Verhandlungen der Gesellschaft für Ökologie, Kiel 1977 (1978):

Sediment, Schwebstoff und Wasserkörper

Vergleichende Untersuchungen zum Metallgehalt dreier Systeme

Wolfhard Symader

By means of discriminant analysis it can be shown that water body, suspended matter and the soil of catchment-basin are of different composition concerning heavy metals. By a classifying procedure using the Euclidian distance it can be shown which of these three systems has the greatest influence on a certain sediment. As general trends it was found that in highly erosive areas the composition of heavy metals in sediment is predominantly influenced by the soil, whereas in highly industrialized (watersheds) suspended matter plays the most important role. Nevertheless there are many exceptions of these trends. Adsorption capacity of sediment or occurrence of algae as well as flow velocity are of importance. To characterize heavy metal pollution sufficiently it is essential to take additional samples of water and suspended matter and to consider the hydrodynamic conditions of a river section.

1. Problemstellung

Für eine Beurteilung der Schwermetallbelastung eines Fließgewässers liefert eine kombinierte Untersuchung der Systeme Wasser, Schwebstoff und Sediment die besten Ergebnisse. Wegen des hohen Meßaufwandes ist eine Beschränkung auf den Schwermetallgehalt der Sedimente immer dann sinnvoll, wenn orientierende Voruntersuchungen benötigt werden. Dabei geht man von der Voraussetzung aus, daß Sedimente die Schwermetallbelastung des Gewässers ausreichend widerspiegeln. Die Vorteile einer Sedimentuntersuchung, wie z.B. analysentechnische Vorteile und die Fähigkeit der Sedimente, kurzfristige Emissionen zu konservieren (FÖRSTNER u. MÜLLER 1974), sind offenkundig.

Über die Grenzen der Aussagemöglichkeit und die Frage, was ein Sediment eigentlich widerspiegelt, gibt es bezüglich der Flußsedimente kaum Informationen. Flußsedimente erhalten ihren Schwermetallgehalt aus drei Quellen:

1. Ein Sediment besteht aus eingespültem Bodenmaterial oder Ablagerungen nach Uferböschungserosionen. Damit beeinflußt der Boden eines Einzugsgebietes den Chemismus des Sedimentes.
2. Über Adsorptions- und Ausfällungsprozesse wirkt der Wasserkörper auf den Schwermetallgehalt des Sedimentes ein.
3. Schwebstoffe lagern sich ab und werden ein Bestandteil des Sedimentes. Hinsichtlich des Schwermetallgehaltes bilden Schwebstoffe eine recht heterogene Gruppe. Zum Schweb gehören Bodenpartikel, Algen, Detritus und Abwasserpartikel wie Metallstäube und Rost. Außerdem bestehen Wechselwirkungen mit dem Wasserkörper, über die allerdings nur wenig Klarheit herrscht (ANGINO et al. 1974, SYMADER 1977).

Damit erhebt sich die Frage, ob es möglich ist, für ein bestimmtes Sediment zu entscheiden, ob es vorwiegend vom Wasser, vom Schwebstoff oder vom Boden des Einzugsgebietes geprägt wird.

Wenn es also möglich ist, die Systeme Wasser, Schwebstoff und Boden auf Grund ihres Chemismus zu unterscheiden, d.h. voneinander zu trennen, dann kann ein Sediment dem System zugeordnet werden, dem es am stärksten ähnelt.

Als Datenmaterial lag eine einjährige Meßreihe von Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Ni, Cd, Cr, Co in Lösung und Schweb von 23 Einzugsgebieten der Nordeifel und angrenzenden Börde vor. Da der Untersuchungsraum bereits an anderer Stelle vorgestellt wurde (RUMP 1976, SYMADER 1976, 1977), kann auf eine weitere Beschreibung verzichtet werden. Die Sedimentwerte wurden freundlicherweise von THOMAS (1978) zur Verfügung gestellt. Ferner lagen die Schwermetallwerte einer Anzahl von Bodenproben aus dem Oberboden vor.

