

Ansätze zur Beurteilung der „Sedimentqualität“ in Gewässern

Approaches for Assessing „Sediment Quality“ in Aquatic Systems

Ulrich Förstner, Wolfgang Calmano, Wolfgang Ahlf und Michael Kersten*

Schlagwörter

Eluierbarkeit, Porenwasser, Sedimentqualität, Schadstoffe, Toxizität.

Summary

New objectives regarding the improvement of water quality, and problems with the transport and land deposition of dredged material both require a standardized assessment of sediment quality. Biological criteria integrate sediment characteristics and pollutant loads, while generally not indicating the cause of effects. With chemical-numerical criteria, immediate indications of biological effects are lacking; their major advantages lie in their easy application and amendment to modeling approaches. Numerical approaches, are based on (1) accumulation, (2) pore water concentrations, (3) solid/liquid partition equilibria (sediment/water and organism/water) and (4) elution properties of contaminants. The second component in an assessment scheme would include characteristics of the solid substrate, in especially buffer capacity against pH-depression. At the present stage of criteria development we propose that the substrate properties should be classified on the basis of the carbonate and sulfide inventory, whereas the pollutant load is best assessed by the accumulation rate multiplied by a toxicity factor for the respective substance (e.g., derived from the standardized Microtox test system).

Zusammenfassung

Neue Zielsetzungen bei der Verbesserung der Wasserqualität und Probleme bei der Umlagerung und Landdeponierung von Baggergut erfordern eine standardisierte Bewertung der Sedimentqualität. Biologische Kriterien integrieren die Eigenschaften der Sedimente und ihrer Belastungs- bzw. Schadstoffgehalte, zeigen jedoch im allgemeinen nicht die Ursache von Effekten. Chemisch-numerischen Kriterien fehlt der unmittelbare Hinweis auf biologische Wirkungen; ihr Vorteil ist die relativ einfache und generelle Anwendbarkeit. Als Grundlage für numerische Ansätze können Anreicherung, Porenwassergehalte, fest/flüssig-Gleichgewichte (Sediment/Wasser und Organismen/Wasser) und die Eluierbarkeit von Schadstoffen dienen. Die zweite Komponente in einem Bewertungsschema sollten die Eigenschaften der Feststoffe, vor allem die Pufferkapazität gegen pH-Absenkungen, bilden. Im derzeitigen Stadium der Kriterienentwicklung schlagen wir vor, die Substrateigenschaften auf der Basis des Carbonat- und Sulfid-Gehaltes zu klassifizieren, während die Schadstoffbelastung vorteilhaft über die Anreicherungsrate, multipliziert mit einem Toxizitätsfaktor für die betreffende Substanz (z. B. aus dem standardisierten Microtox-System abgeleitet), bewertet wird.

* Prof. Dr. U. Förstner, Dr. W. Calmano, Dr. W. Ahlf, Dr. M. Kersten, Arbeitsbereich Umweltschutztechnik, Technische Universität Hamburg-Harburg, Eißendorfer Str. 40, D-2100 Hamburg 90.

1 Ziele

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

Angesichts dieser grundsätzlich verschiedenen Aspekte scheint es fraglich zu sein, 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 nach ökologischen Gesichtspunkten erforderlich machen.

2 Biologische und chemisch-numerische Kriterienansätze

Grundsätzlich ist zwischen biologischen und chemisch-numerischen Kriterien zu unterscheiden [2]; Beispiele dazu sind nachfolgend aufgezählt:

Biologische Kriterien

- Naturbeobachtungen
- Biotests mit Originalsedimenten
- Biotests mit dotierten Sedimenten

Chemisch-numerische Kriterien

- „Background“-Ansatz
- Porenwasserzusammensetzung
- Sediment/Wasser-Gleichgewicht
- Sediment/Organismen-Gleichgewicht

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 Backgroundwerte 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

Reduktion 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, vor allem Felduntersuchungen sehr kostspielig sind, die räumliche Verteilung und Mobilität der Organismen die Aussagen von Felduntersuchungen erschweren und die Organismen im Biotest nur z. T. repräsentativ für die natürliche Speziesverteilung sind.

2.1 Biologische Kriterien

Die biologischen Ansätze bei der Entwicklung und Anwendung von Sedimentqualitätskriterien haben als gemeinsame Grundlage die Untersuchung von schädigenden Wirkungen, die von einem kontaminierten Sediment ausgehen. Die biologischen Prüfparameter „Bioakkumulation“, „Toxizität“ und „Mutagenität“ müssen dabei auf jeden Fall getrennt betrachtet werden. Sowohl Biotests als auch Freilanduntersuchungen stellen empirische Betrachtungen dar und können daher nicht zu numerischen Kriterien führen, die sich auf andere Situationen übertragen lassen.

Die Ableitung allgemeingültiger Gesetzmäßigkeiten aus den physikalisch-chemischen Eigenschaften von Einzelkomponenten erscheint erfolgversprechender. Bislang wurde diese „Struktur-Analogie-Beziehung“ (engl. „Quantitative-Structure-Activity-Relationship“; QSAR) nur in Einzelfällen für eine ökotoxikologische Stoffbewertung erfolgreich angewendet, z. B. bei hydrophoben Stoffen im Wasser [3]. Experimentelle Untersuchungen zur chemischen Quantifizierung und toxischen Wirkung von polycyclischen Aromaten bestätigen die generelle Anwendbarkeit dieses Ansatzes auch für eine Kartierung und Klassifizierung von Sedimenten [4]. Verallgemeinern lassen sich die Aussagen aber nicht, ohne ein Schutzziel zu definieren. Biologische Wirkungstests erfassen den integralen Einfluß von Schadstoffen. Sie ermöglichen aber keinen quantitativen Stoffnachweis. Ihr Eigenwert liegt im Nachweis toxischer Schadstoffkonzentrationen unter bestimmten äußeren Bedingungen. Ein vorgeschlagener Klassifizierungsmaßstab für Gewässer verliert seinen Sinn, wenn z. B. der Einfluß von resuspendierten Sedimenten nicht berücksichtigt wird [5], da in Wasserproben mit resuspendiertem Sediment eine wesentlich höhere biologische Schädigung als in Abwesenheit von Schwebstoffpartikeln zu erwarten ist [6]. Die Abtrennung eines Wassersäulen-Effekts vom Sedimenteinfluß ist daher für die biologische Bewertung auf jeden Fall wünschenswert.

