

Entwicklung von Qualitätskriterien für Gewässersedimente

von Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Förstner, Dr. rer. nat. Wolfgang Ahlf
und Dr.-Ing. Wolfgang Calmano, Hamburg

1 Einleitung: Umweltverhalten von Sedimenten

Für die Beurteilung der „Qualität“ eines Oberflächengewässers rückt neben der schon seit vielen Jahren intensiv untersuchten Wasserphase immer mehr auch die Qualität der Sedimente/Schwebstoffe in den Vordergrund. Angesichts der Probleme bei der Beseitigung von kontaminierten Sedimenten und den Diskussionen über mögliche nachteilige Auswirkungen von Sediment-Umlagerungen in Gewässern gewinnt der Aspekt der Sediment-Qualität eine zunehmende Bedeutung in Behörden, die sich mit der Bewirtschaftung bzw. Reinhaltung der Gewässer beschäftigen sowie bei den für die Baggerarbeiten zuständigen Stellen im Bund und Ländern.

1.1 Reaktionen an Schwebstoffen und in Sedimenten

Die Feststoffe in Gewässern bestehen aus Ton-, Carbonat-, Quarz- und Feldspatmineralien aus dem Gesteinsabrieb und aus Böden, organischen Substanzen unterschiedlicher Herkunft (u. a. Abwasserschwebstoffe, Humusstoffe, Algen, Bakterien) sowie – meist in geringerem Umfang – aus Mineralneubildungen. Die komplexe Zusammensetzung der Sedimentpartikel zeichnet sich zudem noch durch das Auftreten von vielfältigen Überzügen aus Eisen- und Manganoxiden bzw. organischen Oberflächenfilmen aus; in diesem besonders reaktiven Bereich spielen sich die Wechselwirkungen mit gelösten und kolloidalen Schad- und Belastungsstoffen ab. Insgesamt kommt den Huminstoffen eine herausragende Bedeutung zu, indem sie zum einem beim Abbau Nähr- und Schadstoffe (Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor, Schwefel und Metalle) freisetzen und damit für Organismen verfügbar machen, und zum anderen durch die Bindung von Metallen und organischen Substanzen deren Bioverfügbarkeit verringern [1].

Vor allem nach der Sedimentation der Gewässerschwebstoffe setzen biogene Reduktionsvorgänge ein, die durch die Zersetzung organischer Substanzen durch Mikroorganismen ausgelöst werden. Sie laufen normalerweise in einer definierten Folge ab, die mit einer verstärkten heterotrophen Sauerstoffzeh-

rung beginnt und über die Mangan-, Nitrat- und Eisenreduktion bis zur Reduktion von Sulfat führt. Die biochemische Sukzession in Sedimenten mündet, nachdem kein Sulfat mehr zur Verfügung steht, in die methanogene Fermentation des noch abbaubaren organischen Materials. Die Bedeutung dieser Vorgänge für den Stoffhaushalt in Gewässern wird dadurch belegt, daß in einem Zentimeter Oberflächen-Sediment üblicherweise eine ähnliche Menge an organischem Kohlenstoff enthalten ist wie in den darüberliegenden 10 bis 100 m Wassersäule; eine ähnliche Relation besteht für Ammonium, organischen Stickstoff und Phosphor [2]. Da alle Oxidationsmittel aus dem Wasser in die Sedimente diffundieren, entstehen im Porenwasser mehr oder weniger steile Oxidations- und damit Redoxgradienten. Sind die einzelnen Redoxzonen gut ausgebildet, so lassen sie sich anhand der charakteristischen sekundären Mineralneubildungen ansprechen [3].

1.2 Sedimente als Verschmutzungsindikatoren

Sedimente stellen einen integrierenden Faktor für Schadstoffemissionen über die Zeit dar. Der „Dokumentationseffekt“ von Gewässerablagerungen macht es möglich, auch solche Fälle noch nachträglich zu erfassen, in denen eine kurzfristige oder zeitlich zurückliegende Verschmutzung durch Wasseranalysen nicht mehr oder unzureichend deutlich nachzuweisen ist. Untersuchungen an Feststoffproben können deshalb sinnvoll eingesetzt werden bei der Ermittlung von Verschmutzungsursachen und bei der Auswahl kritischer Probeentnahmestellen für Routine-Wasseranalysen. Die historische Entwicklung von Schadstoffeinträgen läßt sich anhand datierter Sedimentprofile nachvollziehen [4].

Mit Hilfe von Sedimentanalysen wurde zuerst die Ausbreitung von künstlichen Radionukliden im Columbia- und Clinch-Fluß in den USA verfolgt. Ende der sechziger Jahre begannen die Untersuchungen zur Schwermetallverschmutzung, zuerst am Rhein, dann vor allem hinsichtlich der Quecksilberbelastung von Seesedimenten in Kanada und Schweden und schließlich mit systematischen Untersuchungen zur Metallbelastung wichtiger Flüsse in der Bundesrepublik Deutschland. Die Analyse von Sedimenten auf Organochlorpestizide und PCBs wurde seit Beginn der siebziger Jahre vor allem an den Großen Seen Nordamerikas weiträumig durchgeführt; die ersten systematischen Untersuchungen auf Chlorbenzole und TCDDs stammen vom Niagara-Flußsystem, in dem u. a. die Deponie von Love Canal mit ihren Abflüssen liegt (Literaturübersicht in [5]).

1.3 Remobilisierung von Schad- und Nährstoffen aus Sedimenten

Viele der vorgenannten Schadstoffe sind schwer löslich und lagern sich an Schwebstoffe und Sedimente an. Damit besteht die Möglichkeit, daß sich allmählich ein Schadstoffpotential aufbaut, aus dem bei veränderten hydrochemischen Bedingungen schädliche Substanzen remobilisiert werden können.

Die nachhaltigsten Effekte auf die Mobilisierung von Schwermetallen, aber auch von Aluminium und Phosphaten, sind als Folge der großräumigen pH-Absenkungen durch saure Niederschläge in Gebieten mit geringer Pufferkapazität festzustellen [6]. Ausgeprägte Konzentrationsprofile von Nähr- und Schadstoffen in Sedimenten und Porenlösungen sind durch Redox-Veränderungen bedingt [7]; bei der Oxidation von carbonatarmen, anoxischen Schlämmen treten charakteristische Remobilisierungseffekte von Metallen auf [8]. Die erhöhten Ionenkonzentrationen in Ästuarzonen und stark salzbelasteten Flüssen führen durch Konkurrenzreaktionen zu einer verminderten Sorption bestimmter Schwermetalle, wie z.B. Cadmium [9]. Während die Wirkung natürlicher organischer Substanzen auf die Mobilität von Schwermetallen noch kontrovers diskutiert wird, ist die mobilisierende Wirkung synthetischer Komplexbildner wie Nitritoltriacetat [10] und – noch stärker – von Ethylendiamintetraacetat (EDTA) [11] unbestritten.

2 Biologische und chemisch-numerische Kriterienansätze

2.1 Ziele von Sedimentqualitätskriterien

Eine Bestandsaufnahme des Fachausschusses „Gewässersedimente“ der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker [12] nennt verschiedene Gründe für die Entwicklung von Sedimentqualitätskriterien: (1) Erstellung von Gütekatastern und nachfolgende „integrierte Strategien“ für langfristige Gewässersanierungen; (2) Berücksichtigung ortsspezifischer Aspekte, insbesondere der „Aufnahmekapazität“ der Gewässer für Belastungs- und Schadstoffe; (3) Einbeziehung der mittel- und langfristigen „biologisch verfügbaren“ Schadstoffkomponenten der Feststoffe. Für den Bereich der Baggergutbehandlung sind Qualitätskriterien beispielsweise bei (4) Maßnahmen der Sedimentumlagerung („Schlickeggen“) und bei der (5) Deponierung an Land erforderlich.

