

# Schadstoff-Untersuchungen an datierten Sedimentkernen aus dem Bodensee

## II. Historische Entwicklung von Schwermetallen — Beziehung zur Entwicklung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe \*

### Pollution Research on Dated Sediment Cores from Lake Constance II. Historical Evolution of Heavy Metals — Relationship to the Evolution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

German Müller

Institut für Sedimentforschung, Universität Heidelberg

(Z. Naturforsch. **32 c**, 913–919 [1977]; eingegangen am 12. Juli 1977)

Sediments, Heavy Metals, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Lake Constance

The vertical distribution of eight heavy metals (Hg, Cu, Zn, Cr, Co, Ni, Pb, Cd) in dated sediments of four sedimentary profiles from the central part of Lake Constance was examined. From 1900 to about 1960–1970, a general increase of all heavy metals was observed. After this time, the concentrations of most of the metals decreased.

As compared with pre-1900 “natural” metal concentrations, Cd and Pb have been enriched the strongest (enrichment factors 4.0 and 3.8 resp.), whereas Ni and Co exhibit least civilizational influences (enrichment factors 1.5 and 1.9 resp.). Cu, Cr, Zn and Hg were enriched by a factor between 2–3. Elements which were not influenced by anthropogenic processes — such as K and Li — remained unaffected over the whole vertical sequence. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) which were also studied in the same sediment material by Grimmer and Böhnke show a similar pattern. Within a sedimentary profile the concentration ratio benzo(a)pyrene:cadmium remained about constant.

Combustion of coal is believed to be the common source of both heavy metals and PAH and seems to be responsible for the general distribution pattern of both groups of pollutants. In addition, local sources — both domestic and industrial — are assumed to have delivered additional heavy metal pollution.

Die heutige Situation der Umweltverschmutzung findet ihren Ausdruck in der hohen Schwermetall-Konzentration limnischer und mariner Sedimentablagerungen in Gebieten mit starker Industrialisierung und hoher Bevölkerungsdichte<sup>1</sup>. Die in die Gewässer eingebrachten löslichen wie unlöslichen anthropogenen Schwermetallverbindungen gelangen zum größten Teil als Festkörper (als detritische Körner; als oxidische, karbonatische oder hydroxidische Präcipitate oder Co-Präcipitate; an die Oberfläche von Ton- und Humussubstanz adsorbiert) in die feinkörnige Fraktion der Sedimente und werden auf diese Weise „immobilisiert“. Durch die Untersuchung der Sedimente kann das Ausmaß, die Verteilung und die Herkunft von zivilisatorischen Schwermetall-Belastungen aufgezeigt werden<sup>1–3</sup>. Die Analyse der

vertikalen Abfolge der Schwermetalle in datierten Sedimentkernen eröffnet darüber hinaus die Möglichkeit, das Ausmaß der Belastung der Umwelt durch Schwermetalle und andere Schadstoffe seit deren Verwendung oder Erzeugung durch den Menschen nachzuweisen.

Die ersten Untersuchungen über den Schwermetallgehalt von Bodensee-Sedimenten wurden 1970 von Stoffers<sup>4</sup> an Oberflächenproben durchgeführt. Wichtigstes Ergebnis war die Feststellung, daß die Schwermetalle in den Sedimenten der Mündungsgebiete stark abwasserbelasteter Zuflüsse weit stärker angereichert sind als im mündungsfernen Bereich des Bodensees, dessen Sedimentation weitgehend vom wenig belasteten Rhein beeinflusst wird.

Förstner und Müller<sup>5</sup> untersuchten die vertikale Schwermetallverteilung in einem datierten Sedimentkern von der tiefsten Stelle des Bodensees (252 m), dessen Entnahmestelle unmittelbar in der Nähe des in dieser Arbeit angeführten Sedimentkerns Nr. 4 liegt. Für Cd, Pb, Cr und Zn wurde seit der Jahrhundertwende eine Anreicherung um den Faktor

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Müller, Institut für Sedimentforschung, Universität Heidelberg, Postfach 103020, D-6900 Heidelberg.