Mit einer Beschränkung auf die Benthoslebensgemeinschaft ermittelte *Chapman* [7] erstmals Schadstoffkonzentrationen im Sediment, bei denen größere biologische Effekte zu erwarten sind. Diese Untersuchungen wurden im Rahmen einer sog. „Sediment-Triade“ [8] durchgeführt, bei der gleichzeitig (1) die chemische Sedimentzusammensetzung

zung, (2) Toxizitäts-Labortests an verschiedenen benthischen Organismen und (3) krankhafte Veränderungen des Lebergewebes von bodenlebenden Fischen analysiert wurden (Tabelle 1).

Tabelle 1. Vergleich der Häufigkeiten von biologischen Wirkungen (Sediment-Biotests und Histopathologie bodenlebender Fische) mit den Sediment-Konzentrationen ausgewählter chemischer Substanzen in verschiedenen Gebieten des Puget Sound, Staat Washington/USA [8].

Wirkungshäufigkeit in %	Schadstoffkonzentration in µg/g		
	Pb	PAK*	Gesamt-PCBs
Sediment-Biotests			
15-50	20- 50	0.2- 5.0	0.01-0.10
55-80	90-800	3.8-24.0	0.10-0.90
Fisch-Histopathologie			
0-5	20- 90	0.2- 3.8	0.01-0.20
6-40	130-800	6.8-24.0	0.80-0.90

* aus Verbrennungsprozessen

Die generelle Frage, wie die Grenzkonzentrationen (≥ 130 mg/kg Pb, ≥ 6.8 mg/kg PAKs, ≥ 0.8 mg/kg PCBs) im Verhältnis zu biologischen Wirkungen stehen, wurde von Chapman u. a. [9] in voneinander unabhängigen Versuchsansätzen verglichen; die Konzentrationsangaben (die alle unterhalb der niederländischen Grenzwerte liegen; s. u.) zeigten eine erstaunliche Übereinstimmung.

Eine Beschränkung der biologischen Bewertung auf die Messung der Bioakkumulation - der biologischen Verfügbarkeit eines Stoffes - führt zu leichter überschaubaren Resultaten, da die in Frage kommenden Elemente direkt verfolgt werden. Obwohl Biokonzentrationsfaktoren keine Aussagen über bestimmte Mechanismen erlauben, können sie doch als Basis für vergleichende Untersuchungen herangezogen werden, bei denen u. a. auch die Einflüsse von Umweltfaktoren wie Redox, pH-Wert und Salinität abgeschätzt werden sollen. Bei einer Verwendung von Biokonzentrationsfaktoren als numerische Kriterien ist wegen dieser Einflüsse eine Sicherheitsmarge notwendig.

Die Beziehungen zwischen Organismen und schadstoffbelasteten Sedimenten bzw. deren Porenlösungen werden seit etwa 10 Jahren intensiv untersucht. Eine Übersicht im Hinblick auf die Entwicklung von Sedimentqualitätskriterien wurde von Anderson u. a. [10] im Rahmen des Sixth Puget Sound Environmental Workshops erarbeitet, in dem sich Einzelbeiträge u. a. mit Verteilungsmodellen, Teststrategien, toxikologischen Methoden und der Frage der Bioverfügbarkeit von sedimentgebundenen Chemikalien befaßten. Übersichten zu biologischen Effekten kontaminierter in-situ-Sedimente geben mehrere Beiträge eines Workshops von 1984 in Aberystwyth/Wales [11]. Ansätze und Strategien zur Umweltverträglichkeitsprüfung von Baggergut wurden von Ahlf und Munawar [12] beschrieben.

2.2 Chemisch-numerische Kriterien

Das für die amerikanische Umweltbehörde erarbeitete Diskussionspapier der JRB Associated [13] 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 „Vorbelastungsansatz“ bezeichnet – aus allgemeinen Erfahrungen abgeleitet und stellt die kurzfristige Praktikabilität in den Vordergrund.

Während auf lange Sicht der Aufwand für ein umfassendes System von Biotests vor allem für ortsspezifische Untersuchungen unumgänglich sein dürfte, sind mittelfristig Kriterien gefordert, die auf wissenschaftlich abgesicherten Grenzwerten basieren. Solche Grenz- und Richtwerte liegen für die Qualität des Trinkwassers und der festen Nahrungsmittel vor.

2.2.1 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 Analyseergebnisse [14, 15]. Der Fachausschuß „Gewässersedimente“ hat diesen Aspekt eingehend diskutiert und für Routineuntersuchungen die Abtrennung der Fraktion kleiner als 20 µm vorgeschlagen; darüber hinaus gibt es die Möglichkeit einer zusätzlichen Korrektur durch Vergleich mit sog. „konservativen“ Elementen wie z. B. Aluminium, deren Sedimentgehalte durch die Schadstoffeinträge nicht direkt verändert worden sind. 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.

Auf der Basis von Sedimentanreicherungsfaktoren wurde u. a. der „Index der Geoakkumulation“ [16] 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.

Es gibt in der Bundesrepublik Deutschland bislang keine Normen für belastete Sedimente. Die Richtwerte für Schwermetalle der Klärschlammverordnung können bestenfalls beim Einsatz von Baggerschlämmen auf landwirtschaftlichen Flächen als Maßstab herangezogen werden. In den Niederlanden wurde ein Normentwurf vorgestellt, der neben den Gesamt-Schadstoffkonzentrationen auch die Sorptionseigenschaften berücksichtigt [17]. Letztere werden überwiegend den Tonbestandteilen und den organischen Substanzen zugeschrieben. Die Normentwürfe basieren auf einem Standardsediment mit einem Tonanteil (Partikelgröße von weniger als 2 µm) von 24 % und einem Gehalt an organischer Substanz von 10 %. Die Schadstoffkonzentrationen in allen Sedimenten werden auf dieses Standardsediment umgerechnet (Tabelle 2).

Tabelle 2. Kategorien von Schadstoffkonzentrationen in Gewässersedimenten, die im niederländischen Normentwurf vorgesehen sind [17].

	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
Standardwert	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 Rotterdamer Hafens.

Das Fehlen jeglicher ökologischer Begründung, auch für Konzentrationen, bei denen von anderen Untersuchungen bereits massive Effekte bekannt sind, verleiht den geplanten niederländischen Normwerten einen unverbindlichen Charakter. Auch die Konzentrationsabstufungen der Belastungsgrade sind nicht näher begründet. Insgesamt muß vermutet werden, daß für diese „Norm“ außer den lokalen Vorgaben keine weiteren Kriterien herangezogen wurden.