Angesichts dieser grundsätzlich verschiedenen Aspekte erscheint es fraglich, ob eine einheitliche Liste von Kriterien für alle Zielsetzungen genügt. Vor allem die standortabhängige Frage nach der Zusammensetzung von Lebensgemeinschaften, die erhalten oder erreicht werden soll, kann eine Differenzierung der Kriterien durch ökologische Gesichtspunkte erforderlich machen.

Grundsätzlich ist zwischen biologischen und chemisch-numerischen Kriterien zu unterscheiden [13]; Beispiele dazu sind nachfolgend aufgezählt:

Biologische Kriterien

- Naturbeobachtungen
- Biotests mit
Originalsedimenten
- Biotests mit
dotierten Sedimenten

Sediment-
qualitäts-
„Triade“

Chemisch-numerische Kriterien

- „Background“-Ansatz
- Porenwasserzusammensetzung
- Sediment/Wasser-Gleichgew.
- Sediment/Organismen-Gleich.
- Auslaugungsverfahren
- Substratzusammensetzung

Die biologischen Kriterien basieren auf:

- *Felduntersuchungen*: Biomonitoring und epidemiologische Studien;
- *Biotests mit Originalsediment*: Labor- oder In-situ-Untersuchung zur Toxizität oder biologischen Anreicherung von Schadstoffen in Testorganismen;
- *Biotests mit dotierten Sedimenten*: Untersuchungen im Labor oder in Mesokosmen (besonders vor der Einführung neuer Chemikalien).

Für numerische Kriterien werden Beziehungen zu anderen Medien gesucht, von denen z.T. bereits Standard- bzw. Grenzwerte vorliegen, um diese Beziehungen modellmäßig zu verarbeiten;

- *Lebensmittelgrenzwerte*: Verknüpfung mit Sedimentdaten durch die Anwendung von Gleichgewichts- oder kinetischen Modellen;
- *Wasserqualitäts- bzw. -toxizitätsdaten*: direkte Verknüpfung mit Porenwasserdaten oder indirekt über Gleichgewichtsmodelle.

Ebenfalls numerisch erfaßt werden können die background-Werte aus wenig belasteten Gebieten und die darauf bezogene Anreicherung von Schadstoffen: so läßt sich eine Identifizierung der Herkunft und die Berechnung der notwendigen Maßnahmen zur Verminderung der Belastung über Verteilungsmodelle anstellen.

Vorteile der numerischen Kriterien liegen darin, daß sie (1) relativ leicht anzuwenden sind und (2) die Möglichkeit zu (einfachen) Modellansätzen geben. *Nachteile* sind, daß sie bei Anwendung für alle in Betracht kommenden Chemikalien sehr kostspielig sein können und zusätzliche Biotests notwendig werden, falls Kriterien nur für einzelne Chemikalien vorliegen.

Die *Hauptvorteile biologischer Kriterien* bestehen darin, daß sie (1) Effekte mehrerer Einflußfaktoren einschließlich der Charakteristika der Sedimente integrieren und (2) bei Feldbeobachtungen ortsspezifisch sind. *Nachteile* sind,

daß sich Ursachen von Effekten schwer ermitteln lassen, daß vor allem Felduntersuchungen sehr kostspielig sind, daß die räumliche Verteilung und Mobilität der Organismen die Aussagen von Felduntersuchungen erschweren, und daß die Organismen im Biotest nur z.T. repräsentativ für die natürliche Speziesverteilung sind.

2.2 Biologische Kriterien

Die biologische Bedeutung von Schadstoffen in Sedimenten kann mit Biotests qualitativ bestimmt und innerhalb der Qualität auch quantitativ gemessen werden. Als qualitative Prüfparameter bieten sich an: die – häufig nicht berücksichtigte – Abbaubarkeit, die Bioakkumulation, die Toxizität und die Genotoxizität der Stoffe. Die Analyse der Ökotoxizität läßt nur erahnen mit welchem Umfang an Untersuchungen zu rechnen ist, da definiert werden muß auf welcher Trophiestufe und innerhalb dieser, auf welcher Organisationsstufe gemessen werden soll. Hier reicht das Spektrum von Enzymaktivität bis zu Verhaltensänderungen. Völlig unberücksichtigt sind dabei noch Langzeituntersuchungen. Ökologische Prüfparameter sind wünschenswert, aber nur in einigen empirischen Studien (zudem ergänzt durch Laboruntersuchungen) erfolgsversprechend, nicht aber um eine generelle Sedimentgüte zu charakterisieren [14].

Bereits Ende der 70er Jahre hat die Waterways Experiment Station (WES) des U.S. Army Corps of Engineers, das sich jahrelang und ausführlich mit Baggergutproblemen beschäftigt hat, Empfehlungen zum Einsatz von biologischen Untersuchungsmethoden gegeben. Hier soll der derzeitige Stand der Empfehlungen, fokussiert auf Wassersäuleneffekte, dargestellt werden [15].

Die WES unterscheidet in ihren Fließdiagrammen zur Entscheidungsfindung für Baggergutbehandlungen einen biologischen Einfluß auf die Benthos-Lebensgemeinschaften und planktischen Lebensgemeinschaften in der Wassersäule. Biologische Wirkungen, hervorgerufen durch Komponenten des Sedimentes, sind eher von Organismen zu erwarten, die im oder nahe am Sediment leben. Das Phyto- oder Zoobenthos könnte daher ein biologischer Effektmonitor sein. Allerdings mit der Einschränkung, daß die zeitliche und räumliche Variabilität der Lebensgemeinschaft bekannt sein sollte, und mit der Unsicherheit, ob die Ursache der Effekte wirklich die Sedimentkontamination ist. Chemische und physikalische Faktoren können dominieren, z.B. der Sauerstoffgehalt in Sedimenten. Daher sind Freilanduntersuchungen wie Analyse der Lebensgemeinschaften nach Populationsdichte und Artendiversität kein Maß für Kontamination. Bei der Frage nach den Effekten durch Sedimentumlagerungen kann man zunächst das Benthos unberücksichtigt

lassen, da die Maxime vorausgesetzt wird, daß innerhalb eines Kontaminationsgradienten nicht umgelagert werden sollte.

Beim Vergleich von Sedimenten untereinander und bei höheren Schadstoffkonzentrationen sollte ein Bioakkumulationstest hinzugenommen werden. Es zeigt sich, daß aquatische Bioassays mit Baggergut keine präzisen Voraussagen zum Umweltverhalten geben. Qualitative Abschätzungen dieser Schädelfekte sind aber möglich. Auch können Bioakkumulationsdaten nur im internen Vergleich genutzt werden, um Belastungspunkte zu erkennen. Grenzwerte nach dem Lebensmittelgesetz können unter Umständen herangezogen werden [16]. Die WES Working Group [17] empfahl, zwei Hauptpunkte bei der Durchführung von Biotests zu beachten.

- 1) Nachteilige toxische Einflüsse sind zu berücksichtigen, wenn das Baggergut einen mehr als 50% Effekt in Labortests erzeugt.
- 2) Bioakkumulation kann in Relation zur menschlichen Gesundheit interpretiert werden (Lebensmittel), aber die Beurteilung ökologischer Schädigung ist wesentlich weniger deutlich zu erfassen. Trends sind durch den Vergleich von Konzentrationen in den Organen von Referenzorganismen zu erhalten.

Allgemein wird der Standard-Auslaugtest von der WES empfohlen (Mischen von Sediment und Flußwasser im Volumenverhältnis 1 : 4; 30 min. belüften und rühren; 1h absetzen lassen; Überstand zentrifugieren oder abfiltrieren). Einem bestimmten Biotest für Sedimentuntersuchungen wurde kein Vorrang eingeräumt. Während es für die Bewertung industrieller Abwässer einen integrierten ökotoxikologischen Ansatz zur Gefährdungsabschätzung gibt, ist dies für Sedimente nicht der Fall [18]. Doch liegt es nahe, für Standardeluate die gleichen Tests zu verwenden, so daß jeder Biotest aus dem Testschema für Abwässer übernommen werden kann. Lee und Peddicord [15] halten die Berechnung der Mischungsverhältnisse in Freilandsituationen für außerordentlich wichtig, da sie zu Recht eine Mischung des Sedimenteluats in der fließenden Welle annehmen.