2. Die multivariate Diskriminanzanalyse

Mit Hilfe der Diskriminanzanalyse einem Verfahren der multivariaten Statistik, wurde die Trennung der drei Systeme und die anschließende Zuordnung durchgeführt. Dieses Verfahren ermöglicht es, mittels einer Linearkombination von Variablen, vorgegebene Gruppen optimal voneinander zu trennen. Diese Linearkombinationen (Trenngleichungen) ermöglichen es außerdem, neue Ereignisse den vorgegebenen Gruppen zuzuordnen.

Die mathematische Ableitung sei hier nur gekürzt wiedergegeben. Eine ausführliche Beschreibung findet sich bei BRYAN (1951) und DeCOURSEY (1970).

Mit J Trennfunktionen (J = min (G - 1,P)) von der Form

$$T_j = v_{j1}x_1 + v_{j2}x_2 + \dots v_{jp}x_p \qquad (j = 1,\dots J)$$

lassen sich die n_g Ereignisse (g = 1,...G) der G Gruppen, die durch die P Prediktoren x_p (p = 1,...P) beschrieben werden, voneinander trennen.

Bei optimaler Trennung ist das Verhältnis $\lambda = \frac{V'BV}{V'WV}$ ein Maximum.

Dabei ist B = Zwischen - Kreuzproduktmatrix (P x P), W = innerhalb Kreuzproduktmatrix (P x P), V' = transponierter Spaltenvektor von V (1 x P).

Die Maximierung geschieht durch die partiellen Ableitungen hinsichtlich V, die Null gesetzt werden, und man erhält: (V'WV) BV - (V'BV) WV = 0. Nach Division durch V'WV und Einsetzen von λ ergibt sich:

$$(B - \lambda W)V = 0 \quad \text{oder} \quad (W^{-1}B - \lambda E)V = 0.$$

Dabei ist W^{-1} = Kehrmatrix von W, E = Einheitsmatrix.

Die einzelnen Quotienten λ_j sind die Eigenwerte der Determinantengleichung $|W^{-1}B - \lambda E| = 0$, und die Vektoren V_j sind die Lösung der Gleichung $(W^{-1}B - \lambda E)V = 0$ für $\lambda = \lambda_j$. Diese lassen sich dann in die Trennfunktionen einsetzen.

Der Signifikanznachweis der Trennung zwischen den Gruppen geschieht mit Wilks' λ, das wiederum nach Transformation über eine F-Verteilung getestet wird (DeCOURSEY 1970). Die Signifikanz der einzelnen Diskriminanzfunktionen wird mit einem χ^2-Test überprüft, über die Trenneigenschaften der einzelnen Variablen gibt eine univariate Varianzanalyse Auskunft. Zur Zuordnung wurde ein Verfahren verwandt, das den Euklidischen Abstand benutzt (HERRMANN 1974).

Da die Schwermetalle in Lösung und Schwebstoff unterschiedliche Dimensionen aufweisen (µg/l und ppm), ist ein direkter Vergleich nicht möglich. Es wurde deshalb die Schwermetallbelastung nicht durch die Konzentrationen direkt, sondern durch 36 Quotienten (Zn/Fe, Zn/Cu, Fe/Cu etc.) beschrieben. Untersucht wird damit an Stelle der Stärke die Art der Belastung (SYMADER 1978).

3. Diskussion der Ergebnisse

Bereits die ersten Analysen zeigten, daß die Variable Fe und damit alle Quotienten mit Fe zu Beantwortung der Ausgangsfrage eher hinderlich als nützlich war. Bei einem pH-Wert von 7 ist Fe kaum löslich, d.h. es ist extrem hoch in der festen Phase angereichert. Da das für alle Untersuchungsstellen galt, wurde jedes Sediment, gleichgültig wie stark die Beeinflussung durch den Wasserkörper mit anderen Schwermetallen war, in Richtung Schweb - Boden zugeordnet.