Während die vorgenannten Ansätze keine Bewertung hinsichtlich ökotoxikologischer Effekte im Gewässer zulassen, wurde von *Hakanson* [18] mit einem „ecological risk index“ der Versuch unternommen, Anreicherungsfaktoren von Schadstoffen mit anderen Stoff- und Gewässerparametern so zu kombinieren, daß eine Prognose hinsichtlich der Dosis-Wirkung-Beziehung kritischer Kontaminanten in einer bestimmten Region erstellt werden kann [19]. Ein „Toxic-Response-Faktor“ ($Zn = 1 < Cr = 2 < Cu = Pb = 5 < As = 10 < Cd = 30 < Hg = PCB = 40$) multipliziert die jeweiligen Anreicherungsfaktoren (z. B. gewonnen aus dem Vergleich von Oberflächen- und Tiefenproben in Sedimentkernen) und ergibt den „ökologischen Risiko-Faktor“ für den einzelnen Schadstoff. Aus der Summe der gemessenen Einzelfaktoren läßt sich der „ökologische Risiko-Index“ der Sedimentprobe ableiten.

Der „toxic response factor“ wurde von *Hakanson* [19] über theoretische Überlegungen formuliert, die aber teilweise schwierig nachzuvollziehen sind. Es scheint daher günstiger zu sein, 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 [20]. Daraus ergeben sich die folgenden Werte: $Pb = 1, Zn = 5, Cu = 5, Cd = 10$ und $Hg = 35$.

2.2.2 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 gegenüber äußeren Einflüssen (z. B. Redox- und pH-Effekte) [21]. Bild 1 zeigt typische Porenwasserprofile aus Sedimenten der Elbe (Süßwasserbereich). Es wird deutlich, daß die Schwermetallgehalte steile Gradienten aufweisen, die nur durch aufwendige Probenahmetechniken reproduzierbar ermittelt werden können [22]. 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 Aufnahme- und Anreicherungsmechanismen der makrobenthischen Arten in Süß- und Meerwassermilieus darstellen [23, 24].

Tabelle 3. Faktoren, welche die Verteilungskoeffizienten zwischen festen und gelösten Schadstoffphasen beeinflussen.

Faktor/Mechanismus	Beispiel	Literaturzitat
Probenvorbereitung (z. B. Trocknen)	Metalle*	[26]
Trennung (Filtration/Zentrifugation)	Metalle*	[27]
Korngrößenverteilung	Metalle*	[26]
Schwebstoffkonzentration	DDT/Keppone PCBs	[28] [29]
Sorptions/Desorptionskinetik	Metalle*	[30]
Nicht-Reversibilität der Sorption	Metalle PCBs Chlor-	[30] [32]
Biokonzentrations-Effekt	phenole 1,4-DCB	[33] [34]

* Experimente mit künstlichen Radionukliden

2.2.3 Wasser/Sediment-Gleichgewichte

Der Verteilungskoeffizient (K_D) ist definiert als Quotient der Gleichgewichtskonzentrationen eines Stoffes im Sediment (β_s^x in mg/kg) zu der in der Wasserphase (β_w^x in mg/kg) als $K_D = \beta_s^x / \beta_w^x$. Aus dem entsprechenden Wassergrenzwert läßt sich eine Sedimentgrenzkonzentration für den speziellen Schadstoff errechnen.

Da besonders aus der Sicht der Gewässergütepraxis solche einfachen Berechnungsgrundlagen gefordert werden, ist es notwendig, auf die problematische Natur derartiger Verteilungskoeffizienten hinzuweisen. In Tabelle 3 werden einige Faktoren aufgezählt, die für die beobachteten Variationsbreiten der gemessenen K_D -Werte verantwortlich sein können.

Danach scheint für die praktische Vorgehensweise beim Einsatz von Verteilungskoeffi-

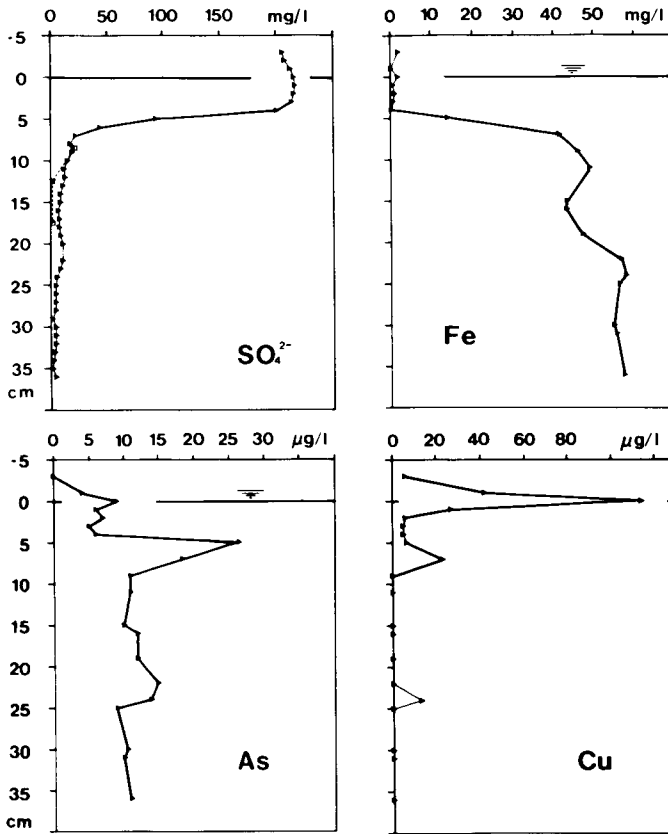


Bild 1. Porenwasserprofile in Elbesedimenten nach [22]. Die 0-cm-Tiefenlinie entspricht der Sediment-Wasser-Grenzfläche.

zienten eine Unterteilung der Schadstoffe in drei Kategorien zweckmäßig zu sein:

