war die Cr(III)-Spezies in den produktionsreichen Gebieten der Grönlandsee zu 60 - 90 % vertreten, während sich die produktionsarmen Wassermassen durch einen Gehalt der toxischen Cr(VI)-Komponente von 80 % auszeichneten. Die Schmelzwassertümpel enthielten unabhängig von den hydrographischen Bedingungen und den Nährstoffverteilungen 43 % partikulär fixierte Chrom-Verbindungen, 49 % lösliche Cr(III)- und 8 % lösliche Cr(VI)-Spezies.

In dieser Arbeit wurden in Schneeproben aus Spitzbergen Metall-Konzentrationen der anthropogenen Elemente im ng/kg-Bereich beobachtbar, ein Konzentrationsbereich der erstmals realistischen Größenordnungen entspricht. Die Chrom-Gehalte lagen hier im Bereich der natürlichen Hintergrund-Konzentration, eingetragen durch Erdkrustenverwitterung. Gleiches galt für Eisen, Kupfer und Nickel. Cadmium und Blei waren dagegen im Schnee anthropogenen Ursprungs. Alle Elemente zeigten saisonal variierende Anreicherungen im Schnee. Dabei lagen die Maxima der anthropogenen Elemente im Frühjahr während im Herbst die Erdkrustenverwitterung die dominierende Quelle war. Nicht eindeutig konnte der Einfluß von Aktivitäten im Ort Ny-Ålesund auf den Spurenmetall-Gehalt des Schnees nachgewiesen werden. Der Blei-Eintrag durch Emissionen des Kfz-Verkehrs kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

In der Grönlandsee zeigte sich, daß abschmelzendes Meereis einen signifikanten Eintrag des Bleis ins Oberflächenmeerwasser bewirkte. Im Oberflächenwasser variierten hier die Blei-Konzentrationen außerdem in Abhängigkeit von atmosphärischen Bedingungen. Die Verteilungen von Cadmium und Kupfer im Oberflächenmeerwasser waren dagegen mit den hydrographischen Änderungen verbunden.

Summary

For the first time different chromium species were studied in sea water, sea ice and snow of the Arctic, in order to get information about their distribution in this region. The samples were taken at the German Arctic Research station (Koldewey-Station) in Ny-Ålesund at Spitsbergen and during the expedition ARK X/1 with the research vessel "RV Polarstern". Both, the Koldewey station and the research vessel "Polarstern" are operated by the Alfred-Wegener-Institute, Bremerhaven.

The liquid-liquid extraction followed by Atomic Absorption Spectrometry (AAS), a method for matrix separation from seawater samples, was modified for the separation of Cr(VI) and Cr(III). Contrary to other methods determining the content of total chromium and only for one species, the liquid-liquid extraction allowed for the first time an experimental determination of both species in the same sample. In contrast other methods determined the content of total chromium and only for one species. In spiked sea water and snow samples the liquid-liquid extraction yields under optimal conditions recovery rates of 89 - 95 % for Cr(VI) and 89 % for Cr(III). The method has been checked by comparing the total chromium content, as the sum of separate Cr(VI)- and Cr(III)-measurements, with chromium amounts of unseparated analyses. Agreements of the values determined by this procedure amount to 95 %. Multi-element analyses including a speciation of chromium were possible for sea water by liquid-liquid extraction. The recovery of lead, cadmium, copper and nickel was 78 - 92 %. For snow samples the simultaneous determination of Cr(VI) and other elements was impossible. Here, the liquid-liquid extraction attains only 42 - 75 % of the concentration yielded by preconcentration with non-boiling evaporation.

The results of the field measurements show, that chromium is transported to the Arctic with the inflow of the West Spitsbergen Current (WSC). Melting sea ice is a negligible source for chromium in sea water, although the chromium content increased during the summer in the melt puddles. Likewise the influence of atmospheric processes (dry and wet deposition) represent no significant source of chromium in sea water. In sea water, sea ice and snow different distributions of chromium compounds were observed. In snow contained chromium was in the order of 60 92 % in the particulate phase. In sea water the contribution of dissolved chromium was

found to an order of 70 -90 %. The variations were dependent on the amounts of nutrients and organic material. There are indications that chromium in sea water was incorporated in biogeochemical processes. In regions of the Greenland Sea with high primary production 60 - 90 % Cr(III) compounds were found. The toxic Cr(VI) species (80 %) dominated in areas with low primary production. Melt puddles showed independent of hydrographic data and nutrients present 43 % of chromium compounds which are adsorbed onto particles, 49 % of dissolved Cr(III) and 8 % of dissolved Cr(VI) species. In snow samples increasing amounts of chromium of the particulate phase varied from 76 % to 91 % with increasing influence of dry deposition and as a result of snow metamorphism. In the same way the concentration of dissolved Cr(VI) decreased from 7 % to 2 %.

The element concentrations in snowsamples from Spitsbergen were determined to be in the concentration range of ng/kg. Compared with literature data of this area these results seems to be for the first time in the correct order of magnitude. Earthcrust weathering is the main source of chromium in the snow. This applies also for iron, copper and nickel. In snow cadmium and lead were of anthropogenic origin. For all elements determined a seasonal variability of crustal enrichment factor were observed. Highest enrichment factors are found in spring for the anthropogenic elements and in autumn for the naturally influenced elements. Man made activities of Ny-Ålesund could not be definitely verified in snowsamples. However, an influence of local traffic to the concentration of lead cannot be excluded.

For the Greenland Sea it was shown that melting sea ice causes high concentrations of lead in the surface water. Variations of lead content in surface water were also found to be dependent on meteorological conditions. The distributions of cadmium and copper are correlated with hydrographic changes.

Begriffs- und Abkürzungsverzeichnis

Af _{Kruste}	Anreicherungsfaktor Erdkruste
Af _{Meerwasser}	Anreicherungsfaktor Meerwasser
APDC	Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat
Clean Bench	Laminarströmungsbank (Reinraumarbeitsplatz)
C _p	Konzentration partikulär gebundener Elemente [µg/g]
Cr ges. gel.	wertigkeitsunspezifisch ermitteltes Chrom in filtrierten Proben
Cr part.	partikelgebundener Chromgehalt
Cr total	wertigkeitsunspezifisch ermitteltes Chrom in unfiltrierten Proben
Cr(III) gel.	Cr(III)-Gehalt der filtrierten Proben
Cr(VI) gel.	Cr(VI)-Gehalt der filtrierten Proben
C _w	Konzentration gelöst vorliegender Elemente [µg/L]
DDDC	Diethylammonium-N,N-diethyldithiocarbamat
EGC	East Greenland Current (Ost-Grönlandstrom)
FI-GFAAS	Fließinjektions-GFAAS
G.	Gleichung
Gesamtchrom	Summe von Cr(III) und Cr(VI) der gelösten Phase
GFAAS	Graphitrohrfotometrieabsorptionsspektrometrie
JA	Totaldepositionssammler: Japanische station
Kn	Knoten (1Kn = 1,853 km/h)
Lat.	Latitude (Längengrad)
LDPE	Low density Polyethylen, weich
Long.	Longitude (Breitengrad)
Mittelw.	Mittelwert
MQW	Milli-Q-Wasser (Reinstwasser)
N	Nord
n	Anzahl der gemessenen Proben
n.b.	nicht bestimmbar
NW	Nordwest
NWG	Nachweisgrenze
O	Ost
PE	Polyethylen
PH	Totaldepositionssammler: Insel "Prinz Heinrich"
Pos.	Position
PTFE	Polytetrafluorethylen (Teflon)
PW	Polares Wasser

Begriffs- und Abkürzungsverzeichnis

RG.	Reaktionsgleichung
S	Solubility (Löslichkeit)
s	Standardabweichung
Salz.	Salzgehalt [%]
SO	Südost
Sv	Sverdrup ($1\text{Sv} = 10^6 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$) Strömungseinheit
Temp.	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]
W	West
WSC	West Spitsbergen Current (West-Spitzbergenstrom)

1. Einleitung

Die Bestimmung von Metall-Konzentrationen in der Umwelt gewinnt eine immer größere Bedeutung. Durch fortschreitende Industrialisierungsprozesse erhöht sich ständig der Metalleinsatz zur Gewinnung technischer Güter. Entsprechend ist der Anteil in Abwässern, Haus- und Industrieabfällen sowie in Emissionen der Verbrennungsanlagen gestiegen. Durch den zunehmenden anthropogenen Eintrag kann es zu Anreicherungen von Metallverbindungen in der Nahrungskette und zu Schädigungen der Endglieder kommen. Dabei entscheidet die vorliegende chemische Form der Metalle über die toxische oder essentielle Wirkung auf die Organismen.

Bei der Untersuchung von Umweltmaterialien wurde der quantitative Nachweis der Chrom-Spezies bisher kaum berücksichtigt. In seinen Verbindungen liegt Chrom in verschiedenen Oxidationsstufen vor, die sich durch ihre toxikologischen Eigenschaften unterscheiden. Während die sechswertige Oxidationsstufe als toxisch gilt, werden der Cr(III)-Spezies essentielle Eigenschaften zugesprochen. Folglich erhöhen sich mit dem global ansteigenden Verbrauch chromhaltiger Rohstoffe auch die Gehalte der Cr(VI)- und Cr(III)-Spezies in den Abwässern und Emissionen. Die wenigen in der Literatur vorhandenen und zum Teil widersprüchlichen Daten sind auf die analytischen Schwierigkeiten, insbesondere bei der Speziestrennung, zurückzuführen.

Es zeigt sich, daß die Schäden durch anthropogene Metalleinträge nicht lokal auf die Gebiete der Verursacher begrenzt sind (NRIAGU, 1995). So lieferten Untersuchungen von Eisbohrkernen aus der Arktis und der Antarktis Beweise, daß emittierte Metalle global verteilt werden können. In grönländischen Eisbohrkernen wurden z.B. anhand von Blei- und Kupfermessungen zunehmende anthropogene Einträge seit Mitte des 18. Jahrhunderts festgestellt (BOUSTRON et al., 1991; HONG et al., 1996). In weiter zurückdatierten Eisbohrkernen konnten bereits für die vorindustrielle Zeit anthropogene Einträge einiger Metalle nachgewiesen werden. Hier korrelierten die erhöhten Konzentrationen mit den Produktivitäten der unterschiedlichen geschichtlichen Zeitalter (HONG et al., 1994). Die Metallverbindungen und sonstige Schadstoffe werden in das 'Reinraumgebiet Arktis' durch Luft- und Wassermassentransporte aus Industriestaaten der mittleren und hohen Breiten transportiert. Über

trockene und nasse Deposition werden an Aerosole gebundene Metalle auf den Oberflächen des arktischen Ozeans, des Meereises und der Böden deponiert. Weitere Einträge in den Ozean stammen aus den Landabflüssen der umgebenden Kontinente.

1.1 Problemstellung

Durch die in den letzten Jahren stark verbesserten Analysemethoden können Metall-Konzentrationen im Spuren- und Ultraspurenbereich gemessen werden. Infolgedessen wurde auch die Bestimmung einzelner in geringerer Konzentration vorliegender Metallspezies möglich. Somit erhöht sich die Aussagekraft der Analyseergebnisse für Elemente, die in verschiedenen physikalisch-chemischen Formen existieren, da Informationen über mögliche potentielle Risiken einzelner Elementspezies erhalten werden.

Über die Konzentrationen von Metallen in Schnee und Eis der Arktis gibt es in der Literatur nur wenige verlässliche Angaben, da lange Zeit die Probleme der Probenkontamination nicht richtig eingeschätzt wurden (MART, 1979 a, b, 1982; PEEL, 1988, WOLFF, 1990).

Ziel dieser Arbeit war es deshalb Metall-Konzentrationen und zwar insbesondere die des Chroms, in Meerwasser, Eis und Schnee der Arktis im Sinne einer Bestandsaufnahme zu ermitteln. Daraus sollten Erkenntnisse über die Metalleinträge und ihre Eintragspfade in die Arktis gewonnen werden. Die getrennte Untersuchung von Cr(III)- und Cr(VI)-Spezies sollte erstmals in diesem Gebiet durchgeführt werden. Es sollten neue gesicherte Befunde über die zum Teil sehr widersprüchlichen Daten der Cr(III)- und Cr(VI)-Verteilung in Meerwasser erzielt werden.

Für den Bereich der Grönlandsee wurde der Frage nachgegangen, ob die Verteilungsmuster der Metalle und der Chrom-Spezies im Oberflächenwasser von den vorherrschenden hydrographischen Bedingungen abhängig sind. Mit Hilfe der Untersuchungen von Metall-Gehalten der Schmelzwassertümpel sollten Informationen über mögliche Metallanreicherungen im Meerwasser nach Abschmelzen von Meereis erhalten werden.

In Ny-Ålesund auf Spitzbergen sollten die Metall-Konzentrationen und die Verteilung der Chrom-Spezies im Schnee an verschiedenen Stellen entlang des Kongsfjords bestimmt werden. Hiermit sollte ein Eindruck über die Variabilität der Konzentrationen und eventuelle Einflüsse des Ortes erhalten werden. Durch wiederholte Probenahme sollte überprüft werden, ob sich Gesamtmetall-Konzentrationen und lösliche Anteile im Schnee verändern.

Um die Untersuchungen zur Chrom-Speziation durchzuführen, war es erforderlich, ein analytisches Verfahren zu entwickeln, das die Erfassung der drei- und sechswertigen Oxidationsstufe des Chroms ermöglicht. Das Verfahren sollte in der Lage sein, die Spezies zu trennen und soweit anzureichern, daß sie mit der Graphitrohrofen-Atomabsorptionsspektrometrie detektierbar sind. Aufgrund des labilen Cr(III)/Cr(VI)-Gleichgewichts ist eine Speziestrennung unmittelbar nach der Probenahme erforderlich. Die benötigten Gerätschaften der zu entwickelnden Methode sollten sich deswegen gut transportieren lassen, um unter Reinraumbedingungen auf FS "Polarstern" und in Spitzbergen eingesetzt werden zu können. Die bearbeiteten Proben sollten anschließend ohne konservierende Kühlung über mehrere Monate stabile Konzentrationen der Metalle aufweisen, da die GFAAS-Messungen erst nach Beendigung der Expeditionen im Heimatlabor erfolgen konnten. Wegen der aufwendigen Trenn- und Anreicherungsverfahren für die Spurenmetallanalytik in Meerwasser und Schnee war eine Einbindung der Chrom-Bestimmung in eine Multielementanalytik wünschenswert.

2. Theoretischer Hintergrund

2.1 Spurenmetalle in der Umwelt

Metallverbindungen üben auf Lebewesen und Pflanzen verschiedene Wirkungen aus. Essentielle Metalle wie z.B. Chrom als Bestandteil des Glucosetoleranzfaktors, Cobalt (Vitamin B 12), Eisen (Hämoglobin), Kupfer (Tyrosinase) und Mangan (Pyruvatcarboxylase) werden von den Organismen in bestimmten Konzentrationen benötigt. Andere Elemente wie Cadmium und Quecksilber sind demgegenüber schon in geringsten Mengen für die Organismen schädlich. Allgemein bestimmen sowohl die vorliegende Metallspezies wie auch die Art, das Alter und das Entwicklungsstadium der aufnehmenden Organismen die Toxizität eines Metalls. Des weiteren wirken sich die Art der Metallaufnahme und die Anreicherungsmöglichkeiten an bestimmten Stellen in den Organismen auf die Toxizität eines Elements aus (BLIEFERT, 1995).

In der Natur existieren Metalle in unterschiedlichen physikalisch-chemischen Formen. Sie können dort verschieden vorliegen: Als freie Ionen, komplex gebunden mit organischen und anorganischen Liganden, oder an Kolloide und Partikel adsorbiert. Dabei unterscheiden sich die Durchmesser der Metallverbindungen je nach Bindungsform (PRESLEY, 1994). In Tab. 1 ist die Einordnung einiger Metalle nach ihrer Toxizität in der Umwelt angegeben.

Tabelle 1: Einordnung einiger Metalle nach ihrer Toxizität in der Umwelt (BLIEFERT, 1995)

Toxisch, relativ leicht verfügbar	Toxisch, schwerlöslich oder selten	unkritisch
Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Pb, Sb, Bi	Ba, Ti	Na, K, Mg, Ca, Fe, Al*

* giftig in Böden und Gewässern, wenn Al durch Protonen freigesetzt wird.

2. Theoretischer Hintergrund

In der Atmosphäre, Hydrosphäre und Lithosphäre unterliegen die Elemente einem Kreislauf (Abb. 1). Die größte Bedeutung als Transportmedium hat für die sogenannten atmosphilen Elemente (Ag, As, Cd, Cu, Hg, Mo, Pb, Sb, Se, Sn, Zn) die Atmosphäre. Der Transport der lithophilen Elemente (Al, Co, Cr, Mn, Ni, Ti, V) erfolgt dagegen hauptsächlich über die Flüsse ins Meer (STUMM & KELLER, 1984).

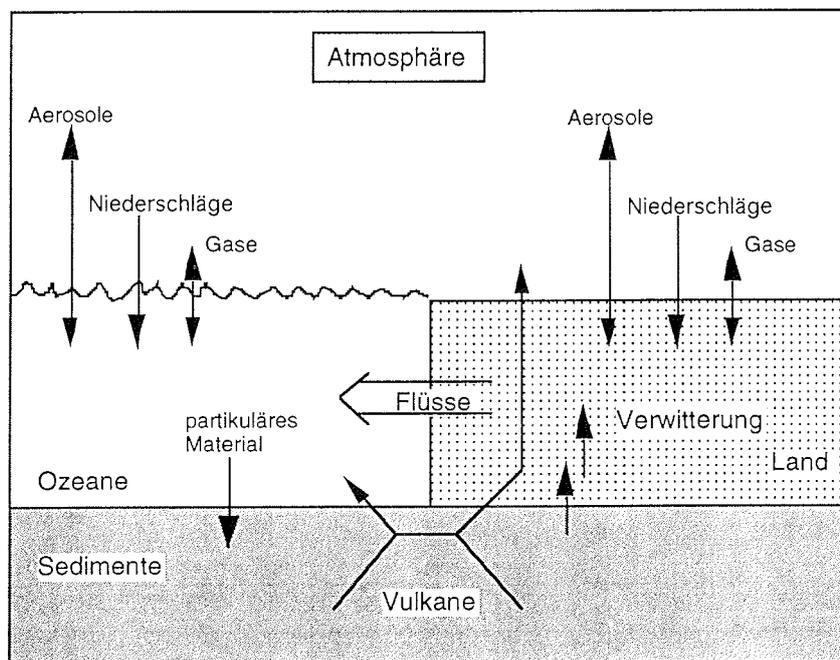


Abbildung 1: Kreislauf der Metalle (nach BLIEFERT, 1995)

In der Atmosphäre stammt die natürliche Hintergrundkonzentration der Metalle aus Einträgen kontinentaler und vulkanischer Aerosole. Anthropogene Emissionen erfolgen dagegen aus den industriell bedingten Kohle-, Moor- und Vegetationsbränden sowie der Eisen-Stahlproduktion, der Nichteisen-Industrie, den Vergaserkraftstoffen, den Müllverbrennungsanlagen, der Buntmetallverhüttung und der Produktion spezieller Elemente. Weitere natürliche Einträge in die Umwelt können durch hydrothermale Quellen und Verwitterungsprozesse erfolgen. Anthropogen gelangen die Metalle außerdem z.B. durch Abwässer und Verklappung von Klärschlamm in die Umwelt. Eine Übersicht der globalen natürlichen und

2. Theoretischer Hintergrund

anthropogenen Emissionen einiger Metalle ist in Tab. 2 dargestellt. Tab. 3 faßt die anthropogenen Einträge in die aquatischen Ökosysteme zusammen.

Tabelle 2: Globale natürliche und anthropogene Metallemissionen [10^3 t/J] (LANTZY & MACKENZIE, 1979)

Element	natürlich	anthropogen
Al	48925	720
Fe	27775	1070
Mn	605	31
Co	7	5
V	65	210
Ni	23	98
Cu	19	263
Cd	0,3	5,5
Zn	36	840
Pb	4	4000

Tabelle 3: Globaler anthropogener Metalleintrag [10^3 t/J] in aquatische Ökosysteme (NRIAGU & PACYNA, 1988)

Quelle	Cd	Cu	Ni	Pb
Abwässer	0,5-3	9-48	21-102	2-12
Elektroenergie- erzeugung	0,01-0,2	4-23	3-18	0,2-1
Erzbergbau	0-0,3	0,1-9	0,01-0,5	0,3-3
Metall- verhüttung	0,01-3,6	2-17	2-24	3-9
Produktions- verfahren	0,6-4,3	11-57	1-14	3-24
Atmosphärischer Eintrag	0,9-3,6	6-15	5-26	87-113
Verklappung von Klärschlamm	0,1-1,3	3-22	1-20	3-16

2. Theoretischer Hintergrund

In aquatischen Ökosystemen erfolgt der Metalltransport in partikulärer und gelöster Form. Über die Verteilung von Metallen zwischen der gelösten und festen Phase entscheiden neben den ursprünglichen Eintragsformen die im jeweiligen System herrschenden Umweltbedingungen, wie pH-Wert, Anwesenheit organischer Stoffe (z.B. Huminstoffe) sowie Art und Menge der vorhandenen suspendierten Schwebstoffe. Durch Methylierungsreaktionen werden die Metalle leichter bioverfügbar und können sich in der Nahrungskette anreichern. Assimilation, Adsorption und Fällungsreaktionen führen zur Abreicherung der Metalle in der Wassersäule. Komplexbildungsreaktionen erhöhen dagegen die Löslichkeit der Metalle. Im Sediment abgelagerte Metalle können durch Desorption, Dissoziation, Biomethylierung und Redoxreaktionen remobilisiert und wieder der Wassersäule zugeführt werden (Abb. 2). Aus diesen Faktoren resultieren je nach Element unterschiedliche Konzentrationsprofile im Meerwasser. Die Hauptmeerwasser-elemente sowie Uran, Vanadium und Molybdän verhalten sich konservativ mit gleichbleibender Konzentration in der Wassersäule. Arsen, Cadmium, Kupfer, Nickel und Zink nehmen an biologischen Kreisläufen teil. Ihre Konzentrationsprofile ähneln denen der Nährstoffe Nitrat, Phosphat und Silikat.

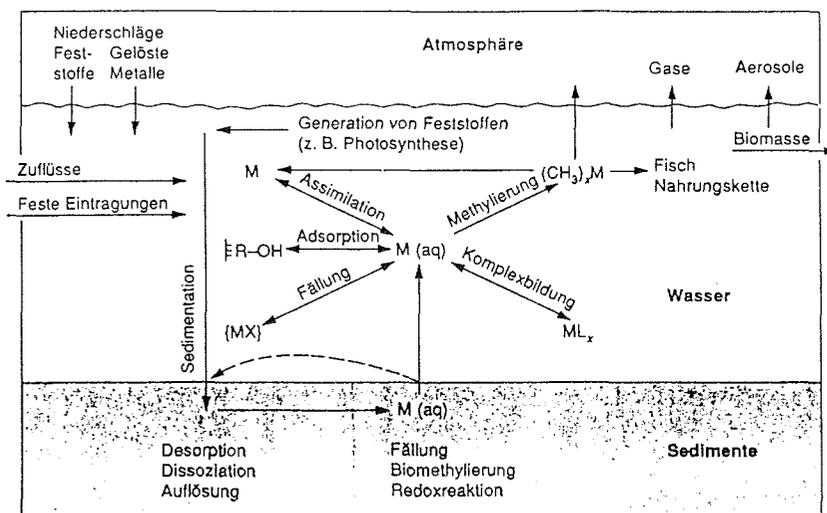


Abbildung 2: Reaktionsmöglichkeiten der Metalle in natürlichen Gewässern (BLIEFERT, 1995).

2.2 Spurenmetalle in der Arktis

Der arktische Ozean ist von großen Landmassen umgeben (Abb. 3). Materialeintrag anthropogenen und natürlichen Ursprungs erfolgt so nicht nur über die Atmosphäre, sondern in großem Umfang auch über das Flußwasser.

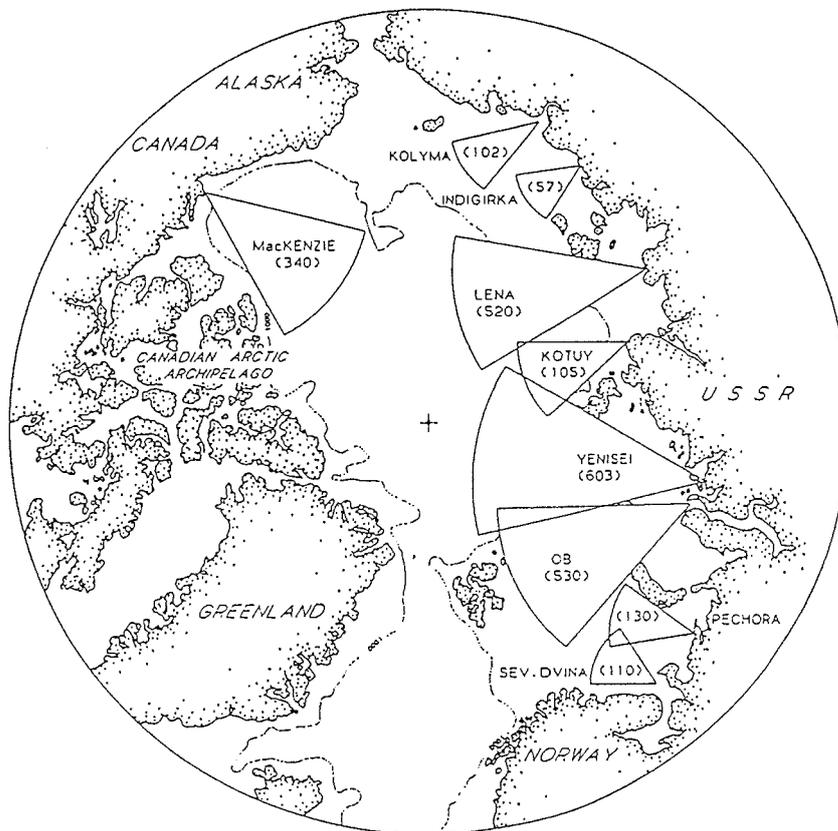


Abbildung 3: Durchschnittlicher jährlicher Zufluß [km³/J] in die Arktis über die neun größten Flüsse (AAGAARD & CARMACK, 1989).

Über die Flußwässer werden jährlich 3300 km³ Wasser in den arktischen Ozean eingetragen (AAGAARD & CARMACK, 1989). Mit der Transpolar-drift wird Eis im arktischen Ozean von den sibirischen Schelfen über die zentrale Arktis bis zur Framstraße transportiert. Auf diesem Weg wird das von den Flüssen eingetragene geogene und anthropogene Material

transportiert und umverteilt (PFIRMAN et al., 1995; NÜRNBERG et al., 1994; WOLLENBURG, 1993). An Partikel adsorbierte Spurenmetalle können auf den Schelfgebieten bei der Eisbildung ins Eis eingeschlossen werden. Zusätzlich werden die Metalle durch atmosphärische Einträge während des Eistransports an der Oberfläche angereichert. Sommerliche Schmelzvorgänge führen zur Umverteilung des eingetragenen Materials (WEEKS, 1994) und damit zu erhöhten Konzentrationen einiger Metalle wie Pb, Fe und Cu in Untereiswasserschichten (MELNIKOV, 1991).

Für die atmosphärisch in die Arktis eingetragenen Spurenmetalle haben stabile großskalige Luftmassentransporte aus Eurasien und Nordamerika die größte Bedeutung. Die anthropogen eingetragenen Spurenmetalle sind einer Saisonalität unterworfen. Im Frühjahr/Sommer werden die arktischen Luftmassen durch die sich nordwärts bewegende Polarfront stärker von den Luftmassen der weiter südlich liegenden industriellen Gebiete isoliert. In dieser Zeit intensiviert sich der Prozess der Aerosol- auswaschung. Messungen anthropogener Elemente (Cr, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Ni, As) im Schnee verdeutlichen diese Saisonalität durch variierende Anreicherungsfaktoren (MELNIKOV, 1991). Für den Winter sind Luftmassentransporte aus Eurasien typisch. Abhängig von den Herkunftsgebieten, schwanken die Spurenmetall-Konzentrationen stark. Bei Kenntnis der charakteristischen Aerosolzusammensetzung der umgebenden Regionen und der Luftmassentransporte können die in der Arktis gemessenen Konzentrationen ihren Quellen zugeordnet werden (RAHN et al., 1986). Exemplarisch sind in Tab. 4 jährliche Emissionen russischer Quellregionen angegeben. Tab. 5 zeigt eine Auswahl der auf Spitzbergen gemessenen Metall-Konzentrationen in Aerosolen (MELNIKOV, 1991).

Tabelle 4: Spurenmetallemissionen russischer Quellgebiete [t/J]
(MELNIKOV, 1991)

Region	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Kola Halbinsel	29	122	106	645	745	122	180
Vorkuta	3,5	81	74	73	198	66	56
Norilsk	26	31	28	935	742	130	262
Ural	145	1386	1158	1615	9530	3000	3920

Tabelle 5: Spurenmetallkonzentrationen der Luft auf Spitzbergen
(MELNIKOV, 1991)

Metall	[ng/m ³]	Metall	[ng/m ³]
Pb	0,1-16	Cd	0,01-1
Mn	0,1-3,2	V	0,2-2,5
Ni	0,1-1,4	Zn	0,8-19,2
Cu	0,1-1,8	Al	39-187
K	1,5-49	Na	130

2.3 Metallspeziation

Die Identifizierung und Quantifizierung von Metallspezies ist notwendig, um detaillierte Informationen über die biogeochemischen Stoffkreisläufe zu erhalten. Aus den Kreisläufen sollten Kenntnisse über Quellen und Senken, Transportmechanismen und Flüsse der verschiedenen Spezies gewonnen werden. Wie in Kap. 2.1 erwähnt, sind die physiologischen, ökologischen und toxikologischen Wirkungen der Schwermetalle abhängig von ihrer Erscheinungsform (STUMM & KELLER, 1984). Die Erscheinungsform bestimmt u.a. die Lipophilie und Hydrophilie der Metalle. Je besser fettlöslich ein Stoff ist, um so größer ist die toxische Wirkung. Die Kenntnis der Metallgesamtkonzentration gibt nur geringe Auskunft über potentielle Risiken, da jede einzelne Spezies seine charakteristische Verteilung in der Umwelt und interaktiven Effekte für lebende Systeme hat. In der Literatur wird der Begriff Speziation uneinheitlich verwendet. RILEY & CHESTER (1981) unterscheiden im Meerwasser 4 Spezies :

1. partikuläre Spezies
2. gelöste Spezies
 - 2.1 organisch komplexierte Spezies
 - 2.2 kolloidale Spezies

Diese Einteilung stellt die physikochemischen Eigenschaften in den Vordergrund. Nach der Aufteilung in gelöste und partikuläre Spezies kann die gelöste Phase noch weiter in organisch komplexierte und kolloidale Spezies unterteilt werden. Unter Speziation wird auch die Trennung

2. Theoretischer Hintergrund

metallorganischer Verbindungen kleiner Molmassen, z.B. mono-, di-, tri- und tetra-methylierte Metalle von anorganischen Verbindungen verstanden. Die Trennung zwischen organisch und anorganisch gebundenen Metallen ist dann notwendig, wenn die beiden Bindungsformen durch unterschiedliche Quellen, Toxizität und Mobilität charakterisiert sind (MORABITO, 1995). Beispielsweise wird die Toxizität und Mobilität anorganischer Quecksilberverbindungen durch Methylierungsreaktionen verstärkt (HEINTZ & REINHARDT, 1991). Die entstehenden methylierten Spezies sind leichter flüchtig und bevorzugen andere Pfade im biogeochemischen Kreislauf als die anorganischen Spezies. Sie können z.B. in der Atmosphäre über weite Strecken transportiert werden und leicht im Fettgewebe angereichert werden. Weitere Beispiele, die die Notwendigkeit getrennter Untersuchungen organischer und anorganischer Komponenten verdeutlichen, liefern die Bleiverbindungen. Methylierte Bleiverbindungen werden hauptsächlich durch den Kfz-Verkehr in die Umwelt emittiert. Hingegen entstehen Bleioxide hauptsächlich bei der Eisen- und Stahlproduktion.

Die Speziation anorganischer Verbindungen ist erforderlich, wenn die verschiedenen Oxidationsstufen der Metalle unterschiedliche Toxizität und Mobilität aufweisen. Dieses gilt z.B. für die Paare Arsen(III)/(V), Antimon(III)/(V), Selen(IV)/(VI) und Chrom(III)/(VI). So besitzen As(III), Sb(III) und Se(IV) stärker toxische Eigenschaften als ihre oxidierten Formen. Im Gegensatz zu den erstgenannten Elementen zeigt die oxidierte Form des Chroms toxische Wirkungen (Abs. 2.4.3). Reaktionen des Arsens und Antimons mit schwefelhaltigen Gruppen sowie der Einbau des Selen anstelle des Schwefels können in den Organismen zur Hemmung von Enzymsystemen führen (FUHRMANN, 1994). Zusätzlich zu den anorganischen Arsen-Verbindungen besitzen auch organische Komponenten toxische Eigenschaften. Die Erfassung und Quantifizierung verschiedener Metallspezies in Atmosphäre, Hydrosphäre und Biosphäre ist die Basis für die Klärung biogeochemischer Zyklen und potentieller Risiken der Metalle.

2.4 Chrom

2.4.1 Vorkommen und Verwendung des Chroms

Chrom ist ein in der Erdkruste häufig vorkommendes Element. In der nach Häufigkeiten geordneten Liste der Erdkrustenelemente steht es mit Gehalten zwischen $100 \mu\text{g/g}$ und $3300 \mu\text{g/g}$ an 21. Stelle. In geologischem Material variieren die Gehalte von $9 \mu\text{g/g}$ in Kalkstein bis zu $200 \mu\text{g/g}$ in basaltischem Gestein. Chrom kann in Mineralien als Oxid, Hydroxid, Carbonat, Sulfid, Chromat und Silikat gebunden sein. Hauptsächlich liegt Chrom in der Natur jedoch als Chromat in Chromeisenstein (Chromit, FeCr_2O_4) und Rotbleierz (PbCrO_4) vor. Die Hauptfundorte befinden sich in Südafrika, Neukaledonien und Kleinasien (NRIAGU & NIEBOER, 1988). Die Zunahme der jährlichen Weltchromproduktion von 100.000 t auf 10 Millionen t im Zeitraum von 1904 bis 1984 (NRIAGU & NIEBOER, 1988) verdeutlicht die große technische Bedeutung des Chroms (Tab. 6). Die Gewinnung des Chroms erfolgt ausschließlich aus Chromit. Im Elektroofen wird Ferrochrom reduktiv mit Kohle erzeugt. Die oxidative Herstellung von Chromat erfolgt in alkalischer Schmelze unter Einwirkung von Luftsauerstoff. Reines Chrom entsteht bei der Reduktion von CrO_3 mit Aluminium (RÖMPP, 1989).

Tabelle 6: Hauptanwendungsgebiete und Chromverbrauch (HARZDORF, 1990)

Anwendungsgebiet	Chromverbrauch [%]
Metallproduktion, Oberflächenveredelung, Korrosionsschutz	76
Feuerfestindustrie	12
Gerberei, Lederindustrie	5
Katalysatoren, spezielle Chromchemikalien, Textilfärberei, Tonbänder	4
Pigmente, Sonstiges	3

In der industriellen Produktion werden hauptsächlich Cr(III)- und Cr(VI)-Verbindungen verarbeitet. Die Oxidationsstufen 0, IV, und V sind nur im untergeordneten Maße im Einsatz (NRIAGU & NIEBOER, 1988).

2.4.2 Quellen und Senken

Natürliche und anthropogene Quellen sind für den Eintrag von Chrom in die Umwelt verantwortlich (Tab. 7). Die natürlichen Haupteinträge erfolgen durch Gesteinsverwitterung und Vulkanismus. Andere Quellen, wie Seesalzpartikel und Rauch von Waldbränden, sowie biogene Emissionen der Vegetation sind für den natürlichen Chromeintrag zu vernachlässigen (PACYNA, 1986). Anthropogen gelangt Chrom hauptsächlich durch die Stahl- und Eisenproduktion in die Umwelt. Weitere Emissionsquellen sind Kohle- und Ölverbrennung, Zementproduktion sowie Müllverbrennung. Die Summen der natürlichen und anthropogenen Quellen zeigen vergleichbare Massenflüsse.

Tabelle 7: Globale natürliche und anthropogene Quellen [10^9 g/J] des Chroms

anthropogene Quellen	(a)	natürliche Quellen	(b)
Kohleverbrennung	0,003-0,02	Gesteinsverwitterung	27
Ölverbrennung	0,5-2,4	Vulkanismus	15
Stahl- u. Eisen- produktion	2,8-28,4	Waldbrände	0,09
Zementproduktion	0,9-1,8	Seesalz	0,07
Müllverbrennung	0,2-1,4	biogene Quelle	1,11
Summe	30,5	Summe	44

(a) NRIAGU & PACYNA (1988)

(b) NRIAGU (1989)

1979 wurden in Europa 18.900 t Chrom emittiert. Der größte Teil der Emissionen stammte aus den UDSSR (7.147 t), der BRD (2.153 t), GB (1.134 t) und Polen (1.161 t). Dabei entfielen europaweit die größten Emissionen auf die Eisen- und Stahlproduktion (15.400 t) (PACYNA, 1982).

Bei der qualitativen Beurteilung atmosphärischer Verunreinigungen ist die Partikelgröße ein wichtiger Faktor. Die Größen der emittierten Stoffe bestimmen die Toxizität atmosphärischer Emissionen, die Migration und die Möglichkeit der Langstreckentransporte. Aufgrund unterschiedlicher charakteristischer Partikelgrößen lassen sich die Emissionsquellen des Chroms unterscheiden (Tab. 8).

Tabelle 8: Größenverteilung Chrom enthaltener Partikel aus verschiedenen Quellen (GAFAFER, 1953; DAVISON et al., 1974; LEE et al., 1975; SMITH et al., 1979)

Partikelgröße (µm)	Emissionsquelle
< 1	Kohlekraftwerke
0,22 - 0,28	Feuerfestziegelindustrie
0,32 - 0,37	Chromatproduktion
> 5	Stahlproduktion im Lichtbogenofen
> 10	Gesteinsverwitterung

In Abb. 4 ist der biogeochemische Kreislauf des Chroms skizziert. Durch menschliche Aktivitäten kann es zur Beeinflussung dieses Kreislaufs kommen und damit zu Auswirkungen auf Mensch, Tier, Pflanzen, Wasser und Böden (WHO, 1988). Dauerhafte Güter, mineralische Ablagerungen und oberflächliche Ozeansedimente stellen keine irreversiblen Senken des Chroms dar. Verschiedene Prozesse können zur Rücklösung des Chroms führen und damit neue Eintragsquellen darstellen. Als Beispiel sei die Metallfreisetzung bei der Müllverbrennung genannt (GAUGLHOFER, 1984).

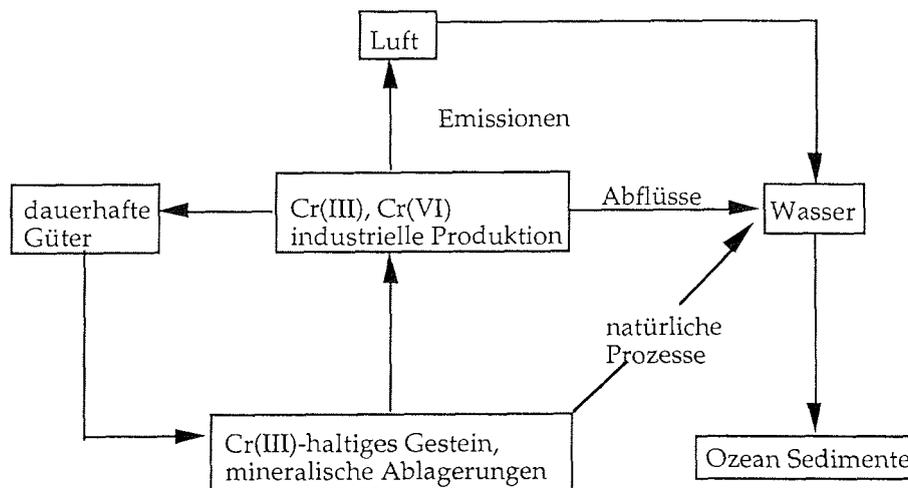


Abbildung 4: Kreislauf des Chroms in der Umwelt (WHO, 1988)

2.4.3 Biologische und toxikologische Eigenschaften des Chroms

Vom U.S. Food and Nutrition Board wird eine tägliche Aufnahme von 50 bis 200 µg an essentiellen Cr(III)-Verbindungen empfohlen (HARZDORF, 1990). Cr(III)-Verbindungen greifen in den Lipid- und Kohlehydratstoffwechsel ein. In der Insulinwirkung stellt ein Cr(III)-Komplex mit Nicotinsäure und verschiedenen Aminosäureliganden (Glycin, Glutamin und Cystein) als Glucosetoleranzfaktor einen wichtigen Co-Faktor dar (ABDULLAH et al., 1983; MERTZ, 1969). In Tierversuchen wurde gezeigt, daß Chrommangelernährung zu Diabetes, Atherosklerose, Wachstumsstörungen und Augenlinsentrübung führen kann (GAUGLHOFER, 1984).

Aufgrund der Tatsache, daß Cr(VI) einen 2,3 fach kleineren Ionenradius als Cr(III) aufweist, kann Cr(VI) besser Zellmembranen durchdringen und in die Erythrozyten gelangen als Cr(III). Im Zellkern kann es durch Stoffwechselfvorgänge mit Hilfe eines Reduktions-Komplexbildungsmechanismus zu Cr(III) reduziert werden und unter Bildung stabiler DNA-Protein-Komplexe mutagen und krebserregend wirken (LEVIS, 1982). Primäre Effekte lösen Cr(VI)-Verbindungen durch ihre stark oxidierenden Eigenschaften aus. Haut- und Schleimhautreizungen, Ekzeme, Allergien, Effekte an Bronchien und Lungen sowie bei stärkerer Exposition Geschwürbildung an den Atmungsorganen können Folgen von Cr(VI)-Expositionen sein (GEFAHRSTOFFE, 1989). Gewöhnlich erfolgt die Aufnahme von Cr(VI)-Verbindungen über die Atmungsorgane. In Form von Stäuben aufgenommenes Chromtrioxid und Chromat (Blei-, Calcium-, Strontium-, Chrom(III)- und Alkalichromat) werden als im Tierversuch eindeutig krebserzeugende Stoffe eingestuft. Bisher wurde nur für Zinkchromat eine eindeutig krebserregende Wirkung für den Menschen nachgewiesen (GEFAHRSTOFFE, 1989). Die letale Dosis beträgt für Erwachsene 1-2 g CrO₃ (MOESCHLIN, 1980). Wegen der toxikologischen Wirkung von Cr(VI)-Verbindungen wird im Abwasserabgabengesetz 1990 (§3, Abs.1) eine Maximalkonzentration von 0,1 mg/L vorgeschrieben. Für Trinkwasser beträgt der zulässige Gesamtchromhöchstwert 50 µg/L (WHO, 1988).

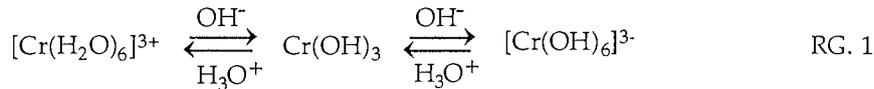
2.5 Chemie des Chroms

Metallisches Chrom ist silberglänzend, zäh, dehn- und schmiedbar. Durch starke Oxidationsmittel (z.B. HNO_3) wird die Oberfläche passiviert, und das Metall wird unempfindlich gegen Korrosion. Als Element der 6. Nebengruppe des Periodensystems liegt es in seinen Verbindungen hauptsächlich in den Oxidationsstufen +II, +III und +VI vor. Neben den beständigen Chrom(III)-Verbindungen gehören Chrom(VI)-Verbindungen zu den wichtigsten. In der Natur sind Chrom(III)-Verbindungen häufiger als Chrom(VI)-Verbindungen anzutreffen. Chrom(III) kann in einer Vielzahl von Verbindungen existieren, während Cr(VI) nur als Oxoverbindungen vorkommen (HOLLEMANN & WIBERG, 1985).

2.5.1 Chrom (III)

Cr(III) ist die beständigste Oxidationsstufe des Chroms. Es entsteht bei der Reduktion von Cr(VI) und der Oxidation von Cr(II). Die d^3 -Elektronenkonfiguration ermöglicht eine Vielzahl von Komplexverbindungen mit organischen und anorganischen Liganden (GREENWOOD & EARNSHAW, 1984). Besonders stabile Komplexe werden mit Sauerstoff- und Stickstoff-Donorliganden gebildet. In den d^2sp^3 -Komplexen der Koordinationszahl sechs sind die Liganden oktaedrisch angeordnet. Die entstehenden high-spin-Komplexe mit den größten Kristallfeldstabilisierungsenergien der Übergangsmetalle sind kinetisch inert (PETTINE & MILLERO, 1990). Die Stabilität wird mit dem halbgefüllten t_{2g} -Zustand begründet (GREENWOOD & EARNSHAW, 1984). Ligandenaustauschreaktionen verlaufen sehr langsam über dissoziative S_N1 - oder assoziative S_N2 -Mechanismen. Der Wasseraustausch in $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ dauert bei Raumtemperatur 40 Stunden (ELDERFIELD, 1970).

Cr(III) bildet schwerlösliche Hydroxide. Je nach Reaktionsbedingungen fällt aus Cr(III)-Lösungen kristallines Chromhydroxid ($\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$) oder Oxidhydrat mit variabler Zusammensetzung $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ aus (RIEDEL, 1990). Die Polymerisation verläuft in erster Stufe über ein Dimer mit OH-Brücken (COTTON & WILKINSON, 1982). Frisch gefälltes Chromhydroxid besitzt amphoteren Charakter. Es löst sich sowohl unter Säure- als auch unter Basezugabe. Die entstehenden Cr(III)-Salze und Chromate(III) sind in Reaktionsgleichung RG. 1 dargestellt.



Cr(III)-Spezies besitzen in Abhängigkeit des pH-Werts unterschiedlich hydrolysierte Formen mit verschiedenen Löslichkeiten (Tab. 9).

Tabelle 9: Löslichkeiten [mol/L] der Cr(III)-Spezies bei unterschiedlichen pH-Werten (HEM, 1977)

pH-Wert	Spezies	Löslichkeit
0-2	Cr^{3+}	$> 10^{-2}$
4-6	CrOH^{2+}	10^{-2}
6-9	$\text{Cr}(\text{OH})_2^+$	$10^{-4}-10^{-6}$
9-14	$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$	$10^{-6}-10^{-4}$

2.5.2 Chrom (VI)

Im sechswertigen Zustand bildet Chrom nur Oxoverbindungen der Koordinationszahl vier, wie CrO_4^{2-} und $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. In wässriger Lösung existieren in Abhängigkeit des pH-Werts unterschiedliche Formen des anionischen Chromats. Unter sauren Bedingungen ($\text{pH} < 1$) liegt nur H_2CrO_4 in der Lösung vor und bei $\text{pH} > 6$ nur CrO_4^{2-} . HCrO_4^- und $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ stehen im Gleichgewicht bei pH 2-6 (COTTON & WILKINSON, 1982). Die pH-abhängigen Gleichgewichte sind labil. Bei Zugabe von Pb, Ba und Ag bilden sich schwerlösliche Chromate. Cr(VI) ist ein starkes Oxidationsmittel, das in saurer Lösung bei Zugabe oxidierbarer Stoffe in die Stufe des dreiwertigen Chroms übergeht (HOLLEMANN & WIBERG, 1985).

Nur aus der Reduktion des Cr(VI) kann reaktives Cr(III) entstehen, das bei Anwesenheit von Liganden neue Cr(III)-Komplexe bilden kann. Dieser gekoppelte Reduktions-Komplexbildungsmechanismus läßt *in-situ*-Komplexe entstehen (HARZDORF, 1990).

2.5.3 Reaktionen des Chroms in der Atmosphäre

In der Atmosphäre liegt Chrom in sehr unterschiedlichen Konzentrationen vor. Für die industriell beeinflusste Atmosphäre mittlerer Breiten wurden Gehalte von 10 ng/m^3 ermittelt. Die natürliche Hintergrundkonzentration des Chroms in Aerosolen variiert zwischen $0,01 \text{ ng/m}^3$ in der Antarktis (CUNNIGHAM & ZOLLER, 1981), $0,09 \text{ ng/m}^3$ in Grönland (FLYGER & HEIDAM, 1978) und $0,1$ bis $1,3 \text{ ng/m}^3$ in der norwegischen Arktis (PACYNA & OTTAR, 1985). Diese Konzentrationen sind auf Einträge vulkanischen Materials und auf Gesteinsverwitterung zurückzuführen (PACYNA, 1986).

Die Chemie des Chroms in der Atmosphäre ist eng mit der Chemie von Partikeln und Niederschlagströpfchen verbunden. Cr(III) ist die dominante Chrom-Spezies in dem für Aerosole und Tröpfchen typischen pH-Bereich 1-5. Vorhandenes Cr(VI) liegt als HCrO_4^- vor. Infolge atmosphärischer Reaktionen können lösliche und schwerlösliche Chrom-Verbindungen entstehen (Tab. 10). Die wichtigste Cr(III)-Reaktion ist die Auflösung von festem $\text{Cr}(\text{OH})_3$ durch Säureeinwirkung. Weitere relevante Atmosphärenreaktionen sind die Hydrolyse, die Dimerisation sowie die Reaktion mit Sulfat, Nitrat, Chlorid, Bromid und Fluorid. Die bedeutendste Cr(VI)-Reaktion in der Atmosphäre ist die Dimerisierung. Je nach Aerosolzusammensetzung lassen sich 20 - 60 % der Chrom-Verbindungen durch Regen eluieren (ROHBOCK, 1981). Hauptsächlich wurde festes unlösliches Cr_2O_3 in Aerosolpartikeln bestimmt. Durch Hochtemperaturprozesse können aber auch Cr(VI)-haltige Verbindungen in Form von Chromat und Dichromat in die Umwelt gelangen (COX et al., 1985). Diese Verbindungen sind im Gegensatz zum erstgenannten in sehr kleinen Aerosolpartikeln ($< 1 \mu\text{m}$) zu finden.

Tabelle 10: Relevante Atmosphärenreaktionen von Cr(III) und Cr(VI)
(SEIGNEUR & CONSTANTINOU, 1995)

Cr(III)	Cr(VI)
Bildung von CrF_3	Chromat-Dichromat-Gleichgewicht
Ausfall von $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	Komplexierung des Chromats durch SO_4^{2-}
Ausfall von $\text{Cr}(\text{OH})_3$	Ausfall von PbCrO_4 , CuCrO_4 , ZnCrO_4 , CaCrO_4

2. Theoretischer Hintergrund

Neben der Bildung von Komplexen und schwerlöslichen Verbindungen spielen Redox-Reaktionen eine große Rolle. Theoretisch ist die Oxidation von Cr(III) durch MnO_2 möglich. Die atmosphärische Reduktion des Cr(VI) durch V, Fe^{2+} , HSO_3^- und As läuft aber wesentlich schneller ab. In Aerosolen ist die Reduktionsrate des Cr(VI) bei pH 1 um den Faktor $10^2 - 10^5$ größer als in Niederschlagströpfchen. pH-Wertänderungen in den Tröpfchen von drei auf fünf wirken sich nur bei der Reduktion durch Fe(II) auf die Reduktionsrate aus (Tab. 11). Folglich liegt Chrom in Aerosolen und Niederschlägen hauptsächlich in Form der Cr(III)-Spezies vor.

Tabelle 11: Reaktionsraten ($\text{dln}[\text{Cr}]/\text{dt}$) für die Cr(III)/Cr(VI) Transformation unter atmosphärischen Bedingungen (SEIGNEUR & CONSTANTINOU, 1995).

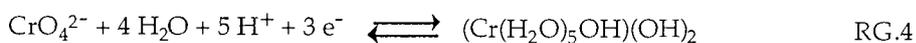
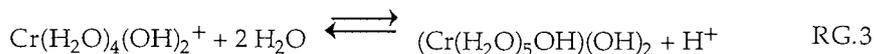
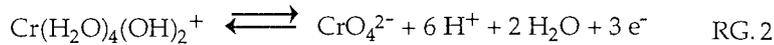
Reduktion Cr(VI)			
Reaktant	Aerosol pH 1	Tröpfchen pH 3	Tröpfchen pH 5
V^{2+}	$2,5 \times 10^6$	$1,6 \times 10^3$	$1,6 \times 10^3$
V^{3+}	6×10^3	6	6
Fe^{2+}	$1,7 \times 10^5$	1,6	$1,6 \times 10^{-2}$
HSO_3^-	22	22	22
As^{3+}	4,2	$1,4 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$
Oxidation Cr(III)			
Reaktant	Aerosol pH 1	Tröpfchen pH 3	Tröpfchen pH 5
Mn^{3+}	1,7	$1,7 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$
Mn^{4+}	18	$1,8 \times 10^{-2}$	$1,8 \times 10^{-2}$

2.5.4 Reaktionen des Chroms im Meerwasser

Im Meerwasser liegen bei pH 8,1 anionische Spezies der Oxidationsstufe +VI und kationische Spezies der Oxidationsstufe +III vor. Hauptsächlich sind gemischte Cr(III)-Komplexe bestehend aus Hydroxylionen und den Hauptanionen des Meerwassers sowie organischen Liganden vorhanden. Cr(VI) kann bei diesen pH-Werten als CrO_4^{2-} , HCrO_4^- , H_2CrO_4 und $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ vorliegen. Die dominanten anorganischen Chrom-Spezies $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ und CrO_4^{2-} stehen im Meerwasser in einem säureabhängigen Gleichgewicht (RG. 2). Wegen ihrer Unlöslichkeit wird der Cr(VI)-Gehalt des Meerwassers

2. Theoretischer Hintergrund

nicht durch die Auflösung der Metallchromate bestimmt. Vielmehr steht der Cr(VI)-Gehalt im säureabhängigen Gleichgewicht mit der gelösten Chromhydroxidmenge (RG. 3, 4) (ELDERFIELD, 1970).



Unter der Annahme, daß Chrom im Meerwasser entweder als lösliches CrO_4^{2-} oder $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ vorliegt und im Meerwasser gelöster Sauerstoff sich im Gleichgewicht mit der Atmosphäre befindet, sollte thermodynamischen Berechnungen zufolge die Chrom-Konzentration des Meerwassers hauptsächlich durch Cr(VI) bestimmt werden (ELDERFIELD, 1970). Das analytisch bestimmte Cr(III)/Cr(VI)-Verhältnis im Meerwasser ist jedoch größer, als aus thermodynamischen Berechnungen hervorgeht. Es wird durch eine Vielzahl anderer Faktoren bestimmt (GARDNER & RAVENSCROFT, 1996). Während Cr(VI) im Meerwasser in ionischen Verbindungen vorliegt, existiert Cr(III) hauptsächlich in organisch gebundener Form. Für den Pazifik werden 10 - 20 % anorganische Cr(III)-, 25 - 40 % Cr(VI)- und 45 - 65 % organische Cr(III)-Spezies angegeben (NAKAYAMA, 1980). Zwischen Cr(III) und Cr(VI) bildet sich kein Gleichgewicht im Meerwasser, da die Oxidation des Cr(III) (PETTINE et al., 1991) wesentlich langsamer abläuft als die Reduktion des Cr(VI) bei Anwesenheit von Fe^{2+} , Sulfid und organischen Wasserinhaltsstoffen (HARZDORF, 1990). Weiterhin sorgen die schlechte Wasserlöslichkeit und starke Adsorptionsneigung des Cr(III) für ein Ungleichgewicht in der RG. 4. Deswegen können im Meerwasser partikulär gebundenes Chrom und lösliche Chrom-Verbindungen in gleicher Größenordnung bestimmt werden (CRANSTON, 1983). Die genannten Faktoren verdeutlichen, daß die thermodynamischen Berechnungen lediglich die qualitativ mögliche Chrom-Spezies-Verteilung im Meerwasser beschreiben können.

Im Meerwasser wird der aus der Summe partikulär fixierter und gelöst vorliegender Chrom-Verbindungen gebildete Gesamtchrom-Gehalt mit $0,3 \mu\text{g/L}$ angegeben (GAUGLHOFER, 1984). Die Verweildauer des Chroms im Meerwasser ist mit 11.000 Jahren angegeben (WHO, 1988). Die Abb. 5

zeigt den Chromkreislauf des Meerwassers. Cr(III) kann als $\text{Cr}(\text{OH})_3$ leicht an Partikel adsorbieren und somit aus der Wassersäule entfernt werden. Bei zunehmendem pH-Wert steigt die Adsorption an Tonminerale, da sich die Oberflächen stärker aufladen (NRIAGU & NIEBOER, 1988). Im Gegensatz dazu ist die Partikeladsorption von Cr(VI) im Meerwasser vernachlässigbar.

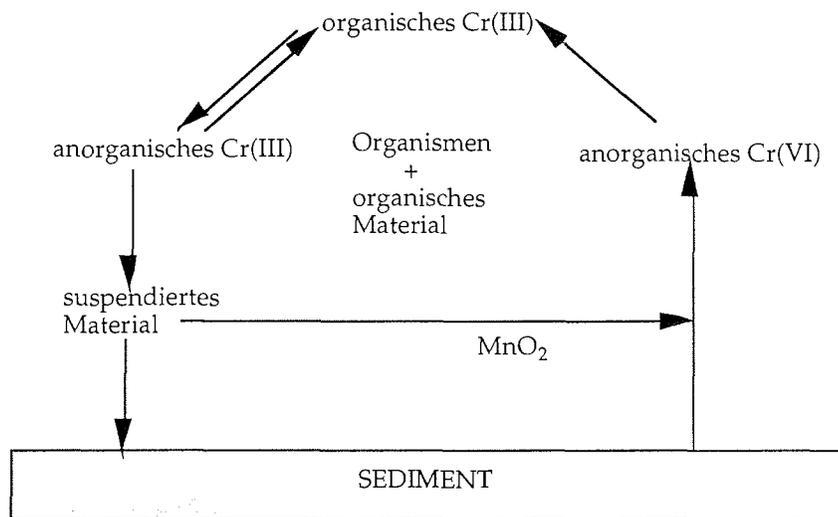


Abbildung 5: Kreislauf des Chroms im Meer (NAKAYAMA et al., 1980)

Konzentrationstiefenprofile des Chroms im Ozean zeigen ansteigende Werte mit der Tiefe. Cr(VI) wird durch biologisches Material in der Oberfläche zu Cr(III) reduziert, welches dann in biologisches Material eingebaut werden kann. Dieses führt zu einer Abreicherung in der Deckschicht. Am Boden stattfindende Oxidationprozesse bewirken die Rücklösung des Cr(III) (MURRAY et al. 1983).

Das Cr(III)/Cr(VI)-Verhältnis des Meerwassers ist abhängig von der Partikelkonzentration, der biologischen Produktivität und den hydrographischen Bedingungen. Folglich unterscheiden sich die Cr(III)/Cr(VI)-Verhältnisse von Küsten- und Meerwasser sowie verschiedener Ozeane (Tab. 12). In Küstengewässern mit hoher Partikelkonzentration ist Cr(III) die dominante Spezies. Demgegenüber nähert sich das Cr(VI)/Cr(III) Verhältnis im offenen Meer oftmals dem theoretischen Gleichgewicht (ELDERFIELD, 1970).

Tabelle 12: Darstellung der Hauptchromkomponenten in verschiedenen Meeren (NAKAYAMA, 1981)

Meer	Verteilung der Chromspezies
Britische Küste	Cr(III)
Ligurisches Meer	Cr(VI) > Cr(III)
Pazifik	Cr(VI) < Cr(III)
Pazifik (Äquator Region)	Cr(VI) << Cr(III)
Nord-Pazifik	Cr(VI) < Cr(III)
Nord-Ost-Pazifik	Cr(VI) >> Cr(III)

3. Methoden zur Analytik des Chroms

3.1 Übersicht der instrumentellen Verfahren

Für die Bestimmung des Chroms aus festen und flüssigen Proben ist eine Vielzahl von Methoden im Einsatz. Feste Proben können mit der Neutronenaktivierungs- (NAA) und der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TRFA) gemessen werden (MAENHAUT, 1989; GEISLER, 1992). Aufschluß über die Zusammensetzung fester Oberflächen gibt die Protoneninduzierte Röntgenemissionsspektrometrie (PIXE) (GROßMANN, 1990; MAENHAUT, 1989). Die Kombination von Suspensionstechnik mittels Ultraschallzerstörung (Slurry-Technik) mit der Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometrie (GFAAS) ermöglicht die Analyse fester Proben mit einer Methode, die normalerweise nur flüssige Proben bearbeiten kann (RICHTER, 1995).

Flüssige Proben können außerdem durch Spektralphotometrie (STOLLENWERK & GROVE, 1985), Gaschromatographie (GC) (SCHALLER, 1987), Flüssigchromatographie (LC) (ANDRLE & BROEKAERT, 1993, 1994), Voltammetrie (GOLIMOWSKI et al., 1985), Potentiometrie, Amperometrie (HARZDORF, 1990), massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse (IDMS) (JEANDEL & MINSTER, 1987; GÖTZ & HEUMANN, 1988) sowie der induktiv gekoppelten Plasma Emissionsspektrometrie (ICP-AES) (MIYAZAKI et al., 1981; ABU-SABA & FLEGAL, 1995) und Massenspektrometrie (ICP-MS) (JENSEN & BLÖDORN, 1995) analysiert werden.

Chromisotope lassen sich durch die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) (GROßMANN, 1990), die Isotopenverdünnungsanalyse (IDMS) und die induktiv gekoppelte Plasma Massenspektrometrie (ICP-MS) bestimmen.

Die unterschiedlichen Eigenschaften der Cr(III)- und Cr(VI)-Verbindungen erfordern eine wertigkeitsspezifische Analyse. Nur mit wenigen Methoden können einzelne Chrom-Spezies ohne Vorbehandlung bestimmt werden. Die elektrochemischen Methoden, Voltammetrie (DPASV, DPCSV), Potentiometrie und Amperometrie können wegen des elektrochemisch charakteristischen Verhaltens von Cr(III) und Cr(VI) zwischen den Spezies unterscheiden (CROSMUN & MÜLLER, 1975; HARZDORF, 1990; HEUMANN, 1990).

