



**Ableitung von Zielvorgaben
zum Schutz oberirdischer
Binnengewässer
für die Schwermetalle
Blei, Cadmium, Chrom,
Kupfer, Nickel, Quecksilber
und Zink**

Erarbeitet von

Dipl.-Ing. Dieter Schudoma

unter Mitwirkung von

Dr. Ulrich Irmer

Dr. Christiane Markard

Dr. Erika Stix

Im Auftrag des Bund/Länder-Arbeitskreises
"Qualitätsziele" (BLAK QZ)

Diese TEXTE-Veröffentlichung kann bei
Vorauszahlung von DM 18,- DM auf das

Konto Nummer 4327 66 - 104 bei der
Postbank Berlin (BLZ 10010010)
Fa. Werbung und Vertrieb,
Ahornstraße 1-2,
10787 Berlin

unter Nennung der **TEXTE-Nummer**
sowie des **Namens** und der **Anschrift**
des Bestellers bezogen werden.

Herausgeber: Umweltbundesamt
Postfach 33 00 22
14191 Berlin
Tel.: 030/8903-0
Telex: 183 766
Telefax: 030/8903 2285

Redaktion: Fachgebiet II 1.3
Dipl.Ing.. Dieter Schudoma

Berlin, Oktober 1984

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Verzeichnis der Tabellen	
Verzeichnis der Abbildungen	
Zusammenfassung	
Danksagung	
1. Einführung	1
2. Zielvorgaben zum Schutz der Aquatischen Lebensgemeinschaften	2
2.1 Literaturlauswertung	3
2.2 Qualitätskriterien und -ziele aus dem internationalen Bereich	3
2.3 Natürliches Vorkommen von Schwermetallen in Fließgewässern	7
2.4 Festlegung von Zielvorgaben für Schwermetalle zum Schutz aquatischer Lebensgemeinschaften	16
3. Zusammenfassung der Zielvorgaben für weitere Schutzgüter	20
4. Überwachung der Zielvorgaben	23
5. Gewässergütedaten	25
5.1 Rhein und Nebenflüsse	25
5.2 Weser, Elbe und Ems	
6. Literatur für Kapitel 1 - 5	31
7. Stoffdatenblätter	41
7.1 Blei	43
7.2 Cadmium	55
7.3 Chrom	67
7.4 Kupfer	79
7.5 Nickel	91
7.6 Quecksilber	103
7.7 Zink	117
8. Glossar	129

Tabellen

	Seite
Tab. 1: Wasserqualitätsziele zum Schutz aquatischer Lebensgemeinschaften und zum Schutz von Fischerei im internationalen Bereich	5
Tab. 2: Hintergrundkonzentrationen von Schwermetallen in Flußsedimenten und in Tongesteinstandard	8
Tab. 3: Natürliche Hintergrundwerte für Schwermetallgehalte im feinkörnigen Sedimenten	8
Tab. 4: Literaturangaben zur Schwermetallkonzentration "unbelasteter" Gewässer	10
Tab. 5: Abschätzung der Hintergrundkonzentration von Schwermetallen in Fließgewässern	11
Tab. 6: Verteilungskoeffizienten (k-Werte) aus Labor- und Gewässeruntersuchungen	13
Tab. 7: Umrechnung der Hintergrundkonzentrationen im Wasser auf Schwebstoffgehalte	15
Tab. 8: NOEC-Werte, Hintergrundbereiche, Zielvorgaben sowie Sanierungswerte für das Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften	18
Tab. 9: Zielvorgaben für Oberflächengewässer im Hinblick auf unterschiedliche Schutzgüter	21
Tab. 9a: Zielvorgaben für Oberflächengewässer im Hinblick auf unterschiedliche Schutzgüter bezogen auf den Gehalt in Schwebstoffen	22
Tab. 10: Schwermetallgehalte im Rhein an den Meßstellen des deutschen Meßprogramms Rhein 1987	26
Tab. 11: Schwermetallgehalte in Flüssen des Rheineinzugsgebietes 1987	27
Tab. 12: Jahresmittelwerte der Schwermetallgehalte im Schwebstoff für die Meßstelle Lobith	28
Tab. 13: Schwermetallbelastung von Wasser, Schwebstoffen und Sedimenten im Rheinlängsprofil 1988	30
Tab. 14: Schwermetalle in Schwebstoffproben 1989 von Rhein und Mosel	31
Tab. 15: Schwermetallkonzentration Wasser (gesamt) verschiedener Meßstationen von Weser, Elbe und Ems	32
Tab. 16: Schwermetall-Gesamtgehalte in der mittleren Elbe und wichtiger Nebenflußmündungen am 16./17.05.1990	33
Tab. 17: Schwermetallgehalt im Schwebstoff der Elbe	34

Abbildungen

Abb. 1: Metallkonzentration in Schwebstoffen an den internationalen Meßstellen der Rheinschutz-Kommission	21
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Zusammenfassung

Nach einer von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) und der Umweltministerkonferenz (UMK) verabschiedeten Konzeption (37) werden für die Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer abgeleitet.

Zielvorgaben sind Orientierungswerte, die eingehalten werden sollten, wenn die Nutzung und der Naturhaushalt eines Gewässers langfristig gesichert sein soll. Die Ableitung von Zielvorgaben erfolgte für die fünf Schutzgüter Aquatische Lebensgemeinschaften, Berufs- und Sportfischerei, Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen, Schwebstoffe und Sedimente sowie Trinkwasserversorgung.

Der vorliegende Bericht enthält eine umfassende Darstellung ökotoxikologischer Wirkungsdaten der genannten sieben Schwermetalle, alle relevanten Richt- und Grenzwerte, eine Zusammenstellung der abgeleiteten Zielvorgaben für die einzelnen Schutzgüter (Tabelle 9, S. 21), Hinweise zur Überwachung sowie einen Überblick über die Gewässerbelastung einiger deutscher Flüsse.

Da Wasserorganismen besonders empfindlich auf Schwermetalle reagieren, war es nötig, zur Ableitung von Zielvorgaben für das Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften neben den ökotoxikologischen Wirkungsschwellen auch die natürliche Hintergrundbelastung von Wasser und Schwebstoffen abzuschätzen. Der Vergleich zeigt, daß die Wirkungsschwellenwerte der empfindlichen Wasserorganismen im Bereich der natürlichen Hintergrundbelastung oder wenig darüber liegen. Zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften ist daher die Belastung der Gewässer mit Schwermetallen so gering wie möglich zu halten. Die natürliche Hintergrundbelastung als Zielvorgabe festzulegen ist zur Zeit jedoch praktisch nicht möglich, da dies gleichbedeutend mit der unrealistischen Forderung nach einer Nullemission wäre. Im vorliegenden Bericht wird daher als Zielvorgabe für die aquatischen Lebensgemeinschaften das zweifache der Obergrenze der natürlichen Hintergrundbelastung festgelegt.

Die Zusammenstellung der abgeleiteten Zielvorgaben für die einzelnen Schutzgüter in Tabelle 9 zeigt, daß für die Schutzgüter Aquatische Lebensgemeinschaften und Boden (Schwebstoffe/Sedimente) die strengsten Anforderungen an die Wasserqualität zu stellen sind. Die Zielvorgaben zum Schutz von Berufs- und Sportfischerei, Bewässerungswasser und Trinkwasser sind weniger streng.

Im vorliegenden Bericht wurden die Ergebnisse einer vom Bund/Länder-Arbeitskreis "Qualitätsziele" durchgeführten Anhörung einbezogen. Der Bericht wurde in der vorliegenden Form an den LAWA Arbeitskreis "Zielvorgaben für oberirdische Gewässer" (LAWA-AK "ZV") übergeben und der Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) zur Beschlußfassung vorgelegt. Der LAWA-AK "ZV" wurde als Nachfolger des BLAK QZ am 18.11.93 in Stuttgart gegründet

Die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser hat den vom Umweltbundesamt erarbeiteten Bericht "Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer für die Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink" zur Kenntnis genommen. Der LAWA-Arbeitskreis "Zielvorgaben für oberirdische Gewässer" (LAWA-AK "ZV") wurde beauftragt, die Zielvorgaben für Schwermetalle in die laufende Erprobung (Vergleich mit vorhandenen Meßdaten) einzubeziehen. Werden im Rahmen der Erprobung Überschreitungen der Zielvorgaben festgestellt, sind die Belastungsursachen zu ermitteln und es ist abzuschätzen, wie sich die laufenden emissionsmindernden Maßnahmen auswirken bzw. welche Möglichkeiten zur Vermeidung der Überschreitungen bestehen.

Die im Schwermetallbericht aufgeführten Zielvorgaben für Schwermetalle stehen gemäß dem Beschluß der UMK vom 06.05.1993 unter dem Vorbehalt der noch erforderlichen Erprobung und sind bis zur Verabschiedung durch die LAWA und die UMK als vorläufige Zielvorgaben anzusehen. Erst nach der Erprobung wird entschieden, mit welcher Verbindlichkeit die Zielvorgaben angewendet werden können.

Mit der Veröffentlichung des vorliegenden Schwermetallberichts in der Reihe "Texte" des Umweltbundesamtes soll die Zusammenstellung von Kriterienwerten zur Beurteilung der Wirkung von Schwermetallen im aquatischen Bereich den interessierten Kreisen zugänglich gemacht werden.

Danksagung

Den Fachleuten der Bundesanstalt für Gewässerkunde, der Bayerischen Landesanstalt für Wasserforschung, dem Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen sowie der Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, die wesentliche Informationen für diesen Bericht zur Verfügung gestellt haben, gilt besonderer Dank.

An dieser Stelle möchten wir uns für die im Rahmen des Anhörungsverfahrens eingegangenen Anregungen herzlich bedanken. Anregungen, die zur Verbesserung des Berichts beitragen, nehmen wir auch in Zukunft dankbar entgegen.

1. Einführung

Die Schadstoffbelastung der meisten Fließgewässer der alten Bundesländer ist in den letzten Jahren deutlich zurückgegangen. Zur Reduzierung der Gewässerbelastung mit gefährlichen Stoffen hat vor allem die konsequente Anwendung des Standes der Technik bei der Abwasserreinigung und -vermeidung beigetragen. Abwasser, das gefährliche Stoffe enthält, ist nach § 7a des Wasserhaushaltsgesetz (WHG) nach dem Stand der Technik zu reinigen. Die Mindestanforderungen an die Abwasserbehandlung sind branchenspezifisch geregelt.

In Abhängigkeit vom Grad der Industrialisierung und Urbanisierung können sich jedoch Restfrachten von Einleitern sowie Einträge über diffuse Quellen zu einer erheblichen Gewässerbelastung addieren. Die Nutzung und der Naturhaushalt eines Gewässers können somit auch beeinträchtigt werden, wenn der Stand der Technik bei der Abwasserreinigung eingehalten wird.

Der Bund/Länder-Arbeitskreis "Qualitätsziele" (BLAK QZ) hat sich daher in Zusammenarbeit mit dem Umweltbundesamt mit der Bewertung von gefährlichen Stoffen in Oberflächengewässern befaßt, um schutzgutgebundene Qualitätsziele zu entwickeln. Die methodischen Grundlagen zur Ermittlung von Qualitätszielen wurden in der "Konzeption zur Ableitung von Qualitätszielen zum Schutz oberirdischer Binnengewässer vor gefährlichen Stoffen" vom 10.10.1989 zusammengestellt (36) und in der "Konzeption zur Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer vor gefährlichen Stoffen" vom 06.05.1993 fortgeschrieben (37). Die Konzeption stellt eine verwaltungsinterne Arbeitsgrundlage dar und beinhaltet Grundsätze zur Ableitung von Zielvorgaben für folgende Schutzgüter:

- Aquatische Lebensgemeinschaften
- Berufs- und Sportfischerei
- Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen
- Schwebstoffe und Sedimente
- Freizeit und Erholung
- Trinkwasserversorgung

Die abgeleiteten Zielvorgaben stellen keine rechtlich verbindlichen Grenzwerte dar, bei deren Überschreitung zwingende Maßnahmen zur weitergehenden Gewässerreinigung zu ergreifen sind, sondern es handelt sich um Orientierungswerte zur Beurteilung der Gewässergüte im Hinblick auf einzelne Schutzgüter. Ergänzend wurde in die Konzeption die Möglichkeit aufgenommen, daß bis zur Einhaltung der Zielvorgaben Zwischenstufen festgelegt werden können. Die 40. Umweltministerkonferenz Deutschlands hat am 05./06.05. 1993 in Luxembourg ent-

schieden, daß die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) eine Erprobung der praktischen Anwendbarkeit durchzuführen hat und danach entschieden wird, mit welcher Verbindlichkeit die Zielvorgaben angewandt werden sollen

Der BLAK QZ hat daher das Umweltbundesamt gebeten - unter Anwendung der Konzeption - Zielvorgaben für gefährliche Stoffe zu erarbeiten. Bereits im Jahr 1992 hatte das Umweltbundesamt einen Bericht mit dem Titel "Qualitätsziele für gefährliche Stoffe in Oberflächengewässern" publiziert (38). Der Bericht liegt inzwischen in einer Neufassung vor und enthält Zielvorgaben für 28 organische Stoffe (39). Weiterhin liegt ein Bericht zur Erprobung der Zielvorgaben vor (49). Über den Stand der Arbeiten im BLAK QZ haben Mitglieder des Arbeitskreises regelmäßig berichtet (44 - 48). In Fortschreibung der Zielvorgaben für organische Stoffe wird hiermit der Entwurf für die Ableitung von Zielvorgaben für Schwermetalle vorgelegt. Der Bericht dient als Grundlage zur Bearbeitung des Auftrages der 39. und 40. Umweltministerkonferenz vom November 1992 und Mai 1993, die Zielvorgabekonzeption zu erproben. Die Auswahl der Schwermetalle erfolgte nach der Konzeption des BLAK QZ sowie den Vorgaben zur Ausfüllung des Aktionsprogramms Rhein (37). Cadmium und Quecksilber sind in Liste I und Blei, Chrom, Kupfer, Nickel und Zink in Liste II der EG-Gewässerschutzrichtlinie (76/464/EWG) aufgeführt.

Im vorliegenden Bericht wurden die Ergebnisse einer vom Bund/Länder-Arbeitskreis "Qualitätsziele" durchgeführten Anhörung einbezogen. Der Bericht wurde in der vorliegenden Form an den LAWA Arbeitskreis "Zielvorgaben für oberirdische Gewässer" (LAWA-AK "ZV") übergeben und der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) zur Beschlußfassung vorgelegt. Der LAWA-AK "ZV" wurde als Nachfolger des BLAK QZ am 18.11.93 in Stuttgart gegründet. Die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser hat den vom Umweltbundesamt erarbeiteten Bericht "Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer für die Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink" zur Kenntnis genommen. Der LAWA-Arbeitskreis "Zielvorgaben für oberirdische Gewässer" (LAWA-AK "ZV") wurde beauftragt, die Zielvorgaben für Schwermetalle in die laufende Erprobung (Vergleich mit vorhandenen Meßdaten) einzubeziehen. Werden im Rahmen der Erprobung Überschreitungen der Zielvorgaben festgestellt, sind die Belastungsursachen zu ermitteln und es ist abzuschätzen, wie sich die laufenden emissionsmindernden Maßnahmen auswirken bzw. welche Möglichkeiten zur Vermeidung der Überschreitungen bestehen.

Die im Schwermetallbericht aufgeführten Zielvorgaben für Schwermetalle stehen gemäß dem Beschluß der UMK vom 06.05.1993 unter dem Vorbehalt der noch erforderlichen Erprobung und sind bis zur Verabschiedung durch die LAWA und die UMK als vorläufige Zielvorgaben anzusehen.

2. Zielvorgaben zum Schutz der Aquatischen Lebensgemeinschaften

Grundlage für die Ableitung von Zielvorgaben für das Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften bilden Toxizitätsdaten für Vertreter der vier zentralen Trophiestufen der Gewässerbiozönose (Bakterien, Algen, Krebse, Fische). Verwendet werden Daten aus anerkannten Testverfahren, die eine Beurteilung der längerfristigen Wirkungen erlauben. Ausgehend vom niedrigsten Testergebnis - vorzugsweise NOEC-Wert - für die empfindlichste Art wird im allgemeinen ein Ausgleichsfaktor in Höhe von 0,1 angesetzt, um den Unsicherheiten bei der Übertragung der Labortestergebnisse auf das Gewässer und auf möglicherweise empfindlichere Arten unter Freilandbedingungen Rechnung zu tragen.

Da Wasserorganismen besonders empfindlich auf Schwermetalle reagieren, war es nötig, zur Ableitung von Zielvorgaben für das Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften neben den ökotoxikologischen Wirkungsschwellen auch die natürliche Hintergrundbelastung von Wasser und Schwebstoffen abzuschätzen. Es war daher zu prüfen, ob im Fall der Ableitung von Zielvorgaben für Schwermetalle die Anwendung von Ausgleichsfaktoren sinnvoll ist, oder ob eine gesonderte Betrachtung erforderlich ist. Für natürlich vorkommende Stoffe ist daher als Alternative vorgesehen, daß die Festlegung von Zielvorgaben sich an den natürlichen Hintergrundwerten orientiert.

2.1 Literaturlauswertung

Für die Ableitung von Zielvorgaben liegt eine umfangreiche Literatur zur Wirkung von Schwermetallen vor. Aktuelle Literaturlauswertungen existieren von der U.S.EPA, dem Canadian Council of Resource and Environment Ministers, sowie von Mance 1987. Zur Ermittlung, ob weitere Toxizitätsdaten für die Bewertung der Schwermetalle vorliegen, wurden Recherchen in den Stoffdatenbanken ECDIN, CAS-Online und der Bundesanstalt für Gewässerkunde durchgeführt. Die meisten Wirkungsdaten entstammen den genannten Zusammenstellungen und Auswertungen. Aufgrund der hohen Zahl an Wirktestergebnissen für aquatische Organismen ist es nicht möglich, diese quantitativ darzustellen. Es erfolgte daher eine Beschränkung auf die empfindlichen Arten, da diese für die Ableitung von Zielvorgaben letztlich entscheidend sind.

2.2 Qualitätskriterien und -ziele aus dem internationalen Bereich

Zum Schutz von Wasserorganismen und der aquatischen Lebensgemeinschaften wurden von der U.S. EPA (42), dem Canadian Council of Resource and Environment Ministers (2), der European Inland Fisheries Advisory Commission (3, 24) und den niederländischen Wasserbehörden (4) Qualitätskriterien für Schwermetalle aufgestellt. Für einzelne Schwermetalle, deren Wirkkonzentration u.a. von der Wasserhärte abhängig ist, wurden z.T. Qualitätskriterien in Abhängigkeit von der Wasserhärte benannt. Die Qualitätskriterien wurden aus den Wirkungsschwellenwerten längerfristiger Testergebnisse für die empfindlichsten Arten oder Artengruppen abgeleitet. In der Regel wurden keine Ausgleichsfaktoren, die für die Übertragung auf die reale Umweltsituation und für die Berücksichtigung möglicher Kombinationswirkungen erforderlich wären, verwendet. Nur die in den Niederlanden vorgeschlagenen Qualitätskriterien berücksichtigen Kombinationswirkungen, indem ein Abminderungsfaktor von 0,25 auf den NOEC-Wert für die empfindlichste Art angewendet wird. Auf eine umfassende Darstellung der jeweiligen und z.T. sehr komplexen Ableitungsmethoden wird im Rahmen dieses Berichtes verzichtet. Die einzelnen Methoden zur Ermittlung von Qualitätskriterien zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaft und weiterer Schutzziele sind den Quellen (1 - 4) zu entnehmen.

Eine Untersuchung der Kombinationswirkungen der sechs bedeutendsten Schwermetalle, (As^{3+} , Cd^{2+} , Cr^{6+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+}) zeigt, daß die Konzentrationen, die von der EPA als längerfristiges Qualitätskriterium für die Einzelstoffe vorgeschlagen werden, in Kombination bei einer Daphnienart die Reproduktion und bei einer Fischart (bei 7 d bzw. 32 d Testdauer) das Wachstum reduzierten (21); sie genügen somit nicht den Ansprüchen an den Schutz aquatischer Lebensgemeinschaften.

Weiterhin wurden vom niederländischen Umweltministerium (VROM) Umweltqualitätsziele (Qualitätsstandards) für Wasser und Boden festgelegt (43). Der Bericht enthält auch Angaben über maximal zulässige Konzentrationen (Höchstwerte) und vernachlässigbare Konzentrationen (Zielwerte) für Schwermetalle. Bei der Festlegung der Höchstwerte wurden die vorgeschlagenen Qualitätskriterien der niederländischen Wasserbehörden berücksichtigt (4). Die Konzentration der Schwermetalle in weitgehend unbelasteten Gewässern wurde als langfristiger Zielwert festgelegt.

Eine Übersicht der vorgeschlagenen Qualitätskriterien und -ziele ist in Tab. 1 zusammengestellt. Es zeigt sich, daß die niederländischen Umweltqualitätsziele die strengsten Anforderungen an die Wasserqualität darstellen.

Tab 1: Wasserqualitätsziele zum Schutz aquatischer Lebensgemeinschaften und zum Schutz von Fischerei im internationalen Bereich (Angaben in $\mu\text{g/l}$) ¹⁾

	Wasserhärte gemessen als (mg/l) CaCO_3	Blei	Cadmium	Chrom	Kupfer	Nickel	Queck- silber	Zink
U S EPA Quality Criteria for Water 1986, Aquatic Life (Freshwater) ²⁾	50 200 unabhängig von der Härte	1,3 7,7	0,66 2	Cr^{3+} : 120 Cr^{3+} : 370 Cr^{6+} : 11	6,5 21	56 160	0,012	180 570
CCREM Canadian Water Quality Guidelines Freshwater Aquatic Life ³⁾	0 - 60 60 - 120 120 - 180 > 180 unabhängig von der Härte	1 2 4 7	0,2 0,8 1,3 1,8	Fische: 20 Plankton 2	2 2 4 6	25 65 110 150	0,1	30
European Inland Fisheries Advisory Commission Water Quality Criteria for Freshwater Fish (Salmoniden Gewässer) ⁴⁾	10 50 100 300 unabhängig von der Härte		gelöst 95 Perz 0,6 0,9 1,0 1,5	gelöst 95 Perz 100	gelöst 95 Perz 5 22 40 112	gelöst 95 Perz. 30		gelöst 95 Perz. 30 200 300 500
Niederlande, Ministerie van verkeer en waterstaat. Kansen voor Waterorganismen ⁵⁾	unabhängig von der Härte	gesamt 25 gesamt 1,3	gesamt 0,13 gesamt 0,025	gesamt 24 gesamt 2,5	gesamt 3,1 gesamt 1,3	gesamt 9,3 gesamt 7,5	gesamt 0,03 gesamt 0,005	gesamt 28 gesamt 6,5
Niederlande, (VROM) Umweltministerium, Umweltqualitätsziele		gesamt 25 Zielwert 4	gesamt 0,2 gesamt 0,05	gesamt 20 gesamt 5	gesamt 3 gesamt 3	gesamt 10 gesamt 9	gesamt 0,03 gesamt 0,02	gesamt 10 gesamt 9

Anmerkungen:

- 1) Alle Werte, sofern nicht anders vermerkt, beziehen sich auf Gesamtkonzentration.
- 2) Die QZ der U S EPA für Blei, Cadmium und Kupfer sind auf einen 4-Tages-Mittelwert und die für Nickel und Zink auf einen 27 h Mittelwert bezogen
- 3) Alle QZ des CCREM sind auf einen maximalen Einzelwert im Gewässer bezogen
- 4) Die QZ der EIFAC sind auf jährlich Perzentilwerte in Gewässer bezogen. Die 95 Perzentilwerte für gelöstes Kupfer und Zink (jedoch gesamt) sind in der EG-Richtl (78/659/EWG) als QZ festgelegt.
- 5) Ökotoxikologischer Wert, der auf ein "Standardwasser" mit einem Schwebstoffgehalt von 30 mg/l zu beziehen ist.

Von der Internationalen Kommission zum Schutze des Rheins (IKSR) wurden im Rahmen des Aktionsprogramms "Rhein" für die Schwermetallgehalte in Schwebstoffen folgende Zielvorgaben festgelegt (33).

Blei	100	mg/kg
Cadmium	1	mg/kg
Chrom	100	mg/kg
Kupfer	50	mg/kg
Nickel	50	mg/kg
Quecksilber	0,5	mg/kg.
Zink	200	mg/kg

Die Zielvorgaben basieren auf dem Schutz der landwirtschaftlichen Nutzung von Sedimenten und wurden unter Berücksichtigung der in den Rheinanliegerstaaten geltenden Bodengrenzwerten abgeleitet. Die Zielvorgaben für Schwebstoffe stellen auch den Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften sicher, da sich die Werte u.a. an der natürlichen Hintergrundbelastung orientieren.

2.3 Natürliches Vorkommen von Schwermetallen in Fließgewässern

Der natürliche Schwermetallgehalt von anthropogen unbeeinflussten Fließgewässern ist im wesentlichen vom Schwermetallgehalt des geologischen Untergrundes abhängig (9). Der Hintergrundwert von Metallen im Wasser und in Sedimenten beschreibt dabei den Zustand, der frei von jeder anthropogenen Beeinflussung sein sollte. Bei der Ermittlung von Hintergrundwerten sind mögliche anthropogene Belastungsquellen wie z. B.:

Einträge durch Abwassereinleitungen, Einträge über Luft und Niederschlag, diffuse Einträge durch frühere oder bestehende Bergbautätigkeit sowie erhöhte Freisetzung von Metallen durch saure Niederschläge im Gewässereinzugsgebiet auszuschließen

Hinweise auf Gebiete, in denen für die einzelnen Metalle mit einer erhöhten geogenen Hintergrundbelastung oder einer erhöhten Belastung z. B. durch frühere Bergbautätigkeit zu rechnen ist, kann für das Gebiet der Alten Bundesländer u. a. dem Geochemischen Atlas der Bundesrepublik Deutschland aus dem Jahre 1985 entnommen werden (34). Viele Gebiete in denen eine erhöhte Schwermetallbelastung des Bodens vorliegt, sind durch Untergrundgesteine mit mangelnder Pufferungsfähigkeit gekennzeichnet. Durch saure Niederschläge kommt es in diesen Gebieten zu einer Versauerung des Bodens und zu einer erhöhten Freisetzung von Metallen aus dem Untergrund

Während die geogene Hintergrundbelastung von Sedimenten im allgemeinen gut durch Untersuchungen von Sedimenten aus vorindustriellen Zeiträumen zu bestimmen ist, läßt sich die Hintergrundkonzentration von Schwermetallen im Wasser nur näherungsweise abschätzen, da es heute kaum Gebiete gibt, die frei von anthropogener Beeinflussung sind

Im folgenden Abschnitt ist die Abschätzung von Hintergrundwerten für die Metallgehalte in Schwebstoffen, Sedimenten und Wasser beschrieben

Hintergrundgehalte in Schwebstoffen und Sedimenten

Angaben für Hintergrundwerte der Metallgehalte in Sedimenten sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. In Tab. 2 sind Schwermetallgehalte in anthropogen nicht beeinflussten Tongestein und von unbelasteten Flußsedimenten wiedergegeben. Als Vergleichsgröße für die Sedimentbelastung wird häufig der Tongesteinstandard nach Turekian/Wedepohl (32) verwendet. Die Klassifizierung nach dem Geo-Akkumulationsindex (I_{geo}) nach Müller (7) verwendet den Tongesteinstandard als Bezugsgröße.

Tab 2: Hintergrundkonzentrationen von Schwermetallen in Flußsedimenten und in Tongesteinstandard (mg/kg)

	(5) Rheinsediment 15./16 Jahrhundert	(31) Rheinsediment Düsseldorf 16-19. Jahrhundert < 40 µm	(28) Elbesediment km 485-650 18. Jahrhundert < 63 µm	(25) Main- Nebenflüsse < 63 µm	(32) Turekian/ Wedepohl Tongesteinstandar d (< 40 µm)
Blei	31	25 - 86	25 - 30	< 25	20
Cadmium	0,5	0,9 - 1,7	0,2 - 0,4	< 0,4	0,3
Chrom	77	46 - 50	60 - 80	< 25	90
Kupfer	21	25 - 37	20 - 30	< 10 - 15	45
Nickel	33	40 - 46	10 - 30	< 20	68
Quecksilber	0,15	-	0,2 - 0,4	0,1 - 0,2	-
Zink	93	92 - 207	90 - 110	< 40	95

Im Rahmen des Bund/Länder-Meßprogrammes für die Nordsee wurden folgende in Tab. 3 angegebenen natürlichen Hintergrundwerte (Fraktion < 20 µm) als Vergleichsgröße für die Beurteilung der Sedimentbelastung verwendet (8)

Tab 3: Hintergrundwerte für Schwermetallgehalte in feinkörnigen Sedimenten (Fraktion < 20 µm, Angaben in mg/kg)

Metall	Hintergrundwert	Geschätzter Schwankungsbereich
Blei	25	12,5 - 50
Cadmium	0,3	0,15 - 0,6
Chrom	80	40 - 160
Kupfer	20	10 - 40
Nickel	30	10 - 60
Quecksilber	0,2	0,1 - 0,4
Zink	100	50 - 200

Die Hintergrundwerte des Bund/Länder-Meßprogrammes geben die natürliche Metallbelastung von Gewässersedimenten realistischer wieder als der Tongesteinstandard, und sind mit den Schwermetallgehalten von Flußsedimenten der Elbe und des Rheins aus vorindustriellen Zeiträumen vergleichbar (Tab. 2) und können somit auch für die Beurteilung der Schwermetallbelastung von Flußsedimenten zugrundegelegt werden. Die natürlichen Schwermetallgehalte können etwa um den Faktor 2 schwanken

Die Schwermetallgehalte in Schwebstoffen variieren je nach dem Gehalt an organischer Substanz und dem Tonmineralgehalt, sind im allgemeinen aber mit den Schwermetallgehalten in der Fraktion $< 20 \mu\text{m}$ des Gewässersedimentes vergleichbar. Die Hintergrundwerte für Sedimente können daher als Vergleichsgröße für die Beurteilung der Belastung von Schwebstoffen mit Schwermetallen herangezogen werden (Tab. 3).