Nach der Entscheidung der U.S. EPA zur Einführung von Sedimentqualitätskriterien hat seit wenigen Jahren die Entwicklung von biologischen Testmethoden einen neuen Aufschwung genommen. Zwei Strategien werden augenblicklich verstärkt verfolgt:

1. Die Kombination von Freiland- und Laborversuch, inkl. von Mesokosmen.
2. Die Verbesserung einer Bioassaykombination (test battery), um alle biologischen Prüfparameter abzudecken.

So werden mikrobiologische Tests als Ersatztests für Biotests auf höherer Trophiestufe untersucht [19]. Sie sollen eine allgemeingültige Aussage im Vergleich zu Freilanduntersuchungen zulassen, aber einfacher und kostengünstiger sowie in-situ durchführbar sein [20]. Dabei können biologische

Untersuchungen den chemischen Analysenaufwand verringern, wenn Bioassays als Screening-Methode einer chemischen Analyse benutzt werden [21]. Allgemeine Übereinstimmung besteht über die Erfassung aller biologischen Prüfparameter, die nur mit einer „test battery“ erreicht werden kann [22], [23]. Die möglichen Responseedaten werden einem Punktsystem unterworfen, wobei alle mikrobiologischen und biochemischen Tests gleichrangig behandelt werden. Je höher ein toxischer Effekt, desto höher die Punktzahl auf der Skala bis 10, die Addition der Werte ergibt eine Rangfolge der giftigsten Sedimente [22].

Um die biologischen Befunde besser interpretieren zu können, wird zunehmend die Sediment-Extraktion variiert. Folgende Möglichkeiten, das Toxizitätspotential zu bestimmen, wurden von Giesy et al. [24] aufgelistet:

- a) vollständige Extraktion der Schadstoffe,
- b) Porenwasserextraktion,
- c) Auszug herstellen (Eluat),
- d) Differenzierte Extraktion, um bestimmte Klassen an Schadstoffen zu erhalten.

Die Anwendung mit fünf Biotestsystemen zur Toxizitätsbestimmung an unterschiedlich erzeugten Sedimentextrakten ergab, daß in Wasserextrakten nur vereinzelt Toxizitätseffekte gefunden wurden, während mit Lösungsvermittlern (z. B. Dimethylsulfoxid – DMSO) alle Extrakte aus dem Untersuchungsgebiet als toxisch klassifiziert wurden [25]. Wasserextrakte ließen also nur die akut bzw. hochtoxischen Sedimente erkennen. In beiden Eluatarten wurde mit dem SOS Chromotest keine Genotoxizität registriert. Diese relativ neue und vereinfachte Methode zur Erkennung von mutagenen und kancerogenen Substanzen kann auch erfolgreich für Sedimentextrakte eingesetzt werden [26].

Giesy et al. [27] untersuchten 136 Porenwässer mit Microtox und stuften 25 als sehr toxisch ein. Allerdings verwendeten sie nicht – wie von der Waterways Experiment Station des U.S. Army Corps of Engineers vorgeschlagen – den EC_{50} , sondern den EC_{10} , da sonst der Biotest zu unsensibel ist. Eine Betrachtung der daraus resultierenden Kartierung ergab besonders belastete Gebiete, die sich deutlich abgrenzten. Die Autoren folgerten aus ihren Ergebnissen: Microtox läßt eine schnelle Quantifizierung der Toxizität in Sedimenten zu und ergibt eine Kartierung von toxischen Sedimenten.

Eine Kartierung von 76 Hamburger Hafensedimenten mit dem Standardauslaugtest und dem Algenwachstumstest zeigten 21 Sedimente als stark toxisch [28]. Dabei wurde ebenfalls der EC_{10} verwandt und durch Einteilung in Toxizitätsklassen auch eine Verdünnung berücksichtigt.

Die ökologische Relevanz von Laborbiotests ist in einigen Studien vergleichbar mit in-situ Untersuchungen [29]. Dennoch erscheint eine Ergänzung von Testkombinationen durch mikrobielle Tests sinnvoll, da diese sowohl im Labor als auch im Freiland einfach durchzuführen sind [23]. Bei diesen Freilanduntersuchungen änderte sich die Toxizität über die Zeit, d. h. eine Kartierung ist nicht verlässlich für längere Zeiten.

2.3 Chemisch-numerische Kriterien

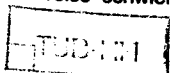
Das für die amerikanische Umweltbehörde erarbeitete Diskussionspapier der JRB Associated [30] enthält vier numerische Ansätze zur Entwicklung von Sedimentqualitätskriterien: (1) „Background“-Ansatz, (2) „Wasserqualitäts/Porenwasser“-Ansatz, (3) Sediment/Wasser-Gleichgewicht, (4) Sediment/Organismen-Gleichgewichte. Dabei ist der Ansatz (1) – vom Fachausschuß „Gewässersedimente“ der Fachgruppe Wasserchemie auch als „Vorbela-stungsansatz“ bezeichnet – aus allgemeinen Erfahrungen abgeleitet und stellt die kurzfristige Praktikabilität in den Vordergrund.

2.3.1 Vergleiche mit natürlichen Hintergrund-Konzentrationen

Ein erster Schritt zur Quantifizierung der Schadstoffbelastung von Sedimenten ist der Vergleich mit natürlichen Hintergrundwerten, z. B. von Spurenmetallgehalten in feinkörnigen fossilen Ablagerungen („Tongesteins-Standard“). Für xenobiotische Substanzen ist nur ein Vergleich zwischen verschiedenen, rezenten Sedimentproben möglich. In beiden Fällen ist eine Standardisierung hinsichtlich der Korngröße unabdingbare Voraussetzung für eine sachgerechte Interpretation der Analysenergebnisse (s. u.).

Auf der Basis von Sedimentanreicherungsfaktoren wurde u. a. der „Index der Geoakkumulation“ von Müller [31] eingeführt. Er umfaßt sechs Stufen, die jeweils einer Verdopplung der Metallkonzentrationen entsprechen, ausgehend von einem geogenen Hintergrundwert ($\times 1.5$ zum Ausgleich natürlicher Schwankungen) eines feinkörnigen Sediments.

Während dieser Ansatz keine Bewertung hinsichtlich ökotoxikologischer Effekte im Gewässer zuläßt, wurde von Hakanson [32] mit einem „ecological risk index“ der Versuch unternommen, Anreicherungsfaktoren von Schadstoffen (gewonnen aus dem Vergleich von Daten an Oberflächen- und Tiefenproben aus Sedimentkernen) mit anderen Stoff- und Gewässerparametern so zu kombinieren, um eine Prognose hinsichtlich der Dosis-Wirkung-Beziehung kritischer Kontaminaten in einer bestimmten Region erstellen zu können. Der „toxic response factor“ wurde über theoretische Überlegungen formuliert, die teilweise schwierig nachzuvollziehen sind. Es erscheint günstiger, diese



Faktoren durch praktische Messungen der Toxizität in Gewässern zu begründen, und wir schlagen daher einen Toxizitätsfaktor, der in dem standardisierten Microtox-Testsystem aus vergleichbaren EC_{50} -Werten bestimmt wurde, vor [33]. Daraus ergeben sich die folgenden Werte: Pb = 1, Zn = 5, Cu = 5, Cd = 10 und Hg = 35.

2.3.2 Wasserqualitäts/Porenwasser-Ansatz

Dieser Ansatz geht von einem hinreichend hohen Informationsstand bei der toxikologischen Bewertung von Wasserdaten aus und setzt das im Gleichgewicht zu einer Sedimentprobe stehende Interstitialwasser in Beziehung zu den gesetzlich bereits festgelegten Wassergrenzwerten. Dem Vorteil einer direkten Analyse der Porenwasser-Inhaltsstoffe stehen mehrere Nachteile gegenüber, u.a. bei der technischen Durchführung der Porenwasserentnahme und die Anfälligkeit dieser Systeme für äußere Einflüsse (z. B. Redox- und pH-Effekte). In der Praxis zeigt sich, daß z. B. die Schwermetallgehalte steile Gradienten aufweisen, die nur durch aufwendige Probenahmetechniken reproduzierbar ermittelt werden können [34]. Gerade an der für die Sedimentfauna so wesentlichen Grenzfläche Wasser-Sediment können aber Schwermetalle wie Cu, Cd, Pb und Zn starke Anreicherungen im Porenwasser aufweisen, die nach den neueren Befunden den primären Aufnahmepfad der makrobenthischen Arten in Süß- und Meerwassermilieus darstellt.

