

Ber. Int. Gewässerschutzkomm. Bodensee: 31, 1984

Internationale Gewässerschutzkommission für den Bodensee

Bericht Nr. 31

Schadstoffe in Bodensee-Sedimenten

Bearbeiter: H. Roßknecht

- 1984 -

Inhalt

	Seite
1. Einleitung	4
2. Methoden	5
2.1 Probenahme	5
2.2 Analyse der Proben	8
2.3 Fehlerbetrachtung	11
3. Untersuchungsergebnisse	12
3.1 Kohlenwasserstoffe	12
3.2 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	18
3.3 Organische Halogenverbindungen	23
3.4 Phthalate	29
3.5 Metalle	35
4. Zusammenfassung und Wertung	41
5. Literatur	43

1. EINLEITUNG

Die weltweite Verbreitung zahlreicher Schadstoffe in der Atmosphäre und die Einleitung mannigfaltiger Abwässer in Flüsse und Seen zeigen zunehmend negative Wirkungen auf die Ökosysteme dieser Erde. Längst lassen sich anthropogene Stoffe auch in Regionen nachweisen, die weit entfernt von industriellen Ballungsgebieten liegen. Es ist deshalb wichtig, die Entwicklung der Schadstoffbelastung gerade auch in Gegenden zu verfolgen, die noch nicht als übermäßig belastet gelten.

Die Internationale Gewässerschutzkommission für den Bodensee (JGKB) beschloß daher auf ihrer 23. Tagung in Breisach eine Bestandsaufnahme der Belastung des Bodensees mit Schadstoffen zu erarbeiten. Zusätzlich zur Erfassung der literaturbekannten Befunde wurde ein eigenes Untersuchungsprogramm durchgeführt, um unter Einbeziehung der besten zur Zeit verfügbaren Analysemethoden einen Einblick in die aktuelle Situation am Bodensee zu gewinnen.

Die Untersuchung, deren Ergebnisse in diesem Bericht vorgestellt werden, konzentrierte sich auf folgende Stoffgruppen, unter denen sich auch zahlreiche umweltgefährdende Stoffe, die durch die Merkmale Toxizität, Persistenz und Akkumulierbarkeit gekennzeichnet sind, befinden:

- Kohlenwasserstoffe (z.B. Mineralölprodukte)
- polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)
- organische Halogenverbindungen (z.B. Pestizide)
- Phthalate
- Metalle (z.B. Schwermetalle).

Wegen der Bedeutung der Sedimente als Schadstoffspeicher über Jahrzehnte hinweg und ihrem Anreicherungsvermögen für die meisten dieser Stoffe galt die besondere Aufmerksamkeit dem Seeboden. Ein weiterer Vorteil von Sedimentuntersuchungen liegt in der Tatsache begründet, daß die relativ immobilen Seesedimente außerdem regionale Belastungsunterschiede erkennen lassen.

2. METHODEN

2.1 Probenahme

Die Entnahme der Proben erfolgte durch die Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Institut für Seenforschung und Fischereiwesen in Langenargen.

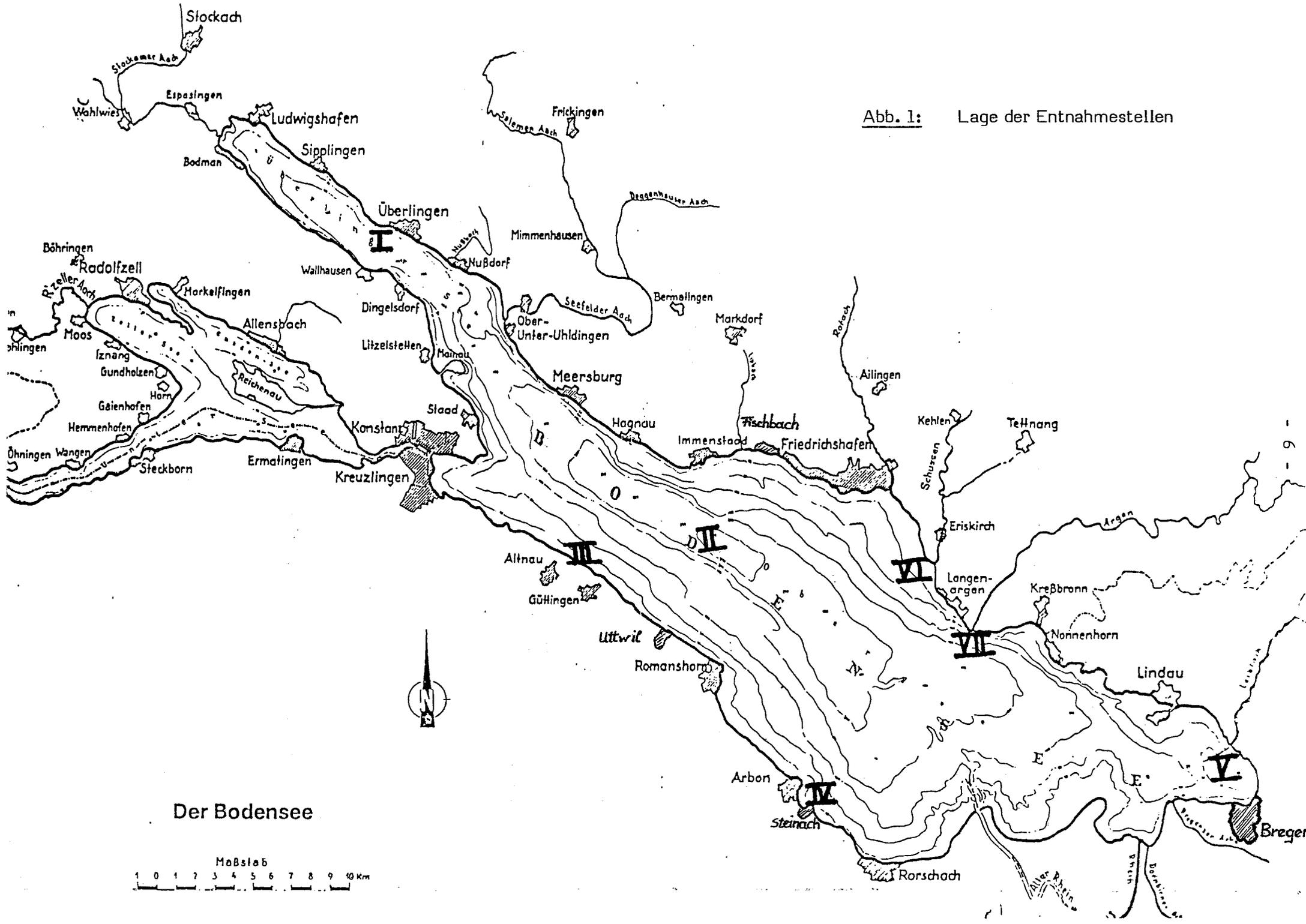
Ausgewählt für die Untersuchung wurde Material der obersten Schicht des Seebodens (Teufe 0-2 cm) aus sieben verschiedenen Bereichen des Obersees (Abb. 1, Stationen I bis VII). Dazu kamen sieben Proben unterschiedlicher Sedimentteufen von einem Kern aus dem Tiefen Schweb in Seemitte (Abb. 1, Station II).