- a Unpolare organische Verbindungen, die mit dem Gehalt an organischem Kohlenstoff in der Feststoffprobe dominant korreliert sind. Der Verteilungskoeffizient (K_D) ist über diesen Parameter und den Octanol/Wasser-Koeffizienten (K_{ow}) zu normieren [35]: $K_D = 0.63 K_{ow}$ /Anteil des organischen C an der Gesamtsedimentmasse (Trockenmasse; 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.
- b Metalle, die bezüglich ihrer K_D -Werte neben organischen Substanzen mit anderen Komponenten mit sorptionsaktiven Oberflächen korreliert sind. Die toxikologischen Effekte sind bislang nicht oder eher gegenläufig mit diesen Parametern (z. B. Eisenoxidhydrate, Manganoxide) korrelierbar, so daß derzeit dieser Gleichgewichtsansatz bei den toxischen Metallen nicht verwertbar zu sein scheint [36].
- c Polare organische Substanzen (z. B. Phenole, Polymere mit funktionellen Gruppen, oberflächenaktive Substanzen), die in ihrem spezifischen Adsorptionsverhalten weitge-

hend unbekannt sind und u. a. durch die Anionen- und Kationenaustauschkapazität und Oberflächenladungsdichte als Funktion von pH-Wert und komplexeren Eigenschaften so nachhaltig beeinflusst werden, daß der K_D -Ansatz z. Z. nicht in Frage kommt.

2.2.4 Sediment/Organismen-Gleichgewichte

Neben der Messung von Wasserlöslichkeit, Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient und Bodenadsorptionskonstante (K_D) ist der Biokonzentrationsfaktor (BDF) ein wichtiger Parameter zur Charakterisierung der Verteilung von organischen Schadstoffen in aquatischen Systemen [37]. Alle vorgenannten Faktoren sind miteinander verknüpft und konkurrieren teilweise untereinander. Die Voraussage der maximalen Konzentration von unpolaren Schadstoffen in Organismen baut auf die Verteilung (Verteilungskoeffizient PF) zwischen organischem Kohlenstoff im Sediment und Lipiden in den Organismen [38].

3 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:

- 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 Wasser-Sediment-Suspensionen die entsprechenden Verhältnisse (pH-Wert, Salzgehalt, Temperatur, Sauerstoffgehalt) im natürlichen Gewässer angenähert 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 variiert werden, welche so einerseits die maximal möglichen Konzentrationen im Eluat und andererseits die maximale Eluierbarkeit erfassen [39, 40, 41]. Während diese Experimente bisher meist im Labormaßstab durchgeführt wurden, können die natürlichen Umgebungsbedingungen am besten in großvolumigen Tankexperimenten (in-situ) simuliert werden [42, 43].
- c) Langfristige Veränderungen der Schadstoffbindung, z. B. durch diagenetische Effekte. Eine wesentliche Rolle für die langfristige Schwermetallremobilisierung spielen saure Niederschläge oder eine Oxidation sulfidischer Bestandteile in den Ablagerungen.

Eine Abschätzung der Mobilität von Schwermetallen in Sedimenten wird vorzugsweise durch chemische Laugung, wie z. B. mit verdünnten Mineralsäuren, vorgenommen. Einen Überblick über diese Verfahren und ihre Probleme im Hinblick auf die Bewertung der Bioverfügbarkeit von Schwermetallen geben *Campbell* u. a. [24].

Durch das Lösen mit verdünnten Säuren werden im wesentlichen nur die sog. „nicht-residualen“, potentiell remobilisierbaren Schwermetallanteile erfaßt. Zu diesen Anteilen gehören vor allem die anthropogen eingetragenen Schwermetalle, die an den Partikeloberflächen aus der Wasserphase adsorbiert und noch nicht im geologischen Kreislauf minerali-

siert wurden. Die in Mineralen fixierten, sog. „residualen“ Anteile sind auch langfristig nicht mehr verfügbar. Das Langzeitverhalten von Schadstoffen in Schlämmen läßt sich noch besser durch die Anteile typischer Bindungsformen charakterisieren. Die Auswahl der Elutionsmedien sollte sich an der speziellen Problemstellung bzw. Zielsetzung orientieren [44], doch gibt es eine gewisse Standardfolge, bei der fünf bis sechs Gruppen von Bindungsformen nacheinander abgetrennt werden [45]. Die dabei gewonnenen „Fraktionen“ entsprechen allerdings nur in Ausnahmefällen einer bestimmten Schwermetallphase, sonst sind sie durch die Wahl des Auslaugungsmediums und die speziellen Versuchsbedingungen definiert. Allgemein simuliert jedoch das Elutionsmittel bereits eine bestimmte – möglicherweise eben erst langfristig wirksame – Umweltbedingung. So können z. B. durch die Anwendung oxidierender Reagenzien der Abbau der organischen oder sulfidischen Fraktion oder durch die Anwendung reduzierender Lösungen die Bedingungen bei der Bildung anaerober Milieus nach der Ablagerung im Sediment simuliert werden. Durch die Acetatpuffer können dagegen die Bedingungen nachgeahmt werden, die bei der Versauerung auftreten.

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 [46]. 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.

4 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. Einer der wichtigsten Faktoren zur Beurteilung schädlicher Auswirkungen bei der Baggerung oder Umlagerung kontaminierter Sedimente ist der pH-Wert. Die pH-Werte in Fließgewässern liegen meist im neutralen Bereich. Neben dem Eintrag saurer Niederschläge können vor allem Redoxänderungen, z. B. durch Oxidation von Ammonium und sulfidischen Verbindungen, zu einer Absenkung des pH-Wertes führen und damit eine Remobilisation feststoffgebundener Schwermetalle begünstigen. Es gibt Hinweise, daß solche pH-Wert-Absenkungen, selbst wenn sie nur in Mikrozonon des Sedimentkörpers stattfinden und daher nur schwer zu messen sind, einen deutlichen Transfer von Schwermetallen an Substanzen mit besonders reaktiven Oberflächen (z. B. Algen) bewirken. Dadurch kann es zu einer Umverteilung von Schadstoffen in Richtung biologischer Feststoffkomponenten kommen.

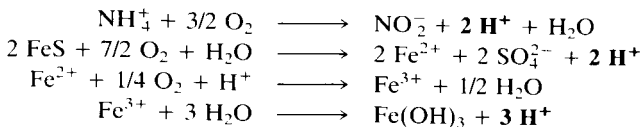
Eine bedeutende Rolle spielt dabei der Gehalt an Puffersubstanzen im Sediment. Je größer die Pufferkapazität, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit, daß durch chemische Änderungen des Sedimentmilieus der pH-Wert beeinflußt wird. Die Pufferkapazität läßt sich durch Titration mit Säure relativ leicht ermitteln. Dabei wird der Verbrauch an Säureäquivalenten in mmol/g Feststoff in einem bestimmten pH-Bereich gemessen, wobei man eine charakteristische Titrationskurve erhält.

