

Die Giftwirkung von Kupfersulfat auf Wasserorganismen

Reinhard Liepolt und Edmund Weber

1. Einleitung

In fließenden und stehenden Gewässern kommt es immer wieder zu Fischsterben, welche die Einbringung von Kupfer durch metallverarbeitende Werke oder die Zugabe von Kupfervitriol zur Algenbekämpfung als Ursache haben. Man war bisher, speziell in Industriekreisen, der Meinung, daß im harten Wasser das gelöste Kupfersulfat restlos als ungelöstes und damit nicht mehr giftig wirkendes basisches Kupferkarbonat ausfallen muß. Die in der Praxis dennoch nach solchen Einbringungen auftretenden Fischereischäden erwiesen jedoch das Bestehenbleiben einer erheblichen Toxität. Diesbezügliche Fischversuche wurden bereits seit über 50 Jahren durchgeführt. Sie zeigen jedoch die verschiedensten Ergebnisse. Solche der älteren Arbeiten sind zumeist nicht brauchbar, da bei diesen im allgemeinen nur ein Fisch pro Versuch in Verwendung kam und keine geschlossenen Versuchsreihen angesetzt wurden. Sie entbehren auch zumeist Angaben über wichtige Eigenschaften des Versuchswassers, wie zum Beispiel über Härte, Temperatur, pH-Wert usw., so daß eine Deutung der verschiedenartigen Untersuchungsergebnisse auf große Schwierigkeiten stößt oder unmöglich ist.

Jones (13) gibt als toxische Grenze von Kupfer für *Stichlinge* in destilliertem Wasser einen Wert von 0,01 — 0,02 mg/l Cu an, wobei Kupferchlorid und Kupfersulfat zugesetzt wurden. Dieser Wert erscheint allerdings etwas zu niedrig und liegt möglicherweise an der Natur des destillierten Wassers, da dieses allein, wie Versuche gezeigt haben, auf Fische eine schädliche Wirkung ausübt. Kellermann (15) bezeichnet 0,1 — 0,8 mg/l Kupfersulfat (= 0,025 — 0,2 mg/l Cu) als tolerierbar und unschädlich für *Forellen*, *Barsche*, *Goldfische* und *Karpfen*, doch läge diese Konzentration bereits sehr nahe der Schädlichkeitsgrenze. Als solche werden von ihm, wie auch noch von Belding (3), Ebeling (9) und Titkomb (35) die Werte 1 — 4 mg/l Kupfersulfat (= rund 0,25 — 1 mg/l Cu) für Fische genannt. Die in vorliegender Arbeit geschilderten Versuche hatten, soweit es sich nicht um Lösungen in extrem weichem Wasser handelte, ähnliche Ergebnisse. Catt (6) und Schant (30) führten ihre Versuche mit Kupfer nur über 24 Stunden durch, eine viel zu kurze Zeitdauer, worauf schon Ellis (10) hinwies, der eine Versuchsdauer von möglichst einer Woche für diese Versuche fordert. Nach Marsh und Robinson (20) werden Fische („*Black-Bass*“) durch 10 mg/l Kupfersulfat innerhalb von 24 Stunden getötet, durch 5 mg/l innerhalb von 5 Tagen nicht. König und Haselhoff (17), welche sich auch als eine der ersten mit diesem Problem befaßten, fanden

als Schädlichkeitsgrenze für *Schleien* den etwas hoch erscheinenden Wert von 3,2 mg/l Cu. Sie führten die Giftwirkung auf Verschleimung der Kiemen zurück. Im basischen Kiemenschleim wird das Kupferkarbonat ausgefällt. Die dadurch bewirkte Reizung führt zur verstärkten Schleimsekretion, die die Fische in der Atmung so behindern, daß sie schließlich erstickten. Ebeling (9) zweifelt diese rein mechanische Wirkung an, wobei er jedoch die Schleimsekretion, welche ja gerade bei *Schleien* sehr stark sein kann, als Beeinträchtigung nicht bestreitet. Nach seinen Beobachtungen handelt es sich zweifellos um ein Nervengift, da er bei seinen Versuchen mit *Forellen* wiederholt Krämpfe und Zuckungen an den Fischen konstatiert hat. Das Lösungswasser hatte eine Härte von 11,2 dH (KH = 9,6, NKH = 1,6) und die Temperatur im Versuch 18—22° C. Er machte mit der Konzentration von 0,5 mg/l Cu zwei Versuche, aber nur mit je einem Fisch. In einem Fall ging der Fisch innerhalb von 5 Stunden ein (Temperatur gegen 21° C), im zweiten Fall zeigten sich nach 72 Stunden keine Schädigungen (Temperatur gegen 18° C). Da, wie schon erwähnt, in jedem Versuch nur ein Fisch verwendet wurde, könnte man an eine individuell verschiedene Empfindlichkeit glauben, doch scheint nach unseren Versuchen die Temperatur im gegebenen Falle eine ausschlaggebende Rolle gespielt zu haben. Wie sehr es auf die Eigenschaften des Wassers, in welchem Kupfer gelöst ist, ankommt, zeigten die Versuche von Thomas (34), wonach die im Süß- und Seewasser lebenden „*Mummichogs*“ im Seewasser 30 mg/l Kupfersulfat 4 Tage lang ohne jede sichtbare Schädigung ertrugen, während die Fische im Süßwasser bei 4 mg/l des gleichen Giftes innerhalb von 10 Stunden eingingen. Die von Beger (4) genannte Menge an Kupfersulfat, welche für das Abtöten von *Gammarus* erforderlich ist, erscheint mit 10 mg/l als etwas hoch, da sich nach den im folgenden beschriebenen Versuchen gerade diese Tierart als sehr empfindlich gegen Kupfer erwies.

In vorliegender Arbeit soll nun Hand der Ergebnisse eigener biologischer Versuche das Ausmaß der Toxizität von Kupfer und ihre Beeinflussung durch verschiedene Milieufaktoren dargelegt werden, ferner die verschiedenen Tödlichkeitsgrenzen unter bestimmten Voraussetzungen. Da bei der Aufklärung von Fischsterben oft das Verhalten der Fische einen bestimmten Hinweis auf die Art des Giftes gibt, sollen hier auch die Vergiftungserscheinungen ausführlich dargestellt werden, schließlich auch die verschiedene Empfindlichkeit der Wasserorganismen, die von größter Bedeutung für die Beurteilung sowohl einer Giftwelle, als auch, soweit es sich bei den Organismen um Fischnährtiere handelt, eines fischereilichen Schadens ist. Die Versuche wurden in der Bundesanstalt für Wasserbiologie und Abwasserforschung in Wien-Kaisermühlen vorgenommen.