Die Wahl der Untersuchungsstellen für die Bewertung regionaler Belastungsunterschiede fiel auf Gebiete, die bereits in früheren Untersuchungen dadurch aufgefallen waren, daß sie das Spektrum unterschiedlicher Belastungsgrade exemplarisch belegt hatten. Hilfreich in diesem Sinne war vor allem die in den Jahren 1972 bis 1978 durchgeführte Untersuchung des Belastungszustandes des Seebodens anhand von Indikatororganismen (IGKB, 1981).

Die Oberflächensedimente wurden im November und Dezember 1980 an folgenden Stellen entnommen (Abb. 1):

- I Überlinger See: tiefste Stelle zwischen Überlingen und Teufelstisch (Seetafel 22); Tiefe 148 m
- II Tiefer Schweb: tiefste Stelle des Obersees zwischen Fischbach (Verwaltungsgebäude der MTU) und Uttwil; Tiefe 253 m
- III Vor Güttingen: von Seetafel 31 mit 30° seewärts in einer Tiefe von 20 m

Abb. 1: Lage der Entnahmestellen



Der Bodensee

Maßstab
1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 km

IV Rorschacher Bucht: ca. 300 m östlich von Steinach; Tiefe 20 m

V Bregener Bucht: tiefste Stelle; Tiefe 62 m

VI Vor Schussenmündung: von Seetafel 42 mit 240° seewärts in einer Tiefe von 20 m

VII Vor Argenmündung: 250 m östlich der Flußmitte seewärts in einer Tiefe von 50 m

Es wurden jeweils 6 bis 7 parallele Proben mit einem AUERBACH-Greifer 10 x 10 cm² genommen. Die obersten 2 cm wurden mit zwei Glasplatten von der Seite her abgestochen und in ein Zweiliterbecherglas überführt. Die Einzelproben wurden darin mit einem Glasstab durchgerührt und in mit Aluminiumfolie ausgekleidete Weithalsgläser abgefüllt. Die Gläser wurden mit einem Glasdeckel ohne Gummiring mit einer Metallklammer verschlossen und sofort nach der Rückkehr tiefgefroren.

Im März 1982 wurden zusätzlich im Bereich der tiefsten Stelle im Tiefen Schweb (Abb. 1, Station II) acht Sedimentkerne mit einem AUERBACH-Greifer 10 x 10 cm² gezogen. Nach Überführung der Sedimentwürfel in ein Edelstahlgefäß mit beweglichem Boden wurden die Kerne nach stückweisem Hochschieben des Gefäßbodens mit zwei Glasplatten geschnitten und jeweils in sieben Proben unterschiedlicher Teufe aufgeteilt. Nach gründlichem Durchmischen der acht Einzelproben gleicher Tiefenzonen ergaben sich so insgesamt sieben Sedimentproben:

Proben-Nr.:

1	0 -	15 mm	Sedimentteufe
2	15 -	30 mm	"
3	30 -	45 mm	"
4	45 -	60 mm	"
5	60 -	80 mm	"
6	80 -	100 mm	"
7	100 -	120 mm	"

Die Proben wurden in Aluminiumbüchsen gefüllt und innerhalb von vier Stunden nach ihrer Entnahme tiefgefroren.

