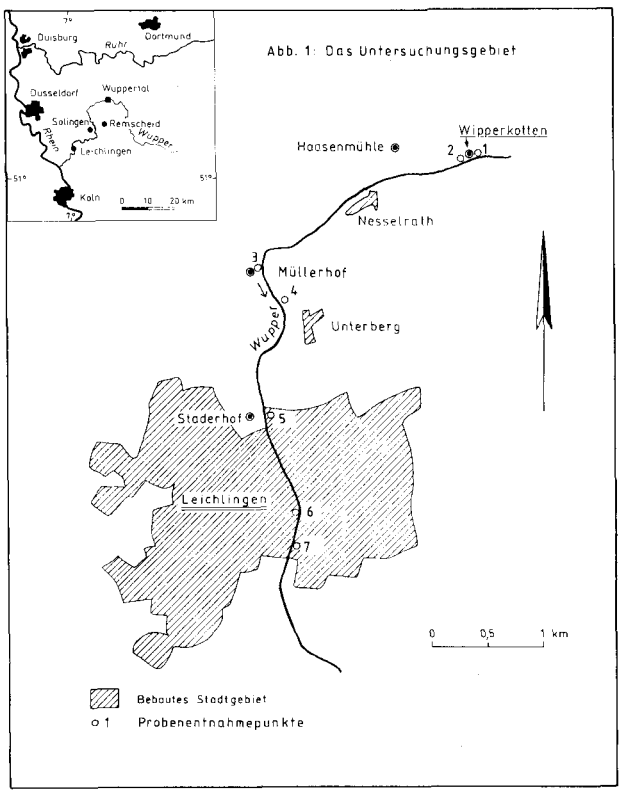
Jber. naturwiss. Ver. Wuppertal 45 101—113 Wuppertal, 1. 4. 1992

Die Belastung der Sedimente der unteren Wupper mit organischen Schadstoffen

REINHARD GAIDA, MICHAEL REINARTZ und KLAUS SPONA
Mit 10 Abbildungen

Zusammenfassung
Die Sedimente der unteren Wupper wurden erstmals auf ihren Gehalt an organischen Schadstoffen hin analysiert. Die Belastung mit Bioziden aus der Gruppe der Chlorierten Kohlenwasserstoffe ist relativ gering; DDT und Hexachlorbenzol sind allerdings mehrfach nachweisbar. Problematisch ist die Konzentration von höherchlorierten Polychlorierten Biphenylen und Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen [insbesondere Benzo(a)pyren und Fluoranthen]. Die Korrelation der Gehalte an DDT, PCB, PAK und Schwermetallen ist hoch.



1. Einleitung

In der Bundesrepublik Deutschland gewinnt neben der Schwermetallproblematik die Anreicherung von Organischen Schadstoffen in Flußsedimenten zunehmend an Bedeutung. Zu dieser Thematik liegen bislang nur wenige Untersuchungen vor. Im Auftrag der Notgemeinschaft abwassergeschädigter bergischer Bäche und der unteren Wupper e. V. (NAG) analysierte die Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt Bonn (LUFA; Herr Dr. G. OFFENBÄCHER) Hochwassersedimente der unteren Wupper auf ihre Belastung mit Organischen Schadstoffen. Hiermit wird eine Auswertung der ermittelten Daten vorgelegt, die uns von Herrn H. RODENKIRCHEN und von Herrn W. BAULMANN (beide NAG) freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurden.

Die Proben wurden 1988 rezenten Hochwassersedimenten zwischen Wipperkotten (südlich von Solingen) und Leichlingen entnommen (vgl. Abb. 1).

Folgende Schadstoffgruppen wurden untersucht:
1. Chlorierte Kohlenwasserstoffe (Chlorpestizide, CKW),
2. Polychlorierte Biphenyle (PCB) und
3. Poiyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK).

Die einzelnen Vertreter dieser Schadstoffe gelten als persistent, bioakkumulierbar und toxisch. Erfaßt wurden repräsentative Einzelkomponenten.

Die Belastung dieser und anderer Sedimente der Wupper mit Schwermetallen wurde bereits dokumentiert (GAIDA & RADTKE 1990).

2. Methoden

Die Sedimente wurden schonend bei maximal 35° C getrocknet, separat wurde eine Trockenmassebestimmung (3 h bei 105° C) durchgeführt.

Die Extraktion wurde einheitlich für alle Stoffgruppen durch 16stündiges Schütteln mit einem Aceton/Wasser-Gemisch durchgeführt. Die organische Phase wurde durch Zugabe von Kochsalz und Dichlormethan isoliert, über Natriumsulfat getrocknet und vorsichtig eingeengt (STEINWANDTER 1987).

Die Extraktreinigung („clean-up") erfolgte über Gelpermeationschromatographie (SPECHT & TILLKES 1985) und Adsorptionschromatographie an Kiesgel (STEINWANDTNER 1980). Zur sicheren Identifizierung der CKW und PCB wurde kapillargaschromatographisch mit Elektroneneinfangdetektion (ECD) an Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität („DB-5", „DB-17") gearbeitet.

Die Auswertung erfolgte über Peakhöhenmessung gegen externen Standard.

Die PAK wurde durch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) und Gradientenelution mit dem Fluoreszensdetektor bestimmt. Verwendet wurde eine PAK-Spezialsäule („Nucleosil 100 PAH-4"). Die Auswertung erfolgte auch hier über Peakhöhenmessung gegen externen Standard. Die Ergebnisse werden in mg Schadstoff je kg Sediment, bezogen auf die Trockenmasse (mg/kg TS bzw. ppm) angegeben. Weitere Informationen zur Methodik können OFFENBÄCHER 1989 und LWA 1987, 15—54, und 1988, 79, entnommen werden.