Hintergrundkonzentration in Fließgewässern

Im Wasser kommen Schwermetalle sowohl in gelöster als auch in partikular gebundener Form vor, wobei Umsetzungsprozesse zwischen gelösten und adsorptiv gebundenen Schwermetallen auftreten. Untersuchungen über die Bindungsformen von Schwermetallen im Gewässer wurden u. a. von (18, 19, 20) durchgeführt. Hinweise zum Konzentrationsverhältnis zwischen den Gehalten in der unfiltrierten und der $0,45 \mu\text{m}$ filtrierten Wasserprobe lassen sich u. a. den Untersuchungen an bayrischen Fließgewässern entnehmen (25). Die Konzentration der Schwermetalle in der filtrierten Wasserprobe entspricht in etwa der Konzentration der gelösten Schwermetalle.

Für die natürliche Hintergrundkonzentrationen von Schwermetallen in Oberflächengewässern liegen bisher keine vergleichbar verlässlichen Daten wie für Sedimente vor. Diese Daten fehlen, weil es aufgrund des aktuellen Immissionseintrages praktisch keine "unbelasteten" Gewässer mehr gibt. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, daß aus der Literatur oft nicht zu entnehmen ist, ob sich die Angaben zur Hintergrundkonzentration auf die Gesamtkonzentration oder auf den gelösten Anteil beziehen.

Auf der Basis der aus Literaturangaben abgeschätzten Hintergrundwerte für die gelösten Schwermetalle, der Hintergrundgehalte von Schwermetallen in Schwebstoffen und der durchschnittlichen Schwebstoffkonzentration wurde im folgenden Abschnitt eine Abschätzung von Hintergrundwerten für die Gesamtkonzentration der Schwermetalle vorgenommen.

Die Gesamtkonzentration von Schwermetallen ist von der Konzentration des an Schwebstoffe gebundenen Schwermetalls (C_s) und der Konzentration des in der Wasserphase gelösten Schwermetalls (C_{gel}) abhängig

$$C_{ges} = C_s + C_{gel}$$

Die Hintergrundkonzentration der gelösten Schwermetalle im Gewässer ist von der Geologie des Untergrundes und dem Wasserchemismus (Wasserharte, pH-Wert, Ionenstärke usw.) abhängig, so daß die Hintergrundkonzentration einer gewissen Schwankungsbreite unterliegt. In Tab. 4 sind die in der Literatur angegebenen Konzentrationen für unbelastete Gewässer zusammengestellt.

Tab.: 4 Literaturangaben zur Schwermetallkonzentration "unbelasteter" Gewässer ($\mu\text{g/l}$)

	IKSR (10)		Wachs (11, 25)	Salomons/ Förster (6)	Merian (12)
	gelöst	gesamt	Filtr. (0,45 μm)		
Blei	0,007	1,5	< 0,2	0,2	0,3
Cadmium	0,003	0,02	< 0,03	0,02	0,4
Chrom	0,5	4,7	< 0,1	0,5	1
Kupfer	0,9	2,2	< 0,5	1	2
Nickel	7,7	9,5	< 0,3	0,3	0,3
Quecksilber	0,002	0,01	< 0,01	0,01	0,07
Zink	1,3	5,5	< 3	5 - 10	7

Beim Vergleich der Literaturangaben für weitgehend unbelastete Gewässer ist zu berücksichtigen, daß heute in vielen Fällen eine eindeutige Trennung von anthropogener und geogener Belastung kaum noch möglich ist, da durch frühere Bergbautätigkeit, diffuse Einträge über Luft und Niederschlag und Freisetzung von Metallen aus dem Untergrund durch saure Niederschläge, auch die Schwermetallkonzentration im quellennahen Bereich beeinflusst sein können. Die von Merian (12) angegebenen Werte für Cadmium und Quecksilber und die niederländischen Werte (10), die für Nickel (gelöst/gesamt) abgeschätzt wurden, erscheinen im Vergleich zu den Angaben von Wachs (11, 25) als zu hoch. Die aus den Literaturangaben unter Berücksichtigung der gegenwertigen Immissionssituation abgeschätzten Werte für die durchschnittliche Hintergrundkonzentrationen der gelösten Schwermetalle sind in Tab. 5 Spalte 4 angegeben.

Die Hintergrundkonzentration für die partikulär gebundenen Schwermetalle im Gewässer kann aus den Hintergrundgehalten in Schwebstoffen (W_s) und der durchschnittlichen Schwebstoffkonzentration (C_{sch}) abgeschätzt werden.

$$C_s (\mu\text{g/l}) = W_s (\mu\text{g/kg}) \cdot C_{sch} (\text{mg/l}) \cdot 10^{-6} (\text{kg/mg})$$

Für die Berechnung von C_s wurden die Hintergrundwerte des unbelasteten Sediments aus Tab. 3 verwendet. Die Schwebstoffkonzentration im Gewässer wurde für die Berechnung auf 25 mg/l festgelegt und entspricht der durchschnittlichen Konzentration im Rhein bei Koblenz für einen mittleren Abfluß. Die abgeschätzten Hintergrundkonzentrationen für die partikulär gebundenen Schwermetalle sind in Tab. 5 Spalte 3 angegeben.

Aus den durchschnittlichen Hintergrundkonzentrationen für die partikulär gebundenen und die gelösten Schwermetalle wurden die Hintergrundwerte für die Gesamtkonzentration ermittelt. Diese sind in Tab. 5 Spalte 5 angegeben. Aufgrund der verschiedenen natürlichen Einflußfaktoren kann die Gesamtkonzentration der einzelnen Schwermetalle in unbelasteten Gewässern etwa um den Faktor 2 variieren. Der geschätzte Schwankungsbereich für die Gesamtkonzentration ist in Tab. 5 Spalte 6 eingetragen.

Tab 5: Abschätzung der Hintergrundkonzentration von Schwermetallen in Fließgewässern

	1	2	3	4	5	6
	Hintergrund- gehalt in Schwebstoffen	Schwebstoff- konzentration	Hintergrund- konzentration Wasser partikulär gebunden	Hintergrund- konzentration Wasser gelöst	Hintergrund- konzentration Wasser gesamt	Hintergrund- konzentration Geschätzter Schwankungs- bereich
	W_s	c_{sch}	C_s	C_{gel}	C_{ges}	C_{ges}
	mg/kg	mg/l	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$
Blei	25	25	0,625	0,2	0,83	0,4 - 1,7
Cadmium	0,3	25	0,0075	0,01	0,018	0,009 - 0,036
Chrom	80	25	2,0	0,5	2,5	1,3 - 5,0
Kupfer	20	25	0,5	0,5	1,0	0,5 - 2,0
Nickel	30	25	0,75	0,3	1,1	0,6 - 2,2
Quecksilber	0,2	25	0,005	0,005	0,01	0,005 - 0,02
Zink	100	25	2,5	1	3,5	1,8 - 7

Zur Validierung der abgeschätzten Hintergrundkonzentration in der Wasserphase sollten weitere Daten für die Konzentration der Schwermetalle (gelöst/gesamt) von weitgehend unbelasteten Gewässern erhoben werden, um die Datengrundlage zu verbessern.

Verteilung zwischen Wasser und partikulärer Phase

Die Verteilung der einzelnen Schwermetalle zwischen der Wasserphase und der partikulären Phase (Schwebstoffe) kann mit dem Verteilungskoeffizienten (k-Wert) beschrieben werden

$$k \text{ (l/kg)} = W_s (\mu\text{g/kg}) / C_{\text{gel}} (\mu\text{g/l})$$

W_s = Gehalt des im Schwebstoff gebundenen Schwermetalls

C_{gel} = Konzentration des in der Wasserphase gelösten Schwermetalls

Bei k-Werten größer 1000 l/kg ist die Akkumulation von Stoffen in Schwebstoffen und Sedimenten relevant und bei k-Werten größer 100 000 l/kg sehr relevant. Für Stoffe mit einem k-Wert von 1000, 10000 bzw. 100 000 l/kg liegt der an Schwebstoffe gebundene Stoffanteil bei 2,5 %, 20 % bzw. 72 %.

Die Anwendung von Verteilungskoeffizienten setzt voraus, daß ein reversibles Gleichgewicht für die Verteilung der Schwermetalle zwischen Wasser- und Schwebstoffphase besteht. Dies ist aber in Fließgewässern im allgemeinen nicht der Fall. Ein Verteilungsgleichgewicht liegt bei den aus der Gewässerüberwachung ermittelten k-Werten für die Probenahmestellen nur bedingt vor. Der hier definierte Verteilungskoeffizient wird durch verschiedene Prozesse wie Adsorption, Ausfällung und irreversiblen Einschluß von Schwermetallen in Schwebstoffpartikeln beeinflusst und entsprechend stark streuen und variieren die Werte (Tabelle 6). Zu berücksichtigen ist auch, daß der Gehalt des im Schwebstoff gebundenen Schwermetalls (W_s) aus einem anthropogenen Anteil und einem geogenen Anteil (Hintergrundkonzentration) besteht. Der geogene Anteil ist in der Regel kaum mobil und sollte vor der Berechnung des Verteilungskoeffizienten abgezogen werden:

$$\begin{aligned} W_s - W_{\text{geog}} &= W_s^* \\ k &= W_s^* / C_{\text{gel}} \end{aligned}$$

Die aus Messungen im Gewässer ermittelten "sogenannten k-Werte" (Rechenwerte) liegen daher höher als z.B. jene, die in Laborversuchen mit Tonmineralien in Flußwasser ermittelt wurden.

In Tab. 6 sind die Verteilungskoeffizienten aus Labor- und Gewässeruntersuchungen zusammengestellt. Aufgrund der verschiedenen Einflußfaktoren schwanken die k-Werte für die einzelnen Schwermetalle etwa um eine Zehnerpotenz.

Tab. 6: Verteilungskoeffizienten (k-Werte) aus Labor- und Gewässeruntersuchungen (Angaben in 10^3 l/kg)

Quelle	(13)	(4)	(4)	(26)	(14)	(14)	(22, 35)	
	Laborwert Bleicherde/H ₂ O	Rhein Lobith Mittel 1983 - 1986	Rhein Niederlande 1983 - 1986	Rhein Längsprofil 1988, km 91-863 Mittel	Elbe (1985) km 608	Elbe (1985) km 631	Bayerische Fließgewässer	Rechenwert (geschätzter mittlerer k-Wert)
Blei	--	524	882	1192	140	140	60 - 300	500
Cadmium	10	82	161	97	330	250	5 - 40	100
Chrom	5 (Cr ⁶⁺)	204	296	55	---	---	30 - 150	100
Kupfer	10	32	52	34	110	70	20 - 70	50
Nickel	10	8,3	9,1	80	---	---	10 - 40	50
Quecksilber	--	124	164	57	330	250	5 - 900	100
Zink	---	81	161	113	---	---	10 - 100	100

Aufgrund der großen Schwankungsbreite der k-Werte ist zwar eine modellhafte Beschreibung der Verteilungsprozesse zwischen gelöster und partikulärer Phase nicht möglich, jedoch kann für eine vorgegebene Gesamtkonzentration im Wasser eine Abschätzung für die spezifische Beladung der Schwebstoffe erfolgen, wenn die Stoffe überwiegend an Schwebstoffen anreichern und ein mittlerer k-Wert (Rechenwert) für das einzelne Schwermetall zugrundegelegt wird, bzw. für eine vorgegebene spezifische Beladung kann die zu erwartende Gesamtkonzentration im Wasser abgeschätzt werden. Die Umrechnung kann wie folgt vorgenommen werden.

$$W_s (\mu\text{g/kg}) = \frac{c_{\text{ges}} (\mu\text{g/l}) \cdot k (\text{l/kg})}{10^{-6} (\text{kg/mg}) \cdot k (\text{l/kg}) \cdot c_{\text{sch}} (\text{mg/l}) + 1}$$

bzw.

$$\begin{aligned} C_{\text{ges}} (\mu\text{g/l}) &= c_s (\mu\text{g/l}) + c_{\text{gel}} (\mu\text{g/l}) \\ &= w_s (\mu\text{g/kg}) [c_{\text{sch}} (\text{mg/l}) \cdot 10^{-6} (\text{kg/mg}) + k^{-1} (\text{l/kg})] \end{aligned}$$

C_{ges} = Gesamtkonzentration des Schwermetalls in der Wasserprobe (in $\mu\text{g/l}$)

C_s = Konzentration des an Schwebstoffe gebundenen Schwermetalls in der Wasserprobe (in $\mu\text{g/l}$)

C_{gel} = Konzentration des in der Wasserphase gelösten Schwermetalls (in $\mu\text{g/l}$)

W_s = Gehalt des im Schwebstoff gebundenen Schwermetalls (in $\mu\text{g/kg}$)

C_{sch} = Konzentration der Schwebstoffe im Gewässer (in mg/l)

k = Verteilungskoeffizient = W_s/C_{gel} (in l/kg)

Ein Rechenbeispiel soll zeigen, daß der Einfluß von unterschiedlichen k-Werten bei der Umrechnung von der spezifischen Beladung der Schwebstoffe auf die Gesamtkonzentration des Schwermetalls in der Wasserprobe nur gering ist.

Rechenbeispiel: Blei; spezifischen Belastung der Schwebstoffe $W_s = 100 \text{ mg/kg}$ (Zielvorgabe), Schwebstoffkonzentration sei 25 mg/l ;
 $\implies C_{\text{ges}} = 2,7 \text{ } \mu\text{g/l}$ für $k = 500\,000 \text{ l/kg}$
 oder $C_{\text{ges}} = 3,5 \text{ } \mu\text{g/l}$ für $k = 100\,000 \text{ l/kg}$

Vergleichbarkeit der Hintergrundwerte von Schwebstoffen, Sedimenten und Wasser

Auf der Basis der abgeschätzten Hintergrundkonzentration der Schwermetalle im Wasser (Tab. 5 Spalte 5) wurde eine Berechnung der spezifischen Beladung der Schwebstoffe mit Schwermetallen vorgenommen. Dabei wurde ein mittlerer k-Wert (Rechenwert, Tab. 6) und eine Schwebstoffkonzentration von 25 mg/l zugrundegelegt. Die berechnete spezifische Beladung von Schwebstoffen, die der abgeschätzten Hintergrundkonzentration der einzelnen Schwermetalle im Wasser entspricht, ist in Tab. 7 Spalte 4 angegeben. Zum Vergleich mit den berechneten Schwebstoffgehalten sind in Tab. 7 Spalte 5 die Hintergrundwerte für Schwebstoffe und Sedimente aufgeführt. Es zeigt sich, daß eine recht gute Übereinstimmung zwischen den berechneten Schwebstoffgehalten und den Hintergrundwerten für Schwebstoffe und Sedimente besteht. Es kann daher angenommen werden, daß die abgeschätzte Hintergrundkonzentration im Wasser (Tab. 5 Spalte 5) den Hintergrundwerten für Schwebstoffe und Sedimente entspricht. Umgekehrt können die Hintergrundwerte für Schwebstoffe als Indikator für die Hintergrundkonzentration der Schwermetalle im Wasser verwendet werden.

Tab. 7: Umrechnung der Hintergrundkonzentrationen im Wasser auf Schwebstoffgehalte

	1	2	3	4	5
	Hintergrundkonzentration Wasser	Verteilungskoeffizient	Schwebstoffkonzentration	Berechneter Wert für Schwebstoffe	Hintergrundwert Schwebstoffe/Sedimente
	C _{ges}	k	c _{sch}	W _s	W _s
	µg/l	10 ³ l/kg	mg/l	mg/kg	mg/kg
Blei	0,83	500	25	31	25
Cadmium	0,018	100	25	0,52	0,3
Chrom	2,5	100	25	72	80
Kupfer	1	50	25	22	20
Nickel	1,1	50	25	27	30
Quecksilber	0,01	100	25	0,29	0,2
Zink	3,5	100	25	100	100

2.4 Festlegung von Zielvorgaben für Schwermetalle zum Schutz aquatischer Lebensgemeinschaften

Schwermetalle kommen von Natur aus in Gewässern vor und sind für Organismen z. T. essentiell. Bei erhöhten Konzentrationen haben sie jedoch eine schädigende Wirkung auf Wasserorganismen. Die Wirkungsschwellenwerte werden in der Regel unter definierten Laborbedingungen und mit vollständig gelösten Schwermetallen ermittelt. Die Übertragung auf Freilandbedingungen bereitet Schwierigkeiten, da im Gewässer nur ein Teil der Schwermetalle gelöst vorliegt. Zur Zeit ist es jedoch nur mit Vorbehalt möglich für Schwermetalle die Verteilungsgleichgewichte zwischen den verschiedenen Phasen zu beschreiben oder abzuschätzen (16). Sofern methodische Ansätze vorliegen, die eine Differenzierung des Wirkpotentials von gelösten und schwebstoffgebundenen Schwermetallen erlauben, und die in der Praxis erprobt sind, kann dies bei der Ableitung von Zielvorgaben entsprechend berücksichtigt werden. Es erscheint daher aus Vorsorgegründen gerechtfertigt, die Wirkungstestergebnisse mit der Gesamtkonzentration in der Wasserprobe zu vergleichen, auch wenn ein unbestimmter Schwermetallanteil an Schwebstoffe gebunden ist und daher biologisch kaum verfügbar sein dürfte.

Die Wirkungsdaten für Vertreter der vier zentralen Trophiestufen (Bakterien, Algen, Krebse, Fische), die für die Ableitung von Zielvorgaben heranzuziehen sind, sind in den Stoffdatenblättern in Kap. 7 aufgelistet. Die Zusammenstellung von NOEC- bzw. Wirkungsschwellenwerten für Wasserorganismen in Tab. 8 zeigt, daß die NOEC-Werte für die empfindlichsten Arten im Bereich der natürlichen Hintergrundkonzentration von Gewässern oder wenig darüber liegen. Eine Ableitung von zahlenmäßigen Zielvorgaben unter Anwendung von Ausgleichsfaktoren auf die NOEC-Werte der empfindlichsten Art erscheint daher nicht sinnvoll. Zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften ist daher die Belastung der Gewässer mit Schwermetallen so gering wie möglich zu halten. Die natürliche Hintergrundbelastung als Zielvorgabe festzulegen ist zur Zeit jedoch praktisch nicht möglich, da dies gleichbedeutend mit der unrealistischen Forderung nach einer Nullemission wäre.

Für die Beurteilung der Belastung von Fließgewässern mit Schwermetallen wurden daher folgende Werte festgelegt:

Eine Zielvorgabe (90-Perzentilwert) in Höhe des doppelten oberen Hintergrundwertes wurde als praktische Zielvorgabe aufgestellt. Diese Verdopplung sollte ausreichen, um eine mögliche regionale Schwankungsbreite, analytische Fehler und geringfügige anthropogene Belastungen zu berücksichtigen. Wird die Zielvorgabe überschritten, so ist zu prüfen, ob dies überwiegend auf anthropogene Einflüsse zurückzuführen ist. Für diesen Fall sind mittelfristig weitere Maßnahmen zur Emissionsminderung an den Eintragsquellen anzustreben. Überschreiten mehrere Schwermetalle in einem Gewässer die Zielvorgabe, so ist festzulegen, bei welchen Schwermetallen eine Emissionsminderung vorrangig ist.

Ein Sanierungswert (90-Perzentilwert) wurde in Höhe des fünffachen oberen Hintergrundwertes festgesetzt werden. Wird dieser Wert erreicht oder überschritten so ist ein vorrangiger Sanierungsbedarf angezeigt. In diesem Fall sollten kurzfristige Sanierungsziele festgelegt werden, die sich am Hintergrundbereich orientieren.

In Tab. 8 sind für die einzelnen Schwermetalle sowohl für die Wasserphase als auch für Schwebstoffe die jeweiligen Hintergrundbereiche, Zielvorgaben und Sanierungswerte zusammengestellt. Die aus einer breiten Datenbasis ermittelten Hintergrundwerte für die Schwermetallgehalte in Sedimenten und die darauf basierenden Zielvorgaben und Sanierungswerte für Schwebstoffe sollten für die Gewässergüteüberwachung zugrundegelegt werden. Die angegebenen Werte für die Schwermetallkonzentration in der Wasserphase sollten lediglich zur Beurteilung vorliegender Meßergebnisse herangezogen werden. Die in Tab. 8 aufgeführten Zielvorgaben und Sanierungswerte für Schwebstoffe gelten jedoch nicht für Gewässerabschnitte, in denen die Zielvorgabe bereits durch die geogene Vorbelastung überschritten wird. Diese Regelung gilt ebenfalls für Gebiete, in denen durch frühere Bergbautätigkeit oder einer anderen zurückliegenden anthropogenen Belastung (z. B. langjährige Klärschlammaufbringung, Anwendung kupferhaltiger Pflanzenschutzmittel) eine erhöhte Bodenbelastung vorliegt, die zu einer diffusen Gewässerbelastung führt, und eine Verringerung des Schwermetalleintrags nicht mit vertretbarem Aufwand möglich ist.

Die Zielvorgaben und Sanierungswerte sind auf eine durchschnittliche Schwebstoffkonzentration von 25 mg/l bezogen. Bei Gewässern mit deutlich niedrigeren oder höheren Schwebstoffgehalten kann eine Anpassung der Zielvorgaben und der Sanierungswerte an die gewässertypische Schwebstoffkonzentration erforderlich werden. Die Anpassung kann hilfsweise entsprechend der in Kap. 2.3 dargestellten Berechnung der spezifischen Beladung der Schwebstoffe mit Schwermetallen erfolgen.

Tab. 8 NOEC-Werte, Hintergrundbereiche, Zielvorgaben sowie Sanierungswerte für das Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften

	WASSER			SCHWEBSTOFFE			
	NOEC-Wert der empfindlichsten An	Hintergrundbereich ¹⁾	Zielvorgabe ^{1,2)}	Sanierungswert ^{1,2)}	Hintergrundbereich	Zielvorgabe ²⁾	Sanierungswert ²⁾
		C _{ges}	C _{ges}	C _{ges}	W _s	W _s	W _s
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Blei	0,2	0,4 - 1,7	3,4	> 8,5	12,5 - 50	100	> 250
Cadmium	0,08	0,009 - 0,036	0,072	> 0,18	0,15 - 0,6	1,2	> 3
Chrom	Cr ⁶⁺ : 2 Cr ³⁺ : 10	1,3 - 5,0	10	> 25	40 - 160	320	> 800
Kupfer	0,2	0,5 - 2,0	4	> 10	10 - 40	80	> 200
Nickel	0,2	0,6 - 2,2	4,4	> 11	15 - 60	120	> 300
Quecksilber	anorg < 0,23 organ < 0,04	0,005 - 0,02	0,04	> 0,1	0,1 - 0,4	0,8	> 2
Zink	0,2	1,8 - 7	14	> 35	50 - 200	400	> 1.000

1) Die Werte sind auf Gewässer mit einer durchschnittlichen Schwebstoffkonzentration von 25 mg/l bezogen.

2) Zielvorgabe und Sanierungswert sind auf 90-Perzentilwerte bezogen.

Vergleicht man die in Tab. 8 aufgeführten Zielvorgaben mit den Wasserqualitätszielen zum Schutz aquatischer Lebensgemeinschaften im internationalen Bereich (Tab. 1) so zeigt sich, daß für die Zielvorgaben der einzelnen Schwermetalle eine recht gute Übereinstimmung mit den in Kanada vorgeschlagenen Wasserqualitätskriterien und den in den Niederlanden festgelegten Umweltqualitätszielen besteht.

Die Zielvorgaben (Tab. 8) entsprechen annähernd auch der Belastungsklasse II (mäßig belastet) des von Wachs (1991) aufgestellten Bewertungssystems zur Beurteilung der Schwermetallbelastung von Fließgewässern (25). Das Klassifikationssystem ist in Anlehnung an das System zur Beurteilung der Gewässergüte nach dem Saprobien-system in 7 Belastungsklassen unterteilt. Die Einteilung der Klassen beruht auf Erfahrungswerten, die bei der Ermittlung der Schwermetallbelastung von bayrischen Fließgewässern gewonnen wurden.

Für die Beurteilung der Belastung der Elbe mit Schwermetallen wurde von der Arbeitsgemeinschaft zur Reinhaltung der Elbe (ARGE) ein ähnliches zehnstufiges Klassifikationssystem zur Einstufung der Schwermetallbelastung von Schwebstoffen und Sedimenten aufgestellt (41). Das Klassifikationssystem orientiert sich an den natürlichen Hintergrundgehalten der Schwermetalle in Elbsedimenten. Die Abstufung der Klassen wurde ebenfalls aufgrund von Erfahrungswerten vorgenommen. Die Zielvorgaben (Tab. 8) für die einzelnen Schwermetalle entsprechen im Klassifikationssystem der ARGE etwa den Klassen II (gering anthropogen belastet) und III (schwach anthropogen belastet).

Eine weitgehende Vereinheitlichung der vorgeschlagenen Systeme zur Klassifikation der Schwermetallbelastung von Fließgewässern unter Berücksichtigung weiterer Schutzgüter wäre wünschenswert.

3. Zusammenfassung der Zielvorgaben für weitere Schutzgüter

Die Zielvorgaben, die für die Schutzgüter Aquatische Lebensgemeinschaften, Berufs- und Sportfischerei, Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen, Boden (Schwebstoffe und Sedimente) und Trinkwasserversorgung auf der Grundlage der Konzeption des BLAK-QZ abgeleitet wurden, sind in Tab. 9 zusammengefaßt. Die Ableitung der Zielvorgaben erfolgt in den jeweiligen Stoffdatenblättern, die auch die Datengrundlage enthalten (siehe Kap. 7). Eine Ableitung von Zielvorgaben für das Schutzgut Freizeit und Erholung wurde nicht vorgenommen. Es wird davon ausgegangen, daß die Einhaltung der Zielvorgaben für das Schutzgut Trinkwasserversorgung in der Regel auch die Nutzung als Badegewässer sicherstellt.

Für die Schutzgüter Berufs- und Sportfischerei, Trinkwasserversorgung, sowie Bewässerungswasser sind die Zielvorgaben auf die Gesamtkonzentration im Wasser bezogen, während die Werte für die Schutzgüter Aquatische Lebensgemeinschaften und Boden (Schwebstoffe/Sedimente) auf die Schwermetallgehalte in Schwebstoffen bezogen sind. Um einen direkten Vergleich der einzelnen Zielwerte für die Ermittlung der strengsten Zielvorgabe zu ermöglichen, wurde eine Übertragung der Zielwerte für die Wasserphase in Schwebstoffgehalte vorgenommen (Tab. 9 a). Das Umrechnungsverfahren ist in Kap. 2.3 erläutert. Für die Berechnung wurde eine durchschnittliche Schwebstoffkonzentration von 25 mg/l und die in Tab. 6 angegebenen Verteilungskoeffizienten (Rechenwert) der einzelnen Schwermetalle verwendet.

Für die Schutzgüter Aquatische Lebensgemeinschaften und Boden (Schwebstoffe/Sedimente) sind die strengsten Anforderungen an die Wasserqualität zu stellen. Die Zielvorgaben zum Schutz von Berufs- und Sportfischerei, Bewässerungswasser und Trinkwasser sind weniger streng. Die strengsten Zielvorgaben für die Schwermetallgehalte in Schwebstoffen sind in Tab. 9 Spalte 6 aufgeführt.

An Standorten, an denen die in Tab. 9 Spalte 6 genannten Zielvorgaben allein durch die natürliche Schwermetallbelastung des Gewässers überschritten werden, kommen diese nicht zur Anwendung.

Tab. 9 Zielvorgaben für Oberflächengewässer im Hinblick auf unterschiedliche Schutzgüter

	1	2	3	4	5	6	7
	Aquatische Lebensgemein- schaften ¹⁾ Schwebstoffe	Berufs- und Sportfischerei ²⁾	Bewässerungs- wasser	Trinkwasser	Boden ³⁾ Schwebstoffe/ Sedimente	Strengste Zielvorgabe Schwebstoffe	Zielvorgabe bestimmende Schutzgüter
	mg/kg (TS)	µg/l	µg/l	µg/l	mg/kg (TS)	mg/kg (TS)	
Blei	100	5,0	50	50	100	100	(ALG, B)
Cadmium	1,2	1,0	5	1	1,5	1,2	(ALG)
Chrom	320	nr	50	50	100	100	(B)
Kupfer	80	nr	50	20	60	60	(B)
Nickel	120	nr	50	50	50	50	(B)
Quecksilber	0,8	0,1	1	0,5	1	0,8	(ALG)
Zink	400	nr	1.000	3.000 (500)	200	200	(B)

1) Erläuterung siehe Kap. 1.4.