\* Teil I: G. Grimmer und H. Böhnke, Profile der polycyclischen Kohlenwasserstoffe, Z. Naturforsch. **32 c**, 703 [1977].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

3–4, bezogen auf den natürlichen Anteil (background) festgestellt. In die Untersuchung wurde auch die pelitische Fraktion der Sedimente ( $< 2 \mu\text{m}$ ) sämtlicher größerer, in den Bodensee einmündender Flüsse einbezogen. Stark belastet mit Schwermetallen waren die Sedimente der Steinach und der Dornbirner Ach. Hohe Cadmiumanreicherungen fanden sich in den tonigen Ablagerungen von Schussen, Argen und Seefelder Ach, mit Cd-Gehalten zwischen 10 und 20 ppm. Im Alten Rhein, in der Schussen, der Goldach und der Salmsach fielen deutlich erhöhte Bleigehalte auf, ansonsten war jedoch dort der Verschmutzungsgrad an Schwermetallen als mäßig zu bezeichnen. Noch geringere Kontaminationen zeigten die Tonsedimente der Rotach, der Bregenzer Ach, der Leiblach und des Rheins. Für die Herkunft der Schwermetallverunreinigungen im Bodensee-Sediment wurden in erster Linie kommunale Abwasser-Einleitungen (Pb und Zn) und industrielle Emissionen (Cd und Cr) angenommen.

Während der vergangenen Jahre wurden aquatische Sedimente in zunehmendem Maße für den Nachweis verschiedener Schadstoffgruppen herangezogen: Schwermetalle, künstliche Radionuklide, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Abkömmlinge von Erdölprodukten und cancerogene Stoffe<sup>6</sup>, wobei in der Regel die Untersuchungen jeweils auf eine einzige Schadstoffgruppe begrenzt blieben. Grimmer und Böhnke<sup>7</sup> konnten erstmals nachweisen, daß in aktuellen Sedimenten aus dem Großen Plöner See (Schleswig Holstein) sowohl polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) als auch bestimmte Schwermetalle

im Vergleich zu Sedimentlagen aus dem Jahr 1915 wesentlich angereichert waren.

Es war somit naheliegend, derartige kombinierte Schadstoff-Untersuchungen an einem See wie dem Bodensee, dessen Sedimentologie gut erforscht ist<sup>8</sup>, durchzuführen. Über erste Ergebnisse ist bereits an anderer Stelle berichtet worden<sup>9</sup>.

## Material und Methode

### Probenahme

Am 30. 10. 1975 wurden mit der technischen Unterstützung des Staatlichen Institutes für Seenforschung und Seenbewirtschaftung in Langenargen vier Sedimentkerne mit dem Schlammstecher nach Züllig im Bodensee (Abb. 1) entnommen:

- Kern 3 (I) 200 m SSW Seetafel 42 (Schussen-Mündung), Wassertiefe 25 m,
- Kern 2 4 km SSW Seetafel 30 (Argen-Mündung), Wassertiefe 186 m,
- Kern 4 Tiefste Stelle des Bodensees zwischen Fischbach-Uttwil, Wassertiefe 250 m,
- Kern 5 circa 2 km in Richtung 60° von Güttingen, Seetafel 31 Wassertiefe 45 m.

Unmittelbar nach der Entnahme wurden die Sedimentkerne in verschieden dicke Scheiben zerlegt (Tiefenintervalle s. Tab. I) und jeweils eine Hälfte auf ihre Gehalte an Schwermetalle bzw. polycyclische Kohlenwasserstoffe (PAH) untersucht. Vom Probenahmeort 3 waren zu Kontrollzwecken 2 Kerne (3/I und 3/II) entnommen worden. PAH-Untersuchungen wurden an beiden Kernen, Schwermetall-Analysen nur an Kern 3/I durchgeführt. Die Schwer-