2.3.3 Wasser/Sediment-Gleichgewichte

Der Verteilungskoeffizient (K_D) ist definiert als Quotient der Gleichgewichtskonzentrationen eines Stoffes im Sediment (C_s^x , in mg/kg) und in der Wasserphase (C_w^x ; in mg/l) als $K_D = C_s^x/C_w^x$. Aus dem entsprechenden Wassergrenzwert läßt sich eine Sedimentgrenzkonzentration für den speziellen Schadstoff errechnen.

Da besonders aus der Sicht der Gewässergüterpraxis solche einfachen Berechnungsgrundlagen gefordert werden, ist es notwendig, auf die problematische Natur derartiger Verteilungskoeffizienten hinzuweisen. Die Tabelle 1 zählt einige Faktoren auf, die für die beobachteten Variationsbreiten der gemessenen K_D -Werte verantwortlich sein können.

Obwohl die U.S. amerikanische Umweltbehörde bei ihren Kriterienentwicklungen vorrangig den Gleichgewichtsansatz verwenden möchte, scheint dies bislang nur für unpolare organische Verbindungen einigermaßen vertretbar zu sein. Diese Verbindungen sind mit dem Gehalt an organischem Kohlenstoff in der Feststoffprobe dominant korreliert. Der Verteilungskoeffizient (K_D) ist über diesen Parameter und den Oktanol/Wasser-Koeffizienten (K_{ow}) zu

Tabelle 1. Faktoren, welche die Verteilungskoeffizienten zwischen festen und gelösten Schadstoffphasen beeinflussen

Faktor/Mechanismus	Beispiel	Literaturzitat
Probenvorbereitung (z. B. Trocknen)	Metalle*	Duursma [35]
Trennung (Filtration/Zentrifugation)	Metalle*	Calmano [36]
Korngrößenverteilung	Metalle*	Duursma [35]
Schwebstoffkonzentration	DDT/Kepone	Connor u. Connolly [37]
	PCBs	Voice te al. [38]
Sorptions/Desorptionskinetik	Metalle*	Schoer u. Förstner [39]
Nicht-Reversibilität der Sorption	Metalle	Lion et al. [40]
	PCBs	DiToro u. Horzempa [41]
	Chlorphenole	Isaacson u. Frink [42]
Biokonzentrations-Effekt	1,4-DCB	Oliver u. Charlton [43]

* Experimente mit künstlichen Radionukliden

normieren: $K_D = 0.63 K_{ow}$ /Anteil des organischen C an der Gesamtsedimentmasse (Trockengewicht; 0.63 ist ein empirisch gewonnener Koeffizient). Bei diesen Substanzen (z. B. PCB, DDT, PAK) sind vorrangig übertragbare und für die Kriterienentwicklung verwertbare Resultate zu erwarten.

2.3.4 Das Kriterium der Remobilisierbarkeit

Bei diesem Ansatz steht die Rücklösung von Schadstoffen aus dem Sediment in den Wasserkörper im Vordergrund; in den meisten Fallbeispielen wird auf das weitere Schicksal der dann gelöst vorliegenden Schadstoffe bzw. deren Wirkung auf Organismen nicht weiter eingegangen. Entsprechend den zu erwartenden Zeitskalen können folgende Fälle unterschieden werden [12]:

- a) *Kurzfristige* Mobilisierung von Schadstoffen (innerhalb von Stunden) wie sie z.B. beim Verklappen von Baggergut oder bei Umlagerungen im Gewässer auftreten kann. Hier können im Labor durch Ansetzen von entsprechenden Wasser-Sediment-Suspensionen die entsprechenden Verhältnisse (pH-Wert, Salzgehalt, Temperatur, Sauerstoffgehalt) im natürlichen Gewässer angenähert simuliert werden.
- b) *Mittelfristige* Mobilisierung von Schadstoffen (innerhalb weniger Wochen), wie sie z.B. für Cadmium aus anoxischen Süßwassersedimenten beim Verbringen in Salzwasser beobachtet wurden. Bei Langzeit-Schüttel- und Säulenversuchen können u. a. die Flüssigkeits-/Feststoffverhältnisse vari-

iert werden, und so einerseits die maximal möglichen Konzentrationen im Eluat und andererseits die maximale Eluierbarkeit erfassen. Während diese Experimente bisher meist im Labormaßstab durchgeführt wurden, können die natürlichen Umgebungsbedingungen am besten in großvolumigen Tankexperimente (in-situ) simuliert werden.

- c) *Langfristige* Veränderungen der Schadstoffbindung, z. B. durch diagenetische Effekte. Eine wesentliche Rolle für die langfristige Schwermetallremobilisierung spielen saure Milieubedingungen, entweder unter dem Einfluß saurer Niederschläge, oder durch eine Oxidation sulfidischer Bestandteile in den Ablagerungen.

In einem Testverfahren zur Langzeitfreisetzung von Metallen aus Feststoffen wurde die Methode der sequentiellen Extraktion mit einem Zirkulationssystem kombiniert, bei dem eine kontrollierte Intensivierung der relevanten Parameter pH-Wert, Redoxpotential und Temperatur vorgenommen wurde [44]. Die während des Versuchszeitraums freigesetzten (die zeitliche Entwicklung kann durch ständigen Wechsel eines Ionenaustauschersystems verfolgt werden) und die aus den Extraktionssequenzen extrapolierten, potentiell mobilisierbaren, Elementanteile können beispielsweise auf Trinkwassergrenzwerte bezogen werden; damit lassen sich kritische Situationen langfristig prognostizieren.

Insbesondere für die Bewertung der Sedimentkontamination bei der Umlagerung spielen kurz- und mittelfristige Freisetzungprozesse eine wichtige Rolle. Eine Vielzahl von Untersuchungen, die mit unterschiedlichen Elutionsmitteln durchgeführt wurden, haben gezeigt, daß ein weites Spektrum der Remobilisierbarkeit für die einzelnen Elemente besteht. Unser Vorschlag bewertet in erster Linie die kurzfristig verfügbaren, kationenaustauschbaren Anteile. Darüber hinaus können auch die mittelfristig, z. B. durch Versauerung, remobilisierbaren Anteile im zweiten Extraktionsschritt zur Bewertung herangezogen werden. Die Beispiele in Tabelle 2 zeigen eine besonders starke Freisetzung

Tabelle 2. Elutions-index, ermittelt durch die austauschbaren Anteile mit 1 N Ammoniumacetat-Lösung; bezogen auf Rhein-Background: Cu = 51 mg/kg, Pb = 30 mg/kg, Zn = 115 mg/kg, Cd = 0.3 mg/kg (Werte $\times 100$ multipliziert)

	Neckar	Main	Rhein	Elbe	Weser
Kupfer	0.2	—	1	1	—
Blei	1	1	2	1	—
Zink	7	9	28	36	1
Cadmium	30	30	230	30	9
Summe oxisch	38	40	261	30	—
(anoxisch)	0.5	0.3	8	68	10
				>4	4)

von Cadmium aus den Sedimenten des Rheins. Ein Vorteil dieses Ansatzes ist die Möglichkeit, unterschiedliche Redoxbedingungen zu vergleichen. Ein signifikanter Mangel bei der Ermittlung eines Gesamt-Mobilitäts-Index liegt darin, daß sich das toxikologisch bedeutsame Element Quecksilber in diesem Schema bislang nicht erfassen läßt.