2.2 Analyse der Proben

Die Analyse der tiefgefrorenen Proben wurde an aliquoten Teilen des Materials von folgenden Labors durchgeführt:

Prof. Dr. H. Hagenmaier
Institut für Organische Chemie
Universität Tübingen

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, Pestizide, flüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe, polychlorierte Biphenyle (PCB), Phthalate und Phenole

Doz. Dr. A. Hollerbach
Institut für Erdölforschung
Clausthal-Zellerfeld

Elementaranalyse, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, Kohlenwasserstoffe und Phthalate

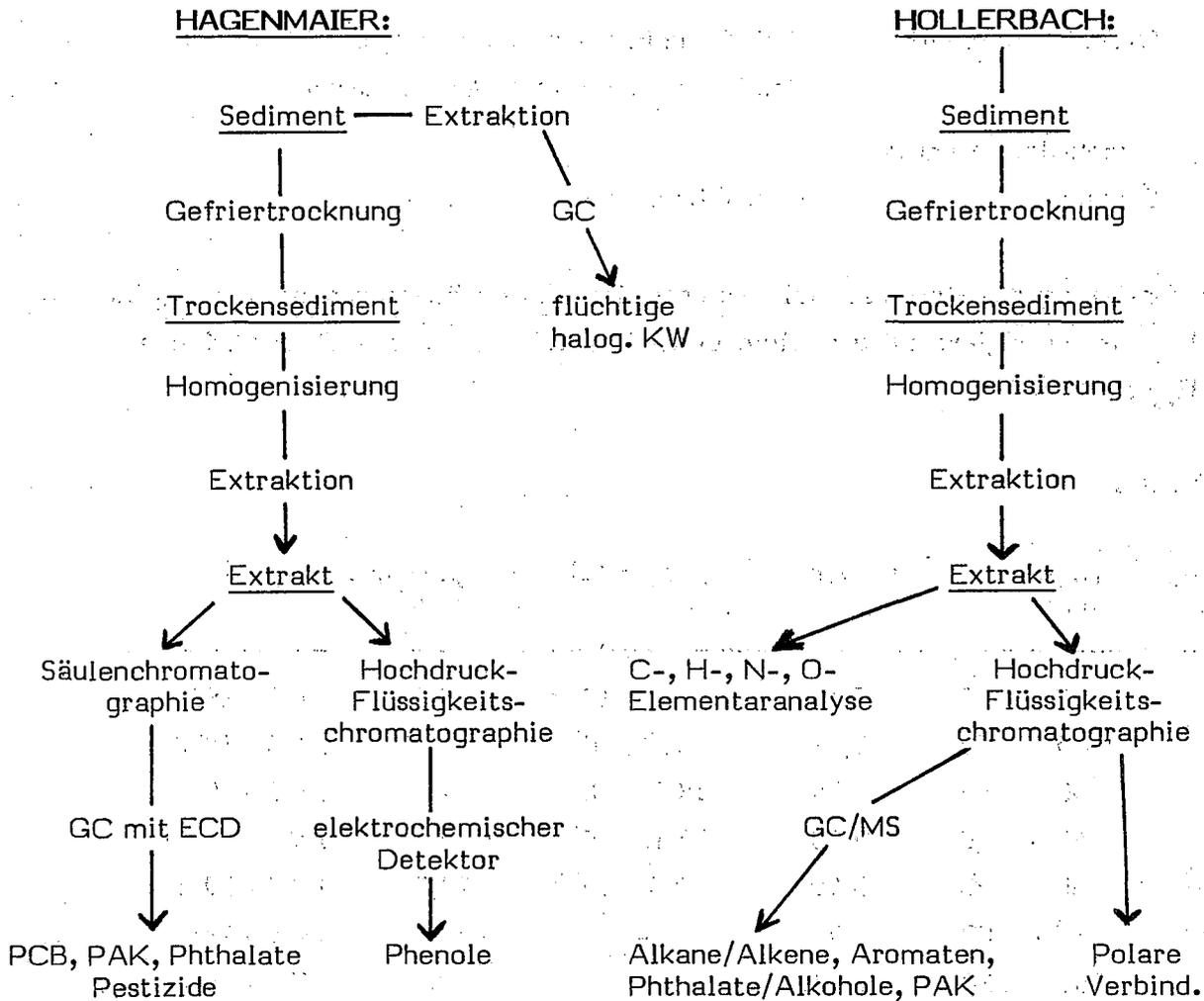
Dr. H. Roßknecht
Landesanstalt für Umweltschutz
Baden-Württemberg, Institut
für Seenforschung und
Fischereiwesen, Langenargen

Metalle (Schwermetalle)

Dr. A. Mangini
Institut für Umweltphysik
Universität Heidelberg

Altersbestimmung des Sedimentkerns mit Hilfe von radio-isotopischen Methoden

Die Analyse der organischen Verbindungen wurde in den Labors von Prof. Dr. H. Hagenmaier und Dr. A. Hollerbach nach speziell entwickelten Methoden durchgeführt, die erst teilweise veröffentlicht wurden (HAGENMAIER & KRAUS, 1981; HOLLERBACH, 1981). Generell wurden dabei folgende Verfahrensschritte angewandt:



Zur Erfassung der Metalle wurden die Sedimente bei 60° C getrocknet und mit konzentrierter Salpetersäure in Teflondruckgefäßen nach TÖLG aufgeschlossen. Die Bestimmung wurde mit Hilfe der Atomabsorptions-Spektrophotometrie (AAS) durchgeführt. Dabei fanden folgende Techniken Verwendung:

- Flammen-AAS: Alkali- und Erdalkalimetalle, Eisen, Mangan und Zink;
- Graphitrohrküvette: Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer und Thallium; Bestimmungen mittels Additionsverfahren
- Quecksilber/Hydrid-System: Quecksilber, Arsen und Selen

Die Datierung des Kernmaterials erfolgte über Aktivitätsmessungen von $^{137}_{55}\text{Cs}$ und $^{210}_{82}\text{Pb}$ korrigiert auf den Gleichgewichtsanteil mit $^{226}_{88}\text{Ra}$ (DOMINIK et al., 1981; vgl. Tab. 1).