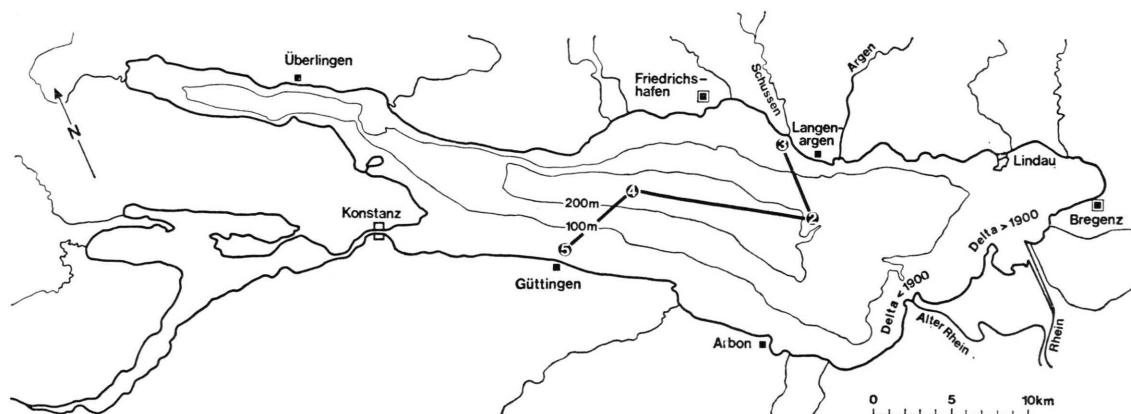


Abb. 1. Lage der untersuchten Sedimentkerne im Bodensee. Eine Oberflächenprobe wurde zusätzlich vor der Mündung der Argen entnommen. Durch die künstliche Verlegung der Mündung des Rheins im Jahre 1900 wurde das Sedimentationsgeschehen im östlichen und mittleren Bodenseegebiet wesentlich verändert.

metall-Angaben dieser Arbeit sind somit mit den PAH-Daten der Tab. 3 bei Grimmer und Böhnke<sup>10</sup> zu vergleichen.

Vor der Argen-Mündung wurde in 105 m Tiefe eine Oberflächen-Probe (Probenbezeichnung „1“) mit dem Auerbach-Greifer entnommen. Die Gesamtprobe (Eindringtiefe ins Sediment ca. 10 cm) wurde homogenisiert und jedem Bearbeiter eine Hälfte überlassen.

#### *Analytik, Datierung der Kerne*

Über die Methodik und die Ergebnisse der PAH-Untersuchungen haben Grimmer und Böhnke<sup>10</sup> in dieser Zeitschrift ausführlich berichtet.

Die Schwermetall-Analysen erfolgten aus dem Königswasser-Aufschluß der zuvor bei 60 °C getrockneten Sedimentproben mit einem Atomabsorptions-Spektrometer Perkin-Elmer 300S, teils konventionell mit Flamme (Fe, Mn, Cu, Zn), teils flammenlos mit der Graphitrohrküvette HGA 72 (Cd, Co, Pb, Ni, Cr); Quecksilber wurde nach dem modifizierten Verfahren von Hatch und Ott<sup>11</sup> ebenfalls mit AAS bestimmt. Näheres über die hier verwendeten Aufbereitungs- und Analysenverfahren findet sich bei Förstner und Müller<sup>1</sup>.

Neben den chemischen Untersuchungen wurden granulometrische und mineralogisch-röntgenographische Untersuchungen durchgeführt, die vor allem das Ziel hatten, die Zeitmarke 1900 in den Sedimentkernen aufzufinden. Die Verlegung der Rheinmündung aus dem mittleren in den östlichen Seeteil im Jahre 1900 drückt sich im Bereich des mittleren Bodensees in einer charakteristischen Verringerung der Korngröße der Sedimente aus<sup>12</sup>, die wiederum eine

charakteristische Veränderung der Mineralogie und Chemie der Sedimente zur Folge hat: mit abnehmender Korngröße nimmt der Anteil an Tonmineralien auf Kosten vor allem von Quarz ab, was mit einem Anstieg von Kalium und Lithium (an glimmerähnliche Tonminerale gebunden) verbunden ist<sup>9</sup>.

Es ist somit möglich, den Wechsel im Sedimentationsgeschehen sowohl über die Korngröße, wie auch über die mineralogisch-chemische Zusammensetzung der Sedimente im hier untersuchten Bodenseegebiet zu erfassen. Lediglich bei Kern 5, dessen Entnahmestort außerhalb des Strömungsverlaufs des Rheinwassers im Bodensee-Becken liegt, ließ sich eine eindeutige Grenzziehung nicht durchführen. Hier wurde die 1900-Zeitmarke in die Sedimentschicht 6–8 cm gelegt, in der Schwermetall- und PAH-Werte noch keine erhöhten Werte aufweisen.

In Kern 3, vor der Mündung der Schussen, wo das Sedimentationsgeschehen sehr stark von der Schussen geprägt wird und mit sehr hohen Sedimentationsraten gerechnet werden muß, liegt die 1900-Zeitmarke mit Sicherheit unterhalb der im Kern erreichten 35 cm Sedimentschicht.