3. Ergebnisse

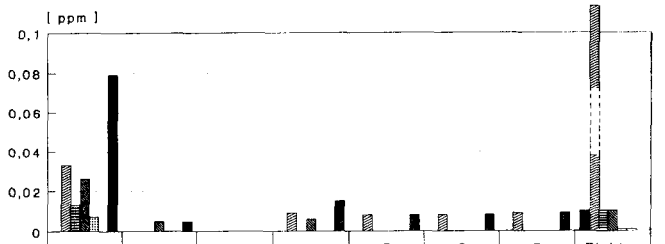
Die Ergebnisse werden in Diagrammen und Tabellen (Abb. 2—8) dargestellt.

4. Diskussion

Zunächst wird über die Herkunft des Schadstoffes und die Gesetzeslage informiert. Anschließend werden die ermittelten Werte mit Daten aus der Literatur verglichen. Da es nur relativ wenige Untersuchungen über die Akkumulation von Organischen Schadstoffen in

Abb. 2:

Chlorierte Kohlenwasserstoffe
Gehalte im Wuppersediment [ppm]
Standorte 1 - 7



	1	2	3	4	5	6	7	Richtw.
Aldrin	–	–	–	–	–	–	–	0,01
DDT u. Iso.	0,033	–	–	0,009	0,008	0,008	0,009	0,2
Heptachlor	0,013	–	–	–	–	–	–	0,01
Hexachlorbenz.	0,026	0,005	–	0,006	–	–	–	0,01
Lindan (γ-HCH)	0,007	–	–	–	–	–	–	} 0,001
HCH-Isomere	–	–	–	–	–	–	–	
Summe	0,079	0,005		0,015	0,008	0,008	0,009	

Aldrin · DDT u. Iso. · Heptachlor · Hexachlorbenz. · Lindan (γ-HCH) · HCH-Isomere · Summe

– = kein Nachweis (<0,005 ppm)
Heptachlor = Heptachlor u. -epoxid,
HCH-Isomere ohne Lindan

Abb. 3: Halbwertszeiten der Biozide im Boden

Biozid	Zeit (J.)	Quelle
Aldrin	1-4	Khan 1980, 174
DDT	3-10	Khan 1980, 174
Heptachlor	7-12	Khan 1980, 174
Hexachlorbenzol	2	Witte et al. 1989, 75
Lindan (γ-HCH)	1	Witte et al. 1989, 74
α-HCH	1	Witte et al. 1989, 74
β-HCH	8	Witte et al. 1989, 74

Flußsedimenten gibt, mußte auch auf Daten über die Belastung von Klärschlämmen und Ackerböden zurückgegriffen werden. Die auf den Abbildungen angegebenen Richtwerte entstammen der Niederländischen Liste 3 (1988; zitiert nach Bundesverband Deutscher Geologen 1990, 51). Sie geben an, welche Schadstoffmengen maximal im Boden enthalten sein sollten. Es gibt keine vergleichbare deutsche Liste.

4.1 Biozide aus der Grupe der Chlorierten Kohlenwasserstoffe

4.1.1 Aldrin

Dieses Insektizid wirkt gegen Bodenschädlinge und wurde auch als Saatgutbeizmittel verwendet. Die Pflanzenschutz-Anwendungs-Verordnungen (Pflanzenschutz-AnwV) vom 23. 7. 1971 und vom 31. 5. 1974 beschränkten die Aldrinanwendung; jene vom 19. 12. 1980 untersagte sie. Das Verbot wurde am 2. 8. 1982, 21. 3. 1986 und 27. 7. 1988 bestätigt.

In Klärschlämmen wurden im Schnitt 0,01 mg/kg (TS) bzw. ppm von Aldrin und seinem Abbauprodukt Dieldrin festgestellt (WITTE et al. 1989, 62). Bei anderen Untersuchungen von Klärschlamm (ULKEN 1987, 74) und Böden (KAMPE et al. 1988, 515) konnte der verbotene Stoff ebensowenig wie in den Wuppersedimenten gefunden werden (vgl. Abb. 2). Dies ist auch dadurch zu erklären, daß er relativ schnell abgebaut wird (siehe Abb. 3).

4.1.2 DDT (Dichlordiphenyltrichloräthan) und Isomere

Herstellung und Anwendung dieses Insektizides, das auch Holzschutzmitteln beigegeben wurde, sind in der Bundesrepublik Deutschland durch das „Gesetz über den Verkehr mit DDT (DDT-Gesetz)" vom 7. 8. 1972 weitgehend verboten.

Trotzdem konnten DDT und seine Isomere in 5 Sedimentproben nachgewiesen werden. Der Maximalwert dieses relativ beständigen Insektizides liegt bei 0,033 ppm. Zur Bewertung sollen einige Vergleichsdaten herangezogen werden.

MALISCH et al. (1981, 192) fanden in Rheinsedimenten 0,005 bis 0,180 ppm und in Neckarsedimenten 0,005 bis 0,070 ppm. In den Sedimenten Berliner Gewässer wurden bis 1,383 ppm nachgewiesen (BUCHERT et al. 1982, 15).

KAMPE, ZÜRCHER und JOBST (1988, 515) fanden in Böden durchschnittlich 0,030 ppm DDT und Isomere (nach Klärschlammanwendung: 0,058 ppm).

In Klärschlämmen wurden im Schnitt 0,080 ppm (WITTE et al. 1989, 62) bzw. 0,100 ppm (ULKEN 1987, 74) DDT und Isomere nachgewiesen.

Obwohl DDT und seine Isomere in den Wuppersedimenten weiter verbreitet sind als die anderen Biozide, muß die Belastung, im Vergleich zu den oben aufgeführten Daten, als relativ gering angesehen werden. Der Richtwert der Niederländischen Liste (s. o.) liegt ebenfalls höher als die in Wuppersedimenten angetroffenen Konzentrationen.

4.1.3 Heptachlor und HPO (Heptachlorepoxid)

Das Insektizid Heptachlor wird im Boden durch Mikroorganismen zu Heptachlorepoxid oxidiert (KHAN 1980, 150). Diese Substanz wurde 1974 teilweise und 1980 vollständig verboten. Die Pflanzenschutz-AnwV von 1982, 1986, 1988 bestätigten diese Regelung.