Aber auch ohne Fe ließen sich die Systeme Wasser, Schweb und Boden der 23 Einzugsgebiete auf Grund ihres Chemismus trennen. Obwohl die signifikant trennenden Variablen für jedes Einzugsgebiet verschieden waren, zeigte sich doch, daß Quotienten mit Mn und Cd bessere, solche mit Pb und Ni schlechtere Trenneigenschaften aufwiesen. Nachdem sich also nachweisen ließ, daß sich Wasser, Schwebstoff und Boden hinsichtlich ihrer Schwermetallzusammensetzung unterschieden, wurde für jedes Einzugsgebiet die entnommene Sedimentprobe zugeordnet. Die Abb. 1 soll diesen Schritt verdeutlichen.

Die beiden Trenngleichungen bilden die Achsen. Eingezeichnet sind die Gruppenmittelwerte im Diskriminanzraum, die Centroide der drei Systeme Wasser, Schweb und Boden. Das Sediment weist den geringsten Abstand zum Centroid Lösung (Wasser) auf, d.h. das Sediment weist eine Schwermetallzusammensetzung auf, die der des Wassers ähnlicher ist als der von Schwebstoff und Boden. Auffällig ist der große Abstand des Sedimentes zu den Centroiden. Dieses Beispiel wurde ausgewählt, weil es die Fähigkeit des Sedimentes, kurzfristige Emissionen zu konservieren, am deutlichsten zeigt.

Die Abb. 1 demonstriert die Verhältnisse am Pegel Arloff (Oberlauf der Erft). An dieser Stelle wird der Vorfluter in unregelmäßigen Abständen durch einen kräftigen Zn - Cd-Abwasserstrom belastet. Erhöhte Zn- (800 µg/l) und Cd-Werte (30 µg/l) traten in ca. 30% aller Proben auf. Die Cd-Spitzenbelastung lag bei 420 µg/l.

Der Centroid der Gruppe Lösung beruht auf der Schwermetallkonzentration der gesamten Jahresreihe, es geht also auch jede gering belastete Probe mit ein. Das Sediment hingegen reichert Zn und Cd an, so daß es im Verhältnis zu den anderen Schwermetallen mehr Zn und Cd aufweist als es in der Lösung der Fall ist. Von 23 Einzugsgebieten ließen sich so 8 Sedimente der Gruppe Wasser, 7 der Gruppe Schweb und 8 der Gruppe Boden zuordnen.

Nachdem sich die Sedimente so eindeutig bezüglich der Herkunft ihrer Schwermetallbelastung klassifizieren ließen, schließt sich nun die Frage nach der räumlichen Verbreitung dieser Sedimenttypen an. Es ist also von Interesse zu wissen, woran es liegt, daß ein ganz bestimmtes Sediment vorwiegend vom Schwebstoff und nicht von der Lösung oder vom Boden beeinflußt wird.