#### **Ergebnisse und Diskussion**

Die Ergebnisse der Bestimmung von 8 Schwermetallen sind in Tab. I dargestellt. Abb. 2 und 3 zeigen die Entwicklung von Zn und Cd in Abhängigkeit von der Tiefe im Sedimentkern und damit vom Sedimentalter. Aus der Lage der 1900-Zeitmarke ergibt sich in der Kernfolge 3–2–4–5 eine stark abnehmende Sedimentationsrate von über 5 mm/a

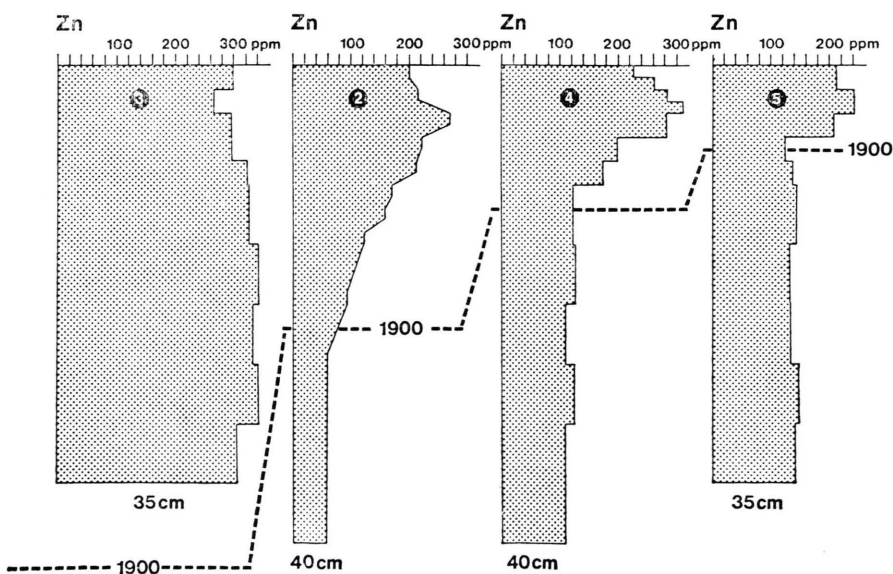


Abb. 2. Zink-Konzentration in den vier Sedimentkernen.

Tab. I. Schwermetall-Konzentrationen in Sedimenten des Bodensees. Alle Zahlenangaben in ppm (bez. auf Trockengewicht).

Kern	Tiefe im Sediment [cm]	Konzentrationen in ppm							
		Hg	Cu	Zn	Cr	Co	Ni	Pb	Cd
3 (I)	0—2	0,60	72	290	126	48	90	68	0,53
	2—4	0,64	72	266	120	66	74	74	0,66
	4—6	0,62	62	294	108	52	76	68	0,68
	6—8	0,74	70	290	110	56	82	78	0,78
	8—10	0,74	88	320	126	48	102	86	1,08
	10—15	0,82	92	325	130	68	112	84	1,30
	15—20	0,74	92	340	144	44	68	98	1,38
	20—25	0,86	84	330	120	38	96	86	1,50
	25—30	0,64	86	340	126	40	102	80	1,57
	30—35	0,62	62	306	110	44	96	62	1,10
vor Argen (1)	0—10	0,72	90	320	75	58	80	75	0,82
2	0—1	0,48	60	200	110	55	130	47	0,46
	2—3	0,26	52	216	110	40	98	54	0,40
	4—5	0,26	52	272	98	38	108	87	0,41
	6—7	0,32	40	220	92	40	100	62	0,32
	8—9	0,26	40	212	82	40	94	37	0,26
	10—11	0,26	48	168	84	40	118	42	0,34
	12—13	0,15	48	156	96	40	108	40	0,26
	14—15	0,15	40	120	94	40	98	26	0,14
	19—20	0,12	24	92	84	44	108	20	0,12
	— — — — —	— — — — —	— — — — —	— — — — —	— — — — —	— — — — —	— — — — —	— — — — —	— — 1900 —
	24—25	0,12	24	58	50	24	84	13	0,08
	29—30	0,12	28	56	50	30	84	7	0,05
	34—35	0,07	28	56	48	32	80	7	0,10
	39—40	0,06	30	60	50	30	86	10	0,10
4	0—1	0,50	45	224	102	45	96	48	0,42
	1—2	0,48	46	260	110	42	94	56	0,52
	2—3	0,62	55	285	108	48	98	72	0,60
	3—4	0,72	60	310	124	56	106	86	0,64
	4—6	0,62	48	282	118	52	96	82	0,61
	6—8	0,45	46	196	82	38	88	52	0,44
	8—10	0,38	40	174	68	30	67	46	0,33
	— — — — —	— — — — —	— — — — —	— — — — —	— — — — —	— — — — —	— — — — —	— — — — —	— — 1900 —
	10—15	0,26	32	120	44	26	60	26	0,20
	15—20	0,30	34	124	42	18	70	24	0,22
	20—25	0,30	30	110	36	26	72	18	0,21
	25—30	0,28	32	124	38	28	64	20	0,24
	30—40	0,30	28	110	54	24	74	22	0,18
	40—50	0,34	36	131	50	30	60	18	0,23
	50—60	0,30	34	125	62	26	72	24	0,20
	60—68	0,32	30	110	48	28	66	18	0,22
5	0—2	0,52	48	210	98	54	80	62	0,34
	2—4	0,68	58	240	110	56	94	78	0,51
	4—6	0,42	42	205	90	48	80	56	0,36
	— — — — —	— — — — —	— — — — —	— — — — —	— — — — —	— — — — —	— — — — —	— — — — —	— — 1900 —
	6—8	0,32	28	124	60	38	64	28	0,24
	8—10	0,32	34	136	58	24	70	26	0,20
	10—15	0,34	32	144	48	30	68	22	0,22
	15—20	0,32	26	128	62	28	64	30	0,19
	20—25	0,28	26	130	48	26	70	24	0,23
	25—30	0,32	34	144	56	26	62	26	0,21
	30—35	0,34	32	138	62	30	54	24	0,23