Heptachlor konte nur in Probe 1 (0,013 ppm) gefunden werden. WITTE, LANGENOHL und OFFENBÄCHER (1989, 62) fanden in Klärschlämmen im Schnitt 0,023 ppm; während der Stoff nach ULKEN (1987, 74) in Klärschlämmen und nach KAMPE, ZÜRCHER und JOBST (1988, 515) in Böden nicht nachweisbar war.

4.1.4 Hexachlorbenzol

Dieser Stoff wurde zu verschiedenen Zwecken verwendet: Als Fungizid (z. B. Saatbeize; Zusatz zu Holzschutzmitteln), als Flammschutzmittel, als Edukt bei organischen Synthesen und als Weichmacher für PVC. Er entsteht auch bei der Verbrennung von chlorhaltigen Produkten (z. B. Müll) oder von Holz, das mit Pentachlorphenol behandelt wurde (RIPPEN 1984, 1). Eventuell wird er auch als Metabolit des HCH-Abbaues (s. u.) im Boden gebildet (SCHACHTSCHABEL et al. 1989, 339).

Die Anwendung von Hexachlorbenzol wurde 1974 beschränkt; das Verbot erfolgte bereits 1977 und wurde in der Folgezeit bestätigt (1980, 1982, 1986, 1988). Trotzdem konnte Hexachlorbenzol dreimal nachgewiesen werden; der Maximalwert betrug 0,023 ppm.

In den Rheinsedimenten wurden durchschnittlich 0,047 ppm Hexachlorbenzol gefunden (Maximalwert: 0,180 ppm; Landesamt für Wasser und Abfall [LWA] 1990, 99f; vgl. auch 1986, 44).

Zu Beginn der achtziger Jahre lagen die Extremwerte z. T. deutlich höher: In Rheinsediment bei Ludwigshafen bei 0,210 ppm und in den Niederlanden bei 0,500 ppm. Geringer belastet wa-

ren die Ablagerungen des Neckars (maximal 0,013 ppm) und der Berliner Gewässer (max. 0,015 ppm; MALISCH et al. 1981, 192; BUCHERT et al. 1982, 15).

In Klärschlämmen wurde durchschnittlich 0,035 ppm (ULKEN 1987, 75) bzw. 0,044 ppm (WITTE et al. 1989, 62); in Böden 0,010 ppm; in klärschlammbehandelten Böden 0,013 ppm (KAMPE et al. 1988, 516) gefunden. TRENKLE (1984, 205) konnte diesen Stoff in 90% der von ihm untersuchten Böden nachweisen.

Bei der Bewertung der Belastung der Sedimente sind zwei Faktoren zu berücksichtigen:
— Beim Abbau von Hexachlorbenzol entstehen Pentachlorphenol und 2,3,5-Trichlorphenol (RIPPEN 1984, 3).
— Hexachlorbenzol gilt als Tumor-Promoter (RIPPEN 1984, 3).

4.1.5 Lindan (γ-HCH, γ-Hexachlorcyclohexan)

Dieses Insektizid ist vielseitig verwendbar: im Acker-, Gemüse-, Obst-, Zierpflanzen- und Forstbau, im Vorratsschutz und als Bestandteil von Holzschutzmitteln.

Eine erste Einschränkung der Lindananwendung erfolgte 1971. Sie wurde in der Folgezeit bestätigt und 1988 verschärft.

Der Stoff wurde nur einmal in den Wuppersedimenten gefunden: 0,007 ppm in Probe 1. Das relativ instabile (vgl. Abb. 3) Lindan ist allerdings mehrfach im Wupperwaser nachgewiesen worden (LWA 1988, Tab. 10, und 1990, 39).

Rheinsedimente enthielten 0,006 bis 0,009 ppm (LWA 1986, 43) bzw. 0,002 bis 0,004 ppm γ-HCH (MALISCH et al. 1981, 192). Ähnlich niedrig lagen die Werte der Neckarsedimente (0,002 bis 0,003 ppm; MALISCH et al. 1981, 192); im Teltower Kanal in Berlin wurden hingegen bis 0,156 ppm γ-HCH gefunden (BUCHERT et al. 1982, 15). In Böden konnte kein γ-HCH nachgewiesen werden (Kampe et al. 1988, 515). Hingegen ergaben Untersuchungen von Klärschlämmen im Schnitt 0,056 ppm dieses Stoffes (WITTE et al. 1989, 62).

4.1.6 HCH-Isomere ohne Lindan

Diese Stoffe (α-, β-, δ- und eta-HCH) entstehen bei der Produktion von Lindan. Bis 1974/78 wurde in der Bundesrepublik Deutschland Technisches HCH verkauft, das nur 15% Lindan enthielt (DFG 1982, 9 und 20). Problematisch ist insbesondere die Stabilität von β-HCH (vgl. Abb. 3). Die Anwendung von Technischem HCH wurde 1974 beschränkt und 1980 verboten. Das Verbot wurde 1982, 1986 und 1988 bestätigt.

In den Wuppersedimenten konnten die HCH-Isomere erfreulicherweise nicht gefunden werden.

Auch die ausgewerteten Literaturwerte sind relativ niedrig: Im Rhein wurden bis 0,005 ppm gefunden, der Maximalwert der Neckarsedimente (0,001 ppm; MALSICH et al. 1981, 192) liegt unter der Nachweisgrenze des hier angewendeten Verfahrens (0,005 ppm). Extrem hoch war wieder die Konzentration im Teltower Kanal: 0,316 ppm (BUCHERT et al. 1982, 15).

Während in Klärschlämmen durchschnittlich 0,019 ppm HCH-Isomere gefunden wurden (WITTE et al. 1989, 62), waren untersuchte Böden nicht belastet (KAMPE et al. 1988, 515).