3. Methoden zur Analytik des Chroms

In der Gas- und Flüssigchromatographie ermöglicht der Einsatz spezifischer Komplexbildner die Trennung der drei- und sechswertigen Oxidationsstufe. Spektralphotometrisch kann Cr(VI) durch die Reaktion mit Diphenylcarbazid (DPC) in saurer Lösung nachgewiesen werden. Der entstehende rotviolette Komplex hat ein Absorptionsmaximum bei 540 nm (TIAN & SCHWEDT, 1996; Environmental Protection Agency, 1982).

In Tab. 13 sind die wichtigsten instrumentellen Methoden der Chromanalytik zusammengestellt. Methoden, die unter der Spalte Speziation mit einem Plus (+) gekennzeichnet sind, können instrumentell unterschiedliche Spezies unterscheiden. Durch gezielte Probenvorbereitung lassen sich jedoch auch mit den anderen Verfahren einzelne Spezies bestimmen.

Tabelle 13: Übersicht der Chrom-Bestimmungsmethoden

Methode	Technik	Probenform	Speziation
NAA		fest/flüssig	-
RFA	TRFA	fest/flüssig	-
PIXE	fest/flüssig		
AAS	GFAAS	fest/flüssig	-
	Flammen-AAS	flüssig	
Voltammetrie	DPASV	flüssig	+
DPCSV			
Potentiometrie		flüssig	+
Amperometrie		flüssig	+
ICP	ICP-OES	fest/flüssig	-
	ICP-MS	fest/flüssig	
MS	IDMS	flüssig	-
Chromatographie	GC		
	HPLC, IC	flüssig	+
Spektralphotometrie	UV/VIS	flüssig	+

+: Speziation instrumentell möglich -: Speziation instrumentell nicht möglich

3.1.1 Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

Wertigkeitsspezifische Chrom-Bestimmungen werden überwiegend in den Bereichen der Wasserbiologie, der Toxikologie und des Biomonitorings benötigt. Hierzu müssen die niedrigen Chrom-Konzentrationen von Wasserproben, Luftproben und biologischem Material gehandhabt werden. Aus diesem Grund ist die Atomabsorptionsspektrometrie als nachweisstarke Methode gefordert. Da die AAS instrumentell wertigkeitsunspezifisch mißt, wird die geforderte Valenzspeziation durch vorgeschaltete wertigkeitsselektive Trennungen erreicht.

Verschiedene instrumentelle Techniken und Anwendungsgebiete sind ausführlich bei WELZ (1983) beschrieben. Bei HARZDORF (1990) wird eine Übersicht der Einsatzmöglichkeiten der Atomabsorptionsspektrometrie für die Chrom-Bestimmung gegeben.

Das Prinzip der Atomabsorptionsspektrometrie beruht auf dem Lambert-Beer-Gesetz (G. 1):

$$A = \frac{I_o}{I_d} = k \cdot c \cdot d \quad \text{G. 1}$$

I_o : Intensität des eingestrahnten Lichts, I_d : Intensität des durchgestrahlten Lichts, k: Konstante, c: Konzentration, d: Schichtdicke

Die Absorption (A) ist proportional der durchstrahlten Schichtdicke (d) und der Konzentration (c) des absorbierenden Stoffes. Ein Atomabsorptionsspektrometer besteht aus einer Lichtquelle (Hohlkathodenlampe (HKL), Elektrodenlose Entladungslampe (EDL)), der Absorptionszelle (Flamme, Graphitrohr), dem Monochromator (Trennung der Resonanzlinie von anderen Spektrallinien) und dem Detektor (Photomultiplier). Freie Metallatome werden durch Atomisierungsquellen erzeugt. Die Atomisierung kann in der Flamme (Luft/Acetylen, Lachgas/Acetylen) oder im Graphitrohrföfen erfolgen.

Bei der Flammen-AAS (FAAS) werden die Proben über einen Zerstäuber als Aerosole in den Strahlengang gebracht. Aufgrund des schlechten Wirkungsgrads der Aerosolbildung und ihrer kurzen Aufenthaltszeit im

3. Methoden zur Analytik des Chroms

Strahlengang ist diese Methode für die Spuren- und Ultraspurenanalytik jedoch nicht geeignet.

In der Graphitrohrofen-AAS (GFAAS) erfolgt die Atomisierung elektrothermisch in einem Graphitrohr. Die Probe wird durch kontrollierte Temperaturänderungen im Rohr getrocknet, verascht (Abtrennung von Matrixbestandteilen) und atomisiert. Während der Atomisierung befinden sich die Metalle mehrere Zehntelsekunden in einer kompakten Atomwolke im Strahlengang. Verglichen mit der FAAS, sorgt die bis zu 1000 mal längere Aufenthaltszeit der Metalle im Strahlengang für bessere Nachweisempfindlichkeiten. Die Nachweisempfindlichkeit der GFAAS kann jedoch auch gestört werden. Hier sind Beeinflussungen des GFAAS-Signals durch spektrale und nichtspektrale Interferenzen möglich. Spektrale Interferenzen können durch Linienüberlagerungen verschiedener Metalle entstehen. Messung auf anderen Absorptionslinien oder Veränderung der Spaltbreite beseitigen diese Störungen. Die unvollständige Trennung der vom Analyten absorbierten Strahlung von Absorptionslinien anderer Moleküle oder Elemente führt ebenfalls zu spektralen Störungen. Weitere Überlagerungen sind aus der Radikalabsorption und Lichtstreuung an nicht verdampfenden partikelförmigen Bestandteilen der Proben zu erwarten. Die Beseitigung der spektralen Interferenzen erfolgt durch Kompensation des Signaluntergrundes. Dabei wird das gemessene unspezifische Signal vom Analytsignal abgezogen. Technisch erfolgt die Untergrundkompensation durch zwei Verfahren.

In einem Zweistrahl-AAS erfolgt die Untergrundkompensation durch Vergleich der Emissionsstrahlungsschwächung eines Linienstrahlers (HKL, EDL) mit der eines Kontinuumstrahlers. Im Wellenlängenbereich 180 - 300 nm werden Deuteriumlampen und im Bereich über 300 nm Wolframhalogenlampen als Kontinuumstrahler eingesetzt.

Im zweiten Verfahren wird die Aufspaltung von Spektrallinien im Magnetfeld, der sog. Zeeman Effekt, zur Untergrundkompensation genutzt. Durch Anlegen eines Magnetfeldes werden die Spektrallinien des zu bestimmenden Elements aufgespalten. Die unspezifische Absorption des Untergrundes wird nicht vom Magnetfeld beeinflusst. Aus der Signaldifferenz von ausgeschaltetem Magnetfeld (Untergrund und Element) und eingeschaltetem Magnetfeld (Untergrund) ergibt sich der untergrundkorrigierte Meßwert. Im Gegensatz zur Untergrundkompensation mittels

Kontinuumstrahler ist mit dieser Methode die Korrektur von strukturiertem Untergrund möglich. Zusätzlich können höhere Untergrundabsorptionen kompensiert und damit das Signal/Rausch-Verhältnis verbessert werden. Nachteilig wirkt sich jedoch die Empfindlichkeitsverringerung und der geringere lineare Arbeitsbereich bei Elementen mit anomalem Zeeman-Effekt aus. Häufig kann die σ -Komponente der Aufspaltungen nicht vollständig von der Emissionslinie des Primärstrahlers abgetrennt werden.

Neben den spektralen Interferenzen beeinflussen nichtspektrale Störungen das Meßsignal. Nichtspektrale Störungen setzen sich aus chemischen Interferenzen, Verdampfungs- und Gasphaseninterferenzen zusammen. Chemische Interferenzen entstehen durch Reaktionen des Analyten mit Matrixbestandteilen zu stabilen, dem Meßvorgang nicht mehr zur Verfügung stehenden Verbindungen. Unter Verdampfungsinterferenz werden Analytverluste in der Veraschungsphase verstanden. Hier kann es zu Analytanlagerung an die leichtverdampfbare Matrix sowie der Bildung leichtflüchtiger Halogenide kommen. Gasphaseninterferenzen entstehen bei unvollständiger Dissoziation des Analyten in Atome des Grundzustandes sowie bei der Rekombination der Atome. Im einzelnen seien hier die Molekülbildung an kalten Rohrenden nach der Verdampfung und die Reaktion des verdampften Elements mit anderen verdampften Begleitsubstanzen genannt.

Nichtspektrale Interferenzen lassen sich durch geeignete Heizprogramme, den Einsatz von Matrixmodifiern zur Abtrennung der Matrix oder Stabilisierung des Analyten, die Messung über Standardadditionsmethoden sowie mit superschneller Heizrate (STPF-Konzept, Stabilized-Temperature-Platform-Furnace; SCHLEMMER, 1988) minimieren oder beseitigen.

3.2 Trennverfahren

Einzelne Chrom-Spezies lassen sich durch nichtspezifische Analysemethoden nach vorgeschalteter Cr(VI)- und Cr(III)- Trennung bestimmen. Als Trennmethoden sind die Mitfällung, die Festphasenextraktion und die Flüssig-flüssig-Extraktion im Einsatz. In dieser Arbeit wurde mit der Flüssig-flüssig-Extraktion gearbeitet.

Zur Übersicht werden aber einige Aspekte der anderen Methoden kurz vorgestellt.

Mit spezifischen Fällungsreagenzien kann entweder Cr(III) oder Cr(VI) aus der Probenlösung gefällt werden. Bei der Cr(III)-Abtrennung durch Mitfällung wird die starke Adsorptionsfähigkeit des Cr(III) an kolloidale Partikel genutzt. Hauptsächlich wird voluminöses Eisen(III)-Hydroxid mit hohem Adsorptionspotential als Fänger im pH-Bereich der geringsten Cr(OH)₃-Löslichkeit (pH 5,5 - 10) eingesetzt (MULLINS, 1984). Chrom-Speziationen aus Fluß- und Meerwasser zeigen, daß Chrom(III)-Ionen, Chrom-Eisen-Hydroxide, Chrom-Silikate, Chrom-Alumosilikate, Chrom-Glycine, Chrom-Gerbstoffe sowie Chrom-Huminsäuren bevorzugt durch Mitfällung an Eisen(III)-Hydroxid zu bestimmen sind (OSAKI et al., 1983). Andere lösliche Chrom(III)-Komplexe können sich jedoch der Fällung entziehen. Sie können erst nach der Zerstörung organischen Materials erfaßt werden (NAKAYAMA et al., 1980). Cr(VI) kann als schwerlösliches Chromat gefällt werden. Als Fällungsreagenzien werden kristalline Sulfate mit geringer Neigung zu unspezifischer Adsorption eingesetzt. Bei pH 3 - 4 kommen hauptsächlich Barium- und Bleisulfat zum Einsatz (VOS, 1985). In diesem schwachsauren pH-Bereich fällt noch kein Cr(OH)₃ aus und die Gefahr der Cr(VI)-Reduktion durch organische Bestandteile ist gering.

In der Routineanalytik wird Cr(III) hauptsächlich nach Mitfällungsmethoden bestimmt. Die Cr(VI)-Speziation erfolgt im Gegensatz dazu überwiegend durch extraktive Methoden.

Die Chrom-Speziation durch Festphasenextraktion ist an spezifischen Aluminiumoxidsäulen und unspezifischen modifizierten Kieselgelsäulen möglich. Die Trennung an Al₂O₃-Säulen erfolgt durch pH-Einstellung. Unter sauren Bedingungen zeigt Cr(VI) hohe Al₂O₃-Affinität (JENSEN & BLÖDORN, 1995). Cr(III) wird dagegen nur im basischen Milieu an der Säule adsorbiert (GÖTZ & HEUMANN, 1988). An unspezifischen Kieselgelsäulen (RP-18) ist die Trennung der Oxidationsstufen nach chemischer Derivatisierung möglich. Cr(VI) wird mit Dithiocarbamaten komplexiert und auf der Säule adsorbiert, während Cr(III) im Eluat abfließt (GEISLER, 1992). Dieses Verfahren findet Anwendung bei der Fließinjektion-GFAAS-Kopplung (SPERLING, 1991). Mit der Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) ist diese Trennung ebenfalls durchführbar (POSTA et al., 1996).

3.2.1 Prinzip der Flüssig-flüssig-Extraktion

Nach Zugabe spezifischer Komplexbildner ist durch Flüssig-flüssig-Extraktion eine Trennung der Chrom-Spezies mittels organischer Lösungsmittel möglich. Cr(III) bildet mit 8-Hydroxychinolin in Methylisobutylketon (MIBK) extrahierbare Komplexe. Diese Reaktion verläuft bei Raumtemperatur wegen der kinetischen Stabilität der Cr(III)-Verbindungen sehr langsam. Unter Hitzezufuhr, beispielsweise durch Mikrowellentechnik, kann diese Reaktion innerhalb weniger Minuten quantitativ ablaufen (BECEIRO-GONZALEZ et al., 1992).

Cr(VI) läßt sich durch drei unterschiedliche Methoden extrahieren:

- direkte Extraktion des Chromats
- Extraktion des Hydrogenchromats als Ionenassoziat mit Oniumionen der fünften und sechsten Hauptgruppe (Amine und Ammoniumverbindungen)
- Extraktion der Reaktionsprodukte mit organischen Reagenzien (Diphenylcarbazid und Dithiocarbamate)

Während die erstgenannten Verfahren in stark saurer Lösung arbeiten, ist die letzte Methode unter schwach sauren Bedingungen bei pH 3 - 6 durchführbar. Unter sauren Bedingungen kann das Cr(III)/Cr(VI)-Verhältnis der Probe durch Oxidationsvorgänge verändert werden. In dieser Arbeit wurde deswegen die Cr(VI)-Extraktion mittels Dithiocarbamaten durchgeführt. Das Extraktionsoptimum liegt hier bei pH 4,3. Als Komplexbildner werden hauptsächlich Natriumdiethyldithiocarbamat (DDTC) und Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat (APDC) verwendet. Cr(VI) bildet hiermit unter einem gekoppelten Reduktions-Komplexbildungsmechanismus extrahierbare Cr(III)-Dithiocarbamate. Bei der Reaktion entsteht hauptsächlich Bis-Pyrrolidin-dithiocarbamato-Pyrrolidindithioperoxycarbamato-Cr(III) sowie in kleineren Mengen Trispyrrolidindithiocarbamato-Cr(III), (Abb. 6). Haupt- und Nebenprodukt lassen sich chromatographisch voneinander trennen (SCHWEDT, 1979; ANDRLE & BROEKAERT, 1993, 1994; TANDE et al., 1980).

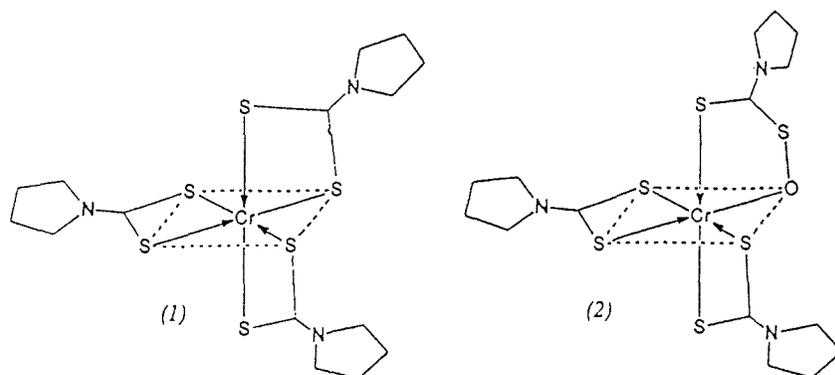


Abbildung 6: Reaktionsprodukte von APDC mit Cr (VI)

(1) Trispyrrolidin-dithiocarbamato-Cr(III), (2) Bis-Pyrrolidin-dithiocarbamato-Pyrrolidindithioperoxycarbamato-Cr(III)

Die Reaktion mit APDC ist für Cr(III)-Verbindungen wegen ihrer kinetischen Stabilität bei Raumtemperatur und pH 4,3 nicht ohne weiteres möglich. Die kinetische Hemmung ist jedoch unter diesen Bedingungen nicht sehr stark ausgeprägt. So können Veränderungen der pH-Werte, der Reagenz- und Pufferkonzentration zur Reaktion von Cr(III) mit Dithiocarbamaten führen (WAI et al., 1987; ARPADJAN, 1985). Bei Temperaturerhöhung ist die Umsetzung von Cr(III) mit Dithiocarbamaten sogar quantitativ möglich (ARPADJAN, 1985; BERGMANN & HARDT, 1979; SUBRAMANIAN, 1988;).

Die Flüssig-flüssig-Extraktion mittels Dithiocarbamaten hat sich bei der Bestimmung zwei- und vierwertiger Spurenmetalle in der Meerwasseranalytik als leistungsstarke Methode erwiesen (DANIELSSON et al., 1978, 1980; MAGNUSSON & WESTERLUND, 1981; KREMLING, 1983; POHL, 1991). Außerdem ermöglicht dieses Verfahren die Abtrennung der in der GFAAS-Analyse störenden Salzmatrix. Die gebildeten Schwermetalldithiocarbamate sind in organischen Lösungsmitteln je nach Zentralatom bis zu 72 Stunden stabil (DANIELSSON et al., 1978). Werden die Dithiocarbamatkomplexe zerstört und die Metalle in die saure wässrige Phase reextrahiert, sind die Konzentrationen ohne Kühlung mehrere Monate bis Jahre stabil. Im Gegensatz zur Festphasenextraktion befinden sich die bearbeiteten Proben der Flüssig-flüssig-Extraktion ohne konservierende Kühlung in

3. Methoden zur Analytik des Chroms

einem stabilen Zustand. Die belegten Säulen der Festphasenextraktion müssen jedoch im tiefgekühlten Zustand gelagert werden (GEISLER, 1992). Die Flüssig-flüssig-Extraktion bot für die Untersuchungen dieser Arbeit zwei Vorteile. Zum einen ist sie gut für einen Einsatz auf dem Schiff geeignet und zum anderen befinden sich die bearbeiteten Proben ohne Kühlung in einem stabilen Zustand. Letzteres ist besonders hervorzuheben, da die GFAAS-Messungen erst im Anschluß an die Expeditionen im Heimatlabor durchgeführt werden konnten.

4 Experimentelle Arbeiten

4.1 Reinigung der Probenahmematerialien und Reagenzien

Wegen der geringen Spurenmetallgehalte in Schnee- und Meerwasserproben waren umfangreiche Vorsichtsmaßnahmen zur Kontaminationsvermeidung erforderlich. Probenvorbereitung und spätere Aufarbeitung erfolgten unter Verwendung von PE-Einmalhandschuhen in einem Reinraum (U.S. Klasse 100) oder unter einer Clean Bench (Klasse 100). Während Reisen mit FS"Polarnster" fand die Probenaufarbeitung in einem Reinraumlaborcontainer (Klasse 100) statt. Die mit den Proben in Berührung kommenden Materialien wurden vor der Benutzung gereinigt und anschließend staubfrei verpackt. Zum Einsatz kamen nur Gefäße und Labormaterial aus Polyethylen (LDPE), Teflon (PTFE) und Quarzglas.

Säurereinigung der Probengefäße und anderem säurefestem Labormaterial:

1. einwöchige Lagerung in einer alkalischen Reinigungslösung (2 % Mucosol) zum Entfetten
2. Spülen mit Reinstwasser
3. einwöchige Lagerung im Säurebad p.a. HCl (1:4)
4. Spülen mit Reinstwasser
5. einwöchige Lagerung im Säurebad p.a. HNO₃ (1:4)
6. Spülen mit Reinstwasser
7. einwöchige Lagerung im Säurebad suprapur HNO₃ (1:10)
8. Spülen mit Reinstwasser
9. Trocknen unter einer Clean-Bench
10. Zweifache Verpackung in PE-Beutel

Eppendorf-Reaktionsgefäße, Pipettenspitzen und AAS-Autosamplergefäße wurden mit einer wässrigen Komplexbildnerlösung (4% APDC/DDDC) geschüttelt, mit Reinstwasser gespült und in PE-Beuteln verpackt.

Polycarbonatfilter:

Polycarbonatfilter (Fa. Nucleopore, SN 11107) mit einem Durchmesser von 4,7 cm und der Porenweite 0,45 µm wurden 5 Wochen in einem Säurebad p.a. HCl (1:100) gelagert. Nach gründlichem Spülen mit Reinstwasser

(MQW) und Trocknung unter einer Clean Bench (Klasse 100) wurden die Filter staubfrei verpackt.

Reagenzien:

Alle verwendeten Chemikalien stammen von der Firma Merck, Darmstadt. Essigsäure 96 %, Salzsäure 30 %, Perchlorsäure 70 %, Flußsäure 40 %, Wasserstoffperoxidlösung 30 % und Ammoniaklösung 25 % haben den Reinheitsgrad suprapur.

Salpetersäure 65 % p.a. wurde mit einer Quarzdestille zur Oberflächenverdampfung (Fa. Kürner) gereinigt und in PTFE-Gefäßen aufbewahrt.

1,1,2-Trichlortrifluorethan (Freon) wurde destilliert und in PTFE-Gefäßen aufbewahrt.

Acetatpuffer (pH 4,6):

118 mL Essigsäure, 225 mL Ammoniaklösung wurden auf 1 L mit MQW aufgefüllt. Anschließend wurde der Puffer mit HCl auf pH 4,6 eingestellt.

2 %ige APDC Komplexbildnerlösung:

Die 2 %ige Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat(APDC)-Lösung wurde täglich frisch in MQW angesetzt, mit Acetatpuffer auf pH 4,6 eingestellt und zur Reinigung zweimal mit je 10 mL Freon extrahiert.

Reinstwasser (MQW):

Zum Spülen von Gefäßen und für Verdünnungen wurde ausschließlich Reinstwasser aus einer Milli-Q-Anlage (Fa. Millipore) verwendet. Die Anlage wird mit durch Seradest-Ionenaustauschersystemen entmineralisiertem Leitungswasser betrieben.

Standardlösungen:

Die Chrom-Standardlösungen für die Laborexperimente wurden aus Titrisol-Lösungen angesetzt.

Cr(VI)-Standardlösungen wurden aus 0,1 N Kaliumdichromatlösung und Cr(III)-Standardlösungen aus 1 g/L Chrom(III)chlorid-Lösung hergestellt.

Für die atomabsorptionsspektrometrische Bestimmung wurde ein Multielement-Arbeitsstandard aus Titrisol-Lösungen in 2 % HNO₃ mit folgenden Konzentrationen hergestellt: Cd: 2 µg/L; Cr: 5 µg/L; Cu, Ni: 20 µg/L; Pb: 40 µg/L; Al, Fe: 50 µg/L.

4.2 GFAAS-Parameter

Die hier vorgestellten Analysen wurden an einem Perkin-Elmer Atomabsorptionsspektrometer ZL 4100 (Autosampler: AS 70) mit inversem longitudinalen Zeeman-Effekt und transversal beheizten Graphitrohren (THGA) vorgenommen. Der Vorteil des longitudinalen Zeeman-Effekts gegenüber anderen Zeeman-Effekten ist die parallele Anordnung des Spektrometers zum Magnetfeld. Instrumentelle Vereinfachungen sind wegen des Verzichtes der Polarisatoren, zur Erfassung des Untergrundsignals, daher möglich. Transversal beheizte Graphitrohre verhindern die Entstehung kalter Rohrenden und die damit verbundenen Reaktionen. Insbesondere bei Elementen mit hoher Atomisierungsenergie werden die Verluste durch unvollständige Verdampfung oder Molekülbildung nach der Verdampfungsphase vermindert (4100 ZL, GERÄTEHANDBUCH).

Die Spurenmetalle wurden unter Anwendung des Stabilized Temperature-Platform-Furnace (STPF)-Konzepts gemessen. Die Temperatur-Zeit-Programme für HClO₄-haltige Proben sind in Tab. 14 dargestellt. Dabei galten für alle Elemente die gleichen Trocknungsschritte. Wegen der signalunterdrückenden Wirkung des HClO₄-Zusatzes wurden die Proben mit der Standardadditionsmethode gemessen. Die quantitative Auswertung erfolgte über die Peakflächen. Bei einigen Proben war die naßchemische Anreicherung bei der Injektion von 20 µL nicht ausreichend, so daß diese Proben durch Mehrfachpipettierung im Graphitrohr weiter aufkonzentriert wurden. Die Messungen wurden unter Zusatz von 10 µL Matrixmodifier (Tab. 14) durchgeführt.

Tabelle 14: Temperatur-Zeitprogramme zur Elementanalytik mittels GFAAS

Trocknungsschritte		
Temperatur [°C]	Anstiegszeit [s]	Haltezeit [s]
80	1	5
120	10	20
130	20	20
230*	10	30

* Trocknungsschritt für HClO₄-haltige Proben

Element	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb
Wellenlänge [nm]	309,3	228,8	357,9	324,7	248,3	232,0	283,3
Matrixmodifizier	1	2	1	1	1	1	2
Anstiegszeit [s]	10	10	10	10	10	10	10
Haltezeit [s]	20	30	30	20	20	20	20
Veraschung [°C]	1200	750	1450	1000	1400	1300	1000
Anstiegszeit [s]	0	0	0	0	0	0	0
Haltezeit [s]	5	5	5	5	5	5	5
Atomisierung [°C] *	2300	1400	2300	2100	2100	2300	1500

Matrixmodifizier 1: 15 µg Mg(NO₃)₂, Matrixmodifizier 2: 50 µg NH₄H₂PO₄/3 µg Mg(NO₃)₂.

* Argongas -Stop

Na wurde mittels Flammen-Atomemissionsspektrometrie (Flammen-AES) an einem PE-4000 (Perkin-Elmer) gemessen. Die Bestimmung erfolgte in einer Luft/Acetylen-Flamme bei einer Wellenlänge von 589 nm und einer Spaltbreite von 0,7 nm.

4.3 Entwicklung und Optimierung der Cr(VI)-Bestimmung mittels Flüssig-flüssig-Extraktion

In Vorversuchen wurde geprüft, ob die Extraktionsbedingungen der Meerwasseranalytik (DANIELSSON & MAGNUSON, 1978, POHL, 1992) für die Chromspeziation einsetzbar sind. Bei einer optimal eingestellten Extraktion sollte es möglich sein, in einem Arbeitsgang neben Cr(VI) auch andere Metalle aus dem Meerwasser zu extrahieren. Da aus Schneematrix bisher keine wertigkeitsselektiven Chrom-Bestimmungen durchgeführt wurden, war es mit dieser Extraktion erstmals möglich, den löslichen Cr(VI)-Gehalt des Schnees zu erfassen.

Zur Optimierung der Flüssig-flüssig-Extraktion für die Cr(VI)-Bestimmung im Schnee wurden Versuche in Reinstwasser durchgeführt. In Abb. 7 sind die Arbeitsschritte der Extraktion zur besseren Übersicht dargestellt.

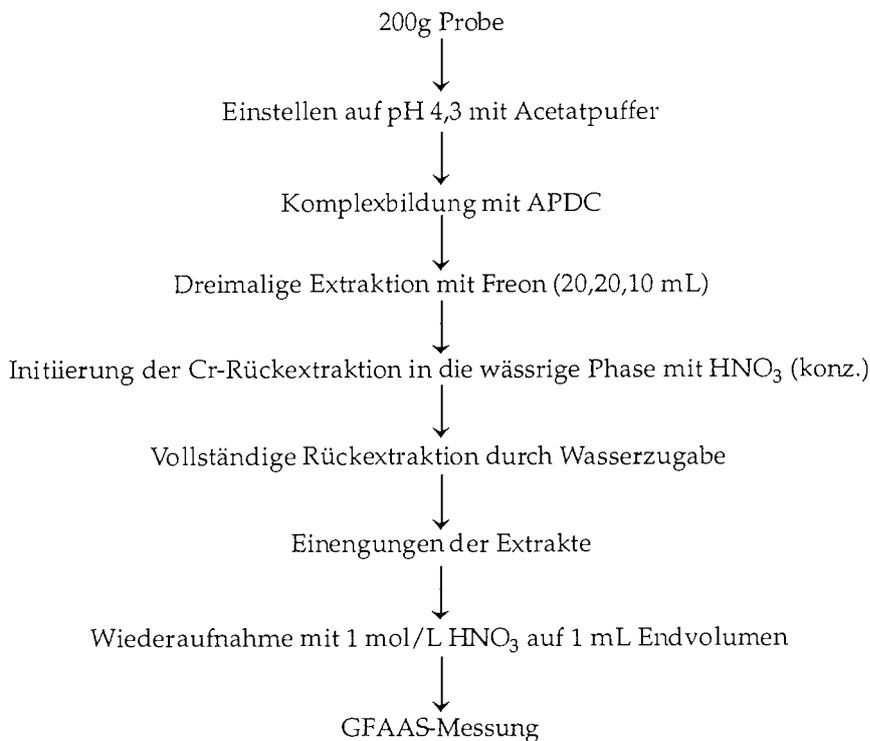


Abbildung 7: Cr(VI)-Bestimmung durch Flüssig-flüssig-Extraktion

Der optimale Komplexbildner und die Quantität der Rückextraktion wurde bestimmt (GIESE et al., 1996). Anschließend sollten die optimierten Bedingungen auf die Untersuchungen realer Schnee- und Meerwasserproben angewandt werden. Da die Cr(VI)-Bestimmung erstmals aus Schneematrix erfolgte, war es hier notwendig, die Komplexbildung und die Cr(VI)-Stabilität der Proben zu untersuchen. Für die Cr(VI)-Bestimmung aus Meerwasser mußte nur der letzte Aufarbeitungsschritt (Einengung der Extrakte) optimiert werden.

4.3.1 Versuche in Reinstwasser

4.3.1.1 Optimierung

Bei der Reaktion von Cr(VI) mit Dithiocarbamaten wird durch den gekoppelten Reduktions-Komplexbildungsmechanismus ein Teil des Komplexbildners oxidiert. Überschüssiges unverbrauchtes Dithiocarbamat kann dann *in-situ* Komplexe mit dem entstandenen reaktiven Cr(III) bilden. Zur Abtrennung des Cr(VI) muß der verwendete Komplexbildner daher selektiv sein und im Überschuß in der Lösung vorliegen. Bei den meisten publizierten Untersuchungen erfolgte die Cr(VI)-Komplexierung mit Natriumdiethyldithiocarbamat (NaDDC) und Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat (APDC). Diese Carbamate werden entweder einzeln oder als Gemisch eingesetzt. Aufgrund der besseren Säurestabilität ist APDC als Chelatisierungsreagenz geeigneter als NaDDC (ANDRLE, 1993; BODE, 1959). Bei der Meerwasserextraktion erfolgt die Komplexbildung zwei- und vierwertiger Metalle durch Zugabe eines Gemisches aus zwei unterschiedlich substituierten Dithiocarbamaten (DANIELSSON et al., 1978). Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Untersuchungen sollten zeigen, ob dieses Komplexbildungsgemisch (Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat (APDC), Diethylammonium-N,N-diethyldithiocarbamat (DDDC)) für die Cr(VI)-Bestimmung anwendbar ist.

Cr(VI)-Standardlösungen wurden aus Natriumdichromat hergestellt. Die Cr(VI)-dotierten Reinstwasserlösungen (200 mL) enthielten Endkonzentrationen von 17,3 bis 86,6 ng/L. Bei pH 4,3 wurden die Proben mit 1 mL 4%iger APDC/DDDC Lösung versetzt und in Freon extrahiert (DANIELSSON et al., 1979). Anschließend wurde die Rückextraktion mit

500 μL HNO_3 gestartet und nach 15 Minuten durch Wasserzugabe beendet.

Die Fünffach-Bestimmungen lieferten in dem gewählten Konzentrationsbereich Wiederfindungsraten unter 70 % (Tab. 15). Aufgrund der sinkenden Wiederfindungsraten bis auf 60 % bei ansteigender Cr(VI)-Konzentration (86,5 ng/L) ist davon auszugehen, daß die zugesetzte Komplexbildnermenge nicht ausreichte bzw. der Komplexbildner nicht stark genug war, um gleichzeitig zu reduzieren und zu chelatisieren. Die Wiederholung des Experiments unter Zugabe von 12 mL einer 2 %igen APDC-Lösung (SUBRAMANIAN, 1988) und sonst gleichen Reaktionsbedingungen ergaben in dem untersuchten Konzentrationsbereich Wiederfindungsraten von 89 bis 92 % (Tab. 15). Versuche, höherkonzentrierte APDC-Lösungen herzustellen, scheiterten an der geringen Wasserlöslichkeit dieser Substanz.

Tabelle 15: Cr(VI)-Bestimmung aus dotiertem Reinstwasser bei Einsatz von 4 %iger APDC/DDDC und 2 % APDC-Lösung als Chelatisierungsreagenz (n= 5).

Cr(VI) Soll [ng/L]	Wiederfindung [%]	
	1 mL 4 % APDC/DDDC	12 mL 2 % APDC
17,3	70 ± 6,4	89 ± 7,9
34,6	68 ± 7,8	92 ± 9,7
51,9	66 ± 9,8	92 ± 4,3
86,5	60 ± 8,5	92 ± 4,3

Langzeitstabile Lösungen werden erhalten, wenn die Dithiocarbamatkomplexe zerstört und Metalle in die wässrige Phase reextrahiert werden (Abs. 3.2.1). Cr-Dithiocarbamate sind sehr stabil. Bei der säurekatalysierten Zerstörung der Komplexe wird die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung der Pyrrolidindithiocarbamate gespalten. Da die Zerstörung durch HNO_3 schneller als durch HCl und H_2SO_4 erfolgt, muß neben der sauren Wirkung auch die Oxidationskraft der Salpetersäure eine Rolle spielen (BODE, 1959). Die Zerstörung der Komplexe wird durch die Braunfärbung der Lösung angezeigt. Literaturstudien zeigten variierende Wiederfindungsraten bei der Rückextraktion durch HNO_3 in unterschiedlichen Konzentrationen und verschiedenen Reaktionszeiten (STURGEON et al., 1980; JAN & YOUNG, 1978; WAI et al, 1987). In der Meerwasseranalytik erfolgt die quan-

titative Rückextraktion der Metalle, wenn die Reaktion erst durch konzentrierte HNO_3 gestartet und nach 15 min Reaktionszeit durch H_2O Zugabe vervollständigt wird (DANIELSSON et al., 1979). Diese Bedingungen wurden auf die Extraktion des Cr(VI) übertragen.

Es wurden jeweils fünf Reinstwasserproben mit Cr(VI)-Standardlösung (Endkonzentration: 51,9 bis 1038 ng/L) versetzt und mit 12 mL 2 % APDC komplexiert und extrahiert. Zu den Cr-Dithiocarbamat enthaltenden Freon-extrakten wurden 500 μl konzentrierte HNO_3 gegeben. Die Proben wurden 2 Minuten geschüttelt und vor der Zugabe von 3,5 mL Wasser 10, 15, 20 und 30 Minuten stehen gelassen. Die erzielten Wiederfindungsraten variierten zwischen 78 und 100 %. Bei einer Cr(VI)-Konzentration von 51,9 ng/L waren 15 Minuten Reaktionszeit ausreichend, um die Cr-Dithiocarbamat-komplexe zu zerstören. Wie in Tab. 16 zu erkennen, zeigten verlängerte Reaktionszeiten keine eindeutigen Trends zu besseren Wiederfindungsraten. Die Anwendung von 15 Minuten Reaktionszeit auf höhere Konzentrationen bis 1038 ng/L ergaben ebenfalls Wiederfindungsraten über 85 %.

Tabelle 16: Bestimmung von Wiederfindungsraten Cr(VI)-dotierter Reinstwasserlösungen bei der Rückextraktion mit unterschiedlicher Reaktionsdauer (n=5).

Cr(VI) Soll [ng/L]	Reaktionszeit [min]	Wiederfindung [%]
51,9	10	100 \pm 5,5
51,9	15	92,7 \pm 4,3
51,9	20	78,7 \pm 3,3
51,9	30	93,8 \pm 4,3
173	15	91,7 \pm 6,5
207	15	99,9 \pm 7,3
519	15	85,1 \pm 4,9
602	15	93,7 \pm 2,3
1038	15	93,9 \pm 4,3

4.3.1.2 Wiederfindungsraten

Die Cr(VI)-Extraktion lieferte in den Vorversuchen die besten Wiederfindungsraten bei Zugabe von 12 mL 2 % APDC und einer Rückextraktion, die erst durch konzentrierte HNO₃ gestartet und nach 15 min Reaktionszeit durch H₂O-Zugabe vervollständigt wurde.

Zur Überprüfung des Anwendungsbereiches wurden jeweils fünf Cr(VI)-dotierte Reinstwasserproben im Konzentrationsbereich von 17,3 bis 1038 ng/L mit den optimierten Bedingungen extrahiert (Abb. 8). Dabei ergab sich eine über den gesamten Konzentrationsbereich arithmetisch gemittelte Wiederfindungsrate von $90,1 \pm 8,5$ %.

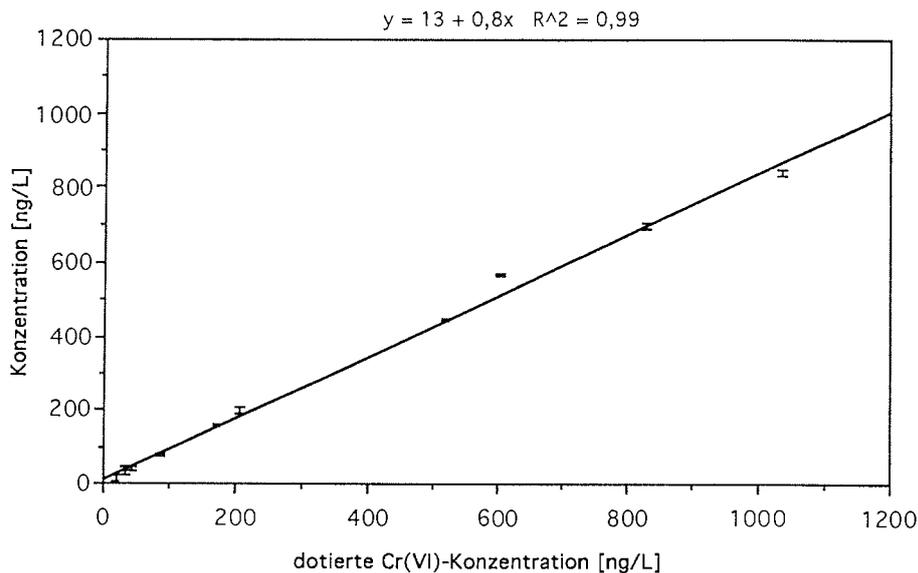


Abbildung 8: Bestimmung Cr(VI)-dotierter Reinstwasserproben (n=5)

4.3.2 Versuche in realer Probenmatrix

4.3.2.1 Komplexbildung in Schneematrix

Die Ermittlungen von Cr(VI)-Wiederfindungsraten aus realen Proben können Ergebnisse liefern, die von den aus Reinstwasser erhaltenen

Wiederfindungsraten abweichen. Adsorptionsprozesse an partikuläre Probeninhaltsstoffe sowie Reaktionen mit organischem Material können die Komplexbildung des Cr(VI) mit APDC beeinflussen.

In einem Einzelversuch wurden filtrierte Cr(VI)-dotierte Schneeproben der Endkonzentration von 173 ng/L mit 12 mL 2 % APDC versetzt und vor der Freonextraktion bei Raumtemperatur und 10 °C gar nicht (0), 30 Minuten, ein, zwei und drei Stunden stengelassen. Die Wiederfindungsraten wurden ermittelt, nachdem der Cr(VI)-Gehalt der undotierten von den dotierten Proben subtrahiert wurde. Die Cr(VI)-Konzentration der undotierten Probe betrug 25,7 ng/L.

Wie aus Abb. 9 erkennbar, erfolgte die Cr(VI)-Reaktion mit Dithiocarbamaten schnell, temperaturunabhängig und quantitativ. Die in diesem Einzelversuch nach drei Stunden ermittelten Verluste von 12 % können bei einer Wiederfindungsrate von 95 ± 6 % (aus Fünffach-Bestimmung, Abs. 4.3.2.5) nur vorsichtig als Verlust gewertet werden.

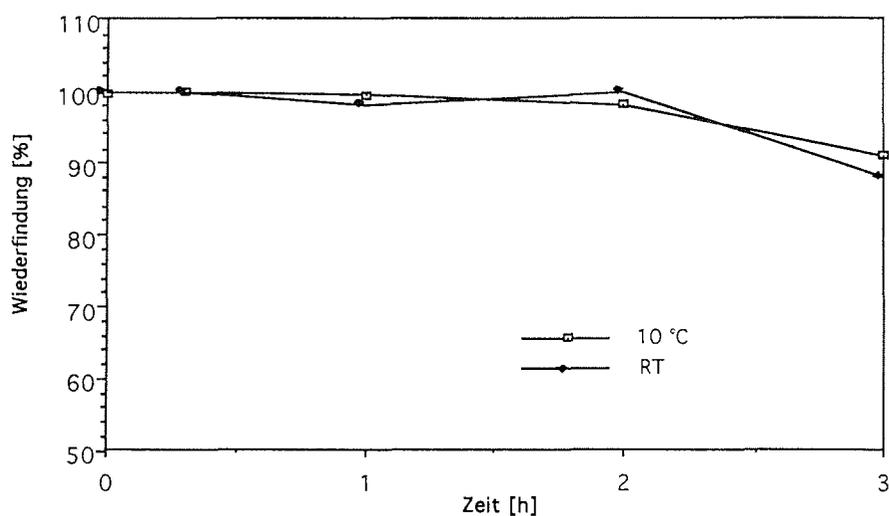


Abbildung 9: Cr(VI)-Wiederfindung bei unterschiedlicher Reaktionszeit mit APDC bei Raumtemperatur und 10°C
Cr(VI)-Zusatz: 173 ng/L (100 %)

4.3.2.2 Untersuchung einer möglichen Cr(III)-Mitextraktion

Dieser Einzelversuch sollte zeigen, ob bei den eingestellten Reaktionsbedingungen Cr(III) mit APDC reagieren kann. Eine mögliche Extraktion des Cr(III) würde bei der Anwendung des Verfahrens zu erhöhten Cr(VI)-Konzentrationen führen. Cr(III)-Stammlösungen wurden aus Cr(III)chlorid hergestellt. Die Cr(III)-dotierte Schneeprobe mit einer Endkonzentration von 200 ng/L (Originalkonzentration: 34 ng/L) wurde analog der in Abs. 4.3.2.1 beschriebenen Reaktionsbedingungen extrahiert.

Reaktionszeiten bis zu einer Stunde bewirkten keine nennenswerte Cr(III)-Extraktion. Die Verlängerung der Reaktionszeit führte jedoch temperaturabhängig zur partiellen Cr(III)-Extraktion (Abb. 10). Nach drei Stunden reagierten bei Raumtemperatur 24,5 % der dotierten Cr(III)-Menge mit APDC, während bei 10 °C in diesem Zeitraum nur 9,5 % umgesetzt wurden.

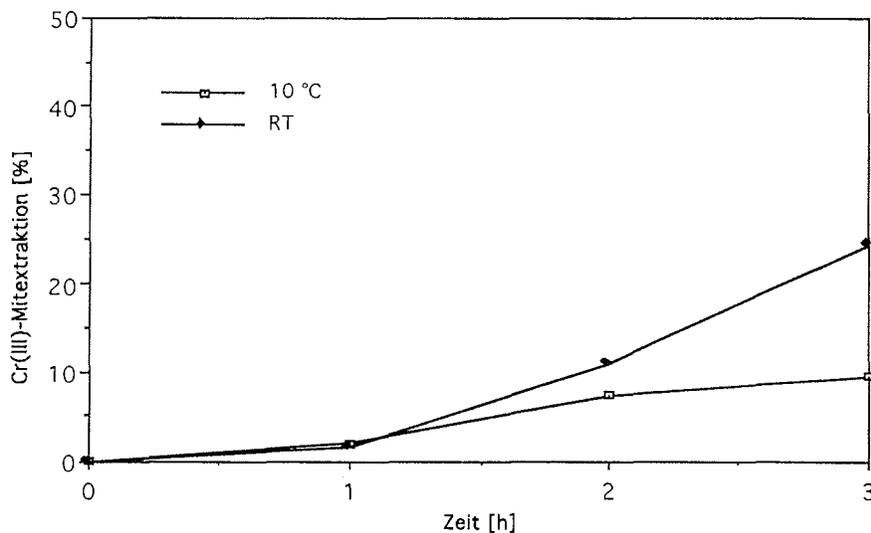


Abbildung 10: Cr(III)-Extraktion bei unterschiedlicher Reaktionszeit mit APDC bei Raumtemperatur und 10°C
Cr(III)-Zusatz: 200 ng/L (100 %)

Mit einer Cr(III)- und Cr(VI)-dotierten Schneeprobe (Cr ges.: 373 ng/L; Cr(VI): 46,3%; Cr(III): 53,6%) wurden die Versuche unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen (Abs. 4.3.2.1) wiederholt. Mit diesem Experiment

sollte überprüft werden, ob ein Cr(III)-Zusatz zu erhöhten Konzentrationen bei der Cr(VI)-Extraktion führt.

Die ermittelten Wiederfindungsraten dieses Experiments waren, wie die vorher durchgeführten Versuche mit Cr(VI)- oder Cr(III)-Zusatz, temperaturabhängig. Hier wurden bei Raumtemperatur nach einer Stunde 46 % der zugesetzten Gesamtchrom-Konzentration gemessen, die dem Anteil der zugegebenen Cr(VI)-Standardlösung entsprachen. Nach drei Stunden konnten 66 % der zugesetzten Gesamtchromkonzentration bestimmt werden. Hier mußte folglich neben der quantitativen Cr(VI)-Komplexierung noch 20 % des zugegebenen Cr(III)-Standards mit APDC umgesetzt worden sein. Bei 10 °C lagen die Wiederfindungsraten dagegen unabhängig von den Reaktionszeiten mit APDC um 45 %. Demzufolge war die kinetische Stabilität der Cr(III)-Verbindungen bei 10 °C groß genug, um nicht innerhalb von drei Stunden mit APDC zu reagieren. Bei Raumtemperatur ist die kinetische Hemmung nicht so stark ausgeprägt, so daß es bei langen Reaktionszeiten (> 1 h) mit APDC zur partiellen Mitextraktion von Cr(III) kommen kann. Da die Chelatisierung des Cr(VI) mit APDC sofort und quantitativ erfolgt, sind lange Reaktionszeiten der Proben mit dem Komplexbildner auch nicht erforderlich.

4.3.2.3 Cr(VI)-Stabilität in nicht acidifizierten Proben

Bei der Schwermetallanalytik von flüssigen Proben werden diese sofort nach der Probenahme mit Säure (HNO_3) versetzt. Das sorgt für die Minimierung der biologischen Aktivität und verhindert die Adsorption der Metalle an den Gefäßwänden (BENES & STEINNES, 1974). Insbesondere für Eisen, Cadmium und Blei lassen sich nur auf diese Weise Verluste durch Adsorption verhindern (BRULAND, 1978). Die Acidifizierung stellt jedoch für die Chrom-Speziation keine geeignete Konservierungsmöglichkeit dar. pH-Werte < 2 und die Anwesenheit reduzierender Stoffe erhöhen die Wahrscheinlichkeit, daß lösliches Cr(VI) bei zunehmender Lagerungsdauer aus der Lösung entfernt wird (GEISLER, 1992; PAVEL et al., 1985). Die schnellstmögliche Aufarbeitung nach der Probenahme ist deswegen die beste Methode den Original Cr(VI)-Gehalt der Proben zu erfassen. Bei längerer Lagerung ohne Säurezusatz können die o.g. Faktoren die Cr(VI)-Konzentration verringern (HAVEZOV, 1996).

Der Einfluß der Lagerungszeit auf die Cr(VI)- und Cr(III)-Konzentration an nichtacidifizierten Proben wurde untersucht. Dazu wurden drei filtrierte Schneeproben (pH 5,2) mit 173 ng/L Cr(VI) und 200 ng/L Cr(III) dotiert.

Die Extraktion der aufgetauten Proben erfolgte sofort nach Zugabe der Chrom-Standardlösungen (0), nach ein-, drei-, sechs- und zwölfstündiger Lagerung bei 7 °C. Aus den jeweiligen Extrakten wurde Cr(VI) und aus den Extraktionsrückständen Cr(III) bestimmt.

Im Verlauf der 12 stündigen Probenlagerung verringerte sich die extrahierbare Cr(VI)-Konzentration um $35 \pm 9\%$. Aus den Rückständen bestimmtes Cr(III) zeigte in diesem Zeitraum ebenfalls Konzentrationsabnahmen von $56 \pm 10\%$. Wie aus Abb. 11 erkennbar, verringerten sich die Konzentrationen am stärksten in der ersten Stunde. Nach einer Stunde betrug die Konzentrationsabnahme für Cr(VI) 13 % und für Cr(III) 26 %.

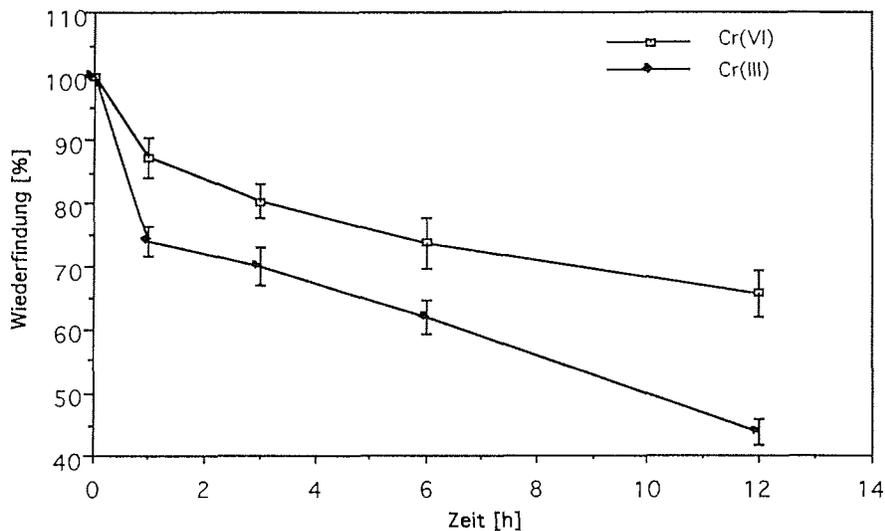


Abbildung 11: Cr(VI)- und Cr(III)-Wiederfindung in nichtacidifizierten Schneeproben bei 1, 3, 6 und 12 stündiger Lagerung bei 7°C.
Cr(VI)-Zusatz: 173 ng/L; Cr(III)-Zusatz: 200 ng/L

Diese Studie zeigte, daß durch Probenlagerung der Cr(VI)-Gehalt nicht-acidifizierter Schneeproben und Meerwasserproben sich gleichermaßen verringert. Die Abnahme des Cr(VI)-Gehalts im Schnee betrug in dieser Arbeit $35 \pm 9\%$. Für Meerwasser gaben PAVEL et al. (1985) Cr(VI)-Verluste

von 30 - 60 % an. In Laborstudien konnten ECKERT et al. (1990) sowie STOLLENWERK & GROVE (1985) eine reziproke Abhängigkeit zwischen der Cr(VI)-Stabilität nicht acidifizierter Meerwasserproben und dem Gehalt löslichen organischen Materials ermitteln.

Für die bei der Lagerung nichtacidifizierter Schneeproben hervorgerufenen Cr(VI)-Verluste müssen verschiedene Ursachen in Betracht gezogen werden. In nichtangesäuerten Proben besteht die Möglichkeit zur Bildung eisenhydroxidhaltiger Niederschläge, an deren Oberflächen Cr(VI) reduziert und adsorbiert werden kann (STOLLENWERK & GROVE, 1985). Die entstehenden Fe-Cr-Hydroxide entziehen sich der Flüssig-flüssig-Extraktion (OSAKI et al, 1983). Wie später in Abs. 6.1.4 dargestellt wird, besteht eine reziproke Beziehung zwischen dem Cr(VI)-Gehalt der Proben und der Konzentration des partikulär fixierten Eisens. Organische Probeninhaltsstoffe können ebenfalls die Cr(VI)-Stabilität verringern (STOLLENWERK & GROVE, 1985; PAVEL, 1985). Dabei vermindern die Oxidation des organischen Materials und Adsorptionsprozesse den extraktionsfähigen Cr(VI)-Gehalt.

Aus Abb. 11 ist ersichtlich, daß sich die Cr(III)-Konzentration während der Lagerung stärker vermindert als die Cr(VI)-Konzentration. Eine eventuelle Cr(VI)-Reduktion zu Cr(III) wäre demnach nicht zu vermuten. Da aber Cr(III) sehr stark an Oberflächen haftet, könnte die adsorbierende Neigung dafür verantwortlich sein, daß während der Lagerung neugebildetes Cr(III) nicht in einer Konzentrationszunahme sichtbar wird. Stattdessen ist die Adsorption so stark, daß die Cr(III)-Konzentration in der Lösung weiterhin sinkt. Da die Cr(VI)-Reduktion in saurem Milieu bei Anwesenheit von organischen Verbindungen sehr schnell abläuft, sollten Cr(VI)-Verluste bei sofortiger Bearbeitung nichtangesäuerter Proben vergleichsweise geringer sein. Extraktionen Cr(VI)-dotierter angesäuerter Schneeproben ($\text{pH} < 2$) ergaben bei sofortiger Komplexierung Wiederfindungsraten von nur 30 - 50 %. Vergleichbare Verluste ermittelte GEISLER (1992) aus acidifizierten Meerwasserproben.

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß die zu untersuchenden Proben für die Cr(VI)-Bestimmung nicht durch Säurezugabe konserviert werden dürfen. Die Aufarbeitung sollte innerhalb einer Stunde nach dem Auftauen des Schnees erfolgen, da nach einer Stunde schon Konzentrationsabnahmen von 13 % zu verzeichnen sind. Dieses ist auch im Hinblick auf die Ein-

bindung der Chrom-Bestimmung in einer Multielementanalytik erforderlich, da - wie eingangs erwähnt - andere Metalle ebenfalls durch Adsorption aus der Lösung entfernt werden.

4.3.2.4 Extraktion von Meerwasser

Für die Cr(VI)-Bestimmung aus Meerwasser muß der letzte Aufarbeitungsschritt aus Abb. 7, Eindampfen der Extrakte, optimiert werden. Die Meerwasserextraktion führt neben der Metalleanreicherung auch zur Abtrennung der in der GFAAS störenden Salzmatrix. Na-Messungen der Extrakte haben jedoch gezeigt, daß sich dieses noch teilweise in den Extrakten befindet (Kriews, 1995). Wegen der unvollständigen NaCl-Abtrennung besteht deshalb die Gefahr, daß es beim letzten Anreicherungsschritt (Einengung bis zur Trockene) zu Chromverlusten kommt. Durch die Reaktion von Chlorid mit Chrom kann leichtflüchtiges Chromylchlorid gebildet werden. Da Chromylchlorid unter wässrigen Bedingungen nicht stabil ist, wurden die einzuengenden Extrakte mit geringen Mengen HClO_4 versetzt. 72 %ige HClO_4 siedet als Dihydrat bei 203 °C (HOLLEMANN & WIBERG, 1985). Somit ist bei der Einengung (80 °C im Becher) ständig ein wässriges Milieu in den Proben vorhanden, das die Chromylchlorid-Bildung verhindert.

Es wurden jeweils fünf Cr(VI)-dotierte Meerwasserproben mit Endkonzentrationen von 17,3 bis 1038 ng/L und fünf undotierte Meerwasserproben extrahiert. Anschließend erfolgte die Einengung der Extrakte ohne HClO_4 -Zusatz sowie unter Zugabe von 50 und 100 μL HClO_4 . Die Wiederfindungsraten wurden nach Abzug des Cr(VI)-Gehalts des Meerwassers (12,6 ng/L) ermittelt. Versuche ohne HClO_4 -Zusatz zeigten 10 - 30 % schlechtere Wiederfindungsraten als die unter HClO_4 -Zugabe. Die besten Wiederfindungsraten wurden bei Zusatz von 50 μL HClO_4 erzielt (Abb. 12).

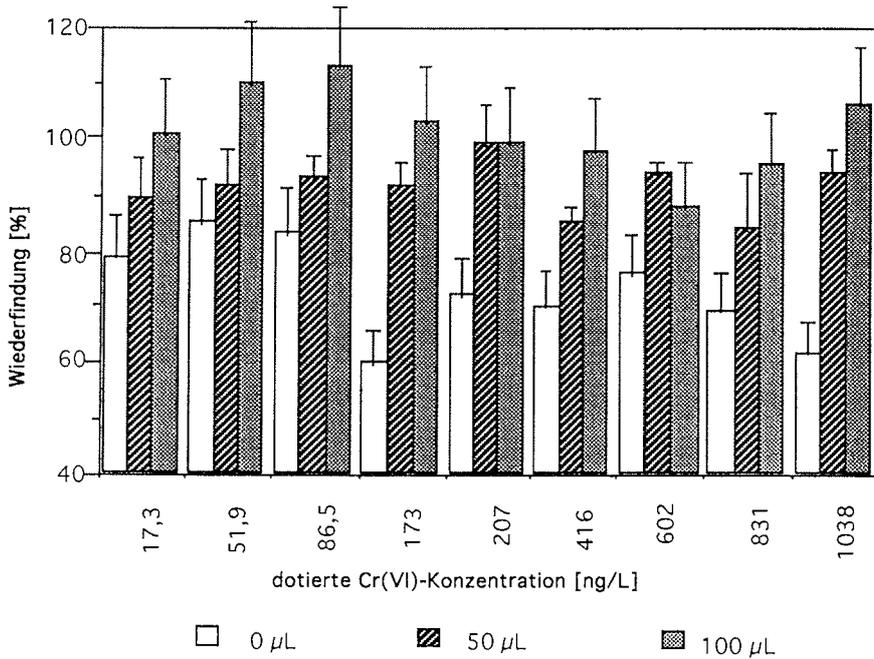


Abbildung 12: Cr(VI)-Wiederfindung in Abhängigkeit des HClO₄-Zusatzes (0, 50 und 100 µL) beim Eindampfen der Meerwasserextrakte (n = 5).

4.3.2.5 Wiederfindungsraten

Die in den realen Proben vorhandene Matrix kann die Cr(VI)-Bestimmung beeinflussen. Deswegen wurden die für Reinstwasser optimalen Bedingungen (Abs. 4.3.1.2) auf Schnee- und Meerwasserproben übertragen. Problematisch bei dieser Art von Untersuchung ist, daß sich oftmals der zugeführte Standard anders verhält als die Komponenten der eigentlichen Probe (MORABITO, 1995).

Jeweils fünf filtrierte undotierte und dotierte Schnee- und Meerwasserproben mit Cr(VI)-Endkonzentrationen zwischen 17,3 und 1038 ng/L wurden mit 12 mL 2 % APDC-Lösung versetzt und extrahiert. Die arithmetisch gemittelten Wiederfindungsraten aus sechzig Meßwerten (n = 60) über den gesamten Konzentrationsbereich betragen für Meerwasser

89 ± 7 % und für Schnee 95 ± 6 %. Aus Tab. 17 ist zu entnehmen, daß die Wiederfindungsraten der mit 831 und 1038 ng/L Cr(VI)-dotierten Meerwasserproben auf Werte unter 85 % sanken. Da jedoch Cr(VI)-Konzentrationen oberhalb 400 ng/L für Meerwasser nicht realistisch sind (NAKAYAMA et al., 1980, 1981), ist die Verschlechterung der Wiederfindungsrate zu vernachlässigen. Unter Berücksichtigung der Cr(VI)-Wiederfindungsrate von 90 ± 8 % aus Reinstwasser wird deutlich, daß die in den unterschiedlichen Proben bestimmten Wiederfindungsraten und deren Änderungen nur wenig von der jeweiligen Matrix abhängig sind.

Tabelle 17: Wiederfindungsraten Cr(VI) dotierter Schnee- und Meerwasserproben (n = 5)

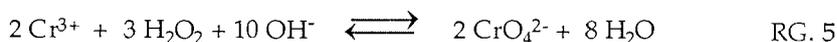
	Schnee	Meerwasser
Cr(VI) [ng/L]	Wiederfindung [%]	Wiederfindung [%]
17,3	90,0 ± 8,9	101,1 ± 2,5
34,6	92,1 ± 12,6	97,6 ± 8,9
43,25	93,1 ± 9,5	95,9 ± 8,9
86,5	96,1 ± 10,1	87,8 ± 9,4
173	98,3 ± 2,1	93,6 ± 2,5
207	92,8 ± 6,6	81,3 ± 3,9
519	97,6 ± 1,0	85,2 ± 7,9
602	99,7 ± 2,0	93,2 ± 7,6
831	100,6 ± 6,7	83,8 ± 10,7
1038	95,0 ± 3,0	78,2 ± 6,5

4.4 Entwicklung und Optimierung der Cr(III)-Bestimmung mittels Flüssig-flüssig-Extraktion nach vorheriger UV-Oxidation

Cr(VI) ist die toxische Chrom-Spezies. Um zu beurteilen, ob hauptsächlich diese Spezies in der Umwelt vorliegt oder nichttoxische Chrom(III)-Verbindungen, muß auch der Cr(III)-Anteil erfaßt werden. Die Einzelbestimmung von Cr(III) und Cr(VI) sowie die wertigkeitsunspezifische Erfassung des Chromgehalts liefert eine interne Kontrollmöglichkeit über die Richtigkeit des Analysenverfahrens.

Cr(III)-Verbindungen können aus den Proben durch mehrere Methoden abgetrennt werden. Am häufigsten wird die Bestimmung durch Fällung an Eisenhydroxiden beschrieben (NAKAYAMA et al., 1980, 1981; CRANSTON & MURRAY, 1980; MULLINS, 1984). Versuche von GEISLER (1992) zeigten jedoch, daß diese Methode wegen der Vielzahl an Reaktionsschritten zu hohen Blindwerten (120 ng/L) führt und daher nicht für die Spurenanalytik geeignet scheint.

Die Cr(VI)-selektive Komplexierung mit APDC kann durch einige Änderungen der Reaktionsbedingungen auch für die Cr(III)-Bestimmung verwendet werden. Als Beispiel sei die Umsetzung von Cr(III) mit APDC bei erhöhten Temperaturen genannt (BERGMANN & HARDT, 1979; ANDRLE & BROEKAERT, 1993, 1994). Erfolgt die Oxidation des Cr(III) vor der Komplexbildung zu Cr(VI), ist der Einsatz der Flüssig-flüssig-Extraktion wie in Kap. 4.3 beschrieben möglich. Als Oxidationsmittel kommen KMnO_4 (WAI et al., 1987), $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ und H_2O_2 (GEISLER, 1992) in Frage. Die Oxidation durch Wasserstoffperoxid hat gegenüber den erstgenannten Methoden den Vorteil, daß bei der Oxidation keine zusätzlichen Reaktionsprodukte entstehen, die eventuell störend auf die nachfolgende Extraktion wirken können. Die Cr(III)-Oxidation mittels Wasserstoffperoxid erfolgt bei Raumtemperatur in alkalischer Lösung unter H_2O_2 -Überschuß nach Reaktionsgleichung RG. 5.