Tabelle 1

Probe Nr.	Teufe (mm)	Pb 210 (1)	Cs-137 (2)	Sed.Rate mm/J	Alter (3)
1	0 - 15	8,30	3,37 10^{-4}	2,1	1981 - 1976
2	15 - 30	7,12	5,00 10^{-4}	2,1	1976 - 1970
3	30 - 45	5,75	18,10 10^{-4}	2,1	1970 - 1963
4	45 - 60	4,80	17,10 10^{-4}	2,1	1963 - 1956
5(4)	60 - 80	3,90	4,55 10^{-4}	20,3	1956 - 1955
6(4)	80 - 100	3,77	-	20,3	1955 - 1954
7	100 - 120	2,91	-	2,8	1954 - 1944

- (1) Pb-210-Aktivität in dpm/g; korrigiert auf den Gleichgewichtsanteil mit Ra-226 von 3 dpm/g.
- (2) Cs-Deposition (Zeitmarke 1963); Cs-Aktivität in cps/g.
- (3) Wegen der Aufteilung des Kerns in nur sieben Proben beträgt die Unsicherheit dieser Zeitmarken etwa ± 5 Jahre.
- (4) Die extrem hohen Sedimentationsraten der Proben Nr. 5 und 6 deuten auf ein besonderes Ereignis hin. Möglich wäre z.B. eine Sedimentrutschung, aber genaue Kenntnisse über den Vorgang liegen nicht vor.

2.3 Fehlerbetrachtung

Die für eine Bewertung der Ergebnisse notwendige Abschätzung der Fehlergrenzen ist in der Spurenanalytik besonders wichtig, weil hier infolge spezieller Schwierigkeiten der Fehler sehr groß werden kann. Wegen der heterogenen Verteilung der Schadstoffe in der Natur gewinnt bereits die Wahl des Entnahmestortes große Bedeutung (vgl. 2.1). Fehlermöglichkeiten ergeben sich bei der Entnahme selbst, den verschiedenen Probenvorbereitungs- und Aufarbeitungsschritten und schließlich bei der eigentlichen Messung. Die zusätzliche Unsicherheit von Sedimentinhomogenitäten wurde bei der Entnahme durch Mischen möglichst vieler Teilproben verringert. Für den reinen Meßfehler sind noch die genauesten Angaben möglich. Nach Aussage der Bearbeiter liegen die relativen Fehler der hier angewandten Methoden in der Regel um $\pm 10\%$. Die Abweichungen bei Anwendung verschiedener Methoden, jedoch bei identischem Probenmaterial, können bereits um Größenordnungen höher sein, wie die Bestimmungen der PAK und Phthalate gezeigt haben (vgl. 3.2 und 3.4).

Insgesamt zeigt die relativ gute Übereinstimmung der Ergebnisse mit neueren Literaturdaten vom Bodensee, aber auch aus anderen Gewässern der Region, daß die Größenordnung der Schadstoffgehalte meist verläßlich meßbar ist, auch wenn größere Fehler in Einzelmessungen nicht auszuschließen sind. Wichtig ist in vielen Fällen außerdem der kleinere relative Fehler, der für den Vergleich verschiedener Proben bei gleicher Methode entscheidend ist. Dadurch werden Aussagen zur regionalen Stoffverteilung und bei der Trendanalyse aus Tiefenprofilen recht zuverlässig. Dieser Vorteil kann bei Kernuntersuchungen wieder verloren gehen, wenn unbekannte Abbau- und Umlagerungsprozesse im Sediment die Interpretationsmöglichkeiten einschränken. Diese zum Teil stoffspezifischen Probleme werden in der Ergebnisdiskussion weiter ausgeführt.

3. UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE

3.1 Kohlenwasserstoffe (KW)

Kohlenwasserstoffe gelangen durch biogene Bildung in Land- und Wasserpflanzen und aus fossilen Quellen in unsere Umwelt. Zu den letzteren zählen die natürliche geologische Belastung aus dem Einzugsgebiet und vor allem die anthropogene Zusatzbelastung durch den Gebrauch von Mineralölprodukten und die Verbrennung fossiler Brennstoffe.

Die aus Bodenseesedimenten extrahierbaren Kohlenwasserstoffe enthalten neben n-Alkanen und n-Alkenen einen hohen Anteil von verzweigten und cyclischen Kohlenwasserstoffen (Abb. 2, Tab. 2). Die komplizierten Gemische von verzweigten und cyclischen Alkanen entstehen durch thermokatalytische Umwandlungen des organischen Materials nach Absenkung der Sedimente in tiefere Erdschichten (HOLLERBACH, 1981). Entsprechend kommen letztere in fossilen Kohlenwasserstoffen, wie bituminösen Sedimenten und Raffinerieprodukten aus Erdölen, kaum jedoch in Organismen vor.