2.3.5 Charakterisierung des Sedimentmilieus

In der Praxis ist es wichtig, zunächst einfache, unkomplizierte Entscheidungskriterien zu besitzen, mit deren Hilfe erste grobe Abschätzungen über das Freisetzungspotential der Schadstoffe bei Eingriffen in die Gewässerstruktur vorgenommen werden können. Eine bedeutende Rolle spielt der Gehalt an Puffersubstanzen im Sediment. Je größer die Pufferkapazität, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit, daß durch chemische Vorgänge im Sedimentmilieu der pH-Wert beeinflußt wird. Die Pufferkapazität läßt sich durch Titration mit Säure relativ leicht ermitteln. Dabei wird der Verbrauch an Säure (in mmol H^+ /g Feststoff) in einem bestimmten pH-Bereich gemessen, wobei man eine charakteristische Titrationskurve erhält [14], [45].

Für eine Klassifizierung von Schlämmen hinsichtlich ihres Säurepotentials, das durch Oxidation sulfidischer Komponenten gebildet werden kann, sind vorzugsweise die Daten für Calcium und Schwefel aus einer sequentiellen Extraktion nach dem Schema von Tessier et al. [46] geeignet. In anoxischen, sulfidhaltigen Schlämmen werden die beiden Elemente bei anaerober Versuchsdurchführung in der Regel selektiv durch den Natriumacetat-Schritt (Ca aus Carbonaten) bzw. Wasserstoffperoxid-Schritt (S aus oxidierbaren Sulfiden, insbesondere FeS) freigesetzt. Der hierbei gelöste Schwefelgehalt entspricht dem bei der Ablagerung oxidierbaren Sulfidanteil (in der Regel amorphes FeS) und stellt somit auch ein Maß für das Säurebildungspotential dar:



Der Calciumcarbonatgehalt trägt dagegen – wie oben diskutiert – zur Pufferung der freiwerdenden Wasserstoffionen bei:



Bei der Oxidation von 1 Mol FeS entstehen 2 Mol Wasserstoffionen; durch den Calciumcarbonatanteil werden pro Mol CaCO_3 zu oxitual 2 Mol Wasserstoffionen abgepuffert. Die potentielle Acidität eines anoxischen Schlammes läßt sich daher in erster Näherung aus dem Molverhältnis von $[S]/[Ca]$ ermitteln:

$$A_{C_{pot}} = \frac{[S]}{[Ca]}$$

Ist $Ac_{pot} > 1$, besteht die Möglichkeit, daß der Schlamm nach einer Ablagerung und Oxidation versauert. Werte von $Ac_{pot} < 1$ deuten dagegen auf genügend Pufferkapazität des Schlammes hin. Zusätzlich tragen eine Reihe anderer natürlicher Substanzen und Faktoren zum Säurepotential bzw. zur Pufferkapazität eines Sediments bei, so daß Ac_{pot} nur eine relativ grobe Abschätzung erlaubt. Einfacher sind solche Prognosen zum „Säurebildungspotential“ bei sulfidischen Bergbauabfällen vorzunehmen, da sie wenig organisches Material enthalten [48], [49].

2.3.6 Zusammenfassende Wertung der chemisch-numerischen Ansätze

Die hier vorgestellten Kriterien-Ansätze lassen sich auch in zwei Gruppen unterteilen, je nachdem, ob die Zielsetzung ein „Qualitätsstandard“ oder die „Indikatorfunktion“ ist. Die erste Gruppe, mit „Porenwasser“, „Sediment/Wasser-Gleichgewicht“ und „Sediment-Organismen-Gleichgewicht“ versucht, sich auf bestehende, toxikologisch begründete Normen zu beziehen. Die Resultate der zweiten Gruppe mit den „Auslaugungsansätzen“ und insbesondere mit den „Backgroundansätzen“ geben ungeachtet des numerischen Charakters zunächst nur qualitative Hinweise. Dennoch erscheint es sinnvoll, mit diesen einfachen Kriterien eine erste Bewertung durchzuführen, und dann mit aufwendigeren Verfahren eine ökologische Beurteilung vorzunehmen.

Während die Kriterienansätze über Gleichgewichtsverteilungen wegen der noch offenen Fragen bei der Beschreibung von Metallwechselwirkungen [50] [51] insgesamt zumindest kurzfristig nicht anwendbar sein dürften, sind wir der Ansicht, daß beispielsweise mit dem „Background-Ansatz“, modifiziert durch einen „Toxizitätsfaktor“, ein ausreichender Maßstab für die Bewertung der Belastungsintensität und auch teilweise bereits des Gefährdungspotentials von Gewässersedimenten vorliegt. Wie die hier dargestellten Beispiele zeigen, können mit dem Elutionsansatz diese Bewertungen generell bestätigt werden; da jedoch Elemente wie Quecksilber und die organischen Verbindungen mit dem vorliegenden Elutionsschema nicht erfaßt bzw. ihr Verhalten nicht prognostiziert werden kann, kommt dieser Ansatz z.Z. als Primärkriterium nicht in Frage.

Ein neuer Faktor bei der Bewertung des Umweltverhaltens von Sedimenten sind die potentiellen Veränderungen der Substrateigenschaften, insbesondere die langfristigen Entwicklungen der Pufferkapazität. Auch dieser Ansatz schließt generell an die Überlegungen bei der Bewertung des „Filtersystems Boden“ an, wo z.Z. versucht wird, die relative Remobilisierbarkeit von Schwermetallen und die Gefährdung des Grundwassers durch Einflußgrößen wie „pH“, „Humusgehalte“ und „Fe-Oxid-Anteile“ abzuschätzen. Für das

System „Sediment“ spielen die Veränderungen des pH-Wertes als Folge der Oxidation von Sulfidkomponenten eine vorrangige Rolle.

Das Hauptziel bei der Entwicklung von Sedimentqualitätskriterien ist die Beurteilung des Gefährdungspotentials für Organismen. Es ist deshalb notwendig, die chemisch-numerischen Ansätze mit biologischen Testverfahren zu kombinieren. Erfolgversprechend ist in dieser Hinsicht das von Chapman und Kollegen [52] [53] entwickelte Bewertungsschema der „Sediment-Triade“, mit dem gleichzeitig (1) die chemische Zusammensetzung des Sediments, (2) die Toxizität von Chemikalien an benthischen Organismen (im Labor) und (3) krankhafte Veränderungen des Lebergewebes von bodenlebenden Fischen analysiert werden. Bei einem Vergleich der so ermittelten Grenzkonzentrationen mit den in unabhängigen Versuchsansätzen gemessenen biologischen Wirkungen zeigten sich erstaunlich gute Übereinstimmungen [54].

3 Bewertung der Gewässerverträglichkeit von Sedimentumlagerungen

Für die Bewertung der Umweltverträglichkeit sedimentbezogener Maßnahmen in Binnen- und Küstengewässern der Bundesrepublik Deutschland gibt es bislang keine Normen. Die Richtwerte für Schwermetalle der Klärschlammverordnung können bestensfalls beim Einsatz von Baggerschlämmen auf landwirtschaftlichen Flächen als Maßstab herangezogen werden.

3.1 Richtlinien für die Behandlung von Baggergut

Richtlinien für die Ablagerung von Baggergut im Meer wurden vom Standing Advisory Committee for Scientific Advice (SACSA) des Oslo-Abkommens [55] im März 1986 vorgegeben. Neben der Begrenzung von Einträgen nach Substanzgruppen und -mengen wurde beschlossen, daß folgende Informationen für grundsätzlich zu genehmigende Verklappungen bereitgestellt werden müssen: (1) Baggergutmenge und -zusammensetzung, (2) Menge der eingebrachten Einzelsubstanzen pro Woche und Monat, (3) Form des Eintrags (fest, schlammförmig, oder flüssig), (4) physikalische (insbesondere Löslichkeit und Dichte), chemische, biochemische (Sauerstoffbedarf, Nährstoffgehalte) und biologische Eigenschaften (Viren, Bakterien, Pilze, Parasiten etc.), (5) Toxizität, (6) Persistenz, (7) Anreicherung in biologischen Materialien oder Sedimenten, (8) chemische und physikalische Veränderungen, einschließlich der möglichen Neubildung von Verbindungen, und (9) Wahrscheinlichkeit von stofflichen Veränderungen, durch die die Vermarktung von Fischen und anderen Meeresorganismen beeinträchtigt werden kann. Diese Richtlinien

enthalten Hinweise über die Entnahme und Analytik von Baggergutproben, über die Auswahl von Einzelstationen zur Beprobung, über die Häufigkeit der Probeentnahme usw. Darüber hinaus wird festgestellt, daß die Eigenarten des Verklappungsgebiets und die Ablagerungsmethodik genau beschrieben werden müssen, d. h. vor allem in Bezug auf die Organismenbestände, kurzzeitige Verdünnungsvorgänge, und die typischen Verteilungs- und Vermischungsprozesse in dem betreffenden Gebiet.