Vor der APDC-Komplexierung muß bei der Oxidation unverbrauchtes H_2O_2 aus der Lösung entfernt werden, da sonst der Komplexbildner zerstört wird. In der Literatur wird die Cr(III)-Oxidation in alkalischer Lösung durch Kombination von H_2O_2 und UV-Strahlung beschrieben (GOLIMOWSKY, 1985; AHERN et al., 1985). Neben der quantitativen Entfernung des H_2O_2 aus dem Reaktionsgleichgewicht bewirkt die UV-Strahlung die Zerstörung des organischen Materials sowie die Freisetzung der Metalle aus ihren metallorganischen Komplexen und assoziierten Verbindungen (DORTEN et al., 1984; PIHLAR et al., 1980; MART et al., 1980; HELMERS, 1991). Da im Meerwasser Cr(III)-Verbindungen zu 10 - 20 % anorganisch und 45 - 60 % organisch komplexiert vorliegen (Abs. 2.5.4), kann die Flüssig-flüssig-Extraktion nur nach vorheriger UV-Oxidation das gesamte Cr(III) erfassen.

Die Cr(III)-Oxidation aus den Cr(VI)-Extraktionsrückständen sowie aus angesäuerten Proben zur Gesamtchrom-Bestimmung erfolgten in einer von HELMERS (1991) nach Plänen von MART (1980) gefertigten Bestrahlungsapparatur (Abb. 13). 50 - 60 g der jeweiligen Probe wurden in einen Teflonbecher gegeben und mit H_2O_2 und NH_3 versetzt. Zur Kontaminationsvermeidung wurden die Proben während der Bestrahlung mit einem Quarz-Becherglas abgedeckt. Als externe Strahlungsquelle diente ein Hg-Dampf-Hochdruckstrahler (Fa. Heraeus, 150 W Leistung, Typ TQ 150).

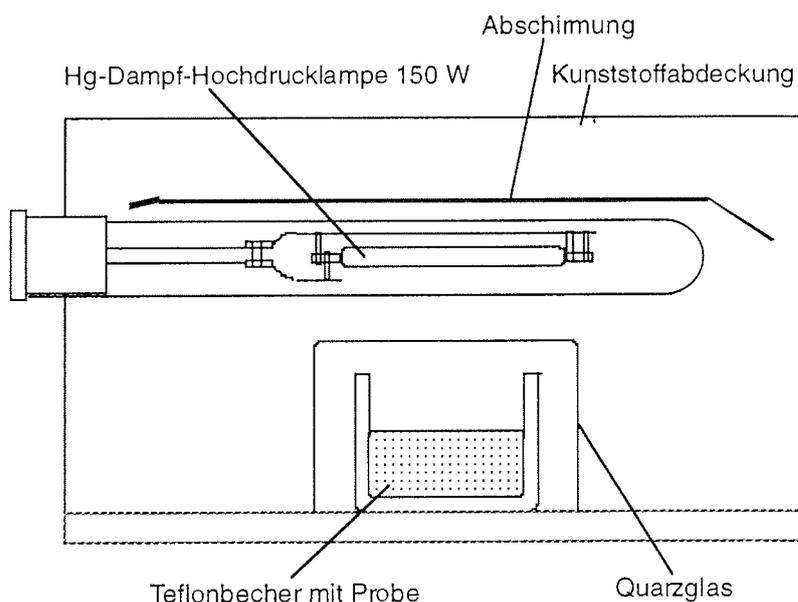


Abbildung 13: Reaktionsaufbau der Cr(III)-Oxidation mittels Wasserstoffperoxid und UV-Strahlung

4.4.1 Versuche in Reinstwasser

4.4.1.1 Optimierung

Die pH-Werteinstellung, die Wasserstoffperoxidkonzentration und die Bestrahlungsdauer sind die zu optimierenden Größen für die Oxidation des Cr(III) (AHERN et al., 1985; GOLIMOWSKY et al., 1985; GEISLER, 1992).

4. Experimentelle Arbeiten

Cr(III)-Standardlösungen wurden aus Chrom(III)chlorid angesetzt. In einem parallel durchgeführten Versuch wurden jeweils 60 g Cr(III)-dotierte Reinstwasserlösungen mit einer Endkonzentration von 200 ng/L bei pH 7, 9 und 10, unter Zugabe von 50, 60 und 80 μL H_2O_2 , ein, zwei und drei Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Aus den abgekühlten Reaktionslösungen erfolgte die Extraktion des Chroms. Dazu wurden die Proben in Scheidetrichter überführt, mit 300 μL Acetatpuffer auf pH 4,5 eingestellt und anteilig mit 7 mL 2 % APDC-Lösung (Verwendung von 60 g Probe statt 200 g) versetzt. Danach erfolgte die Flüssig-flüssig-Extraktion in Freon mit anschließender Rückextraktion. Die Ergebnisse der Doppelbestimmungen sind in Tab. 18 zusammengefaßt.

Tabelle 18: Cr(III)-Wiederfindungsraten bei unterschiedlichen Oxidationsbedingungen (n = 2)

veränderte Reaktionsparameter	Variation	Wiederfindung [%]	feste Reaktionsparameter
pH	7	$37,5 \pm 24,7$	60 μL H_2O_2 2 h Bestrahlung
	9	$61,7 \pm 3,3$	
	10	$85,3 \pm 1,1$	
H_2O_2	50 μL	$64,5 \pm 2,8$	pH 10 2 h Bestrahlung
	60 μL	$85,3 \pm 1,1$	
	80 μL	$78,3 \pm 2,1$	
Bestrahlungsdauer	1 h	$70,9 \pm 2,0$	pH 10 60 μL H_2O_2
	2 h	$85,3 \pm 1,1$	
	3 h	$53,6 \pm 0,8$	

Im Gegensatz zu Arbeiten von GEISLER (1992) konnte die Cr(III)-Oxidation hier nicht bei neutralen pH-Werten durchgeführt werden, da unter diesen Bedingungen das Wasserstoffperoxid nicht vollständig aus der Lösung entfernt wurde. Bei der nachfolgenden Extraktion verhinderten sich bildende Niederschläge von zerstörtem APDC eine quantitative, reproduzierbare Chrom-Bestimmung. Die besten Ergebnisse mit Wiederfindungsraten von 85 ± 1 % wurden bei pH 10 mit 60 μL H_2O_2 und 2 h Bestrahlungszeit erhalten.

In Abs. 4.3.2.3 wurde gezeigt, daß die Cr(III)-Stabilität in aufgetauten nicht acidifizierten Schneeeproben bei zunehmender Lagerungsdauer abnimmt. Deswegen muß hier analog der Cr(VI)-Bestimmung die Aufarbeitung des Schnees innerhalb einer Stunde nach dem Auftauen erfolgen. Meerwasserproben dürfen für den Cr(III)-Nachweis nicht älter als eine Stunde sein. Als Gründe für die Cr(III)-Verluste wurden Adsorptionsprozesse an Gefäßwänden und anderen kolloidal vorliegenden Probeninhaltsstoffen (organisches Material, Eisenhydroxid) ermittelt (BENES & STEINNES, 1975; OSAKI, 1983; HEM, 1977).

4.4.1.2 Wiederfindungsraten

Mit den in Abs. 4.4.1.1 optimierten Bedingungen wurden Cr(III)-dotierte Reinstwasserproben des Konzentrationsbereichs 50 bis 1000 ng/L oxidiert und extrahiert. In Abb. 14 sind die aus Fünffachbestimmungen erhaltenen Mittelwerte der jeweiligen Cr(III)-Konzentration dargestellt.

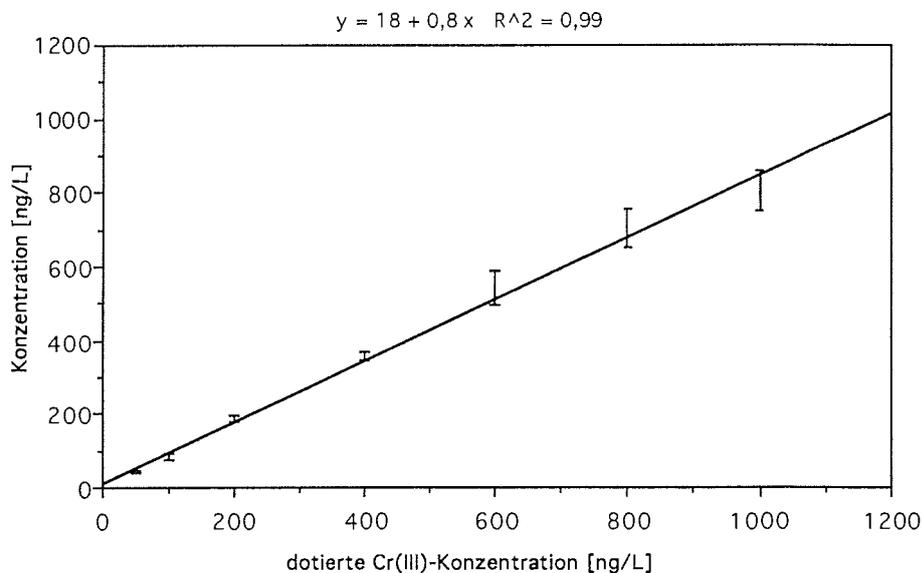


Abbildung 14: Cr(III)-Bestimmung aus dotierten Reinstwasserproben (n=5)

Über den gesamt untersuchten Konzentrationsbereich ergab sich aus sechzig Meßwerten (n= 60) eine arithmetisch gemittelte Wiederfindungsrate von

89 ± 16 %. Die stärker streuenden und abnehmenden Wiederfindungsraten oberhalb Konzentrationen von 400 ng/L auf 80 % sind vernachlässigbar, da so hohe Konzentrationen nicht erwartet werden (vgl. Abs. 4.3.2.5).

4.4.2 Versuche in realer Probenmatrix

4.4.2.1 Wiederfindungsraten aus Schnee- und Meerwasserproben

Die Cr(III)-Bestimmung realer Proben erfolgte mit den für Reinstwasser optimierten Bedingungen (Abs. 4.4.1). Nach der Zugabe von Cr(III)-Standardlösungen wurden Endkonzentrationen in den Schnee- und Meerwasserproben von 50 bis 1000 ng/L erreicht. Die in Abb. 15 a und b dargestellten gemittelten Ergebnisse wurden aus jeweils fünf Parallelproben erhalten. Über den gesamten Konzentrationsbereich wurden aus sechzig Meßwerten ($n = 60$) arithmetisch gemittelte Wiederfindungsraten von 89 ± 16 % für Schnee und 90 ± 15 % für Meerwasser erhalten (Abb. 15 a, b). Folglich waren die Wiederfindungsraten in den durchgeführten Versuchen für die Messung Cr(III)-dotierter Meerwasser-, Schnee- und Reinstwasserproben vergleichbar.

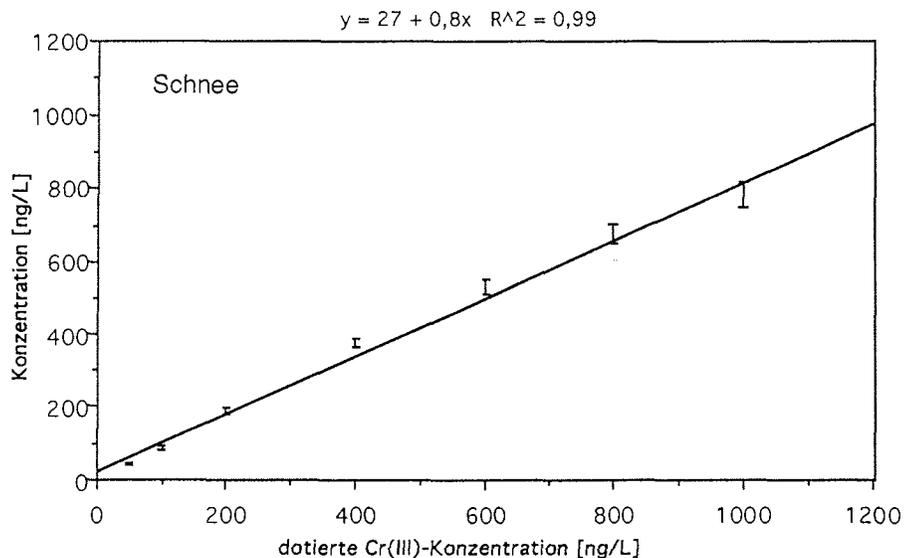


Abbildung 15 a: Cr(III)-Bestimmung aus filtrierten dotierten Schneeproben ($n = 5$)

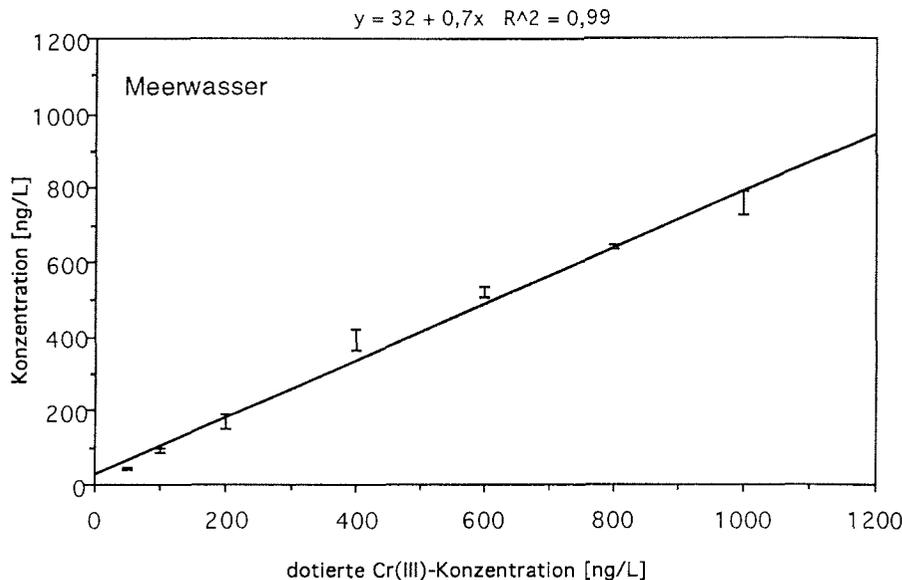


Abbildung 15 b: Cr(III)-Bestimmung aus filtrierten dotierten Meerwasserproben (n=5)

4.5 Gleichzeitige Bestimmung von Cr(VI) und Cr(III)

In den Kap. 4.3 und 4.4 wurde aus den Proben jeweils nur Cr(VI) oder Cr(III) bestimmt. Bei einer späteren Anwendung des Verfahrens sollte aber die Speziesbestimmung gleichzeitig aus einer filtrierten Probe erfolgen und in einer Parallelprobe Gesamtchrom wertigkeitsunspezifisch gemessen werden. Mit dieser Aufarbeitung kann die Richtigkeit der Ergebnisse der nacheinander durchgeführten Cr(VI)- und Cr(III)-Extraktionsverfahren kontrolliert werden.

Zur Überprüfung der gleichzeitigen Cr(III)- und Cr(VI)-Messung aus einer Probe wurden Reinstwasser-, Meerwasser- und Schnee-Proben mit Cr(VI)- und Cr(III)-Standardlösungen versetzt. Cr(VI) wurde wie in Kap. 4.3 beschrieben mittels Flüssig-flüssig-Extraktion abgetrennt. Die Cr(III)-Messung erfolgte aus dem wässrigen Rückstand. Hierzu wurden die Extraktionsrückstände unter UV-Licht und H_2O_2 -Zugabe oxidiert, mit APDC versetzt und anschließend extrahiert (Kap. 4.4). Parallelproben wurden zur

4. Experimentelle Arbeiten

wertigkeitsunspezifischen Chrom-Bestimmung zuerst oxidiert und anschließend extrahiert. Die Proben enthielten Cr(III)- und Cr(VI)-Zusätze vergleichbarer Konzentrationen (Gesamtchrom-Gehalt: 84 - 1200 ng/L). In Abb. 16 sind die Mittelwerte der anteilig gemessenen Cr(VI)- und Cr(III)-Konzentrationen aus jeweils fünf Versuchen ($n = 5$) den wertigkeitsunspezifischen Ergebnissen gegenübergestellt. In allen Proben waren die errechneten Gesamtchrom-Konzentrationen der Einzelbestimmungen größer als die experimentell ermittelten Gesamtchromkonzentrationen. Während die Gesamtchrom-Messungen durchschnittlich 87 - 91 % der zudotierten Gehalte ergaben, erreichten die Einzelbestimmungen 97 - 100 % der Standardkonzentrationen (Tab. 19). Aus den Wiederfindungsraten der einzelnen Spezies ließen sich die Unterschiede erklären. Die Cr(VI)-Messungen ergaben mit den Einzelbestimmungen aus Kap. 4.3 vergleichbare Wiederfindungsraten von 92 - 94 %. Im Gegensatz dazu lieferte die Cr(III)-Bestimmung aus den Extraktionsrückständen Wiederfindungsraten über 100 %. Hier stellten die erhöhte Anzahl von Arbeitsschritten mit der größeren Chemikaliengabe mögliche Kontaminationsquellen dar. Die Blindwerte der Cr(III)-Bestimmung aus den Extraktionsrückständen waren mit $12,2 \pm 4,5$ ng/L etwa doppelt so hoch wie die der alleinigen Cr(III)-Messungen ($6,3 \pm 3$ ng/L).

Tabelle 19: Wiederfindungsraten [%] der gleichzeitigen Cr(III)- und Cr(VI)-Bestimmung aus dotiertem Reinstwasser, Meerwasser und Schnee ($n = 40$).

Matrix	Cr(VI)	Cr(III)	Σ Cr(III)/(VI)	Cr ges.
Reinstwasser	93 ± 4	102 ± 11	98 ± 6	87 ± 3
Meerwasser	91 ± 7	101 ± 9	97 ± 6	88 ± 5
Schnee	94 ± 3	106 ± 9	100 ± 4	91 ± 2

4. Experimentelle Arbeiten

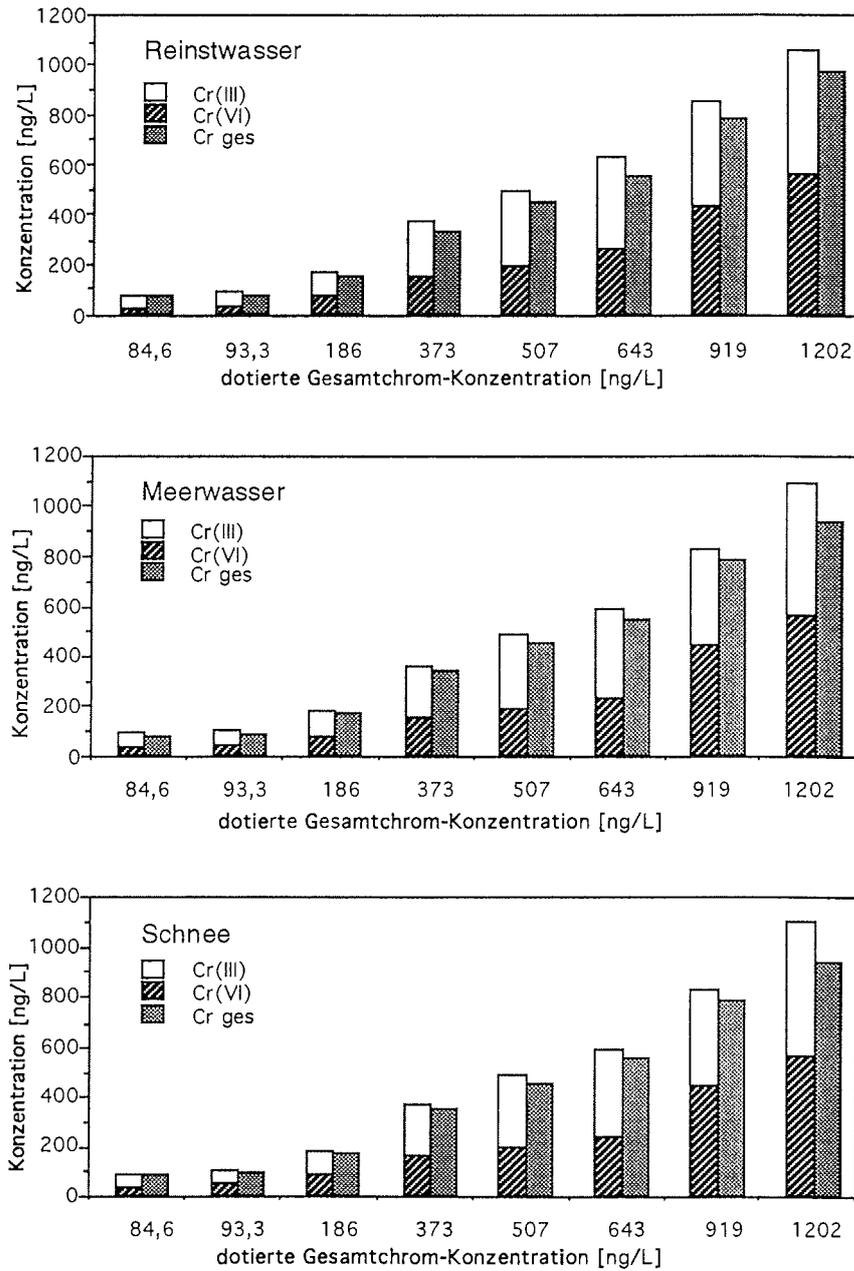


Abbildung 16: Cr(VI)-, Cr(III)- und Gesamtchrom-Bestimmung aus dotiertem Reinstwasser, Meerwasser und Schnee (n = 5)

Untersuchungsmethoden können mit einem zertifizierten Standardmaterial bekannter Spurenmetallzusammensetzung überprüft werden. Der in der Meerwasseranalytik verwendete zertifizierte NASS-Standard (Northern Atlantic Seawater Standard Reference Material for Trace Metals) macht Angaben über die enthaltene Chromkonzentration, gibt aber keine Information über die Chrom-Spezieszusammensetzung. Bisher gibt es nur Versuche, einen Standard für die Cr(VI)-Analytik zu entwickeln (DYG et al., 1990, 1994).

Cr(III), Cr(VI) und Gesamtchrom wurden analog der vorherigen Versuche aus dem Meerwasserstandard bestimmt und die Ergebnisse der rechnerisch und experimentell ermittelten Gesamtchrom-Konzentrationen mit dem zertifizierten Wert verglichen. Die rechnerisch ermittelte Gesamtchrom-Konzentration aus der Summe der Cr(VI)- und Cr(III)-Messungen stimmte zu $101 \pm 14 \%$ und die experimentell gemessene Gesamtchrom-Konzentration zu $93 \pm 5 \%$ mit dem zertifizierten Wert von $115 \pm 10 \text{ ng/L}$ überein (Tab. 20). Analog der in Abb. 16 dargestellten Versuche ergaben sich bei den Extraktionen des NASS-Standards rechnerisch ebenfalls höhere Gesamtchrom-Konzentrationen ($117 \pm 16,4 \text{ ng/L}$) als bei der wertigkeitsunspezifischen Chrom-Messung ($106,3 \pm 6,4$). Die Abweichungen lagen aber dennoch im Bereich der zertifizierten Angaben ($115 \pm 10 \text{ ng/L}$).

Tabelle 20: Chrom-Speziation aus NASS-4 [ng/L]

NASS-4	Cr(VI)	Cr(III)	$\Sigma \text{ Cr(III)/(VI)}$	Cr ges.
1	10,63	104,8	115,5	113,1
2	12,41	130,9	143,3	95,8
3	9,82	112,2	122,0	106,6
4	11,57	93,8	105,4	107,6
5	10,20	91,4	102,1	108,7
Mittelwert	$10,9 \pm 1,1$	$106,7 \pm 15,8$	$117 \pm 16,4$	$106,3 \pm 6,4$

Der kommerzielle NASS-Meerwasserstandard ist mit Säure versetzt worden, um die Spurenmetall-Konzentrationen über lange Zeit konstant zu halten. Wie Tab. 20 zeigt, trug in diesen Proben maßgeblich die Cr(III)-Spezies zum Gesamtchrom-Gehalt bei. Die Veränderung des natürlichen Cr(III)/Cr(VI)-Verhältnisses der Proben durch Acidifizierung wird deutlich,

wenn dagegen die Verhältnisse aus nicht angesäuerten Meerwasserproben betrachtet werden (Abb. 17).

In 10 nichtdotierten filtrierten Meerwasserproben wurde die Bilanzierung der Chrom-Analyse überprüft. Dabei ergab die experimentelle Bestimmung des Gesamtchroms durchschnittlich $95 \pm 9\%$ des aus der Summe der Einzelbestimmungen berechneten Gesamtchrom-Gehalts (Abb. 17). Diese Diskrepanz wurde später bei der Auswertung der Proben der Felduntersuchungen nicht berücksichtigt.

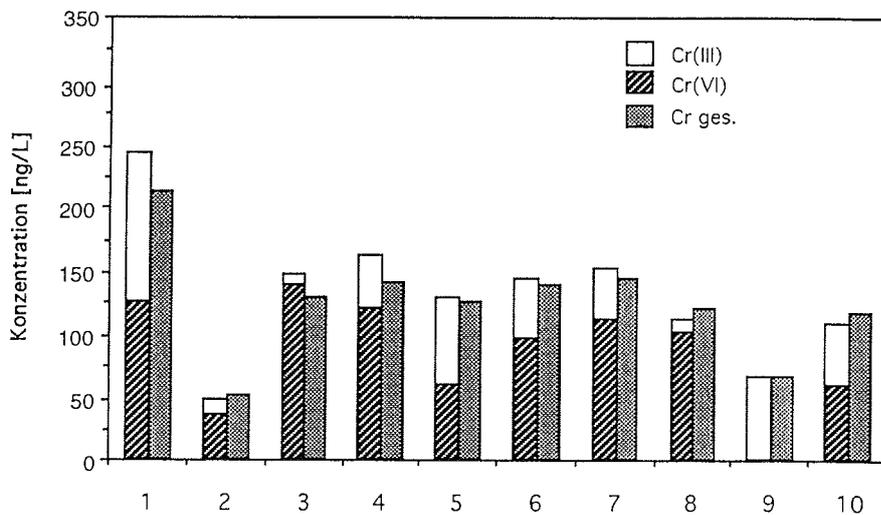


Abbildung 17: Aus Meerwasser bestimmte Chromkonzentrationen
Cr(III)-Konzentrationen

Die für Meerwasser durchgeführten Versuche der gleichzeitigen Bestimmung von Cr(III) und Cr(VI) und der Ergebniskontrolle über die wertigkeitsunspezifische Chrom-Bestimmung wurden ebenfalls für Schnee durchgeführt. Abb. 18 zeigt, daß die Gesamtchrom-Konzentrationen der Einzelbestimmungen zu $92 \pm 7\%$ mit den gemessenen Gesamtchrom-Konzentrationen übereinstimmen. Da es keinen zertifizierten Schneestandard gibt, wurden die Ergebnisse der Extraktionen mit den Konzentrationen von angesäuerten thermisch angereicherten Proben verglichen. Hierbei ergaben die Summen der Cr(VI)- und Cr(III)-Einzelmessungen $75 \pm 22\%$ und die wertigkeitsunspezifisch durchgeführten Gesamtchrom-Bestimmungen

67 ± 18 % der durch thermische Anreicherung (Eindampfen) erhaltenen Konzentrationen (Abb. 18). Die im Vergleich zum Meerwasser schlechteren Wiederfindungsraten von 18-30 % wurden auf die unterschiedlichen Matrices zurückgeführt. Im Meerwasser lagen Chrom und Eisen in vergleichbaren Konzentrationen vor. Im Schnee waren dagegen die Gehalte des Eisens um einen Faktor 10 höher als die Chrom-Konzentrationen. Möglicherweise wurde Cr(III) durch Eisen aus den Proben gefällt. Untersuchungen von SCHULTZ et al. (1987) zeigten, daß bei pH 4,5 in höher konzentrierten Lösungen 86 % des Chroms irreversibel durch Eisenhydroxid gefällt wird. Für die Bearbeitung der nichtangesäuerten Proben mußte daher angenommen werden, daß Niederschlagsbildungen Chrom irreversibel aus den Lösungen entfernten. Diese Annahme wurde bestätigt, da die mittels Oxidation und thermischer Anreicherung erhaltenden Chrom-Konzentrationen besser bei geringeren Eisen-Gehalten des Schnees übereinstimmten (Tab. 21). Bei Eisen-Gehalten, die unterhalb der Nachweisgrenze lagen, ergaben die beiden Methoden sogar zu über 80 % vergleichbare Konzentrationen.

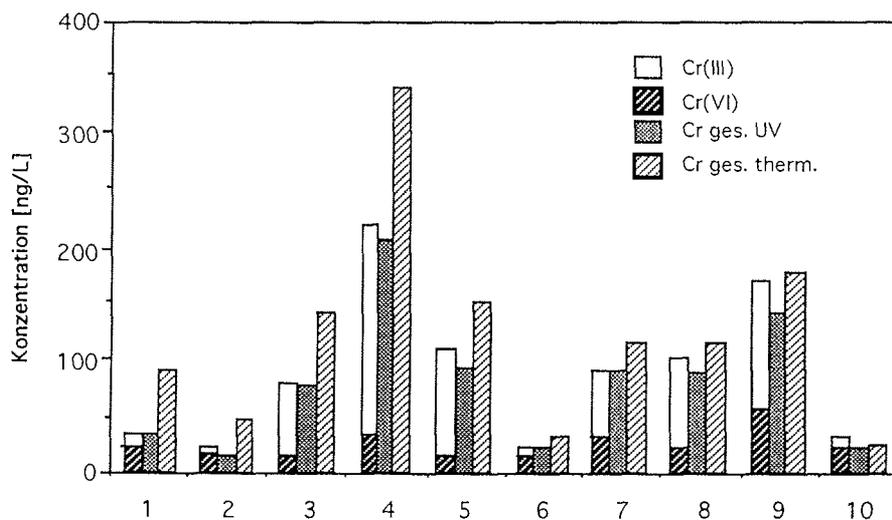


Abbildung 18: Im Schnee bestimmte Chrom-Konzentrationen

Tabelle 21: Vergleiche der Gesamtchrom-Konzentrationen mittels Extraktionsverfahren nach vorheriger Oxidation und thermischer Anreicherung in Abhängigkeit von der Eisen-Konzentration.

thermische Anreicherung Cr [ng/kg]	Extraktion Cr [ng/kg]	Übereinstimmung [%]	Fe [µg/kg]
31,0	27,3	88	< NWG
180,1	147,4	82	< NWG
116,7	95,7	82	< NWG
117,0	92,5	79	< NWG
31,5	24,6	78	9,2
150,5	100,4	67	17,6
339,2	206,5	61	15,4
145,3	78,6	54	35,8
55,1	21,4	39	24,8
94,9	35,8	38	28,3

< NWG: unterhalb der Nachweisgrenze von 8 µg/kg (Tab. 25)

4.6 Anwendung des optimierten Cr(VI)-Extraktionsverfahrens auf die Bestimmung anderer Metalle

Die Chromanalytik sollte wegen des sehr aufwendigen Trenn- und Anreicherungsverfahrens in eine Multielementanalytik eingebunden werden. Dazu mußte der Frage nachgegangen werden, inwieweit die für die Chromextraktion notwendige hohe Komplexbildnermenge und die Nichtacidifizierung der Proben die Bestimmung anderer Metalle beeinflusst.

Es wurden jeweils fünf Reinstwasser-, Meerwasser- und Schneeproben mit Cd-, Cu-, Fe-, Ni- und Pb-Standardlösungen im Konzentrationsbereich von 25 bis 1000 ng/L dotiert und mit den für Cr(VI) optimalen Bedingungen extrahiert. Die arithmetisch gemittelten Wiederfindungsraten der Elemente für die jeweiligen Matrices sind in Abb. 20 dargestellt.

4. Experimentelle Arbeiten

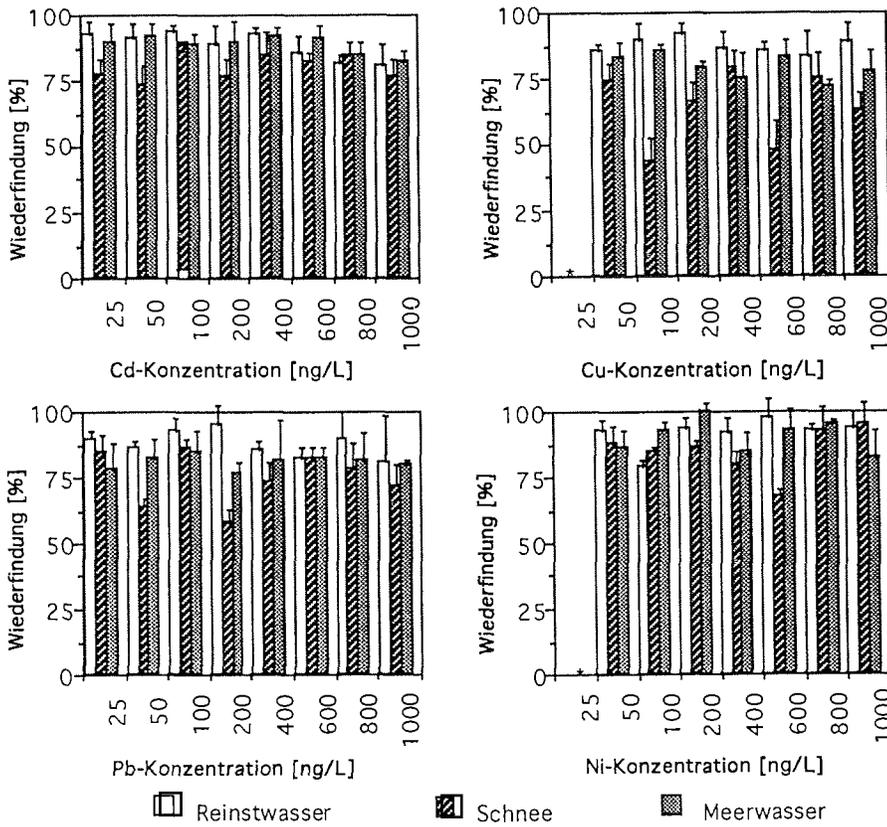


Abbildung 20: Cd-, Cu-, Ni- und Pb-Bestimmung aus dotierten Reinstwasser-, Schnee- und Meerwasserproben (n = 5)
 *: Unterhalb der Nachweisgrenze

Aus Tab. 22 ist erkennbar, daß über den insgesamt untersuchten Konzentrationsbereich im Reinstwasser durchschnittlich höhere Wiederfindungsraten aus 40 Meßwerten ermittelt wurden als für Meerwasser und Schnee.

Tabelle 22: Durchschnittliche Wiederfindungsraten [%] der Elemente aus dotiertem Reinstwasser (pH 7 - 8), Meerwasser (pH 8,1) und Schnee (pH 5,2) im Konzentrationsbereich 25-1000 ng/L (n = 40).

Element	Reinstwasser	Schnee	Meerwasser
Cd	88 ± 5	79 ± 5	88 ± 3
Cu	87 ± 3	65 ± 13	78 ± 5
Fe	< NWG	< NWG	< NWG
Ni	92 ± 6	85 ± 9	92 ± 6
Pb	88 ± 5	75 ± 10	81 ± 3

<NWG: unterhalb der Nachweisgrenze

5 Parallelproben des zertifizierten Meerwasserstandards NASS-3 wurden ebenfalls mit den optimalen Bedingungen der Cr(VI)-Bestimmung extrahiert. Hierbei konnten für die untersuchten Elemente Konzentrationen ermittelt werden, die im angegebenen Toleranzbereich lagen (Tab. 23). Eine Bestimmung des Elements Eisen war hier wegen zu hoher Blindwerte (Tab. 24, 25), wie auch schon im vorherigen Versuch (Tab. 22), nicht möglich.

Tabelle 23: Element-Bestimmung [ng/L] aus zertifiziertem Meerwasserstandard NASS-3 mittels Cr(VI)-optimierter Flüssig-flüssig-Extraktion (n= 5).

	Cd	Cr ges.	Cu	Fe	Ni	Pb
Mittelwert ± s	22 ± 3	160 ± 9	95 ± 17	<NWG	250 ± 46	38 ± 11
Sollwert	29 ± 4	173 ± 10	109 ± 11	327 ± 22	257 ± 27	34 ± 6

< NWG: unterhalb der Nachweisgrenze s: Standardabweichung

Bei einigen filtrierten Meerwasserproben der Grönlandsee war es möglich, die erhaltenen Blei-, Cadmium- und Kupfer-Konzentrationen mit den von BREDTHAUER et al. (1995) publizierten Werten zu vergleichen. Die Autoren haben die Metall-Konzentrationen mittels differentieller Puls-inversvoltammetrie (DPASV) und Fließinjektions-Graphitrohrföfen-Atomabsorptionsspektrometrie (FI-GFAAS) gemessen (Abb. 21, 22).

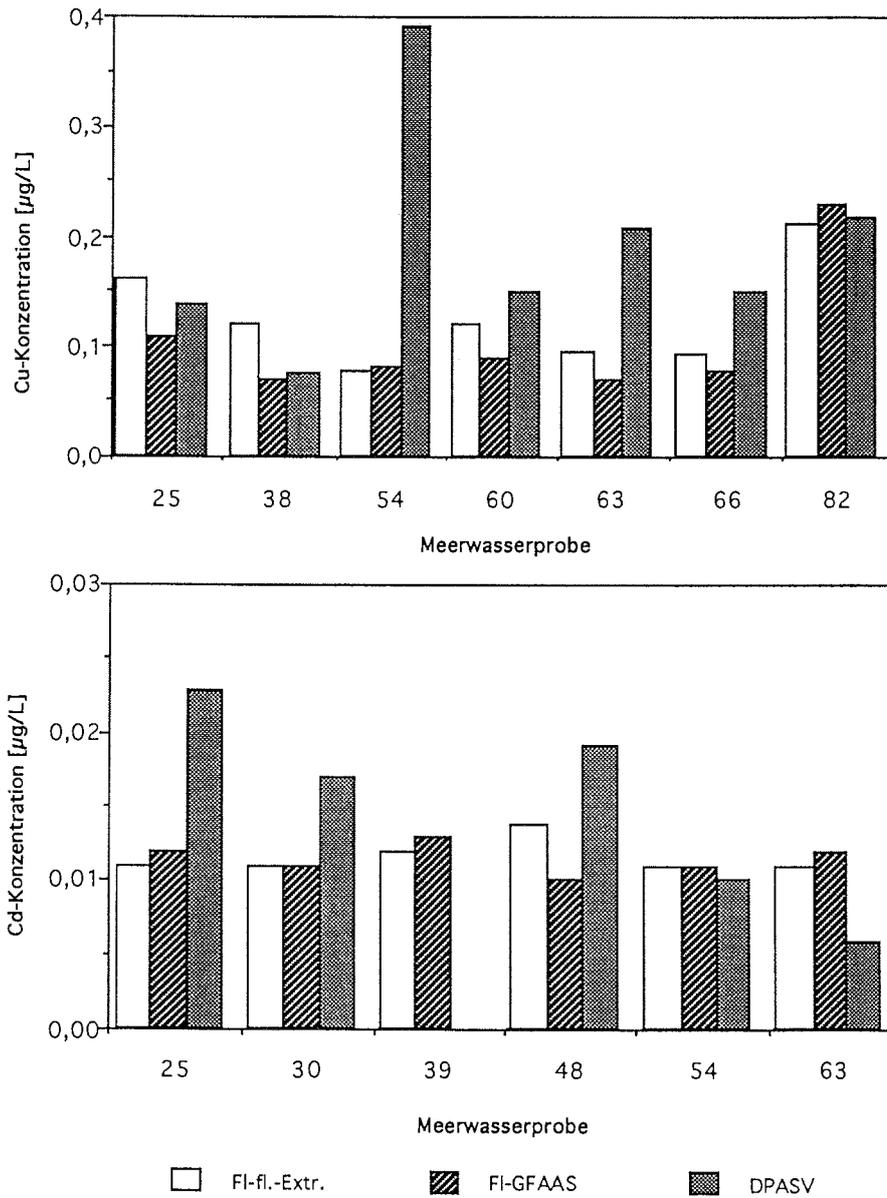


Abbildung 21: Cd- und Cu-Bestimmung von Meerwasser. Vergleich der Flüssig-flüssig-Extraktion mit der DPASV und der FI-GFAAS aus BREDTHAUER et al. (1995).

Die drei Verfahren lieferten für Cadmium und Kupfer vergleichbare Konzentrationen (Abb. 21). Die hohe Kupferkonzentration der DPASV-Analyse der Probe 54 war aus einer möglichen Kontamination der Meßzelle durch zuvor gemessene hohe Standardkonzentrationen erklärbar. Die Ergebnisse der Flüssig-flüssig-Extraktion und der FI-GFAAS stimmten für Kupfer zu $81 \pm 13 \%$ und für Cadmium zu $86 \pm 10 \%$ überein. Die Übereinstimmungen mit der DPASV-Analyse (ohne Mitbetrachtung der Probe 54) betragen $72 \pm 18 \%$ (Cu) und $53 \pm 36 \%$ (Cd). Im Gegensatz zur Flüssig-flüssig-Extraktion erfolgten die DPASV und FI-GFAAS Messungen aus angesäuerten Meerwasserproben. Die vergleichbaren Meßergebnisse legten den Schluß nahe, daß die nach der Probenahme und Filtration sofortige Metallkomplexierung mit APDC nennenswerte Cadmium- und Kupferverluste verhinderte. Für das Element Blei lieferten die drei Methoden, insbesondere das FI-GFAAS-Verfahren, nicht so gut übereinstimmende Konzentrationen wie für Cadmium und Kupfer (Abb. 22).

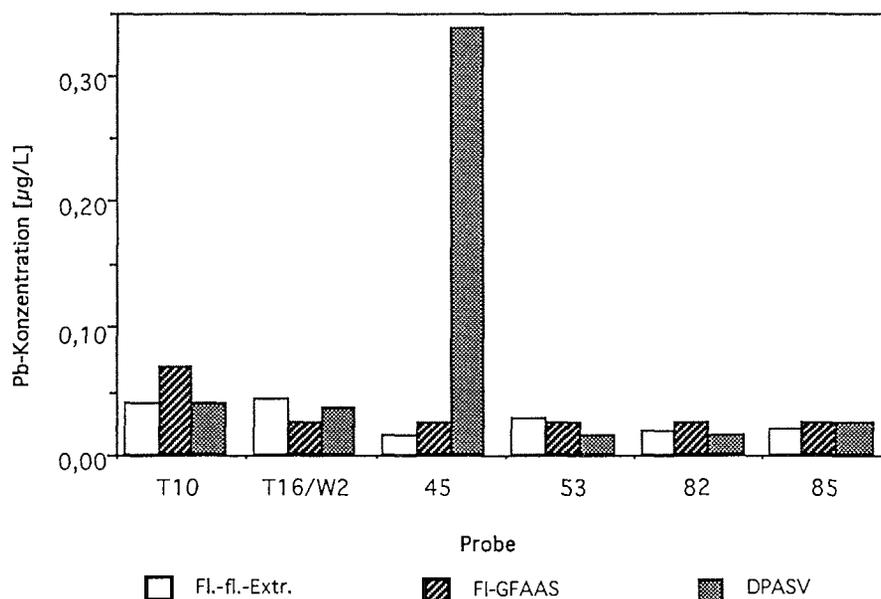


Abbildung 22: Pb-Bestimmung von Meerwasser. Vergleich der Flüssig-flüssig-Extraktion mit der DPASV und der FI-GFAAS aus BREDTHAUER et al. (1995).

T10, T16/W2: Schmelzwassertümpelproben

45, 53, 82, 85: Meerwasserproben

4. Experimentelle Arbeiten

Die Meßwerte der Flüssig-flüssig Extraktion waren mit denen der FI-GFAAS zu $25 \pm 15 \%$ und mit denen der DPASV-Analyse zu $25 \pm 9 \%$ vergleichbar. Da aber die mittels Flüssig-flüssig-Extraktion ermittelten Bleikonzentrationen im Schwankungsbereich der DPASV und FI-GFAAS-Analysen lagen, führte hier die sofortige Komplexbildung nicht angesäuertem Proben ebenfalls nur zu geringfügigen Verlusten des Bleis. Die erhöhte Konzentration der DPASV-Analyse der Probe 45 war wiederum auf die Kontamination der Meßzelle zurückzuführen.

In nichtdotierten filtrierten Schneeproben wurden die Konzentrationen der angesäuerten thermisch angereicherten Proben (KRIEWS et al., 1995) mit den Ergebnissen der Flüssig-flüssig-Extraktion verglichen. Letztere Methode lieferte aus nicht angesäuerten Proben im Vergleich zur thermischen Anreicherung nur $75 \pm 19 \%$ Cd, $61 \pm 32 \%$ Ni, $48 \pm 33 \%$ Pb und $42 \pm 29 \%$ Cu (Abb. 23). Hier müssen Verluste durch Wandadsorption in Betracht gezogen werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit, daß im Schnee filtrierbare Blei-, Cadmium-, Kupfer- und Nickel-Verbindungen vorliegen, die nicht extrahierbar sind.

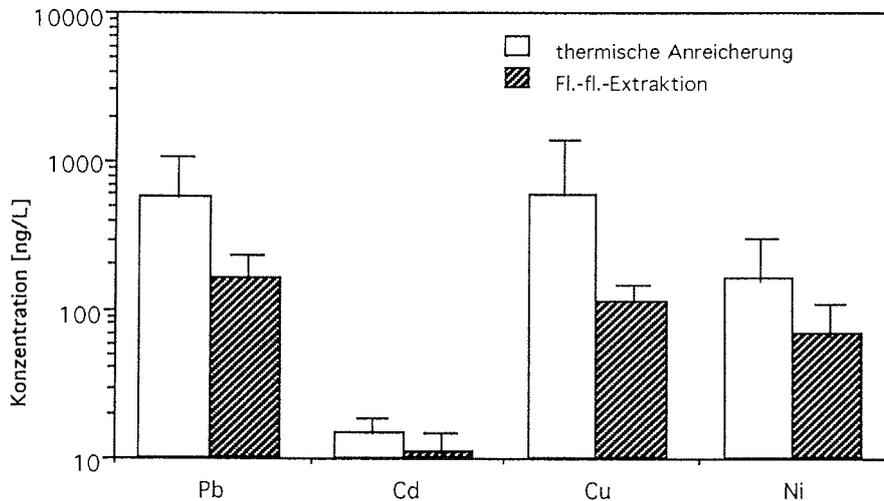


Abbildung 23: Übereinstimmung der durch Flüssig-flüssig-Extraktion bestimmten Elemente im Schnee mit den Konzentrationen der thermisch angereicherten Proben.

Aufgrund der hier dargestellten Ergebnisse ist im Meerwasser die

Einbindung der Cr(VI)-Bestimmung in eine Multielementanalytik möglich. Je nach Element ergab die Flüssig-flüssig-Extraktion Wiederfindungsraten der dotierten Meerwasserproben von 78 - 92 %. In dotierten Schneeproben lieferte die Flüssig-flüssig-Extraktion dagegen nur Wiederfindungsraten von 65 - 85 %. Zusätzlich wurden in undotierten Schneeproben die durch Flüssig-flüssig-Extraktion erhaltenen Konzentrationen mit den Ergebnissen der thermischen Anreicherung verglichen. Hierbei zeigte sich, daß die Flüssig-flüssig-Extraktion je nach Element nur 42 - 75 % der durch thermische Anreicherung ermittelten Konzentrationen lieferte. Im Schnee ist es demzufolge nicht möglich, Cr(VI) gleichzeitig mit anderen Metallen mittels Flüssig-flüssig-Extraktion zu erfassen. Deswegen werden in diesen Proben die Analysen von Blei, Cadmium, Eisen, Kupfer und Nickel nach thermischer Anreicherung durchgeführt und Cr(VI) separat durch Flüssig-flüssig-Extraktion bestimmt.

4.7 Blindwerte und Nachweisgrenzen

Viele Aufarbeitungs- und Anreicherungsschritte werden benötigt, um die geringen Konzentrationen von Meerwasser-, Schnee- und Schmelzwassertümpel-Proben soweit anzureichern, daß die Konzentrationen in der GFAAS meßbar werden. Deshalb war es wichtig, die Verfahrensblindwerte zu bestimmen. Die Blindwertbestimmungen erfolgten für die jeweiligen Aufarbeitungsmethoden (Extraktion, Eindampfen, Aufschluß (Abs. 5.3.3)) aus Reinstwasser. Für Polycarbonatfilter erfolgte die Blindwertbestimmung aus dem Aufschluß säuregereinigter Filter. Hier sind die hohen Eisen- und Chromblindwerte problematisch für die Bestimmung der im Meerwasser partikulär vorliegenden Verbindungen, da dort nur geringe Gehalte erwartet wurden. Die aus jeweils 10 Einzelmessungen ermittelten Blindwerte sind in Tab. 24 angegeben. Die Nachweisgrenzen (NWG), welche sich aus den Standardabweichungen (s) der Blindwert-Bestimmungen für 10 Einzelmessungen bei einer statistischen Sicherheit von 95 % ergaben, zeigt Tab. 25.

4. Experimentelle Arbeiten

Die Berechnung erfolgte nach Gleichung G. 2 aus 10 Einzelmessungen mit dem Faktor $t = 3$ der Studentischen t -Verteilung und den Standardabweichungen s .

$$\text{NWG} = s \cdot 3 \cdot \sqrt{2} \qquad \text{G. 2}$$

Sehr kleine Metall-Konzentrationen wurden durch Mehrfachpipettierung in der GFAAS soweit angereichert, daß die Signale oberhalb des Untergrundrauschens und gut meßbar waren.

Tabelle 24: Verfahrensblindwerte für die Aufarbeitung von Reinstwasser durch Flüssig-flüssig-Extraktion, thermische Anreicherung, Aufschluß und Blindwerte der Polycarbonatfilter.

Element	thermische Anreicherung [ng/kg]	Aufschluß [ng/kg]	Flüssig-flüssig-Extraktion [ng/L]	Polycarbonatfilter [ng/g]
Pb	18,7 ± 4,6	23,5 ± 7,6	14,1 ± 3,6	1,9 ± 1,5
Cd	4,9 ± 2,3	12,7 ± 5,5	3,5 ± 0,9	n.d.
Cu	14,5 ± 5,8	33,0 ± 8,5	26,7 ± 6,5	2,9 ± 1,2
Cr	12,2 ± 4,5	32,4 ± 8,2	13,9 ± 5,4	22,7 ± 2
Ni	20,8 ± 3,5	52,0 ± 7,9	46,6 ± 4,5	2,4 ± 1,2
Al *	9,4 ± 3,5	12,7 ± 4,7	-	-
Na *	2,4 ± 2,0	7 ± 2,5	-	-
Fe *	8,8 ± 1,9	9,5 ± 3,5	10,2 ± 2,5	16 ± 10
Cr(VI)	-	-	6,26 ± 1,7	-
Cr(III)	-	-	12,2 ± 4,5	-

- : wurde nicht bestimmt *: Konzentrationen [$\mu\text{g/L}$] n.d.: nicht detektierbar

Tabelle 25: Erzielte Nachweisgrenzen verschiedener Elemente bei unterschiedlichen Aufarbeitungsprozeduren.

Element	Eindampfen [ng/kg]	Aufschluß [ng/kg]	Flüssig-flüssig- Extraktion [ng/L]	Polycarbonat- filter [ng/g]
Pb	19,5	32,2	15,2	6,3
Cd	9,7	23,3	3,8	n.d.
Cu	24,5	35,9	27,5	4,9
Cr	19,0	34,7	22,8	8,5
Ni	14,8	33,4	19,1	5,1
Al *	14,8	19,9	-	-
Na *	8,5	10,6	-	-
Fe *	8,0	13,9	10,6	10,9
Cr(VI)	-	-	7,2	-
Cr(III)	-	-	19,04	-

- : wurde nicht bestimmt

*: Konzentrationen µg/L

n.d.: nicht detektierbar

4.8 Zusammenfassung der experimentellen Arbeiten

Mit den bisher in der Chromanalytik publizierten Verfahren war es nicht möglich, Cr(VI) und Cr(III) gleichzeitig aus einer einzigen Probe zu bestimmen. Statt dessen wurden bei diesen Methoden entweder Cr(III) oder Cr(VI) aus einer Probe gemessen und aus einer zweiten Probe nach Oxidation des Cr(III) oder Reduktion des Cr(VI) parallel der Gesamtchrom-Gehalt ermittelt. Die Trennung der Spezies erfolgte dabei durch Mitfällungsreaktionen sowie durch extraktive Methoden (Kap. 3.2). Da die Mitfällungsmethoden relativ hohe Blindwerte aufwiesen, waren sie für den Einsatz in der Spurenanalytik nicht geeignet (GEISLER, 1992). Weiterhin ergaben Untersuchungen von OSAKI et al. (1983), daß unterschiedliche Chrom-Gehalte durch die Flüssig-flüssig-Extraktion und die Mitfällung an Eisenhydroxid erhalten werden. NAKAYAMA et al. (1980) führten dieses auf die Anwesenheit organisch gebundener Chrom-Verbindungen zurück, die sich nicht mit Eisenhydroxid fällen lassen. Erst durch Zerstörung des gelösten

organischen Materials ist es möglich, das lösliche Gesamtchrom quantitativ zu erfassen (AHERN et al., 1985; GÖTZ & HEUMANN, 1988). Für die Japanische See zeigten NAKAYAMA et al. (1980), daß organisch gebundenes Chrom im Meerwasser eine nicht zu vernachlässigende Größe darstellt. Sie bestimmten 45 - 65 % organisch gebundenes Chrom, 10 - 20 % anorganisches Cr(III) und 25 - 40 % Cr(VI).

Mit dem in dieser Arbeit entwickelten Verfahren war es erstmals möglich, mit der Flüssig-flüssig-Extraktion gleichzeitig Cr(VI) und Cr(III) aus einer Probe zu bestimmen. Bei dieser Methode wurde Cr(VI) im ersten Schritt abgetrennt und angereichert. Aus dem wässrigen Extraktionsrückstand konnte Cr(III) nach Oxidation mittels H_2O_2 und UV-Strahlung ebenfalls durch Extraktion angereichert werden. Die Wiederfindungsraten dotierter Reinstwasser-, Meerwasser- und Schneeproben betragen für Cr(VI) 89 - 95 % und für Cr(III) 89 %. Zur Kontrolle der Methode wurde der Gesamtchrom-Gehalt in einer Parallelprobe wertigkeitsunspezifisch gemessen. In dotierten Meerwasserproben stimmten die gemessenen Gesamtchrom-Konzentrationen zu $97 \pm 7 \%$ mit den errechneten Gesamtchrom-Konzentrationen der Cr(III)- und Cr(VI)-Einzelmessungen überein. In undotierten Proben zeigten die beiden Methoden zu $94 \pm 9 \%$ vergleichbare Gehalte. UV-Strahlung zerstört das gelöste organische Material effektiver als alleiniges Ansäuern auf pH 1 mit Salzsäure (JEANDEL & MINSTER, 1984, 1987). Somit erfaßte die hier entwickelte Methode neben den anorganischen Chrom-Verbindungen auch den organisch komplexierten Anteil des Chroms. Die erzielten Cr(VI)- und Cr(III)-Wiederfindungsraten der Flüssig-flüssig-Extraktion waren mit den Ergebnissen der gekoppelten HPLC-Atomemissionsspektrometrie (POSTA et al., 1996) vergleichbar.

Wegen des säureabhängigen Cr(III)/Cr(VI)-Gleichgewichts konnten die Proben für die Speziestrennung nicht durch Säurezugabe stabilisiert werden. Die Extraktion Cr(VI)-dotierter angesäuertes Meerwasserproben lieferten Wiederfindungsraten von nur 30 - 50 %. Im Gegensatz dazu ergaben Extraktionen nicht angesäuertes Proben Cr(VI)-Verluste von 13 %, wenn die Extraktion innerhalb einer Stunde nach der Meerwasserprobenahme bzw. nach dem Auftauen des Schnees erfolgte. Lagerungszeiten von 12 Stunden verringerten den Cr(VI)-Gehalt auf $65 \pm 9 \%$. Parallel dazu wurde im gleichen Zeitraum die Verringerung der Cr(III)-Konzentration auf $56 \pm 10 \%$ beobachtet. Die kinetische Hemmung der Cr(III)-Verbindungen gegenüber Dithiocarbamaten war bei Raumtempe-

ratur so stark, daß bei der Cr(VI)-Bestimmung Reaktionszeiten mit dem Komplexbildner bis zu einer Stunde nicht zu einer partiellen Mitextraktion des Cr(III) führten.

Im Meerwasser ist die Einbindung der Cr(VI)-Bestimmung in eine Multielementanalytik möglich. Hier ergaben die Meßwertvergleiche von Flüssig-flüssig-Extraktion mit FI-GFAAS und DPASV je nach Element Übereinstimmungen von 53 - 75 %. Die Wiederfindungsraten von Blei, Cadmium, Kupfer und Nickel aus dotierten, extrahierten Meerwasserproben betragen 78 - 92 %. Da die Flüssig-flüssig-Extraktion sehr hohe Eisen-Blindwerte lieferte, konnten hier erst Konzentrationen oberhalb von 10 µg/L gemessen werden. Für die anderen Elemente lagen die Nachweisgrenzen zwischen 4 und 28 ng/L. In einem Arbeitsgang kann diese Methode genauso wie die von GEISLER (1992) beschriebene Festphasenextraktion gleichzeitig Cr(VI) und andere Spurenmetalle aus dem Meerwasser abtrennen und anreichern. Im Gegensatz zur Festphasenextraktion von GEISLER (1992) ist es hier möglich, Cr(III) aus dem wässrigen Extraktionsrückstand der gleichen Probe zu messen. Somit reduzieren sich die benötigten Chemikalienmengen, die Trenn- und Anreicherungsschritte und die einzusetzenden Probenvolumina. Letzteres ist im Hinblick auf die niedrigen Konzentrationen im Meerwasser und der deswegen erforderlichen starken Anreicherungen besonders wichtig.

Im Schnee stimmten die rechnerisch ermittelten Gesamtchrom-Gehalte aus der Summe der Cr(VI)- und Cr(III)-Konzentrationen zu 100 ± 4 % mit den wertigkeitsunspezifisch gemessenen Gesamtchrom-Gehalten überein. Hier wurden jedoch mittels Oxidation und nachfolgender Extraktion nur 74 ± 22 % des insgesamt vorhandenen löslichen Chrom-Gehalts ermittelt. Im Schnee lagen demzufolge Chrom-Verbindungen vor, die sich nicht durch Oxidation mit Hilfe von UV-Strahlung und H₂O₂-Zusatz zerstören ließen. Es zeigte sich, daß die oxidierbaren und extrahierbaren Anteile löslicher Chrom-Verbindungen von der Eisen-Konzentration des Schnees abhängig waren. Eisengehalte von 28 µg/kg lieferten bei der Flüssig-flüssig-Extraktion nur 40 % der durch thermische Anreicherung erhaltenen Chrom-Konzentrationen. Die weitere Bestimmung des löslichen Gesamtchroms erfolgte deswegen aus thermisch angereicherten Proben. Cr(VI) konnte im Schnee nicht gleichzeitig mit anderen Metallen mittels Flüssig-flüssig-Extraktion abgetrennt und angereichert werden.

Vergleichsmessungen von Blei, Cadmium, Kupfer und Nickel aus thermisch angereicherten Proben zeigten, daß die Flüssig-flüssig-Extraktion in Abhängigkeit des Elements nur 42 - 75 % der durch thermische Anreicherung erzielten Gehalte lieferte. Diese Metalle wurden deswegen zusammen mit dem Gesamtchrom aus thermisch angereicherten Proben gemessen.

Zusammenfassend seien die optimierten Arbeitsvorschriften für die Chrom-Bestimmung dargestellt:

Cr(VI)-Bestimmung:

200 g Schnee- oder Meerwasser-Probe werden mit 500 µL Acetatpuffer (pH 4,6) versetzt und mit HCl (1:10) auf pH 4,3 eingestellt. Nach Zugabe von 12 mL 2 % APDC-Lösung erfolgt die dreimalige Freonextraktion (20, 20, 10 mL). Zur Rückextraktion des Chroms aus dem Freon werden die Extrakte zuerst mit 500 µL HNO₃ (konz.) und nach 15 Minuten mit 3,5 mL Reinstwasser versetzt. Die sauren Extrakte werden bis zur Fasttrockene zur weiteren Anreicherung eingedampft. Dabei wird zu den Meerwasserextrakten 50 µL HClO₄ gegeben. Mit 1 molarer HNO₃ werden die Proben auf 1 mL Endvolumen gebracht.

Cr(III)-Bestimmung:

60 g des wässrigen Extraktionsrückstands werden mit NH₃ auf pH 10 gebracht, mit 60 µL H₂O₂ versetzt und 2 h unter UV-Licht bestrahlt. Nach Abkühlung der Proben wird der pH-Wert mit 300 µL Acetatpuffer (pH 4,6) und HCl (1:10) auf 4,3 eingestellt. Nach Zugabe von 7 ml 2 % APDC-Lösung erfolgt die Extraktion analog der Cr(VI)-Bestimmung.

Gesamtchrom-Bestimmung:

Aus Meerwasserproben erfolgt die Gesamtchrom-Bestimmung mittels Oxidation unter UV-Licht und H₂O₂-Zusatz und anschließender Extraktion. Hier werden anstelle des wässrigen Extraktionsrückstandes 60 g einer angesäuerten Probe eingesetzt und analog der Cr(III)-Bestimmung bearbeitet. Im Schnee erfolgt die Gesamtchrom-Bestimmung aus angesäuerten thermisch angereicherten Proben (Abs. 5.3.3).

5. Felduntersuchungen

5.1 Untersuchungsgebiete

5.1.1 Ny-Ålesund (Spitzbergen)

Spitzbergen ist die Hauptinsel des Svalbard-Archipels in der norwegischen Arktis. Die Siedlung Ny-Ålesund ($78^{\circ}55'N$, $11^{\circ}56'O$) liegt am Kongsfjord im Nordwesten Spitzbergens (Abb. 24).