2. Versuche mit Regenbogenforellen, *Trutta iridea*

a) Vergiftungserscheinungen

Das erste deutliche Vergiftungssymptom bei Anwesenheit von gelöstem Kupfer ist das stärkere Atmen der Versuchstiere. Dabei erhöht sich die Atemfrequenz nicht übermäßig. Sie betrug 100—120 Atemzüge pro

Minute gegenüber den Tieren im Kontrollversuch (wie auch den anderen, noch unbeeinflussten Tieren), welche 80—100 Atemzüge pro Minute zeigten. Hingegen ist die Atmung als tief (große Amplitude) zu bezeichnen. Das Maul wird dabei ziemlich stark geöffnet und die Kiemendeckel abgehoben. In diesem Stadium konnte eine stark erhöhte Reizbarkeit beobachtet werden, welche besonders dann überaus deutlich in Erscheinung trat, wenn man mit einem weißen Gegenstand entlang der Versuchsreihe fährt. In den Versuchsaquarien, in welchen die ersten Vergiftungssymptome festgestellt wurden (Atmung), reagieren die Versuchstiere auf diesen Reiz außerordentlich stark und beruhigen sich nur sehr langsam wieder. Während aber bei den geschädigten Versuchstieren bei Wiederholung der Reize eine prompte Reaktion eintritt, gewöhnen sich die vom Gift unbeeinflussten Fische rasch daran. Ergänzend sei noch bemerkt, daß helle Flächen einen stärkeren Reiz ausüben als dunkle, ebenso eine lotrechte Bewegung stärker wirkt als eine horizontale. Aber nicht nur optische Reize rufen diese Reaktionen hervor, sondern ebenso Erschütterungen.

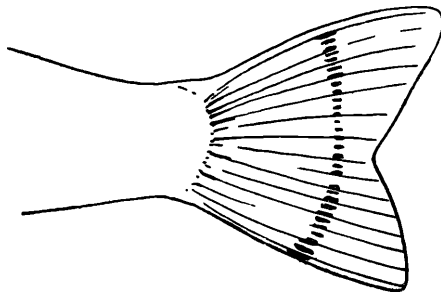


Abb. 1. Verfärbung der Schwanzflosse bei Cu-geschädigten Forellen

Als nächstes typisches Stadium ist das Auftreten von Krämpfen zu bezeichnen, welche eine Folge von fortgeschrittener Überreizung darstellen. Diese Krämpfe werden auch häufig ausgelöst durch äußere Reize und dauern 4—10 Minuten. Dabei schnellen die Fische kreuz und quer durch das Versuchsbecken, wobei gleichzeitig ein völliger Verlust des Gleichgewichtes eintritt. Koordinierte Atembewegungen hören zeitweise auf und das halbgeöffnete Maul und die Kiemendeckel zeigen tetanisches Flimmern. Über den Körper laufen krampfartige Zuckungen, während die abgespreizten Flossen ein verkrampftes Zittern aufweisen. Die Farbe der Versuchsfische ist zu diesem Zeitpunkt sehr blaß, doch zeigt sich bei ca. 50 Prozent der Tiere an der Schwanzflosse, ca. 5 mm vom hinteren Rande, ein schwarzer Streifen (siehe Abb. 1). Bewußtseinsstörungen dürften in diesem

Stadium noch keine auftreten, da die von den Krämpfen geschüttelten Fische noch eine deutliche Reaktion auf Reize zeigten. Alle diese Symptome verschwinden in weiterer Folge fast schlagartig und die Fische schwimmen wieder, wenn auch etwas erschöpft, in normaler Lage im Versuchsgefäß umher. Nur die erhöhte Atmung (Frequenz und Amplitude) und die Reizreaktion unterscheiden diese Fische von den gesunden Tieren (Kontrollversuch).

Diese Krämpfe gehen schließlich in eine totale Ataxie über. Die Fische liegen dann zumeist in Seitenlage am Boden des Versuchsgefäßes, während sie von tetanischen Zuckungen geschüttelt werden. Das Bewußtsein hat dann meist schon sehr stark gelitten, zumindest ist ein Fisch in dieser Lage nicht mehr fähig, Reize mit irgendeiner Reaktion zu beantworten. Innerhalb von 10 Minuten bis 2 Stunden tritt dann unvermittelt eine Starre des Körpers und der Tod ein.

Die abgestorbenen Fische haben das Maul halb geöffnet, doch konnte bei ca. 5 Prozent der abgestorbenen Tiere auch weit geöffnetes Maul und abgespreizte Kiemen beobachtet werden.

b) Einfluß der Härte

Wie toxikologische Versuche einiger Autoren mit verschiedenen Metallsalzen ergeben haben, hängt die Giftwirkung in gewissem Grad von der Härte des Lösungswassers ab. Um darüber ein klares Bild zu erhalten, wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt; in der einen wurde das Kupfersulfat in sehr weiches Wasser gegeben, in der anderen in hartes. Das weiche Wasser stammte aus einer Quelle bei St. Corona in Niederösterreich, das harte aus einem seichten Brunnen in Wien-Kaisermühlen mit einem Gemenge von Grundwasser und uferfiltriertem Alte-Donau-Wasser.

Aus der Tabelle 1 sind die wichtigsten chemischen Faktoren der Lösung verwendeten Wässer zu entnehmen.

Für jeden Glasaquarien vorgenommenen Versuch dieser beiden Reihen wurden in je 2000 cm³ Versuchsmedium fünf einsömmerige Forellensetzlinge (*Trutta iridea*) mit einer Länge von 10 cm verwendet. Die Temperatur wurde durch ein elektrisches Steuerthermometer auf 10⁰ C (± 0.20 C) konstant gehalten und das Versuchsmedium alle 48 Stunden durch ein frisches gleicher Zusammensetzung erneuert. Fütterung hat während der Versuchsdauer keine stattgefunden. Der O₂-Gehalt lag durch die reichliche Luftdurchmischung immer nahe dem Sättigungswert. Die Versuchsdauer betrug 7 Tage.