4.1.7 Bewertung der Belastung mit CKW

Es zeigt sich, daß die erwähnten gesetzlichen Vorschriften offensichtlich Erfolg hatten. Die Konzentration der Biozide in den Wuppersedimenten ist mit Ausnahme der Probe 1 relativ gering. Dies ist auch deshalb nicht verwunderlich, da ein großer Teil des Einzugsgebietes der Wupper nicht landwirtschaftlich genutzt wird, weil der Fluß die dicht bebauten Flächen der Städte Wuppertal, Remscheid und Solingen ganz oder teilweise entwässert.

Andererseits muß darauf hingewiesen werden, daß in Wuppertal Werke ansässig sind, die Pflanzenschutzmittel, Farben und Kunststoffe produzieren.

Beachtenswert ist die Tatsache, daß DDT und seine Isomere immer noch in fünf Proben nachweisbar sind, obwohl das Mittel seit 1972 weitgehend verboten ist. Die Ursache liegt wahrscheinlich in der relativ hohen Stabilität dieser Stoffe. Auch die Tatsache, daß der nicht unproblematische Stoff Hexachlorbenzol, der seit 1977 verboten ist, noch in drei Proben nachweisbar ist, gibt zu denken.

4.2 Polychlorierte Biphenyle

Es gibt insgesamt 209 theoretisch mögliche PCB-Einzelverbindungen (Kongenere), die von BALLSCHMITER und ZELL nach einem hier nicht aufzuführenden System 1980 fortlaufend numeriert wurden (DFG 1988, 2). Diese Nomenklatur hat sich weitgehend durchgesetzt. Neben diesen Bezeichnungen werden auch die den Regeln der IUPAC entsprechenden Namen verwendet (HUTZINGER et al. 1974, 3f). Industriell verwendet werden immer Gemische, die zum Beispiel unter den Handelsnamen Clophen (Bundesdeutscher Hersteller) und Arochlor (US-Amerikanischer Hersteller) vertrieben werden. BECK und MATHAR schlugen 1985 vor, bei Analysen vorrangig 6 PCBs als Indikatorkongenere zu bestimmen: PCB Nr. 28 (3 Cl-Atome), Nr. 52 (4), Nr. 101 (5), Nr. 138 (6), Nr. 153 (6) und Nr. 180 (7) (DFG 1988).

Seit 1929 wurden die PCBs wegen ihrer günstigen Eigenschaften verwendet: Sie sind preiswert; nicht brennbar und nicht entflammbar, stabil gegen Hitze, Säuren, Basen, Oxidation; nicht korrosiv; nichtkristallisierend; gut elektrisch isolierend; wenig flüchtig; wenig wasserlöslich und wenig akut toxisch.

Gemischte niederchlorierte PCBs wie Clophen A 30 und A 40 sowie Arochlor 1242 und 1248 wurden vor allem in geschlossenen Systemen verwendet. Dort dienten sie als Isolier- und Kühlflüssigkeit für Transformatoren, Dielektrikum von Kondensatoren, Hydraulikflüssigkeit (insbesondere im Bergbau) und Wärmeüberträger. Niederchlorierte sind leichter abbaubar, löslicher und flüchtiger als hönerchlorierte PCBs (WITTE et al. 1989, 76).

Die Mischungen stabilerer höherchlorierter PCBs wie Clophen A 50 und A 60 sowie Arochlor 1260 und 1254 wurden vor allem in offenen Systemen verwendet (MALISCH et al. 1981, 190): Als Bohröl und Schleifflüssigkeit bei der Metallbearbeitung, Schmieröl, feuerhemmendes Imprägniermittel in der Elektroindustrie, Weichmacher von Kunststoffen und Lacken (Fenster-, Schiffs- und Siloanstriche); Zusätze zu Kitt, Wachs, Asphalt, Chlorkautschuk, Klebstoff, Farben, Kopierpapier, Nagellack und Textilien sowie als Trägerstoff bei Insektiziden. Ferner fallen sie an bei der Produktion von Holzschutzmitteln und Pentachlorphenol, bei Verbrennungsprozessen und bei der Zersetzung von DDT (LORENZ & NEUMEIER 1983, 12 und 36).

Als festgestellt wurde, daß sich die PCBs in ungewohntem Maße, ähnlich wie DDT, in der Umwelt (u. a. in der Muttermilch) anreichern, wurde ihr Einsatz durch Gesetze, Verordnungen und freiwillige Maßnahmen beschränkt (LORENZ & NEUMEIER 1983, 10ff):

1973: Der einzige deutsche Hersteller produziert nur noch für geschlossene Systeme.
1977: Der amerikanische Hersteller stellt die Produktion ein.
1977: Der deutsche Hersteller stellt die Produktion des stabilen Clophen A 60 ein.
1978: PCBs dürfen in der Bundesrepublik Deutschland nicht mehr in offenen Systemen verwendet werden.
1981: Der deutsche Hersteller produziert nur noch Clophen A 30; es werden aber höherchlorierte PCBs aus Frankreich importiert.
1983: In der Bundesrepublik Deutschland wurde die Produktion eingestellt (DFG 1988).

Im Einzugsgebiet der Wupper sind folgende relevante Industriezweige ansässig: Chemie, Kunststoffchemie, Farbenherstellung, Papierfabriken, Textilindustrie, Metallveredelung und Metallbearbeitung. MÖNIG (1985, 136) stellte Zusammenhänge zwischen der PCB-Belastung

von Bachvogeleiern am Marscheider Bach und eisenverarbeitenden Betrieben am Oberlauf dieses Gewässers her, das bei Remscheid-Laaken in die Wupper mündet.