Eine einfache und schnelle Charakterisierung kann mit Hilfe eines von uns vorgeschlagenen Testverfahrens vorgenommen werden: Zehnprozentige Sedimentsuspensionen werden in destilliertem Wasser (pH_0) bzw. in der Säureäquivalent-Konzentration, 0,1 mol/l, (pH_x) eine Stunde lang geschüttelt und dann die pH-Werte gemessen. Die Differenz der beiden pH-Werte (ΔpH) zeigt das Hauptpuffervermögen an, obwohl langsam reagierende Pufferkomponenten mit dieser Methode nicht erfaßt werden:

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_0 - \text{pH}_x$$

Für gut gepufferte Sedimente (z. B. aus dem Neckar) wird die Differenz weniger als 2 pH-Wert-Stufen betragen, während sie für mäßig gepufferte Systeme bei 2 bis 4 pH-Wert-Stufen und für gering gepufferte Materialien (z. B. aus dem Hamburger Hafen) bei mehr als 4 pH-Wert-Stufen liegt.

Mit Hilfe solcher Testverfahren lassen sich pH-Wert-Änderungen gut abschätzen und damit, bei gleichzeitiger Messung der Schwermetalle, Vorhersagen über das mittel- bis langfristige Freisetzungspotential treffen. Eine kurzfristige Mobilisierung kann vor allem dann stattfinden, wenn die Pufferkapazität eines Sedimentes gering und das „Säurepotential“ hoch ist. Unter „Säurepotential“ verstehen wir die Freisetzung von Wasserstoffionen, wie z. B. bei der Oxidation anoxischer Sedimente u. a. in folgenden Reaktionen stattfinden kann:



Als einfacher Test bietet sich hier die Oxidation der anoxischen Sedimentprobe durch Einblasen von Luft oder Sauerstoff an und die Bestimmung der pH-Wert-Differenz zwischen Originalsediment und oxidierter Probe:

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{anoxisch}} - \text{pH}_{\text{oxisch}}$$

Je größer diese Differenz ist, desto größer ist das kurzfristige Freisetzungspotential bzw. die Möglichkeit eines Transfers von Schwermetallen bei Baggerarbeiten, Umlagerungen oder anderen Prozessen, bei denen anoxische Sedimente mit sauerstoffreichem Wasser oder – bei der Lagerung an Land – mit Luft in Kontakt kommen.

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 u. a. [45] 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 Gehalt des hierbei gelösten Schwefels entspricht dem bei der Ablagerung oxidierbaren Sulfidanteil und stellt somit auch ein Maß für freiwerdende Säure dar. Der Ca-Gehalt trägt dagegen wie oben diskutiert zur Abpufferung der freiwerdenden H^+ -Ionen bei. Bei der Reaktion von FeS entstehen 3 H^+ -Ionen; durch die Calciumanteile werden 2 H^+ -Ionen abgepuffert. Die potentielle Acidität eines anoxischen Schlammes läßt sich daher in erster Näherung aus den entsprechenden S- und Ca-Konzentrationen durch einen Aciditätsindex (I_{Ac}) ermitteln:

$$I_{Ac} = \log \frac{2 c [Ca]}{3 c [S]} = \Delta pH$$

Negative Werte stellen direkt die potentielle pH-Wert-Erniedrigung nach der Ablagerung dar. Positive I_{Ac} -Werte dagegen belegen die Pufferkapazität des Schlammes gegenüber Versauerung. Versuchsansätze zur Prognose des „Säurebildungspotentials“ von sulfidhaltigen Bergbauabfällen wurden von *Sobek* u. a. [47] sowie von *Bruynesteyn* u. a. [48, 49] beschrieben.

5 Anwendungsbeispiele für Stichproben aus fünf Flüssen

Die praktische Anwendbarkeit von Sedimentqualitätskriterien ist unterschiedlich weit vorgeschritten. Während eine Klassifizierung über Gleichgewichtsbedingungen und die Porenwasserzusammensetzung noch weitere Vorarbeiten und Diskussionen erforderlich macht, könnten zwischenzeitlich vor allem Modifikationen des „Background-Ansatzes“ zur Anwendung kommen. Zur Verdeutlichung sind nachstehend in einem Vergleich von Sedimentproben aus fünf großen Flüssen in der Bundesrepublik Deutschland drei Ansätze wiedergegeben, die bei unserem derzeitigen Wissensstand eine unmittelbare zahlenmäßige Bewertung erlauben:

5.1 Faktor der Geoakkumulation

Der „ I_{geo} -Ansatz“ von *Müller* [16] unterscheidet sich positiv von anderen Klassifikationen, indem er konsequent eine exponentielle Abstufung einhält. Es ist jedoch anzunehmen, daß angesichts des weiter fortgeschrittenen Wissens die Akzeptanz für solche „Einfachkriterien“ nicht mehr vorhanden ist. Es ist vielmehr notwendig, die Kriterien der „Toxizität“ (inkl. „Persistenz“) bzw. „Mobilisierbarkeit“ für die einzelnen Elemente zu berücksichtigen.

Tabelle 4. Index der Geoakkumulation nach Müller [16] für Sedimente aus fünf Flußbeispielen. $I_{Geo} = \log A_n/B_n \times 1.5$.

	Neckar	Main	Rhein	Elbe	Weser
Kupfer	0	1	2	2	0
Blei	1	2	2	2	2
Zink	1	2	3	4	2
Cadmium	3	2	6	4	4
Quecksilber	0	1	4	6	1
Mittelwert	1.0	1.6	3.4	3.3	1.8

5.2 Einbeziehung der „toxischen Wirkung“

In der Tabelle 5 sind die Anreicherungsfaktoren der einzelnen Elemente mit dem jeweiligen Faktor für die toxische Wirkung, abgeleitet von dem EC_{50} -Wert des standardisierten Microtox-Testsystems, multipliziert worden. Es ist in diesem System inbegriffen, daß ein anthropogener Eintrag von Cadmium und Quecksilber besonders stark zu Buche schlägt. Die Probe aus der Elbe erhält diesmal den höchsten Belastungsindex.

Tabelle 5. Anreicherungsfaktor x Toxizitätsfaktor („Microtox“).