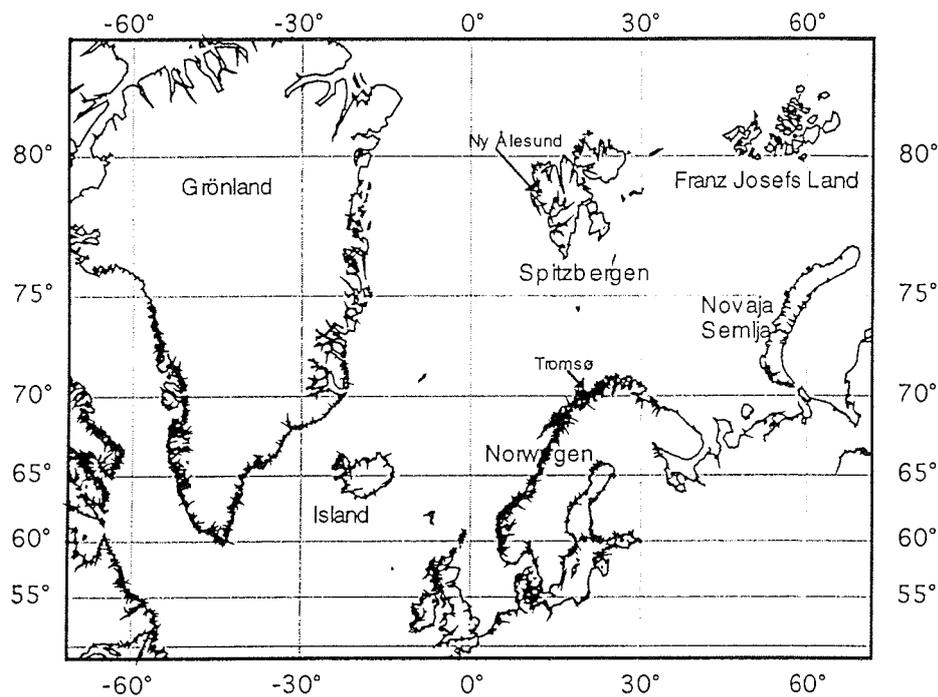


Abbildung 24: Geographische Lage von Ny-Ålesund (Spitzbergen)

Das Klima ist durch den an der Westküste vorbeifließenden Golfstrom vergleichsweise milde. Die tiefsten Temperaturen werden im Februar (Durchschnittstemperatur: $-15^{\circ}C$) und die höchsten Werte im Juli (Durchschnittstemperatur: $+5^{\circ}C$) gemessen. In diesem relativ niederschlagsarmen Gebiet gibt es im Februar/März und von August bis November die stärksten Niederschlagsereignisse. In Ny-Ålesund fielen zwischen 1975 und 1994 im

5. Felduntersuchungen

Jahresmittel 476 mm Niederschlag (Abb. 25; DMNI-RAPPORT, 1990, NORSK POLARINSTITUTT, 1995).

Spitzbergen erreichende Luftmassen sind polaren oder maritimen Ursprungs. Tiefdruckgebiete bringen milde maritime Luftmassen aus dem Atlantik nach Spitzbergen. Demgegenüber sind Hochdruckgebiete über Grönland und dem polaren Becken für den Einfluß kalter polarer Luftmassen aus nördlichen bis östlichen Richtungen verantwortlich (ARCTIC PILOT, 1990). Je nach Lage der Polarfront können mit den Luftströmungen Emissionen aus Ballungsgebieten der mittleren und hohen Breiten in die Arktis gelangen (RAATZ, 1991).

Lokal kommt es am Kongsfjord wegen der umliegenden Berge zur Kanalisation des Windes. Aus der Lage des Fjordes ergaben sich deshalb zwei hauptsächliche Windrichtungen: O/SO und W/NW (Abb. 26).

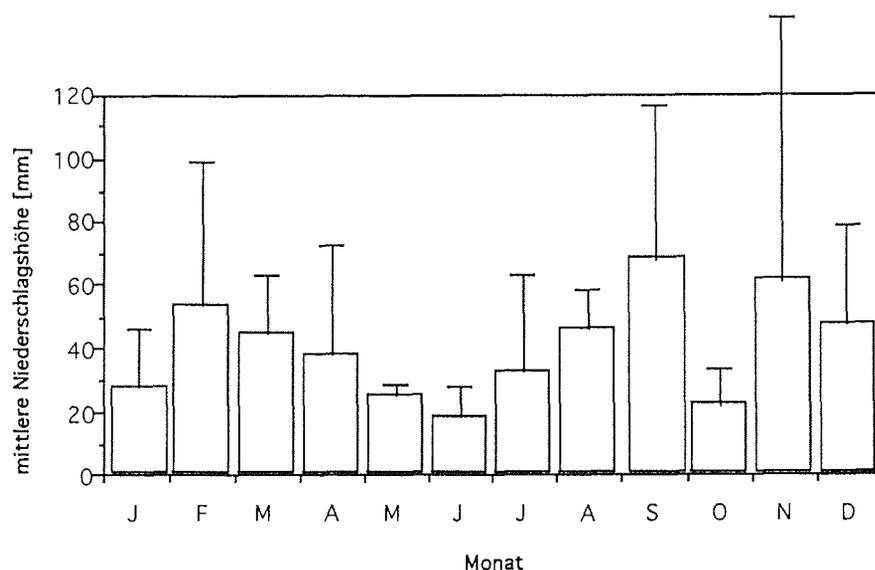


Abbildung 25: Mittlere monatliche Niederschlagshöhen [mm] 1975-1994 in Ny-Ålesund (DMNI-RAPPORT, 1990; NORSK POLARINSTITUTT, 1996)

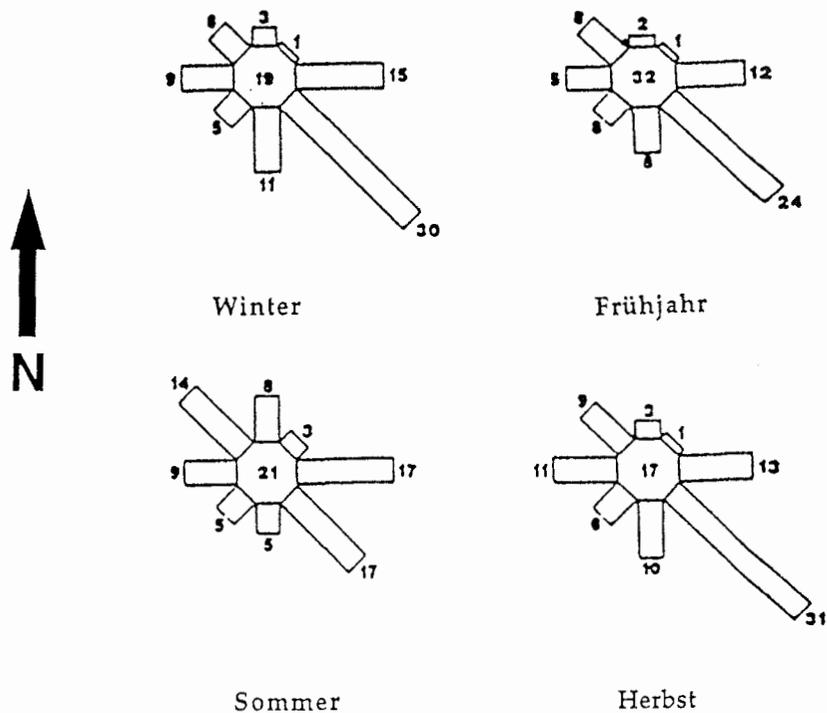


Abbildung 26: Prozentanteile der durchschnittlichen saisonalen Hauptwindrichtungen am Kongsfjord (DMNI-RAPPORT, 1990).

5.1.2 Grönlandsee und Framstraße

Aus ozeanographischen Studien geht hervor, daß die Grönlandsee eine der wichtigsten Regionen zur Bildung sauerstoffreichen Tiefenwassers ist. Warmes, salzhaltiges Wasser atlantischen Ursprungs fließt nordwärts und bildet im weiteren Verlauf den West-Spitzbergenstrom, der auch Wasser aus den Landabflüssen Rußlands und dem kalten salzarmen Ost-Spitzbergenstrom enthält. Auf seinem Weg nach Norden spaltet der West-Spitzbergenstrom (WSC = West Spitzbergen Current) einzelne Äste ab. Diese verbinden sich südwärts fließend mit dem Ost-Grönland-strom (EGC = East Greenland Current) unter Bildung des atlantischen Rückstroms. Die Grönlandsee wird im Osten durch die Arktikfront vom warmen

5. Felduntersuchungen

Atlantikwasser getrennt. An ihrer westlichen Seite trennt die Polarfront das kalte Wasser des Ost-Grönlandstroms vom Grönlandsee-wasser. Wasser polaren und atlantischen Ursprungs befinden sich in der Grönlandsee in drei Schichten (Tab. 26). Diese Wassermassen bilden einen Wirbel, dessen Strömungsrichtung gegen den Uhrzeigersinn verläuft (JOHANNESSEN, 1986).

Tabelle 26: Charakterisierung der Wassermassen im Bereich der Grönlandsee und der Framstraße nach COACHMAN & AAGAARD (1974).

Wassermasse	Temperatur	Salzgehalt	Vorkommen
Polares Wasser PW	< 0 °C	< 34	EGC 0 - 150 m
Arktisches Zwischenwasser AIW	> 0 °C	34 - 35	EGC 150 - 800 m
Atlantisches Wasser AW	> 2 °C	> 35	WSC 0 - 800 m

Massen-, Wärme, und Stofftransporte über die 2600 m tiefe Framstraße binden den arktischen Ozean in das globale Zirkulationssystem ein. Wassermassen verschiedenen Ursprungs gelangen in stark gebündelten Strömungen über die Framstraße ins arktische Becken und werden dort durch polares Wasser überschichtet. Die polaren Wassermassen setzen sich aus Süßwasser der zirkumarktischen Flußsysteme, Einstrom pazifischen Wassers durch die Beringstraße sowie Schmelzwässern zusammen. Mit dem EGC wird dieses Wasser nach Süden transportiert.

5.1.3 Schmelzwassertümpel

Schmelzwassertümpel entstehen beim oberflächlichen Abschmelzen des arktischen Meereises durch Strahlungseinflüsse. Dabei wird die aufliegende Schneedecke und 0,3 - 0,7 m der Eisoberfläche geschmolzen (EICKEN, 1994).

Das auf den Eisschollen sedimentierte Material schmilzt dabei durch Absorption von Sonnenstrahlung in die Eisoberfläche ein. Die daraus entstehenden Kryokonitlöcher (griech.: kryos = kalt, konis = Staub) führen dazu, daß aus anderen Bereichen Sediment mit dem Schmelzwasser nachfließt. Auf diese Weise sorgen Abschmelzvorgänge für die Umverteilung von Sedimenten und Partikeln auf dem Meereis, so daß die gebildeten Schmelzwassertümpel als Sammelbecken für heranfließendes Sediment betrachtet werden können (Abb. 27) (WOLLENBURG, 1993).

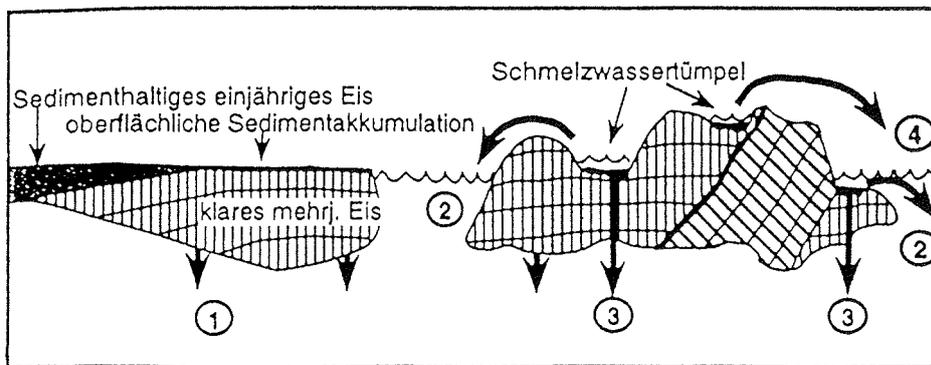


Abbildung 27: Schematische Darstellung der Möglichkeiten der Sedimentabgabe durch das Meereis (WOLLENBURG, 1993).

- 1: Herausspülen durch ausfrierende Salzlaugen
- 2: Auswaschung durch Wellen oder abfließendes Schmelzwasser
- 3: Durchschmelzen von Sedimenten
- 4: Ausblasen und Umverteilung durch Wind

Weitere Materialeinträge in die Schmelzwassertümpel sind außerdem durch Niederschläge, trockene Deposition und direkt aus Meerwasser möglich (DE MORA et al., 1994). Der Salzgehalt des Schmelzwassers variiert je nach Alter des Meereises und Zustand der Tümpel. So existieren reine Süßwasser-, Brackwasser- und Meerwassertümpel. Im Laufe des Sommers kann sich aus den einzelnen gleichförmigen Tümpeln ein großes Kanalsystem entwickeln. Je nach Zustand der Eisschollen sind die Oberflächen unterschiedlich mit Tümpeln bedeckt. Während die Oberflächen dünner einjähriger Meereisschollen bis zu 80 % mit

Schmelzwassertümpeln bedeckt sein können, verringern sich die Anteile auf 40 % in dickerem einjährigem Meereis und mehrjährigem Meereis (RAMSEIER et al., 1994). Die Schmelzwassertümpel nehmen Einfluß auf die Zusammensetzung des Meerwassers, wenn an den Schmelzrändern und in den Tümpeln angereichertes Material durch Wind, Wellen oder Ausschmelzvorgänge abgegeben wird (Abb. 27).

Ökologisch stellen die Tümpel einen extremen Lebensraum dar. Da die Habitate den größten Teil des Jahres zugefroren sind, unterliegen die dort lebenden Organismen starkem Temperaturstreß. Des weiteren müssen die hochspezialisierten Lebensgemeinschaften des Meereises starke Salzgehaltsschwankungen ausgleichen können, da sie auch im Winter im Ruhezustand auf den Böden der Kryokonitlöcher im Schlamm nachgewiesen werden konnten. Hauptsächlich leben Bakterien sowie einzellige Algen und Protozoen in den Schmelzwassertümpeln (CARSTENS, 1994 und 1995).

5.2 Probenahme

Eine kontaminationsfreie Probenahme ist die Voraussetzung für die Messung extrem niedriger Spurenmetallkonzentrationen. Mögliche Verunreinigungen durch den Probennehmer sowie die Umgebung, insbesondere bei der Probenahme vom Schiff (z.B. Abgasfahne des Schiffes, Farbpartikel, Abrieb von laufendem Gut), mußten durch besondere Vorsichtsmaßnahmen minimiert werden. Die Probenahme von Schnee und Meerwasser erfolgte deshalb gegen den Wind (MART, 1979 c und 1982). Der Probennehmer trug PE-Einmalhandschuhe und Reinraumanzüge. Weitere Kontaminationen konnten vermieden werden, da alle Schritte der Probenvorbereitung und der -bearbeitung unter Reinraumbedingungen erfolgten (Kap. 4.1).

5.2.1 Schnee

Am Boden deponierter Schnee wurde mit einer PE-Schaufel gesammelt. Zur Kontaminationsvermeidung wurde die Schaufel gegen den Wind in

immer frische Oberflächen geschoben. Die Beprobung von Neuschneefällen erfolgte möglichst ohne Kontakt der Schaufel zu tieferen älteren Schichten. Anschließend wurde der Schnee in eine PE-Weithalsflasche transferiert, zusammengepreßt und die gefüllte Flasche in zwei PE-Flachbeuteln verpackt. Bis zur Aufarbeitung wurden die Proben bei - 18 °C gelagert.

Die Totaldepositionsprobenahme erfaßte trocken und naß deponierte Stoffe. Diese Proben wurden in eigens dafür konstruierten Sammlern gewonnen. In ein Edelstahl-Dreibein wurde ein PE-Trichter (ø 45 cm) gehängt, an dessen spitzem Ende eine PE-Probenahmeflasche (Volumen: 1000 mL) aufgesteckt war. Die Trichteröffnung befand sich in 1,7 m Höhe über dem Boden, um aufgewirbeltes Material nicht mitzuerfassen. Mit Abspannungen aus Polyamidtauwerk wurden die Sammler gegen Sturm gesichert. Der Flaschenwechsel erfolgte mindestens einmal im Monat. Bei ergiebigen Schnee- und Regenfällen fand der Wechsel entsprechend häufiger statt.

5.2.2 Oberflächenmeerwasser

Die Probenahme des Oberflächenwassers erfolgte vom Bugausleger der FS POLARSTERN mit einem MERCOS-Wasserschöpfer (Mercury-Close-Open Sampler) (FREIMANN et al., 1983). Der Grundkörper dieses speziell für die Quecksilberanalytik konstruierten Sammlers besteht aus Teflon. Die Bauteile der sehr einfachen Mechanik sind aus Titan gefertigt. Als Sammelgefäße werden zwei austauschbare PE-Flaschen (500 mL oder 1000 mL) an den Sammler montiert. Da die Flaschen separat gereinigt werden konnten, gleichzeitig Sammelgefäß und Lagerungsbehälter waren, minimierte sich die Kontaminationsgefahr.

Unmittelbar vor der Probennahme wurde der Schöpfer in einem Reinraumlaborcontainer (Klasse 100) mit einer säuregereinigten PE-Flasche für die Metall-Bestimmung und einer Mucasol-gereinigten Flasche (Kap. 4.1) für die Nährstoff-Messung bestückt. In einem verschließbaren Kunststoffgefäß erfolgte der Transport des Schöpfer zum 12 m langen Bugausleger. Gegen den Wind und bei langsamer Vorfahrt des Schiffes (1 kn) (MART, 1979b) wurde der Wasserschöpfer an einem Kevlar-seil mit einer Handwinde ins Oberflächenwasser (0,5 - 1 m Tiefe) gefiert. Die Auslösung des Schöpfers erfolgte mit einem kunststoffummantelten

5. Felduntersuchungen

Fällgewicht. Nach zwei Minuten wurde der Wasserschöpfer an Bord geholt, in einem Kunststoffgefäß verpackt und ins Labor gebracht.

Das Oberflächenwasser der Grönlandsee wurde auf einem Schnitt entlang 75° nördlicher Breite zwischen dem ostgrönländischen Schelf und der Bäreninsel beprobt (Abb. 28). Zwischen 13°57'W und 16°28'O wurden hochauflösend insgesamt 59 Proben gewonnen und 21 von ihnen auf ihren Chrom-Gehalt untersucht (Tab. A5).

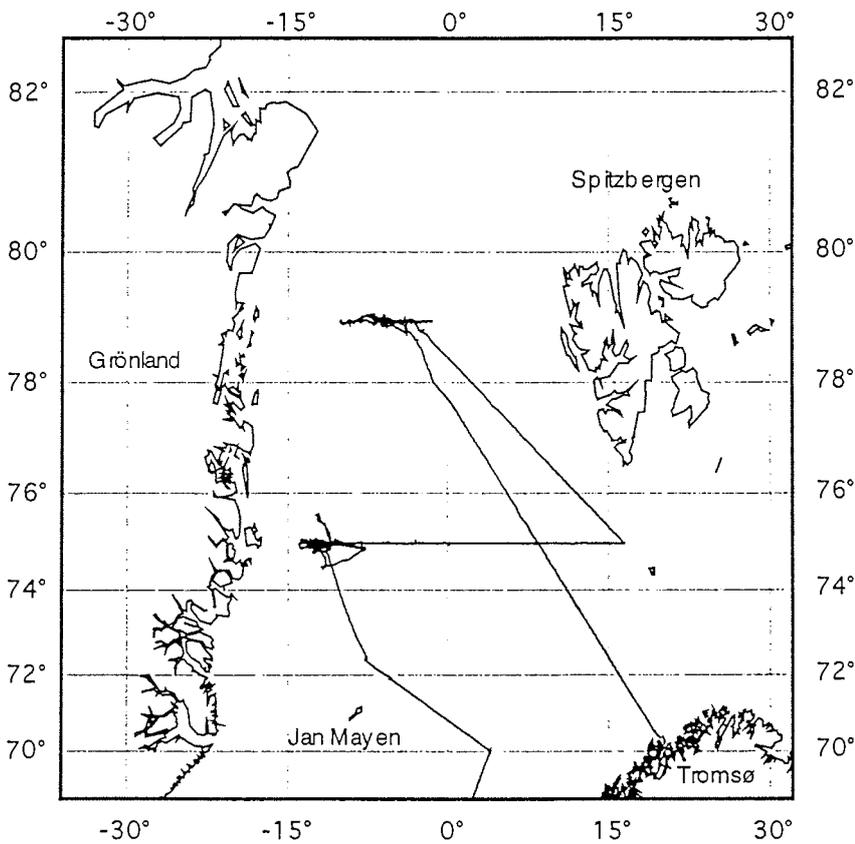


Abbildung 28: Fahrtroute der FS "Polarstern" auf der Expedition ARK X / 1 vom 6.7.1994 - 15.8.1994.

5.2.3 Schmelzwassertümpel

Das Wasser der Schmelzwassertümpel wurde in 1 L PE-Flaschen gesammelt. Die Flaschenöffnungen wurden in Armlänge vom Rand des Tümpels ins Wasser gedrückt. Bei der Beprobung von Wasser aus der Tümpelmitte wurde die Flasche an einem 1,5 m langen Bootshaken befestigt. Die gefüllten Flaschen wurden zweifach in PE-Beutel verpackt und ins Labor transportiert. Nach der Probenahme für die Spurenmetallanalyse erfolgte in Zusammenarbeit mit anderen Arbeitsgruppen die Erfassung weiterer physikalischer, chemischer und biologischer Parameter der Tümpel.

5.3 Probenaufarbeitung

5.3.1 Meerwasser und Schmelzwassertümpel

Direkt nach der Probenahme wurde das Material im Reinraumlaborcontainer bearbeitet. Die Messung des pH-Werts, der Leitfähigkeit und der Nährstoffgehalte erfolgte in Probenaliquoten. Um die Metall-Konzentrationen der gelösten Phase zu erfassen, wurde aus der verbleibenden Probe ein Teil unter N_2 -Druck in einer Satorius-Filtrationseinheit über ein tariertes Polycarbonat-Filter (0,45 μm Porenweite) filtriert (KREMLING et al., 1983; PATTERSON & SETTLE, 1976). Stoffe werden als gelöst betrachtet, wenn sie über einen Filter der Porenweite 0,45 μm filtrierbar sind. Der Filterrückstand wird unter dem Begriff "partikuläres Material" zusammengefaßt (GOLDBERG, 1952).

Die Chrom-Speziesbestimmung in Meerwasser, Schmelzwassertümpeln und Schnee erfolgte nach dem gleichen Verfahren. Unmittelbar nach der Probenahme wurden die filtrierten Proben der Flüssig-flüssig-Extraktion unterzogen (Kap 4.8). Die Cr(III) enthaltenden wässrigen Extraktionsrückstände wurden bis zur Analyse im Heimatlabor bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Hier erfolgte die Aufarbeitung durch Oxidation und Extraktion, wie in Kap. 4.8 beschrieben. Der Gehalt des filtrierbaren Gesamtchroms wurde ebenfalls im Heimatlabor bestimmt. Diese Proben wurden deswegen zur Konservierung des Metallgehalts mit 1 $\mu\text{L}/\text{mL}$ Probe konzentrierter HNO_3 (destilliert) versetzt.

In den Meerwasser- und Schmelzwassertümpelproben erfolgte die Anreicherung von Cd, Cu, Ni und Pb gleichzeitig mit der Cr(VI)-Extraktion.

5.3.2 Mariner Schwebstoff

Der auf den Polycarbonatfiltern gesammelte Schwebstoff mußte vor der Analyse aufgeschlossen werden, um die Metalle in die gelöste Form zu überführen. Zur Erfassung der im Meerwasser vorhandenen Trübstoffmenge wurden die beladenen und getrockneten Filter gewogen. Anschließend wurden die Filter mit Hilfe von Kunststoffpinzetten in mit Deckeln verschließbare Teflonbecher überführt und nacheinander mit 500 µL Flußsäure (40 %), 500 µL Perchlorsäure (70 %) und 5 mL Salpetersäure (65 %) versetzt. Der Aufschluß erfolgte in Anlehnung an Arbeiten von KRIEWS (1992) durch ein mehrstufiges Heizprogramm. In der ersten Stufe wurde fünf Stunden auf 100 °C (Heizplattentemperatur)/80 °C (PTFE-Bechertemperatur) erhitzt, um mit HF die silikatischen Bestandteile der Probe aufzulösen. Im nächsten fünf stündigen Schritt wurden die leicht-oxidierbaren Anteile durch HNO₃ bei 180 °C/160 °C zerstört. Der vollständige Aufschluß erfolgte während des fünf stündigen Erhitzens bei 230 °C/210 °C durch HClO₄. Dabei wurden die Deckel der Teflonbecher in den letzten 30 Minuten halb geöffnet. Die abgekühlten Proben wurden mit 10 mL Reinstwasser versetzt und zwei Stunden bei halb geöffnetem Deckel auf 180 °C/160 °C erhitzt. Auf diese Weise konnten schwerlösliche Fluoride hydrolysiert und dabei entstehende Flußsäure mit dem Wasserdampf ausgetrieben werden. Die dadurch erhaltenden Lösungen wurden in PP-Schraubdeckelröhrchen überführt und mit Reinstwasser auf 10 mL Endvolumen aufgefüllt. Für die Auswertung der Daten wurden die Elementgehalte der beladenen Filter auf das filtrierte Volumen [µg/L] oder auf den Gehalt des suspendierten partikulären Materials [µg/g] bezogen.

5.3.3 Schnee

Die gewonnenen Schneeproben wurden unter einer Clean-Bench (Klasse 100) bei Raumtemperatur aufgetaut und analog der Aufarbeitung für Meerwasser und Schmelzwassertümpel geteilt und filtriert. Die Chrom-Speziesbestimmung erfolgte, wie in Abs. 5.3.1 beschrieben, aus einem filtrierten nichtangesäuerten Probenaliquot. Zur Bestimmung weiterer Elemente und der Erfassung des Gesamtchroms wurden die restlichen Teile der filtrierten und unfiltrierten Proben mit HNO_3 angesäuert und bis zur endgültigen Bearbeitung im Heimatlabor bei Raumtemperatur gelagert. Hier erfolgte die Anreicherung der filtrierten und unfiltrierten Proben unter Reinraumbedingungen. Dazu wurden die Proben sukzessiv in 100 mL PTFE-Bechern bis auf wenige Milliliter bei 70 °C unter einer mit filtrierter Luft gespülten Glasglocke eingedampft und anschließend auf 10 mL Endvolumen gebracht (KRIEWS et al., 1996).

Im Falle der unfiltrierten Proben mußte das partikuläre Material aufgeschlossen werden. Dazu wurden die angereicherten Rückstände mit 1 mL HF und 0,5 mL HClO_4 versetzt und anschließend die PTFE-Becher mit Deckeln verschlossen. Der oxidative Aufschluß des partikulären Probenmaterials erfolgte mit einem mehrstufigen Heizprogramm (Heizplattentemperaturen): 1,5 h/100 °C; 1,5 h/180 °C; 1,5 - 5 h/230 °C. Im letzten Schritt des Aufschlusses wurden die Deckel leicht geöffnet, um überschüssige HNO_3 abzuräumen. Die Aufschlußlösungen wurden mit Reinstwasser auf ein Endvolumen von 25 mL gebracht (KRIEWS et al., 1996).

5.4 Bestimmung der Nährstoffe

Die Konzentrationen von Nitrat, Phosphat und Silikat wurden photometrisch mit einem Autoanalyser (Technicon, Modell II) von der Arbeitsgruppe Dr. Kattner, AWI, Bremerhaven, gemessen und zur Verfügung gestellt. Die standardisierten Methoden sind für Silikat bei GRASSHOFF et al. (1983), für Nitrat/Nitrit bei ARMSTRONG et al. (1967) und für Phosphat bei EBERLEIN & KATTNER (1987) beschrieben.

5.5 Bestimmung des Chlorophyll *a*

Der Gehalt von Chlorophyll *a* wurde nach der UNESCO-Methode bestimmt. Bei dieser Methode werden die Pigmente der nicht durch GF/F Filter (Whatmann) filtrierbaren partikulären Substanzen mit 90 Vol% Aceton herausgelöst und im Fluorometer (Turner Designs, Modell 10) gemessen. Die Messungen für das Oberflächenmeerwasser der Grönlandsee wurden von S. Wächter, SFB 313, Kiel, und für die Schmelzwassertümpel von M. Carstens, IPÖ, Kiel, durchgeführt.

5.6 Bestimmung von physikalischen Parametern

Auf der Expedition ARK X/1 wurden die Leitfähigkeit und die Temperatur des Meerwassers *in situ* gemessen. Der Salzgehalt wurde rechnerisch aus den Leitfähigkeiten ermittelt. Diese Arbeiten wurden von der Arbeitsgruppe Meeresphysik, AWI, Bremerhaven durchgeführt und zur Verfügung gestellt (BUDÉUS et al., 1995). In Schnee- und Schmelzwassertümpelproben erfolgten die Messungen der spezifischen Leitfähigkeit mit einem Mikroprozessor-Konduktometer (WTW, LF 96).

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

6.1 Schnee auf Spitzbergen

6.1.1 Spurenmetallbestimmung aus deponiertem Schnee am Kongsfjord

Nach einem acht Stunden dauernden Schneefall (Niederschlag im Ort: 1,3 mm) mit sehr geringen Windgeschwindigkeiten aus Südost wurde entlang des Kongsfjordes der am Boden deponierte Neuschnee gesammelt. Die Probenahme erfolgte an jeweils drei Stellen in unterschiedlicher Entfernung auf der windzugewandten (Luv, Südost) und der windabgewandten (Lee, Nordwest) Seite von Ny-Ålesund (Abb. 29). Die zeitliche Differenz zwischen dem Aufsuchen der äußersten Positionen betrug acht Stunden. Bei der Probenahme wurde darauf geachtet, daß nur die oberste Neuschneesicht, die locker auf einer verharschten Schneedecke lag, mit der Schaufel eingesammelt wurde.

Diese Untersuchung sollte zeigen, ob lokale Emissionen von Ny-Ålesund die Metall-Konzentrationen im Schnee beeinflussen. Aluminium und Eisen wurden als Indikatoren für den Eintrag von Erdkrustenmaterial und Natrium als Indikator für Einträge durch Seesalzpartikel gemessen (Tab. 27).

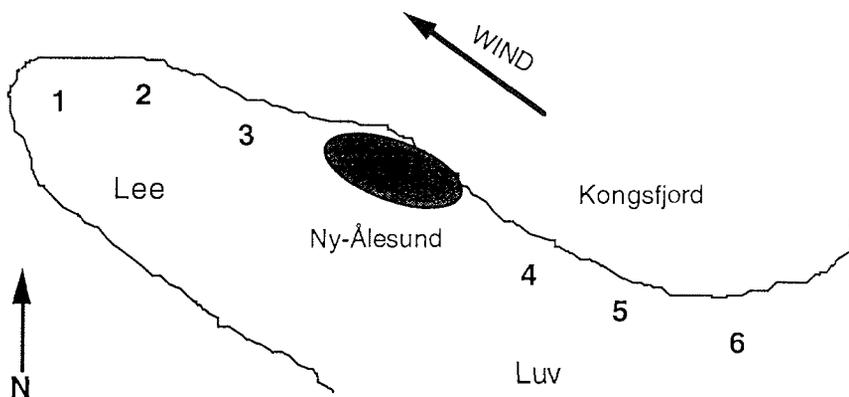


Abbildung 29: Probenahme von deponiertem Schnee auf der windzugewandten (Luv) und der windabgewandten (Lee) Seite von Ny-Ålesund.

1-6: Probenahmeorte: 1: 11 km; 2: 8 km; 3: 5 km; 4: 2,5 km, 4: 4 km; 6: 6,5 km
Entfernung von Ny-Ålesund

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Tabelle 27: Metall-Konzentrationen [$\mu\text{g}/\text{kg}$] des unfiltrierten Schnees und Niederschlagsmenge [g/m^2] der Probenahmeorte 1-6.

Ort	Pb	Cd*	Cu	Ni	Cr	Al	Fe	Na**	Nieder-schlag
1	1,49	65,7	0,64	0,18	0,50	23,9	48,6	2,26	1,5
2	1,94	24,0	0,24	0,12	0,27	30,8	277,9	1,59	1,2
3	0,81	28,8	0,26	0,15	0,28	1903	2754	2,68	0,5
4	1,07	24,2	0,19	0,09	0,29	24,6	50,4	1,56	0,4
5	2,09	24,2	0,40	0,16	0,48	53,4	112,0	2,02	0,4
6	0,77	158,9	0,15	0,49	0,40	96,4	437,9	29,6	1,0

*: Angaben in [ng/kg] **: Angaben in [mg/kg]

In allen Proben waren die Verteilungsmuster von Blei, Cadmium, Kupfer und Nickel gleich. Blei zeigte dabei die höchsten und Cadmium die geringsten Konzentrationen. Besonders hoch waren die Blei-Gehalte in den Proben der Positionen 2 und 5, sehr niedrig dagegen in Probe 6. Die höchsten Cadmium-Konzentrationen wurden bei Position 6 gemessen. Chrom, Kupfer und Nickel zeigten keine großen Konzentrationsunterschiede. Aluminium, Eisen und Natrium besaßen ein gemeinsames Konzentrationsmaximum in Probe 3.

Für die weitere Auswertung wurden die Depositionsraten berechnet und die Werte der Lee- und Luvseite miteinander verglichen. Die Berechnung erfolgte unter der Annahme, daß der Schneefall zur gleichen Zeit an allen Stellen einsetzte. Als Resultat ergaben sich höhere und proportional mit der Entfernung ansteigende Depositionsraten auf der windabgewandten Seite des Ortes (Abb. 30). Besonders deutlich war der Anstieg beim Blei von 0,5 auf $4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ zu sehen. Trotz insgesamt höherer Depositionsraten auf der leewärtigen Seite von Ny-Ålesund waren die Elementverteilungsmuster der Positionen 2, 3, 4 und 5 vergleichbar. Blei zeigte hier die größten und Cadmium die geringsten Depositionsraten. Am Probenahmeort 1 wurde ein geringfügig verändertes Muster ermittelt. Hier stiegen die Depositionsraten der anderen Elemente, insbesondere des Kupfers, im Vergleich zum Blei. Vollkommen anders zeigte sich das Muster der Depositionsraten in Probe 6. Die größten Depositionsraten wurden an dieser Stelle für Kupfer gemessen.

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

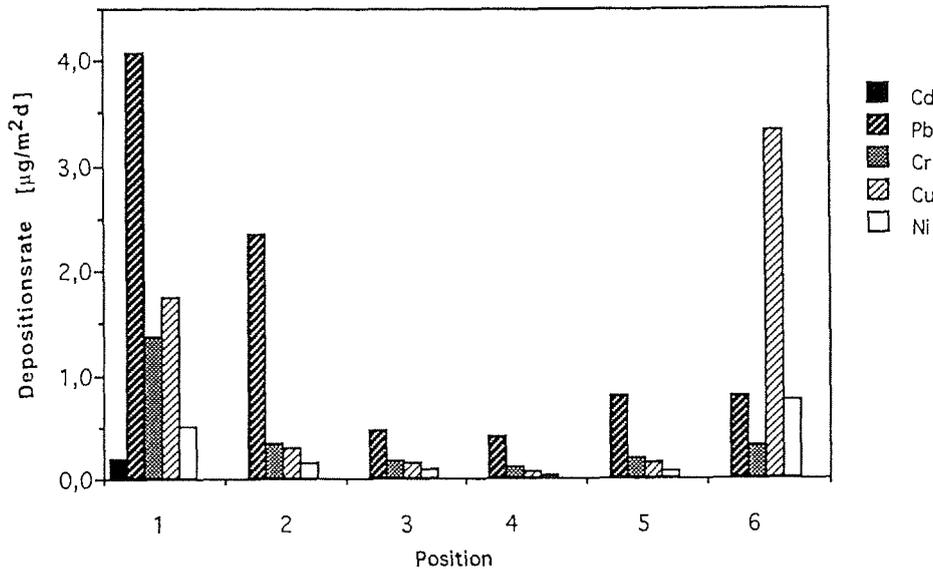


Abbildung 30: Depositionsraten der Spurenmetalle am Kongsfjord

Metalleinträge können über die Bestimmung von Anreicherungs-faktoren einzelnen Quellen zugeordnet werden. Als mögliche Quellen kommen dabei der Austrag von Seesalzpartikeln aus dem Meerwasser, die Verwitterung der Erdkruste und anthropogene Einträge in Frage. Anreicherungen gegenüber der Erdkruste (Af_{Kruste}) wurden nach Gleichung G. 3 berechnet (ZOLLER et al., 1974).

$$Af_{Kruste} = \frac{C_x/Al_{Schnee}}{C_x/Al_{Kruste}} \quad G. 3$$

Hierzu wurden die Verhältnisse des interessierenden Elements X zu einem hauptsächlich durch Erdkrustenverwitterung eingetragenen Element, üblicherweise Aluminium, im Schnee berechnet und mit den Verhältnissen der Erdkruste verglichen. Als Grundlage für die Zusammensetzung der Erdkruste wurden Daten von TAYLOR (1964) verwendet. Die Anreicherung gegenüber dem Meerwasser ($Af_{Meerwasser}$) wurde dementsprechend nach Gleichung G. 4 über den Vergleich des Elements X mit einer Hauptkomponente des Meerwassers, typischerweise Natrium, berechnet. Die Zusammensetzung des Meerwassers wurde dem PRACTICAL HANDBOOK OF MARINE SCIENCE (1989) entnommen.

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

$$Af_{\text{Meerwasser}} = \frac{C_x/\text{Na}_{\text{Schnee}}}{C_x/\text{Na}_{\text{Meerwasser}}} \quad \text{G. 4}$$

Für die Schneeproben des Kongsfjord berechnete Anreicherungs-faktoren-Erdkruste (Af_{Kruste}) und -Meerwasser ($Af_{\text{Meerwasser}}$) sind in Tab. 28 dargestellt. Da die Elementgehalte der Erdkruste und des Meerwassers nicht homogen sind, wird erst von Anreicherung gesprochen, wenn die Werte größer als 10 sind (KRIEWS, 1992). Im Schnee zeigten Blei und Cadmium starke Anreicherungen gegenüber Meerwasser und Erdkruste. Für Chrom, Nickel und Eisen konnten dagegen nur Anreicherungen gegenüber dem Meerwasser festgestellt werden. Folglich wurden Blei und Cadmium durch anthropogene Quellen, Chrom, Nickel und Eisen dagegen durch Erdkrustenverwitterung in den Schnee eingetragen. Da Kupfer nur geringfügig gegenüber der Erdkruste angereichert war, konnte hierfür keine genaue Quellenzuordnung durchgeführt werden. Möglicherweise war der Kupfereintrag anthropogen verursacht.

Tabelle 28: Mittelwerte der aus einzelnen Proben bestimmten Anreicherungs-faktoren der Metalle und resultierende Quellen im deponierten Neuschnee.

Element	Af_{Kruste}	$Af_{\text{Meerwasser}}$	Quelle
Pb	2300 ± 1680	141·10 ⁴ ± 95·10 ⁴	anthropogen
Cd	472 ± 400	139 ± 76	anthropogen
Cu	13 ± 10	1290 ± 848	evtl. anthropogen
Cr	8 ± 4	5600 ± 3090	Erdkruste
Ni	4 ± 3	387 ± 153	Erdkruste
Fe	5 ± 4	70·10 ⁴ ± 15·10 ⁴	Erdkruste
Al		92·10 ⁴ ± 16·10 ⁴	Erdkruste
Na	319 ± 300		Seesalz

Um einen möglichen Einfluß der Emissionen von Ny-Ålesund auf die Spurenmetallgehalte im Schnee zu ermitteln, wurden die Anreicherungs-faktoren Af_{Kruste} der Einzelproben der Luv- und Leeseite betrachtet (Abb. 31).

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

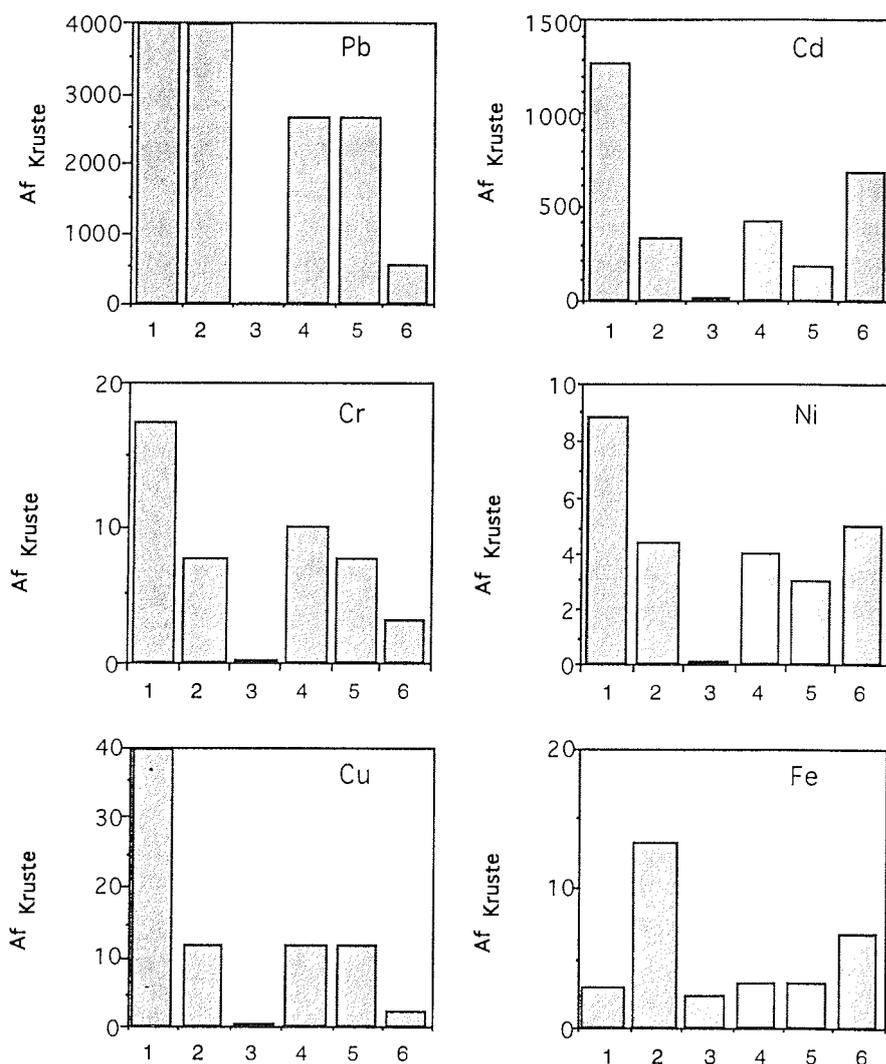


Abbildung 31: Anreicherungs-faktoren Af_{Kruste} im deponierten Schnee der Positionen 1-6 entlang des Kongsfjords.

Auf der Leeseite stiegen die Anreicherungs-faktoren, insbesondere des Bleis und Cadmiums, mit der Entfernung vom Ort an. In Position 3 wurden hier die niedrigsten Werte des gesamten Profils errechnet. In dieser Probe stammte der Cadmiumeintrag sogar aus natürlichen Quellen. Am Probenahmeort 1 waren die sonst natürlich eingetragenen Elemente Chrom und Kupfer leicht angereichert. Für Blei galt dieses besonders in den Proben 1

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

und 2. Auf der Luvseite wurden in Entfernung 6 die geringsten Anreicherungen für Blei, Chrom und Kupfer bestimmt. Die Werte des Cadmiums der Luvseite lagen zwischen denen der Leeseite. Nickel war auf der windzugewandten Seite Ny-Ålesunds relativ gleichmäßig verteilt.

Wie diese Gegenüberstellungen zeigen, ließen sich mit Hilfe der Anreicherungs-faktoren keine dominierenden Metalleinträge aus lokalen Emissionen feststellen. Bei starken lokalen Emissionen sollten auf der Leeseite höhere und mit der Entfernung abnehmende Anreicherungs-faktoren der Metalle im Schnee zu verzeichnen sein. In dieser Untersuchung konnten dagegen relativ kontaminationsfreie Proben sowohl in Luv (Pos. 6) als auch in Lee (Pos. 3) gewonnen werden. Als Ursache für die hohen Depositionsraten der Metalle in den Proben 1 und 2 müssen daher Einträge aus anderen weiter entfernten Quellen angenommen werden. Da aber grundsätzlich die Gefahr besteht, daß lokale Emissionen aus Ny-Ålesund den Schnee kontaminieren können, ist bei weiteren Untersuchungen zur Bestimmung des Metall-Gehalts im Schnee die Probenahme auf der windzugewandten Seite in großer Entfernung zum Ort durchzuführen. Wie die auch ohne den merklichen Einfluß einer lokalen Kontaminationsquelle stark streuenden Metallgehalte und Depositionsraten dieser Untersuchung zeigten, ist nicht davon auszugehen, daß in unterschiedlicher Entfernung gewonnene Proben Ähnlichkeiten aufweisen (Abs. 6.1.4).

6.1.2 Bestimmung von gelöstem Cr(VI), Cr(III) und Gesamtchrom sowie partikulär gebundenem Chrom aus deponiertem Schnee

In Proben von deponiertem Alt- und Neuschnee aus der Umgebung von Ny-Ålesund wurde die Chrom-Speziesverteilung untersucht. Die Proben wurden in unterschiedlichen Richtungen und Entfernungen des Ortes genommen (Abb. 32). Die Probenahme erfolgte dazu auf dem Fjord (KF), um Schnee zu erhalten, der nur gering durch erodiertes Material der umliegenden Gletscher beeinflusst war. Die von höher gelegenen Orten stammenden Proben ZH, BBN, BB und ÖBB (Abb. 32) wurden nicht durch Emissionen von Ny-Ålesund beeinflusst. Am jeweiligen Ort erfolgte die Entnahme von Parallelproben im Abstand von maximal 50 m.

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

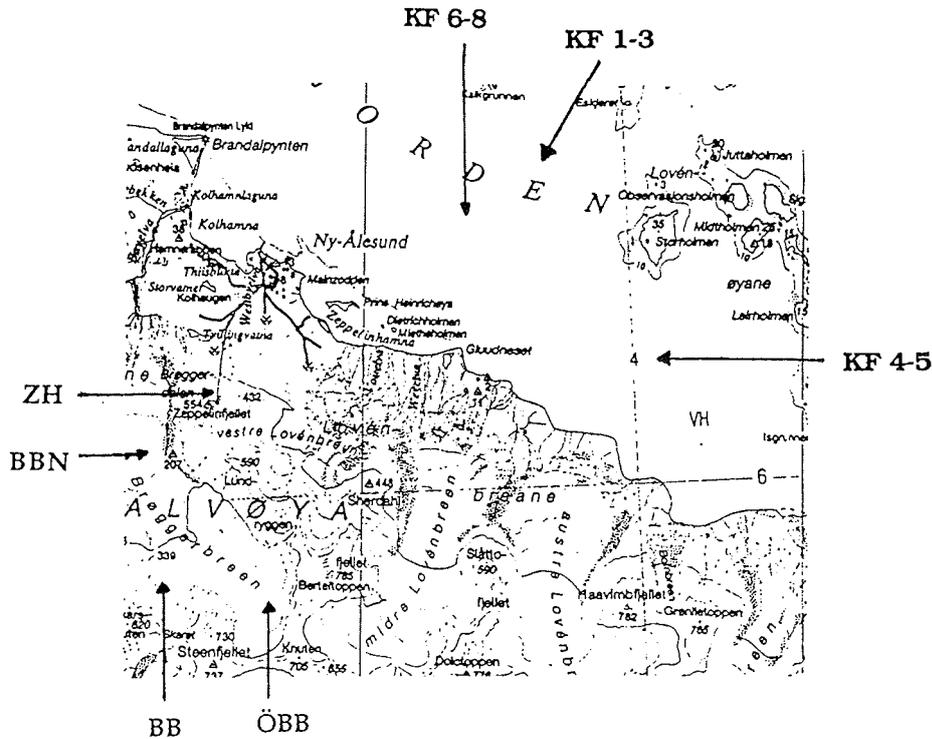


Abbildung 32: Probenahme des deponierten Schnees

ZH: Zeppelinberg; KF: Kongsfjord; BB: Brøggerbreen; ÖBB: Östlicher Brøggerbreen; BBN: Brøggerbreen Nordseite

In den unfiltrierten Proben wurde das partikulär vorliegende Material aufgeschlossen und der Chromgehalt ohne Wertigkeitsspeziation (Cr total) ermittelt. In den filtrierten Proben erfolgte eine wertigkeitsunspezifische Chrombestimmung (Cr ges. gel.) sowie die getrennte Untersuchung der gelöst vorliegenden Cr(III)- und Cr(VI)-Verbindungen. Der partikulär gebundene Anteil des Chroms ergab sich jeweils aus der Konzentrationsdifferenz von Cr total und Cr ges. gel. (Tab. 29).

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Tabelle 29: Chrom-Spezies [ng/kg] in deponierten Schneeproben

Probe	Cr total	Cr ges. gel.	Cr part.	Cr(VI) gel.	Cr(III) gel.
ZH1*	3915	576,4	3339	150,9	455,9
ZH2*	3741	339,2	3402	37,4	181,3
BB1*	1076	114,8	961,6	35,2	57,4
BB2*	3162	145,3	3017	20,1	64,4
BB3*	3508	180,0	3328	62,9	117,5
ZH3	507,8	150,5	357,3	21,6	94,8
KF1	667,4	152,1	515,3	21,5	56,5
KF2	682,5	667,9	14,7	60,7	470,6
KF3	496,4	99,2	397,2	17,5	78,3
KF4	273,5	64,6	208,9	36,8	25,4
KF5	290,3	55,3	235,0	42,4	< NWG
KF6	400	87,5	312,5	18,6	67,5
KF7	478,6	102,6	376,0	21,4	81,0
KF8	277,3	55,5	221,8	11,6	42,2
ÖBB1	593,9	105,5	488,3	34,1	65,9
ÖBB2	620,3	116,7	503,6	28,6	76,5
ÖBB3	1701	120,8	1584	34,0	66,6
BBN1	369,7	< NWG	338,7	26,7	< NWG
BBN2	837,6	94,9	742,7	26,2	< NWG
BBN3	309,2	< NWG	277,7	18,1	< NWG
BBN4	441,9	81,9	356,9	21,2	< NWG
BBN5	504,4	55,1	449,2	19,2	< NWG

*: Altschnee < NWG: unterhalb der Nachweisgrenze

ZH: Zeppelinberg; KF: Kongsfjord; BB: Brøggerbreen; ÖBB: östlicher Brøggerbreen; BBN: Brøggerbreen Nordseite

Durchschnittlich waren in den deponierten Schneeproben 80 % des Chroms partikulär gebunden. Die Probe vom Kongsfjord KF 2 wich mit nur 2 % partikulär gebundenen Chroms deutlich davon ab. In den filtrierten Schneeproben setzte sich der lösliche Gesamtchrom-Gehalt im Mittel aus 1/4 Cr(VI)- und 3/4 Cr(III)-Komponenten zusammen. Unfiltrierte Proben beeinhalteten demzufolge 5 % lösliche Cr(VI)- und 15 % lösliche Cr(III)-Verbindungen bei einem löslichen Anteil von 20 %. Der für diese Proben berechnete mittlere Anreicherungsfaktor-Erdkruste von 12 zeigte, daß

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Chrom überwiegend durch Erdkrustenverwitterung als schwerlösliche Verbindungen in den Schnee gelangte. In den Einzelproben konnten jedoch stark variierende Zusammensetzungen der gelösten Phase festgestellt werden (Abb. 33). Teilweise wurden hier bis zu 80 % Cr(III)-Verbindungen gemessen (ZH 1, KF 2, KF 3, KF 6, KF 7, KF 8). KF 5 enthielt dagegen 80 % Cr(VI)-Spezies. Die Cr(III)-Konzentration lag hier unterhalb der Nachweisgrenze. Mit besonderer Vorsicht müssen die Vergleiche der Cr(III)- und Cr(VI)-Konzentrationen der gelösten Phase in den Proben ZH 2, KF 1, KF 5, BB 2, BBN 2, BBN 4, BBN 5 betrachtet werden. In diesen Proben entsprachen die Summen der Cr(III)- und Cr(VI)-Konzentrationen nicht den experimentell gemessenen Gesamtchrom-Konzentrationen. Wegen der vorliegenden Eisen-Gehalte von 50-1250 µg/kg erfaßte die Cr(III)-Bestimmung hier nicht den tatsächlich vorhandenen Gehalt. Wie in Kap. 4.5 gezeigt wurde, lassen sich die Cr(III)-Spezies bei Eisen-Konzentrationen über 20 µg/kg nicht vollständig durch Oxidation mittels UV-Licht und H₂O₂-Zusatz in extrahierbare Verbindungen umwandeln. Insgesamt stimmten jedoch die Gesamtchrom-Gehalte aus den Summen der Cr(III)- und Cr(VI)-Konzentrationen zu 86 ± 16 % mit den experimentell ermittelten Konzentrationen des Gesamtchroms überein.

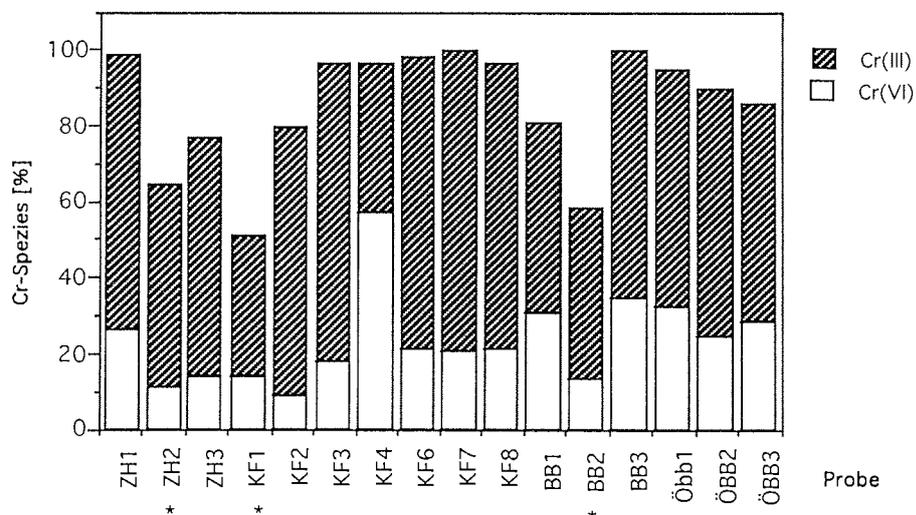


Abbildung 33: Anteilige Cr(III)- und Cr(VI)-Konzentrationen der gelösten Phase deponierter Schneeproben

*Rechnerische und experimentelle Gesamtchrom-Konzentrationen stimmen nicht überein.

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Vergleiche von deponiertem Alt- und Neuschnee zeigten, daß sich die Gehalte der gelösten Chrom-Spezies infolge des Schneealterungsprozesses veränderten (Abb. 34). Als Altschnee wurden Proben bezeichnet, bei denen der Schnee länger als einen Tag am Boden deponiert war. Neuschnee wurde bis maximal 24 Stunden nach dem Schneefall beprobt. Während in den Neuschneeproben die gelösten Chromverbindungen noch zu $24 \pm 11 \%$ vertreten waren, sank die Konzentration der gelösten Verbindungen infolge der Schneealterung auf $9 \pm 4 \%$ ab. Gleichzeitig verschob sich das Verhältnis der löslichen Cr(III)- und Cr(VI)-Verbindungen. Im Neuschnee setzte sich die lösliche Phase zu $64 \pm 14 \%$ aus Cr(III)- und zu $36 \pm 17 \%$ aus Cr(VI)-Komponenten zusammen. Dagegen trugen in den Altschneeproben nur noch $23 \pm 5 \%$ Cr(VI)-Spezies zum Chromgehalt der gelösten Phase bei. Hier hatte die einsetzende Schneemetamorphose in Abhängigkeit von Temperatur, Luftfeuchte und Windgeschwindigkeit zur Umordnung von Schneekristallen geführt (WILHELM, 1975). Infolge der Sublimation und Kondensation von Wasserdampf konnten sich bei der Kristallumbildung auch die Verteilungen gelöster und partikulärer Verbindungen verändern.

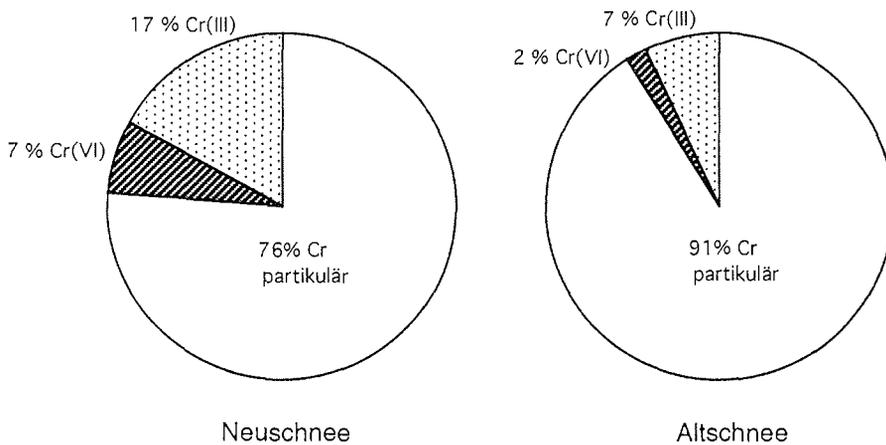


Abbildung 34: Mittlere prozentuale Verteilung der Chrom-Spezies in deponiertem Alt- und Neuschnee

6.1.3 Spurenmetallgehalte in deponiertem Schnee auf dem Zeppelinberg

In Ny-Ålesund wurde auf dem Zeppelinberg in 474 m Höhe die Oberfläche von deponiertem Neuschnee beprobt. Dieser Schnee war nicht durch Emissionen des Ortes beeinflusst. Im Frühjahr und Herbst 1994 sowie im Frühjahr 1995 wurden hier die Metall-Konzentrationen (Tab. 30) und der Säuregehalt (Abb. 35) des unfiltrierten Schnees gemessen.

Tabelle 30: Metall-Konzentrationen [$\mu\text{g}/\text{kg}$] in unfiltrierten Schneeproben des Zeppelinbergs, Niederschlagsmenge [g/m^2] und Depositionsdauer [d] der Schneefälle.

Datum	Pb	Cd*	Cu	Cr	Ni	Fe	Al	Na	Nieder-schlag	Depo-sition
15.03.'94	0,59	n.b.	0,21	0,06	0,08	114	246	3300	2,5	5
22.03.'94	0,28	n.b.	0,29	0,05	0,05	68,3	69,2	450	2,6	1
28.03.'94	0,66	n.b.	0,42	0,18	0,10	189	110	1700	3,2	1
24.10.'94	0,48	n.b.	0,42	1,04	0,21	576	634	1000	11,4	1
31.10.'94	1,09	n.b.	0,65	1,36	0,25	493	1073	1030	6,3	1
8.11.'94	0,82	n.b.	0,89	0,58	0,16	455	671	1200	5,6	5
28.02.'95	2,95	36,1	1,92	3,74	4,97	2338	292	1420	6,3	13
8.03.'95	0,90	n.b.	2,43	0,51	0,82	292	3044	2820	0,5	1

* Konzentrationen in [ng/kg]

n.b.: unterhalb der Nachweisgrenze

Die pH-Werte des Schnees unterlagen jahreszeitlichen Variationen. Während im Frühjahr pH-Werte zwischen 3,7 und 5 gemessen wurden, lagen sie im Herbst zwischen 6 und 7,4 (Abb. 35). Vergleichbare Änderungen wurden auch in Niederschlagsproben des Hornsunds (Südspitzbergen) in den Jahren 1992/1993 festgestellt (GLOWACKI & LESZKIEWICZ, 1994). Saisonale Unterschiede ließen sich auch aus den Depositionsraten von Aluminium, Eisen und Natrium ermitteln. So war im Herbst 1994 ein wesentlich stärkerer Eintrag von Seesalz- und Krustenmaterial in den Schnee zu verzeichnen als in den Frühjahren 1994 und 1995. Aus den gegenläufigen Änderungen der pH-Werte und der Depositionsraten von Aluminium, Eisen und Natrium lassen sich verstärkte Einträge säurehaltiger anthropogener Verbindungen im Frühjahr vermuten.

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

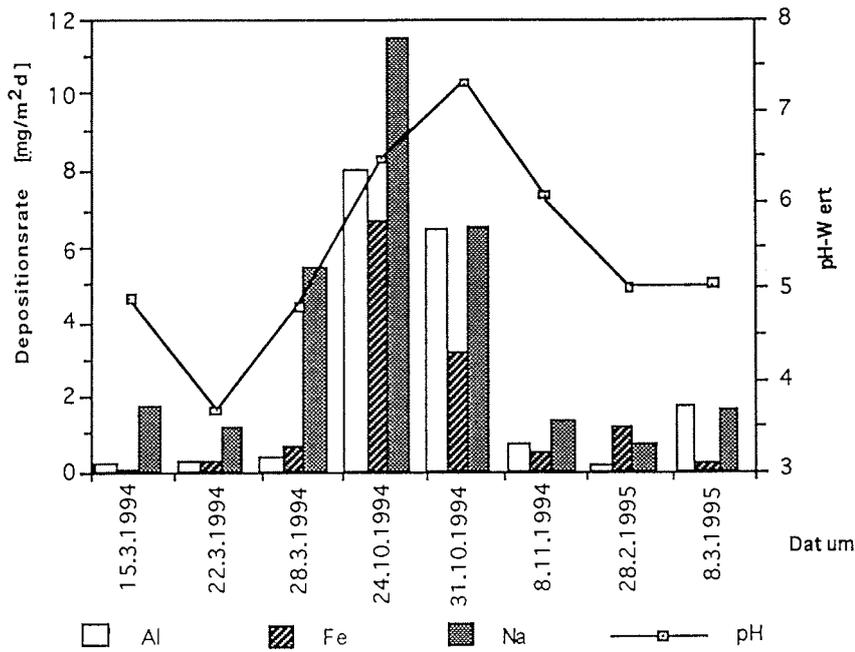


Abbildung 35: pH-Werte und Depositionsraten von Natrium, Eisen und Aluminium auf dem Zeppelinberg

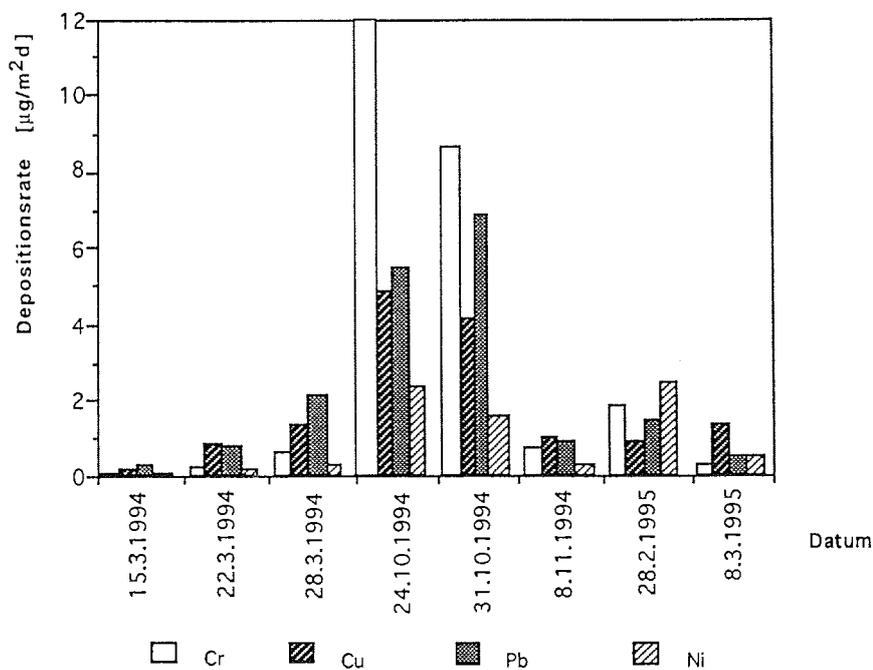


Abbildung 36: Depositionsraten von Blei, Chrom, Kupfer und Nickel

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Für Blei, Chrom, Kupfer und Nickel wurden analog der Seesalz- und Krustenelemente die höchsten Depositionsraten im Herbst 1994 ermittelt (Abb. 36). Cadmium konnte nur in der Probe vom 28.2.1995 in nachweisbarer Konzentration gemessen werden.