Abb. 4:

Polychlorierte Biphenyle
Gehalte im Wuppersediment [ppm]
Standorte 1 - 7

	1	2	3	4	5	6	7	Richtw.
Nr. 28	0,034	0,018	–	0,006	–	–	–	0,001
Nr. 52	0,023	0,009	–	0,009	–	–	–	0,001
Nr. 101	0,077	0,016	0,006	0,036	0,007	0,008	0,008	0,01
Nr. 138	0,33	0,053	0,008	0,056	0,01	0,01	0,01	0,01
Nr. 153	0,32	0,055	0,008	0,061	0,009	0,01	0,01	0,01
Nr. 180	0,11	0,027	0,007	0,046	0,008	0,009	0,009	0,01
Summe	0,894	0,178	0,029	0,214	0,034	0,037	0,037	

Indikator-PCBs

Nr. 28 · Nr. 52 · Nr. 101 · Nr. 138 · Nr. 153 · Nr. 180 · Summe

– = kein Nachweis (<0,005 ppm)

Abb. 5: Prozentualer Anteil der Indikator-PCBs (Summe der Indikator-PCBs = 100%)

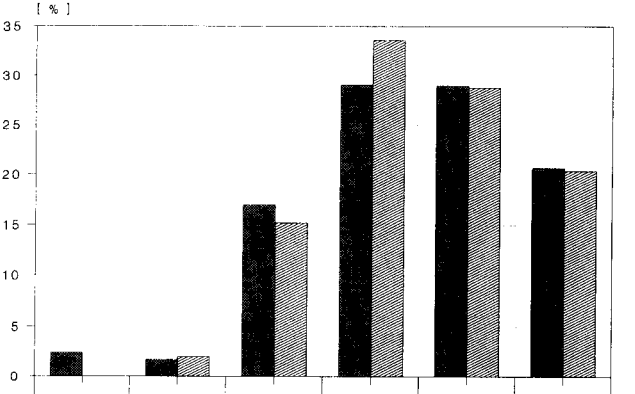
Wupper-sed.	28	52	101	138	153	180
1	3,8	2,6	8,6	36,9	35,8	12,3
2	10,1	5,0	9,0	29,8	30,9	15,2
3	-	-	20,7	27,6	27,6	24,1
4	2,8	4,2	16,8	26,1	28,5	21,5
5	-	-	20,6	29,4	26,5	23,5
6	-	-	21,6	27,0	27,0	24,3
7	-	-	21,6	27,0	27,0	24,3
Φ	2,4	1,7	17,0	29,1	29,0	20,7
Clophen A 30	74,6	20,2	5,2	-	-	-
Clophen A 60	-	2,0	15,2	33,6	28,8	20,4
Klärschlamm[1]	12,0	8,4	15,2	24,0	24,6	15,8
Acker [2]	2,7	9,3	19,8	26,9	24,2	17,0

[1] untersuchte Klärschlämme nach Witte et al. 1989, 57.

[2] untersuchte Äcker nach Klärschlammanwendung nach Kampe et al. 1988, 519.

Das vorliegende Verteilungsmuster, insbesondere der hohe Anteil der Hexachlor-PCBs (138 und 153), welches in den Sedimentproben gefunden wurde (Abb. 4—6), entspricht etwa der von SCHULTE und MALISCH für Clophen 60 (A 60 bedeutet durchschnittlich 6 Chloratome pro Molekül PCB) bestimmten Zusammensetzung (DFG 1988, 2—8, 18). Ähnliche Ergebnisse brachten Untersuchungen der PCB-Zusammensetzung in Berlin; auch hier überwog Clophen A 60 (BUCHERT et al. 1982, 11).

Abb. 6: Vergleich des PCB-Musters der Wuppersedimente mit dem von Clophen A 60
[%-Gehalte der Indikator-PCBs]



	Nr. 28	Nr. 52	Nr. 101	Nr. 138	Nr. 153	Nr. 180
Wuppersedimente (Ø)	2,4	1,7	17	29,1	29	20,7
Clophen A 60 (Ø)	0	2	15,2	33,6	28,8	20,4

Wuppersedimente (Ø) Clophen A 60 (Ø)

Es ist jedoch auch möglich, daß neben oder anstelle von Clophen A 60 die ähnlich zusammengesetzten höherchlorierten Arochlore 1260 oder 1254 vorliegen (HUTZINGER et al. 1974, 34—38).

MALISCH et al. (1981, 191) hingegen fanden in Rheinsedimenten bedeutende Gehalte niederchlorierter PCBs. Auch in den Schwebstoffen dieses Flusses war der Anteil der PCBs 28 und 52 höher als in den Wuppersedimenten (LWA 1990, 29). Das gleiche gilt für Klärschlämme und Äcker nach Klärschlammanwendung (vgl. Abb. 5; WITTE et al. 1989, 57, und KAMPE et al. 1988, 519).

Die Wuppersedimente hingegen enthalten nur geringe Anteile niederchlorierter PCBs. Der Anteil von PCB 28 ist jedoch etwas höher als beim Clophen A 60. Es könnte aus Clophen A 30 (DFG 1988, 3f) bzw. Arochlor 1232, 1242 oder 1248 (HUTZINGER et al. 1974, 27ff) stammen.

Angaben zur Konzentration von PCBs sind nicht immer vergleichbar. Dies hängt damit zusammen, daß es verschiedene Methoden gibt, den Gesamtgehalt an PCB zu berechnen. So wird zum Beispiel die Summe der Indikatorkongenere mit 5 multipliziert (FRIEGE et al. 1989, 421).

Ein anderes Verfahren berechnet den Gehalt an Clophen 60. Dabei wird davon ausgegangen, daß Clophen A 60 9,88% PCB 153 enthält (DFG 1988, 33). Gelegentlich wird auch die Summe der PCBs 138, 153 und 180 mit 1,7 multipliziert (DFG 1988, 24). Hier wird nur die Summe der *Indikatorkongenere* angegeben. Andere Werte wurden umgerechnet, soweit dies möglich war. Die durchschnittliche Summe der 6 Kongenere beträgt in den Wuppersedimenten 0,203 ppm. In den Sedimenten des Rheines sind durchschnittlich 0,093 ppm enthalten (LWA 1990, 100f).