2) Schutzgut: Fisch als Nahrungsmittel, nr = nicht relevant

3) Höchstzulässige Schwermetallgehalte im Boden nach der Klärschlammverordnung vom 15.04.1992

Abkürzungen Spalte 7: ALG = Aquatische Lebensgemeinschaft; B = Boden, Schwebstoffe/Sedimente

Tab. 9 a: Zielvorgaben für Oberflächengewässer im Hinblick auf unterschiedliche Schutzgüter bezogen auf den Gehalt in Schwebstoffen

	1	2	3	4	5	6	7
	Aquatische Lebensgemein- schaften ¹⁾ Schwebstoffe	Berufs- und Sportfischerei ²⁾	Bewässerungs- wasser	Trinkwasser	Boden ³⁾ Schwebstoffe/ Sedimente	Strengste Zielvorgabe Schwebstoffe	Zielvorgabe bestimmende Schutzgüter
	mg/kg (TS)	mg/kg (TS)	mg/kg (TS)	mg/kg (TS)	mg/kg (TS)	mg/kg (TS)	
Blei	100	190	1.900	1.900	100	100	(ALG, B)
Cadmium	1,2	29	140	29	1,5	1,2	(ALG)
Chrom	320	nr	1.400	1.400	100	100	(B)
Kupfer	80	nr	1.100	440	60	60	(B)
Nickel	120	nr	1.100	1.100	50	50	(B)
Quecksilber	0,8	2,9	29	14	1	0,8	(ALG)
Zink	400	nr	29.000	14.000	200	200	(B)

1) Erläuterung siehe Kap. 1.4,

2) Schutzgut: Fisch als Nahrungsmittel, nr = nicht relevant

3) Höchstzulässige Schwermetallgehalte im Boden nach der Klärschlammverordnung vom 15.04.1992

Abkürzungen Spalte 7: ALG = Aquatische Lebensgemeinschaft; B = Boden, Schwebstoffe/Sedimente

4. Überwachung der Zielvorgaben

Eine Zielvorgabe gilt als eingehalten, wenn das 90-Perzentil der gemessenen Schwermetallgehalte an einer repräsentativen Gewässermeßstelle von einem längeren Meßzeitraum den Zahlenwert der Zielvorgabe nicht überschreitet. Sollten nicht genügend Meßwerte vorliegen, kann hilfsweise der Mittelwert oder der Höchstwert mit dem halben Zahlenwert der Zielvorgabe verglichen werden (37). Im folgenden Abschnitt sind weitere wesentliche Informationen zusammengestellt, die beim Erstellen von Meßprogrammen zur Überwachung der Schwermetallbelastung von Gewässer zu berücksichtigen sind.

Die natürliche Schwermetallkonzentration in der Wasserphase liegt insbesondere bei Cadmium und Quecksilber oftmals unterhalb der für die einzelnen Überwachungsprogramme unterschiedlich hohen, analytischen Bestimmungsgrenzen. Eine Verbesserung der Analysemethoden sollte daher angestrebt werden.

Die Bestimmung der Schwermetalle in der "gelosten Phase" nach Membranfiltration (0,45 µm) eignet sich nicht für die Überwachung, da die Konzentrationen bei der Routineüberwachung unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen und die überwiegende Mehrzahl der bisherigen Meßprogramme auf die Bestimmung der Gesamtkonzentration ausgerichtet ist.

Da die "spezifische Belastung" der Matrix Schwebstoff im allgemeinen um den Faktor 1000 höher ist, als die spezifische Belastung der Matrix Wasser, ist dieser Parameter für die Ermittlung der Belastung im Vergleich zu Hintergrundwerten in der Regel besser geeignet, als die Messung in der Wasserphase.

Während der Schwermetallgehalt in der < 20 µm Fraktion von datierten Sedimenten über die Belastung zurückliegender Zeiträume Auskunft geben kann, ist der Gehalt in Schwebstoffen im wesentlichen für die gegenwärtige Belastungssituation repräsentativ.

Die Gewässerguteüberwachung für Schwermetalle sollte daher im wesentlichen mittels der Schwermetallgehalte in Schwebstoffen erfolgen. Dem gegenüber wird die Bestimmung der Schwermetallfrachten anhand der Gesamtkonzentrationen durchgeführt, da die Umrechnung der spezifischen Schwermetallbelastung der Schwebstoffe auf die Gesamtkonzentration im Wasser u. a. auf Grund der variierenden Schwebstoffgehalte mit Fehlern behaftet ist. Die Bestimmung der Konzentration von Schwermetallen in Schwebstoffen sollte daher die Messung in der Wasserphase nur ergänzen und nicht ersetzen.

Die spezifische Schwermetallbelastung von Schwebstoffen kann von der Wasserführung abhängig sein. Bei starken Niederschlägen und Hochwasserabfluß kann es durch verstärkte Erosion von unbelasteten Böden und Sedimenten zu einer "Verdünnung" der spezifischen Belastung kommen oder durch Resuspendieren von belasteten Sedimenten oberhalb einer Meßstelle ein Belastungsanstieg eintreten.

Beim Erstellen von Meßprogrammen zur Überwachung der Schwermetallbelastung von Schwebstoffen sind u. a. folgende Punkte zu berücksichtigen.

- Das Probengut muß stets von einer örtlich festgelegten Meß- bzw. Entnahmestelle stammen und in derselben Wassertiefe entnommen werden.
- Wasserführung (m^3/s) und Schwebstoffführung (mg/l) sollten für den Probenahmezeitraum ermittelt werden.
- An allen Meßstellen eines Flußlaufes und seines Einzugsgebietes sollte nach möglichst einheitlichen Probenahme- und Analysenverfahren gearbeitet werden.
- Zur Probenvorbereitung sollte grobkörniges Material durch Ultraschallsiebung mit einem 20 μm oder 63 μm Sieb aus dem Analysenmaterial abgetrennt werden.
- Das eingesetzte Probenahmeverfahren (z.B. Filtration, Sedimentationsbecken, Durchflußzentrifuge) sowie die Bestimmungsgrenzen des Analysenverfahrens sind im Untersuchungsbericht anzugeben.
- Für die Beurteilung der Meßergebnisse und Ermittlung des Belastungstrends sind weitgehend nur Ergebnisse für gleiche Abflüsse oder Schwebstoffführung heranzuziehen, vorzugsweise die Meßergebnisse bei geringer bis mittlerer Wasserführung.

Die Bestimmung der Schwermetallgehalte in Schwebstoffen wird von der Arbeitsgemeinschaft zur Reinhaltung der Elbe (ARGE ELBE) seit 1984 dauerhaft zur Überwachung der Schwermetallbelastung der Elbe eingesetzt. Als Bestimmungsgrenzen werden für die von der Wasser-gütestelle Elbe eingesetzten Untersuchungsmethoden folgende Werte in mg/kg TS angegeben (41):

Blei	0,5	Nickel	0,5
Cadmium	0,05	Quecksilber	0,1
Chrom	0,5	Zink	0,5
Kupfer	0,5		

5. Gewässergütedaten

Um einen ersten Überblick über die Gewässerbelastung mit Schwermetallen der letzten Jahre zu geben, sind im folgenden einige ausgewählte Belastungsdaten des Rheins und seiner wichtigsten Nebenflüsse, der Weser, der Elbe und der Ems wiedergegeben. Die Daten sind im wesentlichen den Berichten der Deutschen Kommission zur Reinhaltung des Rheins, der Internationalen Kommission zum Schutze des Rheins gegen Verunreinigungen, der Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe und den Tätigkeitsberichten der Landesämter entnommen. Auskunft über die Belastung deutscher Fließgewässer mit Blei, Cadmium, Chrom, Nickel und Quecksilber geben auch die von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) herausgegebenen Karten der Wasserbeschaffenheit (40).

Ein Vergleich der Belastungsdaten mit den vorgeschlagenen Zielvorgaben wurde aufgrund des bisher inhomogen vorliegenden Datenmaterials nicht vorgenommen.

Eine umfassende Auswertung der von den Ländern erhobenen Gewässergütedaten im Hinblick auf die Einhaltung bzw. Überschreitung der vorgeschlagenen Zielvorgaben sollte für ausgewählte Flußgebiete vereinbart werden.

5.1 Rhein und Nebenflüsse

Die Untersuchungsergebnisse des Deutschen Meßprogramms Rhein aus dem Jahr 1987 sind für den Rhein in Tab. 10 und für seine wichtigsten Nebenflüsse in Tab. 11 aufgelistet.

Werte, die in den Tabellen mit (<) angegeben sind, lagen unterhalb der Bestimmungsgrenzen. Dabei ist anzumerken, daß die natürlichen Hintergrundwerte für Blei, Cadmium, Quecksilber und Zink deutlich unterhalb der angegebenen Bestimmungsgrenzen liegen.

Tab. 10: Schwermetallgehalte im Rhein an den Meßstellen des deutschen Meßprogramms Rhein 1987 (Gesamt-Konzentration in µg/l)
 1) Mittelwerte, 2) Größter Wert, 3) Kleinster Wert aus 14-Tages-Mischproben

		Ohningen Fluß-KM 23	Weisweil KM 249	Maxau KM 362	Mainz KM 499	Koblenz KM 590	Bad Honnef KM 640	Kleve-Bimmen KM 865
Blei	1)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	10,0
	2)	< 5	< 5	< 5	< 5	10,3	14,0	23,1
	3)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	6,0
Cadmium	1)	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
	2)	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	0,4
	3)	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Chrom	1)	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 3,7	4,0	8,9
	2)	< 2,0	< 2,0	< 2,0	3,4	8,8	7,0	21,4
	3)	< 2,0	< 2,0	< 2,2	< 2,0	< 2,0	< 2,0	3,0
Kupfer	1)	2,9	3,9	2,5	6,6	7,1	6,0	8,0
	2)	6,0	6,3	4,8	9,3	13,7	9,0	18,0
	3)	< 2,5	< 2,5	< 2,5	4,1	3,6	4,0	4,0
Nickel	1)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	5,2
	2)	< 5	< 5	< 8,5	< 5	7,3	11	10,0
	3)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Queck- silber	1)	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
	2)	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,32	0,3	0,2
	3)	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Zink	1)	< 30	57	32	28	36	24	52
	2)	93	223	120	48	71	100	77
	3)	< 30	< 30	< 15	16	10	20	20

Tab. 11: Schwermetallgehalte in Flüssen des Rheineinzugsgebietes 1987 (Gesamt-Konzentration in µg/l)

1) Mittelwert, 2) Größter Wert, 3) Kleinster Wert aus 14-Tages-Mischproben

		Neckar Mannheim KM 3,2	Main Kahl KM 67	Main Kostheim KM 3,2	Saar Saarbrücken KM 91,9	Saar Kanzem KM 6,65	Mosel Palzem KM 230	Mosel Koblenz KM 2	Emscher Duisburg KM 7,8
Blei	1)	< 5,0	< 5,0	< 8,0	9,9	< 5,0	< 5,0	7,3	6
	2)	6,2	< 5,0	22	23,8	21	9,4	25,6	29
	3)	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	
Cadmium	1)	< 0,3	< 0,3	0,4	< 0,3	0,8	< 0,3	< 0,3	< 0,3
	2)	0,4	0,3	3,6	0,3	2,4	0,5	< 0,3	0,6
	3)	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Chrom	1)	< 2	3	< 9	< 2	< 2	3,8	< 3,7	26
	2)	2,8	10	23	3,4	2,9	6,9	9,2	46
	3)	< 2	< 2	< 5	< 2	< 2	< 2	20	
Kupfer	1)	5,3	6	18	3,6	5,2	3,9	4,8	12
	2)	12,2	11	69	5,7	40	7,3	8,5	24
	3)	2,8	2	7	< 2	2,2	2,2	2,3	7
Nickel	1)	< 5	< 5	9	< 5	< 5,0	< 5,0	< 5,0	14
	2)	< 5	7	25	< 5	6,8	7,0	6,0	31
	3)	< 5	< 5	5	< 5	< 5,0	< 5,0	< 5	9
Quecksilber	1)	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
	2)	< 0,2	0,3	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,28	< 0,2
	3)	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Zink	1)	57	24	216	23	44	36	41	32
	2)	200	60	830	44	100	70	74	60
	3)	< 30	10	50	10	< 15	18	21	20

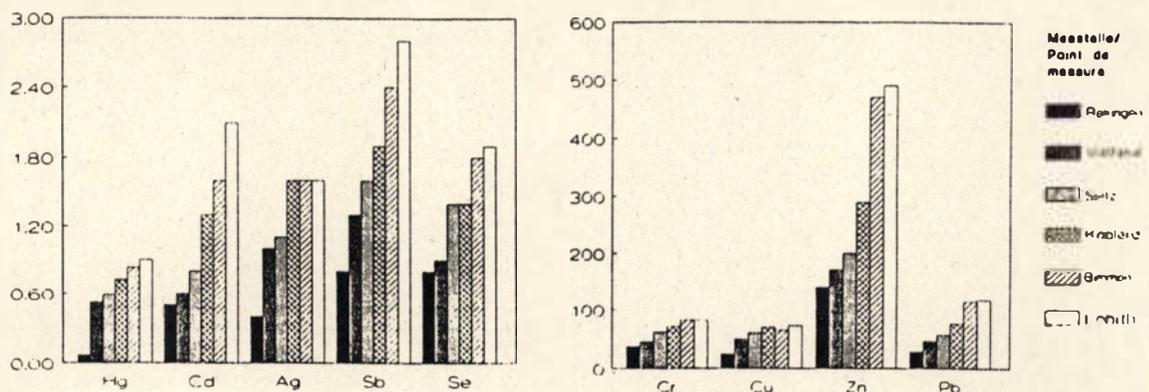
Für die Schwermetallbelastung der Schwebstoffe im Rhein liegen Angaben von der Internationalen Kommission zum Schutze des Rheins vor (15). Die Jahresmittelwerte von 1972 bis 1986 für die Meßstelle Lobith sind in Tab. 12 wiedergegeben. Die Meßwerte an den Meßstellen der Kommission aus dem Jahre 1987 sind in Abb. 1 dargestellt.

Tab. 12: Jahresmittelwerte der Schwermetallgehalte im Schwebstoff (mg/kg) für die Meßstelle Lobith

	Pb	Cu	Zn	Cr	Cd	Hg	Ni	As
1972	-	720	2900	1680	52	-	-	-
1977	580	310	1640	710	44	8	118	47
1981	310	190	1430	340	20	3	131	41
1986	127	74	1081	176	3	1	34	18

- keine Angaben

Abb. 1 Metallkonzentration in Schwebstoffen an den internationalen Meßstellen der Rheinschutz-Kommission 1987 (Angaben in mg/kg Trockensubstanz)



Eine Bestandsaufnahme der Belastung von Wasser, Schwebstoffen und Sedimenten mit Schwermetallen im Rheinlängsprofil wurden im Rahmen des Aktionsprogrammes Rhein 1988 von der IKSR durchgeführt (26). Die Analysedaten sind in Tab. 13 zusammengestellt.

Aktuelle Untersuchungsergebnisse aus dem Jahr 1989 zur Belastung der Schwebstoffe im Rhein und in der Mosel liegen für die Meßstelle Koblenz vor und sind in Tab. 14 wiedergegeben.

Tab. 13: Schwermetallbelastung von Wasser, Schwebstoffen und Sedimenten im Rheinlängsprofil 1988

Bestimmte gesamte Konzentrationen in Wasserstichproben.

Schwebstoff/mg/l		Rekingen VII.-Neuf	Seltz	Koblenz	Bimmen	Lobith	Mittelwert
		38	43	16	33	44	40
Cd	µg/l	0.02	0.05	0.07	0.05	0.08	0.08
Hg	µg/l	0.07	0.02	0.04	0.04	0.03	0.03
Pb	µg/l	1.2	1.5	1	1.6	3.8	3.7
Zn	µg/l	3	73	7	19	29	26
Cu	µg/l	1.6	2.8	2.6	3.2	2.4	5.1
Ni	µg/l	0.8	0.6	1	2	3.3	3.5
Cr	µg/l	4.2	4.4	7.5	3.6	6.1	7
As	µg/l	0.9	0.6	2.7	1.1	1.3	1.4

Bestimmte gelöste Konzentrationen in Wasserstichproben.

		Rekingen VII.-Neuf	Seltz	Koblenz	Bimmen	Lobith	Mittelwert
Cd	µg/l	< 0.01	0.06	0.02	0.02	0.01	0.027
Hg	µg/l	0.01	0.02	< 0.01	0.02	< 0.1	0.015
Pb	µg/l	0.3	0.4	0.2	< 0.1	< 0.1	0.21
Zn	µg/l	< 1	6	2	5	6	4.9
Cu	µg/l	1	1.6	1.4	2.3	2.5	2.7
Ni	µg/l	0.2	0.5	0.7	1.8	2.3	2.7
Cr	µg/l	0.7	1	1	1.1	1.9	1.5
As	µg/l	0.9	0.6	0.7	0.9	1	1.1

Gehalte im mit einer Durchfluszentrifuge gesammelten Schwebstoff. Die Gehalte beziehen sich auf das rohe Material. Die Gehalte sind Mittelwerte der beteiligten Labors.

		Probenahmestelle					
		Rekingen	VII.-Neuf	Seltz	Koblenz	Bimmen	Lobith
< 20 µm	%	92	95	94	87	82	90
Glühverl.	%	10.0	10.0	11.8	15.2	20.3	19.5
Cd	mg/kg t.S.	0.54	0.44	0.88	1.31	1.98	2.58
Hg	mg/kg t.S.	0.13	0.21	0.56	0.60	0.78	1.00
Pb	mg/kg t.S.	37.3	38.5	50.5	70.3	124.6	138.9
Zn	mg/kg t.S.	134	157	241	320	480	592
Cu	mg/kg t.S.	32.5	41.3	71.5	67.8	71.4	99.1
Ni	mg/kg t.S.	45.9	49.8	55.2	50.1	49.6	58.0
Cr	mg/kg t.S.	34.7	43.0	62.6	72.2	87.6	92.7

Bestimmte Gehalte im Sediment. Die Metallgehalte beziehen sich auf der Siebefraktion < 20 µm

		Augst	Birsfelden	Iffezheim	Koblenz	Vynen	Keken/Bimmen	Lobith
< 20 µm	%	94	37	53	60	64	59	53
Glühverl.	%	8.6	7.6	7.7	9.1	10.5	9.2	9.8
Cd	mg/kg t.S.	2.0	0.8	0.8	1.1	2.0	1.7	6.9
Hg	mg/kg t.S.	2.2	1.4	0.6	0.6	4.1	1.0	3.2
Pb	mg/kg t.S.	62	46	36	56	96	114	206
Zn	mg/kg t.S.	321	280	160	257	478	485	880
Cu	mg/kg t.S.	75	50	64	70	78	81	153
Ni	mg/kg t.S.	42	32	43	43	50	50	58
Cr	mg/kg t.S.	62	43	47	57	78	93	173

Tab. 14: Schwermetalle in Schwebstoffproben 1989 von Rhein und Mosel (Angaben in mg/kg)

	Rhein/Koblenz N = 26		Mosel/Koblenz N = 18	
	arithm. Mittelwert	90-Perzentil	arithm. Mittelwert	90-Perzentil
Cadmium	0,82	1,12	1,29	2,02
Quecksilber	1,15	1,56	1,02	1,37
Zink	439	495	746	915
Kupfer	94	105	94	121
Nickel	62	67	70	82
Chrom	89	100	80	95

Alle Meßwerte lagen über der Bestimmungsgrenze.
N = Anzahl gemessener Werte.

5.2 Weser, Elbe und Ems

Die Schwermetallkonzentration im Wasser an verschiedenen Meßstationen von Weser, Elbe und Ems sind in Tab. 15 zusammengefaßt.

Einen ersten Überblick zur aktuellen Schwermetallbelastung der Mittelelbe einschließlich einiger Nebenflüsse gibt eine gemeinsame Untersuchung der Wasserwirtschaftsdirektion Untere Elbe Magdeburg und der Wassergütestelle Elbe (30). Die Untersuchungsergebnisse sind in Tab. 16 angegeben.

Die Belastung der Schwebstoffe der Elbe im Jahre 1987 ist für zwei Meßstationen in Tab. 17 wiedergegeben. Weiteres Datenmaterial zur Schwermetallbelastung der Elbe und des Elbeästuares sind in (28, 29, 41) veröffentlicht.

Tab. 15: Schwermetallkonzentration Wasser (gesamt) verschiedener Meßstationen von Weser, Elbe und Ems (Minima und Maxima, Angaben in µg/l)

a) Weser

Meßstation Hemelingen (km 361,1)
zwei-Wochen-Mischproben (n=26)
x Cl- Konzentration 838 mg/l

Meßstation Farge (UV-km 26,8)
zwei-Wochen-Mischproben (n=26)
x Cl- Konzentration 747 mg/l

	1986		1987		1986		1987	
Arsen	0	- 3	<1	- 2	1	- 3	<1	- 7
Blei	2,0	- 24,0	<5,0	- 10,0	2,0	- 12,0	<5,0	- 10,0
Cadmium	0,1	- 1,4	<0,3	- 0,6	0,1	- 0,8	<0,3	- 1,2
Chrom	<2,0	- 20,0	<5,0	- 5,8	2,0	- 11,0	<5,0	- 5,0
Eisen	600	- 5300	640	- 2700	600	- 2970	510	- 2870
Kupfer	1,0	- 23,0	2,4	- 14,0	5,0	- 28,0	<2,0	- 17,0
Nickel	3,0	- 11,0	<5,0	- 8,5	3,0	- 19,0	<5,0	- 8,5
Quecksilber	<0,20	- 0,80	<0,20	- 0,20	<0,20	- 0,30	<0,20	- 0,20
Zink	3	- 108	3	- 68	17	- 75	10	- 56

(nach: ARGE WESER Zahlentafeln 1986 und 1987)

b) Elbe

Meßstation unterhalb Wehr Geesthacht (km 589)
zweimonatige Probenahme
(1986 n=6; 1987 n=5)
x Cl- Konzentration 175 mg/l

Meßstation Wedel (km 645,5)
zweimonatige Probenahme
(1986 n=6; 1987 n=5)
x Cl- Konzentration 197 mg/l

	1986		1987		1986		1987	
Arsen	4,8	- 8,3	2,4	- 4,0	3,0	- 4,6	2,6	- 5,5
Blei	4,0	- 7,9	4,5	- 6,3	1,9	- 6,8	3,0	- 8,2
Cadmium	0,25	- 0,61	0,23	- 0,6	0,07	- 0,6	0,15	- 0,7
Chrom	3,9	- 19,3	3,2	- 13,0	1,5	- 7,2	4,2	- 8,0
Eisen			590	- 1300			660	- 2580
Kupfer	9,3	- 14,9	7,2	- 10,9	4,6	- 9,6	5,7	- 11,0
Nickel	9,8	- 11,6	7,6	- 9,9	8,3	- 17,6	7,4	- 9,5
Quecksilber	0,182	- 0,652	0,189	- 0,595	0,04	- 0,17	0,159	- 0,24
Zink	43	- 126	59	- 77	23	- 99	52	- 96

(nach: ARGE ELBE Zahlentafeln 1986 und 1987)

c) Ems

Meßstation Herbrum
Einzelmessungen (n= 2; Cd und Hg n=12)
x Cl-Konzentration 174 mg/l

	1986	1987
Arsen	<2,0	<2,0
Blei	<1,0 - 3,9	<1,0 - 3,8
Cadmium	<0,5 - <1,0	<0,5 - 1,4
Chrom	<2,0	<0,2
Eisen	1400 - 1700	1100 - 3500
Kupfer	3,8 - 7,0	1,8 - 2,0
Nickel	3,1 - 12,0	6,0 - 9,5
Quecksilber	<0,03 - 0,11	<0,03 - 0,11
Zink	13,0 - 15,0	15 - 26

(nach: Niedersächsisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Jahresberichte 1986 und 1987)

Tab. 16: Schwermetall-Gesamtgehalte in der mittleren Elbe und wichtiger Nebenflußmündungen am 16./17.5.1990

Strom- km	Entnahmestelle	Q	As	Cd	Cr		Cu		Hg		Ni		Pb		Zn		Mn	Fe	
			µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l						
			A	A	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	B	A	B
257,7	Elbe Roßlau	i 258	5,6	0,28	10,8	6	16,7	16	0,23	0,19	4,7	8	4,6	9,0	114	203	0,15	1,34	1,47
(259,5)	Mulde-Mündung	28	5,8	0,59	10,5	7	16,5	14	0,56	3,75	9,4	9	3,8	4,1	81	92	0,24	0,65	0,52
287,0	Elbe Breitenhagen	i 293	4,9	0,41	11,2	8	17,1	16	0,48	1,20	6,8	8	4,7	7,4	116	153	0,17	1,21	1,20
287,0	Elbe Breitenhagen	re				7		12		0,25		9		6,8		95	0,15		1,07
(290,7)	Saale-Mündung	70	4,0	0,30	7,4	<6	1,75	15	0,92	0,28	30,1	14	16,6	22,9	278	346	0,17	0,95	0,51
318,0	Elbe Magdeburg	i 356	5,7	0,31	10,7	6	14,3	14	0,44	0,64	11,6	11	7,6	9,5	14,2	157	0,15	0,94	0,53
318,0	Elbe Magdeburg	re				7		13		0,58		9		6,6			0,15		1,08
338,5	Elbe Hohenwarthe	i 356				<6		14		0,46		15		10,8		141	0,17		1,12
388,0	Elbe Tangermünde	i 361				8		18		0,52		12		12,4		339	0,18		1,46
388,0	Elbe Tangermünde	re				7		18		0,42		11		13,9		195	0,17		1,28
437,0	Elbe oberhalb Havel	re				<6		16		0,58		12		6,0		162	0,15		1,08
(438,0)	Havel-Mündung	24	1,8	0,11	2,6	<6	3,5	6	0,045	<0,02	4,7	6	2,9	5,2	73	111	0,49	0,47	0,77
449,0	Elbe Hinzdorf	i 421				<6		14		0,48		16		8,4		114	0,23		1,51
449,0	Elbe Hinzdorf	re				6		16		0,26		14		5,6		148	0,16		1,31
459,5	Elbe Wahrenberg	i 421				8		17		0,42		20		10,8		196	0,17		1,70
459,5	Elbe Wahrenberg	re				<6		14		0,28		11		9,0		167	0,21		1,11
474,0	Elbe Schnackenburg	i				8		19		0,52		15		13,0		138	0,18		1,89
474,0	Elbe Schnackenburg	re				6		15		0,36		8		9,6		233	0,23		1,17

A = WG Elbe / Labor Dr. Schumacher,

B = WWD Magdeburg (Hg = BHI Magdeburg)

Tab. 17: Schwermetallgehalt im Schwebstoff der Elbe aus Untersuchungen von Montasmischproben im Jahr 1989 (17)

Schwermetallgehalte der Feinkornfraktion ($20 \mu\text{m}$)

Meßstation Schnackenburg (Strom-km 474.5)

"frisches, schwebstoffbürtiges" Sediment

1989

Sammelzeitraum	04.01. 01.02.	01.02. 28.02.	28.02. 30.03.	30.03. 02.05.	02.05. 01.06.	01.06. 29.06.	29.06. 01.08.	01.08. 01.09.	01.09. 04.10.	04.10. 01.11.	01.11. 30.11.	30.11. 02.01.	
Anteil ($20\mu\text{m}$-Fraktion (%))	60.1	60.0	61.4	61.8	56.6	73.7	81.5	62.7	57.8	56.0	57.8	67.3	
Glühverlust der Fraktion (%)	16.6	21.2	22.5	20.2	33.9	48.6	23.7	26.4	31.5				
Quecksilber (mg/kg)	14.9	14.8	23.0	30.7	29.6	25.4	18.1	23.8	21.6	24.8	17.9	17.0	
Cadmium (mg/kg)	9.5	8.8	9.9	10.5	11.4	9.1	8.6	11.1	9.3	11.8	9.2	9.3	
Blei (mg/kg)	154	121	162	167	160	138	115	157	144	158	185	188	
Kupfer (mg/kg)	194	259	257	261	313	245	259	358	295	389	344	315	
Zink (mg/kg)	1150	1740	1450	1560	1900	1580	1420	1940	1320	1450	2310	2530	
Chrom (mg/kg)	240	332	257	307	360	291	317	346	355	398	309	341	
Nickel (mg/kg)	86.7	89.0	112	109	76.4	54.7	83.0	101	98.6	102	88.4	91.8	
Eisen (mg/kg)	17200	20700	27800	35700	32900	26700	37700	36000	39200	48200	30700	33200	
Arsen (mg/kg)	13.6	15.3	9.4	14.6	17.2	15.3	10.1	12.3	11.4	20.5	18.0	19.6	

Schwermetallgehalte der Feinkornfraktion ($20 \mu\text{m}$)

Meßstation Blankenese (Strom-km 634.3)

"frisches, schwebstoffbürtiges" Sediment

1989

Sammelzeitraum	29.12. 31.01.	31.01. 27.02.	27.02. 29.03.	29.03. 28.04.	28.04. 30.05.	30.05. 28.06.	28.06. 31.07.	31.07. 31.08.	31.08. 02.10.	02.10. 31.10.	31.10. 29.11.	29.11. 29.12.	
Anteil ($20\mu\text{m}$-Fraktion (%))	37.4	41.5	42.8	34.2	35.5	42.0	56.7	62.8	53.9	35.3	73.4	20.3	
Glühverlust der Fraktion (%)	17.3	16.0	12.2	17.1	23.2	23.7	9.9	22.4	19.6				
Quecksilber (mg/kg)	12.0	10.2	17.7	15.9	18.9	9.4	4.0	3.7	4.4	14.0	5.1	10.3	
Cadmium (mg/kg)	8.8	7.4	8.8	7.6	6.5	3.1	2.0	1.9	1.9	4.4	2.7	4.8	
Blei (mg/kg)	135	93.5	132	119	130	78.3	55.6	56.2	39.2	106	64.4	103	
Kupfer (mg/kg)	194	205	204	169	170	73.9	59.7	56.7	89.0	115	81.6	157	
Zink (mg/kg)	1410	1250	1350	1120	1080	625	530	587	489	866	749	1300	
Chrom (mg/kg)	235	226	258	223	192	106	86.2	83.6	104	118	88.3	146	
Nickel (mg/kg)	83.2	78.9	87.8	80.6	37.1	33.1	51.2	52.9	46.2	35.1	36.3	46.1	
Eisen (mg/kg)	13800	23400	35200	16000	81500	24600	26700	31600	29700	28900	20800	24900	
Arsen (mg/kg)	9.0	9.4	10.0	15.0	13.4	9.9	17.7	10.0	8.5	11.7	9.9	12.5	