Die Anreicherungs-faktoren-Erdkruste und -Meerwasser wurden für die Schnee-proben ermittelt. Dabei zeigte sich, daß alle Elemente gegenüber dem Meerwasser angereichert waren. Den Berechnungen zufolge ergaben sich Einträge von Cadmium, Chrom, Kupfer, Eisen und Nickel durch Erdkrustenverwitterung. Blei gelangte dagegen überwiegend aus anthropogenen Quellen in den Schnee. Die Anreicherungs-faktoren der untersuchten Elemente wiesen saisonale Änderungen mit Maxima in den Frühjahren 1994 und 1995 auf (Abb. 37). In den Proben vom Herbst und vom 28.2.1995 lag sogar das normalerweise anthropogen eingetragene Element Blei in Konzentrationen vor, die den natürlichen Hintergrundwerten entsprachen.

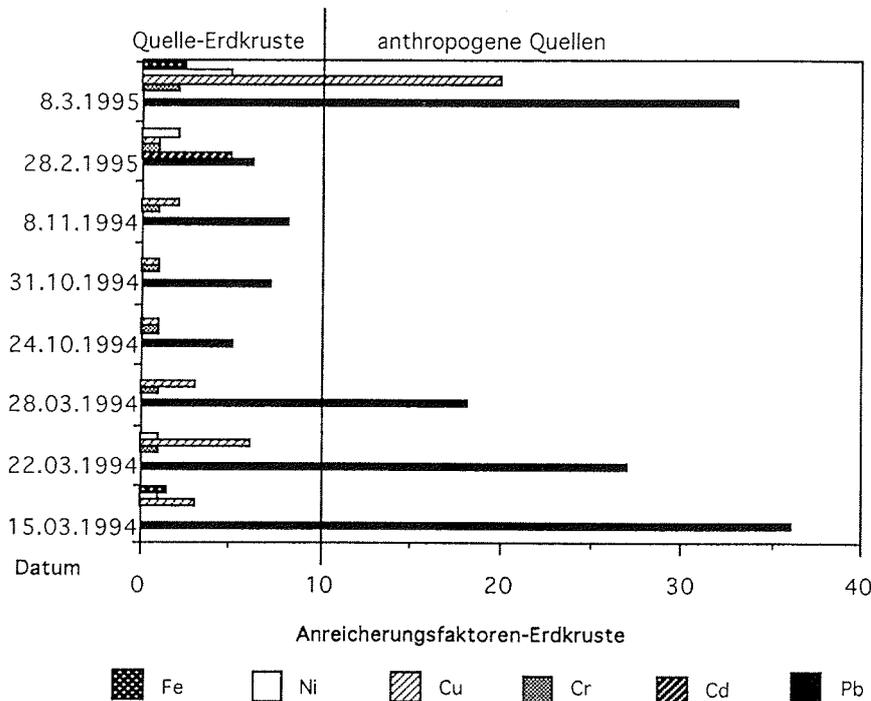


Abbildung 37: Anreicherungs-faktoren-Erdkruste des zu unterschiedlichen Jahreszeiten auf dem Zeppelinberg deponierten Schnees.

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Weitere Hinweise über mögliche anthropogene und natürliche Einträge lieferten die Löslichkeiten der Metalle. Zur Berechnung der prozentualen Löslichkeit (S) wurde das Verhältnis der Elementkonzentrationen der filtrierten (Tab. A5) und unfiltrierten Proben nach G. 5 gebildet (LIM et al., 1994).

$$S = \frac{C_{\text{filtriert}} \cdot 100}{C_{\text{unfiltriert}}} \quad \text{G. 5}$$

Generell waren Aluminium und Eisen im Schnee schlechter löslich als Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer und Nickel. Im Mittel betrug der gelöste Anteil von Aluminium 16 %, Chrom 23 %, Kupfer 29 %, Eisen 9 %, Nickel 46 % und Blei 37 %. Die Cadmium-Konzentrationen der unfiltrierten und filtrierten Schneeproben lagen nur in der Probe vom 28.2.1995 oberhalb der Nachweisgrenzen. Hier wurde ein löslicher Anteil von 80 % ermittelt. In fünf weiteren filtrierten Proben wurden Cadmium-Konzentrationen oberhalb der Nachweisgrenze gemessen. Die daraus gemittelte Konzentration betrug $18,9 \pm 3,7$ ng/kg. Unter Berücksichtigung, daß Cadmium-Konzentrationen unfiltrierter Proben unterhalb 23,3 ng/kg nicht meßbar sind, sollte die Löslichkeit deshalb mehr als 80 % betragen.

Analog der vorherigen Untersuchungen konnten für die Löslichkeiten ebenfalls jahreszeitabhängige Änderungen festgestellt werden. Im Frühjahr 1994 wurden bei Eisen-Konzentrationen von 68 - 189 µg/kg (Tab. 29) und pH 3,7 - 5 (Abb. 36) die größten löslichen Anteile der Metalle im Schnee ermittelt (Abb. 39). Mit dem verstärkten Eintrag von Krustenmaterial im Herbst 1994 gelangten dagegen mehr partikulär fixierte Verbindungen in den Schnee. Das zu diesem Zeitpunkt auf natürliche Weise eingetragene Element Blei wies Löslichkeiten von nur 15 - 18 % auf. Im Frühjahr wurden dagegen Werte von 30 - 70 % ermittelt. In der Probe vom 28.02.1995 ließ sich der Einfluß von Krustenmaterial auf die Löslichkeit der Elemente besonders gut erkennen. Bei pH 5 und Eisen-Konzentrationen von 2338 µg/kg waren die anthropogen eingetragenen Metalle in dieser Probe zu 80 - 90 % partikulär fixiert. Folglich beeinflusste neben dem Säuregrad des Schnees im wesentlichen die Anwesenheit mineralischer Partikel die Löslichkeiten der Metalle. Außerdem bestimmt die Art des eingetragenen Materials die Eluierbarkeit von Metallen. So sind anthropogene Elemente leichter eluierbar als Krustenelemente. Erstere sind im wesentlichen an

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Partikeloberflächen gebunden (KRIEWS, 1992), wogegen die Krustenelemente das Gerüst der natürlich entstehenden Partikel bilden.

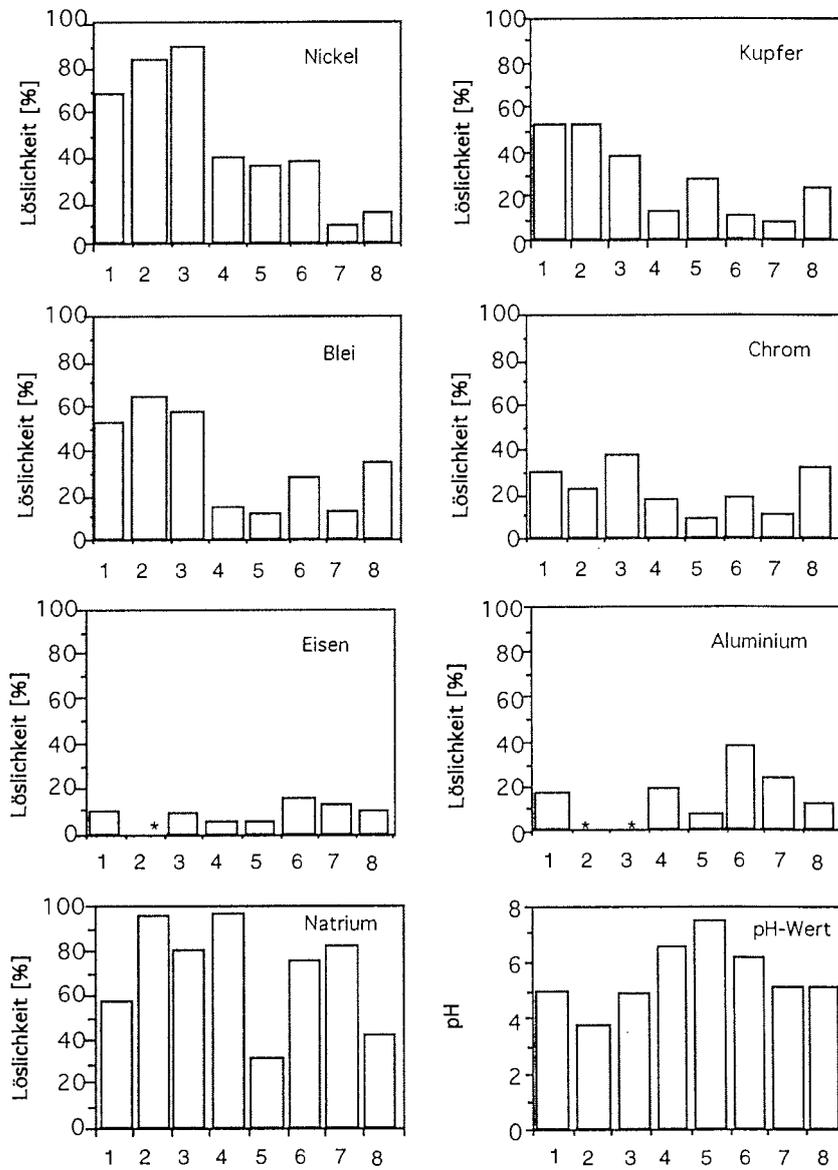


Abbildung 38: Löslichkeiten der Metalle im deponierten Schnee

* : unterhalb der Nachweisgrenze

1: 15.3.'94; 2: 22.3.'94; 3: 28.3.'94; 4: 24.10.'94; 5: 31.10.'94; 6: 8.11.'94;

7: 28.2.'95; 8: 8.3.'95

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Der Anteil an gelösten Chrom-Verbindungen lag bei 23 %, davon waren im Mittel 6 % den Cr(VI)- und 17 % den Cr(III)-Verbindungen zuzurechnen (Tab. 31). Die größeren Löslichkeiten im Frühjahr beeinflussten jedoch nicht die Verteilung der Cr(III)- und Cr(VI)-Verbindungen.

Tabelle 31: Verteilung der Chrom-Spezies im Schnee des Zeppelinbergs

Datum	Fe total [µg/kg]	Cr total [ng/kg]	Cr ges. gel. [%]	Cr(VI) gel. [%]	Cr(III) gel. [%]
15.03.1994	114	166	29	10	19
22.03.1994	68	148	22	6	16
28.03.1994	189	182	37	<NWG	34
24.10.1994	576	1042	17	4	13
31.10.1994	493	1365	8	3	5
8.11.1994	455	582	18	5	13
28.02.1995	2338	3741	9	1	8
8.03.1995	292	507	31	8	22

<NWG: unterhalb der Nachweisgrenze

Zusammenfassend ließen sich für die Frühjahre 1994/1995 aus den Saisonalitäten der pH-Werte, den Depositionsraten und Anreicherungsfaktoren anthropogene Beeinflussungen der Metallgehalte im Schnee feststellen. Im Gegensatz dazu erfolgte im Herbst 1994 ein verstärkter Eintrag von Seesalz- und Krustenmaterial. Aus den saisonalen Änderungen der Element-Löslichkeiten wurden weitere Hinweise erhalten, die auf den Eintrag verschiedener Aerosoltypen im Frühjahr und Herbst hindeuteten.

6.1.4 Chrom-Bestimmung in Totaldepositionsproben

In einiger Entfernung von Ny-Ålesund wurden Totaldepositionsproben gewonnen. Ein Totaldepositionssammler befand sich ca. 1,5 km südöstlich des Ortes auf Höhe der Insel Prinz Heinrich (PH). Ein weiterer Sammler wurde in 2 km Entfernung in nordwestlicher Richtung in der Nähe der japanischen Forschungsstation (JA) aufgestellt (Abb. 39). Mit dieser

Anordnung der Sammler war es möglich, bei wechselnder Windrichtung vom Ort relativ unbeeinflusste Proben zu erhalten. Die Probenflaschen wurden je nach Niederschlagsaktivität gewechselt. Dabei betrug die kürzeste Sammelzeit eine Woche und die längste 4 Wochen. Im Zeitraum vom 8.4. - 13.9. 1994 wurden insgesamt 10 Proben pro Sammler gewonnen. Von Ende Mai bis Anfang August fielen die Niederschläge bei Lufttemperaturen über 0 °C in Form von Regen. In den übrigen Sammelperioden fielen die Niederschläge sowohl als Schnee als auch als Regen.

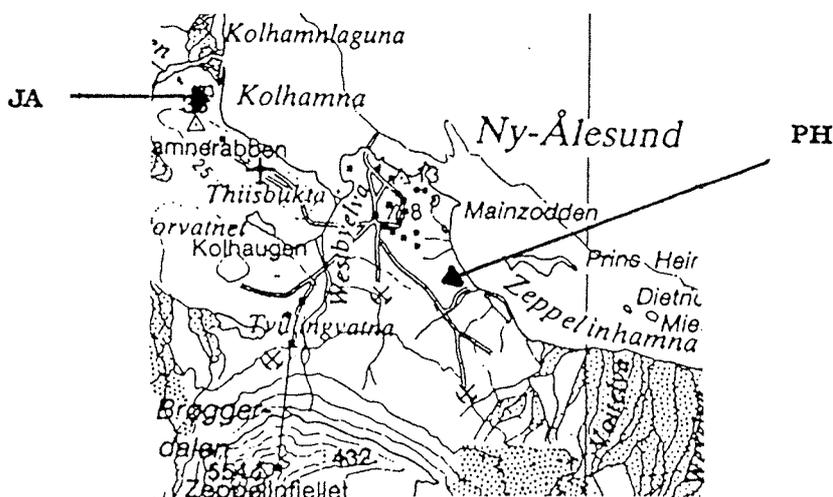


Abbildung 39: Orte der Totaldepositionsprobenahme

Im Zeitraum von April bis September betrug die mittlere Chrom-Konzentration der unfiltrierten Totaldepositionsproben 443 ng/kg (Tab. 32). Aus der Gegenüberstellung des Chroms mit dem Krustenelement Aluminium und den daraus berechneten Anreicherungs-faktoren-Erdkruste (Tab. 33) wurden Chromeinträge durch Erdkrustenverwitterung ermittelt (KRIEWS & SCHREMS, 1995). Bei einem durchschnittlichen Gesamtchrom-Gehalt in der gelösten Phase von 141 ng/kg waren 40 % der Chromverbindungen durch Niederschläge (pH $5,1 \pm 0,5$) eluierbar. Die weitere Aufschlüsselung der löslichen Komponenten ergaben im Mittel 17 % Cr(VI)- und 23 % Cr(III)-Verbindungen. In den einzelnen Proben wurden jedoch starke Variationen des löslichen Gesamtchrom-Gehalts sowie der löslichen Cr(III)- und Cr(VI)-Spezies beobachtet (Abb. 40). In den

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Proben PH3, PH4, PH7, JA5 und JA8 bestimmte sogar hauptsächlich Cr(VI) den löslichen Gesamtchrom-Gehalt.

Tabelle 32: Chrom-Konzentrationen [ng/kg] der Totaldepositionsproben

Probe	Cr total*	Cr ges. gel.	Probe	Cr total	Cr ges. gel.
PH1	800	272	JA1	1210	254
PH2	400	76	JA2	700	175
PH3	200	146	JA3	790	147
PH4	80	54	JA4	620	105
PH5	300	234	JA5	130	39
PH6	610	110	JA6	740	148
PH7	240	53	JA7	330	251
PH8	400	260	JA8	210	42
PH9	460	152	JA9	190	91
PH10	280	126	JA10	160	94

*KRIEWS & SCHREMS, 1995

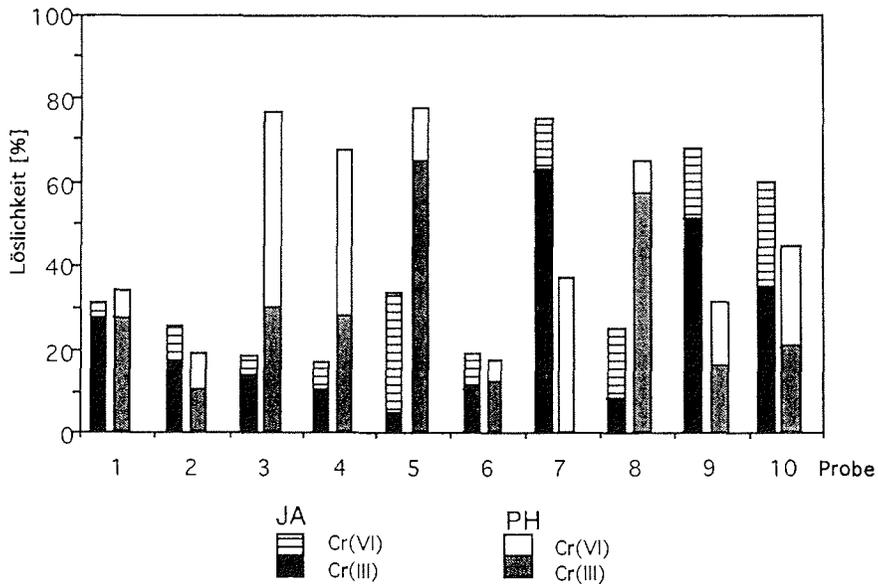


Abbildung 40: Vergleich der Cr-Spezieszusammensetzung der gelösten Phase in den Totaldepositionsproben PH und JA.

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

In einer Sammelperiode unterschieden sich die Gesamtchrom-Gehalte der gelösten Phase in den Totaldepositionsproben an den Standorten PH und JA um $47 \pm 38\%$. Gleichzeitig wurden auch variierende Zusammensetzungen der Cr(III)- und Cr(VI)-Spezies gemessen. Nur die Proben 2 und 10 wiesen ähnliche Gesamtchrom-Gehalte bei gleicher Cr(VI)/Cr(III)-Verteilung auf.

Cr(VI) kann durch Reduktion zu Cr(III) schnell aus der gelösten Phase entfernt werden. Wegen der unterschiedlichen adsorptiven Eigenschaften von Cr(III) und Cr(VI) trugen im wesentlichen die Cr(III)-Spezies zum Anteil des löslichen Gesamtchroms bei (Abb. 41).

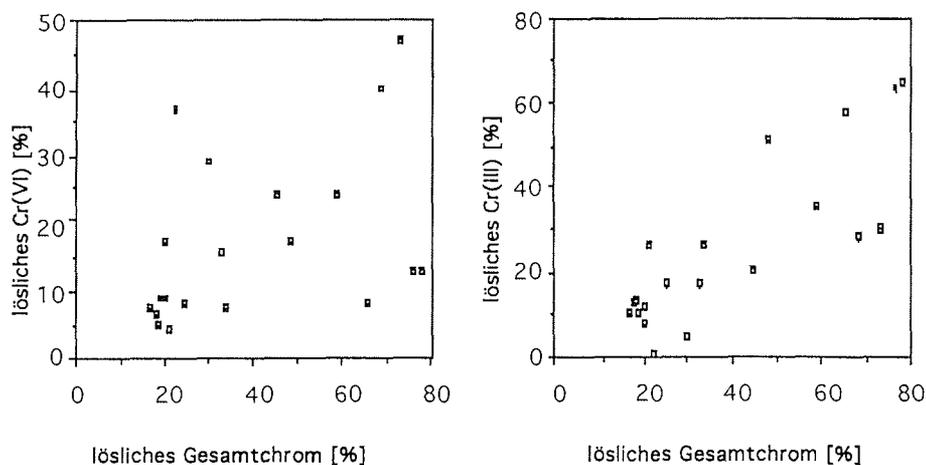


Abbildung 41: Prozentuale Verteilung der Cr(III)- und Cr(VI)-Spezies in Abhängigkeit der löslichen Gesamtchrom-Konzentration.

Allgemein können Metalle aus der gelösten Phase durch Adsorption an mineralische Partikel oder durch Inkorporation in Metallhydroxide aus der Lösung entfernt werden (GATZ & CHU, 1986). In den Totaldepositionsproben war die Anwesenheit partikulär fixierten Eisens (als Indikator für mineralische Partikel) dafür verantwortlich, daß Cr(VI) aus der gelösten Phase entfernt wurde. An der Oberfläche mineralischer Partikel wurde Cr(VI) reduziert und aus der Lösung entfernt. Des weiteren sorgte die Reaktion mit löslichen Eisenhydroxiden zur Bildung von schwerlöslichen Eisen-Chrom-Hydroxiden und somit zur Entfernung der Cr(VI)-Spezies. Hohe Anteile löslicher Cr(VI)-Verbindungen lagen deshalb nur bei

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

geringen löslichen und partikulären Eisen-Konzentrationen vor (Abb. 42). Für Cr(III) ließen sich keine eindeutigen Zuordnungen zwischen dem löslichen Anteil und der Eisen-Konzentration ermitteln. Änderungen des pH-Werts bewirkten keinen Einfluß auf die Verteilung der löslichen Cr(VI)- und Cr(III)-Spezies.

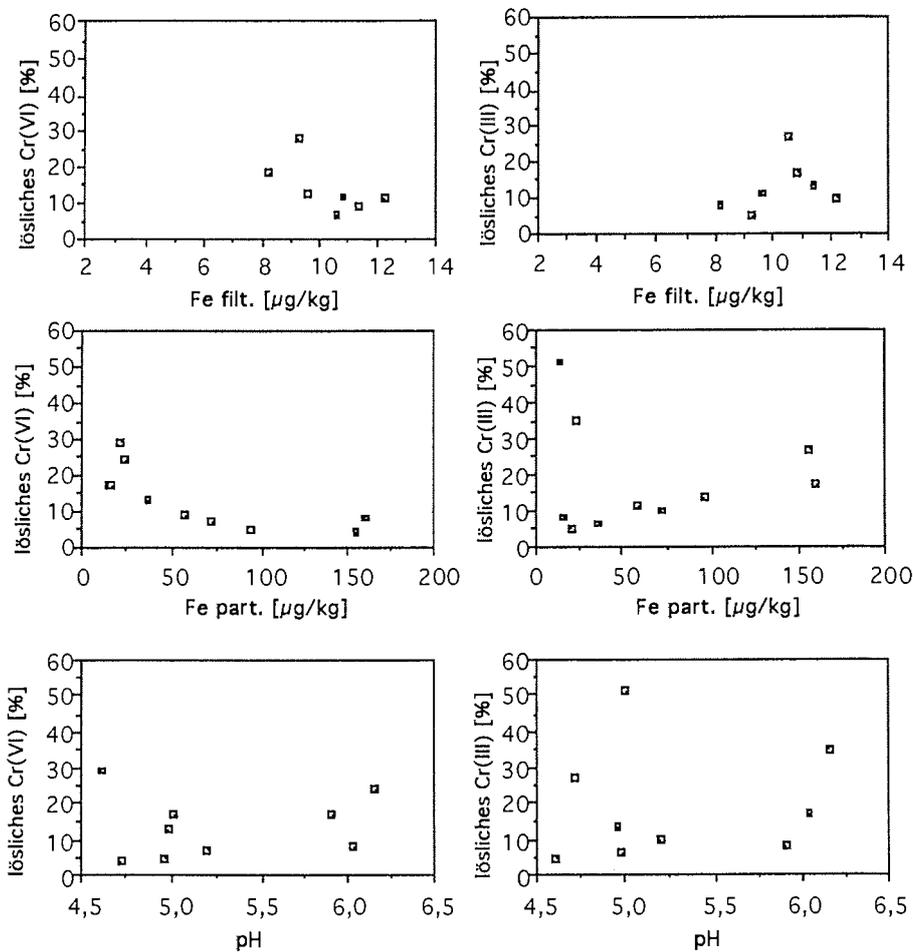


Abbildung 42: Vergleich der löslichen Cr(VI)- und Cr(III)-Anteile mit den Eisen-Konzentrationen (filtriert und partikulär) und dem pH-Wert.

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

GATZ & CHU (1986) stellten bei der Untersuchung von Total- und Naßdepositionsproben fest, daß Element-Verbindungen durch Partikeladsorption aus der gelösten Phase entfernt werden. Naßdepositionsproben weisen höhere Anteile löslicher Verbindungen auf als Totaldepositionsproben. In den Totaldepositionsproben sind trocken deponierte partikuläre Komponenten für die Verringerung der Löslichkeit verantwortlich. Die Übertragung dieser Ergebnisse auf die eluierbaren Cr(VI)-Gehalte der Totaldepositionsproben von Ny-Ålesund ergaben bei kurzen Sammelzeiten (7 Tage) stark streuende Werte. Bei längeren Sammelzeiten (bis zu 40 Tagen) lagen die Löslichkeiten der Cr(VI)-Verbindungen unter 10 % (Abb. 43). Dieser Effekt konnte in Proben beider Sammelorte beobachtet werden. Für Cr(III) wurde keine Übereinstimmung zwischen der Sammelzeit und dem Anteil der löslichen Spezies gefunden.

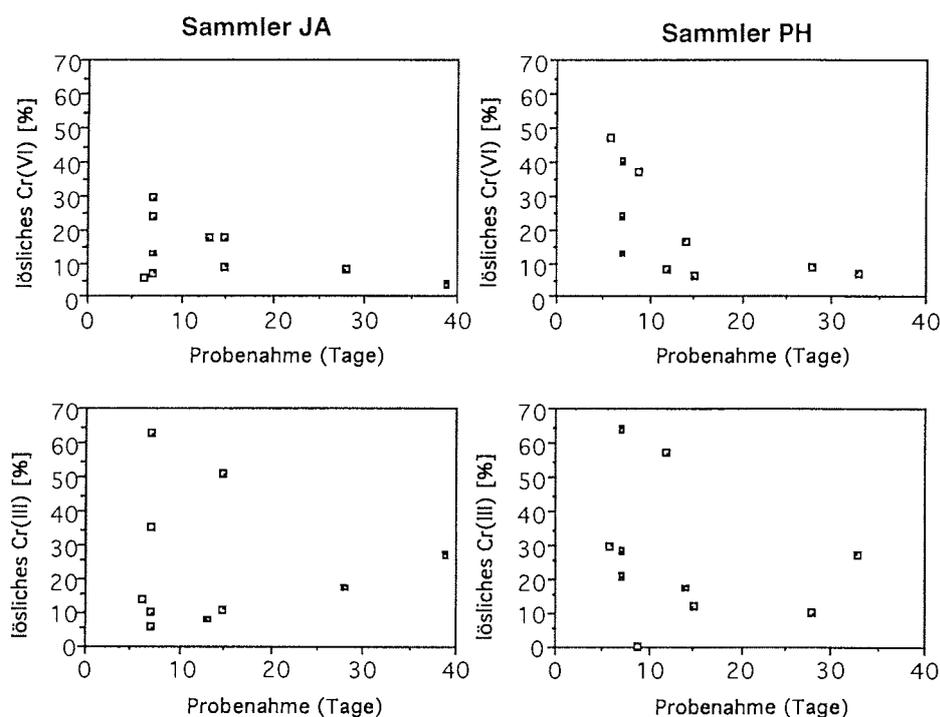


Abbildung 43: Abhängigkeit der löslichen Cr(VI)- und Cr(III)-Anteile von der Probenahmedauer in den Sammlern PH und JA.

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

In kurzen Probenahmezeiten erfolgte der Materialeintrag überwiegend durch nasse Deposition. Waren dagegen die Niederschlagsaktivitäten sehr gering, wurde die Sammelzeit entsprechend verlängert. Somit verstärkte sich der Eintrag, hauptsächlich mineralischer Partikel, durch trockene Deposition. Für die löslichen Cr(VI)-Verbindungen wirkte sich der zunehmende Eintrag durch Trockendeposition stärker aus als für die löslichen Cr(III)-Verbindungen. Bei steigendem Eiseneintrag erhöhte sich die Wahrscheinlichkeit, daß Cr(VI) durch Reduktion aus der Lösung entfernt wurde. Chrom(III)-Oxide und Chrom(III)-Hydroxide sind dagegen auch ohne Eisen-Zusatz bei pH 5 nur zum geringen Teil löslich (Abs. 2.5.1).

Zusammenfassend ist zu sagen, daß in Ny-Ålesund von April bis September 1994 Chrom-Konzentrationen in Totaldepositionsproben gemessen wurden, die der natürlichen Hintergrundkonzentration entsprachen. Durch Niederschläge ließen sich 40 - 80 % des Chroms eluieren. Trotz der schnell ablaufenden Reduktion von Cr(VI) an eisenhaltigen Partikeln wurden in der gelösten Phase dennoch Cr(VI)-Anteile zwischen 4 und 47 % gemessen. Hierbei konnte eine Abhängigkeit zwischen der Löslichkeit des Gesamtchroms und der Sammeldauer bzw. den Eisen-Gehalten beobachtet werden. Die Abnahme der löslichen Cr(VI)-Gehalte drückte sich wegen der unterschiedlichen adsorptiven Eigenschaften von Cr(III) und Cr(VI) nicht durch eine gleichzeitige Zunahme der löslichen Cr(III)-Gehalte aus, sondern im Konzentrationsanstieg der unlöslichen Chrom-Verbindungen.

Während einer Sammelperiode unterschieden sich die Chrom-Konzentrationen an den Standorten PH und JA in den unfiltrierten Proben um 48 ± 27 % und in den filtrierten Proben um 48 ± 38 %. Gleichzeitig änderte sich auch der Anteil und die Spezieszusammensetzung der löslichen Chrom-Verbindungen. Die Variationen können aus nicht identischen Niederschlagsmengen sowie aus den unterschiedlichen Zusammensetzungen der Niederschläge an den Standorten (Abstand von 3,5 km Luftlinie) stammen. Da ein Teil der Probenflaschen übergelaufen waren, konnten die Niederschlagsmengen der Standorte nicht miteinander verglichen werden. Der Einfluß der Niederschlagsmenge auf die Chrom-Speziesverteilung konnte deshalb nicht untersucht werden.

6.1.5 Blei, Cadmium, Kupfer und Nickel in Totaldepositionsproben

Die Gehalte von Blei, Cadmium, Kupfer und Nickel wurden ebenfalls in den Totaldepositionsproben (Abs. 6.1.4) gemessen. Die durchschnittlichen Konzentrationen der unfiltrierten Proben (KRIEWS & SCHREMS, 1995) sind in Tab. 33 angegeben. Die Cadmiumkonzentrationen lagen nur in 9 von 20 Proben oberhalb der Nachweisgrenze. Aus den mittleren Konzentrationen wurden die Anreicherungsfaktoren-Erdkruste und -Meerwasser berechnet. Daraus ließen sich für Blei und Cadmium anthropogene Einträge ableiten. Chrom, Kupfer und Nickel stammten dagegen aus natürlichen Quellen. Hier müssen Einträge aus der Erdkrustenverwitterung angenommen werden (Tab. 33).

Tabelle 33: Durchschnittliche Metall-Konzentrationen in Totaldepositionsproben und Zuordnung der Eintragsquellen aus KRIEWS & SCHREMS (1995).

Element	[ng/kg]	Af _{Meerwasser}	Af _{Erdkruste}	Quelle
Cd	40,3	3·10 ⁴	115	anthropogen
Pb	446	7470	19	anthropogen
Cu	501	2020	6	Erdkruste
Cr	443	178·10 ⁴	1	Erdkruste
Ni	251	1400	1	Erdkruste

In dem hier vorgestellten Untersuchungszeitraum waren ein Teil der Sammelgefäße aufgrund starker Niederschlagsaktivität übergelaufen. D.h. in den Flaschen wurde nicht die gesamte Menge des gefallen Niederschlags erfaßt. Bei der Untersuchung der insgesamt gefallen Niederschläge sollten sich daher die Konzentrationen und somit auch die Anreicherungen für leichter lösliche Metalle wie Blei und Cadmium stärker erhöhen als für die schlechter löslichen Elemente Chrom, Kupfer und Nickel.

Aus den filtrierten Proben wurden die gelösten Metall-Gehalte mittels Flüssig-flüssig-Extraktion und thermischer Anreicherung (KRIEWS, 1995) aufkonzentriert. Aus den Mittelwerten der eluierbaren Anteile ist ersichtlich, daß die Flüssig-flüssig-Extraktion die Gehalte der gelösten Phase nicht

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

quantitativ erfaßt. Zwischen den beiden Methoden wurden für Blei die besten Übereinstimmungen von 80 % ermittelt. Der lösliche Kupfer-Gehalt ließ sich mit der Flüssig-flüssig-Extraktion nur zu 50 % bestimmen. Für Nickel lieferte die thermische Anreicherung geringere eluierbare Anteile als die Flüssig-flüssig-Extraktion. Hier müssen Kontaminationen bei der Flüssig-flüssig-Extraktion in Betracht gezogen werden. Die mit den beiden Methoden gemessenen Anteile eluierbarer Elemente sind in Abb. 44 dargestellt. Aus Tab. 34 ist ersichtlich, daß, wenn Verluste bei der Flüssig-flüssig-Extraktion durch Wandadsorption wegen fehlender Ansäuerung ausgeschlossen werden können (Kap. 4.6), über 50 % des gelöst vorliegenden Metallgehalts aus extrahierbaren Verbindungen besteht. Der restliche eluierbare Anteil der Metallverbindungen kann durch APDC nicht komplexiert werden und ist somit der Flüssig-flüssig-Extraktion nicht zugänglich.

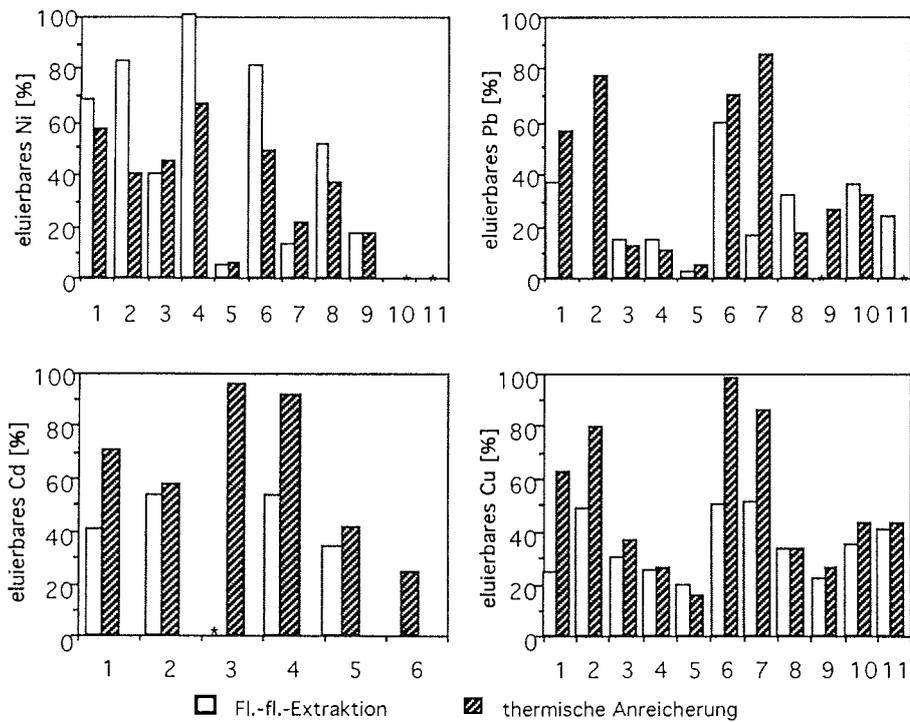


Abbildung 44: Eluierbare Elemente nach thermischer Anreicherung und Flüssig-flüssig-Extraktion

*: unterhalb der Nachweisgrenze

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Die eluierbaren Anteile der Totaldepositionsproben (pH 5,13) wurden mit Literaturdaten (KRIEWS, 1992) verglichen (Tab. 34). Hier waren die Variationen der Löslichkeiten mit denen der Eluationsversuche mariner Aerosole durch künstliches Regenwasser (pH 5,7 - 5,9) vergleichbar. Aus den Mittelwerten zeigte sich, daß die Löslichkeiten der thermischen Anreicherung besser mit den Eluationsversuchen übereinstimmten als die aus der Flüssig-flüssig-Extraktion erhaltenen Werte.

Tabelle 34: Vergleich der mittleren eluierbaren Anteile [%] partikelgebundener Elemente in Totaldepositionsproben (n = 20) mit Literaturwerten.

Element	Totaldepositionsproben				marine Aerosole (Kriews, 1992)	
	Therm. Anr.**		Fl.-fl.-Extraktion		Mittelw.	Varianz
	Mittelw.	Varianz	Mittelw.	Varianz		
Pb	39 ± 30	5 - 85	31 ± 24	10 - 70	36	5 - 82
Cd	63 ± 29*	24 - 97*	44 ± 13*	18 - 55*	60	28 - 88
Cu	50 ± 27	15 - 86	25 ± 19	5 - 51	33	10 - 50
Ni	38 ± 20	6 - 67	56 ± 24	13 - 83	50	n.b. - 83

*: Ermittlung aus 8 Proben **: Ermittlung aus 10 Proben

n.b.: nicht bestimmbar

Wie für Chrom in Abs. 6.1.4 dargestellt, wurden auch für diese Elemente die löslichen extrahierbaren Anteile mit den Eisen-Konzentrationen der unfiltrierten Proben verglichen. Hierbei zeigte sich, daß die Löslichkeiten der Elemente sowohl bei der Aufarbeitung durch Flüssig-flüssig-Extraktion als auch durch thermische Anreicherung nur wenig vom Eisen-Gehalt beeinflusst wurden (Abb. 45). Die Entfernung der Metalle aus der gelösten Phase infolge von Absorptionsprozessen an den Oberflächen mineralischer Partikel konnte im Gegensatz zu Arbeiten von GATZ & CHU (1986) in diesen Proben nicht beobachtet werden. Folglich wirkte sich in den Totaldepositionsproben auch ein stärkerer Einfluß der Trockendeposition nicht auf die Löslichkeiten von Blei, Cadmium, Kupfer und Nickel aus.

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

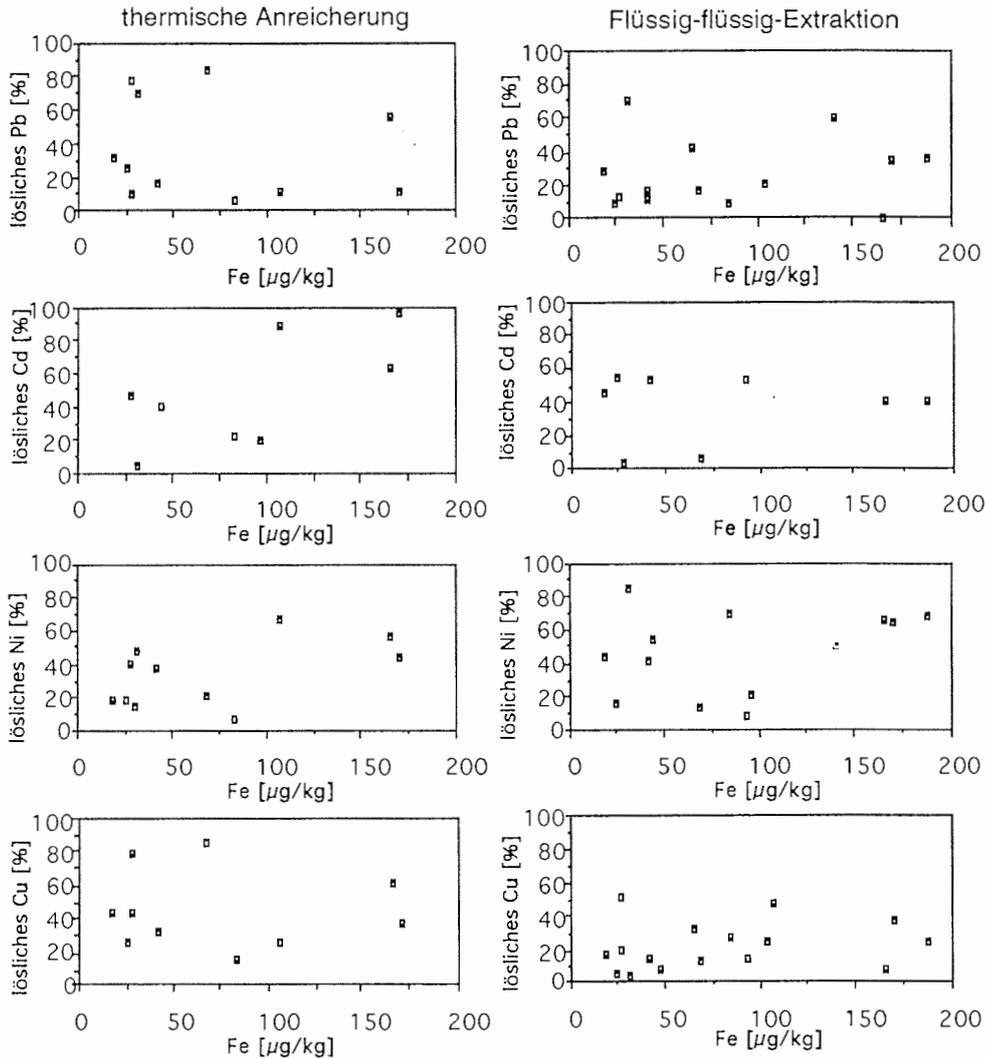


Abbildung 45: Prozentualer Anteil der löslichen Metallgehalte in Totaldepositionsproben in Abhängigkeit vom Eisengehalt (unfiltriert).

Zusammenfassend ist zu sagen, daß mit der Flüssig-flüssig-Extraktion je nach Element 20 - 90 % der eluierbaren Metallgehalte aus den Totaldepositionsproben erfaßt wurden. Die stärksten Unterschiede der beiden Methoden konnte für das mit dem Krustenmaterial eingetragene Kupfer ermittelt werden. Durch sequentielle Extraktionen von Aerosolen stellten

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

CHESTER et al. (1989) fest, daß Krustenelemente hauptsächlich refraktär sind und sich nur wenig durch Regenwasser eluieren lassen. Blei zeigte die besten Übereinstimmungen (80 %) zwischen der Flüssig-flüssig-Extraktion und der thermischen Anreicherung. Untersuchungen von KRIEWS (1992) über die Alterung von Aerosolen auf Ferntransporten in der Deutschen Bucht zeigten, daß kontinental beeinflusste Aerosole aus nahegelegenen Quellen größere wasserlösliche Anteile aufwiesen als weit übers Meer transportierte Aerosole aus fernen Quellen. Da es sich in den Totaldepositionsproben wahrscheinlich um bleihaltiges ferntransportiertes Material handelt, liegen dort auch nur wenig lösliche und extrahierbare Blei-Verbindungen vor.

6.2 Diskussion der Ergebnisse

6.2.1 Einfluß lokaler Quellen auf den Spurenmetallgehalt in deponiertem Schnee am Kongsfjord

In der unmittelbaren Umgebung von Emissionsquellen sind die Metallgehalte in der Umwelt erhöht. Untersuchungen von SUTTIE & WOLFF (1993) in der Antarktis zeigten, daß die Abgase eines benzinbetriebenen Generators den Blei-Gehalt des Schnees bis zu einer Entfernung von mehr als 40 m erhöhen. Emissionen der Forschungsstation 'Halley 4' konnten von den Autoren auf der windabgewandten Seite sogar bis 10 km Entfernung nachgewiesen werden.

Auf Spitzbergen kann es am Kongsfjord durch die Abgasfahne von Ny-Ålesund zur Beeinflussung des Spurenmetallgehalts im deponierten Schnee kommen. Nach NRIAGU & PACYNA (1988) ergeben sich für Ny-Ålesund, wo keine metallproduzierende und -verarbeitende Industrie existiert, folgende theoretische Möglichkeiten für die Emission von Metallen: Chrom und Cadmium können hier durch die Müllverbrennung, Kupfer durch die Ölverbrennung und in geringerem Umfang auch durch den Kfz-Verkehr in die Umwelt gelangen. Nickel ist ein Indikator für die Ölverbrennung. Die Bleiemission erfolgt durch den Kfz-Verkehr sowie durch Kohleminen und Halden.

In dieser Arbeit wurden entlang des Kongsfjords auf der windabgewandten und der windzugewandten Seite von Ny-Ålesund die Metallgehalte im Schnee gemessen und daraus die Depositionsraten und die Anreicherungs-faktoren der Metalle an den Probenahmestellen abgeleitet (Abs. 6.1.1). Dabei stellte sich heraus, daß Chrom, Kupfer und Eisen durch Erdkrustenverwitterung in den Schnee gelangten. Da Nickel ebenfalls aus dieser Quelle stammte, konnten Einträge aus den Emissionen des lokalen Ölgefeuerten Kraftwerks in diesen Proben ausgeschlossen werden. Blei und Cadmium waren in den Schneeproben angereichert. Für Blei stellte der lokale Kfz-Verkehr eine mögliche Emissionsquelle dar. Die höheren Anreicherungs-faktoren und Depositionsraten der Elemente auf der Leeseite von Ny-Ålesund sprachen für den Einfluß lokaler Emissionen. Entgegen den Beobachtungen von SUTTIE & WOLFF (1993) in der Antarktis, stiegen hier in Lee jedoch beide Größen mit zunehmender Entfernung vom Ort an. Für die leewärtig zur angenommenen Emissionsquelle am nächsten

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

gelegene Probenahmestelle (Abb. 30, 31: Position 3) wurden sogar die niedrigsten Werte des gesamten Profils ermittelt. Folglich wurden die erhöhten Cadmium- und Blei-Konzentrationen des Schnees durch Inkorporation von transportiertem Material ferner anthropogener Quellen verursacht.

Kupfer war auf dem Profil in Lee bei Position 1 (Abb. 30, 31) anthropogen beeinflusst. Um zu überprüfen, ob sich hier Blei und Kupfer durch Emissionen des Kfz-Verkehrs im Schnee anreicherten, wurden die Depositionsraten des Bleis und des Kupfers in den unfiltrierten und den filtrierten Proben miteinander verglichen (Abb. 46).

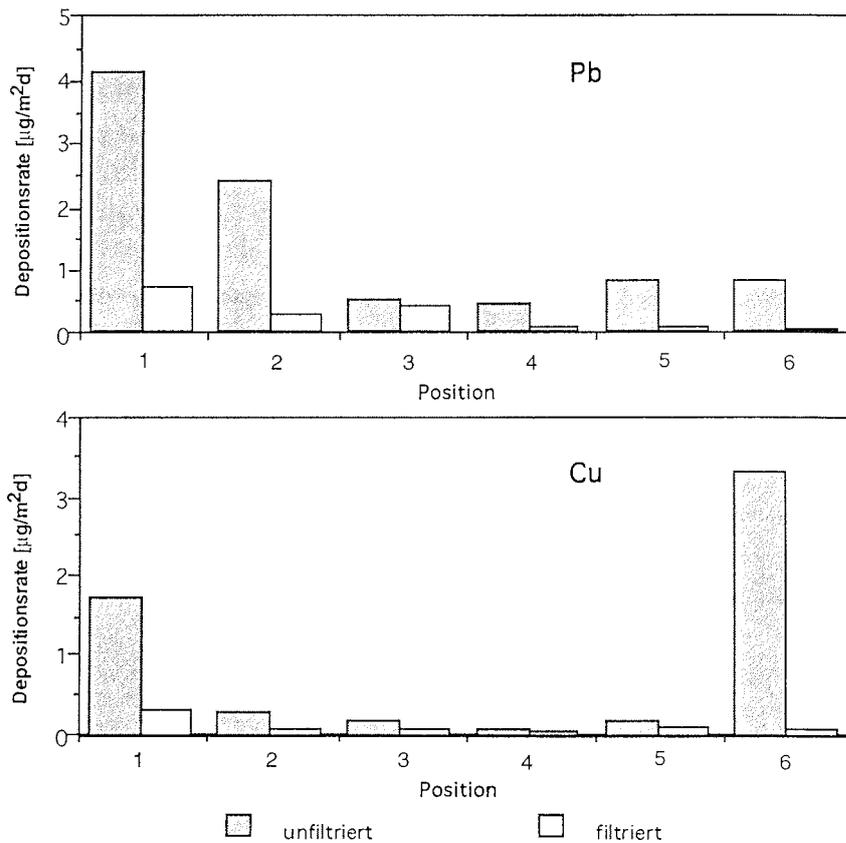


Abbildung 46: Vergleich der Blei- und Kupfer-Depositionsraten aus unfiltrierten und filtrierten Schneeeproben entlang des Kongsfjords.

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Aus Hochtemperaturprozessen freigesetzte leichtflüchtige Elementverbindungen sind relativ gut wasserlöslich (CHESTER et al., 1993), da sie überwiegend an Partikeloberflächen gebunden sind (KRIEWS, 1992). Werden diese Partikel über lange Strecken transportiert, können währenddessen Reaktionen ablaufen, die den löslichen Anteil der Elemente verringern. So sind für Bleihalogenide Umwandlungen zu schwerlöslichen Bleioxiden, -karbonaten und -sulfaten bekannt (TER HAAR, 1971). Unter Berücksichtigung dieser Tatsache, läßt sich am Kongsfjord der vergleichsweise hohe lösliche Bleigehalt von 76 % der leewärtigen Position 3 auf Emissionen des Kfz-Verkehrs von Ny-Ålesund zurückführen. Blei war jedoch im deponierten Schnee des Kongsfjords durch den Eintrag von ferntransportiertem Material so stark angereichert, daß diese zusätzlichen Emissionen sich nicht durch einen deutlichen Anstieg der Anreicherungs-faktoren auszeichneten. Im Gegensatz zu den Untersuchungen des Bleis, lieferten die Gegenüberstellung der Depositionsraten der filtrierten und unfiltrierten Proben für Kupfer hohe lösliche Anteile sowohl auf der Luv- als auch auf der Leeseite. Der Kupfereintrag wurde deshalb nicht durch den lokalen Kfz-Verkehr verursacht, sondern stammte analog dem Blei und dem Cadmium aus fernen anthropogenen Quellen.

Die am wenigsten anthropogen beeinflussten Schneeproben wurden in Lee im Abstand von 5 km (Pos. 3) und in Luv bei 6,5 km (Pos. 6) gewonnen. Von diesen Proben wurden die Element/Al-Verhältnisse mit den von STEIGER (1991) für Sandstein und Kalkstein angegebenen Gehalten verglichen (Tab. 35). Kalk- und Sandstein sind zwei am Kongsfjord vorkommende Gesteinsarten (HJELLE, 1993). Bei diesem Vergleich zeigten die nicht angereicherten Elemente (Cr, Cu, Ni) relativ gute Übereinstimmungen mit dem Gesteinsmaterial. Die Na/Al- und Fe/Al-Verhältnisse entsprachen in den untersuchten Proben eher denen des Meerwassers. Für diese Schneeproben muß deswegen zusätzlich zum Eintrag von Gesteinsmaterial auch ein Einfluß von Seesalzpartikeln angenommen werden.

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Tabelle 35: Vergleich der Element/Al- Verhältnisse in deponiertem Schnee, Sandstein, Kalkstein (STEIGER, 1991) und Meerwasser (PRACTICAL HANDBOOK OF MARINE SCIENCE, 1989).

El/Al	Schnee (Pos. 3)	Schnee (Pos. 6)	Sandstein	Kalkstein	Meer- wasser
Na	1,41	307	0,132	0,09	10 ⁷
Fe	1,5	4,54	0,392	0,009	3,3
Cu	0,0001	0,002	0,000X	0,0002	0,6
Cr	0,0002	0,004	0,001	0,9	0,2
Ni	0,00007	0,004	0,00008	0,005	2,7
Pb	0,0004	0,008	0,0003	0,002	0,003
Cd	0,0002	0,002	0,000000X	0,00002	0,006

X: Angabe der Größenordnungen

Schlußfolgernd läßt sich aus diesen Untersuchungen ableiten, daß Variationen des Metallgehalts des Schnees mehrere Ursachen haben: Der Metallgehalt im Schnee kann durch lokale natürliche und anthropogene Quellen unterschiedlich stark beeinflußt werden. Die Intensität und die Zusammensetzung von Niederschlägen kann schon in geringen Entfernungen stark voneinander abweichen (Abs. 6.1.4). Folglich ändern sich auch die darin enthaltenden Metallgehalte. Je nach Aerosol-Zusammensetzung der Atmosphäre können sich die Elementgehalte der Niederschläge ändern. Das Auswaschen der Aerosole kann dabei auf drei Arten erfolgen (JUNGE, 1977): Kontaminationen wirken direkt als Kondensationskeime (*nucleation scavenging*), Kontaminationen werden von sich bildenden Eiskristallen aufgenommen und ausgewaschen (*in-cloud scavenging*) und in der Atmosphäre befindliche Aerosole werden durch fallende Niederschläge eingefangen und ausgewaschen (*below-cloud scavenging*).

In dem untersuchten Schneefallereignis am Kongsfjord konnte nachgewiesen werden, daß erodierter Gesteinsstaub der umliegenden Gletscher und der Eintrag von Seesalzpartikeln die Metall-Konzentrationen des Schnees stärker beeinflußten als anthropogene Emissionen Ny-Ålesunds. Blei-Einträge aus dem Kfz-Verkehr müssen angenommen werden, konnten aber nicht definitiv bewiesen werden, da dieser Einfluß im Vergleich zu dem aus ferntransportiertem Material nur eine sehr untergeordnete Rolle spielte.

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Wie die Arbeiten von SUTTIE & WOLFF (1993) zeigten, besteht grundsätzlich die Möglichkeit, daß am Kongsfjord Schnee in geringer Entfernung zum Ort durch menschliche Aktivitäten kontaminiert wird. Unter Berücksichtigung dieser Literaturergebnisse sollten in Ny-Ålesund Schneeproben zur Untersuchung von ferntransportiertem Material immer auf der windzugewandten Seite genommen werden, um mögliche Metalleinträge aus dem Ort nicht mitzuerfassen.

6.2.2 Jahreszeitliche Variationen des Spurenmetallgehalts in Schneeproben des Zeppelinberges

Verunreinigungen aus den industrialisierten Gebieten der nördlichen Hemisphäre erreichen die Arktis hauptsächlich über die Atmosphäre (JAWOROWSKI, 1989). Aus Aerosoluntersuchungen in der norwegischen Arktis ist bekannt, daß die Konzentrationen partikelgebundener Metalle jahreszeitlichen Änderungen unterliegen (PACYNAR & OTTAR, 1985). Als Ursache dafür wird die saisonal unterschiedliche Lage der Polarfront angenommen. Im Winter/Frühjahr liegt die Polarfront bei 40 - 45 °N. Während dieser Zeit können Emissionen aus den mittleren Breiten in die Arktis gelangen. In einer typischen Wintersituation erfolgt der Metalltransport mit der atmosphärischen Zirkulation hauptsächlich aus Eurasien in die Arktis (MELNIKOV, 1991). Im Laufe des Sommers wird die Arktis zunehmend isoliert durch die nordwärtswandernde Polarfront. Im Juli befindet sich die Polarfront in der norwegischen Arktis bei ca. 60 °N (CARLSON, 1981).

Für diese Arbeit wurden in Ny-Ålesund im deponierten Schnee des Zeppelinberges saisonale Änderungen des pH-Werts sowie der Depositionsraten und Anreicherungsfaktoren der Metalle beobachtet. Dieses ließ auf einen anthropogenen Eintrag dieser Elemente im Frühjahr schließen. Da die Niederschlagsrate im Frühjahr höher als im Winter ist, werden in dieser Zeit die über den Winter in der Atmosphäre angereicherten Elemente besonders stark ausgewaschen (JORANGER & SEMB, 1989). Die auf dem Zeppelinberg ermittelte Variabilität der Metall-Konzentrationen im Schnee deckte sich mit den Ergebnissen der Elementanalysen von Aerosolen (MAENHAUT & CORNILLE, 1989). Die Konzentrationen der aerosolgebundenen Elemente waren im Winter bis um das Fünffache

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

höher als im Sommer. Analog der Schneeuntersuchungen dieser Arbeit waren Chrom, Kupfer und Nickel in den Aerosolen meist natürlichen Ursprungs, wohingegen Blei und Cadmium anthropogen beeinflusst waren. Unter dem Einfluß von ferntransportiertem Material erhöhten sich die Anreicherungsfaktoren der Metalle in den Aerosolen im Frühjahr um das Fünf- bis Zehnfache (PACYNA & OTTAR, 1985). Analog dazu waren im Frühjahr die Elemente im Schnee um einen Faktor 3-5 stärker angereichert. Noch deutlicher wurden anthropogene Einflüsse bei der größtenklassierten Untersuchung von Aerosolen (PACYNA et al., 1984). Besonders starke Elementanreicherungen stellten die Autoren u.a. für Chrom, Blei, Nickel und Kupfer in Partikeln $< 0,5 \mu\text{m}$ fest. Wegen ihrer geringen Größe können diese überwiegend aus Hochtemperaturprozessen stammenden Partikel über weite Strecken transportiert werden.

Jahreszeitliche Veränderungen des Metallgehalts im Schnee der Arktis wurden bisher nur auf Grönland gemessen. Untersuchungen von SAVARINO et al. (1994) und BOUTRON et al. (1989) zeigten dort genau wie auf Spitzbergen im Frühjahr höhere Konzentrationen. SAVARINO et al. (1994) stellten anhand von Tiefenprofilen fest, daß die Konzentrationen für Blei, Cadmium und Kupfer im Frühjahr um das Drei- bis Zehnfache höher waren als im Winter. Vergleichbare Änderungen konnten BOUTRON et al. (1989) in deponiertem Oberflächenschnee beobachten.

Zusammenfassend läßt sich für den Zeppelinberg (474 m) aus den vergleichbaren jahreszeitlichen Variationen der Spurenmetall-Gehalte des Schnees und der Aerosole ein verstärkter Metalleintrag aus fernen anthropogenen Quellen nachweisen. Die hier im Schnee festgestellten Variationen wurden auch auf Grönland, einem Gebiet der Arktis mit vollkommen anderen meteorologischen, geologischen und geographischen Bedingungen (JAWOROWSKI, 1989), beobachtet. Daher handelt es sich bei den Einträgen im Frühjahr weniger um lokale als um großskalige Einflüsse kontaminierter Luftmassen aus den mittleren Breiten.

6.2.3 Verteilung der Chromspezies in Schnee- und Totaldepositionsproben

Für das Jahr 1994/1995 konnten Niederschlagsereignisse in unterschiedlichen Jahreszeiten untersucht werden. Deponierte Schnee-
proben wurden im März/ April 1994, Oktober/ November 1994 und
Februar/ März 1995 gewonnen. Im Zeitraum von April bis September 1994
wurden Totaldepositionsproben gesammelt, bei denen der naßdeponierte
Materialeintrag im April durch Schnee und von Juni bis August durch
Regen erfolgte. In der übrigen Zeit bestanden die Niederschläge aus einer
Mischung von Regen und Schnee.

Die Chrom-Konzentrationen unterlagen beim Vergleich aller Proben
keinen saisonalen Variationen. Aus der Gegenüberstellung mit dem
Krustenelement Aluminium wurden kontinuierliche Einträge von Chrom
durch Erdkrustenverwitterung nachgewiesen. Für Krustenmaterial ermit-
telte CHESTER (1989 und 1994) eine geringe Wasserlöslichkeit. HEM (1977)
zeigte in Laborversuchen, daß bei pH 5 - 6 nur 10^{-8} - 10^{-10} mol/L Cr_2O_3
löslich sind. In den deponierten Schneeproben betrug der lösliche
Gesamtchrom-Gehalt 9 - 24 % (10^{-8} - 10^{-9} mol/L) und in den Totaldepo-
sitionsproben 40 % (10^{-9} mol/L). Die Anteile der löslichen Cr(III)- und
Cr(VI)-Spezies waren dementsprechend geringer. 7 - 17 % lösliches Cr(III)
und 2 - 7 % lösliches Cr(VI) wurden im deponierten Schnee nachgewiesen.
Die Totaldepositionsproben enthielten durchschnittlich 23 % lösliche
Cr(III)- und 17 % lösliche Cr(VI)-Verbindungen.

Als mögliche Ursache für die unterschiedlichen Anteile der löslichen
Spezies muß vor allem die Schneemetamorphose in Betracht gezogen
werden. Nach der Deposition des Schnees am Boden verändern sich die
physikalischen Charakteristika des Schnees wie Dichte, Porösität,
Kristallformen und die Fähigkeit, Partikel zu binden unter gleichzeitiger
Änderung der chemischen Parameter (POMEROY, 1990). Letzteres ist eine
Folge der durch Kondensation und Sublimation des Wasserdampfs hervor-
gerufenen Substanzumlagerungen (MARCINEK, 1985). Beim Vergleich
deponierter Alt- und Neuschneeproben wurde deutlich, daß es infolge der
Schneemetamorphose zur Löslichkeitsabnahme kommt. Während der
lösliche Chromgehalt im Neuschnee noch 24 ± 11 % ausmachte, verringerte
er sich im Altschnee auf 9 ± 4 %. Durch Windeinfluß kann es zu
zusätzlichem Partikeleintrag in dem am Boden befindlichen Schnee kom-

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

men oder aber zum Austrag von im Schnee enthaltenen Verunreinigungen (POMEROY, 1990). So stellten DELMAS & JONES (1987) die Reduktion der Ionenkonzentration in Schneeoberflächen nach Windeinwirkung fest. In den Totaldepositionsproben von Spitzbergen konnten die Auswirkungen des Partikeleintrags auf die Löslichkeit beobachtet werden. Hier verringerten sich die löslichen Cr(III)- und Cr(VI)-Anteile infolge verstärkten Eiseneintrags bei zunehmender Sammeldauer. Bei einer Sammeldauer von sieben Tagen wurden lösliche Anteile von 4 - 47 % Cr(VI) und 5 - 65 % Cr(III) ermittelt. Sammelperioden von mehr als vier Wochen zeigten noch lösliche Cr(VI)-Anteile unter 10 %. Gelöst vorliegende Cr(III)-Verbindungen wurde in diesen Proben zu weniger als 35 % ermittelt.