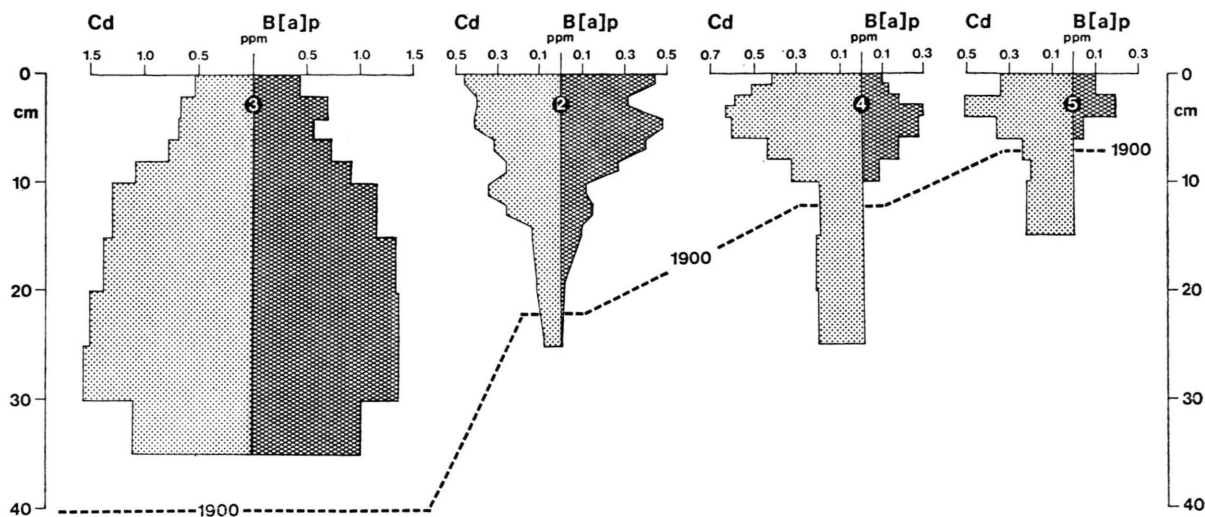


Abb. 3. Cadmium- und Benzo(a)pyren-Konzentrationen in den vier untersuchten Sedimentkernen.

in Kern 3 (vor der Schussemündung) bis ca. 1 mm/a in Kern 5, was mit den hydrodynamischen und sedimentologischen Bedingungen im Bodensee-Obersee übereinstimmt<sup>8, 13</sup>. Prinzipiell zeigt sich, daß sämtliche untersuchten Schwermetalle in sämtlichen untersuchten Kernen nach 1900 zunehmen.

Dieser Anstieg erfolgt nicht geradlinig, vielmehr liegen die Schwermetall-Maxima – mit Ausnahme einiger Metalle in Kern 2 – nicht in der obersten Sedimentschicht, sondern in tieferen Schichten. In Kern 4 ist dies die Lage 3–4 cm, in Kern 5 die Lage 2–4 cm. In Kern 3 sind die einzelnen Metallmaxima an verschiedene Tiefenlagen, jedoch immer im Bereich unterhalb von 8 cm, gebunden. In Kern 2 treten Maxima für Pb und Zn in der Sedimentschicht 4–5 cm auf, die Maxima für Hg, Cr, Ni und Cd finden sich hingegen in der obersten Sedimentlage (0–1 cm). Tab. II enthält die Anreicherungsfaktoren für die einzelnen Schwermetalle in den verschiedenen Kernen, ausgedrückt als Verhältnis der maxi-