Eigenschaften	Lösungswasser			
	weich		hart	
	dH °	mval	dH °	mval
GH	1,1	0,38	14,2	5,07
KH	0,7	0,24	10,9	3,89
NKH	0,4	0,14	3,3	1,18
	mg/l	mval	mg/l	mval
Ca	5	0,26	52	2,60
Mg	1	0,12	30	2,47
pH	7,0		7,6	

Tab. 1. Chemische Zusammensetzung der den Versuchen verwendeten Lösungswässer

Konz.- Stufe	Cu-Zugabe mg/l	Trübungsausmaß	
		weiches Wasser	hartes Wasser
1	10	klar	trüb
2	4		schwach trüb
3	2		kaum merklich trüb
4	1,3		klar
5	1		
6	0,5		
7	0,25		
8	0,13		
9	0,07		
10	0,025		

Tab. 2. Die Versuch verwendeten Konzentrationsstufen und das Trübungsausmaß in diesen 24 Stunden nach Cu-Zugabe (Fischeinsatz)

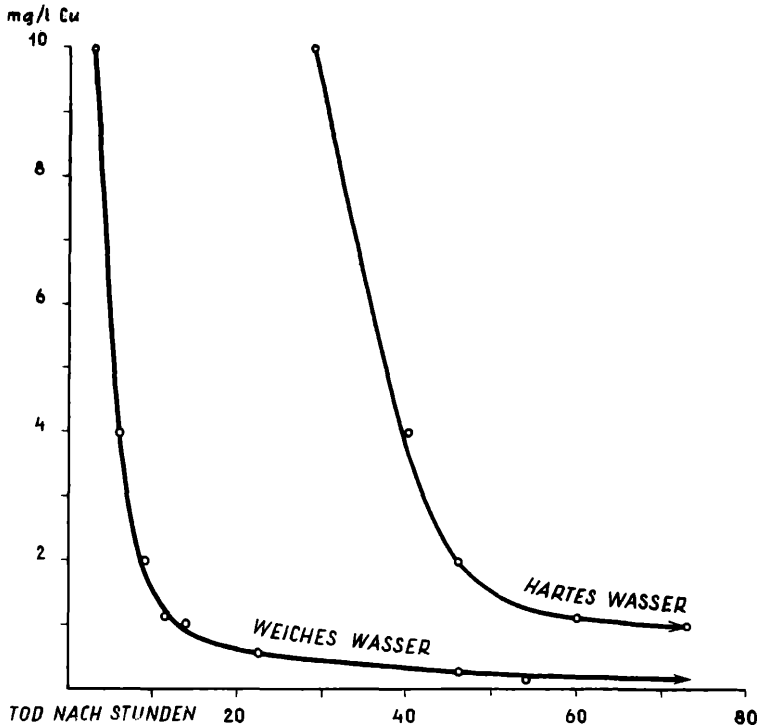


Abb. 2. Unterschiedliche Giftwirkung von Kupfer auf Forellen hartem und weichem Wasser bei $10^0\text{ }^{\circ}\text{C}$

Aus der Abb. 2 ist deutlich die wesentlich stärkere und schneller einsetzende Giftwirkung bei der Lösung im weichen Wasser zu erkennen. Dabei ist nicht nur die Geschwindigkeit des Absterbens im weichen Wasser wesentlich höher, sondern auch die Tödlichkeitsgrenze stark nach unten verschoben.

Bei einem Vergleich der beiden Versuche in der Konzentrationsstufe 1 (Tab. 2) mit 10 mg/l Kupferzusatz ($\approx 39,26\text{ mg/l}$ Kupfersulfat krist.) muß beachtet werden, daß im weichen Wasser nur eine geringe Ausfällung stattfand, wohl aber eine starke im harten Wasser, wie die chemische Analyse bewies, und zwar etwa 75 Prozent des Kupfersulfates. Diese Analyse wurde 72 Stunden nach Zugabe des Kupfers, beziehungsweise 48 Stunden nach Einbringung der Versuchsfische vorgenommen. Die restlichen 25 Prozent ($\approx 2,5\text{ mg/l Cu}$), welche gelöst blieben, verursachten ein Absterben

der Versuchsfische nach einer durchschnittlichen Lebensdauer von 29 Stunden, während 2,5 mg/l Cu im weichen Wasser die Fische schon nach ca. 8 Stunden töteten. In geringen Konzentrationen, ab der Verdünnungsstufe 4 (4,7 mg/l Kupfersulfat) fand, wie die chemische Untersuchung und auch die Trübung zeigte, keine Fällung mehr statt, so daß der Wert des gelösten Kupfers dem der Kupferzugabe entsprach.

Die Tödlichkeitsgrenze für Regenbogenforellen liegt somit bei Lösung von Kupfersulfat in weichem Wasser bei 0,26—0,49 (= 0,07 bis 0,13 mg/l Cu), während bei einer Lösung in hartem Wasser dieser Wert 1,96 (= 0,5 mg/l Cu) beträgt.

c) Einfluß des Temperaturfaktors

Das Kupfersulfat wurde in das harte Wasser eingebracht (chemische Kennzeichnung siehe Tab. 1). Die Temperatur lag bei 10° C. beziehungs-

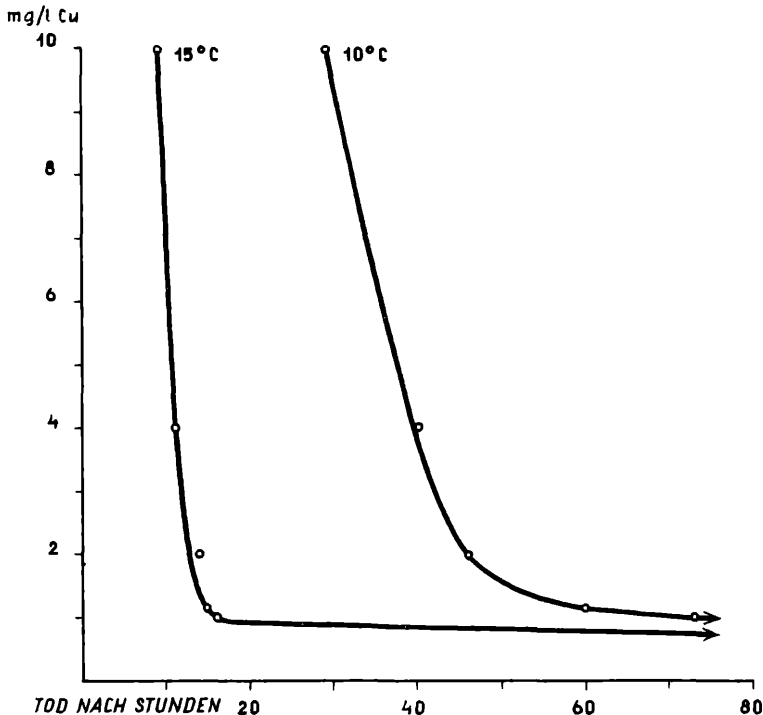


Abb. 3. Die Giftwirkung von Kupfer auf Forellen bei verschiedenen Temperaturen und bei konstanter Härte von 14,2 dH°

weise 15° C (± 0.20 C), im übrigen waren die Versuchsbedingungen, im Abschnitt b) beschrieben, beibehalten worden.