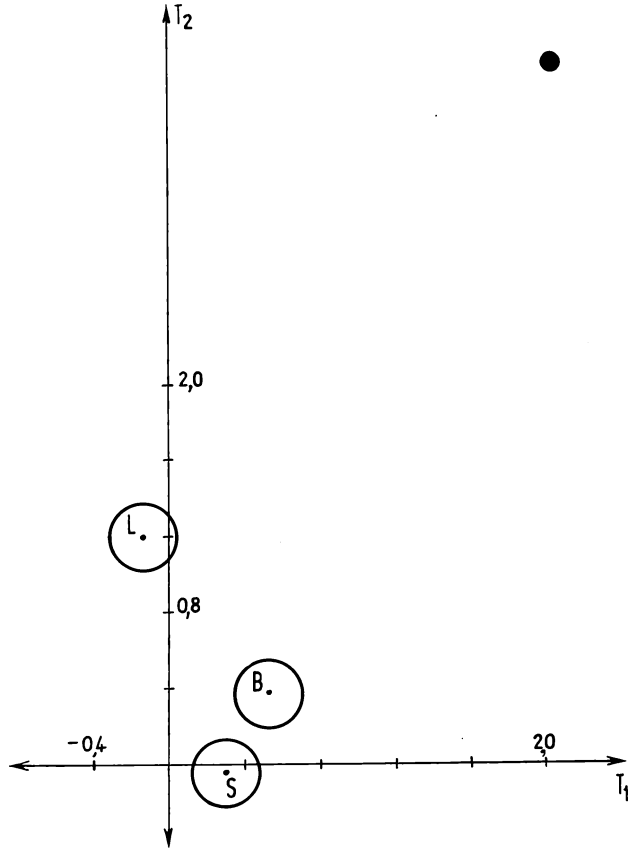

Abb. 1: L Centroid der Gruppe Lösung
S Centroid der Gruppe Schweb
B Centroid der Gruppe Boden
● zugeordnetes Sediment

Zu diesem Zweck wurden die 23 Einzugsgebiete nach dem Typ ihres Sedimentes in 3 Gruppen unterteilt und mit einem Satz von 45 Variablen beschrieben. Diese Variablen beinhalten Angaben über Landnutzung, Morphologie, Gesteinsuntergrund und Siedlungsbeeinflussung und wurden schon früher zu Vorhersagezwecken benutzt. Eine Beschreibung dieser Variablen findet sich bei RUMP (1976) und SYMADER (1976). Als zusätzliche Größen wurden Variablen, die Industrieverteilung und mittlere Schwermetallbelastung charakterisieren, als Prediktoren benutzt.

Es wurde erneut über die multivariate Diskriminanzanalyse versucht, mit Hilfe räumlicher Variablen vorherzusagen, in welchem Einzugsgebiet welcher Sedimenttyp zu erwarten ist. Es stellte sich heraus, daß nur 3 voneinander unabhängige Variablen signifikante F-Werte (kleiner als 5%) aufwiesen. Damit ließen sich 14 von 23 Sedimenten dem richtigen Typ zuordnen. Abb. 2 zeigt die Zuordnung der modelleigenen Werte. Bei einer Falschklassifikation von 40% ist es deutlich, daß diese räumlichen Variablen nicht ausreichen, die Einzugsgebietsgruppen voneinander zu trennen. Die drei Variablen, die in der Lage waren, 60% richtig vorherzusagen, waren prozentualer Flächenanteil eines Einzugsgebietes mit Sandstein im Untergrund, ferner Grünland und Siedlungsfläche (km^2).

Die Variable Grünland beruht auf Besonderheiten des Untersuchungsraumes und ist auf andere Räume nicht übertragbar. Die Variable Siedlungsfläche, die auch durch einen Industrieparameter ersetzt werden kann, ohne das Modell zu verschlechtern, ist vor allem für die richtigen Zuordnungen der Einzugsgebiete mit Sedimenten, die vom Schwebstoff geprägt werden, verantwortlich. In der Abb. 2 liegen diese Einzugsgebiete mit T_1-Werten größer als 3 nahe am Schwebstoffcentroid. Für die Bedeutung dieser Variablen gibt es drei Erklärungen. Industriebetriebe, die Metalle in partikulärer Form (z.B. Metallstäube) einleiten, kommen seltener vor als solche, die Schwermetalle in gelöster Form einleiten.