Typisch für rezentes biogenes Material sind andererseits hohe n-Alkan/Alkengehalte mit der Dominanz von ungeraden Kohlenstoffzahlen in den extrahierten Kohlenwasserstoffgemischen. Allgemein dominieren die terrestrischen n-Alkane von C₂₃ bis C₃₃ mit ungerader Kohlenstoffzahl. In aquatischen Sedimenten um so mehr, je höher der allochthone Eintrag von Landpflanzen ist. Ein Maß für diesen terrestrischen Einfluß ist der CPI-Wert (carbon preference index), der sich aus dem Quotienten der Gesamtmenge der ungeradzahligen n-Alkane zur Summe der geradzahligen berechnet. Für die Oberflächensedimente des Bodensees schwankt dieser Wert zwischen 2,0 und 3,5 und ist bei den Proben aus den Mündungsbereichen vor Argen und Schussen am höchsten (Tab. 2). Diese Gewässer transportieren große Mengen terrestrischer Pflanzenteile in den See und lagern diese auf dem Seeboden ab.

Abb. 2: Gesamtextrakte und Kohlenwasserstoffe in Oberflächen-sedimenten

A = Gesamtextrakt
B = Alkane/Alkene

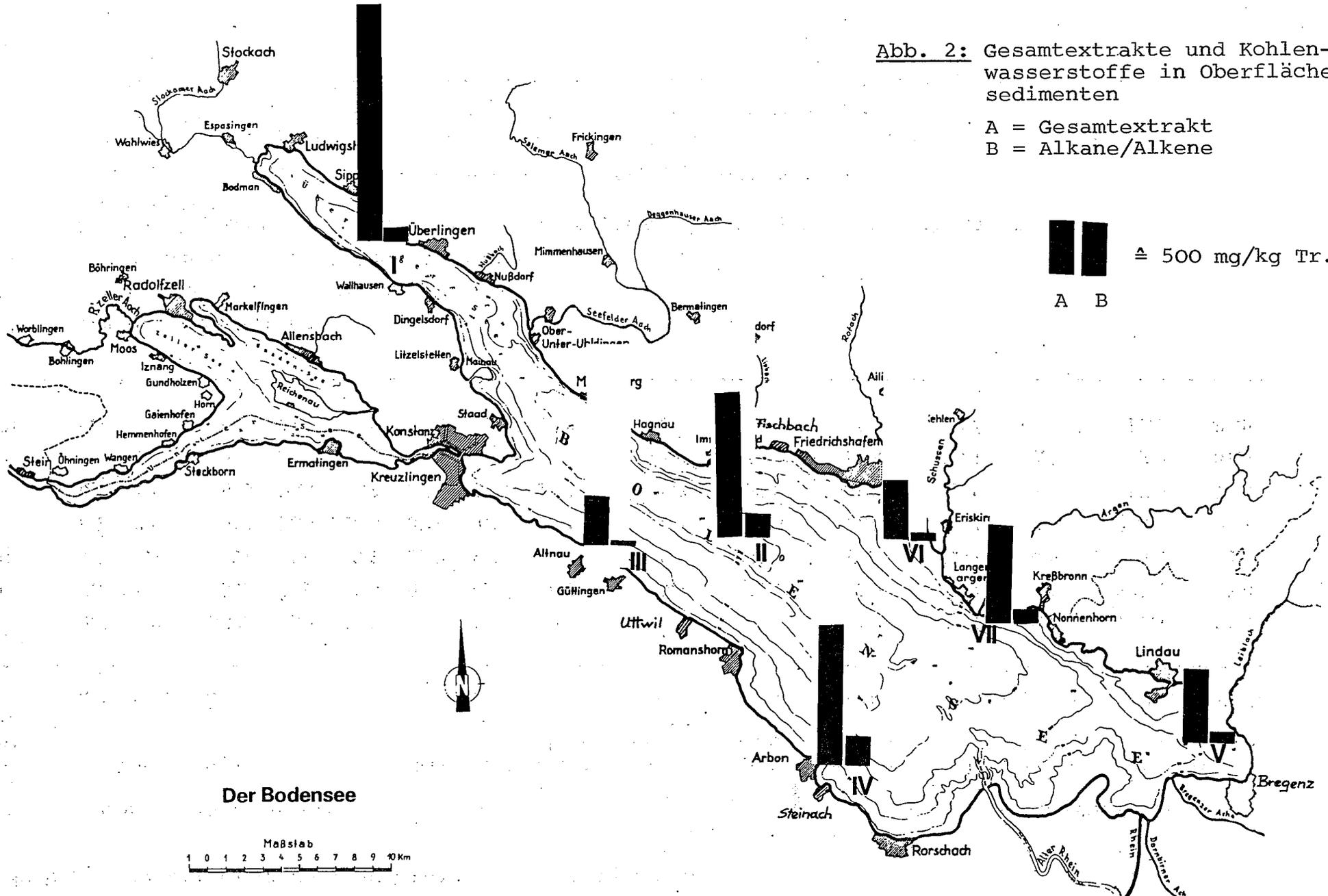
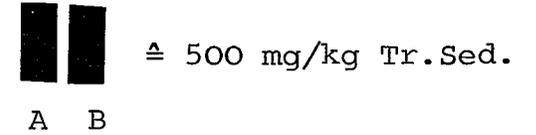