Aus den Versuchsergebnissen kann mit überraschender Deutlichkeit die außerordentlich starke Beeinflussung der Geschwindigkeit des Absterbens durch die Temperatur ersehen werden. In Verdünnungsstufe 1 betrug die durchschnittliche Lebensdauer der Versuchsfische bei 10° C 29 Stunden, während bei gleicher Konzentration bei 15° C eine solche von nur 9 Stunden zu verzeichnen war. Ein großer Unterschied zeigte sich auch in den anderen Konzentrationsstufen (siehe graph. Darst.). Eine Herabsetzung der Tödlichkeitsgrenze durch erhöhte Temperatur war nicht sicher nachweisbar. In der Konzentration von 0,5 mg/l Cu sind bei einer Temperatur von 10° C innerhalb der Versuchszeit zwei Fische eingegangen, bei einer Temperatur von 15° C hingegen alle Versuchsfische (Durchschnitt 96 Stunden). Im Wasser mit 0,25 mg/l Cu war bei keiner der beiden gegebenen Temperaturen eine Schädigung zu beobachten.

d) Einfluß des pH-Wertes

Um den Einfluß des pH-Wertes auf die Giftigkeit von Kupfer festzustellen, wurde in der Folge hartes Wasser bei 10° C nach Herabsenkung des pH-Wertes von 7.6 auf 6.0 — 6.4 zum Versuch verwendet. In dieser sauren Lösung fand naturgemäß keine Ausfällung des Kupfers statt, daß die als Kupfersulfat zugegebene Kupfermenge dem tatsächlich gelösten Kupfer entsprach.

Die in Abb. 4 gezeichnete Kurve für den pH-Wert 6.0 — 6.4 besitzt im mittleren Bereich eine gewisse Unsicherheit, da die Werte der Konzentrationsstufe 2 (4 mg/l Kupferzusatz) und 3 (2 mg/l Kupferzusatz) eine Streuung aufweisen. Bei einem Vergleich der übrigen Werte zeigt es sich jedoch, daß die Erniedrigung des pH-Wertes offensichtlich nur einen sehr geringen Einfluß auf die Giftigkeit des Kupfers nimmt. Die starke Differenz in der durchschnittlichen Lebensdauer der Fische bei Zusatz von 10 mg/l liegt daran, daß im niederen pH-Bereich das gesamte Kupfer in Lösung bleibt, während bei pH 7.6 unter den gegebenen Versuchsbedingungen gegen 75 Prozent ausgefällt wird. Nach der Kurve im sauren Bereich ergibt sich bei 2,5 mg/l gelösten Kupfers ein ähnlicher Wert für die durchschnittliche Lebensdauer der Versuchsfische. Im Bereich der niederen Konzentrationen, in welchem auch bei pH 7,6 in den Versuchen praktisch keine Fällungen aufgetreten sind, nähern sich die beiden Kurven sehr stark. Eine Erhöhung der Giftwirkung von gelöstem Kupfer durch Herabsetzung des pH-Wertes fand nach den Versuchsergebnissen fast nicht statt. Die Tödlichkeitsgrenze hat sich überhaupt

nicht verschoben und liegt bei beiden Versuchsreihen unter den gegebenen Bedingungen bei 0,5 mg/l Cu.

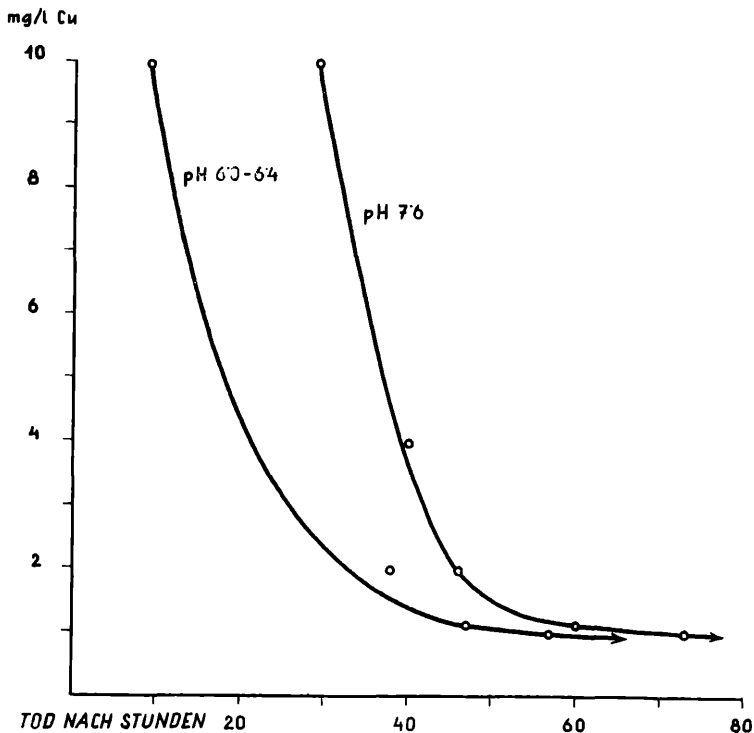


Abb. 4. Der Einfluß des pH-Wertes auf die Giftigkeit von Kupfer

c) Auswirkung des gefällten Kupferkarbonats

Bei einem Zusatz von Kupfersulfat in hartes Wasser erfolgt eine teilweise Ausfällung als Kupferkarbonat (16). Um eine eventuelle Giftigkeit dieses abgelagerten Cu-Salzes festzuhalten, wurde es aus einer Lösung von 39,26 mg/l Kupfersulfat (= 10 mg/l Cu) abfiltriert* und der Filterrückstand nach mehrmaligem Abspülen mit hartem Wasser in die gleiche

* Lösung in uferfiltriertem Alte-Donau-Wasser mit einer Härte von 14,20 dH, 24 Stunden bei Durchlüftung und 10° C zur Fällung stehengelassen und dann abfiltriert durch Blaubandfilter der Fa. Schleicher & Schüll.

Menge uferfiltrierten Alte-Donau-Wassers eingebracht. In je 2 l Versuchsmedium wurden unter den gleichen Bedingungen wie oben (10° C, nach 48 Stunden Wechsel des Versuchsmediums etc.) fünf Forellen eingesetzt. Überraschenderweise sind die Forellen nach durchschnittlich 66 Stunden eingegangen. Wie die im folgenden Abschnitt besprochenen Fütterungsversuche gezeigt haben, kann jedoch eine Giftwirkung der per Os aufgenommenen Fällungsprodukte nicht eintreten.