		Neckar	Main	Rhein	Elbe	Weser
Blei	(x 1)	2	4	4	6	4
Kupfer	(x 5)	7	10	17	22	6
Zink	(x 5)	10	15	55	70	30
Cadmium	(x 10)	62	53	500	340	360
Quecksilber	(x 35)	46	98	805	2520	81
Summe		127	180	1381	2958	481

5.3 Numerische Auswertung des Faktors „Remobilisierbarkeit“

Insbesondere für die Bewertung der Sedimentkontamination bei der Umlagerung spielen kurz- und mittelfristige Freisetzungsprozesse eine wichtige Rolle. Eine Vielzahl von Untersuchungen, die mit unterschiedlichen Elutionsmitteln durchgeführt wurden, haben gezeigt, daß ein weites Spektrum der Bindungsfestigkeit 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. Wie in den vorgenannten Beispielen lassen sich die „Element-Indizes“ zu einem „Proben-Index“ aufsummieren, der einen Vergleich des Risiko-Potentials ermöglicht. Auch hier ergibt sich die gleiche Reihenfolge des Belastungszustandes wie in den vorgenannten Kriterienbeispielen. 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.

5.4 pH-Wert-Titrationen ausgewählter Flußsedimente

Die Ergebnisse von Titrationen mit Salpetersäure, $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$, zur Ermittlung der Pufferkapazitäten zeigt Bild 2 an drei Sedimentbeispielen. Es handelt sich um relativ schwach gepufferte Sedimente, die in Suspensionen von jeweils 100 g/l eingesetzt wurden.

Tabelle 6. Elutions-Index, ermittelt durch die austauschbaren Anteile mit Ammoniumacetat-Lösung, $c(\text{CH}_3 \cdot \text{COONH}_4) = 1 \text{ mol/l}$; bezogen auf Rhein-Background: Cu = 51 mg/kg, Pb = 30 mg/kg, Zn = 115 mg/kg, Cd = 0.3 mg/kg (Werte mit 100 multipliziert).

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

Die Titrationskurve für das Rheinsediment zeigt im pH-Wert-Bereich zwischen 5.5. und 6 ein kleines Plateau, welches auf einen geringen Carbonatgehalt hinweist, der aber nach Zugabe von 80 mmol Säureäquivalenten verbraucht ist. Im Gegensatz dazu fallen die Titrationskurven für die beiden Elbesedimente stetig ab, da der Gehalt an Carbonaten fast zu vernachlässigen ist.

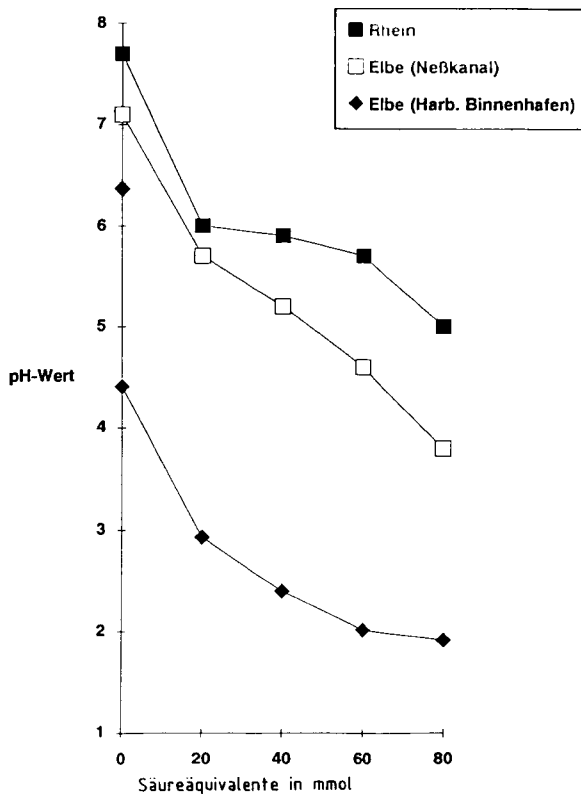


Bild 2. Veränderung der pH-Werte (Titrationskurven) von Suspensionen (100 g/l) von Sedimentproben aus Rhein und Elbe nach Zugabe von Salpetersäure, $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$.

Bei den Elbesedimenten fällt auf, daß die Probe aus dem Harburger Binnenhafen einen Anfangs-pH-Wert von 4.3 besitzt. Es handelt sich um ein etwa 1 Jahr altes, ursprünglich sulfidreiches Material, welches im feuchten Zustand gekühlt aufbewahrt wurde und in dieser Zeit aufgrund des hohen Säurepotentials und der geringen Pufferkapazität versauerte. Entsprechende pH-Werte werden auch auf Hamburger Hafenschlickspülfeldern gemessen [50]. Der pH-Kurvenverlauf der beiden Elbeproben zeigt, daß sich Sedimente aus demselben Gewässerbereich sehr unterschiedlich verhalten können.

6 Ausblick

Im Vergleich zu dem Stand der Diskussion von Ende 1986, wie er in dem Bericht des Fachausschusses „Gewässersedimente“ wiedergegeben wurde [1], sind Fortschritte bei der Entwicklung von Sedimentqualitätskriterien erzielt worden. In bestimmten Teilaspekten der Sedimentproblematik, beispielsweise für die Umlagerung von kontaminierten Flußsedimenten, könnten vorläufige Bewertungen vorgenommen werden.

Während die Kriterienansätze über Gleichgewichtsverteilungen wegen der noch offenen Fragen bei der Beschreibung von Metallwechselwirkungen [51, 52] 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 zeigten, 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 können, kommt dieser Ansatz z. Z. als Primärkriterium nicht in Frage. Es sollte jedoch auf die schweizerische Verordnung über Schadstoffe im Boden vom 9. Juli 1986 hingewiesen werden, die Richtwerte für Spurenmetalle nicht nur als Gesamtgehalte, sondern für einige Beispiele auch als Konzentrationen im NaNO_3 -Auszug auflistet. Anhang zu Artikel 5 der schweizerischen Verordnung über Schadstoffe im Boden (VSBo) vom 9. Juni 1986 gibt folgende Richtwerte für lösliche Schadstoffkonzentrationen des Bodens (Natriumnitrat, $c = 0,1 \text{ mol/l}$; Gewichtsverhältnis von Bodenprobe zu Lösemittel beträgt 1 zu 2,5): $\text{Pb} = 1,0 \text{ } \mu\text{g/g}$; $\text{Cd} = 0,03 \text{ } \mu\text{g/g}$; $\text{Cu} = 0,7 \text{ } \mu\text{g/g}$; $\text{Ni} = 0,2 \text{ } \mu\text{g/g}$; $\text{Zn} = 0,5 \text{ } \mu\text{g/g}$.