Durch Klärschlammbehandlung stieg der PCB-Gehalt in Böden von 0,009 auf 0,046 ppm (KÖNIG et al. 1988, 538) bzw. von 0,014 auf 0,182 ppm (KAMPE et al. 1988, 519).

Abschließend bleibt festzustellen, daß die Wuppersedimente stark mit höherchlorierten, stabilen PCBs belastet sind. Auch im Wupperwasser wurde wesentlich mehr PCB gefunden als in den anderen Flüssen Nordrhein-Westfalens (LWA 1988, Tab. 10).

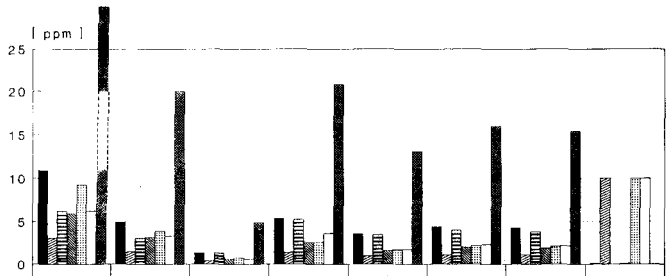
4.3 Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe

Diese Stoffe sind weder Edukte oder gewünschte Produkte chemischer Verfahren. Sie entstehen als „Abfallprodukt" bei unvollständigen Verbrennungsprozessen unterschiedlichster Art.

In die Untersuchung einbezogen wurden die 6 Stoffe, die in der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) vom 22. 5. 1986 aufgeführt sind: **Fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen** (BkF), **Benzo(b)fluoranthen** (BbF), **Benzo(a)pyren** (BaP), **Indeno(1,2,3-cd)pyren** (Ind) und **Benzo(ghi)perylen** (BghP). Für die Genese der BaP in den USA liegt eine detaillierte Aufstellung von GRIMMER 1978, 684 vor (Abb. 8).

Abb. 7:

Polyzyklische Aromat. Kohlenwasserstoffe
Gehalte im Wuppersediment [ppm]
Standorte 1 - 7



	1	2	3	4	5	6	7	Richtw.
Fluoranthen	11	5	1,3	5,4	3,6	4,4	4,3	0,1
BkF	3,1	1,5	0,4	1,4	1	1,1	1,1	10
BbF	6,2	3,1	1,3	5,2	3,5	4	3,8	
BaP	5,9	3,2	0,6	2,6	1,6	2	1,9	0,1
Ind	9,3	3,9	0,7	2,6	1,7	2,2	2,1	10
BghiP	6,2	3,3	0,6	3,6	1,7	2,3	2,2	10
Summe	41,7	20	4,9	20,8	13,1	16	15,4	

Erläuterungen zu den Abkürzungen im Text

Fluoranthen, BkF, BbF, BaP, Ind, BghiP, Summe

Abb. 8: Herkunft von Benzo(a)pyren geordnet nach Emitendengruppen (Angaben in %; nach Grimmer 1978, 684)

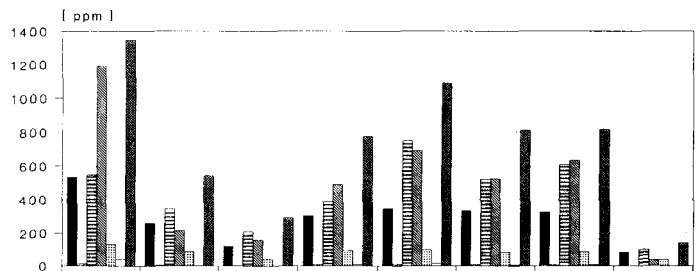
Verkehr:		1,7
Heizungen:		
Kohleheizungen		
	Haushalt	33,3
	Großanlagen	0,8
	Kraftwerke	0,1
Ölheizungen		0,2
Gasheizungen		0,2
Holzheizungen		3,2
Abfallverbrennung:		
Müll		2,6
offene Feuer		
	Wald und Landwirtschaft	11,1
	Autobeseitigung	4,0
	Kohleabfall	27,0
Industriebetriebe:		
Crackanlagen		0,5
Kokserstellung		15,2

Die in den Wuppersedimenten ermittelte durchschnittliche Gesamtkonzentration wird im folgenden mit anderen Daten verglichen: Wupper 4,9 bis 41,7 (Schnitt: 18,8 ppm), Neckar 4,6 bis 21,8 (Schnitt 9,1 ppm), Rhein 2 bis 14,1 (Schnitt: 5,2 ppm) und Donau 1,4 bis 12,6 (Schnitt 7,2 ppm / Neckar, Rhein und Donau: nach KAUT 1984, 42—46, und HAGENMAIER & KAUT 1981, 181ff).

Die in den Wuppersedimenten gefundenen Daten (insbesondere von Benzo(a)pyren und Fluoranthen) sind außerordentlich hoch. Bei der Bewertung muß daran erinnert werden, daß die PAKs kanzerogen sind: Dies gilt für BbF und Ind, besonders aber für BaP (NEFF 1979, 216). Nach SAX (1979, 406f) sind BkF und BghiP ebenfalls kanzerogen. Fluoranthen ist nach RIPPEN (1984, 3) ein Kokarzinogen.