Nach 16, 24 und 48 Stunden wurde der Gehalt an gelöstem Kupfer bestimmt. Wie Tabelle 3 ersichtlich, hatte sich tatsächlich Kupfer toxischer Menge wieder gelöst.

nach Stunden	gelöstes Kupfer mg/l
16	0.31
24	0.45
48	0.93

Tab. 3. Löslichkeit von Kupferkarbonat
im Wasser mit 10° C und 14.2 dH°

Nach diesen Versuchen ist also der Beweis erbracht, daß in Gewässern, welche gefälltes Kupferkarbonat gelangt, ein Fischsterben verursacht werden kann, weil das gefällte Kupfer in reinem Wasser wieder zum Teil in Lösung geht. Möglicherweise spielt bei diesen Lösungsvorgängen auch die von den Versuchstieren ausgeatmete Kohlensäure eine gewisse Rolle, da diese bei Kupfersulfatzusatz in hartes Wasser eine Fällung verhindert, beziehungsweise bei schon stattgefundener Fällung das Kupferkarbonat wieder löst (16).

Um eine eventuelle zusätzliche Giftwirkung des gefällten Kupfers auszuschalten, wurde die im Abschnitt 2 b besprochene Versuchsreihe mit hartem Wasser auch mit filtriertem Wasser durchgeführt, so daß nur gelöstes Kupfer im Versuchsmedium vorhanden war. Es hat sich jedoch zwischen der filtrierten und der nicht filtrierten Probe kein Unterschied ergeben. Daraus ergab sich eindeutig, daß das Kupfer nur dann toxisch wirkt, wenn es sich in Lösung befindet und daß das gefällte Kupferkarbonat keine Kontaktgiftwirkung auf Fische ausübt.

f) Fütterungsversuche

Nach den bisher durchgeführten Versuchen blieb die Frage offen, ob nicht ein per Os aufgenommenes Kupfer über den Verdauungstrakt giftig

wirkt. Um dies festzustellen, wurden die im folgenden beschriebenen Versuche durchgeführt.

10 Stück einsömmerige Forellensetzlinge wurden in gut durchströmten Behältern gehalten und durch 14 Tage hindurch mit geschabter Leber gefüttert, zu welcher 5 Kupferkarbonat zugemischt war. Die Nahrungsaufnahme der Versuchsfische muß als reichlich bezeichnet werden. Die abgegebenen Fäkalien waren blaugrün gefärbt vom ausgeschiedenen Kupferkarbonat, doch konnte an keinem der Fische eine Schädigung festgestellt werden. Danach ist zu vermuten, daß das Kupferkarbonat durch die Magensäure wohl zum Teil in Lösung geht, doch im alkalischen Darmabschnitt, wo die eigentliche Resorbierung der Stoffe stattfindet, das Kupfer wieder gefällt wird. Es wird nicht vom Fischkörper aufgenommen, sondern mit den Fäkalien, wie die Beobachtungen zeigten, wieder ausgeschieden.

Um eine Giftwirkung des löslichen Kupfersulfates über das Verdauungssystem festzustellen, wurden in einem anderen Versuch die Forellen mit kleinen lebenden Ellritzen gefüttert, welchen vor Verfütterung in die Bauchhöhle eine konzentrierte CuSO_4 -Lösung injiziert worden war. Auch in diesem Versuch blieben die Forellen ohne sichtbare Schädigung am Leben.

Da eventuell angenommen werden kann, daß die zugegebene Kupfermenge zu gering war, wurde noch ein dritter Versuch durchgeführt: den mit Äthylurethan betäubten Forellensetzlingen wurde mit einer Kanüle ca. $0,5 \text{ cm}^3$ Kupferkarbonatbrei in den Magen eingebracht. Von den 10 Versuchsfischen sind innerhalb von zwei Tagen sieben eingegangen, doch ähnelten die Vergiftungserscheinungen nicht im geringsten den oben beschriebenen Symptomen bei Kupfervergiftungen. Die Fische zeigten vielmehr eine herabgesetzte Reizbarkeit und gingen unter Lähmungserscheinungen ein. Bei der Leibeseröffnung ergab sich eine starke Entzündung und Verquellung des Magens, sowie starken Blutaustritt in die Bauchhöhle. Es handelt sich dabei nicht um eine eigentliche Kupfervergiftung, sondern vielmehr um eine Schädigung bestimmter Organe durch die unmittelbare Berührung mit dem Kupferkarbonat.

Nach den Ergebnissen der vorbeschriebenen Fütterungsversuche treten somit bei der Aufnahme von Kupfer mit der natürlichen Nahrung keine Schädigungen auf. Die Aufnahme einer zu großen Menge von Kupferkarbonat durch das Maul, wie es jedoch in der Natur nicht vorkommt, kann zu Entzündungen des Verdauungsapparates und damit gleichzeitig zu Blutungen in der Bauchhöhle führen, wodurch der Tod der Fische hervorgerufen wird. Die Vergiftungserscheinungen sind dabei nicht die Sym-

ptome einer Kupfervergiftung, sondern allgemeine Mattigkeit und Lähmungserscheinungen. Das Kupfer wird also nicht von der Körpersubstanz aufgenommen, da sich ansonsten Nervenschädigungen (starke Erregbarkeit, Krämpfe etc.) zeigen müßten.

3. Versuche mit Ellritzen, *Phoxinus laevis*

Die Vergiftungserscheinungen, welche bei Ellritzen durch Kupfervergiftung auftreten, waren von denen der Forellen verschieden. Als erstes Zeichen einer Schädigung traten auch bei Ellritzen verstärkte Atemfrequenz und Atemamplitude auf, ferner erhöhte Reizbarkeit. Dann aber zeigte sich eine sehr starke Schleimabsonderung, welche bei den Forellen nicht beobachtet werden konnte. Schließlich traten Krämpfe auf, welche bei

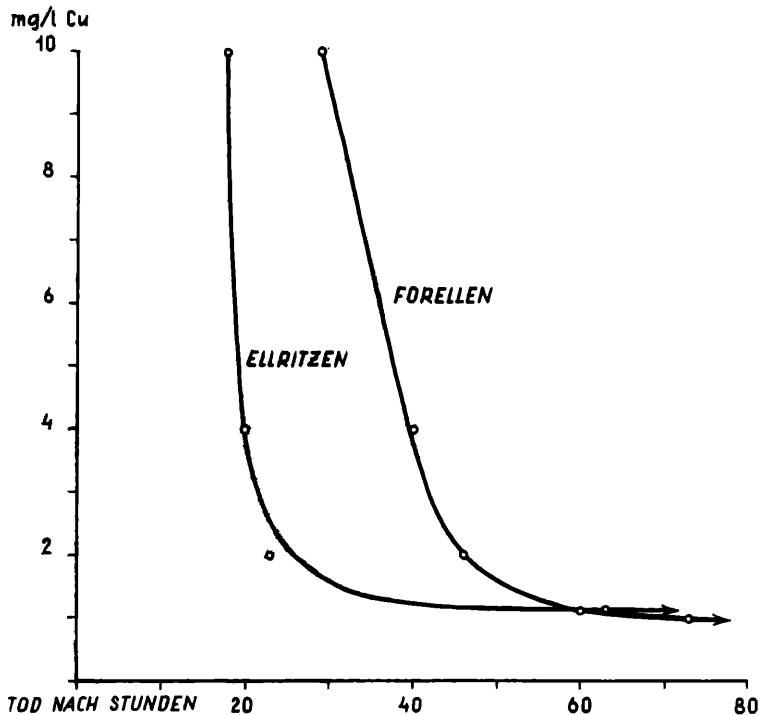


Abb. 5. Unterschiedliche Empfindlichkeit von Forellen und Ellritzen bei Einwirkung von Kupfer