6. Literatur für Kapitel 1 - 5:

- (1) U.S.EPA (1985):
Guidelines for deriving numerical national water quality criteria for the protection of aquatic organisms and their uses.
NTIS: PB 85 - 227049
- (2) Canadian Council of Resource and Environment Ministers (1987):
Canadian water quality guidelines
- (3) Alabaster, I.S. and Lloyd, R. (1982):
Water quality criteria for freshwater fish.
FAO, Butterworths
- (4) Ministerie von verkeer en waterstaat (1989):
Kansen voor waterorganismen; en exotoxicologisch onderzoek voor
Kwaliteitsdoelstellingen voor water en waterbodem
Deel 1: Resultaten en berekeningen
Deel 2: Gegevens
D B W/RIZA Bericht Nr. 89.016
Institut für Binnengewässer (D.B.W./RIZA), NL-8200 AA Lelystad
- (5) Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet (IAWR)
(ohne Jahr):
Rheinbericht 1981/1982
- (6) Salomons, W und Förster, U. (1984):
Metals in the Hydrocycle
Springer Verlag
- (7) Müller, G. (1979):
Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins - Veränderungen seit 1971.
Umschau 79, 778
- (8) Gemeinsames Bund/Länder-Meßprogramm für die Nordsee (1984):
Gewässergütemessungen im Küstenbereich der Bundesrepublik Deutschland 1982/83.
Hrsg.: Bundesminister des Innern; seit 05.06.1986 Bundesminister für Umwelt,
Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bonn

- (9) Fauth, H und Hindel, R. (1988):
A multi-element geochemical survey of Germany; influence of anthropogenic contamination und lithology.
In: Metals and metalloids in the hydrophere; impact through mining and industrie, and prevention technology Proceedings of an IHP workshop, Bochum 21. - 25.09.1987, Unesco, Paris
- (10) IKSR - Internationale Kommission zum Schutze des Rheins gegen Verunreinigungen (1989)
Geogene Belastung des Rheinwassers.
AGP/Ps 41/89 (unveröffentlicht)
- (11) Wachs, B. (1989)
Ökologisch erarbeitete Schwermetall-Qualitätsziele für Nutzungsarten des Wassers sowie zum aquatischen Ökosystem- und Artenschutz.
gwf Wasser-Abwasser 130, 277 ff
- (12) Merian, E (1984):
Metalle in der Umwelt.
Verlag Chemie, Weinheim
- (13) Hellmann, H. (1987):
Untersuchung der Anreicherungstendenz von organischen Spurenstoffen gegenüber Tonmineralien
Fresenius Z Anal Chem 327, 524 ff
- (14) Irmer, U., Knauth, H -D. und Weiler, K. (1988):
Einfluß des Schwebstoffregimes auf die Schwermetallbelastung der Tideelbe bei Hamburg
Z Wasser-Abwasser-Forsch. 21, 236 ff
- (15) IKSR - Internationale Kommission zum Schutze des Rheins gegen Verunreinigungen (1988)
Tätigkeitsbericht 1987. IKSR, Postfach 309, D-5400 Koblenz
- (16) Jathe, B und Schirmer, M. (1988):
Chlorierte KW und toxische Schwermetalle in und an Unter-und Außenweser.
Umweltbundesamt, UFOPLAN-Nr. 102 04 354

- (17) ARGE Elbe: Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe (1990):
Wassergütedaten der Elbe, Zahlentafeln 1989
- (18) Gunkel, G und Schulze, G (1988):
Verteilung und Umsetzung von Schwermetallen in der biologischen Stufe einer kommunalen Kläranlage
Vom Wasser 70, 209 ff
- (19) Gunkel, G (1989):
Erfassung der Schwermetallbelastung von Gewässern über ein biologisches Monitoring-Programm
Vom Wasser 72, 249 ff
- (20) Wollast, R (1982):
Methodology of research in micropollutants - heavy metals
Wat. Sci. Tech. 14, 107 ff
- (21) Spehar, R L. and Fiandt I.T. (1985):
Acute and chronic effects of water quality criteria based metal mixtures on three aquatic species.
NTIS: PB 86 122 579/AS
- (22) Wachs, B. (1988):
Gewässerrelevanz der gefährlichsten Schwermetalle.
Münchener Beitr. Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, Band 42, 176 ff
- (23) Mance, G. (1987):
Pollution threat of heavy metals in aquatic environments.
Elsevier, London, New York
- (24) European Inland Fisheries Advisory Commission (1984):
Water quality criteria for european freshwater fish. Report on nickel and freshwater fish.
FAO, Rom
- (25) Wachs, B. (1991):
Ökobewertung der Schwermetallbelastung von Fließgewässern.
Münchener Beitr. Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie Band 45, 295ff.

- (26) IKSР - Internationale Kommission zum Schutze des Rheins gegen Verunreinigungen (1990):
Integrierte Bestandsaufnahme der aktuellen Qualität der Teilbereiche Wasser, Schwebstoff/Sediment und Organismen im Rhein
Ps 64/89 (unveröffentlicht)
- (27) Bundesanstalt für Gewässerkunde (1990):
Hexachlorbenzol und Schwermetalle in Schwebstoffproben 1989 (Stichproben)
BfG, Koblenz, 29.08.1990 (unveröffentlicht)
- (28) Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe (1988):
Schwermetalldaten der Elbe 1984-1988.
Wassergütestelle Elbe, Hamburg
- (29) Flügge, G. (1989):
Überwachung von Schadstoffen im Elbeastuar
Umweltbundesamt, Texte 2/89
- (30) Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe (1990):
Protokoll der ersten deutsch/deutschen Meßfahrt auf der Mittelelbe am 16./17. Mai 1990, Wasserwirtschaftsdirektion Untere Elbe Magdeburg
Wassergütestelle Elbe, September 1990
- (31) Händler, V (1987):
ICP-atomemissionsspektrometrische Untersuchungen zu Herkunft, Transport und Verbleib von Metallen im Rhein.
Landesamt für Wasser und Abfall
Nordrhein-Westfalen, LWA-Materialien Nr. 6/87
- (32) Turekian, K.K. und Wedepohl, K.H. (1961):
Bull Geol. Soc. Am. 72, 175-192
- (33) IKSР: Internationale Kommission zum Schutze des Rheins (1992):
Aktualisierung von Zielvorgaben.
PLEN 11/92 (unveröffentlicht)

- (34) Fauth, H., Hindel, R., Siewers, U., Zinner, J. (1985):
Geochemischer Atlas Bundesrepublik Deutschland, Verteilung von Schwermetallen in
Wässern und Bachsedimenten.
Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe.
- (35) Wachs, B. (1993):
Ökobewertung der Schwermetallbelastung des Main-Regnitz-Gebietes anhand der Geo-
und Bioakkumulation sowie der Immission.
Münchener Beitr. Abwasser-, Fischerei- u. Flußbiologie Band 47,
- (36) Bund/Länder-Arbeitskreis "Qualitätsziele" (1989):
Konzeption zur Ableitung von Qualitätszielen zum Schutz oberirdischer
Binnengewässer vor gefährlichen Stoffen. Stand: 10.10.1989 (unveröffentlicht)
- (37) Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1993):
Konzeption zur Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer
vor gefährlichen Stoffen. Erarbeitet vom Bund/Länder-Arbeitskreis "Qualitätsziele"
Stand: 06.05.1993 (unveröffentlicht)
- (38) Gottschalk, C., Stix, E. (1992):
Qualitätsziele für gefährliche Stoffe in Oberflächengewässern.
Umweltbundesamt, Texte 8/92
- (39) Gottschalk, C. (1994):
Zielvorgaben für gefährliche Stoffe in Oberflächengewässern.
Umweltbundesamt, Texte 44/94 (im Druck)
- (40) Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1993):
Fließgewässer der Bundesrepublik Deutschland - Karten der Wasserbeschaffenheit -
1982 - 1991.
Wasserwirtschaftsamt Deggendorf
- (41) Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe (1992):
Entwicklung der Schadstoffgehalte in frischen, schwebstoffbürtigen Sedimenten der
Elbe bei Schnackenburg 1984 - 1991.
Wassergütestelle Elbe, Hamburg

- (42) U.S. EPA (1986):
Quality criteria for water, 1986.
Environmental Protection Agency, Washington, DC, NTIS: PB87-226759
- (43) VROM (1991):
Stoffen en Normen, Overzicht van belangrijke stoffen en normen in het milieubeleid.
Directoraat-Generaal Milieubeheer, Ministrie van Volkshuisvesting Ruimtelijke
Ordering en Milieubeheer
- (44) Dinkloh, L. (1989):
Qualitätsziele zum Schutz oberirdischer Gewässer vor gefährlichen Stoffen.
Bundesgesundheitsblatt, 9, 398-403
- (45) Dinkloh, L. (1991):
Qualitätsziele zum Schutz oberirdischer Gewässer vor gefährlichen Stoffen - Neue
Entwicklungen.
GWA 119, 113ff
- (46) Markard, Ch. (1992):
Gefährliche Stoffe - Qualitätsziele zum Schutz oberirdischer Gewässer (BLAK QZ).
In: Schr.-Reihe Verein WaBoLu 89, Gustav-Fischer Verlag, Stuttgart
- (47) Scherer, B. (1993):
Wie sieht die deutsche Gewässergütekarte in Zukunft aus?
Ökologische Briefe Nr. 30, 7ff
- (48) Irmer, U., Markard, Chr., Blondzik, K., Gottschalk, Chr. Kussatz C., Rechenberg, B.,
Schudoma, D. (1994):
Ableitung und Erprobung von Zielvorgaben für gefährliche Stoffe in
Oberflächengewässern.
UWSF-Z. Umweltchem. Okotox. 6 (1) 19ff
- (49) LAWA-Arbeitskreis Qualitative Hydrologie der Fließgewässer
in Zusammenarbeit mit dem Umweltbundesamt (1994):
Erprobung von Zielvorgaben für 28 gefährliche Wasserinhaltsstoffe an ausgewählten
Fließgewässern 1988-1991.
Umweltbundesamt, Texte 9/94

7. Stoffdatenblätter

Jedes der 7 folgenden Stoffdatenblätter besteht aus einer tabellarischen und textlichen Zusammenfassung der einzelnen Zielvorgaben, aus einer Zusammenstellung der Datengrundlage und der verwendeten Literatur.

7.1 Blei

Zielvorgaben

	Wasser ($\mu\text{g/l}$)	Schwebstoffe (mg/kg)
Aquatische Lebensgemeinschaften	3,4	100
Berufs- und Sportfischerei	5	-
Bewässerung	50	-
Schwebstoffe und Sedimente	-	100
Trinkwasserversorgung	50	-

Blei kommt in der Natur gelegentlich als gediegenes Metall, jedoch hauptsächlich in Form anorganischer Verbindungen vor. Blei ist in der Natur ein allgegenwärtiges, jedoch nicht essentielles Element. Die durchschnittliche Konzentration in der Erdkruste liegt bei ca. 16 mg/kg.

Weltweit werden etwa 40 % zur Herstellung von Bleibatterien und ca. 10 % zur Herstellung von Antiklopfmitteln als Benzinzusatzstoff (Bleitetraethyl) verwendet. Der Rest verteilt sich auf die Herstellung von Farben, Chemikalien, Legierungen und verschiedene Werkstoffe.

Die Verwendung von bleifreiem Benzin wird den diffusen Eintrag wesentlich verringern, da die Bleiemission aus dem Kfz-Verkehr die größte Quelle für den Eintrag in die Umwelt ist.

Im Gewässer kommt Blei überwiegend in zweiwertiger Form vor. Bedingt durch die Bildung schwerlöslicher Bleicarbonate und die Adsorption von Blei an Schwebstoffe ist ein großer Teil des Bleis partikulär gebunden.

Aquatische Lebensgemeinschaften

Zur Abschätzung der ökotoxikologischen Wirkung liegen für Bakterien, Algen, Krebse und Fische Ergebnisse aus längerfristigen Untersuchungen vor. Die empfindlichste der untersuchten Arten gehört zu den Blaualgen (*Microcystis flos-aquae*; Zellvermehrungshemmtest 6 d, EC 10, 0,2 $\mu\text{g/l}$).

Der NOEC-Wert der empfindlichsten Art liegt im Bereich der natürlichen Hintergrundkonzentration (Gesamt-Blei 0,4 - 1,7 $\mu\text{g/l}$) unbelasteter Gewässer. Die Hintergrundkonzentration der größeren Fließgewässer wie Rhein, Elbe und Weser entspricht im wesentlichen den angegebenen Werten. Zum Schutz aquatischer Ökosysteme sollte langfristig der Bereich der regionalen Hintergrundkonzentration soweit wie möglich angestrebt werden.

Um eine mögliche regionale oder analytische Schwankungsbreite von Meßergebnissen der Gewässergüteüberwachung zu berücksichtigen, wird für die Konzentration im Wasser (Gesamt- Blei) eine Zielvorgabe von 3,4 $\mu\text{g/l}$ und ein Sanierungswert von 8,5 $\mu\text{g/l}$ vorgeschlagen.

Übertragen auf den Bleigehalt in Schwebstoffen ergibt sich eine Zielvorgabe von 100 mg/kg und ein Sanierungswert von 250 mg/kg. Zielvorgabe und Sanierungswert sind in Kap. 2.4 erläutert.

Berufs- und Sportfischerei

Auf der Grundlage der geltenden Richtwerte des Bundesgesundheitsamtes für Fisch als Lebensmittel wird eine Zielvorgabe für Oberflächengewässer von 5 $\mu\text{g/l}$ abgeleitet.

Die Ableitung von Zielwerten zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften ergibt ähnlich strenge Anforderungen. Diese sind für das Schutzgut Berufs- und Sportfischerei zu übernehmen.

Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen

Zum Schutz landwirtschaftlich genutzter Flächen ist für Blei die vom Europarat vorgeschlagene Qualitätsnorm für Beregnungs- und Gießwasser als Zielvorgabe für Oberflächengewässer anzusetzen, d.h. 50 µg/l

Schwebstoffe und Sedimente

Die Akkumulation von Blei in Schwebstoffen und Sedimenten ist sehr relevant. Um eine uneingeschränkte Verwendung von Sedimenten zur Aufhöhung landwirtschaftlich genutzter Flächen sicherzustellen, wird der Bodengrenzwert der Klärschlammverordnung als Zielvorgabe für Schwebstoffe angesetzt, d.h. 100 mg/kg.

Trinkwasserversorgung

Zum Schutz der Trinkwasserversorgung ist für Blei der nach der EG-Richtlinie "Oberflächenwasser" (75/440/EWG) festgelegte Wert als Zielvorgabe für Oberflächengewässer anzusetzen, d.h. 50 µg/l.

Datengrundlage

Schutzgüter:

a) Aquatische Lebensgemeinschaften

Die Testergebnisse zur Wirkung auf Wasserorganismen und die Biokonzentrationsfaktoren sind in den nachfolgenden Tabellen dargestellt.

Untersuchungen haben gezeigt, daß mit einer additiven Wirkung von Blei mit anderen Schwermetallen zu rechnen ist (8). Die Belastung eines Gewässers mit mehreren Schwermetallen ist daher als zusätzlicher Risikofaktor zu werten.

Blei - Testergebnisse zur Wirkung auf Wasserorganismen

	Härte in mg/l CaCO ₃	Test/Testwirkung	Dauer	Wertart	Wert in µg/l	Quelle
Bakterien						
<i>Pseudomonas putida</i>	---	Hemmung der Säurebildung aus Glucose	16 h	LOEC	190	(10)
<i>Pseudomonas putida</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	16 h	EC 3	1.800	(6)
<i>Photobacterium phosphoricum</i>	---	Microtox	45 min	EC 50	250	(1)
Einzellier						
<i>Entosiphon sulcatum</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	72 h	EC5	20	(3)
<i>Uronema parduezi</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	20 h	EC5	70	(4)
<i>Chilomonas paramaccium</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	48 h	EC5	220	(17)
<i>Microregnia heterostoma</i>	---	Hemmung der Nahrungsauf- nahme	28 h	LOEC	1.250	(19)
Algen						
<i>Microcystis aeruginosa</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	8 d	EC3	450	(2)
<i>Microcystis aeruginosa</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	6 d	EC 10	50	(18)
<i>Microcystis flos-aquae</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	6 d	EC 10	0,2	(18)
<i>Scenedesmus acuminatus</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	3 d	EC 10	1,4	(18)
<i>Scenedesmus capricornutum</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	3 d	EC 10	170	(18)
<i>Scenedesmus sp.</i>	---	Wachstumshemmung	---	35 %	500	(5)
<i>Chlorella sp.</i>	---	Wachstumshemmung	---	53 %	500	(5)
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	8 d	EC3	3.700	(6)
Krebse						
<i>Daphnia magna</i>	52	Life cycle test	21 d	NOEC ²⁾	9	(5)
	102	Life cycle test	21 d	NOEC ²⁾	78	(5)
	150	Life cycle test	21 d	NOEC ²⁾	85	(5)
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	100	Reproduktionstest	7 d	MATC	52	(7)
Fische						
<i>Salmo gairdneri</i>	28	Life cycle test	570 d	NOEC ¹⁾	4	(8)
	353	Life cycle test	570 d	NOEC ¹⁾	18	(8)
<i>Salvelinus fontinalis</i>	44	Early life stage test	---	NOEC ²⁾	58	(5)
<i>Pimephales promelas</i>	44	Early life stage test	32 d	MATC	329	(7)

1) Keine Mortalität, keine Veränderungen an der Schwanzflosse (blacktail)

2) In Quelle (5) als "chronic value" mit "limits" angegeben. Der "lower chronic limit" (unterer Wert der "limits") entspricht einem NOEC-Wert.

Blei - Biokonzentrationsfaktoren für Wasserorganismen

	Verbindung	Gewebe	Testdauer	BCF	Quelle
Süßwasser					
<u>Fische</u>					
Salvelinus fontinalis	Bleinitrat	Gesamtkörper	140 d	42	(5)
Lepomis macrochirus	Bleinitrat	Gesamtkörper	Freiland	45	(5)
Flußfische	-	Muskulatur	Freiland	30 - 200	(12-14, 20)
<u>Zoobenthon</u>					
Egel	-	Gesamtkörper	Freiland	50 - 5.000	(20)
Erpobdella octoculata	-	Gesamtkörper	Freiland	300 - 1.500	(20)
Krebse					
Gammariden	-	Gesamtkörper	Freiland	200 - 1.500	(20)
Insekten					
Hydropsyche sp.	-	Gesamtkörper	Freiland	1.000 - 5.000	(20)
<u>Schnecken</u>					
Lymnaea palustris	Bleinitrat	Gesamtkörper	120 d	1.700	(5)
Physa integra	Bleinitrat	Gesamtkörper	28 d	738	(5)
Bithynia tentaculata	-	Gesamtkörper	Freiland	50 - 5.000	(20)
Meerwasser					
<u>Algen</u>					
Ditylum brightwellii	Bleichlorid	Zellen	14 d	725	(5)
<u>Muscheln</u>					
Mytilus edulis	Bleinitrat	Weichteile	130 d	796 - 2.570	(5)
Crassostrea virginica	Bleinitrat	Weichteile	140 d	536	(5)
Crassostrea virginica	Bleinitrat	Weichteile	70 d	1.400	(5)

BCF = Biokonzentrationsfaktor (bezogen auf Frischgewicht in l/kg)

b) Berufs- und Sportfischerei

Die Bioakkumulation von Blei in Fischen ist mäßig. Die BCF-Werte aus Labor- und Freilanduntersuchungen liegen im Bereich von 30 - 200 l/kg. Für die Ableitung einer Zielvorgabe aufgrund der Bioakkumulation ist ein mittlerer Rechenwert von 100 l/kg anzusetzen.

Das Bundesgesundheitsamt nennt für das Lebensmittel Fisch einen Richtwert von 0,5 mg/kg (9). Danach ergibt sich folgende Zielvorgabe für Oberflächengewässer:

$$QZ (\mu\text{g/l}) = \frac{500 \mu\text{g/kg}}{100 \text{ l/kg}} = 5 \mu\text{g/l}$$

Auch wenn die Ableitung der Zielvorgabe z. T. auf BCF-Werten basiert, die auf die "gelöste" Konzentration bezogen sind, ist die berechnete Zielvorgabe aus Vorsorgegründen auf die Gesamtkonzentration zubeziehen, da auch ein Teil des an Schwebstoffen gebundenen Bleis bioverfügbar ist.

c) Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen

Qualitätsnormen für Beregnungs- und Gießwasser:

Freiland (Richtwert)	500 $\mu\text{g/l}$
Gewachshaus (Richtwert)	50 $\mu\text{g/l}$

Die genannten Qualitätsnormen wurden vom zuständigen Referat im Bundeslandwirtschaftsministerium 1984 vorgeschlagen und zur Diskussion gestellt (15). Die Qualitätsnormen basieren auf dem Entwurf des Europäischen Übereinkommens zum Schutz internationaler Wasserläufe vor Verschmutzung (16).

Bei einer Bleikonzentration von 50 $\mu\text{g/l}$ ergibt sich bei einer jährlichen Beregnungswassermenge von 150 mm eine Fracht von 0,225 kg/ha innerhalb von 3 Jahren. Dies entspricht 5% der Blei-Fracht, die laut Klarschlamm-Verordnung vom 15.04. 1992 zulässig ist.

Bei der Verwendung von Beregnungswasser mit erhöhter Bleikonzentration ist sowohl die Vorbelastung des Bodens als auch die Beregnungswassermenge zu berücksichtigen.

d) Schwebstoffe und Sedimente

Die Verteilung von Blei zwischen Wasserphase und Schwebstoffen läßt sich anhand des Verteilungskoeffizienten (k-Wert) abschätzen. Rheinwasseruntersuchungen (Lobith, 1983-1986) ergaben für Blei einen mittleren k-Wert von 524.000 l/kg (11). In Kapitel 2.3 Tab. 6 sind weitere k-Werte aus Labor- und Gewässeruntersuchungen angegeben. Die Akkumulation von Blei in Schwebstoffen und Sedimenten ist als - sehr relevant - einzustufen.

Die natürliche Hintergrundkonzentration von Blei in Schwebstoffen und Sedimenten (Fraktion < 20 µm) liegt im Bereich von 12,5 bis 50 mg/kg. In Kapitel 2.3 Tab. 2/3 sind die Hintergrundwerte für Sedimente zusammengestellt.

Der Bodengrenzwert der Klärschlammverordnung vom 15.04.1992 beträgt 100 mg/kg.

e) Trinkwasserversorgung

1) EG-Richtlinie "Oberflächenwasser" (75/440/EWG)

Al I (zwingender Wert) 50 µg/l

2) Trinkwasserverordnung vom 22.05.1986

Grenzwert 40 µg/l

Literatur

- (1) Sellers, K E., and Ram, N M. (1984):
Toxicity assessment of binary metal mixtures using bioluminous bacteria
In: Environmental contamination. Proc. Int. Conf. (London, July 1984); United Nations
Environment Programme (IRPTC). Publ. CEP Consultants Ltd., Edinburgh: 666 ff
- (2) Bringmann, G. und Kühn, R. (1978):
Grenzwerte der Schädigung wassergefährdender Stoffe gegen Blaualgen (*Microcystis aeruginosa*) und Grünalgen (*Scenedesmus quadricauda*) im Zellvermehrungshemmtest
Vom Wasser 50, 45 ff
- (3) Bringmann, G. (1978):
Bestimmung der biologischen Schädigung wassergefährdender Stoffe gegen Protozoen: I. Bakterienfressende Flagellaten (Modellorganismus: *Entosiphon sulcatum* STEIN)
Z. Wasser Abwasser Forsch. 11, 210 ff
- (4) Bringmann, G. und Kühn, R. (1980):
Bestimmung der biologischen Schädigung wassergefährdender Stoffe gegen Protozoen: II. Bakterienfressende Ciliaten
Z. Wasser Abwasser Forsch. 13, 26 ff
- (5) U.S.EPA (1984):
Ambient water quality criteria for lead.
NTIS: PB 85 - 227437
- (6) Bringmann, G. und Kühn, R. (1977):
Grenzwerte der Schädigung wassergefährdender Stoffe gegen Bakterien (*Pseudomonas putida*) und Grünalgen (*Scenedesmus quadricauda*) im Zellvermehrungshemmtest
Z. Wasser Abwasser Forsch. 10, 87 ff
- (7) Spehar, R L. and Fiandt, I.T. (1985):
Acute and chronic effects of water quality criteria based metal mixtures on three aquatic species
NTIS: PB 86 - 122579

- (8) Davis, P. H. et al. (1976):
Acute and chronic toxicity of lead to rainbow trout *Salmo gairdneri*, in hard and soft water.
Water Research, 10, 199 ff
- (9) BGA/ZEBS (1986):
Richtwerte '86 für Blei und Cadmium in und auf Lebensmitteln
Bundesgesundheitsblatt 29 (1), 22 ff
- (10) Bringmann, G. und Kühn, R. (1960):
Vergleichende toxikologische Befunde an Wasser-Bakterien Gesundheits-Ingenieur 81,
337 ff
- (11) Ministerie van verkeer en waterstaat (1989):
Kansen voor waterorganismen.
D.B.W/RIZA Bericht Nr. 89.016
NL-Lelystad
- (12) Wachs, B. (1988):
Gewässerrelevanz der gefährlichsten Schwermetalle.
Munchener Beitr. Abwasser-, Fischerei- und Flußbiol. 42, 176 ff
- (13) Wachs, B. (1989):
Ökologisch erarbeitete Schwermetall-Qualitätsziele für Nutzungsarten des Wassers
sowie zum aquatischen Ökosystem- und Artenschutz.
gwf Wasser-Abwasser 130, 227 ff
- (14) Wachs, B. (1986):
Ökologisches Verhalten umweltrelevanter Schwermetalle in Fließgewässern und
nutzungsorientierte Bewertung der Belastungen
Münchener Beitr. Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie 40, 460 ff
- (15) Lübke, E. (1985):
Nutzenbezogene Gewässerzustandsbeschreibung für die landwirtschaftliche Nutzung
in: Gewässerschutz · Wasser · Abwasser 73, 163 ff

- (16) Europarat (1984):
Entwurf eines Europäischen Übereinkommens zum Schutz internationaler Wasserläufe
vor Verschmutzung
Europaratsdokument CM (84) 244, Straßburg 5.12.1984
- (17) Bringmann, G., Kühn, R., Winter, A. (1980)
Bestimmung der biologischen Schädwirkung wassergefährdender Stoffe gegen
Protozoen: III. Saprozoische Flagellaten
Z. Wasser Abwasser Forsch. 13, 172 ff
- (18) Kusel-Fetzmann, E.; Latif, M und Zach, B. (1989):
Vergleichende Toxizitätsbestimmungen ausgewählter Schadstoffe mittels Algen als
Indikatororganismen.
Österr. Bundesminist. Land- und Forstwirtschaft, Wien, Forschungsber.
- (19) Bringmann, G. und Kühn, R. (1959):
Wasser-toxikologische Untersuchungen mit Protozoen als Testorganismen
Gesundheits-Ingenieur 80, 239 ff
- (20) Wachs, B. (1992):
Akkumulation von Blei, Chrom und Nickel in Flußfischen.
Angew. Zoologie 79, H.2, 155 ff
- (21) Wachs, B. (1993):
Ökobewertung der Schwermetallbelastung des Main-Regnitz-Gebietes anhand der
Geo- und Bioakkumulation sowie der Immissionen
Münchener Beitr. Abwasser-, Fischerei- u. Flußbiol. 47, 306 ff

7.2 Cadmium

Zielvorgaben

	Wasser ($\mu\text{g/l}$)	Schwebstoffe (mg/kg)
Aquatische Lebensgemeinschaften	0,07	1,2
Berufs- und Sportfischerei	1	-
Bewässerung	5	-
Schwebstoffe und Sedimente	-	1
Trinkwasserversorgung	1	-

Cadmium kommt in der Natur nur in geringen Mengen vor und ist nach dem derzeitigen Kenntnisstand ein nicht lebensnotwendiges Element. Der mittlere Cadmiumgehalt der Erdkruste wird mit etwa $0,1 \text{ mg/kg}$ angenommen. In der Natur ist es vor allem mit Zinkmineralien vergesellschaftet. Reine Cadmiumminerale sind selten. Cadmium wird u.a. für Korrosionsschutzüberzüge, Pigmente, Nickel / Cadmium-Batterien und Stabilisatoren für Kunststoffe verwendet. Einträge in die Umwelt erfolgen bei der Zink- und Cadmiumproduktion, Metallerzeugung und -verarbeitung und bei Verbrennungsprozessen (fossile Brennstoffe, Müll, Klärschlamm).

In Oberflächengewässern kommt Cadmium vor allem in zweiwertiger Form vor. Bedingt durch die Bildung schwerlöslicher Cadmiumsulfide und -hydroxide und die Adsorption an Schwebstoffen ist ein Teil des Cadmiums partikulär gebunden.