malen Konzentration eines Metalls nach 1900 zu den „natürlichen“ (background-) Werten in den Sedimenten vor 1900. Im Falle von Kern 2 wurde der Wert in der 19–20 cm Lage, also unmittelbar über der 1900-Zeitmarke liegend, gewählt, da in diesem Kern nahe der Mündung des Rheins vor 1900 die Sedimente wesentlich grobkörniger als die in den deltafernen Positionen von Kern 4 und 5 sind und entsprechend geringere Schwermetallkonzentrationen aufweisen.

Da in Kern 3 die 1900-Zeitmarke nicht erreicht wurde, diente der Mittelwert der Schwermetallgehalte in den Sedimenten des Bereichs 6–35 cm von Kern 5 als Bezugswert für die Schwermetallführung vor 1900.

Zum Vergleich sind die Anreicherungsfaktoren der nicht-anthropogenen Elemente K, Li und Ke in Kern 2 angeführt<sup>9</sup>.

Die Anreicherungsfaktoren für die einzelnen Metalle sind in den einzelnen Kernen verschieden hoch.

Tab. II. Schwermetall-Anreicherungsfaktoren in vier Sedimentkernen des Bodensees. Die Faktoren wurden wie folgt errechnet. Kern 3 Höchstwert: Mittelwert Bereich 6–35 cm von Kern 5; Kern 2 Höchstwert: Wert Bereich 19–20 cm (Lage unmittelbar über der 1900-Marke); Kern 4 Höchstwert: Mittelwert Bereich 10–68 cm; Kern 5 Höchstwert: Mittelwert Bereich 6–35 cm.

	Hg	Cu	Zn	Cr	Co	Ni	Pb	Cd	K	Li	Fe
Kern 3	2,29	3,07	2,52	2,57	2,34	1,72	3,77	6,82	n.b.	n.b.	n.b.
Kern 2	4,00	1,15	2,96	1,31	1,25	1,20	4,35	3,83	0,97	0,97	0,97
Kern 4	2,40	2,07	2,61	2,64	2,15	1,58	4,10	3,05	n.b.	n.b.	n.b.
Kern 5	2,12	1,99	1,78	1,96	1,93	1,47	3,00	2,32	n.b.	n.b.	n.b.
Ø	2,80	2,07	2,47	2,12	1,92	1,49	3,80	4,00			



Mit Ausnahme des Cadmiums, das von Kern 3 über die Kerne 2 und 4 nach Kern 5 kontinuierlich abnimmt, ergeben sich keine eindeutigen Beziehungen zur Lage der Kerne im See.

Nimmt man die Mittelwerte aus den 4 untersuchten Kernen, so errechnet sich eine relativ hohe Anreicherung (Faktor ca. 4) für Cd und Pb. Die niedrigste Anreicherung (Faktor  $< 2$ ) weisen Co und Ni auf. Cu, Cr, Zn und Hg sind um den Faktor 2 bis 3 erhöht. Die nicht-zivilisatorisch beeinflussten Elemente K, Li und Fe zeigen im Kern 2 keine signifikanten Konzentrationsänderungen über den gesamten Zeitraum nach 1900.

Die Herkunft der Schwermetall-Verunreinigungen in den Bodensee-Sedimenten wurde bereits von Förstner und Müller<sup>5</sup> eingehend diskutiert und Abwässer aus kommunalen und industriellen Bereichen sowie atmosphärische Emissionen für den Metall-Eintrag in den Bodensee verantwortlich gemacht.

Die von Bertine und Goldberg<sup>14</sup> in die Diskussion eingebrachte Hypothese, daß ein Großteil der Schwermetalle in der Atmosphäre aus fossilen festen Brennstoffen (Flugasche) stammen könnte, die stark an bestimmten Schwermetallen (vor allem Zn, Pb und Cd) angereichert sind, erfuhr eine Bestätigung durch Untersuchungen von Erlenkeuser *et al.*<sup>15</sup> an datierten Sedimenten der Ostsee. Der Verlauf der Cd-, Pb-, Zn- und Cu-Gehalte in den Sedimentkernen verläuft parallel zum europäischen Kohleverbrauch im gleichen Zeitraum.