weiterer Gifteinwirkung zur völligen Ataxie führten. Die von Krämpfen geschüttelten Tiere lagen weniger am Boden des Versuchsgefäßes, sondern trieben vielmehr meistens mit dem Kopf nach unten oder oben in der durch den Durchlüfter bewirkten Strömung. In den schwächeren Konzentrationen, in welchen die Fische am zweiten Versuchstag noch nicht eingegangen waren, zeigte sich bei fast allen Männchen die typische Hochzeitsfärbung (goldgelbe Grundfarbe, schwarze Querbinden, roter Bauch und rote Bauchflossen, Brunstauschlag). Dies muß unbedingt der Wirkung des Kupfers zugeschrieben werden, da diese Erscheinung in den sehr schwachen Konzentrationen sowie im Kontrollversuch (uferfiltriertes Alte-Donau-Wasser) nicht auftrat.

Die Giftigkeit des Kupfers wirkt bei den Ellritzen gleichfalls auf das Nervensystem wie bei den Forellen und beruht primär nicht, wie es für eine Anzahl von Schwermetallen nach Sch weiger (30) erwiesen erscheint, auf Schädigung der Kiemen. Nach der zitierten Arbeit handelt es sich bei den durch Schwermetalle hervorgerufenen Vergiftungssymptomen um Lähmungserscheinungen (Seite 75), während bei Kupfervergiftungen als typisch gerade das Gegenteil zu beobachten ist, nämlich überhöhte Reizbarkeit mit allen ihren Erscheinungen, wie Verstärkung der Atemfrequenz und der Atemamplitude, Krämpfe etc.

Die Letalitätsgrenze von Kupfer liegt für Ellritzen unter den gegebenen Versuchsbedingungen (hartes Wasser $10^0\text{ C } [\pm 0,2^0\text{ C}]$, pH = 7,6, Kupferzusatz in Form von Sulfat, gute Durchlüftung, Versuchsdauer 7 Tage) bei 0,5 mg/l Cu. In den stärkeren Konzentrationen (siehe graph. Darstellung) sterben die Ellritzen schneller ab als die Regenbogenforellen, doch ist die Tödlichkeitsgrenze für beide Fischarten gleich.

4. Versuche mit Fischnährtieren

Außer auf die vorher beschriebenen beiden Fischarten wurde die Giftigkeit des Kupfers auch auf folgende Fischnährtiere untersucht: Gammariden (*Gammarus pulex*), Ephemeriden-Larven (*Heptagenia lateralis*), Chironomiden-Larven (*Chironomus thummi*) und Oligochaeten (*Tubifex rivulorum*). Die Versuchsbedingungen waren nachstehende: Temperatur $10^0\text{ C } (\pm 0,2^0\text{ C})$, hartes Lösungswasser (chemische Charakterisierung siehe Abschnitt 2 b), pH 7,6, Zugabe von Kupfer in Form von Sulfat, Versuchsdauer 7 Tage, gute Durchlüftung usw. In je 1000 cm³ Versuchsmedium wurden 10 Organismen einer Art pro Versuch verwendet. Nur bei den Testversuchen mit *Tubifex* kam auf je 1 l Versuchsmedium ein ca. erbsengroßer Knäuel dieser Würmer. Der Einsatz der Tiere erfolgte 24 Stunden nach CuSO₄-Zusatz.

Von den untersuchten Tieren erwiesen sich die Gammariden am empfindlichsten. Bei einer Zugabe von 10 mg/l Kupfer in Form von Kupfersulfat gingen im Versuch diese Krebse nach durchschnittlich 15 Stunden ein. Die ersten Vergiftungssymptome waren Seitenlage mit gleichzeitiger Unfähigkeit einer gerichteten Fortbewegung. Die Beine führten zuckende, unkoordinierte Bewegungen aus. In weiterer Folge streckten sich die Tiere sehr stark, ihre Farbe wurde sehr hell und dann starben sie ab. Die Tödlichkeitsgrenze lag zwischen 0,25 — 0,5 mg/l Cu.

Als nächstes erwiesen sich die Tubifex als sehr empfindlich. Bei einer Konzentration von 10 mg/l gingen diese Würmer im Durchschnitt nach 20 Stunden ein. Der Unterschied in der Empfindlichkeit gegenüber Gammarus trat in den schwächeren Konzentrationen noch deutlicher in Erscheinung (siehe Abb. 6). Als typische Vergiftungssymptome sind

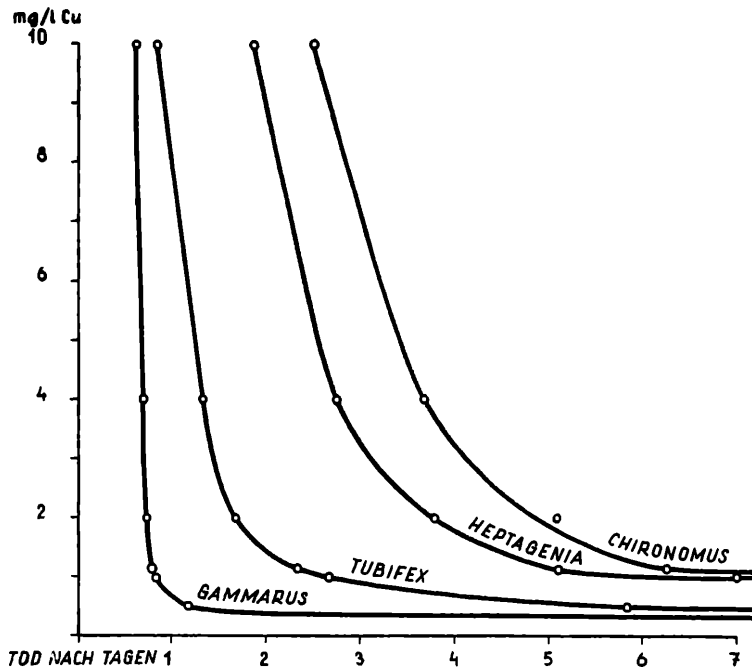


Abb. 6. Kupferempfindlichkeit einiger Fischnährtiere
bei 10° C, 14,2 dH° und pH 7,6

folgende zu bezeichnen: Die Würmer knäueln sich nicht mehr auf, wie sie es sonst bei Fehlen von Schlamm machen; am Hinterende entstehen unter weißlicher Verfärbung blasige Auftreibungen (nekrotische Gewebsteile) und stückweise Abschnürungen von Segmenten, die abgeworfen werden. Die kleinste noch tödliche Konzentration für diese Organismenart die gleiche wie für Gammarus.