Aquatische Lebensgemeinschaften

Zur Abschätzung der okotoxikologischen Wirkung liegen für Bakterien, Algen, Krebse und Fische Ergebnisse aus längerfristigen Untersuchungen vor. Die empfindlichste der untersuchten Arten gehört zu den Krebsen (*Daphnia magna*, Life cycle test, 21 d, NOEC $0,08 \mu\text{g/l}$).

Der NOEC-Wert der empfindlichsten Art liegt knapp oberhalb der natürlichen Cadmiumkonzentration (Gesamt-Cadmium 0,009 - 0,036 µg/l) unbelasteter Gewässer. Die Hintergrundkonzentration der größeren Fließgewässer wie Rhein, Elbe und Weser entspricht im wesentlichen den angegebenen Werten. Zum Schutz aquatischer Ökosysteme sollte langfristig der Bereich der regionalen Hintergrundkonzentration soweit wie möglich angestrebt werden.

Um eine mögliche regionale oder analytische Schwankungsbreite von Meßergebnissen der Gewässergüteüberwachung zu berücksichtigen, wird für die Konzentration im Wasser (Gesamt-Cadmium) eine Zielvorgabe von 0,07 µg/l und ein Sanierungswert von 0,18 µg/l vorgeschlagen.

Übertragen auf den Cadmiumgehalt in Schwebstoffen ergibt sich eine Zielvorgabe von 1,2 mg/kg und ein Sanierungswert von 3 mg/kg. Zielvorgabe und Sanierungswert sind in Kap. 2.4 erläutert.

Berufs- und Sportfischerei

Auf der Grundlage der geltenden Richtwerte des Bundesgesundheitsamtes für Fisch als Lebensmittel wird eine Zielvorgabe für Oberflächengewässer von 1 µg/l abgeleitet.

Die Ableitung von Zielwerten zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften ergibt strengere Anforderungen. Diese sind für das Schutzgut Berufs- und Sportfischerei zu übernehmen.

Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen

Zum Schutz landwirtschaftlich genutzter Flächen ist für Cadmium die vom Europarat vorgeschlagene Qualitätsnorm für Beregnungs- und Gießwasser als Zielvorgabe für Oberflächengewässer anzusetzen, d.h. 5 µg/l.

Schwebstoffe und Sedimente

Die Akkumulation von Cadmium in Schwebstoffen und Sedimenten ist sehr relevant. Um eine uneingeschränkte Verwendung von Sedimenten zur Aufhöhung landwirtschaftlich genutzter Flächen sicherzustellen, wird der Bodengrenzwert der Klärschlammverordnung als Zielvorgabe für Schwebstoffe angesetzt, d. h. 1,5 mg/kg.

Trinkwasserversorgung

Zum Schutz der Trinkwasserversorgung ist für Cadmium der nach der EG-Richtlinie "Oberflächenwasser" (75/440/EWG) festgelegte Wert als Zielvorgabe für Oberflächengewässer anzusetzen, d. h. 1 µg/l.

Datengrundlage

Schutzgüter:

a) Aquatische Lebensgemeinschaften

Die Testergebnisse zur Wirkung auf Wasserorganismen und die Biokonzentrationsfaktoren sind in den nachfolgenden Tabellen dargestellt.

Untersuchungen haben gezeigt, daß mit einer additiven Wirkung von Cadmium mit anderen Schwermetallen zu rechnen ist (8, 14). Die Belastung eines Gewässers mit mehreren Schwermetallen ist daher als zusätzlicher Risikofaktor zu werten.

Cadmium - Testergebnisse zur Wirkung auf Wasserorganismen

	Härte in mg/l CaCO ₃	Test/Testwirkung	Dauer	Wertart	Wert in µg/l	Quelle
Bakterien						
<i>Pseudomonas putida</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	16 h	EC 3	80	(1)
<i>Escherichia coli</i>	---	Hemmung der Säurebildung aus Glucose	6 h	LOEC	150	(2)
Eubacteria, natürliche Mischpopulation	---	Hemmung der C 14 -Glucose- Inkorporation	2 h	EC 50	140	(3)
Protozoen						
<i>Entosiphon sulcatum</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	72 h	EC 5	11	(4)
<i>Uronema parduczi</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	20 h	EC 5	26	(4)
<i>Chilomonas paramaccium</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	48 h	EC 5	160	(4)
<i>Microregma heterstoma</i>	---	Hemmung der Nahrungs- aufnahme	28 h	LOEC	100	(18)
Algen						
<i>Microcystis aeruginosa</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	6 d	EC 10	3,0	(17)
<i>Microcystis aeruginosa</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	8 d	EC 1	70	(6)
<i>Microcystis flos-aquae</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	6 d	EC 10	0,5	(17)
<i>Scenedesmus acuminatus</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	3 d	EC 10	0,18	(17)
<i>Scenedesmus capricornutum</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	3 d	EC 10	2,2	(17)
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	7 d	EC 3	31	(1)
<i>Asterionella formosa</i>	---	Abnahme der Wachstumsrate um den Faktor 10	---	---	2	(5)
Algen (Mischkultur)	11,1	Signifikante Reduktion der Population	---	---	5	(5)
Krebse						
<i>Daphnia magna</i>	250	Reproduktionstest	21 d	NOEC	0,6	(7)
<i>Daphnia magna</i>	53	Life cycle test	21 d	NOEC ²⁾	0,08	(5)
	103	Life cycle test	21 d	NOEC ²⁾	0,16	(5)
	209	Life cycle test	21 d	NOEC ²⁾	0,21	(5)
<i>Moina macrocopa</i>	30 - 85	Life cycle test	---	NOEC ²⁾	0,2	(5)
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	100	Reproduktionstest	7 d	MATC	2,2	(8)
Fische						
<i>Salmo gairdneri</i>	250	Hemmung der sexuellen Reife	426 d	---	2	(9)
<i>Salmo gairdneri</i> (juvenil)	30 - 66	Infektionsrate	4 d	NOEC ¹⁾	0,6	(9)
<i>Salmo salar</i>	13	Überleben/Wachstum Embryonal-Stadium	34 d	NOEC	0,2	(9)
<i>Esox lucius</i>	45	Wachstumsreduktion Embryolarve	30 d	NOEC	4	(9)
<i>Pimephales promelas</i>	44	Early life stage test	32 d	MATC	10,9	(8)

1) Kein Anstieg der Infektionsrate mit *Yersinia ruckeri*.

2) In Quelle (5) als "chronic value" mit "limits" angegeben. Der "lower chronic limit" (unterer Wert der "limits") entspricht einem NOEC-Wert.

Cadmium - Biokonzentrationsfaktoren für Wasserorganismen

	Verbindung	Gewebe	Testdauer	BCF	Quelle
Süßwasser					
<u>Krebse</u>					
Daphnia magna	Cadmium sulfat	Gesamtkörper	7 d	484	(5)
<u>Fische</u>					
Salmo gairdneri	---	Gesamtkörper	140 d	540	(5)
Salmo gairdneri	Cadmium chlorid	Gesamtkörper	70 d	33	(5)
Salvelinus fontinalis	Cadmium chlorid	Muskel	490 d	3	(5)
Salvelinus fontinalis	Cadmium chlorid	Muskel	84 d	151	(5)
Gambusia affinis	Cadmium chlorid	Gesamtkörper, geschätztes Gleichgewicht		2.213	(5)
Flußfische	---	Muskulatur	Freiland	20 - 200	(12,13)
<u>Zoobenthon</u>	---	Gesamtkörper	Freiland	300 - 2.500	(19)
Egel					
Erpobdella octoculata	---	Gesamtkörper	Freiland	400 - 1.000	(19)
Krebse					
Gammariden	---	Gesamtkörper	Freiland	500 - 1.000	(19)
Insekten					
Hydropsyche betteni	Cadmium chlorid	Gesamtkörper	28 d	4.190	(5)
Hydropsyche sp.	---	Gesamtkörper	Freiland	300 - 500	(19)
Muscheln					
Corbicula fluminea	Cadmium sulfat	Gesamtkörper	28 d	3.770	(5)
Schnecken					
Bithynia tentaculata	---	Gesamtkörper	Freiland	400 - 700	(19)
Meerwasser					
<u>Krebse</u>					
Carcinus maenas	Cadmium chlorid	Muskel	68 d	5	(5)
<u>Muscheln</u>					
Crassostrea virginica	Cadmium chlorid	Weichteile	280 d	2.150	(5)
<u>Polychaeten-Würmer</u>					
Ophryotrocha diadema	Cadmium chlorid	Gesamtkörper	64 d	3.160	(5)

BCF = Biokonzentrationsfaktor (bezogen auf Frischgewicht in l/kg)

b) Berufs- und Sportfischerei

Die Bioakkumulation von Cadmium in Fischen ist mäßig. Die BCF-Werte aus Labor- und Freiland liegen im Bereich von 3 - 2.213 l/kg. Für die Ableitung einer Zielvorgabe aufgrund der Bioakkumulation ist ein mittlerer Rechenwert von 100 l/kg anzusetzen.

Das Bundesgesundheitsamt nennt für das Lebensmittel Fisch einen Richtwert von 0,1 mg/kg (10). Danach ergibt sich folgende Zielvorgabe für Oberflächenwasser:

$$\text{QZ } (\mu\text{g/l}) = \frac{100 \mu\text{g/kg}}{100 \text{ l/kg}} = 1 \mu\text{g/l}$$

Auch wenn die Ableitung der Zielvorgabe z.T. auf BCF-Werten basiert, die auf die "gelöste" Konzentration bezogen sind, ist die berechnete Zielvorgabe aus Vorsorgegründen auf die Gesamtkonzentration zubeziehen, da auch ein Teil des an Schwebstoffe gebundenen Cadmiums bioverfügbar ist.

c) Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen

Qualitätsnormen für Beregnungs- und Gießwasser:

Freiland (Hochstwert)	10 $\mu\text{g/l}$
Freiland (Richtwert)	5 $\mu\text{g/l}$
Gewächshaus (Richtwert)	5 $\mu\text{g/l}$

Die genannten Qualitätsnormen wurden vom zuständigen Referat im Bundeslandwirtschaftsministerium 1984 vorgeschlagen und zur Diskussion gestellt (15). Die Qualitätsnormen basieren auf dem Entwurf des Europäischen Übereinkommens zum Schutz internationaler Wasserläufe vor Verschmutzung (16)

Bei einer Cadmiumkonzentration von 5 $\mu\text{g/l}$ ergibt sich bei einer jährlichen Beregnungswassermenge von 150 mm eine Fracht von 0,0225 kg/ha innerhalb von 3 Jahren. Dies entspricht 45% der Cadmium-Fracht, die laut Klarschlamm-Verordnung vom 15.04. 1992 zulässig ist.

Bei der Verwendung von Beregnungswasser mit erhöhter Cadmiumkonzentration ist sowohl die Vorbelastung des Bodens als auch die Beregnungswassermenge zu berücksichtigen.

d) Schwebstoffe und Sedimente

Die Verteilung von Cadmium zwischen Wasserphase und Schwebstoffen läßt sich anhand des Verteilungskoeffizienten (k-Wert) abschätzen. Rheinwasseruntersuchungen (Lobith, 1983-1986) ergaben für Cadmium einen mittleren k-Wert von 82.000 l/kg (11). In Kapitel 2.3 Tab. 6 sind weitere k-Werte aus Labor- und Gewässeruntersuchungen angegeben. Die Akkumulation von Cadmium in Schwebstoffen und Sedimenten ist als - relevant - einzustufen.

Die natürliche Hintergrundkonzentration von Cadmium in Schwebstoffen und Sedimenten (Fraktion < 20 µm) liegt im Bereich von 0,15 - 0,6 mg/kg. In Kapitel 2.3 Tab. 2/3 sind die Hintergrundwerte für Sedimente zusammengestellt.

Der Bodengrenzwert der Klärschlammverordnung vom 15.04.1992 beträgt 1,5 mg/kg. Bei Aufbringung auf leichte Böden mit einem Tongehalt < 5% und auf Böden mit einem pH-Wert zwischen 5-6 gilt ein Höchstwert von 1 mg/kg.

e) Trinkwasserversorgung

1) EG-Richtlinie "Oberflächenwasser" (75/440/EWG)

A1 G (Leitwert)	1 µg/l
A1 I (zwingender Wert)	5 µg/l

2) Trinkwasserverordnung vom 22.05.1986

Grenzwert	5 µg/l
-----------	--------

Literatur

- (1) Bringmann, G. und Kühn, R. (1980):
Comparison of the toxicity thresholds of water pollutants to bacteria, algae, and protozoa in the cell multiplication inhibition test.
Water Res. 14, 231 ff
- (2) Bringmann, G. und Kühn, R. (1960):
Vergleichende toxikologische Befunde an Wasser-Bakterien.
Gesundheits-Ingenieur 81, 337 ff
- (3) Banoub, M.W. (1984):
Effect of some heavy-metals on glucose assimilation in polluted waters.
Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol. 19, 295 ff
- (4) Bringmann, G. und Kühn, R. (1981):
Vergleich der Wirkung von Schadstoffen auf flagellate sowie ciliate bzw. auf holozoische bakterienfressende sowie saprozoische Protozoen
gwf Wasser-Abwasser 122, 308 ff
- (5) U.S.EPA (1985):
Ambient water quality criteria for cadmium.
PB 85 - 227031
- (6) Bringmann, G. (1975):
Bestimmung der biologischen Schädigung wassergefährdender Stoffe aus der Hemmung der Zellvermehrung der Blaualge *Microcystis*.
Gesundheits-Ingenieur 96, 238 ff
- (7) Kühn, R. (1988):
Schadstoffwirkung von Umweltchemikalien im Daphnien-Reproduktions-Test als Grundlage für die Bewertung der Umweltgefährlichkeit in aquatischen Systemen.
Umweltbundesamt, UFOPLAN-Nr. 106 03 052
- (8) Spehar, R.L., Fiandt, I.T. (1985):
Acute and chronic effects of water quality criteria based metal mixtures on three aquatic species.
PB 86 - 122579

- (9) Mance, G. (1987):
Pollution threat of heavy metals in aquatic environment
Elsevier, London, New York
- (10) BGA/ZEBS (1986):
Richtwerte '86 für Blei und Cadmium in und auf Lebensmitteln.
Bundesgesundheitsblatt 29 (1), S. 22 ff
- (11) Ministerie van verkeer en waterstaat (1989):
Kansen voor waterorganismen.
D B W./RIZA Bericht Nr. 89 016
NL-Lelystad
- (12) Wachs, B. (1988):
Gewässerrelevanz der gefährlichsten Schwermetalle.
Münchener Beitr. Abwasser-, Fischerei- und Flußbiol 42, 176 ff
- (13) Wachs, B. (1989):
Ökologisch erarbeitete Schwermetall-Qualitätsziele für Nutzungsarten des Wassers
sowie zum aquatischen Ökosystem- und Artenschutz
gwf Wasser-Abwasser 130, 277 ff
- (14) Knie, J. (1989):
Bestimmung der Schadwirkung von Stoffkombinationen mit mehreren
Schadstoffkomponenten im Vergleich aquatischer Bioteste
Umweltbundesamt, UFOPLAN-Nr. 106 03 025
- (15) Lübbe, E. (1985):
Nutzenbezogene Gewässerzustandsbeschreibung für die landwirtschaftliche Nutzung.
Gewässerschutz - Wasser - Abwasser 73, 163 ff
- (16) Europarat (1984):
Entwurf eines Europäischen Übereinkommens zum Schutz internationaler Wasserläufe
vor Verschmutzung
Europaratdokument CM (84) 244,
Straßburg 5.12.1984

- (17) Kusel-Fetzmann, E.; Latif, M. und Zach, B. (1989):
Vergleichende Toxizitätsbestimmungen ausgewählter Schadstoffe mittels Algen als
Indikatororganismen
Österr Bundesminist Land- und Forstwirtschaft, Wien, Forschungsber.
- (18) Bringmann, G. und Kühn, R. (1959):
Wasser-toxikologische Untersuchungen mit Protozoen als Testorganismen.
Gesundheits-Ingenieur 80, 239 ff
- (19) Wachs, B. (1993):
Ökobewertung der Schwermetallbelastung des Main-Regnitz-Gebietes anhand der
Geo- und Bioakkumulation sowie der Immissionen
Münchener Beitr. Abwasser-, Fischerei- u Flußbiol. 47, 306 ff

7.3 Chrom

Zielvorgaben

	Wasser ($\mu\text{g/l}$)	Schwebstoffe (mg/kg)
Aquatische Lebensgemeinschaften	10	320
Berufs- und Sportfischerei	-	-
Bewässerung	50	-
Schwebstoffe und Sedimente	-	100
Trinkwasserversorgung	50	-

Chrom ist ein relativ häufiges Element und kommt in einer durchschnittlichen Konzentration von 200 mg/kg in der Erdkruste vor. In Böden findet man im allgemeinen 10 bis 90 mg/kg.

Dreiwertiges Chrom ist ein essentielles Spurenelement für Mensch und Tier. Sechswertige Chromverbindungen verursachen allergische und asthmatische Reaktionen und gelten als krebserzeugend.

Chrom wird u. a. in der Galvanikindustrie zum Verchromen von Metallen, in Metallegierungen, in Farbpigmenten, als Katalysator, zur Holzimprägnierung und als Gerbstoff bei der Lederverarbeitung verwendet.

Chrom und Chromverbindungen gelangen hauptsächlich durch die Abwässer der chromverarbeitenden Industrie, von Galvanikbetrieben und der Gerbereien in die Oberflächengewässer. Chrom kommt im Gewässer in drei- und sechswertiger Form vor. Unter aeroben Bedingungen ist Chrom(VI) stabil. Unter anaeroben Bedingungen wird es zu Chrom(III) reduziert. Unter oxidierenden Bedingungen ist auch eine Umwandlung von Chrom(III) zu Chrom(VI) möglich. Bedingt durch die Bildung schwerlöslicher Chrom(III)-Verbindungen und die Adsorption von Chrom an Schwebstoffe ist ein großer Teil des Chroms partikulär gebunden.

Aquatische Lebensgemeinschaften

Zur Abschätzung der okotoxikologischen Wirkung liegen für Bakterien, Algen, Krebse und Fische Ergebnisse aus längerfristigen Untersuchungen vor. Die empfindlichste untersuchte Art ist für Chrom(VI) die Blaualge (*Microcystis aeruginosa*; Zellvermehrungshemmtest, 7 d, EC 1, 2 µg/l) und für Chrom(III) die Alge (*Scenedesmus acuminatus*; Zellvermehrungshemmtest, 3 d, EC 10 10 µg/l). Weiterhin reagiert die Protozoenart (*Chilomonas paramecium*; Zellvermehrungshemmtest 48 h, EC 5, 0,048 µg/l) hoch empfindlich auf Chrom(VI).

Der NOEC-Wert der empfindlichsten Art liegt im Bereich der natürlichen Hintergrundkonzentration (Gesamt-Chrom 1,3 - 5 µg/l) unbelasteter Gewässer. Die Hintergrundkonzentration der größeren Fließgewässer wie Rhein, Elbe und Weser entspricht im wesentlichen den angegebenen Werten. Zum Schutz aquatischer Ökosysteme sollte langfristig soweit wie möglich der Bereich der regionalen Hintergrundkonzentration angestrebt werden.

Um eine mögliche regionale oder analytische Schwankungsbreite von Meßergebnissen der Gewässergüteüberwachung zu berücksichtigen, wird für die Konzentration im Wasser (Gesamt-Chrom) eine Zielvorgabe von 10 µg/l und ein Sanierungswert von 25 µg/l vorgeschlagen. Übertragen auf den Chromgehalt in Schwebstoffen ergibt sich eine Zielvorgabe von 320 mg/kg und ein Sanierungswert von 800 mg/kg. Zielvorgabe und Sanierungswert sind in Kap. 2.4 erläutert.

Berufs- und Sportfischerei

Die Bioakkumulation von Chrom in Fischen führt zu keinen für den Menschen kritischen Gehalten, daher fehlen entsprechende Grenz- und Richtwerte für Fische, die als Lebensmittel in Verkehr gebracht werden. Es wird daher auf die Ableitung einer Zielvorgabe verzichtet.

Zum Schutz von Berufs- und Sportfischerei sind die Anforderungen an die Qualität von Oberflächengewässern zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaft zu übernehmen.

Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen

Zum Schutz landwirtschaftlich genutzter Flächen ist für Chrom die vom Europarat vorgeschlagene Qualitätsnorm für Beregnungs- und Gießwasser als Zielvorgabe für Oberflächengewässer anzusetzen, d.h. 50 µg/l.

Schwebstoffe und Sedimente

Die Akkumulation von Chrom in Schwebstoffen und Sedimenten ist sehr relevant. Um eine uneingeschränkte Verwendung von Sedimenten zur Aufhöhung landwirtschaftlich genutzter Flächen sicherzustellen, wird der Bodengrenzwert der Klärschlammverordnung als Zielvorgabe für Schwebstoffe angesetzt, d.h. 100 mg/kg.

Trinkwasserversorgung

Zum Schutz der Trinkwasserversorgung ist für Chrom der nach der EG-Richtlinie "Oberflächenwasser" (75/440/EWG) festgelegte Wert als Zielvorgabe für Oberflächengewässer anzusetzen, d.h. 50 µg/l.

Datengrundlage

Schutzgüter:

a) Aquatische Lebensgemeinschaft

Die Testergebnisse zur Wirkung auf Wasserorganismen und die Biokonzentrationsfaktoren sind in den nachfolgenden Tabellen dargestellt.

Untersuchungen haben gezeigt, daß mit einer additiven Wirkung von Chrom mit anderen Schwermetallen zu rechnen ist (11, 17, 18). Die Belastung eines Gewässers mit mehreren Schwermetallen ist daher als zusätzlicher Risikofaktor zu werten.

Untersuchungen mit Oberflächenwasser haben gezeigt, daß Chrom(VI) über einen Zeitraum von 15 Tagen stabil ist. Die Wiederfindungsrate lag bei 80 - 100%. Weiterhin wurde die Umwandlung von Chrom(III) zu Chrom(VI) in Wasser untersucht. Im pH-Bereich von 8 - 12 wurden durch Reaktion von Chrom(III) mit Luftsauerstoff nur sehr geringe Mengen von Chrom(VI) gebildet. Ein merklicher Umsatz fand erst bei pH 14 statt. Bei Anwendung von Oxidationsmitteln (H_2O_2 oder aktives Chlor) wurde Chrom(III) im pH-Bereich von 2 - 14 oxidiert (26). Eine Umwandlung von Chrom(III) zu Chrom(VI) ist daher bei gewässertypischen Bedingungen nur geringem Umfang zu erwarten.

Chrom - Testergebnisse zur Wirkung auf Wasserorganismen

	Härte in mg/l CaO ₃	Test/Testwirkung	Dauer	Wertart	Wert in µg/l	Quelle
CHROM (VI)						
<u>Bakterien</u>						
<i>Pseudomonas putida</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	16 h	EC 3	380	(1)
<i>Pseudomonas putida</i>	---	Sauerstoffkonsumptionstest	30 min	EC 10	168	(2)
Natürliche Mischpopulation	---	Zehrungstest	24 h	EC 10	5.000	(3)
<u>Protozoen</u>						
<i>Chilomonas paramecium</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	48 h	EC 5	0,048	(4)
<i>Uronema parduczi</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	20 h	EC 5	1.000	(5)
<i>Entosiphon sulcatum</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	72 h	EC 5	9.600	(6)
<i>Microregnia heterostoma</i>	---	Hemmung der Nahrungs- aufnahme	28 h	LOEC	210	(15)
<u>Algen</u>						
<i>Microcystis aeruginosa</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	8 d	EC 1	2	(7)
<i>Chlamydomonas reinhardi</i>	---	Wachstumshemmung	---	---	10	(8)
<i>Scenedesmus subspicatus</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	7 d	EC 3	578	(9)
<u>Krebse</u>						
<i>Daphnia magna</i>	250	Reproduktionstest	21 d	NOEC	18	(10)
<i>Daphnia pulex</i>	45	Life cycle test	---	NOEC ¹⁾	5	(8)
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	100	Verläng. Kurzzeittest	7 d	MATC	63	(11)
<i>Daphnia hyalina</i>	50	Kurzzeittest	2 d	LC 50	22	(12)
<u>Fische</u>						
<i>Salmo gairdneri</i>	80	Entwicklung vom Embryo zum Jungfisch	224 d	NOEC	20	(12)
<i>Salmo gairdneri</i>	70	Wachstumsreduktion	60 d	---	13	(12)
<i>Salmo salar</i>	11	Entwicklung der Jungfischbrut	113 d	NOEC	10	(12)
<i>Esox lucius</i>	15	Entwicklung vom Laich zur Brut	60 d	NOEC	538	(12)
<i>Pimephales promelas</i>	45	Early life stage test	32 d	MATC	2.270	(11)
CHROM (III)						
<u>Bakterien</u>						
Eubacteria, natürliche Mischpopulation	---	Hemmung der C14 Glucose- aufnahme	2 h	EC 50	4.000	(13)
<i>Photobacterium phosphoreum</i>	---	Microtox	30 min	EC 50	16.000	(14)
<u>Protozoen</u>						
<i>Microregnia heterostoma</i>	---	Hemmung der Nahrungsaufnahme	28 h	LOEC	37.000	(15)

Chrom - Testergebnisse zur Wirkung auf Wasserorganismen (Fortsetzung)

	Härte in mg/l CaO ₃	Test/Testwirkung	Dauer	Wertart	Wert in µg/l	Quelle
CHROM (III)						
Algen						
Microcystis aeruginosa	---	Zellvermehrungshemmtest	6 d	EC 10	44	(25)
Microcystis flos-aquae	---	Zellvermehrungshemmtest	6 d	EC 10	12	(25)
Scenedesmus acuminatus	---	Zellvermehrungshemmtest	3 d	EC 10	10	(25)
Scenedesmus capricornutum	---	Zellvermehrungshemmtest	3 d	EC 10	24	(25)
Selenastrum capricornutum	53	Wachstumshemmung	4 d	50 %	397	(8)
Scenedesmus subspicatus		Zellvermehrungshemmtest	4 d	LOEC	4.000	(16)
Krebse						
Daphnia magna	250	Reproduktionstest	21 d	NOEC	700 ³⁾	(10)
Daphnia magna	52	Life cycle test	21 d	NOEC ¹⁾	47	(8)
Daphnia magna	100	Life cycle test	21 d	NOEC ¹⁾	129	(8)
Daphnia magna	206	Life cycle test	21 d	NOEC ¹⁾	<44 ²⁾	(8)
Fische						
Salmo gairdneri	26	Early life stage test	---	NOEC ¹⁾	30	(8)
Oncorhynchus tshawytscha	70	Entwicklung vom Embryo zum Jungfisch	84 d	NOEC	200	(12)
Pimephales promelas	203	Life cycle test	---	NOEC ¹⁾	750	(8)

- 1) In Quelle (8) als "chronic value" mit "limits" angegeben. Der "lower chronic value" (unterer Wert der "limits") entspricht einem NOEC-Wert.
- 2) In allen Testkonzentrationen sind nachteilige Wirkungen aufgetreten.
- 3) Nominalwert, chem.-analyt. ermittelte Wert am Ende der Testzeit 30 µg/l.

Chrom - Biokonzentrationsfaktoren für Wasserorganismen

	Verbindung	Gewebe	Testdauer	BCF	Quelle
Süßwasser					
Fische					
Salmo gairdneri	Cr (VI)	Gesamt-Körper	30 d	1	(8)
Salmo gairdneri	Cr (VI)	Muskulatur	180 d	2,8	(8)
Flußfische	Cr gesamt	Muskulatur	Freiland	300 - 3.000	(19,20)
Flußfische	Cr gesamt	Muskulatur	Freiland	50 - 500	(22)
Zoobenthon	Cr gesamt	Gesamtkörper	Freiland	200 - 5.000	(19)
Meerwasser					
Muscheln					
Mytilus edulis	Cr (VI)	Weichteile	84 d	192	(8)
Mytilus edulis	Cr (III)	Weichteile	86 d	168	(8)
Crassostrea virginica	Cr (VI)	Weichteile	84 d	125	(8)
Crassostrea virginica	Cr (III)	Weichteile	140 d	116	(8)

BCF = Biokonzentrationsfaktor (bezogen auf Frischgewicht in l/kg)

b) Berufs- und Sportfischerei

Die Bioakkumulation von Chrom in Fischen ist mäßig. Die BCF-Werte aus Labor- und Freilanduntersuchungen liegen für Fische im Bereich von 1 - 3.000 l/kg. Wobei die Mehrzahl der angegebenen BCF-Werte im Bereich < 500 l/kg liegt.

c) Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen

Qualitätsnorm für Beregnungs- und Gießwasser:

Freiland (Höchstwert)	100 µg/l
Gewachshaus (Höchstwert)	50 µg/l

Die genannten Qualitätsnormen wurden vom zuständigen Referat im Bundeslandwirtschaftsministerium 1984 vorgeschlagen und zur Diskussion gestellt (23). Die Qualitätsnormen basieren auf dem Entwurf des Europäischen Übereinkommens zum Schutz internationaler Wasserläufe vor Verschmutzung (24).

Bei einer Chromkonzentration von 50 µg/l ergibt sich bei einer jährlichen Beregnungswassermenge von 150 mm eine Fracht von 0,225 kg/ha innerhalb von 3 Jahren. Dies entspricht 5% der Chrom-Fracht, die laut Klärschlamm-Verordnung vom 15.04.1992 zulässig ist.