In den Niederlanden wurde ein Normentwurf vorgestellt, der nach dem Jahr 2000 u. a. die Behandlung von kontaminiertem Baggergut regeln soll [56]. Es werden neben den Gesamt-Schadstoffkonzentrationen auch die Sorptionseigenschaften der Sedimente berücksichtigt, die überwiegend den Tonbestandteilen und den organischen Substanzen zugeschrieben werden. Das „Standardsediment“ enthält einen Tonanteil (Partikelgröße von weniger als 2 Mikrometer) von 24% und 10% organische Substanz. Die Schadstoffkonzentrationen werden jeweils auf dieses Standardsediment umgerechnet (Tabelle 3).

Tabelle 3. Kategorien von Schadstoffkonzentrationen in Gewässersedimenten, die im niederländischen Normentwurf vorgesehen sind [56]

	Schadstoffgehalt in mg/kg							µg/kg	
	Cr	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb	As	PCB*	PAK*
Zielwert	100	25	180	0.8	0.3	50	25	1	50
Standardw.	125	70	750	4	1	125	40	10	500
Grenzwert	600	400	2500	30	15	700	100	100	3500

* Für jedes individuelle PCB bzw. PAK

Das Niveau für den Zielwert (als langfristiges Ziel) beruht auf Feldbeobachtungen der Sedimente von Oberflächengewässern, die nicht durch industrielle oder sonstige Einträge von Stoffen beeinflusst werden. Das Niveau für den Standardwert (als kurzfristiges Ziel) bezieht sich auf Beobachtungen von Sedimenten, die belastet sind, ohne daß weitere Informationen über ökologische Auswirkungen vorliegen. Die Angaben für den Grenzwert (bei dessen Überschreitung Maßnahmen ergriffen werden müssen) sind ebenfalls nicht ökologisch begründet; sie beruhen auf der bereits bestehenden Normung für das Gebiet des Rotterdam Hafens.

3.2 Beurteilungskriterien für Sedimentumlagerungen

Bei der Beurteilung von kontaminierten Sedimenten in Binnen- und Küstengewässern stehen zwei Gefahrenpotentiale im Vordergrund: Der Eintrag von Schadstoffen in bislang wenig belastete Gebiete und die Freisetzung von

Schad- und Belastungsstoffen sowohl vor Ort als auch in den Zielgebieten. Als sekundäre Bewertungsfaktoren treten z. B. die hydrographischen und ökologischen Verhältnisse im Zielgebiet hinzu, sowie andere Faktoren, die vor allem mit der Nutzung der Gewässer zusammenhängen.

Für die Betrachtung des Schadstofftransfers in weniger belastete Gebiete – zunächst ohne Berücksichtigung von Mobilisierungs- und biologischen Aufnahmevorgängen – sind der Verdünnungseffekt und der Zeitfaktor in ihrer gegenseitigen Wirkung bzw. in Kombination die maßgeblichen Parameter für eine – grundsätzlich politische – Entscheidung. Aus allgemeiner Erfahrung und ohne differenzierte wissenschaftliche Begründung kann für die potentiell giftigen Spurenmetalle (für die ein Vergleich mit den natürlichen Gehalten möglich ist) eine ca. 10fache Anreicherung in einer definierten Kornfraktion des Sediments als eindeutige Kontamination gelten, bei der man – ohne weitere Berücksichtigung von Verdünnung und Zeitfaktor – eine Verlagerung in weniger belastete Gewässerbereiche in Frage stellen sollte. Von den Schadstoff-Konzentrationen im niederländischen Normentwurf (Tabelle 3) würde bei den Standardwerten z. B. die Angabe von Cadmium (4 mg/kg) und Arsen (40 mg/kg) ungefähr einer 10fachen Anreicherung gegenüber einem natürlichen Hintergrundwert (z. B. ARGE Elbe [57], S. 160) entsprechen; auch die „Standardwerte“ für PCBs (10 µg/kg) und PAKs (500 µg/kg) mit einer 10fachen Anreicherung gegenüber den entsprechenden „Zielwerten“ (Tabelle 4) würden dieser Vorstellung einer „eindeutigen Kontamination“ entsprechen. Die übrigen Elemente des niederländischen Standardwertes weichen von diesem Kriterium einer 10fachen Anreicherung ab: Die nur etwa 3fache Anreicherung des Standardwertes von Quecksilber (1 mg/kg) gegenüber einem natürlichen Hintergrundwert (0.2 – 0.4 mg/kg in der Fraktion < 63 µm von limnischem Elbsediment) ist plausibel, wenn man das erhöhte Giftigkeitspotential dieses Elements berücksichtigt. Dagegen ist es nicht verständlich, daß der Standardwert von Chrom (125 mg/kg) nur knapp mit dem doppelten, Kupfer (70 mg/kg) nur mit weniger als dem 3fachen, und Blei nur mit dem 5fachen des Elbe-Grundbelastungswertes verzeichnet ist, obwohl diese Elemente entweder aufgrund des Giftigkeitspotentials und/oder wegen ihrer geringen Löslichkeit einen höheren Anreicherungsfaktor im Vergleich beispielsweise mit Cadmium gestatten würden. In der Tabelle 4 sind die „Normwerte“ aus einer 10fachen Anreicherung gegenüber der natürlichen Grundbelastung von Elbesedimenten (Fraktion < 63 µm) oder Zielwerten des niederländischen Entwurfs errechnet.

Von diesen „Basiswerten“ ausgehend, die jeweils auf die Fraktion < 63 µm (oder auf eine andere Kornfraktion, z. B. < 20 µm) zu normalisieren sind, können Modifikationen hinsichtlich der Mobilität oder Toxizität der einzelnen

Tabelle 4. Vorschlag für Normwerte von Schadstoffkonzentrationen auf der Basis einer 10fachen Anreicherung (Ausnahmen: Cadmium und Quecksilber) gegenüber der natürlichen Grundbelastung von Elbesedimenten (Fraktion $63 \mu\text{m}$ [57]) bzw. Zielwerten des niederländischen Normentwurfs ([56] s. Tabelle 3 für PAKs und PCBs)

	Zielwert NL-Norm	Standard NL-Norm	Grundbelastung Elbesediment	Vorschlag für „Normwerte“
Quecksilber	0.3	1	0.2– 0.4	1 mg/kg
Cadmium	0.8	4	0.3– 0.5	2 mg/kg
Arsen	25	40	3 – 5	40 mg/kg
Blei	50	125	25 – 30	250 mg/kg
Kupfer	25	70	20 – 30	250 mg/kg
Chrom	100	125	60 – 80	700 mg/kg
Zink	180	750	90 –110	1000 mg/kg
PCB*	1	10		10 $\mu\text{g/kg}$
PAK*	50	500		500 $\mu\text{g/kg}$

* für jedes individuelle PCB bzw. PAK [56]

Substanzen angebracht werden. Eine Berücksichtigung von chemischen und biologischen Mobilisierungs- bzw. Transferprozessen, bei denen insbesondere die Freisetzung von Spurenmetallen durch Wechselwirkungen mit salzreichen oder sauren Lösungen zu beachten sein wird, muß zu einer Senkung der vorgenannten „Normwerte“ führen. Besonders betroffen wird das Element Cadmium sein, das nach allgemeiner Erfahrung und auch aufgrund der Daten in Tabelle 2 in beiden Fällen relativ leicht mobilisiert wird. Es wird vorgeschlagen den Normwert um die Hälfte von 4 mg/kg auf 2mg/kg zu senken. Hinsichtlich der Giftigkeit könnte man festlegen, daß man die Werte für die beiden Komponenten der schwarzen Liste, Cadmium und Quecksilber (bereits mit dem entsprechend geringem Anreicherungsfaktor bewertet), als *Grenzwerte* mit ausschließender Wirkung betrachtet, während für die übrigen Spurenmetallkonzentrationen die in Tabelle 4 aufgeführten Daten als Richtwerte anzusehen sind.