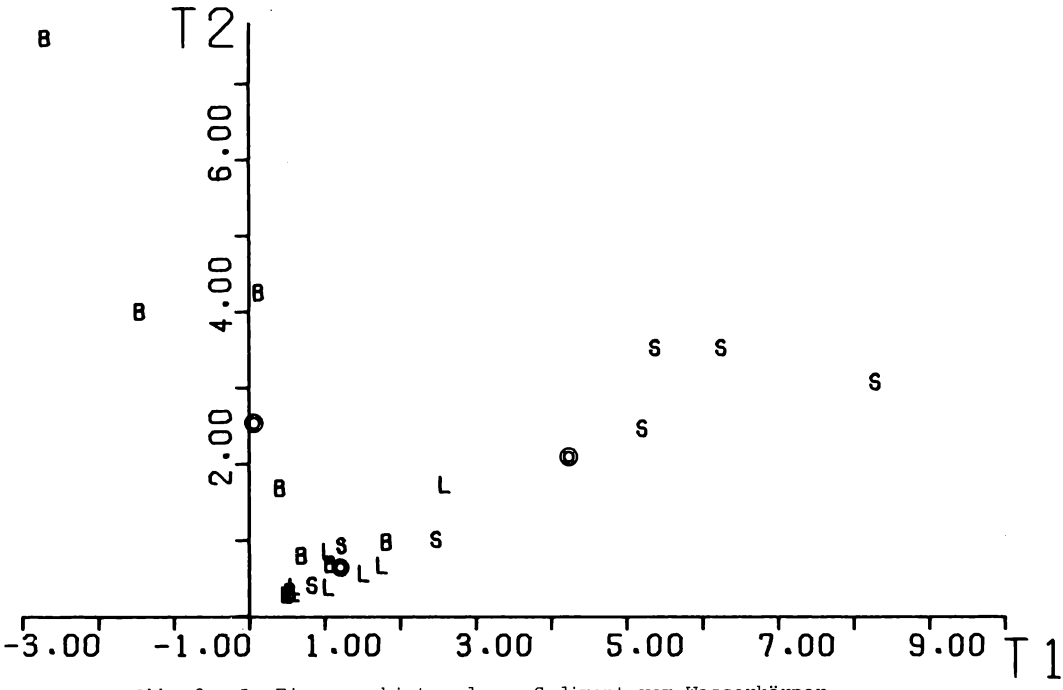

Abb. 2: L Einzugsgebiete, deren Sediment vom Wasserkörper,
S Einzugsgebiete, deren Sediment vom Schwebstoff,
B Einzugsgebiete, deren Sediment vom Boden geprägt ist.

In Gebieten höherer Industriedichte ist es daher eher wahrscheinlich, Betriebe dieser Art anzutreffen. Eine höhere Siedlungsdichte bewirkt eine Zunahme der organischen Belastung, die sich in der Bildung von Belebtschlammflocken im Vorfluter niederschlagen kann. Treten gleichzeitig größere Schwermetallbelastungen auf, kommt diesen Belebtschlammflocken eine gesteigerte Bedeutung im Selbstreinigungsvorgang zu, sei es, daß sie als Sandfang wirken (HELLMANN 1971) oder Schwermetalle chemisch binden (HELLMANN u. GRIFFATONG 1969).

Eine gewisse, wenn auch untergeordnete Rolle spielt die Tatsache, daß größere Industriekomplexe sich oft an größeren Bächen finden, die auch bessere Ablagerungsbedingungen für den Schwebstoff bieten.

Die Variable "prozentuale Sandsteinfläche" kennzeichnet die Einzugsgebiete der Mechernichter Triasbucht mit Böden hoher Erodierbarkeit. Diese Einzugsgebiete mit hohen T_2-Werten sind ebenfalls richtig zugeordnet. Sedimente von Einzugsbereichen, die weder eine starke Industriedichte oder größere Siedlungsfläche, noch leicht erodierbare Böden aufweisen, werden vorwiegend vom Wasserkörper beeinflußt. Auf diesen generalisierenden Aussagen beruhen die 60% richtig vorhergesagter Einzugsgebiete.

Bei einer Falschklassifikation von 40% sind offensichtlich wesentliche Einflußgrößen nicht beschrieben worden. Eine nähere Betrachtung dieser Ereignisse erscheint daher sinnvoll.