Tabelle 2: Gesamtextraktzusammensetzung der Oberflächensedimente

Ent- nahme- stelle	Sediment		Gesamtextrakt							Alkan/Alken-Fraktion					
	% C (1)		mg/kg	% C	% H	% N	% O	Alkane/ Alkene	Aro- maten- Fraktion	Hetero- komp.	Polare Verbind.	CPI (5)	n-Alkane/ n-Alkene	cyclo + iso- Alkane/Alkene	
	ges.	org.	(1)			(2)	%	%	% (3)	% (4)	mg/kg (6)		mg/kg (7)	% (7)	
I	8.7	2.9	2.023	76.4	10.8	0.33	7.9	5.9	4.3	47.0	42.8	2.76	11.1	111.9	91.0
II	7.7	3.1	1.360	77.0	11.6	0.19	6.9	16.0	5.7	78.2	0.2	2.39	15.6	202.4	92.8
III	9.1	1.7	421	73.0	10.9	0.19	9.0	14.3	9.5	63.1	13.1	2.65	4.5	55.5	92.5
IV	6.1	2.0	1.317	81.9	12.5	0.16	4.7	17.6	11.8	51.6	19.0	2.87	7.8	224.2	96.6
V	4.9	1.6	656	76.6	11.9	0.09	7.7	15.4	6.8	55.0	22.8	2.01	7.6	93.4	92.4
VI	6.8	2.7	535	78.1	11.9	0.13	7.2	15.2	15.1	57.1	12.6	3.13	8.3	72.7	89.8
VII	6.7	3.3	932	75.4	11.5	0.18	7.0	13.2	8.0	73.6	5.2	3.47	11.1	111.9	91.0

(1) Vom trockenen Sediment

(2) gemessen, nicht zu 100 % ergänzt

(3) Heterokomponenten wie z.B. Ester, Alkohole u.a.

(4) Im chromatographischen Trennverfahren nicht isolierte, polare Verbindungen wie z.B. Carbonsäuren, Chlorophylle u.a.

(5) Carbon Preference Index, bezogen auf Kohlenwasserstoffe mit 17 bis 31 Kohlenstoffatomen

(6) Die im Gaschromatogramm durch Integration erfaßbaren n-Alkane und n-Alkene in mg/kg vom trockenen Sediment, bezogen auf die in den Gaschromatographen eingegebene gesamte Alkan/Alken-Fraktion

(7) Verzweigte und cyclische Alkane (Alkene) in mg/kg vom trockenen Sediment bzw. in % der Gesamtfraktion der Alkane und Alkene

Von der gesamten Alkan/Alkenfraktion liegt der Anteil der detektierbaren n-Alkane/n-Alkene zwischen 3,4 und 10,2 %. Der aus verzweigten und cyclischen Kohlenwasserstoffen bestehende Rest von 90 % und mehr weist ihrem oben genannten Ursprung gemäß auf einen hohen Gehalt an fossilen Kohlenwasserstoffen hin. Mikroskopische Untersuchungen auf der Basis von Organoklasten aus Bodenseesedimenten deuten nun an, daß der Eintrag von gesättigten Kohlenwasserstoffen aus natürlichen fossilen Quellen gering ist (HOLLERBACH und HAGEMANN, 1983), so daß die vorgefundene Kohlenwasserstoff-Fraktion ganz überwiegend aus Mineralölprodukten stammen muß.

Zu einem vergleichbaren Befund kam bereits KÖLLE (1974) bei der Interpretation der in Kohlenwasserstoffen aus dem Bodensee gefundenen sehr niedrigen ^{14}C -Aktivitäten. Zur Zeit laufende Wiederholungen dieser Messungen zeigen bislang keinen Widerspruch zu den damaligen Ergebnissen (GIGER, 1983). Im Gegensatz zu diesen Aussagen kam HELLMANN (1978) durch den Vergleich von Gaschromatogrammen von Mineralölprodukten mit solchen von Kohlenwasserstoffen aus Sedimenten des Bodensees zu dem Schluß, daß letztere überwiegend "biogener" Natur seien.

Die höchsten Kohlenwasserstoffgehalte in einem Sedimentkern aus dem Tiefen Schweb treten in 45 bis 60 mm Teufe auf. Diese Sedimentschicht stammt etwa aus den späten fünfziger und den frühen sechziger Jahren (Abb. 3, Tab. 3). Schon frühere Untersuchungen an einem Sedimentkern aus dem Konstanzer Trichter erbrachten die stärksten Anreicherungen von mineralölbürtigen Kohlenwasserstoffen in den gleichen Sedimentlagen (MÜLLER, 1978).

Die geringe Abnahme der Kohlenwasserstoffe in den jüngsten Sedimentschichten beruht möglicherweise auf einer Reduzierung des allochthonen Eintrags. Die fortschreitenden Verbesserungen bei der Abwasserreinigung im Einzugsgebiet des Bodensees und verschärfte Auflagen für Lagerung und Transport von Mineralölprodukten wirken sich offensichtlich aus. Um so notwendiger ist es, gerade bei den schwer abbaubaren fossilen Kohlenwasserstoffen diesen positiven Trend weiter zu unterstützen. Angesichts der immer noch relativ hohen Kohlenwasserstoffgehalte müssen alle in Frage kommenden Emittenten in die Bemühungen um eine Reduzierung der Kohlenwasserstofffracht zum See eingeschlossen werden.