Die Konzentrationsangaben von Nähr- und Schadstoffen sind stets auf eine bestimmte Korngröße des Sediments zu beziehen [58], [59]. Da bei den aktuellen Diskussionen um Gewässersedimente diese Problematik häufig in den Vordergrund gestellt wird, sollte hier darauf hingewiesen werden, daß angesichts der noch relativ unsicheren toxikologischen Begründung für die Grenzwerte von sedimentgebundenen Schadstoffen die übrigen Manipulationen bzw. Normalisierungstechniken vergleichsweise unkritisch sind und deshalb dem einfachsten, wissenschaftlich akzeptablen Ansatz der Vorzug zu geben ist [60]. Wir schlagen deshalb vor, die in der Tabelle 4 aufgeführten Normwerte jeweils über einen noch festzulegenden Gehalt an Aluminium auf

eine bestimmte Korngröße zu „normalisieren“. Um eine Verbindung zu dem bereits vorliegenden niederländischen Normentwurf herzustellen, könnte man beispielsweise den in einem solchen Einheitssediment bestimmten oder dafür berechneten Gehalt an Aluminium als Grundlage für die weiteren Berechnungen heranziehen. Obwohl dem Parameter „Aluminiumgehalt“ in der Gesamtprobe eine zentrale Funktion zukommt, sollten dennoch auch die anderen Meßgrößen zur Charakterisierung der Sedimentzusammensetzung, vorzugsweise die Anteile einzelner Kornfraktionen, der Gehalt an Carbonat (siehe Abschnitt 2.3.5 über „Substrateigenschaften“) sowie auch der Gehalt an organischer Substanz, berücksichtigt werden. Insbesondere bei der Untersuchung organischer Schadstoffe ist die Bestimmung der organischen Feststoffgehalte als primäre Substrate unbedingt erforderlich, doch besitzt dieser Parameter auch grundsätzliche Bedeutung bei den Wechselwirkungen von Schwermetallen zwischen gelösten und festen Phasen.

Literatur

- [1] Frimmel, F.H., und Christmann, R.F. [Hrsg.]: Humic Substances and Their Role in the Environment. Dahlem Konferenzen, Life Sciences Research Report 41. John Wiley & Sons, Chichester 1988
- [2] Avnimelech, Y., McHenry, J. R., und Ross, J. D.: Decomposition of organic matter in lake sediments. *Environ. Sci. Technol.* **18**, 5–11 (1984)
- [3] Berner, R. A.: A new geochemical classification of sedimentary environment. *J. Sediment. Petrol.* **51**, 359–365 (1981)
- [4] Alderton, D. H. M.: Sediments. In: Historical Monitoring, S. 1–95. Technical Report 31, Monitoring and Assessment Research Centre (MARC), University of London 1985
- [5] Förstner, U.: Contaminated Sediments. Lecture Notes in Earth Sciences No. 21. Springer-Verlag Berlin 1989
- [6] Steinberg, C.: Regionale Unterschiede bei der versauerungsbedingten Metallbefrachtung in mitteleuropäischen Seen. *Vom Wasser* **65**, 1–8 (1985)
- [7] Wolter, K., Knauth, H.-D., Kock, H.-H., und Schroeder, F.: Nitrifikation und Nitratatmung im Wasser und Sediment der Unterelbe. *Vom Wasser* **65**, 63–80 (1985)
- [8] Kersten, M., Förstner, U., Calmano, W., und Ahlf W.: Freisetzung von Metallen bei der Oxidation von Schlämmen – umweltchemische Aspekte der Baggergutdeponierung. *Vom Wasser* **65**, 21–35 (1985)

- [9] Calmano, W., Wellershaus, S., und Liebsch, H.: The Weser estuary: A study on heavy metal behaviour under hydrographic and water quality conditions. Veröff. Inst. Meeresforsch. Bremerhaven **20**, 151–182 (1985)
- [10] Förstner, U., Frimmel, F., Hellmann, H., Hennes, E.-Chr., Oppenorth, H. J., de Oude, N. T., Schöttler, U., und Wagner, G.: Einflußnahme von NTA auf die Wechselwirkungen im Gewässer mit Sedimenten, Schwebstoffen und dem Untergrund (Uferfiltration und künstliche Grundwasseranreicherung). In: Bernhardt, H. (Hrsg.), Die aquatische Umweltverträglichkeit von Nitrotriacetat (NTA). S. 181–208. In Kommission für die Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker bei Verlag Hans Richarz, St. Augustin 1984
- [11] Dehnad, F., und Förstner, U.: Einfluß ausgewählter organischer Komplexbildner auf die Sorption von Schwermetallen an Gewässersedimente. Z. Wasser Abwasser Forsch. **21**, 46–50 (1988)
- [12] Förstner, U., Ackermann, F., Alberti, J., Calmano, W., Frimmel, F. H., Kornatzki, K. H., Leschber, R., Roßknecht, H., Schleichert, U., und Tent, L.: Qualitätskriterien für Gewässersedimente – Allgemeine Problematik und internationaler Stand der Diskussion. Z. Wasser Abwasser Forsch. **20**, 54–59 (1987)
- [13] Chapman, G. et al.: Regulatory implications of contaminants associated with sediments. In: K. L. Dickson, A. W. Maki und W. A. Brungs (Hrsg.) Fate and Effects of Sediment-Bound Chemicals in Aquatic Systems. S. 413–425. Pergamon Press, New York (1987)
- [14] Förstner, U., Calmano, W., Ahlf, W., und Kersten, M.: Ansätze zur Beurteilung der „Sedimentqualität“ in Gewässern. Vom Wasser **73** (1989, im Druck)
- [15] Lee, C. R., und Peddicord, R. K.: Decision-making framework for management of dredged material disposal. In: W. Salomons, U. Förstner (Hg.), Environmental Management of Solid Waste (Dredged Material and Mine Tailings), S. 324–371. Springer-Verlag Berlin 1988
- [16] Great Lakes Water Quality Board: Evaluation of Sediment Bioassessment Techniques. Report of the Dredging Subcommittee to the Great Lakes Water Quality Board, International Joint Commission, Detroit, Mich. 1986
- [17] U.S. Army Engineer District, Seattle: Evaluation of Alternative Dredging Methods and Equipment, Disposal Methods and Sites and Site Control and Treatment Practices for Contaminated Sediments, Draft Report 1984