Eine andere Seite der Kriterienentwicklung, die Beschreibung der potentiellen Veränderungen der Substrateigenschaften, wurde hier erstmals vorgestellt. Auch dieser Ansatz schließt generell an die Entwicklungen bei der Bewertung des „Filtersystems Boden“ [53] an, wo z. Z. versucht wird, die relative Bindungsstärke von Schwermetallen und die Gefährdung des Grundwassers durch Einflußgrößen wie „pH-Wert“, „Humusgehalte“ und „Fe-Oxid-Anteile“ abzuschätzen. Für das System „Sediment“ spielen die Veränderungen der pH-Werte als Folge der Oxidation von Sulfidkomponenten eine vorrangige Rolle. Wir haben deshalb vorgeschlagen, einen Ansatz für die Bewertung des „Säurebildungspotentials“ zu übernehmen, der für die Prognose von sauren Berghaldenlösungen entwickelt wurde [54].

Bei der weiteren Entwicklung der Methoden für eine Prognose der pH-Werte, die im Verlauf der Sediment-„Diagenese“ auftreten können, sollte es möglich sein, auch die entsprechenden Lösungsanteile von Metallen (und ionischen organischen Substanzen)

abzuschätzen. Für anorganische Systeme liegen entsprechende Modelle vor, doch werden mittelfristig die Unsicherheiten über den Einfluß organischer Komponenten bestehen bleiben.

Das Hauptziel bei der Entwicklung von Sedimentqualitätskriterien ist die Beurteilung des Gefährdungspotentials für Organismen. Eine wichtige Aufgabe bei der zukünftigen Kriterienentwicklung wird es deshalb sein, die Daten aus den chemischen Ansätzen mit den Informationen aus biologischen Tests zu verbinden. In diesem Zusammenhang sei auch auf die Versuche hingewiesen, Toxizitäts-„Screening“-Tests – z. B. Microtox-, ATP-TOX- und Gentoxizitätstests – auf Sedimentextrakte anzuwenden [55].

Literatur

- [1] Förstner, U. u. a.: Qualitätskriterien für Gewässersedimente – Allgemeine Problematik und internationaler Stand der Diskussion. *Z. Wasser Abwasser Forsch.* 20, 54–59 (1987).
- [2] Chapman, G. u. a.: 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.
- [3] Koch, R.: Struktur-Analogie-Beziehungen in der Ökotoxikologie. *Vom Wasser* 61, 92–98 (1983).
- [4] Alden, R. W. u. Butt, A. J.: Statistical classification of the toxicity and polynuclear aromatic hydrocarbon contamination of sediments from a highly industrialized seaport. *Environ. Toxicol. Chem.* 6, 673–684 (1987).
- [5] Krebs, F.: Der pT-Wert – ein gewässertoxikologischer Klassifizierungsmaßstab. *GIT Fachz. Lab.* 4, 293–296 (1988).
- [6] Ongley, E. D. u. a.: Is water a relevant sampling medium for toxic chemicals? An alternative environmental sensing strategy. *J. Environ. Qual.* 17, 391–401 (1988).
- [7] Chapman, P. M.: Sediment quality criteria from the sediment quality triad: An example. *Environ. Toxicol. Chem.* 5, 957–964 (1986).
- [8] Long, E. R. u. 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).
- [9] Chapman, P. M. u. a.: Four independent approaches to developing sediment quality criteria yield similar values for model contaminants. *Environ. Toxicol. Chem.* 6, 723–725 (1987).
- [10] Anderson, J. u. a.: Biological effects, bioaccumulation, and ecotoxicology of sediment-associated chemicals. In: K. L. Dickson, A. W. Maki u. W. A. Brungs (Hrsg.): *Fate and Effects of Sediment-Bound Chemicals in Aquatic Systems*. S. 267–295. Pergamon Press, New York 1987.
- [11] Thomas, R. L. (Hrsg.): *Ecological Effects of In Situ Sediment Contaminants*. Hydrobiologia, Bd. 149. Dr. W. Junk Publ., Dordrecht 1987.
- [12] Ahlf, W. u. Munawar, M.: Biological assessment of environmental impact of dredged material. In: Salomons, W. und Förstner, U. (Hrsg.): *Chemistry and Biology of Solid Waste – Dredged Material and Mine Tailings*. S. 126–142. Springer-Verlag Berlin 1988.
- [13] JRB Associates, McLean/Virginia: Background and Review Document on the Development of Sediment Criteria. Sept. 30, 1984, EPA Contract No. 68-01-6388. 32 S. (1984).
- [14] De Groot, A. J., Zschuppe, K. H. u. Salomons, W.: Standardization of methods of analysis for heavy metals in sediments. In: P. Sly (Hrsg.): *Sediment/Freshwater Interaction*. Hydrobiologia 91/92, 689–696 (1982).
- [15] Hellmann, H.: Korngrößenverteilung und organische Spurenstoffe in Gewässersedimenten und Böden. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 316, 286–289 (1983).