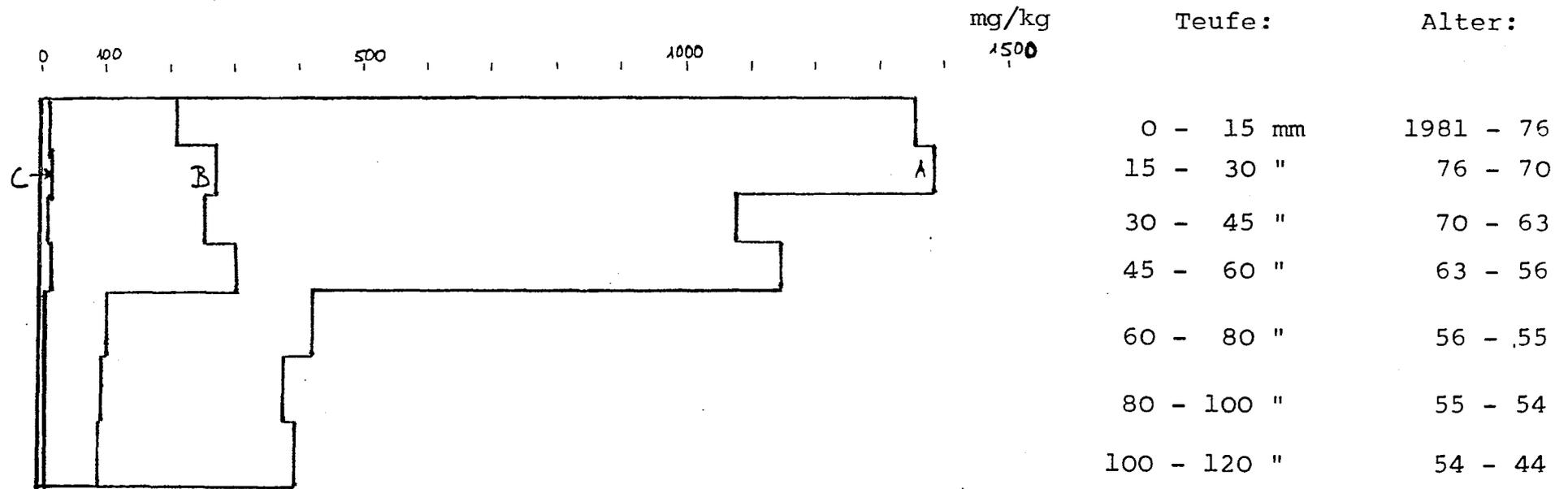


Abb. 3: Gesamtextrakte und Kohlenwasserstoffe im Sedimentkern

- A = Gesamtextrakt
- B = Alkane/Alkene
- C = n-Alkane/n-Alkene

Tabelle 3: Gesamtextraktzusammensetzung des Sedimentkerns

Teufe mm	Sediment % C (1)		Gesamtextrakt mg/kg % C, % H % N			Alkane/ Alkene %	Aro- maten- Fraktion %	Hetero- komp. % (2)	Polare Verbind. % (3)	Alkan/Alken-Fraktion			
	ges.	org.	(1)							n-Alkane/ n-Alkene mg/kg (4)	cyclo + iso- Alkane/Alkene mg/kg	% (5)	
0 - 15	7,42	3,30	1 355	79,2	11,8	0,23	15,5	2,1	31,7	31,0	11,5	198,5	94,5
15 - 30	8,14	3,02	1 389	81,0	11,8	0,12	19,6	0,7	16,8	35,0	14,3	257,7	94,7
30 - 45	6,85	2,73	1 080	82,3	12,6	0,09	23,4	0,7	22,7	32,6	10,9	242,1	95,7
45 - 60	6,23	2,32	1 151	82,3	12,2	0,15	26,6	3,5	18,2	30,8	11,5	294,5	96,2
60 - 80	4,49	1,50	421	81,3	11,5	0,16	24,6	5,2	30,6	37,3	3,8	100,2	96,3
80 - 100	5,83	1,77	378	83,8	11,9	0,13	24,4	9,9	38,2	26,7	3,8	88,2	95,9
100 - 120	5,28	1,56	399	80,5	11,1	0,10	22,7	7,8	33,3	33,3	3,8	87,2	95,8

(1) Vom trockenen Sediment

(2) Heterokomponenten wie z.B. Ester, Alkohole u.a.

(3) Im chromatographischen Trennverfahren nicht isolierte, polare Verbindungen wie z.B. Carbonsäuren, Chlorophylle u.a.

(4) Die im Gaschromatogramm durch Integration erfaßbaren n-Alkane und n-Alkene in mg/kg vom trockenen Sediment, bezogen auf die in den Gaschromatographen eingegebene gesamte Alkan/Alken-Fraktion

(5) Verzweigte und cyclische Alkane (Alkene) in mg/kg vom trockenen Sediment bzw. in % der Gesamtfraktion der Alkane und Alkene

3.2 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Hauptquellen für die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK, engl.: PAH) sind pyrolytische Prozesse mit einer unvollständigen Verbrennung (ZANDER, 1980) und die geochemische Bildung über längere Zeiträume, weshalb sie auch in Erdölen vorkommen (GRIMMER & BÖHNKE, 1977). Je nach Art der Entstehungsbedingungen variiert die Zusammensetzung der PAK-Fraktion. Luftpartikel enthalten vor allem Benzo(ghi)perylen, Coronen und Indeno (1, 2, 3-cd)pyren. Im Straßenstaub dominieren Fluoranthen, Pyren und verschiedene Benzofluorene und in den Abgasen von Otto- und Dieselmotoren Fluoranthen und Pyren. Ferner treten in den Schmierölen methylierte Chrysene, Chrysen und Benzo(e)pyren auf (HOLLERBACH, 1981).