Bei der Verwendung von Beregnungswasser mit erhöhter Chromkonzentration ist sowohl die Vorbelastung des Bodens als auch die Beregnungswassermenge zu berücksichtigen.

d) Schwebstoffe und Sedimente

Die Verteilung von Chrom zwischen Wasserphase und Schwebstoffen läßt sich anhand des Verteilungskoeffizienten (k-Wert) abschätzen. Rheinwasseruntersuchungen (Lobith, 1983-1986) ergaben für Chrom einen mittleren k-Wert von 204.000 l/kg (21). In Kapitel 2.3 Tab. 6 sind weitere k-Werte aus Labor- und Gewässeruntersuchungen angegeben. Die Akkumulation von Chrom in Schwebstoffen und Sedimenten ist als - sehr relevant - einzustufen.

Die natürliche Hintergrundkonzentration von Chrom in Schwebstoffen und Sedimenten (Fraktion < 20 µm) liegt im Bereich von 40 - 160 mg/kg. Der Bereich ist möglicherweise etwas zu hoch angesetzt und bedarf einer weiteren Überprüfung. In Kapitel 2.3 Tab. 2/3 sind die Hintergrundwerte für Sedimente zusammengestellt.

Der Bodengrenzwert der Klärschlammverordnung vom 15.04.1992 beträgt 100 mg/kg.

e) Trinkwasserversorgung

1) EG-Richtlinie "Oberflächenwasser" (75/440/EWG)

Al I (zwingender Wert) 50 µg/l

2) Trinkwasserverordnung vom 22.05.1986

Grenzwert 50 µg/l

Die Angaben beziehen sich auf Gesamt-Chrom

Literatur

- (1) Bringmann, G. und Kühn, R. (1976):
Vergleichende Befunde der Schadwirkung wassergefährdender Stoffe gegen Bakterien (*Pseudomonas putida*) und Blaualgen (*Microcystis aeruginosa*).
gwf Wasser-Abwasser 117, 410 ff
- (2) Trenel, J. (1979):
Results of the oxygen-consumption-test using bacteria according to Robra (model organism: *Pseudomonas putida* (TREVISAN) MIGULA).
In: W. Niemitz & J. Trenel (eds.): Results of ecotoxicological testing of about 200 selected compounds
OECD Chemicals Testing Programme: Ecotoxicology Group; Publication ECO 22, September 9, 1979 Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, Berlin
- (3) Krebs, F. (1985):
Ökotoxikologische Bewertung von Abwässern und Umweltchemikalien.
Umweltbundesamt, UFOPLAN Nr. 106 03 052
- (4) Bringmann, G. und Kuhn, R. (1981):
Vergleich der Wirkung von Schadstoffen auf flagellate sowie ciliate bzw. auf holozoische bakterienfressende sowie saprozoische Protozoen.
gwf Wasser-Abwasser 122, 308 ff
- (5) Bringmann, G. und Kuhn, R. (1980):
Bestimmung der biologischen Schadwirkung wassergefährdender Stoffe gegen Protozoen: II Bakterienfressende Ciliaten
Z. Wasser Abwasser Forsch. 13, 26 ff
- (6) Bringmann, G. (1978):
Bestimmung der biologischen Schadwirkung wassergefährdender Stoffe gegen Protozoen: I. Bakterienfressende Flagellaten
Z. Wasser Abwasser Forsch. 11, 210 ff

- (7) Bringmann, G (1975):
Bestimmung der biologischen Schadwirkung wassergefährdender Stoffe aus der Hemmung der Zellvermehrung der Blaualge *Microcystis*
Gesundheits-Ingenieur 96, 238 ff
- (8) U.S.EPA (1984):
Ambient water quality criteria for chromium
NTIS: PB 85 - 227478
- (9) Bringmann, G und Kühn, R. (1978):
Grenzwerte der Schadwirkung wassergefährdender Stoffe gegen Blaualgen (*Microcystis aeruginosa*) und Grünalgen (*Scenedesmus quadricauda*) im Zellvermehrungshemmtest.
Vom Wasser 50, 45 ff
- (10) Kühn, R. (1988):
Schadstoffwirkung von Umweltchemikalien im Daphnien-Reproduktions-Test als Grundlage für die Bewertung der Umweltgefährlichkeit in aquatischen Systemen.
Umweltbundesamt, UFOPLAN-Nr. 106 03 052
- (11) Spehar, R L. and Fiandt, I.T. (1985):
Acute and chronic effects of water quality criteria based metal mixtures on three aquatic species
NTIS: PB 86 - 122579
- (12) Mance, G (1987):
Pollution threat of heavy metals in aquatic environment
Elsevier, London, New York
- (13) Banoub, M.W. (1984):
Effect of some heavy metals on glucose assimilation in polluted waters.
Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol. 19, 295 ff
- (14) Qureshi, A.A., Colemann, R N. and Paran, J H (1984):
Evaluation and refinement of the Microtox test for use in toxicity screening
In: D. Liu and B J. Dutka (eds.): Toxicity screening procedures using bacterial systems. Marcel Dekker, Inc.; New York, Basel, 1 ff

- (15) Bringmann, G und Kühn, R (1959):
Wasser-toxikologische Untersuchungen mit Protozoen als Testorganismen
Gesundheits-Ingenieur 80, 239 ff
- (16) Bringmann, G. und Kühn, R. (1959):
Vergleichende wasser-toxikologische Untersuchungen an Bakterien, Algen und
Kleinkrebsen
Gesundheits-Ingenieur 80, 115 ff
- (17) Wong, P T S et al (1982):
Physiological and biochemical responses of several freshwater algae to a mixture of
metals.
Chemosphere, Vol 11, No 4, 367 ff
- (18) Knie, J (1989):
Bestimmung der Schadwirkung von Stoffkombinationen mit mehreren
Schadstoffkomponenten im Vergleich aquatischer Bioteste.
Umweltbundesamt UFOPLAN-Nr. 106 03 025
- (19) Wachs, B (1988):
Gewässerrelevanz der gefährlichsten Schwermetalle.
Münchener Beitr. Abwasser-, Fischerei- und Flußbiol. 42, 176 ff
- (20) Wachs, B. (1989):
Ökologisch erarbeitete Schwermetall-Qualitätsziele für Nutzungsarten des Wassers
sowie zum aquatischen Ökosystem-und Artenschutz.
gwf Wasser-Abwasser 130, 277 ff
- (21) Ministerie van verkeer en waterstaat (1989):
Kansen voor waterorganismen.
D.B W./RIZA Bericht Nr. 89.016
NL.-Lelystad
- (22) Wachs, B. (1992):
Akkumulation von Blei, Chrom und Nickel Flußfischen
Angew Zoologie 79, H.2, 155 ff

- (23) Lübke, E. (1985):
Nutzenbezogene Gewässerzustandsbeschreibung für die landwirtschaftliche Nutzung.
Gewässerschutz - Wasser - Abwasser 73, 163 ff
- (24) Europarat (1984):
Entwurf eines Europäischen Übereinkommens zum Schutz internationaler Wasserläufe
vor Verschmutzung
Europaratsdokument CM (84) 244, Straßburg 5.12.1984
- (25) Kusel-Fetzmann, E.; Latif, M. und Zach, B. (1989):
Vergleichende Toxizitätsbestimmungen ausgewählter Schadstoffe mittels Algen als
Indikatororganismen.
Österr. Bundesminist. Land- und Forstwirtschaft, Wien, Forschungsber.
- (26) Kropp, B. (1988):
Organische Summenparameter mit klassischen Detektionsverfahren.
Umweltbundesamt, Forschungsbericht Nr. 93-054

7.4 Kupfer

Zielvorgaben

	Wasser ($\mu\text{g/l}$)	Schwebstoffe (mg/kg)
Aquatische Lebensgemeinschaften	4	80
Berufs- und Sportfischerei	-	-
Bewässerung	50	-
Schwebstoffe und Sedimente	-	60
Trinkwasserversorgung	20	-

Kupfer ist ein weit verbreitetes und an vielen Lebensprozessen beteiligtes Element, in erhöhter Konzentration wirkt es jedoch toxisch.

Die durchschnittliche Kupferkonzentration in Eruptivgestein beträgt 50 bis 90 mg/kg und in Böden 20 bis 30 mg/kg .

Kupfer wird in der Elektrotechnik vor allem für elektrische Leitungen verwendet. Daneben werden Rohrleitungen, Geräte, Anlagen, Gebrauchsartikel u. a. aus Kupfer oder Kupferlegierungen hergestellt. Kupferverbindungen werden als Biozide in Antifouling-Farben, als Fungizide und als Algizide eingesetzt. In Oberflächengewässer gelangt Kupfer hauptsächlich durch die Einleitung von Abwasser der Kupferverarbeitenden Industrie.

Kupfer kommt im Gewässer gelöst als Kupfer(II)-Ion, komplexiert mit anorganischen und organischen Liganden und partikulär gebunden vor. Die jeweiligen Anteile sind von den Bedingungen im Gewässer abhängig.

Aquatische Lebensgemeinschaften

Zur Abschätzung der ökotoxikologischen Wirkung liegen für Bakterien, Algen, Krebse und Fische Ergebnisse aus längerfristigen Untersuchungen vor. Die empfindlichste der untersuchten Arten gehört zu den Blaualgen (*Microcystis flos-aquae*; Zellvermehrungshemmtest, 6 d EC 10 $0,2 \mu\text{g/l}$).

Der NOEC-Wert der empfindlichsten Art liegt im Bereich der natürlichen Hintergrundkonzentration (Gesamt-Kupfer 0,5 - 2,0 µg/l) unbelasteter Gewässer. Die Hintergrundkonzentration der größeren Fließgewässer wie Rhein, Elbe und Weser entspricht im wesentlichen den angegebenen Werten. Zum Schutz aquatischer Ökosysteme sollte langfristig der Bereich der regionalen Hintergrundkonzentration angestrebt werden.

Um eine mögliche regionale oder analytische Schwankungsbreite von Meßergebnissen der Gewässergüteüberwachung zu berücksichtigen, wird für die Konzentration im Wasser (Gesamt-Kupfer) eine Zielvorgabe von 4,0 µg/l und ein Sanierungswert von 10 µg/l vorgeschlagen. Übertragen auf den Kupfergehalt in Schwebstoffen ergibt sich eine Zielvorgabe von 80 mg/kg und ein Sanierungswert von 200 mg/kg. Zielvorgabe und Sanierungswert sind in Kap. 2.4 erläutert.

Berufs- und Sportfischerei

Die Bioakkumulation von Kupfer in Fischen führt zu keinen für den Menschen kritischen Gehalten, daher fehlen entsprechende Grenz- und Richtwerte für Fische, die als Lebensmittel in den Verkehr gebracht werden. Es wird daher auf die Ableitung einer Zielvorgabe verzichtet.

Für Gewässer, die hinsichtlich des Erhalts des Lebens von Fischen als schutz- und verbesserungsbedürftig angesehen werden, enthält die EG-Richtlinie (78/659/EWG) für Salmoniden- und Cyprinidengewässer einen Richtwert von 40 µg/l (gelöst, 100 mg/l CaCO₃). Für Wasserhärten zwischen 10 und 300 mg/l CaCO₃ gelten angepasste Richtwerte zwischen 5 und 112 µg/l gelostem Kupfer. Die Ableitung von Zielwerten zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften ergibt strengere Anforderungen. Diese sind für das Schutzgut Berufs- und Sportfischerei zu übernehmen.

Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen

Zum Schutz landwirtschaftlich genutzter Flächen ist für Kupfer die vom Europarat vorgeschlagene Qualitätsnorm für Beregnungs- und Gießwasser als Zielvorgabe für Oberflächengewässer anzusetzen, d.h. 50 µg/l.

Schwebstoffe und Sedimente

Die Akkumulation von Kupfer in Schwebstoffen und Sedimenten ist relevant. Um eine uneingeschränkte Verwendung von Sedimenten zur Aufhöhung landwirtschaftlich genutzter Flächen sicherzustellen, wird der Bodengrenzwert der Klärschlammverordnung als Zielvorgabe für Schwebstoffe angesetzt, d.h. 60 mg/kg.

Trinkwasserversorgung

Zum Schutz der Trinkwasserversorgung ist für Kupfer der nach der EG-Richtlinie "Oberflächenwasser" (75/440/EWG) festgelegte Wert als Zielvorgabe für Oberflächengewässer anzusetzen, d.h. 20 µg/l.

Datengrundlage

Schutzgüter:

a) Aquatische Lebensgemeinschaften

Die Testergebnisse zur Wirkung auf Wasserorganismen und die Biokonzentrationsfaktoren sind in den nachfolgenden Tabellen dargestellt.

Untersuchungen haben gezeigt, daß mit einer additiven Wirkung von Kupfer mit anderen Schwermetallen zu rechnen ist (12, 14). Die Belastung eines Gewässers mit mehreren Schwermetallen ist daher als zusätzlicher Risikofaktor zu werten.

Kupfer - Testergebnisse zur Wirkung auf Wasserorganismen

	Härte in mg/l CaCO ₃	Test/Testwirkung	Dauer	Wertart	Wert in µg/l	Quelle
Bakterien						
Eubacteria, natürliche Mischpopulation	---	Hemmung der C14 - Glucose-Inkorporation	2 h	EC 50	20	(14)
Pseudomonas putida	---	Zellvermehrungshemmtest	16 h	EC3	30	(1)
Escherichia coli	---	Hemmung der Säurebildung aus Glucose	6 h	LOEC	80	(2)
Photobacterium phosphoreum	---	Microtox	30 min	EC 50	130	(3)
Eubacteria, natürliche Mischpopulation	---	Zehrungstest, Reduktion der Sauerstoffzehrung	24 h	EC 10	640	(4)
Protozoen						
Microregma heterostoma	---	Hemmung der Nahrungs- aufnahme	28 h	LOEC	50	(5)
Entosiphon sulcatum	---	Zellvermehrungshemmtest	72 h	EC5	110	(6)
Uronema parduezi	---	Zellvermehrungshemmtest	20 h	EC5	140	(7)
Chilomonas paramecium	---	Zellvermehrungshemmtest	48 h	EC5	3200	(21)
Algen						
Microcystis aeruginosa	---	Zellvermehrungshemmtest	6 d	EC 10	1,3	(22)
Microcystis aeruginosa	---	Zellvermehrungshemmtest	8 d	EC1	30	(9)
Microcystis llos-aquae	---	Zellvermehrungshemmtest	6 d	EC 10	0,2	(22)
Scenedesmus acuminatus	---	Zellvermehrungshemmtest	3 d	EC 10	1,6	(22)
Scenedesmus capricornutum	---	Zellvermehrungshemmtest	3 d	EC 10	2,1	(22)
Chlorella pyrenoidosa	---	Verzögerung im Wachstum	---	---	1	(8)
Nitzschia palea	---	Photosynthese-Reduktion	---	---	1	(16)
Algenmischkultur	---	Signifikante Reduktion der Photosynthese	---	---	5	(8)
Mischkultur chlorococcaler Grünalgen	---	Assimilationstest - Redukt. d. Sauerstoffprod.	24 h	EC 10	40	(4)
Krebse						
Daphnia magna	211	Life cycle-test	21 d	NOEC ¹⁾	7	(8)
Daphnia pulex	106	Mortalität > 50 %	40 d	---	10	(11)
Daphnia hyalina	50	Kurzzeittest	2 d	LC 50	5	(11)
Gammarus pseudolimnacus	44	Längerfristiger Test	105 d	LC 100	8	(11)
Ceriodaphnia dubia	100	Reproduktionstest	7 d	MATC	45	(12)
Fische						
Salmo gairdneri	120	Entwicklung vom Ei zum Fisch	85 d	NOEC	8	(11)
Salmo gairdneri	45	Early life stage test	---	NOEC	11	(8)
Salmo gairdneri	---	Kurzzeittest	96 h	LC 50	3	(15)
Salvelinus fontinalis	37	Early life stage test	30 d	NOEC	3	(8)
Pimephales promelas	44	Early life stage test	32 d	MATC	6	(12)

1) In Quelle (8) als chronic value angegeben. Der "lower chronic limit" (unterer Wert der "limits") entspricht einem NOEC-Wert

Kupfer - Testergebnisse zur Wirkung auf Wasserorganismen (Fortsetzung)

	Härte in mg/l CaCO ₃	Test/Testwirkung	Dauer	Wertart	Wert in µg/l	Quelle
<u>Süßwasserschnecken</u>						
<i>Juga plicifera</i>	21	Längerfristiger Test, Lethalität	30 d	NOEC	6	(20)
<i>Lithoglyphus virens</i>	21	Längerfristiger Test, Lethalität	30 d	NOEC	4	(20)
<i>Physa integra</i>	45	Überleben, Wachstum	42 d	NOEC	8	(11)
<u>Süßwassermuscheln</u>						
<i>Corbicula manilensis</i> (trochophores)	17	Kurzzeittest	8 h	LC 100	5	(11)

Kupfer - Biokonzentrationsfaktoren für Wasserorganismen

Art	Gewebe	Testdauer	BCF	Quelle
<u>Süßwasser</u>				
<u>Algen</u>				
<i>Chlorella regularis</i>	---	20 h	2.000	(8)
<u>Krebse</u>				
<i>Daphnia magna</i>	Gesamtkörper	7 d	471	(8)
<u>Fische</u>				
<i>Pimephales promelas</i> (Larve)	---	30 d	290	(8)
<i>Leponis macrochirus</i>	Muskulatur	660 d	1	(8)
Flußfische	Muskulatur	Freiland	40 - 200	(17, 10)
<u>Zoobenthon</u>				
Egel	Gesamtkörper	Freiland	300 - 15 000	(17, 23)
<i>Erpobdella octoculata</i>	Gesamtkörper	Freiland	900 - 1.700	(23)
Krebse	Gesamtkörper	Freiland	2.000 - 4.000	(23)
<i>Gammarus</i> sp.	Gesamtkörper	Freiland	2.000 - 4.000	(23)
<u>Insekten</u>				
<i>Hydropsyche</i> sp.	Gesamtkörper	Freiland	700 - 1.500	(23)
<u>Muscheln</u>				
<i>Corbicula fluminea</i>	Weichteile	28 d	17 000 - 22.600	(8)
<u>Schnecken</u>				
<i>Bithynia tentaculata</i>	Gesamtkörper	Freiland	6.000 - 15.000	(23)
<u>Meerwasser</u>				
<u>Muscheln</u>				
<i>Crassostrea virginica</i>	---	140 d	28.200	(8)
<i>Mytilus edulis</i>	---	14 d	90	(8)

BCF = Biokonzentrationsfaktor (bezogen auf Frischgewicht in l/kg)

b) Berufs- und Sportfischerei

Die Bioakkumulation von Kupfer in Fischen ist mäßig. Die BCF-Werte aus Labor- und Freilanduntersuchungen liegen im Bereich von 1 - 290 l/kg. Hingegen liegt die Anreicherung in Muscheln mit einem BCF bis zu 28.000 sehr hoch. Dies ist bei der Festlegung einer Zielvorgabe für Meerwasser zu berücksichtigen.

EG-Richtlinie "Fischgewässer" (78/659/EWG)

In Abhängigkeit von der Wasserhärte gelten für Salmoniden- und Cyprinidengewässer folgende Leitwerte:

	Wasserhärte (mg/l CaCO ₃)			
	10	50	100	300
Kupfer gelöst (mg/l)	0,015 ¹⁾	0,022	0,04	0,112

- 1) Das Vorhandensein von Fischen in Gewässern mit höheren Kupferkonzentrationen kann auf ein Vorherrschen gelöster organischer Kupferkomplexe hindeuten.

c) Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen

Qualitätsnormen für Beregnungs- und Gießwasser:

Freiland (Richtwert)	200 µg/l
Gewachshaus (Richtwert)	50 µg/l

Die genannten Qualitätsnormen wurden vom zuständigen Referat im Bundeslandwirtschaftsministerium 1984 vorgeschlagen und zur Diskussion gestellt (18). Die Qualitätsnormen basieren auf den Entwurf des Europäischen Übereinkommens zum Schutz internationaler Wasserläufe vor Verschmutzung (19).

Bei einer Kupferkonzentration von 50 µg/l ergibt sich bei einer jährlichen Beregnungswassermenge von 150 mm eine Fracht von 0,225 kg/ha innerhalb von 3 Jahren. Dies entspricht 5,6% der Kupfer-Fracht, die laut Klärschlamm-Verordnung vom 15.04. 1992 zulässig ist

Bei der Verwendung von Beregnungswasser mit erhöhter Kupferkonzentration ist sowohl die Vorbelastung des Bodens als auch die Beregnungswassermenge zu berücksichtigen.

d) Schwebstoffe und Sedimente

Die Verteilung von Kupfer zwischen Wasserphase und Schwebstoffen läßt sich anhand des Verteilungskoeffizienten (k-Wert) abschätzen. Rheinwasseruntersuchungen (Lobith, 1983-1986) ergaben für Kupfer einen mittleren k-Wert von 32.000 l/kg (13). In Kapitel 2.3 Tab. 6 sind weitere k-Werte aus Labor- und Gewässeruntersuchungen angegeben. Die Akkumulation von Kupfer in Schwebstoffen und Sedimenten ist als - relevant - einzustufen.

Die natürliche Hintergrundkonzentration von Kupfer in Schwebstoffen und Sedimenten (Fraktion < 20 µm) liegt im Bereich von 10 - 40 mg/kg

Der Bodengrenzwert der Klärschlammverordnung vom 15.04.1992 beträgt 60 mg/kg.

e) Trinkwasserversorgung

1) EG-Richtlinie "Oberflächenwasser" (75/440/EWG)

AI G (Leitwert) 20 µg/l

AI I (zwingender Wert)* 50 µg/l

* nur bei außergewöhnlichen klimatischen oder geographischen Verhältnissen.

2) Trinkwasserverordnung vom 12.12.1990

Richtwert 3.000 µg/l

Der Richtwert gilt nach Stagnation von 12 Stunden. Innerhalb von 2 Jahren nach Installation von Kupferrohren gilt der Richtwert ohne Berücksichtigung der Stagnation. Der Werkstoff Kupfer ist in Abhängigkeit von der Wasserqualität nur entsprechend dem Stand der Technik zu verwenden oder einzusetzen.

Literatur

- (1) Bringmann, G. und Kühn, R. (1977):
Grenzwerte der Schädwirkung wassergefährdender Stoffe gegen Bakterien
(*Pseudomonas putida*) und Grünalgen (*Scenedesmus quadricauda*) im
Zellvermehrungshemmtest.
Z. Wasser Abwasser Forsch. 10, 87 ff
- (2) Bringmann, G. und Kühn, R. (1959):
Vergleichende wasser-toxikologische Untersuchungen an Bakterien, Algen und
Kleinkrebsen
Gesundheits-Ingenieur 80, 115 ff
- (3) Qureshi, A. A., Coleman, R. N., and Paran, J.H. (1984):
Evaluation and refinement of the Microtox test for use in toxicity screening.
In: D. Liu and B. J. Dutka (eds.): Toxicity screening procedures using bacterial
systems. Marcel Dekker, Inc.; New York, Basel, 1 ff
- (4) Krebs, F. (1985):
Ökotoxikologische Bewertung von Abwässern und Umweltchemikalien
Umweltbundesamt, UFOPLAN Nr. 106 03 052
- (5) Bringmann, G. und Kühn, R. (1959):
Wasser-toxikologische Untersuchungen mit Protozoen als Testorganismen.
Gesundheits-Ingenieur 80, 239 ff
- (6) Bringmann, G. (1978):
Bestimmung der biologischen Schädwirkung wassergefährdender Stoffe gegen
Protozoen: I. Bakterienfressende Flagellaten.
Z. Wasser Abwasser Forsch. 11, 210 ff
- (7) Bringmann, G. und Kühn, R. (1980):
Bestimmung der biologischen Schädwirkung wassergefährdender Stoffe gegen
Protozoen: II. Bakterienfressende Ciliaten.
Z. Wasser Abwasser Forsch. 13, 26 ff

- (8) U.S.EPA (1985):
Ambient water quality criteria for copper.
NTIS: PB 85 - 227023.
- (9) Bringmann, G (1975):
Bestimmung der biologischen Schädigung wassergefährdender Stoffe aus der
Hemmung der Zellvermehrung der Blaualge *Microcystis*
Gesundheits-Ingenieur 96, 238 ff
- (10) Wachs, B. (1989):
Ökologisch erarbeitete Schwermetall-Qualitätsziele für Nutzungsarten des Wassers
sowie zum aquatischen Ökosystem- und Artenschutz.
gwf Wasser-Abwasser 130, 277 ff
- (11) Mance, G (1987):
Pollution threat of heavy metals in aquatic environments.
Elsevier, London, New York
- (12) Spelhar, R L. and Fiandt, I.T. (1985):
Acute and chronic effects of water quality criteria based metal mixtures on three
aquatic species.
NTIS: PB 86 - 122579
- (13) Ministerie van verkeer en waterstaat (1989):
Kansen voor waterorganismen.
D B W /RIZA Bericht Nr 89 016
NL-Lelystad
- (14) Banoub, M.W (1984):
Effect of some heavy-metals on glucose assimilation in polluted waters.
Arch Hydrobiol Beitr. Ergebn. Limnol. 19, 295 ff
- (15) Cusimano, R F.; Brake, D.F. and Chapman, G.A. (1986):
Effects of pH on the toxicities of cadmium, copper, and zinc to steelhead trout (*Salmo
gairdneri*). - Can. J. Fish. Aquat. Sci. 43, 1497 ff

- (16) Steemann-Nielsen, E. and Wium-Andersen, S. (1971):
The influence of Cu on photosynthesis and growth in diatoms.
Physiol. Plant. 24, 480 ff
- (17) Wachs, B. (1988):
Gewässerrelevanz der gefährlichsten Schwermetalle.
Münchener Beitr. Abwasser-, Fischerei- und Flußbiol. 42, 176 ff
- (18) Lübke, E. (1985):
Nutzenbezogene Gewässerzustandsbeschreibung für die landwirtschaftliche Nutzung.
Gewässerschutz · Wasser · Abwasser 73, 163 ff
- (19) Europarat (1984):
Entwurf eines Europäischen Übereinkommens zum Schutz internationaler Wasserläufe
vor Verschmutzung.
Europaratsdokument CM (84) 244, Straßburg 5.12.1984
- (20) Nebeker, A. V. et al (1986)
Effects of copper, nickel and zinc on three species of Oregon freshwater snails.
Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 5, 807 ff

- (21) Bringmann, G., Kühn, R. und Winter, A. (1980)
Bestimmung der biologischen Schädigung wassergefährdender Stoffe gegen
Protozoen III. Saprozoische Flagellaten.
Z. Wasser Abwasser Forschung 13, Nr. 5 170 ff
- (22) Kusel-Fetzmann, E., Latif, M. und Zach, B. (1989):
Vergleichende Toxizitätsbestimmungen ausgewählter Schadstoffe mittels Algen als
Indikatororganismen
Österr. Bundesminist. Land- und Forstwirtschaft, Wien, Forschungsber.
- (23) Wachs, B. (1993):
Ökobilanz der Schwermetallbelastung des Main-Regnitz-Gebietes anhand der
Geo- und Bioakkumulation sowie der Immissionen.
Münchener Beitr. Abwasser-, Fischerei- u. Flußbiol. 47, 306 ff

7.5 Nickel

Zielvorgaben

	Wasser ($\mu\text{g/l}$)	Schwebstoffe (mg/kg)
Aquatische Lebensgemeinschaften	4,4	120
Berufs- und Sportfischerei	-	-
Bewässerung	50	-
Schwebstoffe und Sedimente	-	50
Trinkwasserversorgung	50	-

Nickel ist für einige Organismen ein essentielles Spurenelement, in erhöhter Konzentration wirkt es jedoch toxisch. Metallisches Nickel und einige Nickelverbindungen können bei Säugern eine teratogene und kanzerogene Wirkung haben.

Die durchschnittliche Konzentration von Nickel in der Erdkruste beträgt etwa 80 mg/kg.

Nickel wird in Legierungen und zur Oberflächenbehandlung von Metallen verwendet. Nickelverbindungen werden bei der Batterieherstellung (Nickel-Cadmium-Batterien), als Katalysatoren und als Pigmente eingesetzt.

In die Oberflächengewässer gelangt Nickel durch den diffusen Eintrag von Nickelemissionen aus Großfeuerungsanlagen, Müllverbrennungsanlagen und Metallhütten. Der direkte Eintrag erfolgt durch die Abwassereinleitung der Galvanikindustrie und anderer nickelverarbeitender Betriebe. Nickel kommt im Gewässer hauptsächlich in zweiwertiger Form gelöst, komplexiert mit anorganischen Liganden und partikulär gebunden vor. Die jeweiligen Anteile der einzelnen Fraktionen an der Gesamtkonzentration sind von den Bedingungen im Gewässer abhängig.

Aquatische Lebensgemeinschaften

Zur Abschätzung der ökotoxikologischen Wirkung liegen für Bakterien, Algen, Krebse und Fische Ergebnisse aus längerfristigen Untersuchungen vor.

Die empfindlichste der untersuchten Arten gehört zu den Blaualgen (*Microcystis flos-aquae*; Zellvermehrungshemmtest, 6 d EC 10 0,15 $\mu\text{g/l}$).

Der NOEC-Wert der empfindlichsten Art liegt im Bereich der natürlichen Hintergrundkonzentration (Gesamt-Nickel 0,6 - 2,2 µg/l) unbelasteter Gewässer. Die Hintergrundkonzentration der größeren Fließgewässer wie Rhein, Elbe und Weser entspricht im wesentlichen den angegebenen Werten. Zum Schutz aquatischer Ökosysteme sollte langfristig soweit wie möglich der Bereich der regionalen Hintergrundkonzentration angestrebt werden.