Neben der Schneemetamorphose muß außerdem die Auswascheffektivität von Aerosolen durch Niederschläge diskutiert werden. Hohe Niederschlagsraten entfernen Aerosole stärker aus der Atmosphäre als niedrige (DAVIDSON, 1981). Nach einem Modell von SLINN (1984) beträgt die Auswaschrate pro Sekunde für Regen 10^{-4} (10^{-5}) und für Schnee $>10^{-3}$ ($>10^{-4}$) bei einer Niederschlagsrate von 1 mm/h (0,05 mm/h). Für Schnee wurde unabhängig der Aerosolgröße von KNUTSON & STOCKHAM, (1974) und GRAEDEL & CRUTZEN (1993) ein Auswaschkoeffizient 10^{-3} - 10^{-2} pro Sekunde angegeben. GRAEDEL & CRUTZEN (1993) zeigten außerdem, daß die Auswascheffektivität des Regens mit zunehmender Aerosolpartikelgröße sinkt. KNUTSON & STOCKHAM (1974) machen das größere Oberflächen/Massen-Verhältnis des Schnees für die bessere Auswaschleistung verantwortlich. Überträgt man diese Ausführungen auf die Proben von Ny-Ålesund, so ergeben sich nach Aufteilung der Totaldepositionsproben in Schnee- und Regenereignisse ebenfalls unterschiedliche Löslichkeiten. Der Anteil des löslichen Gesamtchroms der Schneeproben betrug 18 ± 9 %, vergleichbar mit den Anteilen der deponierten Schneeproben von 20 ± 8 %. In den Regenproben betrug dieser Anteil 39 ± 20 %. Demzufolge sollten die starken Regenereignisse des Sommers 1994 im Verhältnis mehr Aerosole auswaschen als die weniger intensiven Schneefälle im Frühjahr. Wie oben dargestellt, hat Schnee eine bessere Auswascheffektivität, insbesondere großer Partikel, als Regen. Deshalb können in den Schneekristallen an den Partikeloberflächen verstärkt Reaktionen ablaufen, die den Anteil löslicher Chrom-Verbindungen verringern. Bei einem mittleren pH-Wert von 5,6 wurde überwiegend Cr(III)-als lösliche Chrom-Komponente in den Proben beobachtet, da die

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Cr(VI)-Reduktion unter diesen Bedingungen sehr schnell abläuft. Das Cr(III)/Cr(VI)-Gleichgewicht wird zusätzlich auf die Seite des Cr(III) verschoben, weil die Auflösung von festem Cr(OH)₃ die wichtigste Cr(III)-Reaktion in atmosphärischen Tröpfchen ist.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß der lösliche Anteil der Chrom-Verbindungen in Totaldepositionsproben von der Eintragsquelle, der Art und Menge des Niederschlags und der partikulären Eisenkonzentration abhängig war. Im deponierten Schnee sorgten die Schneemetamorphose zusätzlich für eine Verringerung der löslichen Chromverbindungen. Die Anwesenheit partikulärer Verbindungen war dafür verantwortlich, daß Cr(VI) im Schnee und in den Totaldepositionsproben bei pH 5 - 6 schnell zu Cr(III) reduziert wurde und somit die Cr(III)-Spezies in der gelösten Phase dominierte.

6.2.4 Literaturvergleich

Im folgenden sollen die in Ny-Ålesund im unfiltrierten Schnee ermittelten Spurenmetall-Konzentrationen mit Daten anderer arktischer Gebiete verglichen werden (Tab. 36). Besonders hohe Metallgehalte wurden von FJERDINGSTAD (1978) und DRBAL (1992) im Schnee gemessen. Diese sind allerdings eher auf Kontaminationen während der Probenahme und -bearbeitung zurückzuführen, als daß die Werte aus verstärkten Metalleinträgen stammten. Die Bedeutung der Kontaminationsvermeidung zeigten Arbeiten von WOLFF & PEEL (1985) und BOUTRON (1990). Danach stellen die für den Zeitraum von 1970 bis 1982 angegebenen Metall-Konzentrationen des Neuschnees unrealistisch hohe Werte dar (PEEL, 1989; WOLFF, 1990). In Anbetracht obiger Ausführungen wurden in dieser Arbeit erstmals im Schnee auf Spitzbergen Metall-Konzentrationen im ng/kg-Bereich gemessen, der als realistisch zu betrachten ist.

Der Metallgehalt des Schnees ist von vielen Faktoren abhängig. So spielt die Zusammensetzung und das Ursprungsgebiet der eingetragenen Luftmassen eine entscheidende Rolle für den Metallgehalt (PACYNA & OTTAR, 1985). Weiterhin sind regionalbedingte natürliche Emissionen (Abs. 6.2.1) für Variationen der Konzentrationen verantwortlich. Jahreszeitliche Unterschiede ergeben sich infolge höherer Niederschlagsraten im Sommer

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

(DAVIDSON et al., 1981). Auf diese Weise wird die an sich schlechtere Aerosolwascheffektivität des Regens im Vergleich zum Schnee kompensiert (Abs. 6.2.3). Im Laufe eines Jahres ändert sich der atmosphärische Eintrag anthropogener Elemente mit der Lage der Polarfront. Während sich die Quellgebiete der mittleren Breiten im Winter innerhalb der arktischen Luftmassen befinden, ist die Arktis im Sommer von ihnen isoliert (RAATZ, 1991).

Tabelle 36: Vergleichende Metall-Konzentrationen [ng/kg] im deponierten arktischen Schnee (unfiltrierte Proben)

Region/ Jahr	Fe*	Al*	Na*	Cd	Pb	Cu	Cr	Ni
1. Summit/1987		7-25	2 - 8	1,1-1,6	43	12-17		
2. Dye 3/1983				0,74	28	6,2		
3. Camp Century/ 1965					200			
4. Dye 3/1978 - 79	0,7 - 0,9		2 - 6	7,8 - 17	120-140	28-40		50-150
5. Ostgrönland- schelf/1989				4,1	333	187		
6. nördl. Spitzbergen/1980				2,6-6	170-226	80-120		160-250
7. Spitzbergen*/ 1988	2552			4,5	16,7	11,25	19,25	7,25
8. Spitzbergen*/ 1976	10				48	15,0	7	4
9. sibirisches Schelf/ 1986 - 90	2,59			340	660	1540		180
10. Spitzbergen/ 1994 - 95	417	211	1683	33,63	1091	1095	696,2	650,9

*Konzentrationen in µg/kg

1. GÖRLACH & BOUTRON (1991), HNO₃ löslicher Anteil, 2. WOLFF & PEEL (1988), HNO₃ löslicher Anteil, 3. MUROZUMI et al. (1969), 4. DAVIDSON et al. (1981), HNO₃ löslicher Anteil, 5. POHL (1992), Flüssig-flüssig-Extraktion, 6. MART (1983), HNO₃ löslicher Anteil, 7. DRBAL (1992), HNO₃ löslicher Anteil 8. FJERDINGSTAD (1978), direkte Messung, 9. MELNIKOV (1991), keine Angabe über Aufarbeitung, 10. DIESE ARBEIT, Vollaufschluß.

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Bei den aus der Literatur bekannten Metallgehalten des Schnees handelte es sich zumeist um den durch Salpetersäure eluierbaren Anteil (Tab. 36). Mit dieser Methode werden nach MART (1987) 90 % des im Schnee vorkommenden Metallgehalts erfaßt. Durch Zugabe von HNO_3 werden aber nicht die silikatgebundenen Metalle miterfaßt. Dieses ist nur nach einem Vollaufschluß möglich (Abs. 5.3.2). Die von POHL (1992) durchgeführte Flüssig-flüssig-Extraktion liefert im Vergleich zur Eluation mit HNO_3 noch niedrigere Anteile der im Schnee vorhandenen Metalle (Abs. 6.1.5). Die gemessenen Metall-Gehalte der verschiedenen Regionen können deshalb nur bedingt gegenübergestellt werden. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache, zeigen trotzdem durchgeführte Vergleiche ohne die Daten von DRBAL (1981) und FJERDINGSTAD (1978) die geringsten Metall-Gehalte im grönländischen Schnee und die höchsten auf Spitzbergen und dem sibirischen Schelf (Tab. 36).

Wie aus Tab. 37 ersichtlich ist, waren sogar die niedrigen Blei- und Cadmium-Konzentrationen im Schnee auf Grönland anthropogen angereichert (GÖRLACH & BOUTRON, 1991). Kupfer wurde hier durch Erdkrustenverwitterung eingetragen. Auf Spitzbergen gelangten Blei, Cadmium und z.T. Kupfer aus anthropogenen Quellen in den Schnee. Chrom, Eisen und Nickel stammten aus Verwitterungsprodukten der Erdkruste. Verglichen mit den Konzentrationen von Grönland lieferten die höheren Metallgehalte im Schnee von Spitzbergen auch stärkere Anreicherungen der Metalle. Für das sibirische Schelf standen leider nicht genug Daten aus der Literatur zur Verfügung, um Anreicherungs-faktoren zu ermitteln und daraus auf die Eintragsquellen zu schließen. Hier ist aber ein stark anthropogener Metalleintrag aus den Regionen der Kola Halbinsel, Vorkuta, Norilsk und Ural zu vermuten (Kap 2.1).

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Tabelle 37: Vergleichende Anreicherungsfaktoren im deponierten Schnee auf Grönland und Spitzbergen

Element	Summit 1987 *		DIESE ARBEIT	
	Af Kruste	Af Meerwasser	Af Kruste	Af Meerwasser
Pb	188	$193 \cdot 10^5$	219	$175 \cdot 10^6$
Cd	34	2706	322	$1,6 \cdot 10^4$
Cu	1	$2,6 \cdot 10^4$	59	$129 \cdot 10^6$
Cr			3	$25 \cdot 10^4$
Ni			2	$46 \cdot 10^4$
Fe			4	$92 \cdot 10^4$
Al		$170 \cdot 10^5$	-	$70 \cdot 10^4$
Na	1		319	

*: GÖRLACH & BOUTRON (1991)

6.3 Meerwasser und Schmelzwassertümpel der Grönlandsee und Framstraße

6.3.1 Oberflächenmeerwasser der Grönlandsee

6.3.1.1 Verteilung des Salzgehalts, der Temperatur der Nährstoffe und des Chlorophyll *a*

Anhand der Salzgehalts- und Temperaturverteilung lassen sich die verschiedenen Wassermassen der Grönlandsee zuordnen (Abb. 47; BUDÉUS et al., 1995).

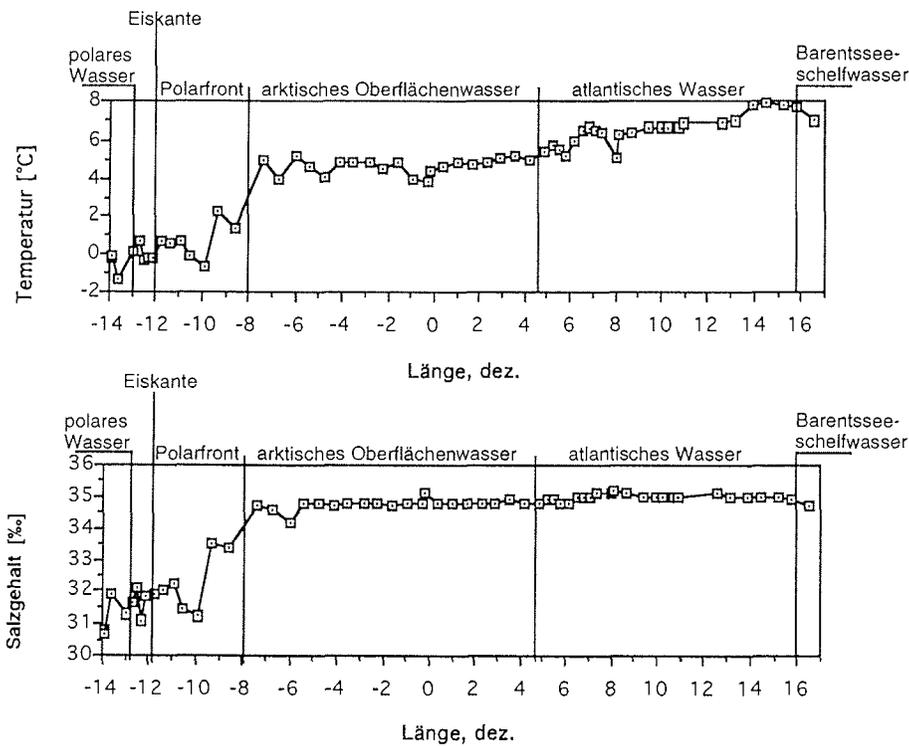


Abbildung 47: Temperatur- und Salzgehaltsverteilung im Oberflächenwasser der Grönlandsee (BUDÉUS et al., 1995)

1994 konnten westlich von 12°7' W im Oberflächenwasser vom Ost-Grönlandstrom beeinflusste Wassermassen mit Salzgehalten von 31 ‰ und

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Temperaturen um 0 °C bestimmt werden. Reines Polarwasser (30 ‰; -1,3 °C) wurde auf dem Grönlandseeschnitt nur zwischen 13°56' W und 13°39' W angetroffen. Die Polarfront mit Temperaturen um 0 °C und Salinitäten von 31,5 - 32 ‰ konnte zwischen 10° und 12° W festgelegt werden. Bei 8° W erreichte sie die Oberfläche. Im Bereich von 8°03' W bis 4°52' O befand sich ein homogener Wasserkörper mit Salzgehalten um 34,8 ‰ und Temperaturen von 5 - 5,4 °C. Dieses arktische Oberflächenwasser ist ein Mischwasserkörper aus atlantischem und arktischem Wasser. Östlich von 5°11' O wurde atlantisches Wasser (>34,9 ‰; 5,7 - 7,9 °C) bestimmt. Die Salzgehalts- und Temperaturerniedrigung östlich 15°48' O ist vermutlich auf den Wassermasseneinfluß aus der Barentssee zurückzuführen.

Im Zeitraum vom 27.07 bis 31.07.1994 lag die Eiskante bei 12° W. In Richtung Westen stieg die Eisbedeckung bei 16° W auf 60 % an (Daten des SSM/I Satelliten der Datenbank NSIDC).

Die Verteilungen von Nitrat Silikat und Chlorophyll *a* des Oberflächenwassers der Grönlandsee sind in Abb. 48 dargestellt. Im Bereich der Polarfront lagen die Nährstoffkonzentrationen unterhalb der Nachweisgrenzen. Leichte Konzentrationsanstiege wurden im arktischen Oberflächenwasser verzeichnet. Maximale Gehalte enthielten die Wassermassen atlantischen Ursprungs. Chlorophyll *a* zeigte im Bereich der Eisrandregion ein deutliches Konzentrationsmaximum (2,5 µg/L). In östlicher Richtung sank dieser Wert bis auf 0,5 µg/L in der Arktisfront. Höhere Konzentrationen an Chlorophyll *a* wurden im atlantischen Wasser gemessen. Mit maximalen Werten von 1,0 µg/L erreichten sie aber nicht die Konzentrationen der Eisrandregion.

In der Eisrandregion lag eine Planktonblüte vor, wie sich aus der Nährstoffverteilung und der Planktonzusammensetzung ermitteln ließ. Im atlantischen Wasser zeigten die höheren Gehalte des Chlorophyll *a* zwar stärkeres Planktonwachstum an, welches aber nicht als Blüte zu betrachten war (BAUERFEIND et al., 1995).

Zusammenfassend läßt sich die Nährstoffsituation der Grönlandsee folgendermaßen interpretieren: Nährstoffangebot und Nährstoffzehrung wechseln sich ab, wobei westlich der Polarfont eine ausgeprägte Planktonblüte zu verzeichnen ist.

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

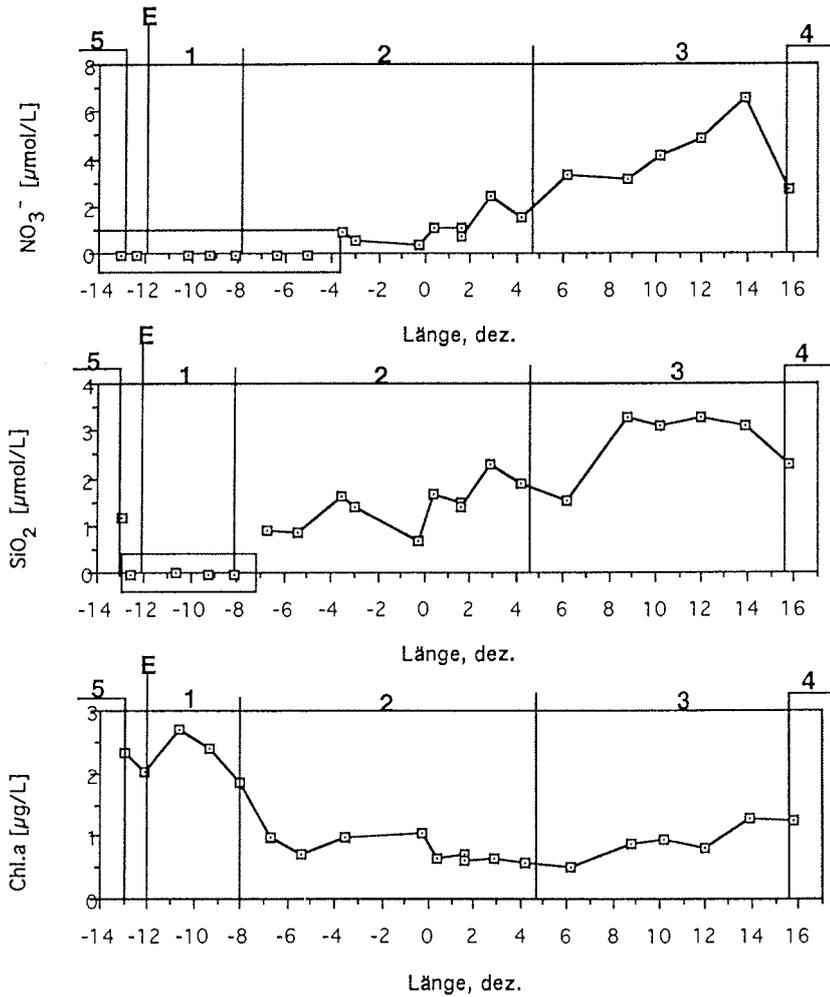


Abbildung 48: Verteilungen von Nitrat, Silikat und Chlorophyll *a* im Oberflächenwasser der Grönlandsee (BAUERFEIND et al., 1995)

1: Polarfront 2: Arktisches Oberflächenwasser 3: Atlantisches Wasser
 4: Barentsseeschelfwasser 5: Polares Wasser E: Eiskante
 : unterhalb der Nachweisgrenze (Tab. 40)

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

6.3.1.2 Horizontale Verteilung von Cr (III), Cr(VI) und Gesamtchrom der gelösten Phase sowie des partikulär gebundenen Chroms

Im Oberflächenwasser wurden unterschiedliche Chrom-Konzentrationen mit variierenden Spezieszusammensetzungen beobachtet, welche eng mit den hydrographischen Bedingungen verbunden waren (Tab. 38).

Tabelle 38: Gelöst vorliegendes und partikulär fixiertes Chrom [ng/L] in den verschiedenen Wassermassen der Grönlandsee.

Wassermasse	Cr ges. gel.	Cr(VI) gel.	Cr(III) gel.	Cr part.
Polares Wasser	120,0 ± 3,7	38,5 ± 26,2	81,7 ± 22,4	26,1**
Polarfront	68,5 ± 17,7	28,4 ± 5,3	40,1 ± 14,2	28,6 ± 2,5
Arktisches Oberflächenwasser	129,7 ± 35,3	108 ± 26,6	33,12 ± 26,7	12,5 ± 3,1
Atlantisches Wasser	139 ± 68,4	20,2 ± 4,3	99,7 ± 26,1*	12,8 ± 7,3
Barentssee-schelfwasser**	119	8,7	110*	17,5

*: rechnerische Differenz von Cr ges. gel. und Cr(VI)

** : nur 1 Meßpunkt

Die Konzentrationen des löslichen Gesamtchroms lagen im Oberflächenwasser des gesamten Schnittes zwischen 120 und 140 ng/L. Eine Ausnahme bildete die Polarfront, dort wurden in der gelösten Phase wesentlich geringere Konzentrationen gemessen (68,5 ± 17,7 ng/L). Messungen der partikulären Phase zeigten, daß Chrom hauptsächlich im gelösten Zustand im Oberflächenwasser vorlag. Während im arktischen und im atlantischen Oberflächenwasser der partikuläre Anteil nur 10 % betrug, stieg er in der produktionsreichen Polarfront auf 29 %. Im polaren Wasser und im Einflußbereich des Barentsseeschelfwassers wurde jeweils nur eine Probe gewonnen und ausgewertet. Dabei ergaben sich partikuläre Chromanteile von 21 % im polaren Wasser und 14 % im Barents-seeschelfwasser.

Im Oberflächenwasser der verschiedenen Wasserkörper wurden starke Konzentrationsunterschiede der löslichen Cr(VI)- und Cr(III)-Spezies

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

beobachtet. Im arktischen Oberflächenwasser bestimmte die thermodynamisch stabile Cr(VI)-Komponente zu 80 % die Gesamtchrom-Konzentration. Dagegen dominierte die Cr(III)-Spezies im polaren Wasser, der Polarfront und im atlantischen Wasser. Hier wurden Cr(III)-Anteile zwischen 65 % auf dem grönländischen Schelf und der Polarfront und 90 % im Barentsseeeschelfwasser ermittelt.

Der Cr(III)-Gehalt des atlantischen Wassers und des Barentsseeeschelfwassers wurde, da hier direkte Messungen des Cr(III) fehlten, rechnerisch aus der Differenz des Gesamtchroms und des Cr(VI) ermittelt. Unter Berücksichtigung, daß die gemessenen Gesamtchrom-Gehalte mit den rechnerisch aus der Summe von Cr(III) und Cr(VI) gebildeten Werten zu 95 ± 9 % übereinstimmten (Kap 4.5), ist der Fehler bei der rechnerischen Ermittlung der Cr(III)-Konzentration zu vernachlässigen.

6.3.1.3 Einfluß der Nährstoff- und Chlorophyll *a* - Konzentrationen auf die Chromverteilung

Da organische Materie und Organismen den Chrom-Gehalt des Meerwassers beeinflussen können (Abs. 2.5.4), liefern die Nährstoff-Konzentrationen Informationen über die Spezies-Verteilung. Die Gegenüberstellungen der Chrom-Spezies mit den Nährstoff-Gehalten ergaben jeweils drei Probenkontingente, die anhand der hydrographischen Daten als Polarfront, arktisches Oberflächenwasser und atlantisches Wasser charakterisiert werden konnten (Abb. 49). In der Polarfront überwog bei Chlorophyll *a*-Konzentrationen über $1,7 \mu\text{g/L}$ und nicht nachweisbaren Silikat- und Nitrat-Konzentrationen die Cr(III)-Spezies. Im Gegensatz dazu wurde im arktischen Oberflächenwasser bei Chlorophyll *a*-Gehalten bis $0,5 \mu\text{g/L}$ und Nährstoff-Konzentrationen bis $0,5 \mu\text{mol/L}$ hauptsächlich Cr(VI) gemessen. Das atlantische Oberflächenwasser zeichnete sich durch hohe Cr(III)-Konzentrationen bei relativ hohen Nitrat- und Silikat-Gehalten ($1,5 - 3 \mu\text{mol/L}$) aus. Die Gehalte des Chlorophyll *a* entsprachen hier eher denen des arktischen Oberflächenwassers.

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

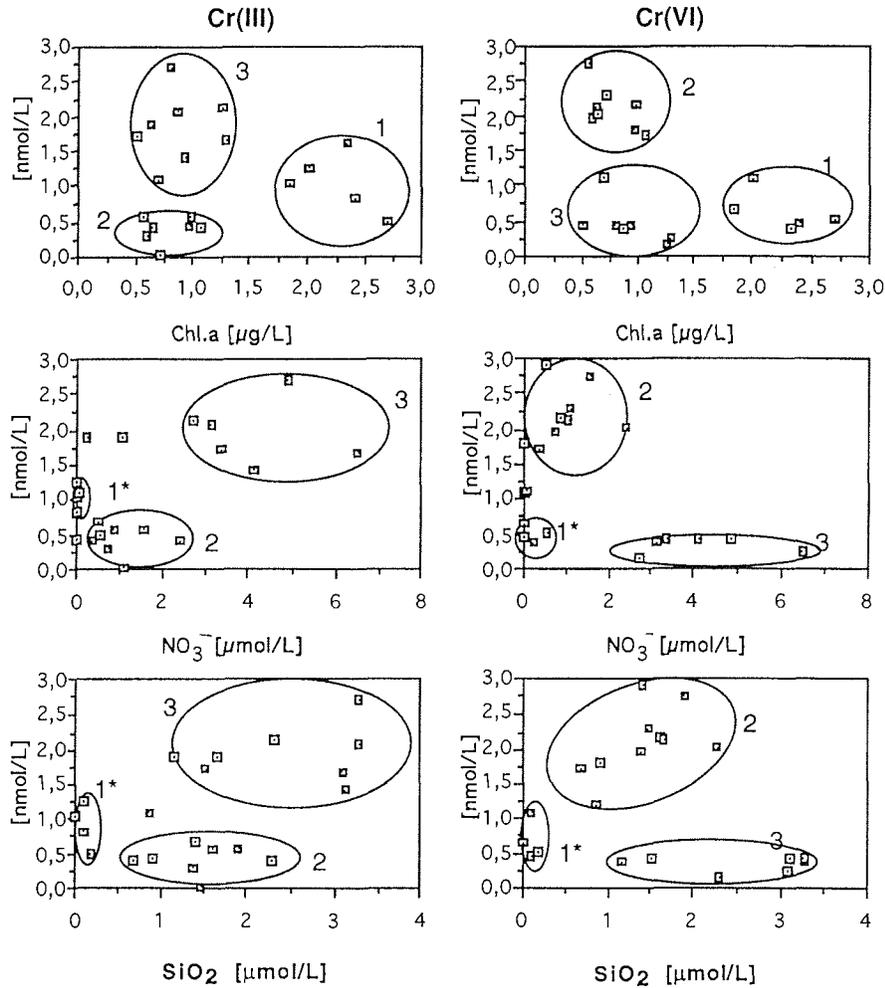


Abbildung 49: Vergleich der Cr(III)- und Cr(VI)-Konzentrationen mit Nitrat, Silikat und Chlorophyll *a*

1. Polarfront 2: Arktisches Oberflächenwasser
3: Atlantisches Wasser

*: Nährstoffkonzentration unterhalb der Nachweisgrenze

Aus den Gegenüberstellungen des partikulär gebundenen Chroms mit Chlorophyll *a*, Silikat und Nitrat wurden nur zwei Probenkontingente ermittelt (Abb. 50). In der Polarfront lag besonders viel partikulär fixiertes Chrom (0,6 nmol/L) bei Chlorophyll *a*- Gehalten von 1,7 - 2,5 µg/L und kaum nachweisbaren Nährstoff-Konzentration vor. Die Konzentrationen

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

dieser Chrom-Spezies (0,1 - 0,3 nmol/L) waren im arktischen Oberflächenwasser und im atlantischen Wasser nahezu konstant, obwohl die Gehalte der Nährstoffe und des Chlorophyll *a* stark variierten.

Zusammenfassend zeigten diese Untersuchungen, daß Oberflächenwassermassen mit viel organischem Material nur wenig gelöste Chrom-Verbindungen aufweisen. Dieses gilt insbesondere für die Cr(VI)-Spezies.

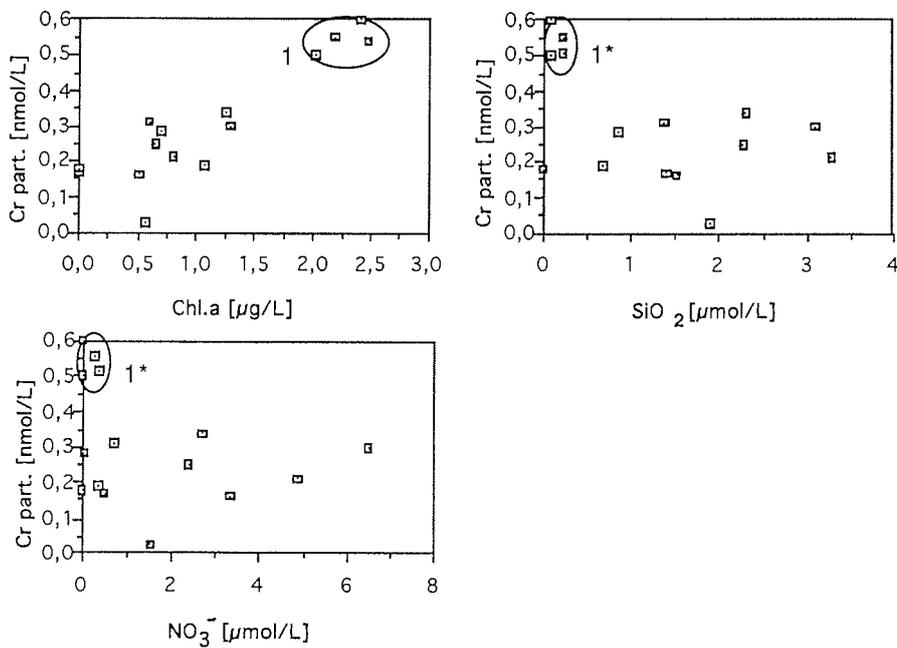


Abbildung 50: Vergleich des partikulär gebundenen Chroms mit Chlorophyll *a*, Silikat und Nitrat

1. Polarfront

*: Nährstoffkonzentration unterhalb der Nachweisgrenze

6.3.1.4 Horizontale Verteilung von Cadmium, Kupfer, Nickel und Blei der gelösten Phase

Neben Chrom wurden die Verteilungen von Blei, Cadmium, Kupfer und Nickel im Oberflächenwasser untersucht. Die Elemente Chrom, und Nickel zählen zu den lithophilen Elementen, wogegen Blei, Cadmium und Kupfer hauptsächlich über die Atmosphäre in den Ozean eingetragen werden (Kap. 2.1). Die Cadmiumverteilung im Oberflächenwasser konnte mit den hydrographischen Bedingungen verglichen werden (Abb. 51).

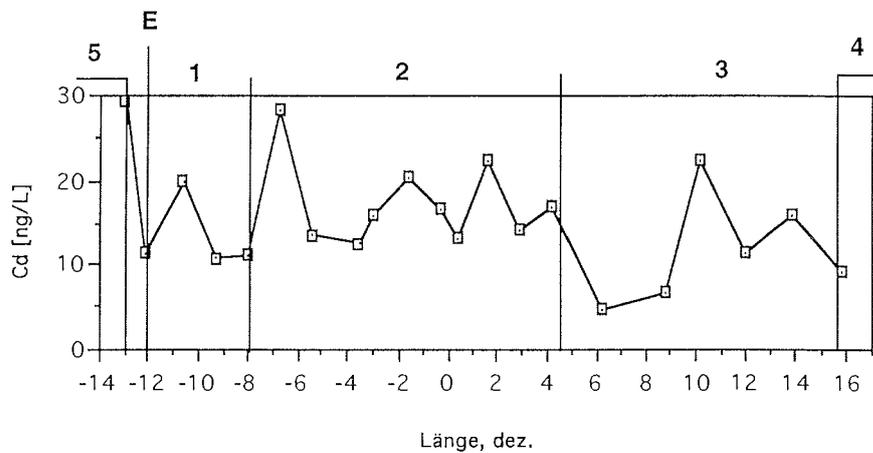


Abbildung 51: Cadmiumverteilung im Oberflächenwasser der Grönlandsee
 1: Polarfront 2: Arktisches Oberflächenwasser 3: Atlantisches Wasser
 4: Barentsseeeschelfwasser 5: Polares Wasser E: Eiskante

Im Mittel betrug die Konzentration 15 ± 6 ng/L. Die höchsten Konzentrationen wurden im polaren Wasser auf dem grönländischen Schelf ermittelt (29 ng/L). Im Bereich der Polarfront sanken die Konzentrationen auf 11 ng/L ab. In östlicher Richtung stiegen die Gehalte im arktischen Oberflächenwasser auf durchschnittlich 17,5 ng/L. Die sich anschließende Arktisfront zeigte minimale Konzentrationen von 4,6 ng/L, die knapp über der Nachweisgrenze (3,8 ng/L) lagen. Konzentrationsanstiege auf 11 ng/L konnten dann wieder im atlantischen Wasser beobachtet werden.

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Kupfer verteilte sich mit Ausnahme des Maximums bei 10°33' W relativ gleichmäßig auf dem Grönlandseeschnitt (Abb. 52).

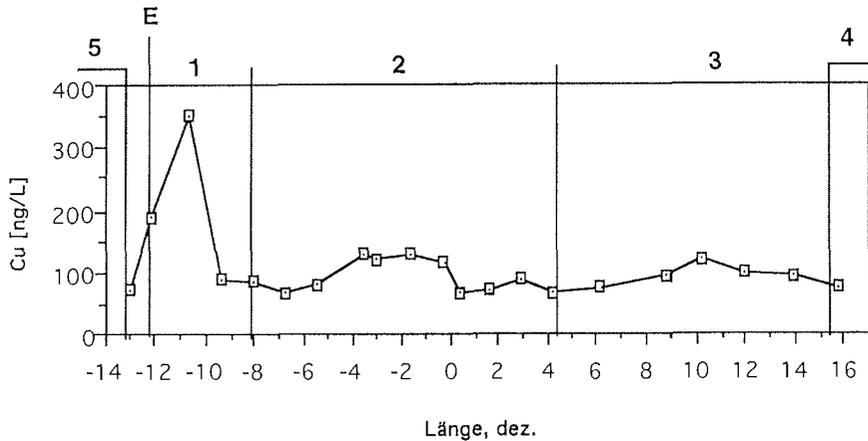


Abbildung 52: Kupferverteilung im Oberflächenwasser der Grönlandsee

1: Polarfront 2: Arktisches Oberflächenwasser 3: Atlantisches Wasser
4: Barentsseeschelfwasser 5: Polares Wasser E: Eiskante

Durchschnittlich betrug die Kupferkonzentration 106 ng/L. Westlich der Eiskante lag die Kupferkonzentration bei 70 ng/L. Im Eisrandbereich stiegen die Konzentrationen auf maximale Konzentrationen von 350 ng/L bei 10°33' W und sanken in östlicher Richtung auf 86 ng/L ab. Im arktischen Oberflächenwasser betrug die mittlere Konzentration 90 ng/L. Ein leichter Konzentrationsanstieg auf 97 ng/L war in den anschließenden Wassermassen atlantischen Ursprungs zu verzeichnen.

Die für alle Metalle mit Ausnahme des Chroms stark erhöhten Konzentrationen nahe der Eiskante bei 10°33' W konnten, unter Ausschluß von Probenkontamination, möglicherweise die Folge von Anreicherungen im Oberflächenwasser sein. Infolge der Eisschmelze kommt es zur Ausbildung flacher Oberflächenschichten mit erniedrigten Salzgehalten. Die niedrigen Salzgehalte bewirken eine erhöhte Stabilität der Wassersäule und verhindern damit eine effektive Durchmischung. Zusätzlich können sich im Oberflächenmeerwasser die Metall-Konzentrationen durch atmosphärische Einträge erhöhen (s.u.).

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Die Bleiverteilung des Oberflächenwassers gestattete keine eindeutige Zuordnung zu einzelnen Wassermassen. Ausgeprägte Maxima wurden bei $10^{\circ}33' W$, $3^{\circ}29' W$ und $10^{\circ}1' O$ beobachtet (Abb. 53).

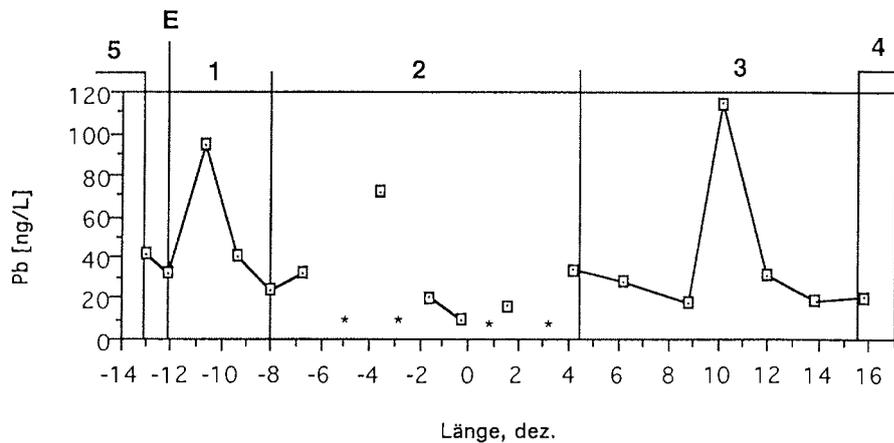


Abbildung 53: Bleiverteilung im Oberflächenwasser der Grönlandsee

- 1: Polarfront 2: Arktisches Oberflächenwasser 3: Atlantisches Wasser
 4: Barentsseeschelfwasser 5: Polares Wasser E: Eiskante
 *: unterhalb der Nachweisgrenze

Durchschnittlich ergab sich eine Bleikonzentration von 31 ± 29 ng/L. Westlich der Eiskante gewonnene Oberflächenmeerwasserproben enthielten niedrigere Blei-Konzentrationen als das Oberflächenwasser der Eisrandregion ($52,6 \pm 36,7$ ng/L). Möglicherweise wurde in der Eisrandregion Blei aus dem abschmelzenden Meereis (Abs. 6.4.3.4) oder atmosphärisch über die, vom europäischen Kontinent stammenden, Luftmassen (ANDRÉS HERNÁNDEZ, 1996) ins Oberflächenwasser eingetragen. Da Blei zu den atmosphilen Elementen zählt, waren die Konzentrationsmaxima bei $3^{\circ}29' W$ (72 ng/L) und $10^{\circ}1' O$ (115 ng/L) vermutlich atmosphärisch bedingt. Hinweise auf atmosphärische Einträge konnten aus den parallelen Konzentrationsänderungen der gleichzeitig durchgeführten Aerosolmessungen gewonnen werden (KRIEWS, 1996). Luftproben, die im Zeitraum der Wasserprobenahme bei $3^{\circ}29' W$ gewonnen wurden, enthielten $0,7$ ng/m³ Blei. Für die Wasserprobe von $10^{\circ}1' O$ wurden im gleichen Zeitraum sogar $1,75$ ng/m³ Blei in der Luft gemessen. Über Rückwärts-Trajektorien wurden zu diesen Zeiten

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

einströmende Luftmassen aus Europa mit verstärkten Einflüssen aus England und Skandinavien ermittelt (ANDRÉS HERNÁNDEZ, 1996).

Die Verteilung des Nickels ließ sich nicht aus den hydrographischen Bedingungen erklären (Abb. 54).

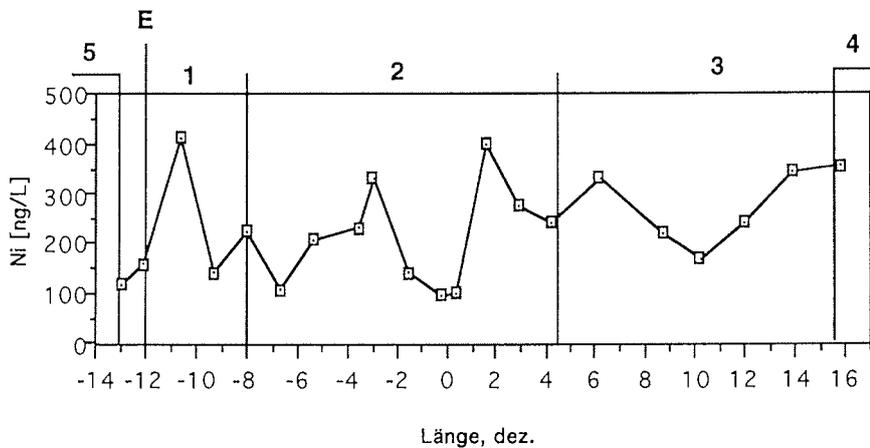


Abbildung 54: Nickelverteilung im Oberflächenwasser der Grönlandsee

1: Polarfront 2: Arktisches Oberflächenwasser 3: Atlantisches Wasser
4: Barentssee-schelfwasser 5: Polares Wasser E: Eiskante

Im Durchschnitt wurden 226 ng/L Nickel gemessen. Westlich der Eiskante lagen die Konzentrationen zwischen 120 und 160 ng/L. In der Eisrandregion konnte bei 10°33' W ein ausgeprägtes Maximum (408 ng/L) beobachtet werden. Im arktischen Oberflächenwasser variierten die Konzentrationen zwischen 100 und 400 ng/L. Östlich 10°1' O stiegen die Konzentrationen kontinuierlich an und erreichten im Einflußbereich des Barentssee-schelfwassers 350 ng/L. Das Maximum in der Eisrandregion war möglicherweise durch abschmelzendes Meereis bedingt (Abs. 6.3.3.4). Da Nickel als litophiles Element hauptsächlich durch Flüsse in den Ozean eingetragen wird, können Einträge aus dem Ost-Grönlandstrom erfaßt worden sein. Die im Einflußbereich des Barentssee-schelfwasser beobachteten Konzentrationsanstiege stammten eventuell aus dem einfließenden Ost-Spitzbergenstrom.

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Es stellte sich bei dieser Untersuchung heraus, daß die Verteilungen von Kupfer und Cadmium im Oberflächenwasser der Grönlandsee eng mit den dort vorherrschenden hydrographischen Bedingungen verbunden waren. Die Blei-Konzentrationen des Oberflächenwassers waren dagegen stärker von atmosphärischen Veränderungen abhängig. Zur besseren Übersicht sind die Konzentrationen der gelösten Phase von Blei, Cadmium, Kupfer und Nickel in den unterschiedlichen Wassermassen des Oberflächenwassers der Grönlandsee zusammenfassend in Tab. 39 dargestellt.

Tabelle 39: Konzentrationen [ng/L] von Blei, Cadmium, Kupfer und Nickel in den verschiedenen Wassermassen der Grönlandsee.

Wassermasse	Pb	Cd	Cu	Ni
Polares Wasser	42,5 ± 10,6	23,5 ± 13,7	193 ± 96	210 ± 93
Polarfront	52,7 ± 36,7	13,9 ± 5,1	154 ± 149	136 ± 258
Arktisches Oberflächenwasser	30,8 ± 22,2	17,3 ± 5,3	155 ± 88	209 ± 110
Atlantisches Wasser	47,7 ± 45,2	11,3 ± 7,8	94,7 ± 19,7	216 ± 109
Barentssee-Schelfwasser*	20	9	72,4	356

*: Nur 1 Meßpunkt

6.3.2 Schmelzwassertümpel

6.3.2.1 Bestimmung der Nährstoffe, Chlorophyll a, Salzgehalt und Temperatur

In der Grönlandsee und der Framstraße konnten 12 Schmelzwassertümpel auf 5 Meereisschollen, einem Eisberg und einer Festeisnase (30 Jahre altes Meereis) vor der grönländischen Küste beprobt werden. Einige Tümpel wurden mehrfach beprobt, um die Homogenität der Elementverteilung innerhalb eines Tümpels zu untersuchen. Infolge des fortgeschrittenen sommerlichen Schmelzvorgangs konnten unregelmäßig geformte und teilweise miteinander verbundene Tümpel beobachtet werden. Im Mittel

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

betrug der Umfang der untersuchten Tümpel 93 ± 34 m bei einer durchschnittlichen Tiefe von $0,2 \pm 0,05$ m. Die gemessene Wassertemperatur lag bei $0 - 1$ °C. In der Framstraße begannen die Tümpel gegen Ende der Expedition zuzufrieren. Dabei wurden Eisdeckenstärken zwischen 1 und 5 cm ermittelt. Die Auswahl der Tümpel erfolgte nach unterschiedlichen Kriterien. Es wurden Süß- und Brackwassertümpel mit Salzgehalten von 2 - 11 ‰ untersucht. In den Süßwassertümpeln konnten pH-Werte zwischen 5,6 und 6,6 gemessen werden. Dagegen wiesen Tümpel mit Zugang zum Meer pH-Werte von 8,0 - 8,1 auf. In Tab. 40 sind die gemessenen pH-Werte und Nährstoffkonzentrationen der untersuchten Tümpel angegeben, dabei sind die unterschiedlichen Meereisschollen durch Buchstaben gekennzeichnet. Auf 75 °N befanden sich die Meereisschollen A - C und auf 79 °N die Meereisschollen D - G.

Die Nährstoff-Konzentrationen, insbesondere für Silikat, lagen überwiegend unterhalb der Nachweisgrenzen. In verschiedenen Tümpeln einer Scholle variierten die Nährstoff-Konzentrationen zum Teil sehr stark. In einigen Fällen unterschieden sich die Konzentrationen sogar innerhalb eines Tümpels (Nitrat in Tümpel: 1, 9). Die einzig meßbaren Silikat-Konzentrationen in Tümpel 9, 14 und 16 ließen sich durch die Anwesenheit von Kryokonitlöchern erklären. Besonders deutlich war der Einfluß der Kryokonitlöcher auf den Silikatgehalt in Tümpel 16 zu sehen. Die oberhalb der Kryokoniteinschlüsse gewonnene Wasserprobe 16,1^k enthielt mehr Silikat als die Wasserprobe 16,2 ohne Einschlüsse auf dem Grund. Möglicherweise stammten die Silikateinträge aus den sich auflösenden Schalen der in Kryokonitlöchern vorkommenden Diatomeen (PFIRMANN et al., 1995). Die höchste Konzentration des Chlorophyll *a* ($0,21 \mu\text{g/L}$) wurde in Tümpel 18 der grönländischen Festeisnase gemessen. Durchschnittlich konnten jedoch nur $0,06 \pm 0,05 \mu\text{g/L}$ Chlorophyll *a* nachgewiesen werden. Die mittleren Nährstoff-Konzentrationen waren in der Grönlandsee (75 °N) etwas höher als in der Framstraße (79 °N).

Vergleichbar zum Meerwasser war es für die Tümpel nicht möglich, Parallelen zwischen den Konzentrationen der Nährstoffe und dem Chlorophyll *a* zu ziehen und Aussagen über Wachstumsprozesse des Planktons zu treffen. Aus früheren Untersuchungen ist jedoch bekannt, daß sich die Nährstoffkonzentrationen im Laufe des Sommers nicht in Abhängigkeit einer Planktonblüte ändern (CARSTENS, 1996).

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Tabelle 40: pH-Werte und Nährstoffkonzentrationen [$\mu\text{mol/L}$] der Schmelzwassertümpel auf den Meereischollen A - G

Tümpel	Scholle/ Region	pH	NO_3^-	SiO_2	PO_4^{3-}
1,1 ^k	A/ 75°N	5,92	< NWG	< NWG	0,1
1,2	A/ 75°N	5,71	1,04	< NWG	0,19
1,3	A/ 75°N	5,68	< NWG	< NWG	< NWG
1,4	A/ 75°N	5,58	2,71	< NWG	< NWG
Kanal,1 [*]	A/ 75°N	5,82	1,05	< NWG	< NWG
Kanal, 2 [*]	A/ 75°N	5,68	< NWG	< NWG	< NWG
8,1	B/ 75°N	6,29	1,25	< NWG	< NWG
8,2	B/ 75°N	6,17	0,86	< NWG	0,21
9,1 ^{**k}	B/ 75°N	8,13	< NWG	2,18	0,31
9,2 ^{**k}	B/ 75°N	8,07	1,15	2,04	0,30
10	C/ 75°N	6,62	0,83	< NWG	0,14
14,1 ^k	D/ 79°N	6,54	< NWG	2,34	< NWG
14,2 ^k	D/ 79°N	6,56	< NWG	2,27	0,12
15	D/ 79°N	6,05	1,03	< NWG	0,52
16,1 ^k	E/ 79°N	6,47	< NWG	1,03	< NWG
16,2	E/ 79°N	6,34	< NWG	0,81	< NWG
17	E/ 79°N	6,85	0,57	< NWG	< NWG
18,1	F/ 79°N	5,94	0,19	< NWG	< NWG
18,2	F/ 79°N	5,73	< NWG	< NWG	< NWG
20	G/ 79°N	6,73	0,74	< NWG	0,24
21	G/ 79°N	6,39	0,52	< NWG	0,11
Mittelwert		6,34 ± 0,69	1,07 ± 0,59	1,78 ± 0,67	0,22 ± 0,13
Mittelwert 75°N		6,33 ± 0,93	1,27 ± 0,65	2,11 ± 0,1	0,21 ± 0,08
Mittelwert 79°N		6,36 ± 0,35	0,71 ± 0,23	1,6 ± 0,8	0,24 ± 0,19
Nachweis- grenze			0,5	0,5	0,1

*: Kanalartige Verbindung zwischen zwei Tümpeln

** : Tümpel hat Zugang zum Meerwasser

C: Tümpel auf einem Eisberg F: Tümpel auf der grönländischen Festeisnase

k: An dieser Stelle sind Kryonkonitlöcher

< NWG: unterhalb der Nachweisgrenze

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Zusammenfassend wurde festgestellt, daß die Schmelzwassertümpel der Grönlandsee und Framstraße vergleichbare geringe Nährstoff-Konzentrationen aufwiesen, die nicht aus der Zehrung von Planktonblüten stammten.

6.3.2.2 Bestimmung von Cr(VI), Cr(III) und Gesamtchrom der gelösten Phase

In 18 Wasserproben aus 11 untersuchten Tümpeln wurden in der gelösten Phase durchschnittlich $127,8 \pm 44,6$ ng/L Gesamtchrom ermittelt. Die Messungen des Cr(VI)- und Cr(III)-Gehalts zeigten, daß hier hauptsächlich Cr(III) vorlag. Im Mittel enthielten die Tümpel 107 ± 47 ng/L Cr(III) und $18,5 \pm 8,8$ ng/L Cr(VI). Zwischen den Tümpeln der Framstraße und der Grönlandsee konnten keine unterschiedlichen Gehalte des Gesamtchroms sowie der Cr(III)- und Cr(VI)-Spezies festgestellt werden (Tab. 41). Die Homogenität des Cr(VI)- und Cr(III)-Gehalts innerhalb eines Tümpels sowie in verschiedenen Tümpeln einer Meereisscholle wurde untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß die Cr(VI)-Konzentrationen mit zwei Ausnahmen (Tümpel 1, 14) im Durchschnitt zu 78 % innerhalb eines Tümpels sowie zu 70 % in verschiedenen Tümpeln einer Meereisscholle vergleichbar waren (Abb. 55). Die Unterschiede der Cr(III)-Konzentrationen unterlagen dagegen starken Streuungen. Nur in Tümpel 18 wurde eine zu 85 % homogene Verteilung der Cr(III)-Konzentration gemessen. Zu 91 - 97 % vergleichbare Konzentrationen auf einer Scholle zeigten die Proben 8,2/9,1 und 14,2/15.

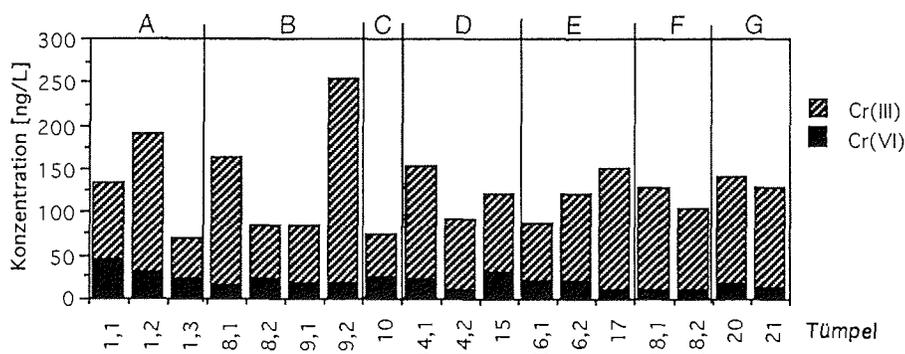


Abbildung 55: Cr(VI)- und Cr(III)-Konzentration der Schmelzwassertümpel

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Die Gegenüberstellungen von Cr(III) und Cr(VI) mit den Nährstoffen ergaben keine gleichförmigen Änderungen (Abb. 56). Zusammenhänge zwischen den Variationen der Chrom-Konzentrationen mit denen des Bleis, Cadmiums, Kupfers und Nickels konnten ebenfalls nicht gefunden werden (Abbildung 57).

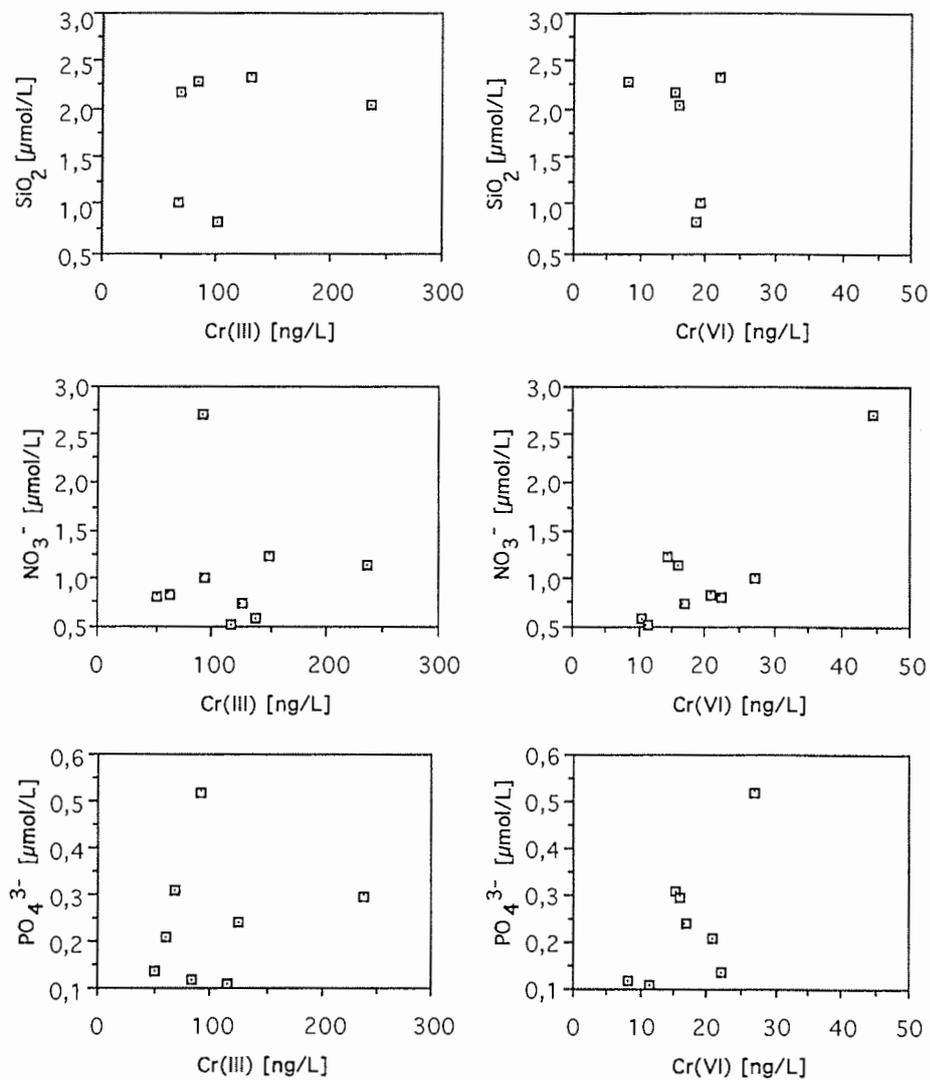


Abbildung 56: Vergleich der Cr(VI)- und Cr(III)-Konzentrationen mit den Silikat-, Phosphat- und Nitratgehalten der Tümpel

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Zusammenfassend ist zu sagen, daß der Chrom-Gehalt der gelösten Phase in den Schmelzwassertümpeln der Grönlandsee und Framstraße zu $84 \pm 37\%$ durch die Cr(III)-Spezies bestimmt wurde. Die Variationen der Konzentrationen waren weder regional bedingt noch mit den Gehaltsänderungen der Nährstoffe und denen anderer Metalle verbunden.

6.3.2.3 Bestimmung von Blei, Cadmium, Kupfer und Nickel der gelösten Phase

In 12 Tümpeln wurden die Blei-, Cadmium-, Kupfer- und Nickel-Konzentrationen der gelösten Phase mittels Flüssig-flüssig-Extraktion ermittelt. Diese Methode erfaßt wie im Meerwasser den gelösten Anteil der Spurenmetalle quantitativ (Kap. 4.6). Die aus 21 Proben arithmetisch gemittelten Werte sind in Tab. 41 angegeben. Die Eisen-Konzentrationen der Tümpel lagen unterhalb der Nachweisgrenze (Kap. 4.7). Bei der Gegenüberstellung der Spurenmetallverteilungen in Schmelzwassertümpeln der Grönlandsee und Framstraße wiesen nur Kupfer und Nickel regional unterschiedliche Konzentrationen auf. Von beiden Elementen wurden in der Grönlandsee höhere Konzentrationen gemessen als in der Framstraße.

Tabelle 41: Arithmetisch gemittelte Spurenmetallkonzentrationen [ng/kg] der gelösten Phase in Schmelzwassertümpeln (n = 21)

Element	Mittelwerte Gesamt	Mittelwerte 75 °N	Mittelwerte 79 °N
Cr(VI) gel.	$18,5 \pm 8,8$	$17,8 \pm 3,8$	$15,2 \pm 6,6$
Cr(III) gel.	107 ± 47	113 ± 79	106 ± 26
Cr ges. gel.	128 ± 45	131 ± 77	123 ± 21
Pb	$62,7 \pm 24,2$	$58,7 \pm 31,2$	$60,4 \pm 23,7$
Cd	$16,3 \pm 9,1$	$13,4 \pm 2,6$	$16,7 \pm 9,8$
Cu	$118,9 \pm 95,8$	154 ± 119	$88,9 \pm 64,9$
Ni	208 ± 155	294 ± 209	176 ± 135

Wie schon für die Nährstoffe und die Chrom-Spezies gezeigt, variierten auch die Konzentrationen der anderen Metalle sowohl innerhalb eines

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Tümpels als auch in verschiedenen Tümpeln einer Meereisscholle (Abb. 57). Zur besseren Anschauung sind die Tümpel einer Eisscholle gleichfarbig gekennzeichnet.

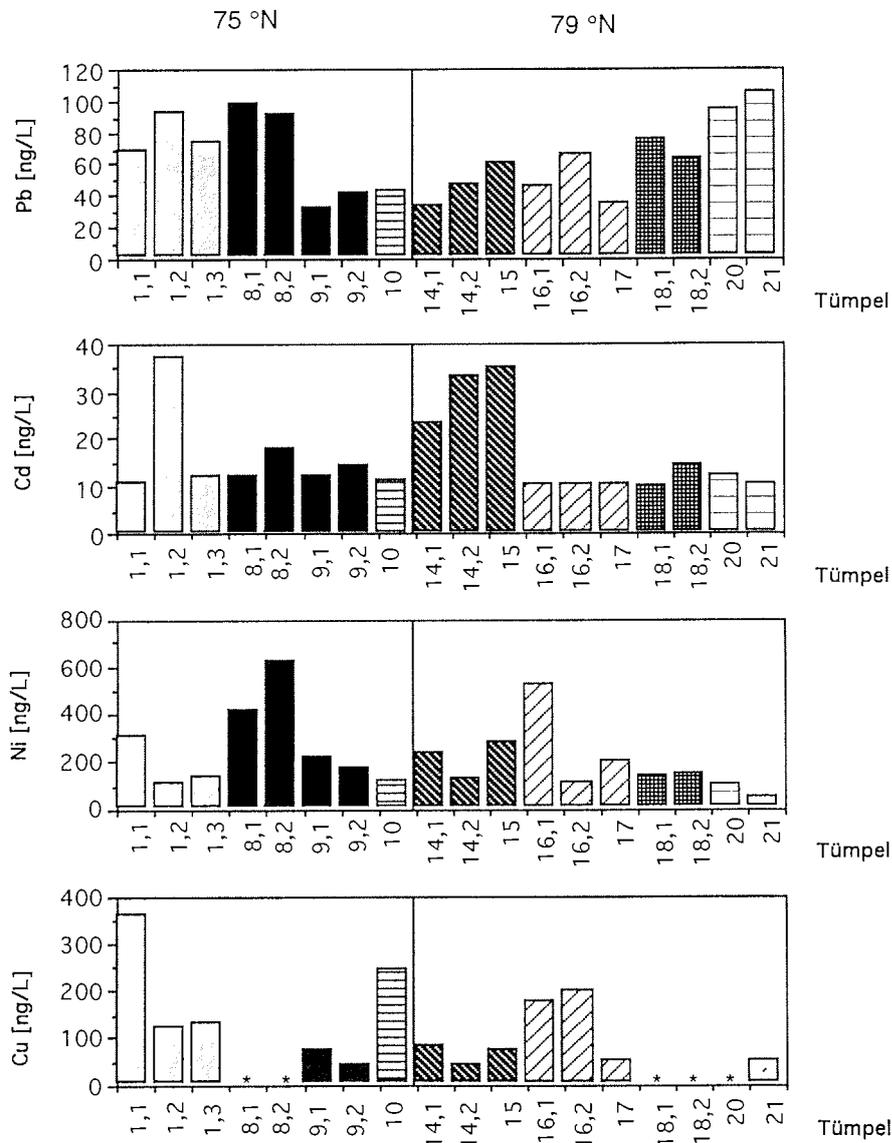


Abbildung 57: Variation der Pb-, Cd-, Cu- und Ni-Konzentrationen der Schmelzwassertümpel

Tümpel einer Scholle sind farblich gleich.