Ein Einzugsgebiet der Gruppe Schweb wurde auf Grund seiner geringen Siedlungsfläche der Gruppe Lösung zugeordnet. Die Schwermetallbelastung des Gewässers war gering. Eine Erklärung ergibt sich aus der Beobachtung, daß der Schwebstoff reich an Grünalgen war. Ein derartiger Schweb wirkt nicht als Sandfang und ist daher arm an mineralischen Komponenten, wie auch die Messungen des Glühverlustes zeigen. Das Cu/Co-Verhältnis liegt im Schweb höher als in der Lösung und auch im Boden. KELLY et al. (1975) weisen darauf hin, daß - verglichen mit dem Boden - Cu im lebenden Gewebe stärker angereichert ist als andere Schwermetalle. Leland et al. (1974) berichten über gute Korrelationen zwischen organischem Kohlenstoff und Cu in Seesedimenten, fanden aber keine für Co.

Diese beiden Beispiele aus zwei ganz verschiedenen Bereichen sollen stellvertretend dokumentieren, daß Cu und Co eine ganz unterschiedliche Affinität zu organischem Material und Komplexbildnern besitzen. Das vergleichsweise hohe Cu/Co-Verhältnis ist auch im Sediment wiederzufinden, das ebenfalls einen höheren organischen Anteil besitzt. Die geringe Fließgeschwindigkeit und die guten Ablagerungsbedingungen finden ihren Niederschlag in der chemischen Zusammensetzung des Sedimentes.

Von besonderem Interesse sind die Falschzuordnungen der Gruppe Boden. Ein Einzugsgebiet in der Nähe Kölns mit mittlerem Industriebesatz wurde der Gruppe Lösung zugeordnet, obwohl das Sediment vom Boden beeinflußt war. In diesem Fall waren die Verhältnisse klar. Das Sediment wies einen hohen organischen Anteil auf, der auf Abwässer einiger Papiermühlen zurückgeht. Dieser Brei, der z.T. aus kaum zersetzten Fasern besteht, hat nur geringe Fähigkeiten, Schwermetalle aufzunehmen.

Etwas komplizierter liegen die Verhältnisse in der Swist. Die Sedimente der zwei Entnahmestellen dieses Nebenbaches der Erft wurden ebenfalls der Gruppe Lösung zugeordnet, obwohl ihr Chemismus eher dem des Bodens glich. Trotz einer mittleren Cd-Belastung in Lösung und Schweb fand sich kaum Cd im Sediment. Obwohl die Sedimente im August am Ende einer langen Niedrigwasserperiode entnommen wurden, hatte sich kein Cd angereichert. Schon kleine Abflußschwankungen schienen auszureichen, um das Sediment zu verlagern. Ende Oktober wurden entlang der Swist in Abständen von 250 m neue Sedimentproben gezogen, um die räumliche Autokorrelation zu untersuchen. Eine Zuordnung dieser Sedimente zeigte für die eine Entnahmestelle eine Schwermetallzusammensetzung, die der des Wasserkörpers ähnelte, was nach der mittleren Industriebelastung auch zu erwarten war. Obwohl sich also die Abflußverhältnisse in der Zeit von August bis Oktober kaum verändert hatten - die Niedrigwasserperiode hielt an - hatte sich der Typ des Sedimentes an einer der beiden Entnahmestellen geändert.

4. Zusammenfassung

1. Trotz starker gegenseitiger Abhängigkeit zwischen den Schwermetallbelastungen von Wasser, Schwebstoff und Sediment ist es möglich, mit Hilfe multivariater, statistischer Methoden zu entscheiden, aus welchem Quell (Wasser, Schweb, Boden) ein bestimmtes Sediment bevorzugt seine Schwermetalle erhält.
2. Die zeitliche Varianz im Schwermetallgehalt von Sedimenten selbst bei gleichen Abflußverhältnissen scheint eine stärkere Rolle zu spielen als bisher angenommen.
3. Ein Sediment, das nur einen vergleichsweise geringen Schwermetallgehalt aufweist, wird in seiner Schwermetallzusammensetzung nicht notwendigerweise hauptsächlich vom Boden beeinflußt. Wasserkörper und Schwebstoff können entscheidender wirken.
4. Eine Erläuterung der Falschklassifikationen zeigt den entscheidenden Einfluß spezifischer lokaler Bedingungen, die sich damit einer Beschreibung durch wenige dominante Einflußgrößen entziehen.
5. Um über die Analyse von Schwermetallen in Sedimenten zu mehr als einer groben Einschätzung der Schwermetallbelastung eines Fließgewässers zu kommen, sind entweder begleitende Lösungs- und Schwebstoffanalysen oder genaue Kenntnisse der hydrodynamischen Verhältnisse nötig. Je kleinräumiger diese Verhältnisse wechseln, desto größer ist die Anzahl der erforderlichen Sedimentproben.

