

Entwicklung von Sedimentqualitätskriterien, insbesondere für die Umlagerung in Gewässern

U. Förstner, W. Ahlf, W. Calmano & M. Kersten
Arbeitsbereich Umweltschutztechnik, TU Hamburg-Harburg
Eißendorferstr. 40, 2100 Hamburg 90

1. Einleitung

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. Eine Bestandsaufnahme des Fachausschusses "Gewässersedimente" der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker [1] 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 langfristig "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.

2. Biologische und chemisch-numerische Kriterienansätze

Grundsätzlich ist zwischen biologischen und chemisch-numerischen Kriterien zu unterscheiden [2]:

<i>Biologische Kriterien</i>	<i>Chemisch-numerische Kriterien</i>
- Naturbeobachtungen	- "Background"-Ansatz
- Biotests mit Originalsedimenten	- Porenwasserzusammensetzung
	- Sediment/Wasser-Gleichgew.
- Biotests mit dotierten Sedimenten	- 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.

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.

3. Abschätzung der 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 [3]. Unser Vorschlag [4] bewertet in erster Linie die kurzfristig verfügbaren, kationenaustauschbaren Anteile. Darüber hinaus können auch die mittelfristig, z.B. durch Versauerung, remobilisierbaren Anteile in weiteren Extraktionsschritten zur Bewertung herangezogen werden. Die Beispiele in Tabelle 1 zeigen eine besonders starke Freisetzung von Cadmium aus den Sedimenten des Rheins.

4. Entwicklung biologischer 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 [5].

Tabelle 1 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 x 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	-
<i>Summe oxisch</i>	<i>38</i>	<i>40</i>	<i>261</i>	<i>68</i>	<i>10</i>
(anoxisch	0.5	0.3	8	>4	4)

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 [6]. Die WES unterscheidet in ihren Fließdiagrammen zur Entscheidungsfindung für Baggergutbehandlungen einen biologischen Einfluß auf die Benthoslebensgemeinschaften 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 Schadeffekte 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.

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 [7]. Doch liegt es nahe für Standardeluat die gleichen Tests zu verwenden, so daß jeder Biotest aus dem Testschema für Abwässer übernommen werden kann. Wichtig ist die Berechnung der Mischungsverhältnisse in Freilandsituationen [6].

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 [8]. Sie sollen eine allgemeingültige Aussage im Vergleich zu Freilanduntersuchungen zulassen, aber einfacher und kostengünstiger sein und in-situ durchführbar [9]. Dabei können biologische Untersuchungen den chemischen Analysenaufwand verringern, wenn Bioassays als Screening-Methode einer chemischen Analyse benutzt werden [10]. Allgemeine Übereinstimmung besteht über die Erfassung aller biologischen Prüfparameter, die nur mit einer "test battery" erreicht werden kann [11, 12]. Die möglichen Responsedaten 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.

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. [13] aufgelistet:

- a) vollständige Extraktion der Schadstoffe
- b) Porenwasserextraktion
- c) Auszug herstellen (Eluat)
- d) Differenzierte Extraktion, um bestimmte Klassen an Schadstoffen 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). 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. DMSO) alle Extrakte aus dem Untersuchungsgebiet als toxisch klassifiziert wurden [14]. 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 cancerogenen Substanzen kann auch erfolgreich für Sedimentextrakte eingesetzt werden [15]. Giesy et al. [16] 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 [17]. 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 [18]. Dennoch erscheint eine Ergänzung von Testkombinationen durch mikrobielle Tests sinnvoll, da diese sowohl im Labor als auch im Freiland einfach durchzuführen sind [12]. Bei diesen Freilanduntersuchungen änderte sich die Toxizität über die Zeit, d. h. eine Kartierung ist nicht verläßlich für längere Zeiten.

Literatur

- [1] 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)
- [2] 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)
- [3] Förstner, U.: Contaminated Sediments. Lecture Notes in Earth Sciences No. 21. Springer-Verlag Berlin 1989
- [4] Förstner, U., W. Calmano, W. Ahlf, M. Kersten: Ansätze zur Beurteilung der "Sedimentqualität" in Gewässern. Vom Wasser 73, 25-42 (1989)
- [5] Förstner, U., W. Ahlf, W. Calmano: Entwicklung von Qualitätskriterien für Gewässersedimente. In: Wagner, R. (Hrsg.) Wasserkalender 1990, Jahrbuch für das gesamte Wasserfach. 24. Jahrg., S. 92-114. Erich Schmidt Verlag 1989
- [6] Lee, C.R., R.K. Peddicord: 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
- [7] Blaise, S., G. Sergy, P. Wells, N. Bermingham, R. Van Coillie: Biological testing - development, application, and trends in Canadian environmental protection laboratories. Toxicol. Assess. 3, 385-406 (1988)
- [8] Burton, G.A., B.L. Stemmer: Evaluation of surrogate tests in toxicant impact assessments. Toxicol. Assess. 3, 255-269 (1988)
- [9] Burton, G.A., G.R. Lanza: Aquatic microbial activity and macrofaunal profiles of an Oklahoma stream. Water Res. 21, 1173-1182 (1987)

- [10] Ongley, E.D., D.A. Birkholz, J.H. Carey, M.R. Samoiloff: Is water a relevant sampling medium for toxic chemicals? An alternative environmental sensing strategy. *J. Environ. Qual.* 17, 391-401 (1988)
- [11] Dutka, B.J., K. Jones, K.K. Kwan, H. Bailey, R. McInnis: Use of microbial and toxicant screening tests for priority site selection of degraded areas in water bodies. *Water Res.* 22, 503-510 (1988).
- [12] Burton, G.A.: Evaluation of seven sediment toxicity tests and their relationships to stream parameters. *Toxicol. Assess.* 4, 149-159 (1989).
- [13] Giesy, J.P., R.L. Graney, J.L. Newsted, C.J. Rosiu, A. Benda, R.G. Kreis Jr., F.J. Horvath: Comparison of three sediment bioassay methods using Detroit River sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 7, 483-498 (1988).
- [14] Dutka, B.J., K.K. Kwan: Battery of screening tests approach applied to sediment extracts. *Toxicol. Assess.* 3, 303-314 (1988)
- [15] Xu, H., B.J. Dutka, K.K. Kwan: Genotoxicity studies on sediments using a modified SOS Chromotest. *Toxicol. Assess.* 2, 79-87 (1987)
- [16] Giesy, J.P., C.J. Rosiu, R.L. Graney, J.L. Newsted, A. Benda, R.G. Kreis Jr., F.J. Horvath: Toxicity of Detroit River sediment interstitial water to the bacterium *Photobacterium phosphoreum*. *J. Great Lakes Res.* 14, 502- 513 (1988)
- [17] Dahm, M.: Biologische Bewertung von Sedimenten aus dem Hamburger Hafen mit Hilfe eines modifizierten Algen-Wachstumstest. Diplomarbeit, Fachhochschule Hamburg 1989
- [18] Ross, P.E., M.S. Henebry: Use of four microbial tests to assess the ecotoxicological hazard of contaminated sediments. *Toxicol. Assess.* 4, 1-21 (1989)