*: Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Die Verteilung von Cadmium und Blei war in einem Tümpel zu 73 - 83 % vergleichbar. Kupfer und Nickel wiesen dagegen Konzentrationsunterschiede von mehr als 45 % auf. Beim Vergleich mehrerer Tümpel auf einer Scholle konnte in der gelösten Phase nur Cadmium als homogen verteilt betrachtet werden. Hier stimmten die Gehalte im Mittel zu 78 - 96 % überein. Die Spurenmetallverteilung ist, wie in Abb. 58 erkennbar, nicht von den hydrographischen Verhältnissen der Tümpel abhängig.

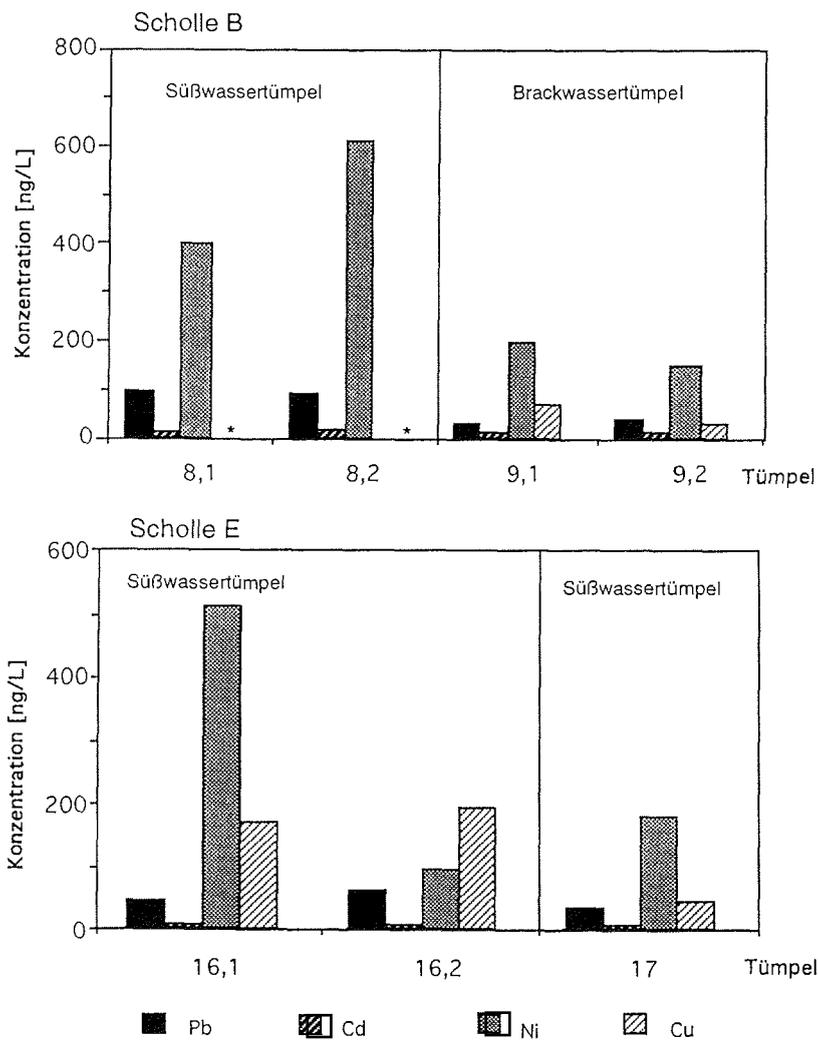


Abbildung 58: Vergleich der Pb, Cd, Cu und Ni- Konzentrationen eines Süß- und Brackwassertümpels (Scholle B) sowie zweier Süßwassertümpel einer Meereisscholle (Scholle E).

*: unterhalb der Nachweisgrenze

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

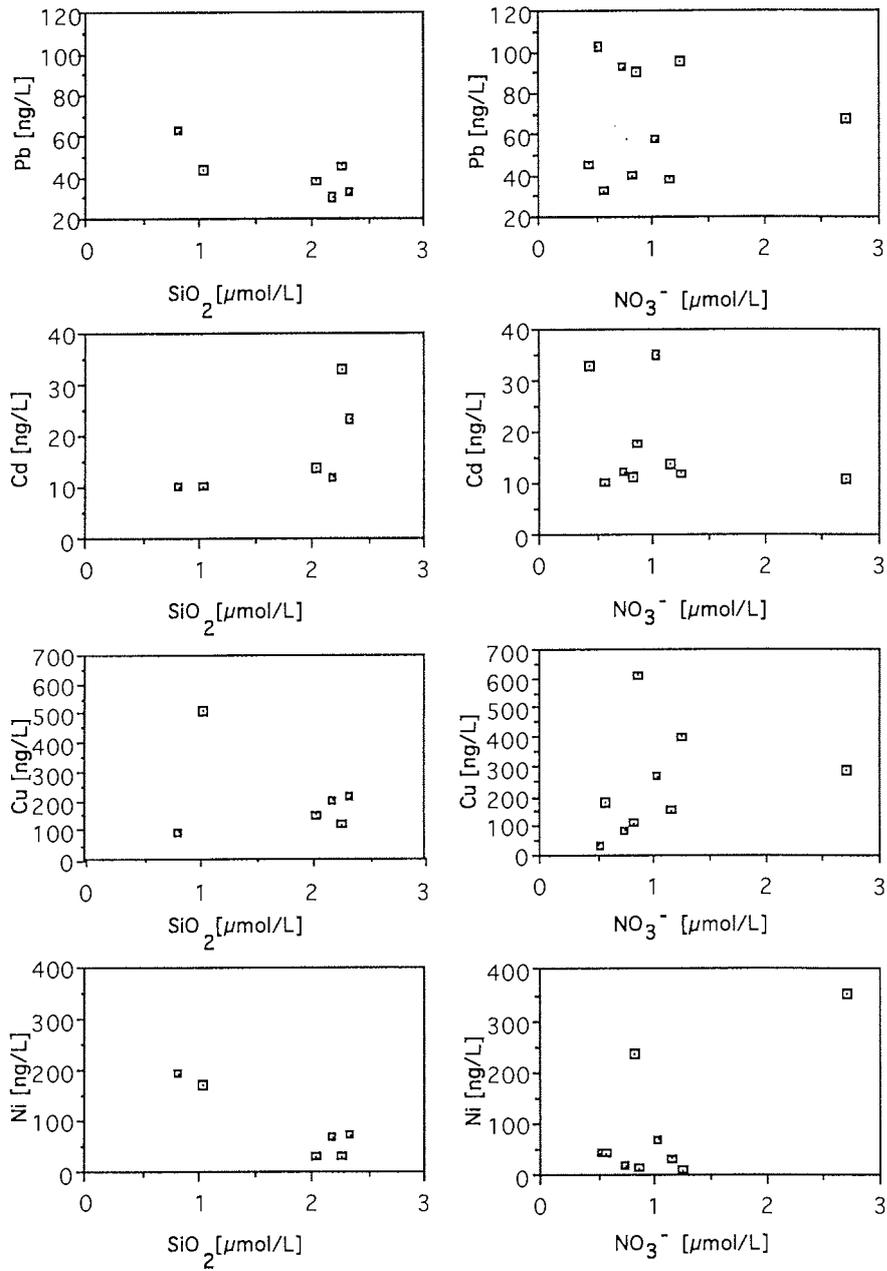


Abbildung 59: Vergleiche der Blei- Cadmium, Kupfer und Nickel-Konzentrationen mit den Nitrat- und Silikat-Gehalten der Tümpel

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Die auf Scholle E befindlichen Süßwassertümpel 16 und 17 wiesen genauso unterschiedliche Konzentrationen in der gelösten Phase auf wie der Süßwassertümpel 8 und der Brackwassertümpel 9 der Meereisscholle B.

Aus weiteren Vergleichen der Spurenmetallgehalte mit den Nährstoffkonzentrationen ergaben sich keine Hinweise auf die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Tümpel (Abb. 59).

Zusammenfassend ist zu erwähnen, daß ähnliche Gehalte der gelöst vorliegenden Elemente Blei, Cadmium und Chrom in den Schmelzwassertümpeln der Grönlandssee und der Framstraße vorlagen. Die Kupfer- und Nickel-Konzentrationen waren dagegen in der Grönlandsee höher als in der Framstraße. Variationen der Konzentrationen innerhalb eines Tümpels, wie auch in verschiedenen Tümpeln einer Meereisscholle, waren unabhängig von den hydrographischen Bedingungen und den Nährstoff-Verteilungen. Vermutlich sind atmosphärische Prozesse hauptsächlich für die unterschiedlichen Metallgehalte verantwortlich.

6.3.3 Diskussion der Ergebnisse

6.3.3.1 Vergleich und Diskussion der Cr(III)- und Cr(VI)-Konzentrationen mit dem Salzgehalt, Nährstoff- und Chlorophyll *a* - Gehalt im Oberflächenwasser der Grönlandsee

Unter Betrachtung der Nährstoffsituation konnte die unterschiedliche Cr(VI)- und Cr(III)-Verteilung der einzelnen Wassermassen erklärt werden. In der Polarfront wurde aus der Verteilung der Nährstoffe, des Chlorophyll *a* und der Planktonzusammensetzung auf eine Planktonblüte geschlossen (Abs. 6.3.1.1). Diese Situation beeinflusste die Chrom-Speziesverteilung im Oberflächenwasser der Eisrandregion folgendermaßen. Die gelöste Phase enthielt hier sowohl niedrige Cr(VI)- als auch Cr(III)-Gehalte. Cr(VI) wurde infolge von Reduktion durch organisches Material aus dem Wasser entfernt. Ein Konzentrationsanstieg in der gelösten Phase des Oberflächenwassers konnte für das, bei der Reaktion entstehende Cr(III) nicht nachgewiesen werden. Vielmehr zeigten diese Wassermassen einen erhöhten Anteil partikulär fixierten Chroms. Ein erhöhtes Auftreten der partikulär adsorbierten Chrom-Spezies läßt sich durch die stark adsorptiven Eigenschaften des Cr(III) erklären. Als weitere theoretisch mögliche Ursache für die Abreicherung des Chroms aus der gelösten Phase muß der Einbau des Chroms in Organismen betrachtet werden. Da Chrom im Meerwasser keine biochemische Funktion zugeschrieben wird, werden jedoch keine großen Anreicherungen im Plankton erwartet. Dennoch ermittelten mehrere Arbeitsgruppen eine gute Korrelation von Chrom und Silikat, weshalb sie eine eventuelle Aufnahme von Diatomeen postulierten (CAMPBELL & YEATS, 1981; MURRAY et al., 1983). MARTIN & KNAUER (1973) fanden allerdings in der organischen Fraktion des Planktons weniger als 1 ppm Chrom. Möglicherweise ist deswegen die gute Korrelation von Chrom zu Silikat auch nur das Resultat der adsorptiven Bindung des Chroms an silikat-haltige Komponenten.

Die Verteilung der Spurenmetalle zwischen der gelösten und partikulären Phase wird nach Gleichung G. 6 durch den dimensionslosen Verteilungskoeffizienten K_D beschrieben (BALLS, 1989; GADRNER & GUNN, 1989). Die Größe des Verteilungskoeffizienten ist wegen der unterschiedlichen Partikelreaktivität der Elemente spezifisch. Verschiedene geographische Gebiete besitzen variierende Partikelkonzentrationen und -zusammen-

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

setzungen. Folglich verändern sich dadurch die K_D -Werte der Elemente.

$$K_D = \frac{C_p}{C_w} \quad \text{G. 6}$$

C_p : Konzentration der partikulär gebundenen Metalle [$\mu\text{g/g}$ Schwebstoff]

C_w : Konzentration der gelöst vorliegenden Metalle [$\mu\text{g/g}$ Wasser]

Für die Grönlandsee wurden Verteilungskoeffizienten des Gesamtchroms berechnet. Dabei wurden in der Polarfront mittlere K_D -Werte von 419 erhalten. Im arktischen Oberflächenwasser und im atlantischen Wasser ergaben sich dagegen durchschnittliche K_D -Werte von 366 bzw. 611. Die Berechnung der Verteilungskoeffizienten für gelöst vorliegende Cr(VI)- und Cr(III)-Spezies lieferten weitere Informationen über die Partikelreaktivität des Chroms (Abb. 60).

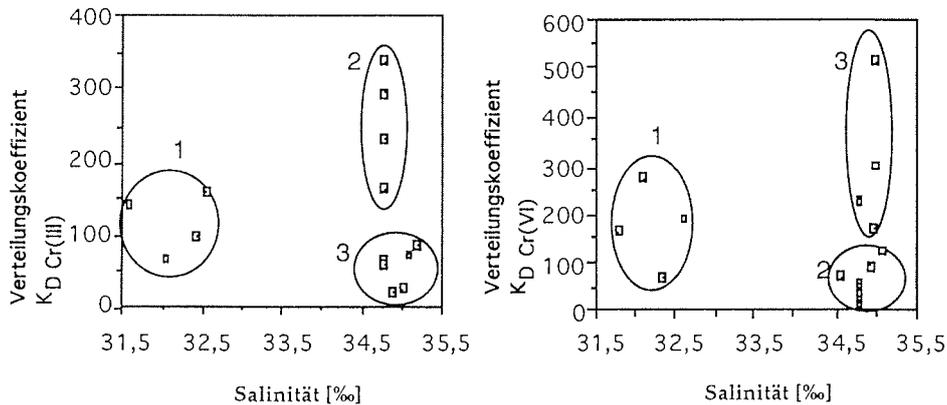


Abbildung 60: Verteilungskoeffizienten $K_{D\text{Cr(III)}}$ und $K_{D\text{Cr(VI)}}$ im Oberflächenwasser der Grönlandsee

1: Polarfront 2: Arktisches Oberflächenwasser 3: Atlantisches Wasser

Aus Abb. 60 ist erkennbar, daß die größte Abreicherung des Chroms aus der gelösten Phase in der Polarfront erfolgte. Hier wurden niedrige Verteilungskoeffizienten sowohl für Cr(III) als auch für Cr(VI) ermittelt. Im Gegensatz dazu zeigten die anderen Wassermassen hohe K_D -Werte für die Nebenkomponten und niedrige Verteilungskoeffizienten für die Haupt-

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

komponente des Chroms. Wie dem niedrigen Gesamtchrom-Verteilungskoeffizienten (366) des arktischen Oberflächenwassers zu entnehmen ist, lag dort der größte Anteil des Chroms in der gelösten Phase vor. Mit einem gelösten Anteil von 90 % entsprach hier die Chrom-Zusammensetzung der Verteilung in anderen offenen Ozeanen (NRIAGU & NIEBOER, 1988). Aus den Gehalten des Chlorophyll *a* und der Nährstoffe wurde im arktischen Oberflächenwasser eine vergleichsweise geringe biologische Aktivität ermittelt. Diese bewirkte, daß die thermodynamisch stabile Cr(VI)-Spezies in der gelösten Phase verblieb und die Hauptkomponente bildete. Im Gegensatz dazu erfolgte die Reduktion zu Cr(III) in den produktiveren Gebieten (Polarfront, atlantisches Wasser). Das im arktischen Oberflächenwasser ermittelte Cr(VI)/Cr(III)-Verhältnis von 3,2 war niedriger als das von JEANDEL & MINSTER (1984) im Atlantik gemessene Verhältnis von 15 in 10 m Tiefe, wo Cr(III) wegen seiner starken Adsorptionsfähigkeit möglicherweise schon abgereichert wurde.

Im Vergleich zum arktischen Oberflächenwasser wurden im atlantischen Wasser höhere Gehalte des Chlorophyll *a* beobachtet. Im Gegensatz zur Polarfront konnte jedoch keine Planktonblüte nachgewiesen werden. Geringere Konzentrationen partikulären Materials waren dafür verantwortlich, daß Chrom im atlantischen Wasser zu 90 % in der gelösten Phase vorlag und die Reduktion des Cr(VI) zu einem Anstieg der löslichen Cr(III)-Spezies führte.

Zusammengefaßt stellte sich die Chrom-Verteilung im Oberflächenwasser der Grönlandsee wie folgt dar: Verschiedene Konzentrationen von organischem Material und Organismen bewirkten eine Änderung der Chrom-Speziesverteilung. Theoretisch liegt das säureabhängige Redox-Gleichgewicht bei pH 8 des Meerwassers auf der Seite des Cr(VI) (ELDERFIELD, 1970). Erst durch Zusatz oxidierbarer Substanzen kann sich das Gleichgewicht auch bei diesem pH-Wert in Richtung Cr(III) verschieben. So war Cr(VI) auch nur bei vergleichsweise geringer biologischer Aktivität im arktischen Oberflächenwasser dominant. Verstärkte anthropogene Chromeinträge führen in Wassermassen, die diesen Bedingungen entsprechen, zur Anreicherung der toxischen Cr(VI)-Komponente und damit zu Schädigungen der Wasserorganismen. So stellte bspw. PERES (1980) fest, daß die letale Konzentration (LC₅₀-Wert) für Meeresfische 170 - 400 mg/L beträgt. Die sich bildende Chromsäure sollte hauptsächlich Hautschädigungen der Organismen zur Folge haben.

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Untersuchungen dieser Arbeit zeigten, daß in biologisch produktiven Gebieten des Meerwassers eine Bilanzierung des Chroms nur unter Berücksichtigung des partikulär gebundenen Chroms möglich ist. Grund dafür ist, daß die reduzierte Form des Cr(VI) nicht wirklich gelöst, sondern kolloidal vorliegt (JOHNSON et al., 1992).

6.3.3.2 Vergleich der Chromspeziesverteilung im Oberflächenwasser mit der Verteilung von Cadmium und Kupfer

Wie für Chrom, wurden auch für Cadmium und Kupfer die Verteilungskoeffizienten K_D nach Gleichung G. 6 berechnet. Die ermittelten K_D -Werte nahmen in der Reihenfolge $Cr > Cu > Cd$ ab. In der Grönlandsee konnten für alle drei Elemente gemeinsame Maxima der Verteilungskoeffizienten bei $8^\circ W$ (Polarfront) und $4^\circ O$ (arktische Front) beobachtet werden (Abb. 61).

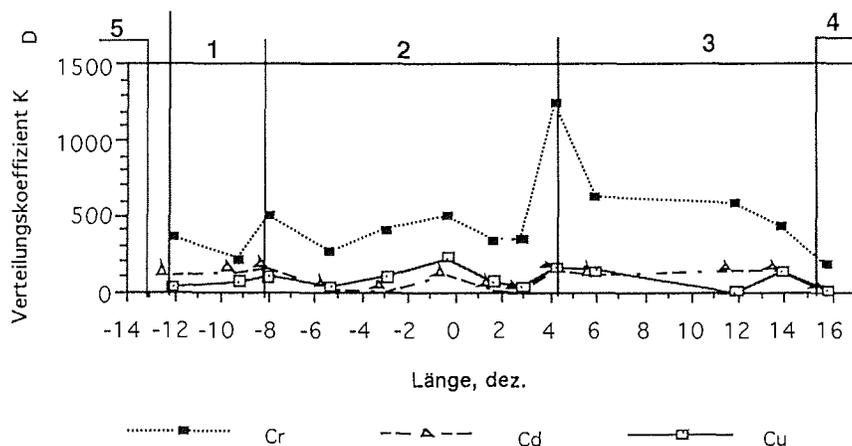


Abbildung 61: Vergleich der Verteilungskoeffizienten K_D für Cr, Cd und Cu im Oberflächenwasser der Grönlandsee.

1: Polarfront 2: Arktisches Oberflächenwasser 3: Atlantisches Wasser
4: Barentsseeschelfwasser 5: Polares Wasser E: Eiskante

Im partikelreichen Wasser auf dem grönländischen Schelf wurden für Cadmium die höchsten Verteilungskoeffizienten des gesamten Schnittes ermittelt. Kupfer lieferte hier nur sehr kleine K_D -Werte. Diese Unterschiede

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

waren vergleichbar mit den Untersuchungen von HELMERS (1991) in der Nordsee und im Nordatlantik. Er beobachtete in der partikelreichen Nordsee ebenfalls große Verteilungskoeffizienten für Cadmium und niedrige für Kupfer. Somit entsprachen die Änderungen der Kupferverteilung in der vorliegenden und in HELMERS Arbeit dem von BALLS (1989) beschriebenen Verhalten von Kupfer in Estuar- und Küstengewässern. In Tab. 42 sind die $\log_{10} K_D$ -Werte der vorliegenden Arbeit und Literaturdaten der Estuar- und Küstengewässer dargestellt. Daraus ist zu entnehmen, daß die für die Grönlandsee berechneten Verteilungskoeffizienten eher den theoretischen Berechnungen des Ozeans (MARTIN & WHITFIELD, 1983) ähneln als den K_D -Werten der Küstengewässer.

Tabelle 42: $\log_{10} K_D$ -Werte der Grönlandsee und Literaturdaten der Estuar- und Küstengewässer sowie theoretische Berechnungen.

Untersuchungsgebiet und Autor	Cd	Cu	Pb	Cr	Ni
Atlantik und Nordsee (HELMERS, 1991)	5,1 - 6,9	4,0 - 5,9	4,7 - 6,4	-	-
Engl. Estuar- und Küstengewässer (BALLS, 1989)	3,5 - 5,0	4,0 - 5,0	5,0 - 7,0	-	-
Schelde-Estuar (VALENTA et al., 1986)	4,5 - 5,0	4,9 - 5,0	6,2 - 6,5	-	-
Ostsee (KREMLING & PETERSEN, 1978)	4,4	4,9		-	-
Ozean [theoret. Berechnung] (MARTIN & WHITFIELD, 1983)	2,9	4,5	5,7	4,0	3,9
Grönlandsee (DIESE ARBEIT)	1 - 2,1	1 - 2,4	1,6 - 3,8	2,2 - 3,0	1,1 - 2,4

-: nicht bestimmt

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

In Abs. 6.3.1.3 wurde ein Zusammenhang zwischen der Verteilung der Chrom-Spezies im Oberflächenwasser der Grönlandsee mit der biologischen Produktivität angenommen. Hier soll nun der Frage nachgegangen werden, ob die Änderungen der Chromverteilung identisch mit denen des essentiellen Kupfers und des nährstoffähnlichen Cadmiums sind (BROECKER & PENG, 1982). Vergleichbare Änderungen würden für eine Aufnahme des Chroms durch das Plankton sprechen. Für die Gegenüberstellungen mit den Nährstoffkonzentrationen wurden die Gehalte von Cadmium und Kupfer durch den Salzgehalt (S) dividiert. Auf diese Weise konnten die hydrographischen Effekte als Ursache für die unterschiedlichen Verteilungen eliminiert werden.

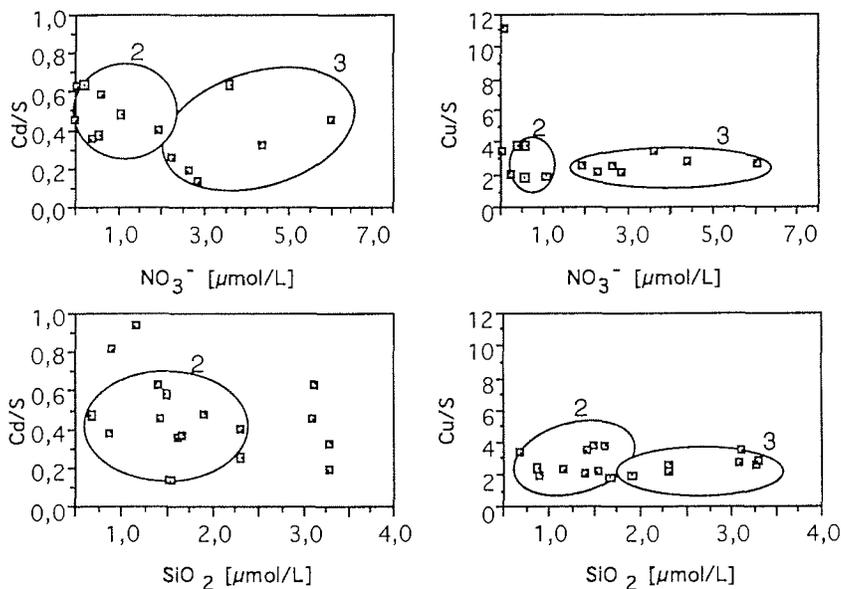


Abbildung 62: Vergleich der Kupfer/Salzgehalts- und Cadmium/Salzgehalts-Verhältnisse mit den Nährstoffen
2: Arktisches Oberflächenwasser 3: Atlantisches Wasser

Im Gegensatz zu den Untersuchungen des Chroms konnten für Cadmium und Kupfer über die Nährstoff-Verteilungen keine eindeutigen Zuordnungen zu verschiedenen Wassermassen gefunden werden. So waren bei variierenden Nitrat- und Silikat-Konzentrationen die Cd/S- und Cu/S-Verhältnisse nahezu konstant (Abb. 62). Bei einer Aufnahme von

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Cadmium und Kupfer durch biologisches Material würden in der produktionsreichen Polarfront geringe Gehalte dieser Elemente erwartet. Hier wurden aber bei 10°33' W bei minimalen Nährstoff-Gehalten sogar Maxima der Kupfer- und Cadmium-Konzentrationen ermittelt (Abs. 6.3.1.4).

Weitere Beweise für die unterschiedlichen Ursachen der Chrom-Spezies- und der Cadmium- und Kupfer-Verteilungen sind der Abb. 63 zu entnehmen. Im arktischen Oberflächenwasser und im atlantischen Wasser änderten sich die Konzentrationen der Cr(III)- und Cr(VI)-Spezies unabhängig von den Cadmium- und Kupfer-Gehalten.

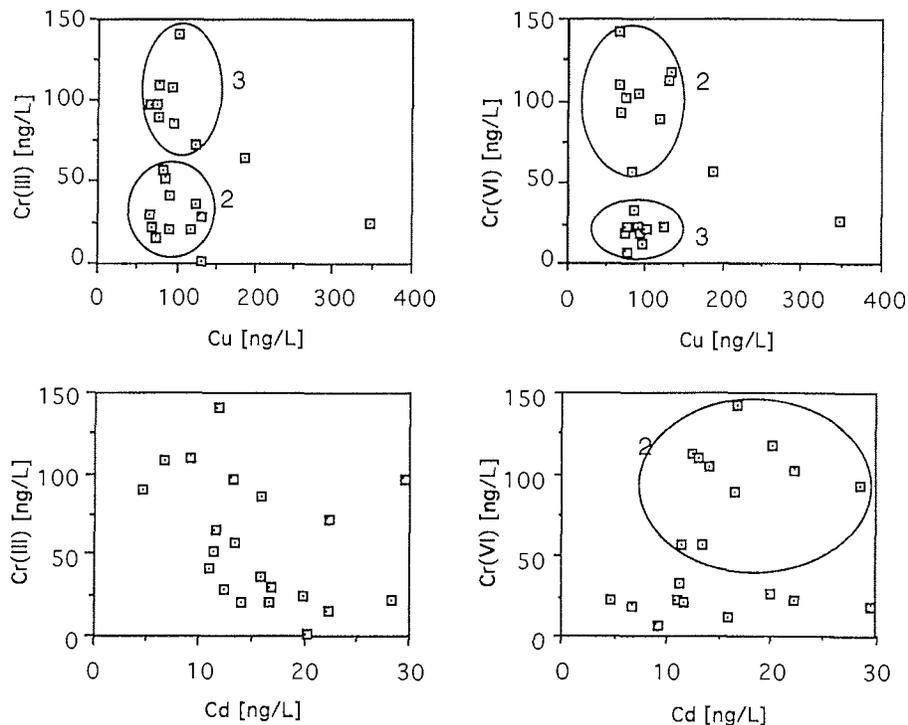


Abbildung 63: Vergleich der Cr(III)- und Cr(VI)-Gehalte mit Cadmium und Kupfer

2: Arktisches Oberflächenwasser 3: Atlantisches Wasser

Wie diese Auswertungen zeigten, waren die Verteilungen von Cadmium und Kupfer eng mit den hydrographischen Bedingungen verknüpft

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

(Abs. 6.3.1.4). Die Variationen der Cr(III)- und Cr(VI)-Konzentrationen im Oberflächenwasser sollte dagegen stärker durch den Einfluß biologischer Prozesse verursacht werden. Eine Aufnahme des Chroms durch Organismen konnte jedoch nicht bewiesen werden, da sich die Konzentrationen der Chrom-Spezies nicht analog denen des Cadmiums und Kupfers änderten. Folglich wurde die Abreicherung des Chroms aus der gelösten Phase des Meerwassers in biologisch produktiven Gebieten durch die Adsorption an partikulärem Material verursacht.

YEATS (1988) und YEATS & WESTERLUND (1991) stellten im Meerwasser der kanadischen Arktis reziproke Beziehungen zwischen den Kupfer-, Mangan- und Nickel-Konzentrationen und dem Salzgehalt fest. Sie führten das primär auf Süßwassereinträge aus abschmelzendem Eis und Landabflüssen zurück. In der Grönlandsee wurde das Meerwasser der Eisrandregion durch abschmelzendes Meereis beeinflusst. Dabei gelangte Chrom hauptsächlich in Form der Cr(III)-Spezies ins Oberflächenwasser (Abs. 6.3.3.3). Somit waren in dieser Region abschmelzendes Eis und die durch die hohe Konzentration des organischen Materials verursachte Reduktion des Cr(VI) für die Dominanz der Cr(III)-Spezies in der gelösten Phase verantwortlich. Diese biologischen und hydrographischen Bedingungen waren auch dafür verantwortlich, daß in der Polarfront die Elemente stärker in der partikulären Phase vorhanden waren. In der Polarfront treffen salzarme und salzreiche Wassermassen unter Ausbildung kleiner nicht permanenter Wirbel zusammen (VINJE, 1977; JOHANNESSEN, 1983). Hierbei kann es analog dem Übergang Flußwasser-Meerwasser zur Ausbildung von Trübungszonen mit verstärkter Partikelbildung kommen. CRANSTON & MURRAY (1980) zeigten im Laborexperiment sowie im Columbia-Estuar, daß Chrom in der Trübungszone aus dem Wasser abgereichert wird.

Aus diesen Darstellungen läßt sich folgern, daß die Chrom-Speziesverteilung im Oberflächenwasser sowohl von der Menge organischen Materials als auch von hydrographischen Bedingungen abhängig war. Für Cadmium und Kupfer bewirkten dagegen im wesentlichen hydrographische Effekte die Verteilungen.

6.3.3.3 Gegenüberstellung und Diskussion der Cr(VI)/Cr(III)-Verhältnisse von Schmelzwassertümpeln und Oberflächenmeerwasser

Chrom war in den Schmelzwassertümpeln um einen Faktor 2 - 3 gegenüber dem Meerwasser angereichert (Tab. 43). Theoretisch stellte somit abschmelzendes Eis eine Eintragsquelle des Chroms in das Meerwasser dar. Wegen der vergleichbaren Konzentrationen des gelösten Gesamtchroms von 120 - 127 ng/L führte der Eintrag des partikulär fixierten Chroms aus dem abschmelzenden Meereis jedoch nicht zur Anreicherung in der gelösten Phase des Oberflächenmeerwassers.

Tabelle 43: Vergleich der mittleren Konzentrationen [ng/L] des gelöst und partikulär fixierten Chroms in Schmelzwassertümpeln und Oberflächenmeerwasser.

Kompartiment	Cr part.	Cr ges.gel.	Cr(VI) gel.	Cr(III) gel.
Tümpel	184 ± 50*	127,8 ± 44,6	18,5 ± 8,8	107,0 ± 47,0
Polares Wasser	26,1**	120,0 ± 3,7	38,5 ± 26,2	81,7 ± 22,4
Polarfront	28,6 ± 2,5	68,5 ± 17,7	28,4 ± 5,3	40,1 ± 14,2

*: Daten aus 5 Tümpeln (Tab. A6)

** : 1 Meßwert

Chrom gelangt im wesentlichen durch terrigenen Materialeintrag in das Meereis (WOLLENBURG, 1993). Da es sich bei den terrigenen Chromquellen hauptsächlich um Chromit ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) und organisch komplexierte Verbindungen handelt (NRIAGU & NIEBOER, 1988), werden somit überwiegend Cr(III)-Verbindungen ins Eis eingebracht. Während der Eisdrift (GORDIENKO & LAKTIONOV, 1969) können zusätzliche Einträge durch trockene und nasse Deposition erfolgen. Wie in Kap. 6.1 und Abs. 2.5.3 erläutert wurde, lagern diese Prozesse ebenfalls überwiegend Cr(III)-Verbindungen auf den Meereisschollen ab. Sommerliche Schmelzvorgänge führen später zu Umlagerungen des im Eis eingeschlossenen Materials. Cr(III) kann sich dann in den aus geschmolzenem Schnee und Meereis bestehenden Tümpeln anreichern. Da Reduktionsreaktionen des thermodynamisch stabilen Cr(VI) zum kinetisch stabilen Cr(III) in den Tümpeln bei pH 5,6 - 6,8 sehr schnell erfolgen, lag dort das Cr(III)/Cr(VI)-Gleichgewicht auf der Seite des Cr(III). SCHROEDER & LEE (1975) stellten in Laborexperimenten fest, daß Cr(VI) in einer Zeitskala von Minuten bis

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Stunden durch Sulfid, Fe(II) und organische Verbindungen reduziert wird. Dagegen können jährlich nur 0,4 nM Cr(III) durch Sauerstoff und $2 \cdot 10^{-5}$ nM Cr(III) durch MnO_2 zu Cr(VI) oxidiert werden (VAN DER WEIJDEN & REITH, 1982). Organisch komplexierte Cr(III)-Verbindungen sind im Gegensatz zu anorganischen Cr(III)-Komponenten überhaupt nicht durch MnO_2 oxidierbar (NAKAYAMA et al., 1981). Wegen der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten von Cr(III) und Cr(VI) stellt sich folglich das Cr(VI)/Cr(III)-Gleichgewicht nur sehr langsam oder gar nicht ein. Die Wahrscheinlichkeit, daß Cr(VI) in den Tümpeln durch organische Materie reduziert wurde, war relativ gering. Hier war im Vergleich zum Meerwasser wesentlich weniger organisches Material vorhanden. Im leicht sauren Milieu der Tümpel waren daher analog der Reaktionen im Schnee eher eisenhaltige Partikel für die Cr(VI)-Reduktion verantwortlich. In der kanadischen Arktis ermittelten CAMPBELL & YEATS (1982) im Eis vierfach höhere Konzentrationen als im umgebenden Meerwasser. Theoretisch kann Fe(III) durch Sonneneinstrahlung unter Reduktion zu Fe(II) aus den Partikeln herausgelöst werden und dann im Wasser vorhandenes Cr(VI) reduzieren (KIEBER, 1992). Diese Reaktion sollte aber in den Tümpeln wegen der unterhalb der Nachweisgrenze liegenden Eisen-Konzentrationen nur eine sehr untergeordnete Rolle spielen. Das Ungleichgewicht zwischen Cr(III) und Cr(VI) kann in den Tümpeln durch Zufluß anorganischer und organisch komplexierter Cr(III)-Verbindungen beim fortschreitenden Schmelzprozess des Meereises und durch atmosphärische Depositionen verstärkt werden.

Aus dem Meereis werden Stoffe durch sommerliche Schmelzprozesse, durch Windeinflüsse sowie beim Auswaschen durch Wellen ins Oberflächenmeerwasser eingetragen (Abs. 5.1.3). In der produktiven Eisrandregion konnte überwiegend Cr(III) im Oberflächenwasser gemessen werden. Hier verschob der Cr(III)-Zufluß durch abschmelzendes Eis genauso wie die Reduktion des Cr(VI) durch organische Materie das Cr(III)/Cr(VI)-Gleichgewicht in Richtung Cr(III). Weiter östlich, in der Polarfront, wurde Cr(III) bei erhöhtem Anteil organischer Materie durch Adsorption an Partikel aus dem Oberflächenwasser abgereichert.

Die unterschiedlichen Prozesse für die Chrom-Speziesverteilung in Meereis und Meerwasser wurden des weiteren beim Vergleich der Tümpel und des arktischen Oberflächenwassers deutlich. Beide Kompartimente zeichneten sich durch geringe biologische Produktivität aus. Dennoch enthielt das

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

arktische Oberflächenwasser hauptsächlich die thermodynamisch stabilen Cr(VI)- und die Tümpel überwiegend die kinetisch stabilen Cr(III)-Verbindungen. In den Tümpeln war das saure Milieu für die Cr(III)-Dominanz verantwortlich. Im Meerwasser sollte bei pH 8,1 und einem Redoxpotential pE 12,5 das theoretische lg [Cr(VI)/Cr(III)]-Verhältnis unter der Voraussetzung, daß nur CrO_4^{2-} und $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2^+$ im Meerwasser vorliegen, 21,1 betragen (ELDERFIELD, 1970). Experimentell ergab sich im arktischen Oberflächenwasser aber ein Verhältnis von 0,5. Demzufolge sorgten auch hier organisch komplexierte Chromverbindungen sowie Redox-Reaktionen dafür, daß das Gleichgewicht in Richtung Cr(III) verschoben und somit das theoretische Verhältnis nicht erreicht wurde.

Im atlantischen Oberflächenwasser betrug die Gesamtchrom-Konzentration im Durchschnitt $139 \pm 68,4$ ng/L. Diese Werte waren vergleichbar mit den von JEANDEL & MINSTER (1987) im Nordatlantik gemessenen Konzentrationen von 152 ng/L. Die verglichenen Meeresgebiete unterschieden sich jedoch in der Spezieszusammensetzung. Während Cr(III) im atlantischen Oberflächenwasser der Grönlandsee dominierte, ermittelten JEANDEL & MINSTER im Nordatlantik in 50 m Tiefe überwiegend Cr(VI). Leider waren in der Studie keine Konzentrationen der Nährstoffe und des Chlorophyll *a* angegeben, die Hinweise über die Unterschiede liefern könnten. Möglicherweise ist die Diskrepanz der Untersuchungen mit der Entfernung des Cr(III) durch Adsorption an Partikel mit der Tiefe zu erklären. In der Grönlandsee muß für den Bereich östlich $15^\circ 48'$ O ein zusätzlicher Cr(III)-Eintrag aus abschmelzendem Eis mit dem Barentssee-schelfwasser angenommen werden.

Zusammenfassend ist für die Grönlandsee festzustellen, daß abschmelzendes Eis nicht zu erhöhten Chrom-Konzentrationen in der gelösten Phase des Oberflächenmeerwassers führt. Für die Verteilungen der Cr(VI)- und Cr(III)-Komponenten im Oberflächenwasser spielte der Eintrag aus dem Eis neben den Redox-Reaktionen an organischem Material dennoch eine wichtige Rolle. Beide Faktoren sorgten für die Dominanz der Cr(III)-Spezies im Oberflächenwasser.

6.3.3.4 Vergleich der Blei-, Cadmium-, Kupfer und Nickel-Konzentrationen in Schmelzwassertümpeln und im Oberflächenmeerwasser

Die meisten Metalle sind in den Schmelzwassertümpeln des Meereises gegenüber dem Meerwasser angereichert. Die Anreicherungen stammen aus der Inkorporation von partikulärem Material bei der Eisbildung sowie durch atmosphärische Spurenmetalleinträge während der Eisdrift. In der Baffin Bay wurden Cadmium, Eisen, Kupfer und Nickel in filtrierten und unfiltrierten Meereisproben gemessen und mit den Gehalten des Meerwassers verglichen (CAMPBELL & YEATS, 1982). In der Studie ergaben die filtrierten Eisproben zwanzigfache Kupfer- und fünffache Cadmium-Anreicherungen. In den unfiltrierten Proben erhöhte sich die Anreicherung des Kupfers im Eis auf das Dreißigfache. Die Nickel-Konzentrationen des Meerwassers sowie des filtrierten und unfiltrierten Eises waren in der Studie vergleichbar. Infolge sommerlicher Schmelzprozesse werden die im Eis eingelagerten Metalle in die Wassersäule überführt und erhöhen dabei die Konzentrationen im Meerwasser um mehr als das Doppelte (MELNIKOV, 1991). Die Gehalte der filtrierten Meerwasser- und Schmelzwassertümpelproben dieser Arbeit wurden gegenübergestellt. Dabei zeigte nur Blei leichte Anreicherungen gegenüber dem Meerwasser (Tab. 44). Nickel lag analog der Untersuchungen von CAMPBELL & YEATS (1982) in vergleichbaren Konzentrationen in Meerwasser und Eis vor. Die anderen Elemente waren im Meerwasser angereichert.

Tabelle 44: Vergleich der Elementgehalte [ng/L] der gelösten Phase in Schmelzwassertümpeln und Meerwasser der Eisrandregion.

Element	DIESE ARBEIT		POHL (1992)	
	Tümpel	Meerwasser	Tümpel	Meerwasser
Cd	16,3 ± 9,1	23,5 ± 13,1	2,5	21,3
Pb	62,7 ± 24,2	42,5 ± 10,6	110	6,2 - 103
Cu	118 ± 96	199 ± 94	18	190
Ni	208 ± 155	210 ± 93	-	-
Cr(III)	107 ± 47	113 ± 39	-	-
Cr(VI)	18,5 ± 8,8	41,2 ± 16,2	-	-
Cr ges.	127 ± 44	149 ± 35	-	-

-: wurde nicht bestimmt

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Blei gelangt überwiegend durch atmosphärische Prozesse in die Umwelt. Atmosphärisch bedingte Änderungen des Blei-Gehalts wirken sich auf die Konzentrationen des Oberflächenmeerwassers aus (JICKELLS, 1995). Auf der Meereisoberfläche kann es durch trockene und nasse Deposition zur Anreicherung von Blei kommen. Wie das Konzentrationsgefälle zwischen Schmelzwassertümpel ($62,7 \pm 24,2$ ng/L), polarem Wasser ($42,5 \pm 10,6$ ng/L) und arktischem Oberflächenwasser ($30,8 \pm 22,2$ ng/L) zeigte, wurde das im Meereis angereicherte Blei infolge sommerlicher Schmelzprozesse ins Oberflächenwasser abgegeben. POHL (1992) beobachtete 1989 und 1990 ebenfalls Konzentrationsunterschiede zwischen Meereis und Meerwasser in dieser Region. 1990 wurden im Oberflächenwasser der Eisrandregion niedrigere Blei-Konzentrationen (10,3 ng/L) nachgewiesen als im darauffolgenden Jahr (62 ng/L). Mit den hohen Blei-Gehalten des Meereises (110 ng/L) ließ sich die Konzentrationszunahme im Oberflächenwasser infolge von Schmelzvorgängen erklären. 1990 war die Eisschmelze weiter fortgeschritten.

Für Cadmium wurde als weiteres atmophile Element keine Anreicherung im Eis ermittelt. Hier sollte sich nur ein sehr geringer Unterschied zwischen filtrierten und unfiltrierten Proben ergeben, da Cadmium zu über 80 % in der gelösten Form vorliegt (ROHBOCK, 1981). Auch Kupfer, welches sowohl durch atmosphärische Prozesse als auch über die Flüsse in die Umwelt gelangt, war nicht in der gelösten Phase des Eises angereichert. Vergleichbares konnte POHL (1992) beobachten. Hier muß jedoch beachtet werden, daß Kupfer sich aus Aerosolen nur zu 40 - 70 % eluieren läßt. Untersuchungen unfiltrierter Proben sollten demzufolge eine Kupfer-Anreicherung im Meereis nachweisen.

Die Vergleiche der gelösten Nickel- und Kupfer-Konzentrationen der Tümpel mit den Gehalten von Meereissedimenten zeigten, daß in den Schmelzwassertümpeln im Eis eingeschlossenes Material angereichert wurde. Arktisches "sauberes" Meereis enthält im Gegensatz zu den Schmelzwassertümpeln Kupfer- und Nickel-Konzentrationen von nur 26 - 78 ng/L bzw. 24 - 76 ng/L (WOLLENBURG, 1993). Für Chrom wurde eine derartige Anreicherung in der gelösten Phase nicht beobachtet. Hier lagen die Konzentrationen der Tümpel im Schwankungsbereich der Gehalte des Meereises (57 - 154 ng/L).

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Wie aus obigen Ausführungen erkennbar ist, eignet sich die Gegenüberstellung der gelöst vorliegenden Metalle in verschiedenen Kompartimenten zur Bestimmung von Flußraten nur schlecht. Da aber gerade die wasserlöslichen Anteile biologisch verfügbar sind, ist es dennoch sinnvoll, die gelösten Spurenmetallgehalte zu erfassen und Änderungen zu dokumentieren. Hierbei war nur das atmosphärische Element Blei in den Schmelwassertümpeln gegenüber dem Meerwasser angereichert.

6.3.3.5 Literaturvergleich

Im folgenden sollen die erhaltenen Ergebnisse der Grönlandsee mit Hilfe von Daten aus der Literatur diskutiert werden (Tab. 45).

Tabelle 45: Vergleich der Metall-Konzentrationen im Oberflächenwasser der Grönlandsee [ng/L].

Region	Autor	Pb	Cd	Cu	Ni
1	a	42,5 ± 10,6	23,5 ± 13,7	193 ± 96	210 ± 93
	b	6,2 - 103	21,3 ± 7,8	190 - 317	258 - 346
2	a	52,7 ± 36,7	13,9 ± 5,1	154 ± 149	136 ± 258
	b	16,6	6,9 ± 1,7	95 - 127	182 - 234
3	a	30,8 ± 22,2	17,3 ± 5,3	155 ± 88	209 ± 110
	b	10,3 - 20,7	12,1 ± 2,2	95 - 127	181 - 234
4	a	47,7 ± 45,2	11,3 ± 7,8	94,7 ± 19,7	216 ± 109
	b	31,5 - 47	10,1 ± 1,8	95 - 127	182 - 234

1: Ostgrönländisches Schelf 2: Polarfront 3: Arktisches Oberflächenwasser

4: Atlantisches Wasser a: Diese Arbeit b: POHL (1992)

Die Gegenüberstellung dieser jeweils im Sommer im gleichen Gebiet mit gleicher Methode gewonnenen Daten zeigt, daß die Metall-Konzentrationen stark voneinander abweichen können. Wie in Abs. 6.3.1.3 dargestellt wurde, sind die Cadmium- und Kupfergehalte von den hydrographischen Verhältnissen des Meerwassers und die Blei-Konzentrationen von den atmosphärischen Einträgen abhängig. Schnelle Änderungen der hydrographischen und atmosphärischen Bedingungen können zu veränderten

6. Ergebnisse und Diskussion der Felduntersuchungen

Metall-Konzentrationen im Oberflächenwasser führen. Zur Verdeutlichung seien die starken Variationen der Nährstoff- und Spurenmetallgehalte im Oberflächenwasser der Grönlandsee an einer geographischen Position in einer Zeitskala von 24 Stunden bis 13 Tagen genannt (KRIEWS et al., 1995; KRIEWS, 1996 b). Folglich wirken abschmelzendes Eis, nasse und trockene Deposition sowie Prozesse in der Wassersäule (Wassermassenzufluß und -auftrieb) schnell und auf unterschiedliche Weise auf die Spurenmetall-Gehalte des Oberflächenmeerwassers ein. Zeitlich größerskalige Variationen der Metall-Konzentrationen ergeben sich aus der Saisonalität der Flußwassereinträge in die Arktis (ERICKSON, 1983). Mit jeder Probenahme wird folglich nur eine Momentaufnahme festgehalten. Vergleiche mit Literaturdaten sind aufgrund dieser Tatsachen nur bedingt und unter Kenntnis vieler Parameter (Nährstoff-Gehalte, Planktonblüte, hydrographische und atmosphärische Bedingungen, Jahreszeit der Untersuchungen, Eisschmelze) möglich. In Tab. 45 sind die Konzentrationen mit Ausnahme des Bleis und der Polarfront vergleichbar. Für alle Wassermassen der Grönlandsee ergaben diese Arbeit und die Untersuchung von POHL (1992) ähnliche Änderungen der Metall-Gehalte.

Bei Vergleichen der Elementgehalte verschiedener Gebiete, zur Ermittlung von Transporten, ist noch größere Vorsicht geboten. Werden dennoch die Konzentrationen des Cadmiums (Indikator für Verschmutzungen mit geringer adsorptiver Neigung) im Oberflächenwasser der Arktis miteinander verglichen, so verringern sich die Konzentrationen von den sibirischen Meeren und der norwegischen See in Richtung zentrale Arktis (Tab. 46).

Tabelle 46: Cadmium-Gehalt [ng/L] im Oberflächenmeerwasser der Arktis

Region	Cd	Autor
sibirische Meere	30 - 300	MELNIKOV, 1991
Barentssee	100 - 300	MELNIKOV, 1991
Östliche Arktis	8	MART et al., 1984
Zentrale Arktis	34	MOORE, 1981
Arktischer Ozean	17	DANIELSSON, et al., 1983
Grönlandsee	10 - 12	POHL, 1992
Norwegische See	22	DANIELSSON et al., 1985
Grönlandsee	15,5 ± 6,4	DIESE ARBEIT

Minimale Gehalte von 7 ng/L wurden im ostarktischen Ozean (MART et al., 1984) und maximale Konzentrationen von 30 - 300 ng/L in den sibirischen Meeren (Laptev-, Kara-, Ostsibirien- und Chukchi See) gemessen. Für Blei, Kupfer und Nickel liegen weniger Daten aus den verschiedenen Gebieten der Arktis vor. Hier gestalten sich Vergleiche viel schwieriger, da diese Elemente, mit Ausnahme des Kupfers, sehr partikelreaktiv sind und leicht aus der Wassersäule abgereichert werden können.

Chrom wurde bisher nur in 4 Tiefenprofilen im nordwestatlantischen Teil der Arktis gemessen (CAMPBELL & YEATS, 1981), wobei im Oberflächenwasser Konzentrationen von 170 - 270 ng/L ermittelt wurden. GEISLER (1992) ermittelte im Ostatlantik Cr(VI)-Konzentrationen von 100 - 210 ng/L. Weitere Konzentrationsangaben existieren für die equatoriale Region des Pazifiks (348 - 520 ng/L; GRIMAUD & MICHARD; 1974), den Nordpazifik (88 - 170 ng/L; CRANSTON & MURRAY, 1978) und den Nordatlantik (153 ng/L; JEANDEL & MINSTER, 1987). Die in dieser Arbeit nachgewiesenen Chrom-Konzentrationen von 52 - 260 ng/L lagen im Bereich der für die Arktis und den Atlantik gemessenen Werte. Die getrennte Bestimmung von Cr(VI) und Cr(III) erfolgte in dieser Arbeit erstmalig in der Arktis. Deshalb können diese Daten nur mit der Chromverteilung des Atlantik und Pazifiks verglichen werden. In der Grönlandsee variierte das Cr(VI)/Cr(III)-Verhältnis zwischen 0,2 in atlantischen Wassermassen und 3,2 im arktischen Oberflächenwasser. Aus Literaturdaten sind ohne Angabe über die Wassertiefe Verhältnisse des Pazifiks von 0,3 - 13 und des Atlantiks von 15 bekannt (NAKAYAMA, 1980; JEANDEL & MINSTER, 1987).

Zusammenfassend ist zu sagen, daß Konzentrationsvergleiche der Metalle unterschiedlicher Gebiete wegen der schnellen hydrographischen und atmosphärischen Bedingungen sehr vorsichtig interpretiert werden müssen. Unter diesen Voraussetzungen wurden für Cadmium die höchsten Gehalte in der Barentssee beobachtet. Die für die Grönlandsee erstmals ermittelten Chrom-Konzentrationen waren mit Daten des nordwestatlantischen Teils der Arktis, des Pazifiks und des Nordatlantiks vergleichbar.

7. Abschlußdiskussion

7.1 Verteilung des Chroms in der Arktis

Chrom gelangt als lithophiles Element im wesentlichen mit den Flüssen in die Ozeane. Auf diese Weise werden jährlich weltweit $1 - 2 \cdot 10^8$ mol gelöste und $400 \cdot 10^8$ mol partikuläre Chromverbindungen in die Ozeane eingetragen. Atmosphärische Depositionen partikulär fixierter und gelöster Chrom-Verbindungen spielen dagegen mit $0,7 \cdot 10^8$ mol/J nur eine untergeordnete Rolle (NRIAGU & NIEBOER, 1988).

Für die Arktis zeigen die Daten dieser Arbeit, daß Chrom hauptsächlich mit dem West-Spitzbergenstrom in den arktischen Ozean eingetragen wurde (Abb. 64).

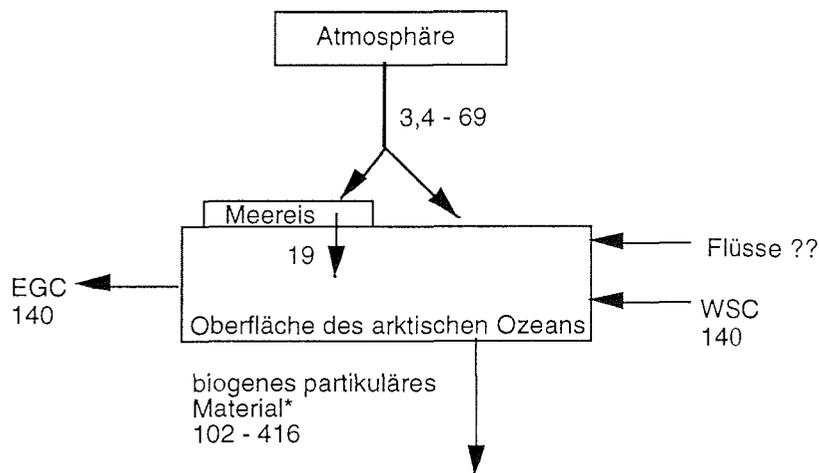


Abbildung 64: Flüsse des Chroms [10^8 g/J] im arktischen Ozean

EGC: Ost-Grönlandstrom

WSC: West-Spitzbergenstrom

*: Daten von JEANDEL & MINSTER, 1984; MAYER, 1988

Die Berechnung der Transportflüsse (F) erfolgte über G.7 aus den Produkten der jeweiligen Konzentration (C) und der jährlichen Zu- oder Abflußraten (A) (MART, 1983).

$$F = C \cdot A$$

G.7

7. Abschlußdiskussion

Die der Berechnung der Zu- und Abflüsse des Chroms im arktischen Ozean (Fläche: $12,26 \cdot 10^6 \text{ km}^2$; DIEDRICH et al., 1975) zugrundeliegenden Daten sind in Tab. 47 zusammengefaßt. Folgende Vereinfachungen wurden zur Erstellung dieses Flußschemas gemacht: Es wurde angenommen, daß die Niederschlagsraten von Ny-Ålesund auf die gesamt Arktis übertragbar sind. Die atmosphärischen Flüsse wurden unter der Voraussetzung berechnet, daß sich die Metalleinträge als nasse Depositionsrate zusammenfassen lassen. Die Einträge aus abschmelzendem Meereis stammen hauptsächlich durch strahlungsbedingte oberflächliche Schmelzprozesse.

Tabelle 47: Mittlere Chrom-Konzentrationen und Ein- und Ausflüsse der verschiedenen Kompartimente in den arktischen Ozean.

Kompartiment	Cr total	Ein- / Ausfluß
West-Spitzbergenstrom	139	3,2 Sv (A)
Niederschläge	80 - 1600	353 kg/m ² J (B)
Schmelzwassertümpel	310	500 kg/m ² * (C)
Ost-Grönlandstrom	120	3,7 Sv (D)

A: COACHMANN & AAGAARD (1974) B: DMNI (1995) C: EICKEN (1996)
D: TSCHERNIA (1980)

Wie aus Abb. 64 ersichtlich, beeinflussen atmosphärische Depositionen und Zuflüsse aus abschmelzendem Meereis die Chrom-Konzentrationen des arktischen Ozeans im Vergleich zum Eintrag durch den West-Spitzbergenstrom nicht merklich. Auf dem grönländischen Schelf wurde für die gelöste Phase die Wirkung des abschmelzenden Eises auf die Chromkonzentration des Oberflächenwassers näher untersucht (Abs. 6.3.3.3). Hierbei wurden vergleichbare Konzentrationen von 120 ng/L gemessen, womit sich die Ergebnisse der obigen Flußrechnungen bestätigten. Ein großer Eintrag von Frischwasser in den arktischen Ozean stammt aus den arktischen Flüssen ($3300 \text{ km}^3/\text{J}$; AAGAARD & CARMACK, 1989). Da die Chrom-Konzentrationen der arktischen Flüsse (Kap. 2.1) unbekannt sind, können für diese wichtigen Eintragsquellen keine Zuflußraten berechnet werden. Für Blei, Kupfer, Nickel und Zink wurden in den sibirischen Flüssen Lena, Ob, Kolyma, Yenisej Konzentrationen im µg/L-Bereich gemessen (MELNIKOV, 1991). Daher sollten dort auch die Chrom-Konzentrationen nicht zu vernachlässigen sein und somit auch nicht der

Eintrag in den arktischen Ozean. Der Austrag des Chroms aus dem Oberflächenwasser des arktischen Ozeans kann über die Bindung an biogenes partikuläres Material (JEANDEL & MINSTER, 1984; MAYER, 1988) sowie mit dem ausfließenden Ost-Grönlandstrom erfolgen. Die gesamten Zu- und Abflüsse können nicht gegeneinander aufgerechnet werden, da die Zuflußraten des Chroms über die Flüsse unbekannt sind.

Mit Hilfe der errechneten Flußraten werden weitere Beweise der in Abs. 6.3.3.3 diskutierten Ergebnisse zur Cr(VI)- und Cr(III)-Verteilungen im Ozean erhalten. Atmosphärisch werden überwiegend Cr(III)-Verbindungen deponiert (Abs. 2.5.3; Kap. 6.1). Im Meerwasser ist dagegen Cr(VI) die dominante Spezies (ELDERFIELD, 1970). Da die atmosphärische Deposition im Vergleich zum Zufluß durch den West-Spitzbergenstrom viel geringer ist, sollte Cr(III) nicht im Oberflächenwasser dominieren. Maximale Cr(VI)-Konzentrationen wurden jedoch nur bei geringer biologischer Aktivität im arktischen Oberflächenwasser beobachtet (Abs. 6.3.1.2). In produktionsreicheren Gebieten sowie im Oberflächenmeerwasser der Eisrandregion lag dagegen hauptsächlich Cr(III) vor. Für Cr(III) konnte eine atmosphärische Depositionsrate von $18,7 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{J}$ errechnet werden. Diese war vergleichsweise geringer als die Abflußrate von $53 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{J}$ durch abschmelzendes Eis. Cr(III) gelangt durch atmosphärische Prozesse und bei der Meereisbildung ins Eis (Abs. 6.3.3.3). Daher erfolgt, mit der Eisschmelze, bei der die aufliegende Schneedecke und ein Teil des Meereises entfernt werden, ein vergleichsweise größerer Austrag.

Ins Meereis gelangt Chrom hauptsächlich bei der Eisbildung auf den sibirischen Schelfen. Analysen von Meereissedimenten ergaben gut mit pelagischen und marinen Sedimenten übereinstimmende Chromgehalte von 48 - 81 mg/kg (WOLLENBURG, 1993). Für "sauberes" Meereis errechnete sich daraus eine Chrom-Konzentration von 57 - 153 ng/L bei einem Partikelgehalt von 1,2 - 1,9 mg/L geschmolzenem Eis. Werden diese Konzentrationen mit denen der Schmelzwassertümpel verglichen, so weisen letztere höhere Gehalte auf, da es infolge von Schmelzprozessen zur Umordnung und Anreicherung von sedimentiertem Material auf dem Eis kommt (Abs. 5.1.3). Die trockene und nasse Deposition von atmosphärischen Spurenstoffen bewirkt keine Anreicherung des Chroms in den Tümpeln, wie die vergleichbaren mittleren Gehalte der mit Material angereicherten Tümpel und des Schnees zeigten. Auf Spitzbergen wurde Chrom-im Schnee als Krustenelement definiert. Krustenhaltige Partikel

haben in der Regel einen Durchmesser von 10 - 50 μm (NRIAGU & NIEBOER, 1988). Sie unterliegen daher nicht in dem Maße dem Ferntransport wie kleinere überwiegend aus Hochtemperaturprozessen stammende Partikel. So zeigten auch visuelle Beobachtungen des Meereises nur geringe Sedimentanreicherungen an der Oberfläche (PFIRMANN, 1989; WOLLENBURG, 1993).

Die Kompartimente Meerwasser und Schnee unterschieden sich in der Zusammensetzung der gelösten und partikulär fixierten Chrom-Verbindungen (Abb. 65).

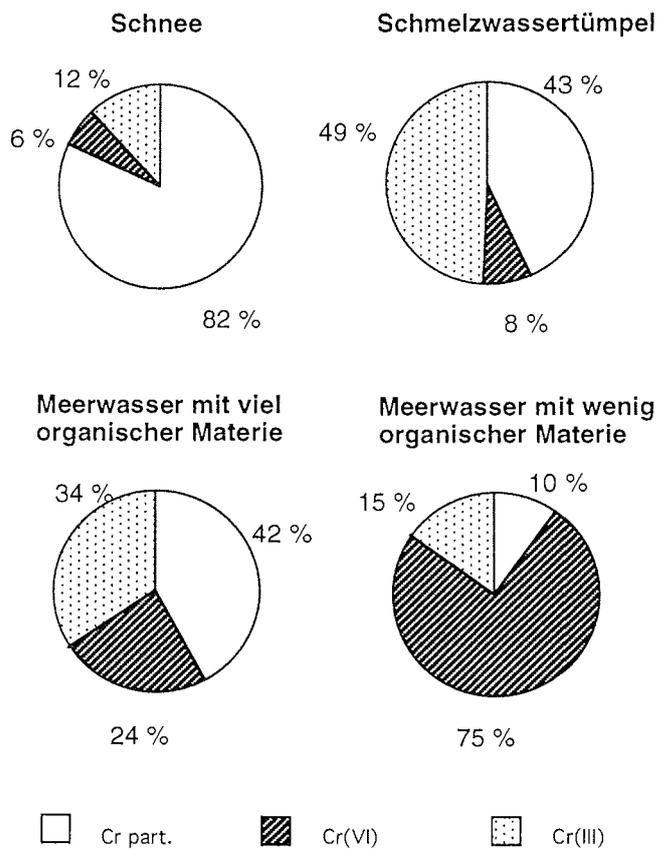


Abbildung 65: Durchschnittliche Verteilungen [%] der Chrom-Spezies in Meerwasser, Schmelzwassertümpel und Schnee.