Literatur

ANGINO E.E., MAGNUSON L.M., WAUGH T.C., 1974: Mineralogy of suspended sediment and concentration of Fe, Mn, Ni, Zn, Cu, and Pb in water and Fe, Mn, and Pb in suspended load of selected Kansas streams. Water Res. Res. 10: 1187-1191.

BRYAN J., 1951: The generalized discriminant function: mathematical foundation and compute routine. Harvard Educ. Rev. 21: 90-95.

DeCOURSEY D., 1970: Use of multiple discriminant analysis to evaluate the effects of land use change on the simulated yield of a watershed. Ph.D. Georgia Inst. of Technology: 222 pp.

FÖRSTNER U., MÜLLER G., 1974: Schwermetalle in Flüssen und Seen. Berlin (Springer): 225 S.

HELLMANN H., 1971: Untersuchungen zum Beitrag von Abwässern an der Schlammbildung in Bundeswasserstraßen. Z. f. Binnenschiffahrt und Wasserstraßen 11: 427-431.

- , GRIFFATONG A., 1969: Die Adsorption von Schwermetallen an den Schwebstoffen des Rheins - eine Untersuchung zur Entgiftung des Rheinwassers. Dt. Gewässerkundl. Mitt. 13: 108-114.

HERRMANN R., 1974: Ein Anwendungsversuch der mehrdimensionalen Diskriminanzanalyse auf die Abflußvorhersage. Catena 1: 367-385.

KELLY J.M., PARKER G.R., McFEE W.W., 1975: A heavy metal budget for an urban black oak forest. Int. Conf. on heavy metals in the environment (Toronto): 1-169.

LELAND H.V., SHIMP N.F., SHUKLA S.S., 1974: Factors affecting distribution of lead and other trace elements in sediments of southern Lake Michigan. In (Ed. Ph.C. Singer): Trace metals and metal-organic interactions in natural waters. Ann. Arbor.: 89-130.

RUMP H.H., 1976: Mathematische Vorhersagemodelle für Pestizide und Schadstoffe in Gewässern der Niederrheinischen Bucht und der Nordeifel. Kölner Geogr. Arb. 34: 122 S.

SYMADER W., 1976: Multivariate Nährstoffuntersuchungen zu Vorhersagezwecken in Fließgewässern am Nordrand der Eifel. Kölner Geogr. Arb. 34: 154 S.

- , 1977: Heavy metals in water, suspended matter and sediment. IASH - AISH Publication 123: 339-343.

- , 1978: Räumliche Verteilungsmuster von Nährstoffgehalten in Fließgewässern am Nordrand der Eifel. Deutscher Geographentag (Mainz 1977) (im Druck).

THOMAS W., 1978: Schwermetalle in Flußsedimenten. Verh. Ges. f. Ökologie (Kiel 1977).

Adresse

Dr. Wolfhard Symader
Lehrstuhl f. Hydrologie d. Universität
Postfach 3008

D-8580 Bayreuth

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Verhandlungen der Gesellschaft für Ökologie

Jahr/Year: 1978

Band/Volume: 7_1978

Autor(en)/Author(s): Symader Wolfhard

Artikel/Article: Sediment, Schwebstoff und Wasserkörper Vergleichende Untersuchungen zum Metallgehalt dreier Systeme 335-340