Um eine mögliche regionale oder analytische Schwankungsbreite von Meßergebnissen der Gewässergüteüberwachung zu berücksichtigen, wird für die Konzentration im Wasser (Gesamt-Nickel) eine Zielvorgabe von 4,4 µg/l und ein Sanierungswert von 11 µg/l vorgeschlagen. Übertragen auf den Nickelgehalt in Schwebstoffen ergibt sich eine Zielvorgabe von 120 mg/kg und ein Sanierungswert von 300 mg/kg. Zielvorgabe und Sanierungswert sind in Kap. 2.4 erläutert.

Berufs- und Sportfischerei

Die Bioakkumulation von Nickel in Fischen führt zu keinen für den Menschen kritischen Gehalten, daher fehlen entsprechende Grenz- und Richtwerte für Fische, die als Lebensmittel in Verkehr gebracht werden. Es wird daher auf die Ableitung einer Zielvorgabe verzichtet.

Zum Schutz von Berufs- und Sportfischerei sind die Anforderungen an die Qualität von Oberflächengewässern zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften zu übernehmen.

Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen

Zum Schutz landwirtschaftlich genutzter Flächen ist für Nickel die vom Europarat vorgeschlagene Qualitätsnorm für Beregnungs- und Gießwasser als Zielvorgabe für Oberflächengewässer anzusetzen, d.h. 50 µg/l.

Schwebstoffe und Sedimente

Die Akkumulation von Nickel in Schwebstoffen und Sedimenten ist relevant. Um eine uneingeschränkte Verwendung von Sedimenten zur Aufhöhung landwirtschaftlich genutzter Flächen sicherzustellen, wird der Bodengrenzwert der Klärschlammverordnung als Zielvorgabe für Schwebstoffe angesetzt, d.h. 50 mg/kg.

Trinkwasserversorgung

Zum Schutz der Trinkwasserversorgung ist für Nickel der nach der EG-Richtlinie "Trinkwasser" (80/778/EWG) festgelegte Wert als Zielvorgabe für Oberflächengewässer anzusetzen, d.h. 50 µg/l.

Datengrundlage

Schutzgüter:

a) Aquatische Lebensgemeinschaften

Die Testergebnisse zur Wirkung auf Wasserorganismen und die Biokonzentrationsfaktoren sind in den nachfolgenden Tabellen dargestellt.

Untersuchungen haben gezeigt, daß mit einer additiven Wirkung von Nickel mit anderen Schwermetallen zu rechnen ist (11, 12, 13). Die Belastung eines Gewässers mit mehreren Schwermetallen ist daher als zusätzlicher Risikofaktor zu werten.

Nickel - Testergebnisse zur Wirkung auf Wasserorganismen

	Härte in mg/l CaCO ₃	Test/Testwirkung	Dauer	Wertart	Wert in µg/l	Quelle
Bakterien						
<i>Pseudomonas putida</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	16 h	EC3	2,5	(1)
<i>Pseudomonas putida</i>	---	Sauerstoffkonsumptionstest	30 min	EC 10	3	(20)
<i>Escherichia coli</i>	---	Hemmung der Säurebildung aus Glucose	6 h	LOEC	100	(2)
<i>Photobacterium phosphoreum</i>	---	Microtox	45 min	EC 30	2.580	(3)
Protozoen						
<i>Uronema parduezi</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	20 h	EC5	42	(4)
<i>Microregma heterostoma</i>	---	Hemmung der Nahrungsaufnahme	28 h	LOEC	50	(5)
<i>Entosiphon sulcatum</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	72 h	EC5	140	(4)
<i>Chilomonas paramecium</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	48 h	EC5	820	(4)
Algen						
<i>Microcystis aeruginosa</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	7 d	EC3	5	(6)
<i>Microcystis aeruginosa</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	6 d	EC 10	2,1	(21)
<i>Microcystis flos-aquae</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	6 d	EC 10	0,15	(21)
<i>Scenedesmus acuminatus</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	3 d	EC 10	32	(21)
<i>Scenedesmus capricornutum</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	3 d	EC 10	17	(21)
<i>Scenedesmus acuminata</i>	50	Reduziertes Wachstum	---	---	100	(7)
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	216	Zellvermehrungshemmtest	4 d	LOEC	900	(2)
Krebse						
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	42	Reproduktionstest	7 d	NOEC	3,8	(22)
	117	Reproduktionstest	7 d	NOEC	7,5	(22)
<i>Daphnia magna</i>	51	Life cycle test	21 d	NOEC ¹⁾	10	(7)
	105	Life cycle test	21 d	NOEC ¹⁾	101	(7)
	205	Life cycle test	21 d	NOEC ¹⁾	220	(7)
<i>Daphnia magna</i>	109	Reproduktionstest	21 d	NOEC	20	(22)
<i>Daphnia magna</i>	250	Reproduktionstest	21 d	NOEC	90	(8)
Fische						
<i>Salmo salar</i>	11	Eientwicklungsprozeß, Mortalität	15 d	20 %	50	(9)
<i>Salmo salar</i>	11	Entwicklung der Fischlarven verzögert	100 d	---	100	(9)
<i>Salmo gairdneri</i>	28	Vermeidungsverhalten	1-2 mi	---	23	(9)
<i>Salmo gairdneri</i>	50	Early life stage test	---	NOEC ¹⁾	290	(7)
<i>Pimephales promelas</i>	44	Early life stage test	---	NOEC ¹⁾	109	(7)
<i>Pimephales promelas</i>	210	Fischlarvenwachstum Überleben u. Reproduktion	365 d	NOEC	380	(9)
Süßwasserschnecken						
<i>Juga plicifera</i>	59	Überleben	21 d	NOEC	124	(10)

1) In Quelle (7) als "chronic value" angegeben. Der "lower chronic limit" (unterer Wert der "limits") entspricht einem NOEC-Wert.

Nickel - Biokonzentrationsfaktoren für Wasserorganismen

	Gewebe	Testdauer	BCF	Quelle
Süßwasser				
<u>Algen</u>				
<i>Scenedesmus acuminata</i>	Algenzellen	6 d	9,8	(7)
<u>Krebse</u>				
<i>Daphnia magna</i>	Gesamtkörper	2-4 d	100	(7)
<u>Fische</u>				
<i>Pimephales promelas</i>	Gesamtkörper	30 d	61	(7)
Flußfische	Muskulatur	Freiland	40 - 1.500	(14, 15)
Flußfische	Muskulatur	Freiland	20 - 200	(17)
<u>Zoobenthon</u>	Gesamtkörper	Freiland	100 - 1.000	(14)
Meerwasser				
<u>Muscheln</u>				
<i>Crassostrea virginica</i>	Weichteile	84 d	384	(7)
<i>Mytilus edulis</i>	Weichteile	84 d	416	(7)

BCF = Biokonzentrationsfaktor (bezogen auf Frischgewicht in l/kg)

b) Berufs- und Sportfischerei

Die Bioakkumulation von Nickel in Fischen ist mäßig. Die BCF-Werte aus Labor- und Freilanduntersuchungen liegen für Fische im Bereich von 40 bis 1.500 l/kg.

c) Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen

Qualitätsnormen für Beregnungs- und Gießwasser:

Freiland (Richtwert)	200 µg/l
Gewächshaus (Richtwert)	50 µg/l

Die genannten Qualitätsnormen wurden vom zuständigen Referat im Bundeslandwirtschaftsministerium vorgeschlagen und zur Diskussion gestellt (18). Die Qualitätsnormen basieren auf dem Entwurf des Europäischen Übereinkommens zum Schutz internationaler Wasserläufe vor Verschmutzung (19).

Bei einer Nickelkonzentration von 50 µg/l ergibt sich bei einer jährlichen Beregnungswassermenge von 150 mm eine Fracht von 0,225 kg/ha innerhalb von 3 Jahren. Dies entspricht 22,5% der Nickel-Fracht, die laut Klärschlamm-Verordnung vom 15.04.1992 zulässig ist.

Bei der Verwendung von Beregnungswasser mit erhöhter Nickelkonzentration ist sowohl die Vorbelastung des Bodens als auch die Beregnungswassermenge zu berücksichtigen.

d) Schwebstoffe und Sedimente

Die Verteilung von Nickel zwischen Wasserphase und Schwebstoffen läßt sich anhand des Verteilungskoeffizienten (k-Wert) abschätzen. Rheinwasseruntersuchungen (Lobith, 1983-1986) ergaben für Nickel einen mittleren k-Wert von 8.300 l/kg (16). In Kapitel 2.3 Tab. 6 sind weitere k-Werte aus Labor- und Gewässeruntersuchungen angegeben. Die Akkumulation von Nickel in Schwebstoffen und Sedimenten ist als - relevant - einzustufen.

Die natürliche Hintergrundkonzentration von Nickel in Schwebstoffen und Sedimenten (Fraktion < 20 µm) liegt im Bereich von 15 - 60 mg/kg. In Kapitel 2.3 Tab. 2/3 sind die Hintergrundwerte für Sedimente zusammengestellt.

Der Bodengrenzwert der Klärschlammverordnung vom 15.04.1992 beträgt 50 mg/kg

e) Trinkwasserversorgung

1. EG-Richtlinie "Oberflächenwasser" (75/440/EWG)

keine Angaben

2. EG-Richtlinie "Trinkwasser" (80/778/EWG)

zulässige Höchstkonzentration 50 µg/l

3. Trinkwasserverordnung vom 22.05.1985

Grenzwert 50 µg/l

Literatur

- (1) Bringmann, G und Kühn, R (1977):
Grenzwerte der Schadwirkung wassergefährdender Stoffe gegen Bakterien
(*Pseudomonas putida*) und Grünalgen (*Scenedesmus quadricauda*) im
Zellvermehrungshemmtest.
Z. Wasser Abwasser Forsch 10, 87 ff
- (2) Bringmann, G und Kühn, R (1959):
Vergleichende wasser-toxikologische Untersuchungen an Bakterien, Algen und
Kleinkrebsen.
Gesundheits-Ingenieur 80: 115 ff
- (3) Sellers, K E. and Ram, N M (1984):
Toxicity assessment of binary metal mixtures using bioluminous bacteria.
In: Environmental contamination. Proc. Int. Conf. (London, July 1984); United Nations
Environment Programme (IRPIC). Publ. CEP Consultants Ltd., Edingburgh. 666 ff
- (4) Bringmann, G und Kuhn, R. (1981):
Vergleich der Wirkung von Schadstoffen auf flagellate sowie ciliate bzw auf
holozoische bakterienfressende sowie saprozoische Protozoen.
gwf Wasser-Abwasser 122, 308 ff
- (5) Bringmann, G und Kühn, R. (1959):
Wasser-toxikologische Untersuchungen mit Protozoen als Testorganismen.
Gesundheits-Ingenieur 80, 239 ff
- (6) Bringmann, G und Kuhn, R. (1978):
Grenzwerte der Schadwirkung wassergefährdender Stoffe gegen Blaualgen (*Micro-
cystis aeruginosa*) und Grünalgen (*Scenedesmus quadricauda*) im Zellvermehrungs-
hemmtest
Vom Wasser 50, 45 ff
- (7) U.S.EPA (1980):
Ambient water quality criteria for nickel.
NTIS: PB 81 - 117715

- (8) Kühn, Renate; et al. (1988):
Schadstoffwirkung von Umweltchemikalien im Daphnien-Reproduktions-Test als Grundlage für die Bewertung der Umweltverträglichkeit in aquatischen Systemen
Umweltbundesamt, UFOPLAN-Nr. 106 03 052
- (9) Mance, G (1987):
Pollution threat of heavy metals in aquatic environments.
Elsevier, London, New York.
- (10) Nebeker, Alan V. et al. (1986):
Effects of copper, nickel and zinc on three species of oregon freshwater snails.
Environmental Toxicology and Chemistry 5, 807 ff
- (11) Canadian Council of Resource and Environment Ministers (1987):
Canadian water quality guidelines.
- (12) Verriopoulous, G (1988):
Combined toxicity of copper, cadmium, zinc, lead, nickel and chrome to the copepod
Tisbe holothuriae
Bull. Environ. Contam. Toxicol. 41, 378 ff
- (13) Wong, P T S. et al (1982):
Physiological and biochemical responses of several freshwater algae to a mixture of
metals
Chemosphere 11 (4) 367 ff
- (14) Wachs, B (1988):
Gewässerrelevanz der gefährlichsten Schwermetalle.
Münchener Beitr. Abwasser-, Fischerei- und Flußbiol 42, 176 ff
- (15) Wachs, B (1989):
Ökologisch erarbeitete Schwermetall-Qualitätsziele für Nutzungsarten des Wassers
sowie zum aquatischen Ökosystem- und Artenschutz.
gwf Wasser-Abwasser 130, 277 ff

- (16) Ministerie van verkeer en waterstaat (1989):
Kansen voor waterorganismen.
D.B.W./RIZA Bericht Nr. 89.016
NL-Lelystad
- (17) Wachs, B. (1992):
Akkumulation von Blei, Chrom und Nickel in Flußfischen.
Angew. Zoologie 79, H.2, 155 ff
- (18) Lübke, E. (1985):
Nutzenbezogene Gewässerzustandsbeschreibung für die landwirtschaftliche Nutzung.
Gewässerschutz · Wasser · Abwasser 73, 163 ff
- (19) Europarat (1984):
Entwurf eines Europäischen Übereinkommens zum Schutz internationaler Wasserläufe
vor Verschmutzung.
Europaratsdokument CM (84) 244, Straßburg 5.12.1984
- (20) Trenel, J. (1979)
Results of the oxygen-consumption-test using bacteria according to Robra (model
organism *Pseudomonas putida* (TREVISAN) MIGULA).
In: W. Niemitz & J. Trenel (eds.): Results of ecotoxicological testing of about 200
selected compounds.
OECD Chemicals Testing Programme: Ecotoxicology Group;
Publication ECO 22, September 9, 1979. Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene
des Bundesgesundheitsamtes, Berlin
- (21) Kusel-Fetzmann, E.; Latif, M. und Zach, B. (1989):
Vergleichende Toxizitätsbestimmungen ausgewählter Schadstoffe mittels Algen als
Indikatororganismen.
Österr. Bundesminist. Land- und Forstwirtschaft, Wien, Forschungsber.
- (22) Kszos, L. A., Stewart, A. J., Taylor, P. A. (1989):
An evaluation of *Ceriodaphnia dubia* and *Daphnia magna* in a contaminated stream and
in laboratory tests.
Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 11, 1001 ff

7.6 Quecksilber

Zielvorgabe

	Wasser ($\mu\text{g/l}$)	Schwebstoffe (mg/kg)
Aquatische Lebensgemeinschaften	0,04	0,8
Berufs- und Sportfischerei	0,1	-
Bewässerung	1	-
Schwebstoffe und Sedimente	-	1
Trinkwasserversorgung	0,5	-

Quecksilber und seine Verbindungen kommen in der Natur in einer Vielzahl chemischer und physikalischer Formen vor. Es ist für Organismen nicht essentiell und wirkt schon in geringen Konzentrationen toxisch. Aus anorganischen Quecksilberverbindungen kann durch Mikroorganismen das giftigere Methyl-Quecksilber gebildet werden. Quecksilberverbindungen reichen sich in der Nahrungskette an.

Quecksilber wird u. a. verwendet in der chemischen Industrie (Chlor-Alkali-Elektrolyse), für Laborchemikalien, Quecksilberbatterien, in Schädlingsbekämpfungsmitteln, Thermometern, Meßgeräten, Schaltern und Leuchtstoffröhren.

Quecksilber gelangt in die Umwelt durch natürliche und anthropogene Prozesse (u. a. vulkanische Aktivität, Verbrennung von Kohle, Heizöl und Müll, Verhüttung, industrieller Verbrauch)

Im Gewässer kommt Quecksilber elementar, in einwertiger und in zweiwertiger Form vor. Zweiseitiges Quecksilber kann durch Mikroorganismen in Mono- und Dimethylquecksilber umgewandelt werden. Bedingt durch die Adsorption von Quecksilber und seiner Verbindungen an Schwebstoffe ist ein Teil des Quecksilbers partikulär gebunden.

Aquatische Lebensgemeinschaften

Zur Abschätzung der ökotoxikologischen Wirkung liegen für Bakterien, Algen, Krebse und Fische Ergebnisse aus längerfristigen Untersuchungen vor. Die empfindlichste untersuchte Art ist für anorganische Quecksilberverbindungen der Fisch (*Pimephales promelas*; Early life stage test, 35 d, NOEC < 0,23 µg/l). Empfindlichere Wirktestergebnisse liegen für die Krebsarten *Procambarus clarki* und *Faxonella clypeata* vor. Die Untersuchungen mit diesen Arten wurden jedoch nicht nach einem anerkannten Testverfahren durchgeführt.

Für organisches Methylquecksilberchlorid ist die empfindlichste untersuchte Art der Krebs (*Daphnia magna*; Life cycle test, 21 d NOEC < 0,04 µg/l).

Der NOEC-Wert der empfindlichsten Art liegt knapp oberhalb der natürlichen Hintergrundkonzentration (Gesamt-Quecksilber 0,005 -0,02 µg/l) unbelasteter Gewässer. Die Hintergrundkonzentration der größeren Fließgewässer wie Rhein, Elbe und Weser entspricht im wesentlichen den angegebenen Werten. Zum Schutz aquatischer Ökosysteme sollte langfristig soweit wie möglich der Bereich der regionalen Hintergrundkonzentration angestrebt werden.

Um eine mögliche regionale oder analytische Schwankungsbreite von Meßergebnissen der Gewässergüteüberwachung zu berücksichtigen, wird für die Konzentration im Wasser (Gesamt-Quecksilber) eine Zielvorgabe von 0,04 µg/l und ein Sanierungswert von 0,1 µg/l vorgeschlagen. Übertragen auf den Quecksilbergehalt in Schwebstoffen ergibt sich eine Zielvorgabe von 0,8 mg/kg und ein Sanierungswert von 2 mg/kg. Zielvorgabe und Sanierungswert sind in Kap. 2.4 erläutert.

Berufs- und Sportfischerei

Auf der Grundlage der geltenden Grenzwerte der Schadstoff-Höchstmengenverordnung für Fisch als Lebensmittel wird eine Zielvorgabe für Oberflächengewässer von 0,1 µg/l abgeleitet.

Die Ableitung von Zielwerten zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften ergibt strengere Anforderungen. Diese sind für das Schutzgut Berufs- und Sportfischerei zu übernehmen.

Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen

Zum Schutz landwirtschaftlich genutzter Flächen ist für Quecksilber die vom Europarat vorgeschlagene Qualitätsnorm für Beregnungs- und Gießwasser als Zielvorgabe für Oberflächengewässer anzusetzen, d.h. 1 µg/l.

Schwebstoffe und Sedimente

Die Akkumulation von Quecksilber in Schwebstoffen und Sedimenten ist sehr relevant. Um eine uneingeschränkte Verwendung von Sedimenten zur Aufhöhung landwirtschaftlich genutzter Flächen sicherzustellen, wird der Bodengrenzwert der Klärschlammverordnung als Zielvorgabe für Schwebstoffe angesetzt, d.h. 1 mg/kg.

Trinkwasserversorgung

Zum Schutz der Trinkwasserversorgung ist für Quecksilber der nach der EG-Richtlinie "Oberflächenwasser" (75/440/EWG) festgelegte Wert als Zielvorgabe für Oberflächengewässer anzusetzen, d.h. 0,5 µg/l.

Datengrundlage

Schutzgüter:

a) Aquatische Lebensgemeinschaften

Die Testergebnisse zur Wirkung auf Wasserorganismen und die Biokonzentrationsfaktoren sind in den nachfolgenden Tabellen dargestellt.

Untersuchungen haben gezeigt, daß mit einer additiven Wirkung von Quecksilber mit anderen Schwermetallen zu rechnen ist (15). Die Belastung eines Gewässers mit mehreren Schwermetallen ist daher als zusätzlicher Risikofaktor zu werten.

Quecksilber (anorganisch) - Testergebnisse zur Wirkung auf Wasserorganismen

An	Härte in mg/l CaCO ₃	Test/Testwirkung	Dauer	Wertart	Wert in µg/l	Quelle
Bakterien						
Photobacterium phosphoreum	---	Microtox	15 min	EC 10	14	(1)
Eubacteria, natürliche Mischpopulation	---	Hemmung der C14 - Glucose- Inkorporation	2 h	EC 50	2	(2)
Pseudomonas putida	---	Zellvermehrungshemmtest	16 h	EC 3	10	(3)
Escherichia coli	---	Hemmung der Säurebildung aus Glucose	6 h	LOEC	200	(4)
Protozoen						
Entosiphon sulcatum	---	Zellvermehrungshemmtest	72 h	EC 5	18	(5)
Chilomonas paramecium	---	Zellvermehrungshemmtest	48 h	EC 5	15	(6)
Uronema parduezi	---	Zellvermehrungshemmtest	20 h	EC 5	67	(7)
Algen						
Microcystis aeruginosa	---	Zellvermehrungshemmtest	8 d	EC 3	5	(9)
Microcystis aeruginosa	---	Zellvermehrungshemmtest	6 d	EC 10	1,3	(25)
Microcystis flos-aquae	---	Zellvermehrungshemmtest	6 d	EC 10	0,7	(25)
Scenedesmus acuminatus	---	Zellvermehrungshemmtest	3 d	EC 10	0,2	(25)
Scenedesmus capricornutum	---	Zellvermehrungshemmtest	3 d	EC 10	1,0	(25)
Mischkultur chlorococcaler Grünalgen	---	Sauerstoffproduktionstest	24 h	EC 10	1	(8)
Scenedesmus quadricauda	---	Zellvermehrungshemmtest	8 d	EC 3	70	(9)
Krebse						
Daphnia magna	250	Kurzzeittest	24 h	EC 0	5	(10)
Daphnia magna	45	Life cycle test	21 d	NOEC	0,72	(17)
Procambarus clarki	---	Überleben	30 d	NOEC	0,02	(12)
Faxonella clypeata	---	Überleben	30 d	NOEC	0,002	(12)
Ceriodaphnia dubia	100	Reproduktionstest	7 d	MATC	12	(13)
Fische						
Pimephales promelas	---	Early life stage test	35 d	NOEC ¹⁾	< 0,23 ²⁾	(11)
Pimephales promelas	44	Early life stage test	32 d	MATC	0,89	(13)
Salmo gairdneri	82 - 132	Kurzzeittest	4 d	LC 50	33	(14)
Channa punctatus	160	Längerfristiger Test	30 d	LC 10-20	300	(14)
Leuciscus idius	---	Kurzzeittest	2 d	LC 0	370	(16)

1) In Quelle (11) als "chronic value" angegeben. Der "lower chronic limit" (unterer Wert der "limits") entspricht einem NOEC-Wert.

2) Nachteilige Wirkung bei niedrigsten getesteten Konzentrationen.

Quecksilberverbindungen (organisch) - Methylquecksilberchlorid - Testergebnisse zur Wirkung auf Wasserorganismen

	Härte in mg/l CaCO ₃	Test/Testwirkung	Dauer	Wertart	Wert in µg/l	Quelle
<u>Algen</u>						
Chlorella vulgaris	---	Wachstum	15 d	EC 50	0,8 - 4	(11)
Anabaena flosaquae	---	Wachstum	---	EC 50	6	(11)
<u>Krebse</u>						
Daphnia magna	---	Life cycle test	21 d	NOEC	< 0,04 ¹⁾	(17)
<u>Fische</u>						
Salvelinus fontinalis	---	Life cycle test	730 d	NOEC	0,29	(14)

1) Nachteilige Wirkung bei niedrigsten getesteten Konzentrationen.

Quecksilber (anorganisch) - Biokonzentrationsfaktor für Wasserorganismen

	Verbindung	Gewebe	Testdauer	BCF	Quelle
Süßwasser					
<u>Fische</u>					
Salmo gairdneri	HgCl ₂	Gesamtkörper	60 d	1.800	(11)
Pimephales promelas	HgCl ₂	Gesamtkörper	287 d	4.994	(11)
Flußfische	---	Muskulatur	Freiland	1.000 - 15.000	(18,19,21)
Flußfische	---	Muskulatur	Freiland	2.000 - 10.000	(26)
Zoobenthon	---	Gesamtkörper	Freiland	200 - 30.000	(18)
Egel					
Erpobdella octoculata	---	Gesamtkörper	Freiland	500 - 3.000	(27)
Krebse					
Gammarus sp.	---	Gesamtkörper	Freiland	1.000 - 5.000	(27)
Insekten					
Hydropsyche sp.	---	Gesamtkörper	Freiland	500 - 1.500	(27)
Schnecken					
Bithynia tentaculata	---	Gesamtkörper	Freiland	300 - 1.500	(27)
Meerwasser					
<u>Muscheln</u>					
Crassostrea virginica	HgCl ₂	Weichteile	74 d	10.000	(11)

BCF = Biokonzentrationsfaktor (bezogen auf Frischgewicht in l/kg)

Quecksilberverbindungen (organisch) - Biokonzentrationsfaktoren für Wasserorganismen

	Verbindung	Gewebe	Testdauer	BCF	Quelle
Süßwasser					
<u>Fische</u>					
Salmo gairdneri	Methylquecksilberchlorid	Gesamtkörper	75 d	85.700	(11)
Salvelinus fontinalis	Methylquecksilberchlorid	Muskel	273 d	11.000-33.000	(11)
Pimephales promelas	Methylquecksilberchlorid	Gesamtkörper	336 d	44.130-81.670	(11)
Meerwasser					
<u>Muscheln</u>					
Crassostrea virginica	Methylquecksilberchlorid	Weichteile	74 d	40.000	(11)

BCF = Biokonzentrationsfaktor (bezogen auf Frischgewicht in l/kg)

b) Berufs- und Sportfischerei:

Die Bioakkumulation von anorganischen und organischen Quecksilberverbindungen ist hoch. Die BCF-Werte aus Labor- und Freilanduntersuchungen liegen für Fische zwischen 1.000 und 85.700 l/kg. Im Wasser liegt das Metall überwiegend als anorganisches Quecksilber vor, daher sind für die Ableitung einer Zielvorgabe nur die BCF-Werte für anorganisches bzw. Gesamt--Quecksilber wesentlich. Für die Ableitung einer Zielvorgabe aufgrund der Bioakkumulation ist ein mittlerer Rechenwert von 5000 l/kg anzusetzen. Bezogen auf die Gesamtkonzentration liegen die aus Untersuchungen im Elbeästuar abgeschätzten BCF-Werte in dieser Größenordnung (22).

Die Schadstoff-Höchstmengenverordnung vom 23.03.1988 nennt für Quecksilber und Quecksilberverbindungen zwei Grenzwerte: 1 mg/kg für die Lebensmittel Aal, Hecht, Lachs, Zander, Blauleng, Eishai, Heringshau, Katfisch, Rotbarsch, Schwertfisch, Stör, weißer Heilbutt und daraus hergestellte Erzeugnisse und 0,5 mg/kg für sonstige Fische, Krusten-, Schalen- und Weichtiere und daraus hergestellte Erzeugnisse.

Danach ergibt sich folgende Zielvorgabe für Oberflächengewässer:

$$\text{QZ } (\mu\text{g/l}) = \frac{500 \mu\text{g/kg}}{5.000 \text{ l/kg}} = 0,1 \mu\text{g/l}$$

c) Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen:

Qualitätsnormen für Beregnungs- und Gießwasser:

Freiland	(Hochstwert)	2 $\mu\text{g/l}$
Freiland	(Richtwert)	1 $\mu\text{g/l}$
Gewächshaus	(Höchstwert)	2 $\mu\text{g/l}$
Gewächshaus	(Richtwert)	1 $\mu\text{g/l}$

Die genannten Qualitätsnormen wurden vom zuständigen Referat im Bundeslandwirtschaftsministerium 1984 vorgeschlagen und zur Diskussion gestellt (23). Die Qualitätsnormen basieren auf dem Entwurf des Europäischen Übereinkommens zum Schutz internationaler Wasserläufe vor Verschmutzung (24).

Bei einer Quecksilberkonzentration von 1 $\mu\text{g/l}$ ergibt sich bei einer jährlichen Beregnungswassermenge von 150 mm eine Fracht von 0,0045 kg/ha innerhalb von 3 Jahren.

Dies entspricht 9% der Quecksilber-Fracht, die laut Klärschlamm-Verordnung vom 15.04.1992 zulässig ist.

Bei der Verwendung von Beregnungswasser mit erhöhter Quecksilberkonzentration ist sowohl die Vorbelastung des Bodens als auch die Beregnungswassermenge zu berücksichtigen.

d) Schwebstoffe und Sedimente

Die Verteilung von Quecksilber zwischen Wasserphase und Schwebstoffen läßt sich anhand des Verteilungskoeffizienten (k-Wert) abschätzen. Rheinwasseruntersuchungen (Lobith, 1983-1986) ergaben für Quecksilber einen mittleren k-Wert von 12.400 l/kg (20). In Kapitel 2.3 Tab. 6 sind weitere k-Werte aus Labor- und Gewässeruntersuchungen angegeben. Die Akkumulation von Quecksilber in Schwebstoffen und Sedimenten ist als - relevant - einzustufen.

Die natürliche Hintergrundkonzentration von Quecksilber in Schwebstoffen und Sedimenten (Fraktion < 20 µm) liegt im Bereich von 0,1 - 0,4 mg/kg. In Kapitel 2.3 Tab. 2/3 sind die Hintergrundwerte für Sedimente zusammengestellt.