- [16] Müller, G.: Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins – Veränderungen seit 1971. *Umschau* 79, 778–783 (1979).
- [17] Van Veen, H. J. u. Stortelder, P. B. M.: Erforschung belasteter Sedimente in den Niederlanden. In: K. H. Wolf, W. J. Van Den Brink und F. J. Colon (Hrsg.): *Altlastensanierung '88*. S. 1297–1309. Kluwer Academic Publ., Dordrecht (1988).
- [18] Hakanson, L.: An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Res.* 14, 975–1001 (1980).
- [19] Hakanson, L.: Aquatic contamination and ecological risk. *Water Res.* 18, 1107–1118 (1984).
- [20] Walker, J. D.: Effects on microorganisms. *J. Water Pollut. Control Fed.* 60, 1106–1121 (1988).
- [21] Carignan, R., Rapin, F. u. Tessier, A.: Sediment porewater sampling for metal analysis: a comparison of techniques. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 2493–2497 (1985).
- [22] Schwedhelm, E., Vollmer, M. u. Kersten, M.: Bestimmung von Konzentrationsgradienten gelöster Schwermetalle an der Sediment/Wasser-Grenzfläche mit Hilfe der Dialysetechnik. *Fres. Z. Anal. Chem.* 332, 756–763 (1988).
- [23] Kemp, P. F. u. Swartz, R. C.: Acute toxicity of interstitial and particle bound cadmium to a marine infaunal amphipod. *Mar. Environ. Res.* 26, 135–153 (1988).
- [24] Campbell, P. G. C. u. a.: *Biologically Available Metals in Sediments*. CNRC Publ. No. NRC 27694, Ottawa, Canada, 298 S. (1988).
- [25] Förstner, U.: Chemische Aspekte des Schwebstofftransportes. DFG-Rundgespräch „Hydromechanische und chemische Aspekte des Schwebstofftransportes in (gestauten) Fließgewässern. Heidelberg. 25./26. Juni 1987.
- [26] 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.
- [27] Calmano, W.: Untersuchungen über das Verhalten von Spurenelementen an Rhein- und Main-schwebstoffen mit Hilfe radioanalytischer Methoden. Dissertation Darmstadt 1979.
- [28] Connor, D. J. u. Connolly, J. P.: The effect of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient. *Water Res.* 14, 1517–1523 (1980).
- [29] Voice, T. C., Rice, C. P. u. Weber, W. J. jr.: Effects of solids concentrations on the sorptive partitioning of hydrophobic pollutants in aquatic systems. *Environ. Sci. Technol.* 17, 513–518 (1983).
- [30] Schoer, J. u. Förstner, U.: Chemical forms of artificial radionuclides and their stable counterparts in sediments. *Proc. Int. Conf. „Environmental Contamination“*, London. S. 738–745 (1984).
- [31] Lion, L. W., Altmann, R. S. u. 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).
- [32] DiToro, D. M. u. Horzempa, L. M.: Reversible and resistant components of PCB adsorption-desorption: Isotherms. *Environ. Sci. Technol.* 16, 594–602 (1982).
- [33] Isaacson, P. J. u. Frink, C. R.: Nonreversible sorption of phenolic compounds by sediment fractions: The role of sediment organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 18, 43–48 (1984).
- [34] Oliver, B. G. u. Nicol, K. D.: Chlorobenzenes in sediments, water, and selected fish from Lakes Superior, Huron, Erie, and Ontario. *Environ. Sci. Technol.* 16, 532–536 (1982).
- [35] Karickhoff, S. W.: Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere* 10, 833–846 (1981).
- [36] Förstner, U., Calmano, W. u. Schoer, J.: Verteilung von Spurenmetallen zwischen Lösung und Feststoffen – aktuelle Fragen der Gewässergüte-Praxis an die Sedimentforschung. *Vom Wasser* 64, 1–16 (1985).
- [37] Mackay, D.: Correlation of bioconcentration factors. *Environ. Sci. Technol.* 16, 274–278 (1982).
- [38] Lake, J. L., Rubinstein, N. u. Pavignano, S.: Predicting bioaccumulation: Development of a simple partitioning model for use as a screening tool for regulating ocean disposal of waste. In:

- Dickson, K. L., Maki, A. W. und Brungs, W. A. (Hrsg.): Fate and Effects of Sediment-Bound Chemicals in Aquatic Systems. S. 151–166. Pergamon Press, New York 1987.
- [39] Brannon, J. M., Plumb, R. H. u. Smith, I.: Long-term release of heavy metals from sediments. In: R. A. Baker (Hrsg.): Contaminants and Sediments. Bd. 2. S. 221–233. An Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich. 1980.
- [40] Van der Sloot, H. A., Piepers, O. u. Kok, A.: Standard Leaching Test for Combustion Residues. Studiegroup Ontwikkeling Standaard Uitlogtesten Verbrandingsresiduen, Petten Niederlande. BEOP-25, 1985.
- [41] Ham, R. K. u. a.: Die Entwicklung eines Auslaugtests für Industrieabfälle. Müll und Abfall 12, 212–220 (1980).
- [42] Schulz-Baldes, M., Rehm, E. u. Farke, H.: Field experiments on the fate of lead and chromium in an intertidal benthic mesocosm, the Bremerhaven Caisson. Mar. Biol. 74, 307–318 (1983).
- [43] Santschi, P. H.: The MERL mesocosm approach for studying sediment-water interactions and ecotoxicology. Environ. Technol. Lett. 6, 335–350 (1985).
- [44] Förstner, U.: Chemical forms and reactivities of metals in sediments. In: R. Leschber, R. D. Davis u. P. L'Hermite (Hrsg.): Chemical Methods for Assessing Bio-Available Metals in Sludges and Soils. S. 1–31. Elsevier Applied Science Publ. London, 1985.
- [45] Tessier, A., Campbell, P. G. C. u. Bisson, M.: Sequential, extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem. 51, 844–851 (1979).
- [46] Schoer, J. u. Förstner, U.: Abschätzung der Langzeitbelastung von Grundwasser durch die Ablagerung metallhaltiger Feststoffe. Vom Wasser 69, 23–32 (1987).
- [47] Sobek, A. A. u. a.: 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. u. 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. u. Hackl, R. P.: Evaluation of acid production potential of mining waste materials. Miner. Environ. 4, 5–8 (1984).
- [50] Herms, U. u. Tent, U.: Schwermetallgehalte im Hafenschlick sowie in landwirtschaftlich genutzten Hafenschlickspülfeldern im Raum Hamburg. Geol. Jb. F12, 3–11, 1982.
- [51] Honeyman, B. D. u. 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).
- [52] 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).
- [53] Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau (Hrsg.): Filtereigenschaften des Bodens gegenüber Schadstoffen. Teil I: Beurteilung der Fähigkeit von Böden, zugeführte Schwermetalle zu immobilisieren. Bearbeitet vom DVWK-Fachausschuß „Standort und Boden“. DVWK-Merkblätter zur Wasserwirtschaft H. 212, S. 8 (1988).
- [54] Ferguson, K. D. u. Erickson, P. M.: Pre-mine prediction of acid mine drainage. In: Salomons, W. u. Förstner, U. (Hrsg.): Environmental Management of Solid Waste – Dredged Material and Mine Tailings. S. 24–43. Springer-Verlag Berlin 1988.
- [55] Dutka, B. J. u. a.: Use of microbial and toxicant screening tests for priority site selection of degraded areas in water bodies. Water Res. 22, 503–510 (1988).