Wesentlich unempfindlicher gegen Kupfer erwiesen sich die Ephemeriden-Larven (*Heptagenia lateralis*), welche im Versuch bei Zugabe von 10 mg/l Cu erst nach 45 Stunden abstarben. Bei Beginn der Schädigung nahmen die Tiere meist Rücken- oder Seitenlage ein, während die Extremitäten kraftlose Zuckungen ausführten. Die Tödlichkeitsgrenze lag bei 0.5 mg/l Cu.

Am unempfindlichsten den untersuchten Organismen waren die Chironomiden-Larven (*Chironomus thummi*). Eine Kupferzugabe von 10 mg/l (als Sulfat) tötete die Larven erst nach 60 Stunden. Die Vergiftung äußerte sich darin, daß die Larven nur sehr wenig Bewegung ausführten und sich vor dem Absterben schwarzrot verfärbten. Diese Verfärbung konnte jedoch nur in Konzentrationen über 4 mg/l beobachtet werden. Die Tödlichkeitsgrenze von Kupfer für Chironomiden-Larven betrug nach diesen Versuchen 0.5 mg/l Cu.

Eine vergleichende tabellarische Zusammenstellung der durchschnittlichen Lebensdauer der bei diesen Versuchen verwendeten Organismen bei verschiedenen Kupferkonzentrationen wird der folgenden Zusammenfassung gegeben.

5. Zusammenfassung

Die in Tabelle 4 wiedergegebenen Tödlichkeitsgrenzen bei Einwirkung von gelöstem Kupfer beziehen sich auf die angeführten getesteten Organismen bei Vorhandensein folgender Versuchsbedingungen:

Temperatur 10° C, pH = 7,6, Zugabe von Kupfer in Form von Kupfersulfat, Lösung in uferfiltriertem Alte-Donau-Wasser mit einer Härte von 14,2 dH° (Karbonathärte 10,9 dH°, Ca = 52,0 mg/l, Mg = 30,0 mg/l), Vorbelüftung 24 Stunden, auf je 2000 cm³ Versuchsmedium fünf einsömmerige Forellensetzlinge (*Trutta iridea*), beziehungsweise erwachsene Ellritzen bei 48stündigem Wechsel des Mediums, auf je 1000 cm³ Versuchsmedium 10 Fischnährtiere, beziehungsweise ein erbsgroßes Wurmknäuel, Versuchsdauer 7 Tage bei ausreichender Durchlüftung.

Testtiere	Kupfer in mg/l
<i>Trutta iridea</i>	0,5
<i>Phoxinus laevis</i>	0,5
<i>Gammarus pulex</i>	0,25 — 0,5
<i>Tubifex rivulorum</i>	0,25 — 0,5
<i>Heptagenia lateralis</i>	0,5
<i>Chironomus thummi</i>	0,5

Tab. 4. Tödlichkeitsgrenzen bei Einwirkung
von Kupfer

Die Empfindlichkeit der einzelnen Arten der getesteten Tiere zeigt sich noch deutlicher an der Schnelligkeit des Absterbens, wie in Tabelle 5 dargestellt ist.

Kupferzugabe mg/l	Stunden					
	<i>Gammarus pulex</i>	<i>Phoxinus laevis</i>	<i>Tubifex rivulorum</i>	<i>Trutta iridea</i>	<i>Heptagenia lateralis</i>	<i>Chironomus thummi</i>
10	15	19	20	29	45	60
4	17	20	32	39	66	88
2	18	23	40	46	91	122
1,3	19	63	56	60	122	150
1	20	84	64	73	168	172
0,5	28	— ¹	140	— ²	— ³	— ³
0,25	∞	∞	∞	∞	∞	∞

¹ 2 Fische von 5 abgestorben.
² 1 Fisch von 5 abgestorben.
³ 7 Larven von 10 abgestorben.

Tab. 5. Durchschnittliche Lebensdauer verschiedener Testtiere
bei verschiedenen Kupfer-Konzentrationen

Die Vergiftungserscheinungen an den Fischen zeigten sich in Form von überhöhter Reizbarkeit und Krämpfen, woraus auf eine Schädigung der Nerven geschlossen werden kann. Die Vergiftungssymptome bei Gammariden waren Seitenlage und Ataxie, während die Beine zuckende, unkoordinierte Bewegungen ausführten. Abgestorben waren sie gestreckt und von heller Farbe. Bei Ephemeriden zeigte sich die toxische Wirkung, indem die Tiere Rücken- oder Seitenlage einnahmen und mit den Extremitäten kraftlose Zuckungen ausführten. Typisch für die Tubificiden ist das Entstehen blasiger Auftreibungen unter weißlicher Verfärbung und stückweise Abschnürung von Segmenten. Bei den Chironomidenlarven äußerte sich die Vergiftung darin, daß die Larven sehr wenig Bewegungen ausführten und sich, zumindest in den stärkeren Konzentrationen über 4 mg/l, schwarzrot verfärbten.

Eine Giftwirkung des Kupfers auf Fische, per Os aufgenommen, konnte nicht beobachtet werden. Das ungelöste Kupfer übt keine Giftwirkung aus, doch geht das Kupferkarbonat auch in hartem Wasser zum Teil durch

Kupferzugabe mg/l	hartes Wasser				weiches Wasser
	10° C	10° C	10° C	15° C	10° C
	pH 7,6	pH 7,6 filtriert	pH 6,0—6,4	pH 7,6	pH 7,0
10	29	30	9	9	3
4	39	37	15	11	6
2	46	42	38	14	9
1,3	60	60	47	15	11
1	73	70	56	16	14
0,5	— ¹	— ¹	166	96	23
0,25	∞	∞	∞	∞	47
0,13	∞	∞	—	∞	54
0,07	∞	∞	—	∞	∞

¹ 1 Fisch von 5 abgestorben.

Tab. 6. Durchschnittliche Lebensdauer (in Stunden) von *Trutta iridea* bei Kupferzugabe unter verschiedenen Versuchsbedingungen

den Einfluß der ausgeatmeten Kohlensäure in Lösung und kann so den Tod der Versuchstiere herbeiführen.