Es ist zu erwarten, daß in Gebieten mit hoher Bevölkerungsdichte und starker industrieller Produktion lokale Emissionen den allgemeinen atmosphärischen Schwermetall-Eintrag stark überlagern; insgesamt dürfte jedoch das Grundschema der historischen Schwermetall-Entwicklung auch in den Bodensee-Sedimenten durch die bei der Verbrennung von festen fossilen Brennstoffen freigewordenen Schwermetalle geprägt sein.

Die in den meisten Kernen zu beobachtende Abnahme der Schwermetallgehalte in den jüngeren Sedimentlagen könnte dem generellen Rückgang des Kohlenverbrauchs, verursacht durch die verstärkte Verwendung von Erdölprodukten in den letzten 10–20 Jahren, entsprechen.

#### *Vergleich mit Ergebnissen der PAH-Untersuchungen*

Das auffälligste Resultat eines Vergleichs der zeitlichen Entwicklung von Schwermetallen und PAH in Kern 2, über das bereits kürzlich berichtet wurde<sup>9</sup>, ist die positive Korrelation zwischen diesen

zwei völlig voneinander verschiedenen Schadstoffgruppen. Nachdem nunmehr die Ergebnisse einer kombinierten PAH-Schwermetall-Untersuchung von insgesamt 4 untersuchten Bodenseekernen vorliegen (ref. 9, diese Arbeit) kann dieser Vergleich auf einer breiteren Basis durchgeführt werden.

Greift man von beiden Stoffgruppen die jeweils am stärksten toxischen bzw. cancerogenen Vertreter heraus – Cadmium und Benzo(a)pyren – so entspricht, von wenigen Ausnahmen abgesehen, einer Zu- oder Abnahme von Cadmium eine ebensolche Zu- oder Abnahme des Benzo(a)pyren-Gehaltes (Abb. 3). Die gleichen Beziehungen bestehen zwischen anderen Schwermetallen und anderen PAH.

Da die PAH-Spektren der Sedimente nur mit den PAH-Profilen der Kohlepyrolyse bzw. Teilverbrennung übereinstimmen, und andere Abstanmungen (Kraftfahrzeugabgase, Erdölprodukte, Straßenbelag, Altöle) weitgehend auszuschließen sind<sup>10</sup>, wird die bereits früher vorgetragene Auffassung, daß die in den Sedimenten auftretenden PAH und die Schwermetalle Cd, Cu, Zn und Pb zum großen Teil ihren gemeinsamen Ursprung in der Verbrennung von Kohle haben<sup>9</sup>, auf Grund des umfangreicheren Datenmaterials bestätigt.

Trägt man die Benzo(a)pyren- gegen die Cd-Gehalte auf (Abb. 4), so können zwei Gruppierungen der Daten festgestellt werden: Die Daten-Paare der Kerne 3 und 2 liegen in der Nähe einer Geraden, die einem Benzo(a)pyren : Cadmiumverhältnis = 1 : 1 entspricht, während die Datenpaare aus den Kernen 4 und 5 eher durch die Beziehung Benzo(a)pyren : Cadmium = 1 : 2 beschrieben werden können. Bildet man hingegen das Verhältnis der Summe beider Isomere Benzo(e)pyren + Benzo(a)pyren : Cadmium so verschwinden diese Unterschiede weitgehend, da in den Kernen 4 und 5 das Benzo(e)pyren : Benzo(a)pyren-Verhältnis höher als in den Kernen 3 und 2 liegt<sup>10</sup>.

Geht man davon aus, daß Benzo(a)pyren und Cadmium eine gemeinsame Herkunft haben und in einem definierten, z. Z. uns noch nicht bekannten Verhältnis zueinander emittiert und abgelagert werden, dann bedeuten die Unterschiede der Verhältnisse in den verschiedenen Sedimentkernen, daß entweder das Cadmium in den Kernen 3 und 2 oder aber das Benzo(a)pyren in den Kernen 4 und 5 aus zusätzlichen Quellen stammen muß.

Wir halten die Möglichkeit einer zusätzlichen Cd-Belastung in den Kernen 3 und 2 für weitaus wahr-