Abb. 9:

Schwermetalle
Gehalte im Wuppersediment [ppm]
Standorte 1 - 7



	1	2	3	4	5	6	7	Richtw.
Blei	535	261	122	305	349	332	325	85
Cadmium	13,4	3,2	2	7,9	10,3	7	6,4	0,8
Chrom	547	347	207	387	751	522	607	100
Kupfer	1190	214	158	490	692	525	634	36
Nickel	132	88	39	96	96	85	84	35
Quecksilber	41,5	2,8	2,7	10,1	14,6	8,1	7,4	0,3
Zink	1350	544	289	776	1088	810	817	140

Blei · Cadmium · Chrom · Kupfer · Nickel · Quecksilber · Zink

Abb. 10: Korrelationskoeffizienten der in den Wuppersedimenten aufgefundenen Schadstoffe

	DDT	PCB	PAK	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Hg	Zn
DDT		**0.895**	**0.889**	**0.924**	**0.877**	0.411	**0.953**	**0.819**	**0.976**	**0.862**
PCB			**0.944**	0.784	0.669	0.066	0.749	0.753	**0.914**	0.650
PAK				**0.891**	0.735	0.234	0.793	**0.901**	**0.874**	0.750
Pb					**0.925**	0.633	**0.955**	**0.953**	**0.899**	**0.958**
Cd						0.712	**0.952**	**0.873**	**0.882**	**0.981**
Cr							0.666	0.576	0.401	0.783
Cu								**0.847**	**0.930**	**0.960**
Ni									**0.810**	**0.906**
Hg										**0.862**
Zn										

Korrelationskoeffizienten ≥ 0,8 sind hervorgehoben.

Bedenklich erscheint die Tatsache, daß die stark kontaminierten Schlämme durch Hochwässer auf beweidete Wiesen gelangen. Das Überschwemmungsgebiet der Wupper wird im Sommer im übrigen intensiv von Erholungssuchenden frequentiert.

5. Korrelation

Abb. 10 informiert über die Korrelation der in den Wuppersedimenten gefundenen Schadstoffe. Dabei wurden auch die Schwermetallablagerungen berücksichtigt (Abb. 9), deren Herkunft und Ausmaß bereits analysiert wurden (GAIDA & RADTKE 1990). Die Korrelation von DDT, PCB und PAK untereinander und mit den Schwermetallen ist durchweg hoch. Dies läßt sich dadurch erklären, daß ein erheblicher Teil der Organischen Schadstoffe und der Schwermetallionen an Humussubstanzen gebunden ist.

6. Danksagung

Für wertvolle Hinweise danken wir Herrn Dr. G. OFFENBÄCHER (LUFA Bonn).

7. Literatur

BUCHERT, H., BIHLER, S. & BALLSCHMITTER, K. (1982): Untersuchungen zur globalen Grundbelastung mit Umweltchemikalien, Teil VII: Hochauflösende Gas-Chromatographie persistenter Chlorkohlenwasserstoffe (CKW) und Polyaromaten (AKW) in limnischen Sedimenten unterschiedlichster Belastung. — Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, **313:** 1—20; Berlin und Heidelberg.

BUNDESVERBAND DEUTSCHER GEOLOGEN (Hrsg. 1990): Höchstmengen für Schadstoffe in Boden, Grundwasser und Luft. Dokumentation und Bewertung aus geowissenschaftlicher Sicht. — Schriftenreihe des BDG, **5:** 105 S.; Bonn (Selbstverlag).

DFG (Hrsg. 1982): Hexachlorcyclohexan-Kontamination — Ursachen, Situation und Bewertung. Mitteilung IX der Kommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln. — 93 S.; Boppard (Harald Boldt Verlag).

— (Hrsg. 1988): Polychlorierte Biphenyle. Bestandsaufnahme über Analytik, Vorkommen, Kinetik und Toxikologie. Mitteilung XIII der Senatskommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln. — 163 S.; Weinheim (Verlag Chemie).

FRIEGE, H., BACHHAUSEN, P., LEUCHS, W., ALBERTI, J., JONKE, B., KLINKE, I., REUPERT, R. & PLÖGER, E. (1989): Belastung von Klärschlämmen mit organischen Schadstoffen — Untersuchungsergebnisse und Konsequenzen. — Vom Wasser, **73:** 413—427; Weinheim.

GAIDA, R. & RADTKE, U. (1990): Schwermetalle in den Auensedimenten der Wupper. — Decheniana, **143:** 434—445, Bonn.

Gesetz über den Verkehr mit DDT (DDT-Gesetz) vom 7. 8. 1972. — Bundesgesetzblatt, **I, 1972:** 1385—1387; Köln.

GRIMMER, G. (1978): Analytik der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe. — Landwirtschaftliche Forschung, Sonderheft **34:** 683—699; Frankfurt am Main.

GRIMMER, G., SCHNEIDER, D. & DETTBARN, G. (1981): Die Belastung der Flüsse in der Bundesrepublik Deutschland durch polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe. — Vom Wasser, **56:** 131—144; Weinheim.

HAGENMAIER, H. & KAUT, H. (1981): Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe in Sedimenten von Neckar, Neckarnebenflüssen, Rhein und Donau. — Chemikerzeitung, **105:** 181—186; Heidelberg.

HUTZINGER, O., SAFE, S. & ZITKO, V. (1974): The Chemistry of PCB's. — 269 S.; Cleveland (CRC-Press.)

KAMPE, W., ZÜRCHER, C. & JOBST, H. (1988): Potentielle organische Schadstoffe in Böden und Pflanzen nach intensiver Klärschlammanwendung. — VDLUFA-Schriftenreihe, **23** (Kongreßband 1987): 507—532; Darmstadt (VDLUFA-Verlag).

KAUT, H. (1984): Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe in Sedimenten des Neckars, seiner Nebenflüsse, Rhein und Donau sowie in Klärschlämmen und Zu- und Abläufen von Kläranlagen. (Diss.) — 121 S.; Frankfurt (Selbstverlag).

KÖNIG, W., WITTKÖTTER, U. & HEMBROCK, A. (1988): Gehalte an organischen Schadstoffen in Böden und Pflanzen des Humusanreicherungsversuches Berrenrath nach langjähriger Düngung mit Klärschlamm und Müll-Klärschlamm-Kompost. — VDLUFA-Schriftenreihe, **23** (Kongreßband 1987): 533—546; Darmstadt (VDLUFA-Verlag).

KHAN, S. U. (1980): Pesticides in The Soil Environment. — 240 S.; Amsterdam/Oxford/New York (Elsevier).