Die toxische Wirkung von Kupfer bei höheren Temperaturen sowie im weichen Wasser ist um ein Vielfaches höher als bei tieferen Temperaturen und im harten Wasser (siehe Tab. 6). Im sauren Wasser bleibt Kupfersulfat stärker oder ganz in Lösung; es wirkt daher in solchen Medien toxischer.

Literatur

1. Aitken W. W.: „The Poisoning of Fish“. Science 78. 1933.
2. Bandt H. J.: „Über verstärkte Schädwirkungen auf Fische, insbesondere über erhöhte Giftwirkung durch Kombination von Abwassergiften“. Beitr. Wasser-, Abwasser- und Fischereichemie 1. 1946.
3. Belding D. L.: „Toxicity Experiments with Fish in Reference to Trade Wast Pollution“. Amer. Fisheries Soc. 57. 1927.
4. Beger H.: „Leitfaden der Trink- und Brauchwasserbiologie“. Stuttgart 1952.
5. Carpenter K. E.: „The Lethal Action of Soluble Metallic Salts of Fishes“. Brit. Jour. Exp. Biol. 4. 1927.
6. Catt J.: „Copper Sulphate in the Elimination of Fish“. Amer. Fisheries Soc. 64. 1934.
7. Czerny R.: „Die Einwirkungen von Kupfer auf ein Gewässer, dargestellt am Neumühler See“. Vom Wasser, Bd. XIX. 1952.
8. Doudoroff P. and Katz M.: „Critical Review of Literature on the Toxicity of Industrial Wastes and their Components to Fish“. Sew. and Ind. Wastes 25. 1953.
9. Ebeling G.: „Über die Giftigkeit einiger Schwermetallsalze Hand eines Falles aus der Praxis“. Zeitschr. f. Fischerei 26. 1928.
10. Ellis M. M.: „Detection and Measurement of Stream Pollution“. Bull. Bur. Fisheries 48. 1937.
11. Gadame J.: „Lehrbuch der chemischen Toxikologie“. Göttingen 1924.
12. Iwao T.: „Comparative Investigation of the Toxicity of Various Metals“. Jikken Yakuhutsugaku 10, Japan 1936.
13. Jones J. R. E.: „The Toxic Action of Heavy Metal Salts on the Three Spined Stickleback“. Jour. Exp. Biol. 12. 1935.
14. Jones J. R. E.: „The Relative Toxicity of Salts of Lead, Zinc and Copper to the Stickleback“. Jour. Exp. Biol. 15. 1938.
15. Kellermann K. F.: „The Rational Use of Disinfectants and Algicides in Municipal Water Supplies“. 8th Intern. Congr. Appl. Chem. 26. 1912.
16. Knie K., Gams H. und Matejka H.: „Über die Ausfällung von Kupfer in Gewässern“. Wasser und Abwasser. 1958.
17. König J. und Haselhoff E.: „Über die Schädlichkeit industrieller Abgänge für die Fischzucht“. Landw. Jahrbücher, Bd. 26. 1897.

18. Léger L.: „Etudes sur l'action novice des produits de déversements industriels chimiques dans les eaux douces“. Ann. Univ. Grenoble 24. 1912.
19. Mackereth F. J. and Sunly W. S. P. „Toxicity of Copper in Solution to the Stone-Loach“. Nature. London 1951.
20. Marsh M. C. and Robinson R. K.: „The Treatment of Fish-Cultural Waters for the Removal of Algae“. Bull. Bur. Fisheries 28. 1910.
21. Naumann E.: „Über die Toxizität des Kupfersulfates für *Daphnia magna*“. Kungl. Fisiographiska, Sällskapet Bd. 4. 1933.
22. Phillips A. M.: „The Reduction of the Toxicity of Copper Sulphate to Four Species of Trout by the Use of Chloride and Acetic Acid“ Cornell Univ. Abstracts of Theses. 1939.
23. Podubsky V. and Stedronsky E.: „Vonomous Effekts of Some Metals on Fishes and River Crabs“ (Englische Zusammenfassung Sbornik Ceskoslov. Akad. Zemedelske 21. 1949.
24. Podubsky V. and Stedronsky E.: „The Toxic Effekts of Some Metals on the *Esox lucius*, *Coregonus maracan* and *Trutta faria*“ (Englische Zusammenfassung). Sbornik. Ceskoslov. Akad. Zemedelske 23. 1951.
25. Power E. B.: „The Goldfish as a Test Animal in the Study of Toxicity“ Ill. Biol. Monog. 4. 1917.
26. Prescott E. B.: „Objektionable Algae with Reference to the Killing of Fish and other Animals“. Hydrobiologica 1. 1948.
27. Rushton W. „Biological Notes“. Salmon and Trout Magazin Nr. 23. 1920.
28. Smith M. C.: „Copper with Ammonia and Chlorine Finished Water“ Jour. Amer. Water Works 49. 1951.
29. Smith M. W.: „Copper Sulphate and Ratenone Fish Poisons“. Amer. Fisheries Soc. 69. 1940.
30. Schant G. G.: „Fish Catastrophes during Droughts“ Jour. Amer. Water Works Ann. 31. 1939.
31. Schmidt-Nielson S.: „Zur Kenntnis der Giftigkeit eisen- und kupferhaltiger Abwässer Fischen gegenüber“. Kgl. Norske Videnskab. Selskabs 11. 1939.
32. Schweiger G.: „Die toxiologische Einwirkung von Schwermetallsalzen auf Fische und Fischnährtiere“ Arch. f. Fischereiwissenschaft 8. 1957.
33. Steinmann P.: „Toxikologie der Fische“ Handb. d. Binnenfischerei Mitteleuropas Bd. VI. Stuttgart 1928.
34. Thomas A.: „Effects of Certain Metallic Salts upon Fishes“ Amer. Fisheries Soc. 44. 1915.
35. Titcomb J. W.: „The Use of Copper Sulphate for the Destruction of Obracious Fishes in Ponds and Lakes“. Amer. Fisheries Soc. 44. 1914.
36. Warvik L. E., Wirth H. E. and Van Hom W. „Control of Micro-Organisms an Aquatic Vegetation“ Water and Sewage Works 95. 1948.
37. Weigl K.: „Die Schädigung der Fischerei durch Haus- und Fabriksabwässer“. Berlin 1892.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Wasser und Abwasser](#)

Jahr/Year: 1958

Band/Volume: [1958](#)

Autor(en)/Author(s): Liepolt Reinhard, Weber Edmund

Artikel/Article: [Die Giftwirkung von Kupfersulfat auf Wasserorganismen 335-353](#)