- [18] Blaise, S., Sergy, G., Wells, P., Bermingham, N., und Van Coillie, R.: Biological testing – development, application, and trends in Canadian environmental protection laboratories. *Toxicol. Assess.* **3**, 385–406 (1988)
- [19] Burton, G.A., und Stemmer, B.L.: Evaluation of surrogate tests in toxicant impact assessments. *Toxicol. Assess.* **3**, 255–269 (1988)
- [20] Burton, G.A., und Lanza, G.R.: Aquatic microbial activity and macrofaunal profiles of an Oklahoma stream. *Water Res.* **21**, 1173–1182 (1987)
- [21] Ongley, E. D., Birkholz, D. A., Carey, J. H., und Samoiloff, M. R.: Is water a relevant sampling medium for toxic chemicals? An alternative environmental sensing strategy. *J. Environ. Qual.* **17**, 391–401 (1988)
- [22] Dutka, B. J., Jones, K., Kwan, K. K., Bailey, H., und McInnis, R.: Use of microbial and toxicant screening tests for priority site selection of degraded areas in water bodies. *Water Res.* **22**, 503–510 (1988)
- [23] Burton, G.A.: Evaluation of seven sediment toxicity tests and their relationships to stream parameters. *Toxicol. Assess.* **4**, 149–159 (1989)
- [24] Giesy, J. P., Graney, R. L., Newsted, J. L., Rosiu, C. J., Benda, A., Kreis jr., R. G., und Horvath, F. J.: Comparison of three sediment bioassay methods using Detroit River sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* **7**, 483–498 (1988)
- [25] Dutka, B. J., und Kwan, K. K.: Battery of screening tests approach applied to sediment extracts. *Toxicol. Assess.* **3**, 303–314 (1988)
- [26] Xu, H., Dutka, B. J., und Kwan, K. K.: Genotoxicity studies on sediments using a modified SOS Chromotest. *Toxicol. Assess.* **2**, 79–87 (1987)
- [27] Giesy, J. P., Rosiu, C. J., Graney, R. L., Newsted, J. L., Benda, A., Kreis jr., R. G., und Horvath, F. J.: Toxicity of Detroit River sediment interstitial water to the bacterium *Photobacterium phosphoreum*. *J. Great Lakes Res.* **14**, 502–513 (1988)
- [28] Dahm, M.: Biologische Bewertung von Sedimenten aus dem Hamburger Hafen mit Hilfe eines modifizierten Algen-Wachstumstest. Diplomarbeit, Fachhochschule Hamburg 1989
- [29] Ross, P. E., und Henebry, M. S.: Use of four microbial tests to assess the ecotoxicological hazard of contaminated sediments. *Toxicol. Assess.* **4**, 1–21 (1989)
- [30] JRB Associates, McLean/Virginia: Background and Review Document on the Development of Sediment Criteria. APA Contract No. 68-01-6388. 32 S. (1984)

- [31] Müller, G.: Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins – Veränderungen seit 1971. *Umschau* **79**, 788–783 (1979)
- [32] Hakanson, L.: An ecological risk index for aquatic pollution control. A Sedimentological approach. *Water Res.* **14**, 975–1001 (1980)
- [33] Walker, J.D.: Effects on microorganisms. *J. Water Pollut. Control Fed.* **60**, 1106–1121 (1988)
- [34] Schwedhelm, E., Vollmer, M., und Kersten, M.: Bestimmung von Konzentrationsgradienten gelöster Schwermetalle an der Sediment/Wasser-Grenzfläche mit Hilfe der Dialysetechnik. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **332**, 756–763 (1988)
- [35] Duursma, E.K.: Problems of sediment sampling and conservation for radionuklide accumulation studies. In: *Sediments and Pollution in Waterways*. IAEA-TECDOC-302, S. 127–135. Int. Atomenergie-Behörde Wien 1984
- [36] Calmano, W.: Untersuchungen über das Verhalten von Spurenelementen an Rhein- und Mainschwebstoffen mit Hilfe radioanalytischer Methoden. *DiSSERTATION Darmstadt* 1979
- [37] Connor, d.J., und Connolly, J.P.: The effect of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient. *Water Res.* **14**, 1517–1523 (1980)
- [38] Voice, T.C., Rice, C.P., und Weber jr., W.J.: Effects of solids concentrations on the sorptive partitioning of hydrophobic pollutants in aquatic systems. *Environ. Sci. Technol.* **17**, 513–518 (1983)
- [39] Schoer, J., und Förstner, U.: Chemical forms of artificial radionuclides and their stable counterparts in sediments. *Proc. Int. Conf. „Environmental Contamination“*, London. S. 738–745. CEP Consultants Edinburgh 1984
- [40] Lion, L.W., Altman, R.S., und Leckie, J.O.: Trace-metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter: Evaluation of contribution of Fe/Mn oxide and organic surface coatings. *Environ. Sci. Technol.* **16**, 660–666 (1982)
- [41] DiToro, D.M., und Horzempa, L.M.: Reversible and resistant components of PCB adsorption-desorption: Isotherms. *Environ. Sci. Technol.* **16**, 594–602 (1982)
- [42] Isaacson, P.J., und Frink, C.R.: Nonreversible sorption of phenolic compounds by sediment fractions: The role of sediment organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **18**, 43–48 (1984)

- [43] Oliver, B. G., und Nicol, K. D.: Chlorobenzenes in sediments, water, and selected fish from Lakes Superior, Huron, Erie, and Ontario. *Environ. Sci. Technol.* **16**, 532–536 (1982)
- [44] Schoer, J., und Förstner, U.: Abschätzung der Langzeitbelastung von Grundwasser durch die Ablagerung metallhaltiger Feststoffe. *Vom Wasser* **69**, 23–32 (1987)
- [45] Calmano, W.: Schwermetalle in kontaminierten Feststoffen – chemische Reaktionen, Bewertung der Umweltverträglichkeit, Behandlungsmethoden am Beispiel von Baggerschlämmen. Verlag TÜV Rheinland 1989
- [46] Tessier, A., Campbell, P. G. C., und Bisson, M.: Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* **51**, 844–851 (1979)
- [47] Sobek, A. A., Schuller, W. A., Freeman, J. R., und Smith, R. M.: Field and laboratory methods applicable to overburden and mine soils. U.S. Environmental Protection Agency Report EPA-600/2-78-054 (1978)
- [48] Bruynesteyn, A., und Duncan, D. W.: Determination of acid production potential of waste materials. *Met. Soc. of AIME*, Paper a-79-29, 10 S. (1979)
- [49] Bruynesteyn, A., und Hackl, R. P.: Evaluation of acid production potential of mining waste materials. *Miner. Environ.* **4**, 5–8 (1984)
- [50] Honeyman, B. D., und Santschi, P. H.: Metals in aquatic systems – predicting their scavenging residence times from laboratory data remains a challenge. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 862–871 (1988)
- [51] Shea, D.: Developing national sediment quality criteria - equilibrium partitioning of contaminants as a means of evaluating sediment quality criteria. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 1256–1261 (1988)
- [52] Chapman, P. M.: Sediment quality criteria from the sediment quality triad: An example. *Environ. Toxicol. Chem.* **5**, 957–964 (1986)
- [53] Long, E. R., und Chapman, P. M.: A sediment quality triad: Measures of sediment contamination. Toxicity and infaunal community composition in Puget Sound. *Mar. Pollut. Bull.* **16**, 405–409 (1986)
- [54] Chapman, P. M., Barrick, R. C., Neff, J. M., und Swartz, R. C.: Four independent approaches to developing sediment quality criteria yield similar values for model contaminants. *Environ. Toxicol. Chem.* **6**, 723–725

- [55] Standing Advisory Committee for Scientific Advice for the Oslo Commission (SACSA): Oslo Commission Guidelines for the Disposal of Dredged Material. 13th Meeting, Amsterdam, 10.–14. März 1986
- [56] Van Veen, H.J., und Stortelder, P.B.M.: Erforschung belasteter Sedimente in den Niederlanden. In: K.H. Wolf, W.J. Van Den Brink, F.J. Colon (Hg.) Altlastensanierung '88. S. 1297–1309. Kluwer Academic Publ. Dordrecht 1988
- [57] Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe: Schwermetalldaten der Elbe von Schnackenburg bis zur See, 1984–1988. Bearbeitet von der Wassergütestelle Elbe, Focksweg 32a, 2103 Hamburg 95 (1989)
- [58] Ackermann, F., Bergmann, H., und Schleichert, U.: Monitoring of heavy metals in coastal and estuarine sediments. A question of grain size: $< 20 \mu\text{m}$ versus < 63 . Environ. Technol. Lett. **4**, 317–328 (1983)
- [59] Hellmann, H.: Korngrößenverteilung und organische Spurenstoffe in Gewässersedimenten und Böden. Fresenius Z. Anal. Chem. **316**, 286–289 (1983)
- [60] Förstner, U., und Wittmann, G.T.W.: Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer-Verlag Berlin 1979