Während Chrom im Meerwasser zu 58 - 90 % in der gelösten Form vorlag, wurden im Schnee nur 18 % ermittelt. Wie in Abb. 65 dargestellt ist, be-

stimmte im Schnee hauptsächlich die Cr(III)-Spezies den löslichen Anteil. Im Meerwasser kann jedoch die toxische Cr(VI)-Komponente dominieren. Deshalb sind hier stärkere Schädigungen von Organismen zu erwarten als durch abschmelzenden Schnee. Die Chromspeziation im Schnee ist dennoch nicht zu vernachlässigen, da an Partikel adsorbierte Metalle durch Schnee eluiert werden können. Auf Spitzbergen wurden natürliche Hintergrund-Konzentrationen gemessen, welche hauptsächlich als schwerlösliche Cr(III)-Verbindungen vorlagen. Anthropogen beeinflusste Proben sollten im Vergleich zum Krustenmaterial einen höheren Anteil löslichen Gesamtchroms sowie der Cr(VI)-Spezies aufweisen. Beispielsweise enthalten aus der Ferrochrom-Produktion emittierte Partikel 40 % eluierbare und somit bioverfügbare Cr(VI)-Komponenten (COX et al., 1985). In die Böden gelangende Chromverbindungen können dort in Abhängigkeit des Gehalts an organischem Material, des pH-Werts und des Redoxpotentials an weiteren Umwandlungsprozessen teilnehmen. Unter anaeroben Bedingungen kann es hier sogar zur Freisetzung schwerlöslicher Verbindungen kommen (BLOOMFIELD & PRUDEN, 1980).

8. Ausblick

Bei der Auswertung der Ergebnisse dieser Arbeit ergaben sich weitere Fragen, deren Beantwortung zum besseren Verständnis des biogeochemischen Chromkreislaufes beitragen könnten.

Im Schnee war Chrom hauptsächlich an Partikel adsorbiert. Spezies-Untersuchungen des partikulären Materials könnten zeigen, inwieweit Cr(VI) dort vorliegt. Dazu müßte das partikuläre Material einer sequentiellen Extraktion unterzogen werden. Durch eine Abfolge mehrerer Extraktionsmittel (Wasser und Säure) ist die Unterscheidung zwischen löslichem und unlöslichem Cr(VI) sowie zwischen löslichem und unlöslichem Cr(III) möglich (KLOCKOW et al. 1989). Diese Untersuchung erscheint im Hinblick auf anthropogene Einträge sehr nützlich, denn in Emissionen der Ferrochrom-Produktion konnte ein Cr(VI)-Anteil von 40 % gemessen werden (COX et al., 1985). Wie in Abs. 6.1.4 gezeigt wurde, verringerte sich in den Totaldepositionsproben der gelöste Anteil des Gesamtchroms bei zunehmenden Eintrag trocken deponierten Materials. Nach GATZ & CHU (1986) weisen Naßdepositionsproben einen höheren löslichen Metallgehalt auf als Totaldepositionsproben. Hier könnten Experimente, bei denen nur naß deponierte Elemente untersucht werden, Aufschluß darüber geben, ob sich die Chrom-Speziesverteilung entscheidend ändert. Möglicherweise ergibt sich somit ein höherer Eintrag der toxischen Cr(VI)-Komponente. Zusammen mit der sequentiellen Extraktion des partikulären Materials könnten daraus weitere Hinweise über die Bioverfügbarkeit des Cr(VI) erhalten werden.

Im Meerwasser wurde anhand der Nährstoffverteilung eine mögliche Chromaufnahme durch biologisches Material postuliert (CRANSTON & MURRAY, 1978; CAMPBELL & YEATS, 1981). In dieser Arbeit wurde in der produktiven Polarfront bei minimalen Nährstoffkonzentrationen ebenfalls eine Abreicherung des Chroms im Oberflächenwasser festgestellt. Die Konzentrationen des essentiellen Kupfers und des nährstoffähnlichen Cadmium änderten sich aber nicht analog des Chroms. Somit konnte die eingangs gemachte Annahme der biologischen Aufnahme nicht eindeutig bewiesen werden. Hier könnten Laborexperimente mit chromdotiertem Meerwasser zeigen, ob Algen und andere marine Organismen Chrom inkubieren.

Die in dieser Arbeit ermittelten Flußraten wurden aus Daten eines Jahres erstellt. Dabei wurde festgestellt, daß sich die Metall-Konzentrationen des Meerwassers und der Totaldepositionsproben innerhalb kurzer Zeitabstände bzw. Entfernungen unterscheiden können. Durch längere Meßreihen könnten diese Streuungen besser gemittelt und interpretiert werden und damit der biogeochemische Kreislauf der Metalle, insbesondere des Chroms, besser verstanden werden.

9. Literaturverzeichnis

Aagaard, K. und Carmack, E.C. (1989): The role of sea ice and other fresh water in the arctic circulation. *J. Geophys. Res.*, 94, 14485-14498.

Abdullah, M., Barrett, J., Kormoh, M. und O'Brien, P. (1983): Synthetic and kinetic studies of chromium (III) complexes of biological relevance. In: Some recent developments in the chemistry of chromium, molybdenum and tungsten. University of Sussex, Oilworth, J.R. und Lappert, M.F. (Hrsg.), 50-52.

Abu-Saba, K.E. und Flegal, A.R. (1995): Chromium in San Francisco Bay: Superposition of geochemical processes causes complex spatial distributions of redox species. *Mar. Chem.*, 49, 189-199.

Abwasserabgabengesetz (AbwAG), § 3 Absatz 1, November 1990: zitiert nach Andrie, C.M. und Broekaert, J.A.C. (1994). *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 42, 1140-1146.

Ahern, F., Eckert, J.M., Payne, N.C. und Williams, K.L. (1985): Speciation of chromium in sea water. *Anal. Chim. Acta*, 175, 147-151.

Andrés Hernández, M.D. (1996): Verteilung und Dynamik anorganischer Stickstoffverbindungen in der Troposphäre mittlerer Breiten und der Arktis. Dissertation, Fachbereich Biologie/Chemie der Universität Bremen und *Ber. Polarforsch.*, 184, 1-194.

Andrie, C.M. und Broekaert, J.A.C. (1993): Speciation of Cr(III) and Cr(VI) by reversed phase high performance liquid chromatography using UV-detection. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 346, 653-658.

Andrie, C.M. und Broekaert, J.A.C. (1994): Speziation von Cr(III) und Cr(VI). *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 42, 1140-1146.

Arctic Pilot (1990): Svalbard and Jan Mayen, Nr. 7, 2. Auflage, The Norwegian Hydrographic Service and Norwegian Polar Research Institute, Oslo, 54-69.

- Armstrong, F.A.J., Stearns, C.R. und Strickland J.D.H., (1967): The measurements of upwelling and subsequent biological processes by means of a Technicon Autoanalyzer and associated equipment. *Deep Sea Res.*, 14, 381-389.
- Arpadjan, S. und Krivan, V. (1985): Preatomization separation of chromium (III) from chromium (VI) in the graphite furnace. *Anal. Chem.*, 58, 2611-2614.
- Balls, P.W. (1989): The partition of trace metals between dissolved and particulate phases in european coastal waters: a compilation of field data and comparison with laboratory studies. *Neth. J. Sea Res.*, 23, 7-14.
- Bauerfeind, E., Bröckel v., K., Donner, G., Haupt, O., Wächter, S. und Wiedemann, T. (1995): Pelagische Prozesse und vertikaler Partikelfluß im Europäischen Nordmeer. In: Die Expedition Arktis X/1 des Forschungsschiffes "Polarstern" 1994, Fahrbach, E. (Hrsg.), *Ber. Polarforsch.*, 181, 50-56.
- Beceiro-Gonzalez, E., Barciela-Garcia, J., Bermejo-Barrera, P. und Bermejo-Barrera, A. (1992): Separation of Cr(III) and Cr(VI) using complexation of Cr(III) with 8-hydroxyquinoline and determination of both species in waters by ETA-AAS. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 344, 301-305.
- Benes, P. und Steinnes, E. (1975): Migration forms of trace elements in natural fresh waters and the effect of the water storage. *Water Res.*, 9, 741-749.
- Bergmann, H. und Hardt, K. (1979): Analysis of dissolved Cr³⁺ and Cr⁶⁺ in water by APDC-MIBK extraction and atomic absorption spectrometry. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 297, 381-383.
- Bliefert, C. (1995): *Umweltchemie*, Verlag-Chemie, Weinheim, 336-353.
- Bloomfield, C. und Pruden, G. (1980): The behaviour of Cr(VI) in soil under aerobic and anaerobic conditions. *Environ. Poll.*, 23 A, 103-114.
- Bode, H. und Neumann, F. (1959): Untersuchungen über Dithiocarbamate. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 169, 410-416.

9. Literaturverzeichnis

- Boutron, C.F., Bolshov, M.A., Koloshnikov, V.G., Patterson, C.C. und Barkov, N.I. (1990): Direct determination of lead in Vostock Antarctic ancient ice by Laser Excited Atomic Fluorescence Spectrometry. *Atmos. Environ.*, 7, 1797-1800.
- Boutron, C.F., Ducroz, F.M., Görlach, U., Jaffrezo, J.-L., Davidson, C.I. und Bolshov, M. (1993): Variations in heavy metal concentrations in fresh Greenland snow from January to August 1989. *Atmos. Environ.*, 27A, 2773-2779.
- Boutron, C.F., Görlach, U., Candelone, J.P., Bolshov, M.A. und Delmas, R. (1991): Decrease in anthropogenic lead, cadmium and zinc in Greenland snow since the late 1960s. *Nature*, 353, 153-156.
- Bredthauer, U., Agger, J. und Dannecker, W. (1995): Bestimmung von Schwermetallkonzentrationen im Spuren- und Ultraspurenbereich in den Probenmatrices Regen, Meerwasser und Fischleber mit der FI-GFAAS-Kopplung. In: CANAS'95, Colloquium Analytische Atomspektroskopie, Welz, B. (Hrsg.), 299-305.
- Broecker, W.S. und Peng, T.-H. (1982): *Tracers in the sea*. Eldigio Press, New York, 215-222.
- Bruland, K.W., Knauer, G.A., Martin, J.H. (1978): Cadmium in the northeast, Pacific water. *Limnol. Oceanogr.*, 23, 618-625.
- Budeús, G., Plugge, R., Ronski, S. und Zwierz M. (1995): Schichtung und Zirkulation der Grönlandsee. In: Die Expedition Arktis X/1 des Forschungsschiffes "Polarstern" 1994, Fahrbach, E. (Hrsg.), *Ber. Polarforsch.*, 181, 31-33.
- Campbell, J.A. und Yeats, P.A. (1982): The distribution of manganese, iron, nickel, copper and cadmium in the waters of Baffin Bay and the Canadian Arctic Archipelago. *Oceanol. Acta*, 4, 161-168.
- Campbell, J.A. und Yeats, P.A. (1981): Dissolved chromium in the Northwest Atlantic Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 37, 38-54.

- Carlson, T.N. (1981): Speculations on the movement of polluted air to the Arctic. *Atmosph. Environ.*, 15, 1473-1477.
- Carstens, M. (1994): The ecology of Arctic melt ponds. In: Die Nordostwasser-Polynia-Expedition 1993. Wissenschaftlicher Fahrtbericht über die "Polarstern" Reisen ARIX/2 und 3, die USCG "Polar Sea" Reise NEWP und die NEWLand Expedition, Hirche, H.-J. und Kattner, G. (Hrsg.), *Ber. Polarforsch.*, 142, 80-81.
- Carstens, M. (1995): Ökologische Untersuchungen an Schmelzwassertümpeln. In: Die Expedition Arktis X/1 des Forschungsschiffes "Polarstern" 1994, Fahrbach, E. (Hrsg.), *Ber. Polarforsch.*, 181, 23-25.
- Carstens, M. (1996): Pers. Mitteilung.
- Chester, R., Bradshaw, G.F. und Corcoran, P.A. (1994): Trace metal chemistry of the North Sea particulate aerosol; concentrations, sources and sea water fates. *Atmosph. Environ.*, 28, 2873-2883.
- Chester, R., Murphy, K.J.T. und Lin, F. (1989): A three stage sequential leaching scheme for the characterization of the sources and environmental mobility of trace metals in the marine aerosol. *Environ. Technol. Lett.*, 10, 887-900.
- Chester, R., Murphy, K.J.T., Lin, F.J., Berry, A.S., Bradshaw, G.A. und Corcoran, P.A. (1993): Factors controlling the solubilities of trace metals from non-remote aerosols deposited to the sea surface by the 'dry' deposition mode. *Mar. Chem.*, 42, 107-126.
- Coachmann, L.K. und Aagaard, K. (1974): Physical oceanography of the Arctic and Subarctic seas. In: *Marine geology and oceanography of the Arctic Seas*, Hermann, Y., Springer-Verlag, New York, 1-72.
- Cotton, F.A. und Wilkinson, G. (1982): *Anorganische Chemie*. 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 742-751.
- Cox, A., Cook, I.G. und McLeod, C.W. (1985): Rapid sequential determination of chromium (III)- chromium (VI) by flow injection analysis inductively coupled plasma. *Analyst*, 110, 331-333.

9. Literaturverzeichnis

- Cox, X.B. , Linton, R.W. und Butler, F.E. (1985): The determination of chromium speciation in environmental particles. Multitechnique study of ferrochrome smelter dust. *Environ. Sci. Technol.*, 19, 345-352.
- Cranston, R.E. (1983): Chromium in Cascadia Basin, northeast Pacific Ocean, *Mar. Chem.*, 13, 109-125.
- Cranston, R.E. und Murray, J.W. (1978): The determination of chromium species in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 99, 275-282.
- Cranston, R.E. und Murray, J.W. (1980): Chromium species in the Columbia River and estuary. *Limnol. Oceanogr.*, 25, 1104-1112.
- Crosmun, S.T. und Muller, Th. R. (1975): The determination of chromium (VI) in natural waters by Differential Pulse Polarography. *Anal. Chim. Acta*, 75, 199-205.
- Cunnigham, W.C. und Zoller, W.H. (1981): The chemical composition of remote area aerosols. *J. Aerosol. Sci.*, 12, 367-384.
- Danielsson, L.G. und Westerlund, S. (1983): Trace metals in the Arctic Ocean. In: Trace metals in seawater, Wong, C.S., Boyle, E.A., Bruland, W.K. und Goldberg, E.D. (Hrsg.), Plenum Press, New York, 85-95.
- Danielsson, L.G., Magnusson, B. und Westerlund, S. (1978): An improved metalextraction procedure for the determination of trace metals in sea water by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization. *Anal. Chim. Acta*, 98, 47-57.
- Danielsson, L.G., Magnusson, B. und Westerlund, S. (1985): Cadmium, copper, iron, nickel and zinc in the North-East Atlantic Ocean. *Mar. Chem.*, 17, 23-41.
- Danielsson, L.G., Magnusson, B., Westerlund, S. und Zhang, K. (1982): Trace metal determinations in estuarine waters by electrothermal atomic absorption spectrometry after extraction of dithiocarbamate complexes into freon. *Anal. Chim. Acta*, 144, 189-195.

Davidson, C.I., Chu, L., Grimm, T.C., Nasta, M.A. und Qamoos, M.P. (1981): Wet and dry deposition of trace elements onto the Greenland ice sheet. *Atmosph. Environ.*, 15, 1429-1437.

Davison, R.L., Natusch, D.F.S., Wallace, J.R. und Evans, C.A.Jr. (1974): Trace elements in fly ash. Dependence of concentration on particle size. *Environ. Sci. Technol.*, 13, 1107-1113.

de Mora, S.J., Whitehead, R.F. und Gregory, M. (1994): The chemical composition of glacial melt water ponds and streams on the McMurdo Ice Shelf, Antarctica. *Antarctic Science*, 6, 17-27.

Delmas, V. und Jones, H.G. (1987): Wind as a factor in the direct measurement of dry deposition of acid pollutants to snowcovers. In: *Seasonal snowcovers: Physics, Chemistry, Hydrology*, Jones H.G. und Orville-Thomas (Hrsg.), NATO ASI Series C, Vol.211, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 321-336.

Dietrich, G., Kalle, K., Krauss, W. und Siedler, G. (1975): *Allgemeine Meereskunde - Eine Einführung in die Ozeanographie*. 3. Auflage, Verlag Bornträger, Berlin-Stuttgart, 1-3.

DMNI-Rapport (1990): Det Norske Meteorologiske Institutt, 39/90 Klima, 1-40.

Dorten, W.S., Valenta, P., Nürnberg, H.W. (1984): A new photo-digestion device to decompose organic matter in water. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 28, 301-323.

Drbal, K., Elster, J. und Koma'rek, J. (1992): Heavy metals in water, ice and biological material from Spitsbergen, Svalbard. *Polar Res.*, 11, 99-101.

Dyg, S. und Cornelis, R. (1994): Development and interlaboratory testing of aqueous and lyophilized Cr(III) and Cr(VI) reference materials. *Anal. Chim. Acta*, 286, 297-308.

- Dyg, S., Cornelis, R., Griepink, B. und Verbeeck, P. (1990): Stability study of Cr(III) and Cr(VI) in water for production of an aqueous chromium reference material. In: NATO ASI Series, G23, Metal speciation in the environment, Broekaert, J.A.C., Gücer, S. und Adams, F. (Hrsg.), Springer-Verlag, Heidelberg, 361-377.
- Eberlein, K. und Kattner, G. (1987): Automatic method for the determination of ortho-phosphate and total dissolved phosphorus in the marine environment. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 326, 354-357.
- Eckert, J.M., Stewart, J.J., Waite, T.D., Szymczak, R. und Williams, K.L. (1990): Reduction of chromium (VI) at sub- $\mu\text{g l}^{-1}$ levels by fulvic acid. *Anal. Chim. Acta*, 236, 357-362.
- Eicken, H. (1994): Structure of under-ice melt ponds in the central Arctic and their effect on the sea-ice cover. *Limnol. Oceanogr.*, 39, 682-694.
- Eicken, H. (1996): Pers. Mitteilung.
- Elderfield, H. (1970): Chromium speciation in sea-water. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 46, 10-16.
- Environmental Protection Agency Office of solid waste and emergency response (EPA) (1982): Methode 7197.
- Erickson, P.E. (1983): Seasonal distribution of Cu, Cd and Zn near the Issungnak artificial island in the Canadian Beaufort Sea. *Heavy Metal in the Environment*, 1262-1265.
- Fjerdingsstad, E., Vanggaard, L., Kemp, K. und Fjerdingsstad, E. (1978): Trace elements of red snow from Spitsbergen with a comparison with red snow from East-Greenland (Hudson land). *Arch. Hydrobiol.*, 84, 120-134.
- Flyger, H. und Heidam, N.Z. (1978): Ground level measurements of the summer tropospheric aerosol in Northern Greenland. *J. Aerosol. Sci.*, 9, 157-168.

Freimann, P., Schmidt und D. Schomaker, K. (1983): Mercos - A simple teflon sampler for ultratrace metal analysis in seawater. *Mar. Chem.*, 14, 43-48.

Fuhrmann, G.F. (1994): *Allgemeine Toxikologie für Chemiker*. Teubner Studienbücher, Stuttgart, 146-150.

Gafafer, W.M. (1953): *Health of Workers in the Chromate Producing Industry*. U.S. Fed. Public Health Service Pub., 192.

Gardner, M. und Gunn, A. (1989): The effect of natural ligands on trace metal partitioning. *Chemosphere*, 19, 1251-1259.

Gardner, M.J. und Ravenscroft, J.E. (1996): Determination of chromium(III) and total chromium in marine waters. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 354, 602-605.

Gatz, D.F. und Chu, L.-C. (1986): Metal solubility in atmospheric deposition In: *Toxic metals in the atmosphere*, Nriagu, J.O. und Davidson, C.I. (Hrsg.), *Advances in Environmental Science and Technology*, 17, Wiley and sons, New York.

Gauglhofer, J. (1984): Chrom. In: *Metalle in der Umwelt*, Merian, E. (Hrsg.), Verlag-Chemie, Weinheim, 409-424.

Gefahrstoffe 1989. Universum Verlagsanstalt, 56.

Geisler, C.-D. (1992): Wertigkeitsspezifische Bestimmung von Chrom im Meerwasser mit Hilfe der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse. Dissertation, Fachbereich Chemie der Universität Hamburg, 1-134.

Giese, H., Kriews, M. und Schrems, O. (1996): Bestimmung von Cr(III) und Cr(VI) mittels GFAAS nach Trennung durch Flüssig-flüssig-Extraktion. In: *CANAS'95, Colloquium Analytische Atomspektroskopie*, Welz, B. (Hrsg.), 419-423.

Glowacki, P. und Leszkiewicz, J. (1994): Physico-chemical properties of precipitation and snow cover in Spitsbergen in the winter season 1992/1993. XXI Polar Symposium, Warschau.

9. Literaturverzeichnis

- Goldberg, E.D., Baker, M. und Fox, D.L. (1952): Microfiltration in oceanographic research 1. J. Mar. Res., 11, 194-204.
- Golimowski, J., Valenta, P. und Nürnberg, H.W. (1985): Trace determination of chromium in various water types by adsorption differential pulse voltammetry. Fresenius Z. Anal. Chem., 322, 315-322.
- Gordienko, P.A. und Laktionov, A.F. (1969): zitiert nach Pfirmann et al. (1989): Polar Res., 7, 59-66.
- Görlach, U. und Boutron, C.F. (1991): Heavy metal concentrations in surface snow from central Greenland. Heavy metals in the Environment, Edingburgh CEP consultants, 24-28.
- Götz, A. und Heumann, K.G. (1988): Chromspurenbestimmungen in anorganischen, organischen und wäßrigen Proben mit der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse. Fresenius Z. Anal. Chem., 331, 123-128.
- Graedel, T.J. und Crutzen, P. (1994): Chemie der Atmosphäre - Bedeutung für Klima und Umwelt. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, 89-91.
- Grasshoff, K. Erhardt, M. und Kremling, K. (1983): Methods of Seawater Analysis. Verlag Chemie, Weinheim, 174-183.
- Greenwood, N.N. und Earnshaw, A. (1984): Chemistry of the elements, Pergamon Press, 1167-1211.
- Grimaud, D. und Michard, G. (1974): Concentration du chrome dans deux profiles de l'Océan Pacifique. Mar. Chem. 2, 229-237.
- Großmann, D. (1990): Untersuchung über Leistung und Grenzen der Elementanalytik mit protoneninduzierter Röntgenemission. Dissertation, Fachbereich Physik, Universität Hamburg.
- Harzdorf, C. (1990): Spurenanalytik des Chroms, Analytische Chemie für die Praxis. Hulpke, H., Hartkamp, H. und Tölg, G. (Hrsg.), Thieme, Stuttgart, 1-122.

Havezov, I. (1996): Atomic absorption spectrometry (AAS) - a versatile and selective detector for trace element speciation. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 355, 452-456.

Heintz, A. und Reinhardt, G. (1991): *Chemie und Umwelt*, Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden.

Helmers, E. (1991): Untersuchung zur horizontalen Verteilung ausgewählter Spurenmetalle im Atlantischen Ozean. Dissertation, Fachbereich Biologie/Chemie der Universität Bremen.

Hem, J.D. (1977): Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 527-538.

Heumann, K.G. (1990): Elemental species analyses with isotope dilution mass spectrometry. In: *Metal speciation in the environment*, Broekaert, J.A.C., Güçer, S. und Adams, F. (Hrsg.), NATO ASI Series G, Vol. 23, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 153-169.

Hjelle, A. (1993): *Geology of Svalbard*. Polarhandbok Nr.7, Norsk Polar Institutt, Oslo, 97-105.

Holleman, A.F. und Wiberg, E. (1985): *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 91.- 100. verbesserte und stark erweiterte Auflage von N. Wiberg. W. de Gruyter, Berlin, New York, 1081-1095.

Hong, S., Candelone, J.-P., Patterson, C.C. und Boutron, C.F. (1994): Greenland Ice evidence of lead pollution two millennia ago by greek and roman civilizations. *Science*, 265, 1841-1843.

Hong, S., Candelone, J.-P., Patterson, C.C. und Boutron, C.F. (1996): History of ancient copper smelting pollution during roman and medieval times recorded in Greenland Ice. *Science*, 272, 246-248.

Jaworowski, Z. (1989): *Pollution of the Norwegian Arctic: A review*. Norsk Polarinstitut Rapportserie, 55, Oslo, 1-70.

9. Literaturverzeichnis

- Jeandel, C. und Minster, J.-F. (1984): Isotope dilution measurement of organic chromium (III) and total chromium in seawater. *Mar. Chem.*, 14, 347-364.
- Jeandel, C. und Minster, J.-F. (1987): Chromium behavior in the ocean: Global versus regional processes. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 1, 131-154.
- Jensen, D. und Blödorn, W. (1995): Vereinfachte Speziesanalytik durch Kopplung von Ionenchromatographie mit ICP-OES und ICP-MS. *GIT Fachz. Lab.*, 7, 654-661.
- Jickells, T. (1995): Atmospheric inputs of metals and nutrients to the oceans: their magnitude and effects. *Mar. Chem.*, 48, 199-214.
- Johannessen, O.M. (1986): Brief overview of physical oceanography. In: *The Nordic Seas*, Hurdle, G. (Hrsg.), Springer Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, Tokyo, 103-128.
- Johannessen, O.M., Johannessen, J.A., Morison, J., Farrelly, B.A. und Svendsen, E.A.S. (1983): Oceanographic conditions in the marginal ice zone north of Svalbard in early fall 1979 with emphasis on mesoscale process. *J. Geophys. Res.* 88, 2755-2769.
- Johnson, C.A., Sigg, L. und Lindauer, U. (1992): The chromium cycle in a seasonally anoxic lake. *Limnol. Oceanogr.*, 37, 315-321.
- Junge, C.E. (1977): Processes responsible for trace content in precipitations. In: *Isotopes and impurities in snow and ice*. Proc. IUGG Symp., Grenoble, 118, 63-77.
- Kieber, R.J. und Helz, G.R. (1992): Indirect photoreduction of aqueous chromium (VI). *Environ. Sci. Technol.* 26, 307-312.
- Klockow, D., Kaiser, R.D., Kossowski, J., Larjava, K., Reith, J. und Siemens, V. (1990): Metal speciation in flue gases, work place atmospheres and precipitation. In: *Metal speciation in the environment*, Broekaert, J.A.C., Güçer, S. und Adams, F. (Hrsg.), NATO ASI Series G, Vol. 23, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 409-433.

- Knutson, E.O. und Stockham, J.D. (1974): Aerosol scavenging by snow. Comparison of single-flake and entire-snowfall results. In: Precipitation Scavenging (1974), Semonin, R.G. und Beadle, R.W. (Hrsg.), Technical Information Center Energy Research and Development Administration, 195-205.
- Koroleff, F. (1969): Direct determination of ammonia in natural waters as indophenol blue. Coun. Meet. Int. Coun. Explor. Sea, C.M.-ICES/C: 9.
- Kremling, K. (1983): Trace metal fronts in European shelf waters. Nature, 303, 225-227.
- Kremling, K. und Petersen, H. (1978): The distribution of Mn, Fe, Zn, Cd and Cu in Baltic seawater: a study on the basis of one anchor station. Mar. Chem., 6, 155-170.
- Kremling, M., Olafson, J., Andrae, M.O. und Koroleff, F. (1983): Determination of trace metals. In: Method of seawater analysis, Grasshoff, K., Ehrhardt, M., Kremling, M. (Hrsg.), 2.Aufl., Verlag Chemie Weinheim, 198-246.
- Kriews, M. (1992): Charakterisierung mariner Aerosole in der Deutschen Bucht sowie Prozeßstudien zum Verhalten von Spurenelementen beim Übergang Atmosphäre/Meerwasser. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: Schriftenreihe Angewandte Analytik Bd. 15, Dannecker, W. (Hrsg.), Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, 1-236.
- Kriews, M. (1995): Pers. Mitteilung.
- Kriews, M. (1996a): Pers. Mitteilung.
- Kriews, M. (1996b): Variability of heavy metal concentrations in an area of 150 km² at the Greenland Shelf (in Vorbereitung).
- Kriews, M. Giese, H. und Schrems, O. (1996): Bestimmung von Schwermetallen in Schnee und Eis der Arktis. In: CANAS'95, Colloquium Analytische Atom-spektroskopie, Welz, B. (Hrsg.), 521-529.

Kriews, M. und Schrems, O. (1995): Pollution analysis in the Arctic: Determination of Heavy Metals in deposition samples from Spitsbergen. In: Conference Proceedings Heavy Metals in the Environment, 1, 371-374.

Kriews, M., Giese, H., Michel, A. und Hollmann, B. (1995): Spurenmetalle und Nährstoffe im europäischen Nordmeer. In: Die Expedition Arktis X/1 des Forschungsschiffes "Polarstern" 1994, Fahrbach, E. (Hrsg.), Ber. Polarforsch., 181, 39-47.

Lantzy, R.J. und Mackenzie, F.T. (1979): Atmospheric trace metals: Global cycles and assessment of man's impact. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 511-525.

Lee, R.E.Jr., Crist, H.L., Riley, A.E. und MacLeod, K.E. (1975): Concentration and size of trace metal emissions from a power plant, a steel plant and a cotton gin. *Environ. Sci. Technol.*, 7, 643-647.

Levis, A.G. und Bianchi, V. (1982): In *Biological and environmental aspects of chromium*. Langard, S. (Hrsg.), Elsevier Biomedical Press, Amsterdam, 171-208.

Lim, B, Jickells, T.D., Colin, J.L. und Losno, R. (1994): Solubilities of Al, Pb, Cu and Zn in rain sampled in the marine environment over the North Atlantic Ocean and Mediterranean Sea. *Global Biogeochem. Cycles*, 8, 349-362.

Maenhaut, W. (1987): Particle-induced X-ray emission spectrometry: An accurate technique in the analysis of biological, environmental and geological samples. *Anal. Chim. Acta*, 195, 125-140.

Maenhaut, W., Cornille, P., Pacyna, J.P. und Vitolis, V. (1989): Trace element composition and origin in the atmosphere in the norwegian Arctic. *Atmos. Environ.*, 23, 2551-2569.

Magnusson, B. und Westerlund S. (1981): Solvent extraction procedure combined with back-extraction for trace metal determinations by atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 131, 63-72.

Marcinek, J. (1985): *Gletscher der Erde*, Verlag Harri Deutsch, 37-55.

Mart, L. (1979a): Prevention of contamination and other accuracy risks in voltammetric trace metal analysis of natural waters. Part I: Preparatory steps, filtration and storage of water samples. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 296, 350-357.

Mart, L. (1979b): Prevention of contamination and other accuracy risks in voltammetric trace metal analysis of natural waters. Part II: Collection of surface water samples. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 299, 97-102.

Mart, L. (1980): Prevention of contamination and other accuracy risks in voltammetric trace metal analysis of natural waters. Part III: Voltammetric ultratrace analysis with a multicell system designed for clean bench working. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 300, 350-362.

Mart, L. (1982): Minimization of accuracy risks in voltammetric ultratrace determination of heavy metals in natural waters. *Talanta*, 29, 1035-1040.

Mart, L. (1983): Seasonal variations of Cd, Pb, Cu and Ni levels in snow from eastern Arctic Ocean. *Tellus*, 35B, 131-141.

Mart, L., Nürnberg, H.W. und Rützel, H. (1984): Comparative studies on cadmium levels in the North Sea, Norwegian Sea, Barents Sea and the Eastern Arctic Ocean. *Fresenius. Z. Anal. Chem.*, 317, 201-209.

Martin, J.-M. und Whitfield, M. (1983): The significance of the river input of chemical elements to the ocean. In: *Trace metals in seawater*, Wong, C.S., Boyle, E.A., Bruland, W.K. und Goldberg, E.D. (Hrsg.), Plenum Press, New York, 265-296.

Martin, J.H. und Knauer, G.A. (1973): The elemental composition of plankton. *Cosmochim. Acta*, 37, 1639-1653.

Mayer, L.M. (1988): Geochemistry of chromium in the oceans. In: *Chromium in the natural and human environments*, Nriagu, J.O. und Nieboer, E., (Hrsg.), *Advances in Environmental Science and Technology*, Vol. 20, Wiley and sons, New York, 173-187.

Melnikov, S.A. (1991): Report on heavy metals. The state of the arctic environment reports, Arctic Centre, University of Lapland, 2, 82-153.

Mertz, W. (1969): *Physiological Reviews*, 49, 163.

Miyazaki, A. und Barnes, R.M. (1981): Differential determination of chromium(VI)-chromium(III) with poly(dithiocarbamate) chelating resin and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Anal. Chem.*, 53, 346-366.

Moeschlin, S. (1980): *Klinik und Therapie der Vergiftungen*. Thieme Verlag, Stuttgart, 109-112.

Moore, R.M. (1981): Oceanographic distributions of zinc, cadmium, copper and aluminium in waters of the central Arctic. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 2475-2482.

Morabito, R. (1995): Extraction techniques in speciation analysis of environmental samples. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 351, 378-385.

Mullins, T.J. (1984): Selective separation and determination of dissolved Chromium in natural waters by atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 165, 97-103.

Murozumi, M., Chow, T.J. und Patterson, C. (1969): Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, 1247- 1294.

Murray, J.W., Spell, B. und Paul, B. (1983): The contrasting geochemistry of manganese and chromium in the eastern tropical Pacific Ocean. In: *Trace metals in seawater*, Wong, C.S., Boyle, E.A., Bruland, W.K. und Goldberg, E.D. (Hrsg.), Plenum Press, New York.

Nakayama, E., Kuwamoto, T., Tokoro, H. und Fujinaga, T. (1980): Dissolved state of chromium in seawater. *Nature*, 290, 768-770.

Nakayama, E., Kuwamoto, T., Tsurubo, S., Tokoro, H. und Fujinaga, T. (1981): Chemical speciation of chromium in seawater. Part 1. Effect of naturally occurring organic materials on the complex formation of chromium (III). *Anal. Chim. Acta*, 130, 289-294.

Nakayama, E., Kuwamoto, T., Tsurubo, S., Tokoro, H. und Fujinaga, T. (1981): Chemical speciation of chromium in seawater. Part 2. Effects on manganese oxides and reducible organic materials on the redox processes of chromium. *Anal. Chim. Acta*, 130, 401-404.

Nakayama, E., Kuwamoto, T., Tsurubo, S., Tokoro, H. und Fujinaga, T. (1981): Chemical speciation of chromium in seawater. Part 3. The determination of chromium species. *Anal. Chim. Acta*, 131, 247-254.

Norsk Polarinstitut (1995): Pers. Mitteilung.

Nriagu, J.O. (1996): A history of global metal pollution. *Science*, 272, 223-224.

Nriagu, J.O. (1989): A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338, 47-49.

Nriagu, J.O. und Nieboer, E. (Hrsg.) (1988): Chromium in the natural and human environments, *Advances in Environmental Science and Technology*, Vol. 20, Wiley and sons, New York, 1-533.

Nriagu, J.O. und Pacyna, J.M. (1988): Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333, 134-139.

Nürnberg, D., Wollenburg, I., Dethleff, D., Eicken, H., Kassens, H., Letzig, T., Reimnitz, E. und Thiede, J. (1994): Sediments in Arctic sea ice: Implications for entrainment, transport and release. *Mar. Geol.*, 119, 185-214.

Osaki, S., Osaki, T., Hirashima, N. und Takashima, Y. (1983): The effect of organic matter and colloidal particles on the determination of chromium (VI) in natural waters. *Talanta*, 30, 523-526.

Pacyna, J.M. (1982): Trace element emission from anthropogenic sources in Europe. NILU technical Report 10/82, The Norwegian Institute for Air research, Lillestrøm, Norway, 1-30.

Pacyna, J.M. (1986): Atmospheric trace elements from natural and anthropogenic sources. In: *Toxic Metals in the Atmosphere*, Nriagu, J.O. und Davidson, C. (Hrsg.), *Advances in Environmental Science and Technology*, Vol. 17, Wiley and sons, New York, 1-32.

9. Literaturverzeichnis

Pacyna, J.M. und Ottar, B. (1985): Transport and chemical composition of the summer aerosol in the norwegian Arctic. *Atmosph. Environ.*, 19, 2109-2120.

Pacyna, J.M., Vitolis, V. und Hanssen, J.E. (1984): Size-differentiated composition of the Arctic aerosol at Ny-Ålesund, Spitsbergen. *Atmosph. Environ.*, 18, 2447-2459.

Patterson, C.C. und Settle, D. (1976): The reduction of order of natural waters by evaluating and controlling the extend and sources of industrial lead contamination introduced during sample collecting and analysis. In: Accuracy in trace analysis, sampling, sample handling, analysis, Lafleur, P. (Hrsg.), National bureau of standards special publication, 422, 321-351.

Pavel, J., Kliment, J., Stoerk, S. und Suter, O. (1985): Preservation of traces of chromium (VI) in water and waste water samples. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 321, 587-591.

Peel, D.A. (1989): Trace metals and organic compounds in ice cores. In: The environmental record in glaciers and ice sheets, Oeschger, H. und Langway, Jr. C.C. (Hrsg.), Wiley and sons.

Peres, G. (1980): zitiert nach Gauglhofer (1984) In: Metall in der Umwelt, Merian, E. (Hrsg.), Verlag-Chemie, Weinheim, 409-424.

Pettine, M. und Millero, F. (1990): Chromium speciation in seawater: The probable role of hydrogen peroxide. *Limnol. Oceanogr.*, 35(3), 730-736.

Pettine, M., Millero, F. und La Noce, T. (1991): Chromium (III) interactions in seawater and its oxidation kinetics. *Mar. Chem.*, 34, 29-46.

Pfirmann, S., Gascard, J.-C., Wollenburg, I., Mudie, P. und Abelmann, A. (1989): Particle-laden Eurasian Arctic sea ice, july and august 1987. *Polar Res.*, 7, 59-66.

Pfirmann, S.L., Eicken, Bauch, D. und Weeks, W.F. (1995): Potential transport of radionuclides and other pollutants by arctic sea ice. *Sci. Tot. Environm.*, 159, 129-146.

Pihlar, B., Valenta, P., Golimowsky, J., Nürnberg, H.W. (1980): Die voltammetrische Bestimmung toxischer Spurenmetalle in kommunalen Abwässern und im Ablauf biologischer Kläranlagen. *Z. Wasser Abwasser Forsch.*, 13, 130-138.

Pohl, C. (1992): Wechselbeziehungen zwischen Spurenmetallkonzentrationen (Cd, Cu, Pb, Zn) im Meerwasser und in Zooplanktonorganismen (Copepoda) der Arktis und des Atlantiks. In: *Ber. Polarforsch.*, 101, 1-197.

Pomeroy, J.W., Davies, T.D. und Tranter, M. (1990): The impact of blowing snow on snow chemistry. In: *NATO ASI Series, G 28, Seasonal snowpacks, Processes of compositional change*, Davies, T.D., Tranter, M. und Jones, H.G. (Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin, 71-114.

Posta, J., Gaspar, A., Toth, R. und Ombodi, L. (1996): Cr(III) and Cr(VI) on-line preconcentration and determination with high performance flow flame emission spectrometry in natural samples. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 355, 719-720.

Practical Handbook of Marine Science (1989), Kennish, M.J. (Hrsg.), CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 60-64.

Presley, B.J. (1994): The potential environmental impact of trace metals in the arctic. *Arctic Res.*, 8, 123-135.

Raatz, W.E. (1991): The climatology and meteorology of Arctic air pollution. In: *Pollution of the Arctic atmosphere*, Sturges, W.T. (Hrsg.), Elsevier Science Publishers, London, New York, 13-42.

Rahn, K.A., Lowenthal, D.H., Heaton, R. (1989): Elemental source-receptor techniques for precipitation and aerosol recent experiences from Narragansett, Rhode Island. In: *Control and Fate of atmospheric Trace Metals*, Pacyna, J.M. und Ottar, B. (Hrsg.), Kluwer Academic Publishers.

9. Literaturverzeichnis

- Ramseier, R.O., Borchert, A., El Nagger, S., Garrity, C., Geiger, S., König, T. und Lahmann, U. (1994): Remote sensing. In: Die Nordostwasser-Polynia-Expedition 1993. Wissenschaftlicher Fahrtbericht über die "Polarstern" Reisen ARIX/2 und 3, die USCG "Polar Sea" Reise NEWP und die NEWLand Expedition, Hirche, H.-J. und Kattner, G. (Hrsg.), Ber. Polarforsch., 142, 28-55.
- Richter, U., Steinhoff, G., Haupt, O. und Dannecker, W. (1995): Die Slurry-Technik zur Untersuchung von Luftstaubproben mittels GFAAS und ETV-ICP-MS. In: CANAS'95, Colloquium Analytische Atomspektroskopie, Welz, B. (Hrsg.), 511-519.
- Riedel, E. (1990): Anorganische Chemie. 2. Auflage, de Gruyter, Berlin, New York, 707-714.
- Riley, J.P. und Chester, R. (1981): Introduction to marine chemistry. 6. Auflage, Academic Press, London, 1-415.
- Rohbock, E., Georgii, H.-W. und Perseke, C. (1981): Untersuchungen über den löslichen/unlöslichen Anteil von Schwermetallen im atmosphärischen Aerosol. In: Tagungsberichte Gesellschaft für Aerosolforschung, Duisburg, Gesellschaft für Aerosolforschung, Schmollenberg, 80-85.
- Römpp Chemie Lexikon (1990), 9. erw. Aufl., Falbe, J. und Regitz M. (Hrsg.), Thieme Verlag Stuttgart, New York.
- Savarino, J., Boutron, C.F. und Jaffrezo, J.-L. (1994): Short-term variations of Pb, Cd, Zn and Cu in recent Greenland snow. Atmosph. Environ., 28, 1731-1737.
- Schaller, H. und Neeb, R. (1987): Fresenius Z. Anal. Chem., 327, 170-177.
- Schlemmer, G. (1988): Das STPF-Konzept. 1. Grundlagen und Vorteile für Anwender. Angewandte Atomspektrometrie. Bodenseewerk Perkin-Elmer GmgH (Hrsg.), Überlingen.
- Schroeder, D.C. und Lee, G.F. (1975): Potential transformations of chromium in natural waters. Water Air Soil Pollut., 4, 355-365.

Schultz, M.F., Benjamin, M.M. und Ferguson, J.F. (1987): Adsorption of metals on ferrihydrate: Reversibility of the reaction and sorption properties of the regenerated solid. *Environ. Sci. Technol.*, 21, 863-868.

Schwedt, G. (1979): Zur Anwendung der Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie in der anorganischen Analyse. *Fresenius Z. Anal.Chem.*, 295, 382-387.

Seigneur, C. und Constantinou, E. (1995): Chemical kinetic mechanism for atmospheric chromium. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 222-231.

Slinn, W.G.N. (1984): Precipitation scavenging. In: *Atmospheric Science and Power production*. Randerson, D. (Hrsg.), Technical Information Center, U.S. Department of Energy, 446-532.

Smith, R.D., Campbell, J.A. und Nielsen, K.K. (1979): Characterization and formation of submicron particles in coal-fired plants. *Atmos. Environ.*, 13, 607-617.

Sperling, M., Yin, X., Xu, S. und Welz, B. (1991): Selektive Bestimmung unterschiedlicher Oxidationsstufen von Elementen durch on-line Festphasensorption mit Fließinjektion und Atomabsorptionspektrometrie. Sonderdruck aus: 6. Colloquium Atom-spektrometrische Spurenanalytik, Welz, B. (Hrsg.), Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, Überlingen, 215-242.

Steiger, M. (1991): Die anthropogenen und natürlichen Quellen urbaner und mariner Aerosole charakterisiert und quantifiziert durch Multielementanalyse und chemische Receptormodelle. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg. In: *Schriftenreihe Angewandte Analytik Bd. 11*, Dannecker, W. (Hrsg.), Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, 1-259.

Stollenwerk, K.G. und Grove, D.B. (1985): Reduction of hexavalent chromium in water samples acidified for preservation. *J. Environ. Qual.*, 14, 396-399.

Stumm, W. und Keller, L. (1984): Chemische Prozesse in der Umwelt- Die Bedeutung der Spezierung für die chemische Dynamik der Metalle in Gewässern, Böden und Atmosphäre. In: *Metalle in der Umwelt*, Merian, E. (Hrsg.), -Verlag Chemie, Weinheim, 21-34.

9. Literaturverzeichnis

- Subramanian, K.S. (1988): Determination of chromium(III) and chromium(VI) by ammonium pyrrolidinecarbodithioate-methyl isobutyl ketone furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 60, 11-15.
- Suttie, E.D. und Wolff, E.W. (1993): The local deposition of heavy metal emissions from point sources in Antarctica. *Atmosph. Environ.*, 27A, 1833-1841.
- Tande, T., Pettersen, J.E. und Torgimsen, T. (1980): Simultaneous determination of Cr(III) and Cr(VI) in water by reversed phase HPLC, after chelating with sodium diethyldithiocarbamate. *Chromatographia*, 13, 607-609.
- Taylor, S.R. (1964): Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, 1273-1285.
- Ter-Haar, G. (1971): zitiert nach Rohbock (1984) In: *Metalle in der Umwelt*, Merian, E. (Hrsg.), Verlag Chemie, Weinheim, 111-116.
- Tian, S. und Schwedt, G. (1996): Solid-phase extraction of the chromium(III)-diphenylcarbazone complex prior to ion-pair chromatography and application to geological samples. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 354, 447-450.
- Tschernia, P. (Hrsg.) (1980): *Descriptive regional oceanography*. Pergamon marine series, 3, Pergamon Press, Oxford, New York, 253.
- Valenta, P., Duursma, E.K., Merks, A.G.A., Rützel, H. und Nürnberg, H.-W. (1986): Distribution of Cd, Pb and Cu between the dissolved and particulate phase in the eastern Scheldt and western Scheldt estuary. *Sci. Tot. Environ.*, 53, 41-76.
- Vinje, T.E. (1977): Sea ice conditions in the European sector of marginal seas of the Arctic, 1966-1975. In: *Norsk Polarinstitutt Årbok 1975*, Lundquist, K.Z. (Hrsg.) Norsk Polarinstitutt, Oslo, 163-174.
- Vos, G. (1985): Determination of dissolved hexavalent chromium in river water, sea water and waste water. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 320, 556-561.

9. Literaturverzeichnis

- Wai, C.M., Tsay, L.M. und Yu, J.C. (1987): A two-step extraction method for differentiating chromium species in water. *Mikrochim. Acta*, 2, 73-78.
- Weeks, W.F. (1994): Possible roles of sea ice in the transport of hazardous material. *Arctic Res.*, 8, 34-52.
- Weijden van der, C.H. und Reith, M. (1982): Chromium(III)-chromium(VI) interconversions in seawater. *Mar. Chem.*, 11, 565- 572.
- Welz, B. (1983): *Atomabsorptionsspektrometrie III. völlig neu bearbeitete Auflage.* Verlag Chemie Weinheim, 1-527.
- WHO, World Health Organization (1988): *Environmental Health Criteria 61. Chromium.* Geneva, 1-197.
- Wilhelm, F. (1975): *Lehrbuch der Allgemeinen Geographie, Schnee- und Gletscherkunde, W. de Gruyter, Berlin, New York*, 9-56.
- Wolff, E.W. (1990): Review: Signals of atmospheric pollution in polar snow and ice. *Antarctic Science*, 2, 189-205.
- Wolff, E.W. und Peel, D.A. (1985): Closer to a true value for heavy metal concentrations in recent Antarctic snow by improved contamination control. *Ann. Glac.*, 7, 61-69.
- Wollenburg, I. (1993): Sedimenttransport durch das arktische Meereis: Die rezente lithogene und biogene Materialfracht. *Ber. Polarforsch.*, 127, 1-159.
- Yeats, P.A. (1988): Manganese, nickel, zinc and cadmium distributions at the Fram 3 and Cesar ice camps in the Arctic Ocean. *Oceanol. Acta*, 11, 383-388.
- Yeats, P.A. und Westerlund, S. (1991): Trace metal distribution at an Arctic Ocean ice island. *Mar. Chem.*, 33, 261-277.
- Zoller, W.H., Gladney, E.-S. und Duce, R.A. (1974): Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the south pole. *Science*, 183, 198-200.

10. Anhang

1. Oberflächenmeerwasser- und Schmelzwassertümpelproben der Expedition ARKX/1
2. Schneeproben von Spitzbergen
3. Totaldepositionsproben von Spitzbergen

Tab. A1: Metallkonzentrationen [$\mu\text{g}/\text{Kg}$] unfiltrierter deponierter Schneeproben

Probe	Pb	Cd**	Cu	Cr	Ni	Fe	Al	Na
ZH1*	1,09	23,6	0,65	3,92	0,26	114	1072	425
ZH2*	2,95	36,1	1,92	3,74	4,97	233	30,4	113
ZH3	0,90	15,0	2,43	0,51	0,82	68,3	20,6	56,7
KF1	2,20	27,9	1,22	0,67	0,91	57,6	78,3	28,9
KF2	1,76	19,5	7,50	0,68	1,66	30,8	<NWG	63,7
KF3	1,94	28,9	0,42	0,49	0,22	278	24,6	1560
KF4	0,81	24,2	0,24	0,27	0,12	112	53,5	2965
KF5	1,07	<NWG	0,40	0,29	0,46	50,7	0,73	294
KF6	0,77	34,0	0,50	0,4	0,25	48,9	78,1	2376
KF7	1,49	48,4	0,84	0,48	0,3	438	53,9	1595
KF8	1,27	<NWG	2,09	0,28	1,36	254	306,3	104
BB1*	2,22	29,2	1,39	1,08	1,60	29,4	0,78	239
BB2*	1,34	13,2	1,93	3,16	0,97	932	0,41	187
BB3*	0,87	13,7	2,60	3,51	2,9	510	0,09	107
ÖBB1	0,78	10,8	2,89	0,59	0,17	142	<NWG	1134
ÖBB2	0,54	27,0	3,07	0,62	1,28	48,6	44,1	59,3
ÖBB3	0,29	25,5	1,34	1,70	0,46	277	109,1	1,0
BBN1	1,03	18,2	0,71	0,37	1,12	1246	<NWG	27,3
BBN2	1,90	<NWG	2,82	0,84	1,00	363	48,9	229
BBN3	1,08	27,9	1,22	0,31	0,46	289	78,3	28,9
BBN4	0,46	14,4	0,71	0,44	0,62	149	<NWG	70,6
BBN5	0,75	31,1	0,77	0,50	0,49	1836	<NWG	76,6

*: Altschnee **: Konzentrationen in [ng/Kg] <NWG: unterhalb der Nachweisgrenze

ZH: Zeppelinberg; KF: Kongsfjord; BB: Brøggerbreen; ÖBB: östlicher Brøggerbreen; BBN: Brøggerbreen Nordseite

Tab. A2: Metallkonzentrationen [$\mu\text{g}/\text{Kg}$] in filtrierten deponierten Schneeproben des Zeppelinbergs

Datum	Pb	Cd*	Cu	Cr	Ni	Fe	Al
15.3.1994	0,31	<NWG	0,11	0,05	0,05	15,05	36,9
22.3.1994	0,17	<NWG	0,15	<NWG	0,04	<NWG	<NWG
28.3.1994	0,38	23,1	0,16	0,07	0,08	16,8	<NWG
24.10.1994	0,07	<NWG	0,06	0,18	0,08	31,1	107
31.10.1994	0,12	14,7	0,18	0,11	0,08	20,2	68,6
8.11.1994	0,47	18,8	0,11	0,22	0,07	70,7	241
28.2.1995	0,36	22,2	0,18	0,34	0,37	280	64,2
8.3.1995	0,31	15,9	0,56	0,16	0,11	28	304

* Konzentrationen in [ng/Kg]

<NWG: Unterhalb der Nachweisgrenze

Tab. A3: pH-Werte und Chromkonzentrationen [$\mu\text{g}/\text{kg}$] der Totaldepositionsproben

Sammelldauer	JA			PH			Cr(III) gel.	Cr(VI) gel.	Cr ges.gel.	Cr total *	Cr(III) gel.	Cr(VI) gel.	Cr ges.gel.	pH
	Cr total *	Cr ges.gel.	Cr(VI) gel.	Cr(III) gel.	pH	Cr total *								
08.04.-08.05.	1,21	0,25	0,05	0,33	4,73	0,80	0,22	0,06	0,27	0,80	0,22	0,06	0,27	5,22
31.05.-28.06.	0,7	0,18	0,06	0,12	6,04	0,40	0,04	0,03	0,08	0,40	0,04	0,03	0,08	5,30
28.06.-04.07.	0,79	0,15	0,04	0,11	4,69	0,20	0,06	0,09	0,15	0,20	0,06	0,09	0,15	4,84
04.07.-11.07.	0,62	0,1	0,04	0,06	5,20	0,08	0,02	0,03	0,05	0,08	0,02	0,03	0,05	5,05
11.07.-18.07.	0,13	0,04	0,04	<NWG	4,61	0,30	0,20	0,04	0,23	0,30	0,20	0,04	0,23	4,79
18.07.-02.08.	0,74	0,15	0,07	0,08	4,00	0,61	0,07	0,03	0,11	0,61	0,07	0,03	0,11	5,58
02.08.-09.08.	0,33	0,25	0,04	0,21	4,98	0,24	<NWG	0,09	0,05	0,24	<NWG	0,09	0,05	4,96
09.08.-23.08.	0,21	0,04	0,03	<NWG	5,91	0,40	0,23	0,03	0,26	0,40	0,23	0,03	0,26	5,38
23.08.-06.09.	0,19	0,09	0,03	0,10	5,01	0,46	0,08	0,07	0,15	0,46	0,08	0,07	0,15	5,29
06.09.-13.09.	0,16	0,09	0,04	0,06	6,16	0,28	0,06	0,07	0,13	0,28	0,06	0,07	0,13	4,68

*: KRIEWS & SCHREMS (1995)

Tab. A4: Metallkonzentrationen [ng/kg] der filtrierten flüssig-flüssig extrahierten Totaldepositionsproben

Sammelldauer	JA			PH			Cu	Ni	Cd	Cu	Ni
	Pb	Cd	Ni	Pb	Cd	Ni					
08.04.-08.05.	593	20,6	215	313	17,9	540	254				
31.05.-28.06.	86,9	14,4	160	194	<NWG	320	307				
28.06.-04.07.	147	15,9	138	182	12,9	250	146				
04.07.-11.07.	<NWG	<NWG	102	83,2	85,4	210	68,5				
11.07.-18.07.	77,8	<NWG	68,6	65,2	152	1870	94,3				
18.07.-02.08.	936	27,6	<NWG	315	<NWG	480	45,8				
02.08.-09.08.	120	13,4	79,8	104	37,2	570	78,9				
09.08.-23.08.	<NWG	12,9	249	105	59,8	1000	107				
23.08.-06.09.	54,1	<NWG	59,2	75	89,9	460	58,5				
06.09.-13.09.	<NWG	<NWG	44,4	<NWG	102	160	77,3				

- nicht bestimmt <NWG: Unterhalb der Nachweisgrenze

Tab. A5: Geographische Längen- und Breitenangaben, hydrographische Daten, Metall- und Nährstoffkonzentrationen der Oberflächenmeerwasserproben der Grönlandsee (ARK X/1)

Lat.	Long.	Salz [‰]	Temp. [°C]	Metallkonzentrationen [ng/L]							Nährstoffe [µmol/L]			
				Pb	Cd	Cu	Ni	Cr ges.	Cr(III)	Cr(VI)	Chl.a [µg/L]	NO ₃	SiO ₂	PO ₄
74°59.9	-13°01	31,4	0,1	42,0	29,4	72,8	118	117	97,6	20,1	2,34	<NWG	1,16	0,2
74°59.7	-12°70	31,7	-0,2	33,0	11,4	187	158	123	65,9	57,1	2,02	<NWG	<NWG	<NWG
74°59.9	-10°33	31,4	-0,1	94,0	19,4	346	408	52,4	24,9	27,5	2,70	<NWG	<NWG	0,24
74°59.9	-9°17	33,5	2,3	40,0	10,8	92,0	140	65,6	42,0	23,6	2,41	<NWG	<NWG	<NWG
74°59.9	-8°00	35,1	5,1	24,0	11,2	86,6	227	87,4	53,2	34,3	1,84	-	-	-
75°00.1	-6°42	34,6	3,9	33,0	28,4	68,0	106	115	22,4	93,3	0,97	<NWG	0,90	0,24
75°00.0	-5°25	34,8	4,6	<NWG	13,4	82,6	206	115	57,3	57,8	0,70	<NWG	0,87	0,19
75°00.2	-3°29	34,8	4,8	72,0	12,4	131	229	142	29,4	112	0,98	0,88	1,60	0,31
75°00.0	-2°58	34,8	4,8	<NWG	15,8	122	332	172	35,8	151	-	0,51	1,41	0,22
74°59.9	-1°33	34,7	4,7	20,0	20,2	131	138	119	23,8	110	0,71	1,09	1,48	0,26
75°00.1	-0°16	34,8	3,8	<NWG	16,6	118	97,0	110	21,5	88,7	1,06	<NWG	0,67	0,34
74°59.9	0°22	34,8	4,6	<NWG	13,0	65,6	100	207	97,2	110	0,63	1,05	1,66	0,27
75°00.1	1°39	34,8	4,7	16,0	22,2	73,2	401	118	<NWG	102	0,59	0,73	1,38	0,31
75°00.6	2°56	34,8	5,1	<NWG	14,0	89,8	276	97,2	20,9	105	0,65	2,41	2,29	0,39
75°00.1	4°13	34,8	5,0	34,0	16,8	67,4	244	97,4	29,9	142	0,56	1,54	1,90	0,32
75°00.0	6°10	34,8	6,0	28,0	4,60	76,3	334	113	-	23,3	0,51	3,34	1,52	0,44
74°59.9	8°50	35,2	6,3	17,0	6,60	92,3	217	127	-	19,5	0,86	3,11	3,27	0,44
75°00.0	10°10	35,0	6,6	115,0	22,2	123	170	96,2	-	23,1	0,94	4,12	3,11	0,4
74°59.8	11°56	35,0	6,9	31,0	11,6	99,8	244	259	-	22,1	0,80	4,86	3,28	0,43
75°00.0	13°52	35,1	7,8	19,0	15,8	95,0	343	99,4	-	12,8	1,28	6,53	3,10	0,36
74°59.9	15°48	34,9	7,7	20,0	9,00	75,5	356	119	-	8,70	1,25	2,73	2,30	0,27

--: nicht bestimmt <NWG: unterhalb der Nachweisgrenze

Tab. A6: Geographische Längen- und Breitenangaben, Stationsnummern, Daten der Probenahme und Metallkonzentrationen [ng/L] der gelösten Phase der Schmelzwassertümpel

Tümpel	Lat.	Long.	Stat. Nr.	Datum	Pb	Cd	Ni	Cu	Cr ges.	Cr(III)	Cr(VI)	Cr part.
1,1	75°35	12°09	7	15.07.1994	67,2	10,8	289	352	136	89,3	44,6	-
1,2					81,6	13,9	174	172	-	-	46,9	-
1,3					79,2	15,1	214	<NWG	-	105	23,3	-
1,4					91,2	36,9	96,0	113,3	190	163	24,4	-
Kanal,1	75°35	12°09	7	15.07.1994	86,4	33,6	183	60,0	-	66,9	15,8	-
Kanal,2					72,0	12,2	124	123	88,0	47,9	19,3	-
8,1	75°02	12°26	20	22.07.1994	92,5	12,0	401	<NWG	163	147	13,4	173
8,2					90,0	17,8	609	<NWG	82,2	61,2	22,5	-
9,1	75°02	12°26	20	22.07.1994	30,0	12,0	202	67,7	85,0	68,5	15,4	103
9,2					38,4	14,0	152	31,6	253	237	16,7	-
10	75°20	12°36	*	23.07.1994	40,0	11,3	106	235	72,3	49,9	22,0	-
14,1	78°58	5°02	*	05.08.1994	32,5	23,2	218	72,3	153	133	25,6	221
14,2					45,0	32,6	120	31,5	105	82,2	8,4	-
15	78°58	5°02	*	05.08.1994	57,5	34,8	267	67,3	119	91,7	25,9	231
16,1	79°00	6°46	*	07.08.1994	44,0	10,2	509	170	85,8	66,4	19,0	195
16,2					63,0	10,2	94,0	192	121	102	19,7	-
17	79°00	6°46	*	07.08.1994	33,0	12,0	180	44,8	149	140	10,6	-
18,1	79°20	16°00	*	07.08.1994	74,0	9,8	127	<NWG	127	122	9,5	-
18,2					60,0	14,0	136	<NWG	104	97,0	8,5	-
20	78°58	3°14	*	09.08.1994	92,5	12,2	84,0	<NWG	141	126	17,9	-
21	78°58	3°14	*	09.08.1994	102,5	10,0	30,0	43,7	127	109	11,3	-

*: Helikopter Station

-: kein Meßwert

<NWG: unterhalb der Nachweisgrenze

Danksagung

Viele Menschen haben durch wissenschaftliche und menschliche Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. All denen sei an dieser Stelle gedankt.

Prof. Dr. O. Schrems danke ich für die Vergabe dieser interessanten Themenstellung und die gewährte Betreuung.

Prof. Dr. W. Balzer möchte ich für die Übernahme des Korreferats danken.

Dr. Michael Kriews gilt mein besonderer Dank. Von ihm konnte ich vieles lernen. Seine Anregungen und Kommentare haben zum Fortgang dieser Arbeit beigetragen.

Bei Ilsetraut Stölting möchte ich mich für ihre Hilfe, insbesondere bei den Expeditionsvorbereitungen, bedanken. Durch ihre Mitarbeit wurden mir viele Dinge im Labor erleichtert.

Den Mitgliedern der ehemaligen Sektion Chemie des AWI gebührt ein außerordentlicher Dank für die guten Arbeitsbedingungen, die Anregungen und Kommentare. Jennifer, Katja, Kerstin, Ingo, Thaddäus, Christoph, Hans-Jürgen, Frau Unverricht, Volker und Rolf danke ich für aufmunternde Worte, wertvolle Diskussionen sowie sonstige Hilfe während meiner Doktorandenzeit.

Den Stationsleitern der Koldewey-Station, der Besatzung von "FS" Polarstern sowie allen Menschen, die ich auf dem Schiff und auf Spitzbergen kennengelernt habe, gilt mein Dank. Sie haben zu erfolgreichen Meßkampagnen beigetragen und auch dafür gesorgt, daß mir schöne Erinnerungen an diese Zeiten erhalten bleiben.

Für das sorgfältige Korrekturlesen möchte ich Anja, Helga, Ingo und Jennifer herzlich danken.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken. Sie haben mich während der letzten Jahre tatkräftig unterstützt und, wenn es nötig war, auch wieder auf den Boden der Tatsachen geholt. Hier sei Dirk besonders gedankt.