LORENZ, H. & NEUMEIER, G. (Hrsg., 1983): Polychlorierte Biphenyle (PCB). Ein gemeinsamer Bericht des Bundesgesundheitsamtes und des Umweltbundesamtes. — bga Schriften, **4/83:** 201 S.; München (Medizin Verlag).

LWA (Landesamt für Wasserund Abfall Nordrhein-Westfalen, Hrsg., 1986): Sedimentuntersuchungen in Fließgewässern (1978—1983). — Wasser und Abfall, **41:** 48 S.; Düsseldorf (Selbstverlag).

— (Hrsg. 1987): Analytik ausgewählter organischer Parameter bei der Abfalluntersuchung. — Abfallwirtschaft, **13:** 56 S.; Düsseldorf (Selbstverlag).

— (Hrsg. 1988): Gewässergütebericht '87. — 79 S.; Düsseldorf (Selbstverlag).

— (Hrsg. 1990): Gewässergütebericht '89. — 108 S.; Düsseldorf (Selbstverlag).

MALISCH, R., SCHULTE, E. & ACKER, L. (1981): Chlororganische Pestizide, polychlorierte Biphenyle und Phthalate in Sedimenten aus Rhein und Neckar. — Chemikerzeitung, **105:** 187—194; Heidelberg.

MÖNIG, R. (1985): Rückstandsanalytischer Nachweis von polychlorierten Biphenylen (PCBs) in Bachvogeleiern. Ein Beitrag zur Indikatorqualität der Wasseramsel *(Cinculus cinculus aquaticus).* — Jber. naturwiss. Ver. Wuppertal, **38:** 136—138; Wuppertal.

NEFF, J. M. (1979): Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment. Sources, Fates and Biological Effects. — 262 S.; London (Applied Science Publishers).

OFFENBÄCHER, G. (1989): Halogenorganische Stoffe in Siedlungsabfällen, Boden, Pflanzen und Futtermitteln — Stoffauswahl und Analytik. — VDI Berichte, **745:** 345—372; Düsseldorf (VDI-Verlag).

Pflanzenschutz-Anwendungs-Verordnung (Verordnung über Anwendungsverbote und -beschränkungen für Pflanzenschutzmittel)

vom 23. 07. 1971. — Bundesgesetzblatt, **I, 1972:** 1117—1119; Köln.

vom 31. 05. 1974. — Bundesgesetzblatt, **I, 1974:** 1204—1210; Köln.

vom 07. 04. 1977. — Bundesgesetzblatt, **I, 1977:** 564—566; Köln.
vom 19. 12. 1980. — Bundesgesetzblatt, **I, 1980:** 2335—2341; Köln.
vom 02. 08. 1982. — Bundesgesetzblatt, **I, 1982:** 1125—1126; Köln.
vom 21. 03. 1986. — Bundesgesetzblatt, **I, 1986:** 363—367; Köln.
vom 27. 07. 1988. — Bundesgesetzblatt, **I, 1988:** 1196—1202; Köln.

RIPPEN, G. (1984): Handbuch der Umweltchemikalien: Physikalisch-chemische und ökotoxikologische Daten ausgewählter chemischer Stoffe. — Getrennte Seitenzählung; Landsberg/Lech (ecomed).

SAX, N. I. (1979): Dangerous Properties of Industrial Materials. — 1118 S.; New York (Van Nostrad Reinhold Company).

SCHACHTSCHABEL, P., BLUME, H.-P., BRÜMMER, G., HARTGE, K.-H. & SCHWERTMANN, U. (1989): SCHEFFER/SCHACHSCHABEL. Lehrbuch der Bodenkunde. — 491 S.; Stuttgart (Enke).

SPECHT, W. & TILLKES, M. (1985): Gaschromatographische Bestimmung von Rückständen an Pflanzenbehandlungsmitteln nach clean-up über Gelchromatographie und Mini-Kieselgel-Säulen-Chromatographie. 5. Mitteilung. — Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, **322:** 443—445; Berlin und Heidelberg.

STEINWANDTNER, H. (1980): Beiträge zur Verwendung von Kieselgel in der Pestizidanalytik. — Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, **304:** 137—140; Berlin und Heidelberg.

— (1987): Contribution to residue analysis in soil, I. Comments on pesticide extraction. — Fresenius Zeitchrift für Analytische Chemie, **327:** 309—311; Berlin und Heidelberg.

TRENKLE, A. (1984): Chlorierte Kohlenwasserstoffe in Futtermitteln, Böden und Klärschlämmen. — Festschrift 125 Jahre LUFA Augustenberg: 195—213; Karlsruhe (Selbstverlag).

TRINKWASSERVERORDNUNG (TrinkwV) vom 22. Mai 1986. — Bundesgesetzblatt, **I, 1986:** 760—773; Köln.

ULKEN, R. (1987): Nähr- und Schadstoffgehalte in Klär- und Flußschlämmen, Müll und Müllkomposten — Datensammlung und Bewertung — VDLUFA-Projekt 1985. — VDLUFA-Schriftenreihe, **22:** 95 S.; Darmstadt (VDLUFA-Verlag).

WITTE, H., LANGEOHL, T. & OFFENBÄCHER, G. (1989): Untersuchungen zum Eintrag von organischen Schadstoffen in Boden und Pflanze durch die Landwirtschaftliche Klärschlammverwertung. — Umweltbundesamt Texte, **26/89:** 196 S.; Berlin (Selbstverlag).

Anschriften der Verfasser:
Dr. REINHARD GAIDA, Steinbart-Gymnasium,
Realschulstraße 45, D-4100 Duisburg 1
MICHAEL REINARTZ und KLAUS SPONA, Geographisches Institut, Heinrich-Heine-Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf 1

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Jahresberichte des Naturwissenschaftlichen Vereins Wuppertal

Jahr/Year: 1992

Band/Volume: 45

Autor(en)/Author(s): Gaida Reinhard, Spona Klaus, Reinartz Michael

Artikel/Article: Die Belastung der Sedimente der unteren Wupper mit organischen Schadstoffen 101-113