Der Bodengrenzwert der Klärschlammverordnung vom 15.04.1992 beträgt 1 mg/kg.

e) Trinkwasserversorgung

1. EG-Richtlinie "Oberflächenwasser" (75/440/EWG)

AI G (Leitwert) 0,5 µg/l

AI I (zwingender Wert) 1 µg/l

2. Trinkwasserverordnung vom 22.05.1986

Grenzwert 1 µg/l

Literatur

- (1) De Zwart, D. and Slooff, W. (1983):
The Microtox as an alternative assay in the acute toxicity assessment of water pollutants.
Aquatic Toxicology 4, 129 ff
- (2) Banoub, M. W. (1984):
Effect of some heavy-metals on glucose assimilation in polluted waters.
Arch. Hydrobiol. Beitr. Ergebn. Limnol. 19, 295 ff
- (3) Bringmann, G. und Kühn, R. (1977):
Grenzwerte der Schadwirkung wassergefährdender Stoffe gegen Bakterien (*Pseudomonas putida*) und Grünalgen (*Scenedesmus quadricauda*) im Zellvermehrungshemmtest.
Z. Wasser Abwasser Forsch. 10, 87 ff
- (4) Bringmann, G. und Kühn, R. (1979):
Vergleichende wasser-toxikologische Untersuchungen an Bakterien, Algen und Kleinkrebsen.
Gesundheits-Ingenieur 80, 115 ff
- (5) Bringmann, G. (1978):
Bestimmung der biologischen Schadwirkung wassergefährdender Stoffe gegen Protozoen: I. Bakterienfressende Flagellaten.
Z. Wasser Abwasser Forsch. 11, 210 ff
- (6) Bringmann, G., Kühn, R. und Winter, A. (1980):
Bestimmung der biologischen Schadwirkungen wassergefährdender Stoffe gegen Protozoen: III. Saprozoische Flagellaten.
Z. Wasser Abwasser Forsch. 13, 170 ff
- (7) Bringmann, G. und Kühn, R. (1980):
Bestimmung der biologischen Schadwirkung wassergefährdender Stoffe gegen Protozoen: II. Bakterienfressende Ciliaten.
Z. Wasser Abwasser Forsch. 13, 26 ff

- (8) Tümping, W., v. (1972):
Ein manometrisches Verfahren (Warburg-Methode) zur Bestimmung der autotrophen Bioaktivität
Fortschritte der Wasserchemie 14, 205 ff
- (9) Bringmann, G. und Kühn, R. (1978):
Grenzwerte der Schadwirkung wassergefährdender Stoffe gegen Blaualgen (*Microcystis aeruginosa* KUETZING) und Grünalgen (*Scenedesmus subspicatus* CHODAT) im Zellvermehrungshemmtest.
Vom Wasser 50, 45 ff
- (10) Bringmann, G. und Kühn, R. (1982):
Ergebnisse der Schadwirkung wassergefährdender Stoffe gegen *Daphnia magna* STRAUS in einem weiterentwickelten standardisierten Testverfahren.
Z. Wasser Abwasser Forsch. 15, 1 ff
- (11) U.S EPA (1984):
Ambient water quality criteria for mercury.
NTIS: PB 85 - 227452
- (12) Heit, M. and Fingerman, M. (1977):
The influence of size, sex and temperature on the toxicity of mercury to two species of crayfishes.
Bull. Environ. contamin. Toxicol. 18 (5), 572 ff
- (13) Spehar, R. L. and Fiandt, I. T. (1985):
Acute and chronic effects of water quality criteria based metal mixtures on three aquatic species.
NTIS PB 86 - 122579.
- (14) Mance, G. (1987):
Pollution threat of heavy metals in aquatic environments.
Elsevier, London, New York
- (15) Wong, P. T. S. et al (1982):
Physiological and biochemical responses of several fresh water algae to a mixture of metals
Chemosphere 11 (4), 367 ff

- (16) Juhnke, I. und Lüdemann, D. (1978):
Ergebnisse der Untersuchung von 200 chemischen Verbindungen auf akute
Fischtoxizität mit dem Goldorfen (Leuciscus idus melanotus L.).
Z. Wasser Abwasser Forsch. 11, 161 ff
- (17) Biesinger, K E et al. (1982):
Chronic effects of inorganic and organic mercury on *Daphnia magna*: toxicity,
accumulation and loss.
Arch. Environ. Contam. Toxicol., Vol. 11, 769 ff
- (18) Wachs, B. (1988):
Gewässerrelevanz der gefährlichsten Schwermetalle.
Münchener Beitr. Abwasser-, Fischerei- und Flußbiol. 42, 176 ff
- (19) Wachs, B. (1989):
Ökologisch erarbeitete Schwermetall-Qualitätsziele für Nutzungsarten des Wassers
sowie zum aquatischen Ökosystem- und Artenschutz.
gwf Wasser-Abwasser 130, 277 ff
- (20) Ministerie van verkeer en waterstaat (1989):
Kansen voor waterorganismen
D B W/RIZA Bericht Nr 89.016
NL-Lelystad
- (21) Wachs, B. (1989):
Quecksilber- und Vanadium-Akkumulation in Flußfischen.
Angew. Zoologie 76, 403 ff
- (22) Flügge, G. (1989):
Überwachung von Schadstoffen im Elbeaastar.
Umweltbundesamt, Texte 2/89
- (23) Lübke, E. (1985):
Nutzenbezogene Gewässerzustandsbeschreibung für die landwirtschaftliche Nutzung.
Gewässerschutz · Wasser · Abwasser 73, 163 ff

- (24) Europarat (1984):
Entwurf eines Europäischen Übereinkommens zum Schutz internationaler Wasserläufe
vor Verschmutzung.
Europaratsdokument CM (84) 244, Straßburg 5.12.1984
- (25) Kusel-Fetzmann, E.; Latif, M. und Zach, B. (1989):
Vergleichende Toxizitätsbestimmungen ausgewählter Schadstoffe mittels Algen als
Indikatororganismen.
Österr. Bundesminist. Land- und Forstwirtschaft, Wien, Forschungsber.
- (26) Wachs, B. (1992):
Akkumulation von Blei, Chrom und Nickel in Flußfischen.
Angew. Zoologie 79, H.2, 155 ff
- (27) Wachs, B. (1993):
Ökobewertung der Schwermetallbelastung des Main-Regnitz-Gebietes anhand der
Geo- und Bioakkumulation sowie der Immissionen.
Münchener Beitr. Abwasser-, Fischerei- u. Flußbiol. 47, 306 ff

7.7 Zink

EG-Richtlinie 76/464/EWG Liste II

Zielvorgaben

	Wasser ($\mu\text{g/l}$)	Schwebstoffe (mg/kg)
Aquatische Lebensgemeinschaften	14	400
Berufs- und Sportfischerei	-	-
Bewässerung	1.000	-
Schwebstoffe und Sedimente	-	200
Trinkwasserversorgung	500	-

Zink ist ein mäßig häufiges und für Organismen essentielles Element, in erhöhter Konzentration wirkt es jedoch toxisch. Die durchschnittliche Zinkkonzentration in der Erdkruste liegt bei 70 mg/kg.

Zink wird hauptsächlich zum Galvanisieren (Verzinken) von Eisen- und Stahlprodukten verwendet. Anorganische Zinkverbindungen wie Zinkoxid, Zinksulfat, Zinkchlorid und Zinksulfid werden in verschiedenen Produkten und industriellen Prozessen eingesetzt.

In die Oberflächengewässer gelangt Zink u. a. durch die Abwässer von Galvanisierbetrieben, der chemischen Industrie, der Papier- und Kartonherstellung und durch die Einleitung von Abwässern kommunaler Kläranlagen. Zink kommt im Gewässer vor allem in zweiwertiger Form vor. Bedingt durch die Adsorption an Schwebstoffe ist ein Teil des Zinks partikulär gebunden.

Aquatische Lebensgemeinschaften

Zur Abschätzung der ökotoxikologischen Wirkung liegen für Bakterien, Algen, Krebse und Fische Ergebnisse aus längerfristigen Untersuchungen vor. Die empfindlichste der untersuchten Arten gehört zu den Blaualgen (*Microcystis flos-aquae*; Zellvermehrungshemmtest, 6 d EC10 0,2 $\mu\text{g/l}$).

Der NOEC-Wert der empfindlichsten Art liegt unterhalb der natürlichen Hintergrundkonzentration (Gesamt-Zink 1,8 - 7 µg/l) unbelasteter Gewässer. Die Hintergrundkonzentration der größeren Fließgewässer wie Rhein, Elbe und Weser entspricht im wesentlichen den angegebenen Werten. Zum Schutz aquatischer Ökosysteme sollte langfristig soweit wie möglich der Bereich der regionalen Hintergrundkonzentration angestrebt werden.

Um eine mögliche regionale oder analytische Schwankungsbreite von Meßergebnissen der Gewässergüteüberwachung zu berücksichtigen, wird für die Konzentration im Wasser (Gesamt-Zink) eine Zielvorgabe von 14 µg/l und ein Sanierungswert von 35 µg/l vorgeschlagen. Übertragen auf den Zinkgehalt in Schwebstoffen ergibt sich eine Zielvorgabe von 400 mg/kg und ein Sanierungswert von 1.000 mg/kg. Zielvorgabe und Sanierungswert sind in Kap. 2.4 erläutert.

Berufs- und Sportfischerei

Die Bioakkumulation von Zink in Fischen führt zu keinen für den Menschen kritischen Gehalten, daher fehlen entsprechende Grenz- und Richtwerte für Fische, die als Lebensmittel in Verkehr gebracht werden. Es wird daher auf die Ableitung einer Zielvorgabe verzichtet. Für Gewässer, die hinsichtlich des Erhalts des Lebens von Fischen als schutz- und verbesserungsbedürftig angesehen werden, enthält die EG-Richtlinie (78/659/ EWG) für Salmoniden- bzw. Cyprinidengewässer einen "Grenzwert" von 300 bzw. 1.000 µg/l (Gesamt-Zink, 100 mg/l CaCO₃). Für Wasserhärten zwischen 10 und 300 mg/l CaCO₃ gelten angepaßte Werte für Salmonidengewässer zwischen 30 und 500 µg/l und für Cyprinidengewässer zwischen 300 und 2.000 µg/l.

Die Ableitung von Zielwerten zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften ergibt strengere Anforderungen. Diese sind für das Schutzgut Berufs- und Sportfischerei zu übernehmen.

Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen

Zum Schutz landwirtschaftlich genutzter Flächen ist für Zink die vom Europarat vorgeschlagene Qualitätsnorm für Beregnungs- und Gießwasser als Zielvorgabe für Oberflächengewässer anzusetzen, d.h. 1.000 µg/l.

Schwebstoffe und Sedimente

Die Akkumulation von Zink in Schwebstoffen und Sedimenten ist relevant. Um eine uneingeschränkte Verwendung von Sedimenten zur Aufhöhung landwirtschaftlich genutzter Flächen sicherzustellen, wird der Bodengrenzwert der Klärschlammverordnung als Zielvorgabe für Schwebstoffe angesetzt, d.h. 200 mg/kg.

Trinkwasserversorgung

Zum Schutz der Trinkwasserversorgung ist für Zink der nach der EG-Richtlinie "Oberflächenwasser" (75/440/EWG) festgelegte Wert als Zielvorgabe für Oberflächengewässer anzusetzen, d.h. 500 µg/l

Datengrundlage

Schutzgüter:

a) Aquatische Lebensgemeinschaften

Die Testergebnisse zur Wirkung auf Wasserorganismen und die Biokonzentrationsfaktoren sind in den nachfolgenden Tabellen dargestellt.

Untersuchungen haben gezeigt, daß mit einer additiven Wirkung von Zink mit anderen Schwermetallen zu rechnen ist (8, 10). Die Belastung eines Gewässers mit mehreren Schwermetallen ist daher als zusätzlicher Risikofaktor zu werten.

Zink - Testergebnisse zur Wirkung auf Wasserorganismen

	Härte in mg/l CaCO ₃	Test/Testwirkung	Dauer	Wertart	Wert in µg/l	Quelle
Bakterien						
<i>Pseudomonas putida</i>	---	Sauerstoffkonsumtionstest	30 min.	EC 10	50	(1)
<i>Pseudomonas putida</i>	---	Hemmung der Säurebildung aus Glucose	16 h	LOEC	160	(13)
<i>Photobacterium phosphoreum</i>	---	Microtox	30 min.	EC 50	650	(2)
<i>Escherichia coli</i>	---	Hemmung der Säurebildung aus Glucose	6 h	LOEC	1.400	(3)
Protozoen						
<i>Microregna heterostoma</i>	---	Hemmung der Nahrungsaufnahme	28 h	LOEC	330	(4)
Algen						
<i>Microcystis aeruginosa</i>	60	Zellvermehrungshemmtest	6 d	EC 10	1,1	(18)
<i>Microcystis flos-aquae</i>	60	Zellvermehrungshemmtest	6 d	EC 10	0,2	(18)
<i>Scenedesmus acuminatus</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	3 d	EC 10	1,9	(18)
<i>Selenastrum capricornutum</i>	---	Zellvermehrungshemmtest	3 d	EC 10	6,6	(18)
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	---	Hemmung der Photosynthese	4 h	EC 50	250	(8)
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	---	Wachstumshemmung pH 4,5	15 d	NOEC	< 100	(8)
		Wachstumshemmung pH 6,5	15 d	NOEC	100	(8)
		Wachstumshemmung pH 8,5	15 d	NOEC	225	(8)
<i>Scenedesmus subspicatus</i>	---	Zellvermehrungstest	4 d	LOEC	1.000	(3)
Mischkultur chlorococcaler Grünalgen	---	Assimilationstest	24 h	EC 10	14.000	(17)
Krebse						
<i>Daphnia magna</i>	52	Life cycle test	21 d	NOEC ¹⁾	97	(5)
	104	Life cycle test	21 d	NOEC ¹⁾	43	(5)
	211	Life cycle test	21 d	NOEC ¹⁾	42	(5)
<i>Daphnia hyalina</i>	50	Kurzzeitest	48 h	LC 50	40	(6)
Fische						
<i>Salmo gairdneri</i>	333	Life cycle test	730 d	NOEC	320	(7)
	26	Life cycle test	730 d	NOEC	140	(7)
<i>Jordanella floridae</i>	44	Life cycle test (Embryo)	100 d	NOEC	75	(9)
	44	(Embryo F ₁ Generation)	100 d	NOEC	26	(9)
<i>Pimephales promelas</i>	44	Early life stage test	32 d	NOEC	129	(11)
<i>Pimephales promelas</i>	44	Early life stage test	32 d	LOEC	275	(11)
<i>Pimephales promelas</i>	46	Life cycle test	---	NOEC	78	(12)

1) In Quelle (5) als "chronic value" angegeben. Der "lower chronic limit" (unterer Wert der "limits") entspricht einem NOEC-Wert.

Zink - Biokonzentrationsfaktoren für Wasserorganismen

	Verbindung	Gewebe	Testdauer	BCF	Quelle
Süßwasser					
<u>Fische</u>					
Salmo salar	Zinksulfat	Gesamtkörper	80 d	51	(5)
Jordanella floridae	Zinksulfat	Gesamtkörper	100 d	432	(5)
Flußfische	---	Muskulatur	Freiland	100 - 600	(14, 15)
<u>Zoobenthon</u>	---	Gesamtkörper	Freiland	500 - 10.000	(14)
<u>Insektenlarven</u>					
Ephemera grandis	Zinksulfat	Gesamtkörper	14 d	1.130	(5)
Meerwasser					
<u>Algen</u>					
Enteromorpha prolifera	Zinksulfat	---	12 d	1.530	(5)
Fucus serratus	Zinksulfat	---	140 d	16.600	(5)
<u>Muscheln</u>					
Mya arenaria	Zinkchlorid	Weichteile	112 d	43	(5)
Mytilus edulis	Zinkchlorid	Weichteile	21 d	500	(5)
Crassostrea virginica	Zinkchlorid	---	140 d	16.700	(5)

BCF = Biokonzentrationsfaktor (bezogen auf Frischgewicht in l/kg)

b) Berufs- und Sportfischerei

Die Bioakkumulation von Zink in Fischen ist mäßig. Die BCF-Werte aus Labor- und Freilanduntersuchungen liegen für Fische im Bereich von 51 - 1500 l/kg

EG-Richtlinie "Fischereigewässer" (78/659/EWG)

In Abhängigkeit von der Wasserhärte gelten folgende imperative Werte:

	Wasserhärte (mg/l CaCO ₃)			
	10	50	100	500
Salmonidengewässer Zink gesamt (mg/l)	0,03	0,2	0,3	0,5
Cyprinidengewässer Zink gesamt (mg/l)	0,3	0,7	1,0	2,0

c) Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen

Qualitätsnormen für Beregnungs- und Gießwasser:

Freiland (Richtwert)	1.000 µg/l
Gewachshaus (Richtwert)	1.000 µg/l

Die genannten Qualitätsnormen wurden vom zuständigen Referat im Bundeslandwirtschaftsministerium vorgeschlagen und zur Diskussion gestellt (19). Die Qualitätsnormen basieren auf dem Entwurf des Europäischen Übereinkommens zum Schutz internationaler Wasserläufe vor Verschmutzung (20).

Bei einer Zinkkonzentration von 1000 µg/l ergibt sich bei einer jährlichen Beregnungswassermenge von 150 mm eine Fracht von 4,5 kg/ha innerhalb von 3 Jahren. Dies entspricht 36% der Zink-Fracht, die laut Klärschlamm-Verordnung vom 15.04.1992 zulässig ist

Bei der Verwendung von Beregnungswasser mit erhöhter Zinkkonzentration ist sowohl die Vorbelastung des Bodens als auch die Beregnungswassermenge zu berücksichtigen

d) Schwebstoffe und Sedimente

Die Verteilung von Zink zwischen Wasserphase und Schwebstoffen läßt sich anhand des Verteilungskoeffizienten (k-Wert) abschätzen. Rheinwasseruntersuchungen (Lobith, 1983-1986) ergaben für Zink einen mittleren k-Wert von 81.000 l/kg (16). In Kapitel 2.3 Tab. 6 sind weitere k-Werte aus Labor- und Gewässeruntersuchungen angegeben. Die Akkumulation von Zink in Schwebstoffen und Sedimenten ist als - relevant - einzustufen.

Die natürliche Hintergrundkonzentration von Zink in Schwebstoffen und Sedimenten (Fraktion < 20 µm) liegt im Bereich von 50 - 200 mg/kg. In Kapitel 2.3 Tab. 2/3 sind die Hintergrundwerte für Sedimente zusammengestellt.

Der Bodengrenzwert der Klärschlammverordnung vom 15.04.1992 beträgt 200 mg/kg. Bei Aufbringung auf leichte Böden mit einem Tongehalt < 5% und auf Böden mit einem pH-Wert zwischen 5-6 gilt ein Höchstwert von 150 mg/kg

e) Trinkwasserversorgung

1. EG-Richtlinie "Oberflächenwasser" (75/440/EWG)

AI G (Leitwert) 500 µg/l

AI I (zwingender Wert) 3.000 µg/l

2. Trinkwasserverordnung vom 12.12.1990

Richtwert 5 000 µg/l

Der Richtwert gilt nach Stagnation von 12 Stunden. Innerhalb von 2 Jahren nach Installation von verzinkten Stahlrohren gilt der Richtwert ohne Berücksichtigung der Stagnation.

Verzinkter Stahl ist in Abhängigkeit von der Wasserqualität nur entsprechend dem Stand der Technik zu verwenden oder einzusetzen

Literatur

- (1) Trenel, J. (1979):
Results of the oxygen-consumption-test using bacteria according to Robra (model organism *Pseudomonas putida* (TREVISAN) MIGULA).
In: W. Niemitz & J. Trenel (eds.): Results of ecotoxicological testing of about 200 selected compounds
OECD Chemicals Testing Programme:
Ecotoxicology Group; Publication ECO 22, September 9, 1979.
Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, Berlin
- (2) Vasseur, P., et al. (1986):
Influence of physicochemical parameters on the Microtox test response.
Toxicity Assessment: An International Quarterly 1, 283 ff
- (3) Bringmann, G. und Kühn, R. (1959):
Vergleichende wasser-toxicologische Untersuchung an Bakterien, Algen und Kleinkrebsen.
Gesundheits-Ingenieur 80, 115 ff
- (4) Bringmann, G. und Kühn, R. (1959):
Wasser-toxikologische Untersuchung mit Protozoen als Testorganismen
Gesundheits-Ingenieur 80, 239 ff
- (5) U.S. EPA (1980):
Ambient water quality criteria for zinc.
NTIS PB 81 - 117897
- (6) Baudouin, M.F.; Scoppa, P. (1974):
Acute toxicity of various metals to freshwater zooplankton.
Bull. Environ. Contamin. Toxicol. 12 (6), 745 ff
- (7) Mance, G. (1987):
Pollution threat of heavy metals in aquatic environments.
Elsevier, London, New York

- (8) Starodub, M.E. et al. (1987):
Influence of complexation and pH on individual and combined heavy metal toxicity to a freshwater green alga
Can. J. Fish. Aquat. Sci. 44 (6), 1 173 ff
- (9) Spehar, R. L. (1976):
Cadmium and Zinc Toxicity to Flagfish, *Jordanella floridae*.
J. Fish. Res. Bd. Can., 33, 1.939 - 1.445.
- (10) Atri, F.R. (1987)
Nickel, Elemente in der aquatischen Umwelt.
Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene 73
Gustav Fischer Verlag, Stuttgart
- (11) Norberg-King, T.J. (1989):
An evaluation of the fathead minnow seven-day subchronic test for estimating chronic toxicity
Environmental Toxicology and Chemistry, 8, 1 075 ff
- (12) Benoit, D.A.; Holcombe, G.W. (1978):
Toxic effects of zinc on Fathead minnow (*Pimephales promelas*) in soft water
J. Fish. Biol. 13, 701 ff
- (13) Bringmann, G. und Kühn, R. (1960):
Vergleichende toxikologische Befunde an Wasser-Bakterien.
Gesundheits-Ingenieur 81, 337 ff
- (14) Wachs, B. (1988):
Gewässerrelevanz der gefährlichsten Schwermetalle
Münchener Beitr. Abwasser-, Fischerei- und Flußbiol. 42, 176 ff
- (15) Wachs, B. (1989):
Ökologisch erarbeitete Schwermetall-Qualitätsziele für Nutzungsarten des Wassers
sowie zum aquatischen Ökosystem- und Artenschutz.
gwf Wasser-Abwasser 130, 277 ff

- (16) Ministerie van verkeer en waterstaat (1989):
Kansen voor waterorganismen
D B W /RIZA Bericht Nr. 89.016
NL-Lelygrad
- (17) Krebs, F. (1985):
Okotoxikologische Bewertung von Abwässern und Umweltchemikalien
Umweltbundesamt, UFOPLAN Nr. 106 03 052
- (18) Kusel-Fetzmann, E.; Latif, M. und Zach, B. (1989):
Vergleichende Toxizitätsbestimmungen ausgewählter Schadstoffe mittels Algen als
Indikatororganismen.
Osterr. Bundesminist. Land- und Forstwirtschaft, Wien, Forschungsber.
- (19) Lübke, E. (1985):
Nutzenbezogene Gewässerzustandsbeschreibung für die landwirtschaftliche Nutzung
Gewässerschutz · Wasser · Abwasser 73, 163 ff
- (20) Europarat (1984):
Entwurf eines Europäischen Übereinkommens zum Schutz internationaler Wasserläufe
vor Verschmutzung.
Europaratsdokument CM (84) 244, Straßburg 5.12.1984.

8. Glossar

Biokonzentrationsfaktor (BCF):

Der BCF-Wert beschreibt den Grad der Anreicherung eines Stoffes in einem Wasserorganismus oder seinem Gewebe gegenüber der Wasserphase. Der BCF-Wert wird ermittelt aus der Konzentration eines Stoffes in einem Gewebe oder im Gesamtorganismus (meist bezogen auf das Frischgewicht) dividiert durch die Konzentration im Wasser. Der BCF-Wert wird in (l/kg) oder dimensionslos angegeben. Für die Ermittlung eines BCF-Wertes in Labor- und Freilanduntersuchungen sollte die Stoffaufnahme dem Gleichgewichtszustand nahe kommen

Chronic value:

Der "chronic value" ist der geometrische Mittelwert aus dem "lower and upper chronic limits". Der "lower chronic limit" ist die höchste getestete Konzentration, bei der kein unakzeptabler Anteil eines nachteiligen Effektes bei einem oder mehreren biologischen Parametern aufgetreten ist. Der "upper chronic limit" ist die niedrigste getestete Konzentration, bei der ein nachteiliger Effekt bei einem oder mehreren biologischen Parametern aufgetreten ist und der bei allen höheren Testkonzentrationen ebenfalls aufgetreten ist. Der "lower chronic limit" entspricht dem NOEC-Wert und der "upper chronic limit" dem LOEC-Wert

Cyprinidengewässer:

Gewässer in dem überwiegend Weißfische und Karpfenfische (Cyprinidae) vorkommen. Für Unter- und Mittellauf von Flüssen, Seen und Teiche im Flachland sind diese Fischarten charakteristisch

Early life-stage test = Untersuchung in einem frühen Lebensstadium:

Exposition im frühen Lebensstadium einer Fischart beginnend kurz nach der Befruchtung über das Embryoanal- und Larvenstadium bis zur frühen juvenilen Entwicklung von 28 bis 32 Tagen (Salmoniden 60 Tage) nach dem Schlupfen. Wirktestdaten werden für Überleben und Wachstum ermittelt

EC = effective concentration:

- EC 0 bedeutet die höchste geprüfte Konzentration, bei der im Sinne des Testkriteriums noch keine Wirkung innerhalb eines gegebenen Zeitraums eintritt
- EC 50 bedeutet die errechnete Konzentration, bei der im Sinne des Testkriteriums bei 50 % der Organismen eine Wirkung innerhalb eines gegebenen Zeitraums eintritt
- EC 100 bedeutet die niedrigste geprüfte Konzentration, bei der im Sinne des Testkriteriums bei 100 % der Organismen eine Wirkung innerhalb eines gegebenen Zeitraums eintritt.

LOEC = lowest observed effect concentration:

Die niedrigste Konzentration der Prüfsubstanz, bei der in einem längerfristigen Test ein statistisch signifikanter nachteiliger Effekt, z. B. letale Wirkung auf die Elterntiere, Verminderung der Reproduktionsrate oder eines anderen biologisch relevanten Parameters, bei der Testorganismenpopulation im Vergleich zur Kontrolle auftritt.

Der LOEC-Wert entspricht zahlenmäßig dem "upper limit" eines MATC-Wertes oder dem "chronic value".

MATC = maximum acceptable toxicant concentration:

Der MATC-Wert ist das geometrische Mittel aus dem NOEC- und LOEC- Wert in einem längerfristigen Test. Der MATC-Wert ist die Konzentration, von der angenommen wird, daß sie gerade noch keine nachteilige Wirkung verursachen würde.

Der MATC-Wert wird in der U.S.EPA Literatur als "chronic value" bezeichnet

NOEC = no observed effect concentration:

Die höchste geprüfte Konzentration der Prüfsubstanz, bei der in einem längerfristigen Test weder eine letale Wirkung auf die Elterntiere noch eine Verminderung der Reproduktionsrate, eine Verzögerung des ersten Auftretens von Nachkommen oder eine nachteilige Veränderung eines anderen biologisch relevanten Parameters im Vergleich zur Kontrolle auftritt.

LC = letale concentration:

- LC 0 Letale Konzentration, die innerhalb eines gegebenen Zeitraums keine der den Testbedingungen ausgesetzten Organismen tötet.
- LC 10 Letale Konzentration, die innerhalb eines gegebenen Zeitraums 10 % der den Testbedingungen ausgesetzten Organismen tötet
- LC 50 Letale Konzentration, die innerhalb eines gegebenen Zeitraums 50 % der den Testbedingungen ausgesetzten Organismen tötet.
- LC 90 Letale Konzentration, die innerhalb eines gegebenen Zeitraums 90 % der den Testbedingungen ausgesetzten Organismen tötet.
- LC 100 Letale Konzentration, die innerhalb eines gegebenen Zeitraums 100 % der den Testbedingungen ausgesetzten Organismen tötet.

Life cycle test:

Tests über den Lebenszyklus sollen nach den Vorgaben der U.S.EPA bei Fischen im Embryonalstadium oder mit gerade geschlüpften Tieren (< 48 h) begonnen werden und über Geschlechtsreife und Reproduktionsstadium aufrechterhalten und nicht vor 24 d (Salmoniden 90 d) nach dem nächsten Schlupf beendet werden. Bei Fischen sollen Überlebensrate, Wachstum von Elterntieren und Jungtieren, Geschlechtsreife, Eiablage pro Weibchen, Embryoüberlebensrate und die Schlupfrate ermittelt werden.

Tests mit Daphnien sollen im Alter von < 24 h begonnen werden und mindestens 21 d dauern.

Tests mit Mysidacea (Glas-Krebse) sollen im Alter von 24 h beginnen und bis 7 d nach der mittleren Zeit für die erste Brut in der Kontrolle dauern. Bei Daphnien sollten Überleben und Zahl der Jungtiere pro Muttertier und bei Mysidacea (Glas-Krebse) Überleben, Wachstum und Zahl der Jungtiere pro Muttertier ermittelt werden

Salmonidengewässer:

Gewässer, in denen überwiegend Forellen, Lachse, Renken und Äschen (Salmonidae) vorkommen. In Flüssen, Bächen und Seen der Gebirgs- und Vorgebirgsregionen sind diese Fischarten charakteristisch.