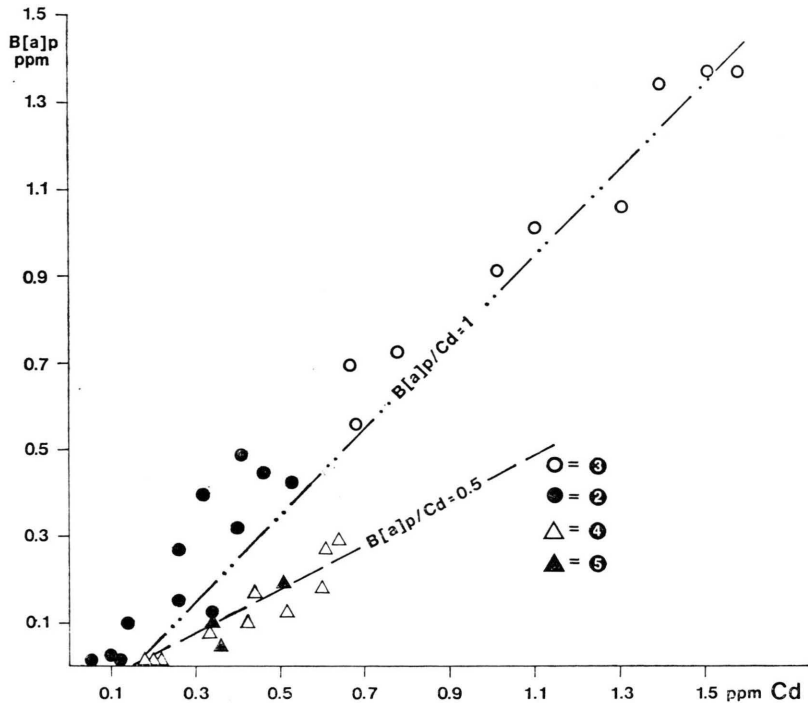


Abb. 4. Beziehungen zwischen Benzo(a)pyren und Cadmium in den Bodensee-Sedimenten. Die Geraden, welche die Beziehung 1 bzw. 0,5 der beiden Schadstoffe zueinander ausdrücken, verlaufen nicht durch den Nullpunkt, da bei Cadmium ein natürlicher, nicht-anthropogener Anteil (background-Wert) in Anrechnung gebracht werden muß.

scheinlicher, da diese Kerne höhere Cd-Anreicherungsfaktoren als die Kerne 4 und 5 aufweisen. Die Ursache dürfte in der bereits erwähnten besonders starken Cd-Belastung der von der Schussen und Argen mitgeführten Sedimente liegen, die sich im Bereich der Kerne 3 (unmittelbar vor der Mündung der Schussen) und 4 noch deutlich auswirken.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die vorliegenden Untersuchungen dankenswerterweise unterstützt. Dem Staatlichen Institut für Seenforschung und Seenbewirtschaftung in Langenargen danken wir für die Zurverfügungstellung des Forschungsschiffes, Herrn Dr. G. Wagner für seine Hilfe bei der Probenahme, Herrn U. Kästner für die Anfertigung der Zeichnungen.

<sup>1</sup> U. Förstner u. G. Müller, Schwermetalle in Flüssen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1974.

<sup>2</sup> U. Förstner u. G. Müller, Fortschr. Mineral. **53**, 271–288 [1976].

<sup>3</sup> U. Förstner, Naturwissenschaften **63**, 465–470 [1976].

<sup>4</sup> P. Stoffers, Geochemische Untersuchungen an Sedimenten des Bodensees. Dipl.Arb. Univ. Heidelberg 1970.

<sup>5</sup> U. Förstner u. G. Müller, Tscherms Mineral. Petrol. Mitt. **21**, 145–163 [1974].

<sup>6</sup> G. Müller, Third Internat. Symp. Environment. Biogeochemistry Wolfenbüttel, Abstr. vol. 95, 1977.

<sup>7</sup> G. Grimmer u. H. Böhnke, Cancer Letters **1**, 75–84 [1975].

<sup>8</sup> G. Müller, Sedimentology of Parts of Central Europe. Guidebook VIII Internat. Sedimentol. Congress Heidelberg 1971, G. Müller, Hrsg., pp. 237–252, 1971.

<sup>9</sup> G. Müller, G. Grimmer u. H. Böhnke, Naturwissenschaften **64**, 427–431 [1977].

<sup>10</sup> G. Grimmer u. H. Böhnke, Z. Naturforsch., **32c**, 703 [1977].

<sup>11</sup> W. R. Hatch u. W. L. Ott, Anal. Chem. **40**, 2085–2092 [1968].

<sup>12</sup> G. Wagner, Verh. Internat. Verein. Limnol. **18**, 475–481 [1972].

<sup>13</sup> G. Müller, Naturwissenschaften **53**, 237–247 [1966].

<sup>14</sup> K. K. Bertine u. E. D. Goldberg, Science **173**, 233–235 [1971].

<sup>15</sup> M. Erlenkeuser, E. Suess u. N. Willkomm, Geochim. Cosmochim. Acta **28**, 823–842 [1974].