Die Oberflächensedimente des Bodensees wurden auf zweifache Weise auf PAK untersucht: einmal erfolgte ihre Abtrennung mittels Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie und zum anderen mit Hilfe der Säulenchromatographie. Weiterhin setzen sich die Summen jeweils aus zum Teil anderen Einzelverbindungen zusammen. Trotzdem sind die wesentlichen Ergebnisse dieselben (Tab. 4). Neben speziellen Sedimentverteilungsmechanismen (vgl. 3.3) führen offenbar regional unterschiedliche Einflüsse zu spürbar höheren Gehalten in der Rorschacher Bucht, dem Überlinger See und vor der Schussenmündung (Abb. 4). Auf der Basis einer differenzierten Profilanalyse gaben GRIMMER und BÖHNKE (1977) als wahrscheinlichen Ursprung für die Hauptmenge der PAK im Bodensee die Kohleheizung an, während HOLLERBACH (1981) auf Grund der heterogenen Verteilung auf zusätzliche multiple Quellen verweist.

Die Abfolge der PAK im Sedimentkern aus Seemitte deutet auf einen Belastungshöhepunkt in den fünfziger Jahren hin (Abb. 5, Tab. 5). Auch dieses Ergebnis spricht für einen Zusammenhang mit der Kohleverbrennung, die seinerzeit noch weit verbreitet war und dann zunehmend durch Ölfeuerung ersetzt wurde (MÜLLER, 1978).

PAK-Messungen an Oberflächensedimenten in den schweizerischen Seen Vierwaldstättersee, Greifensee und Zürichsee ergaben mit Summenwerten von 4,5, 4,8 und 9,3 mg/kg dem Bodensee vergleichbare Belastungsgrade (WAKEHAM et al., 1980).

Tabelle 4: Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in Oberflächensedimenten

Bestimmungsmethode A: Vortrennung mit Hilfe der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HOLLERBACH)

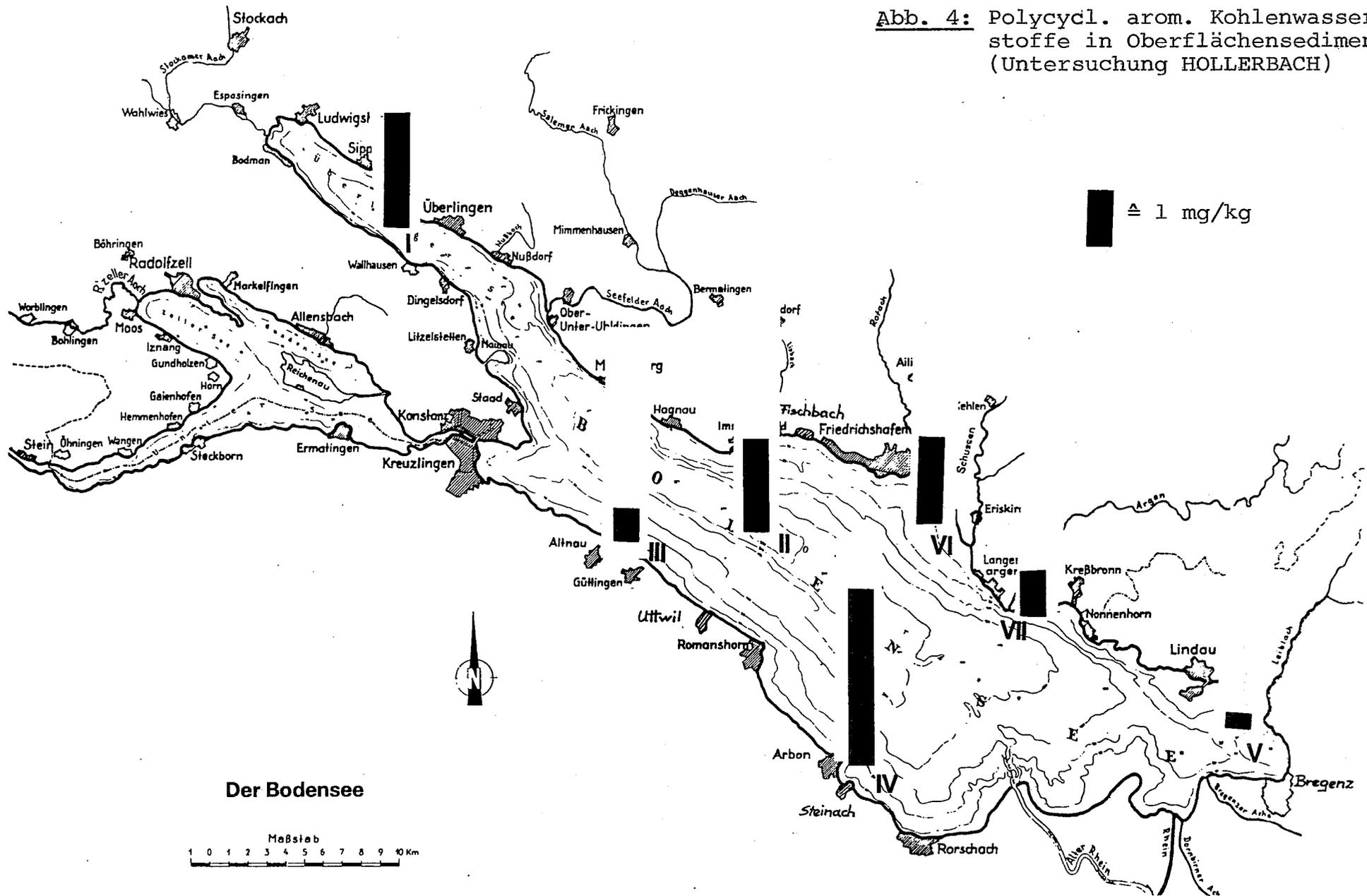
Entnahmestelle (vgl. 2.1)	I	II	III	IV	V	VI	VII
Phenathren	0.16	0.06	0.08	0.32	0.05	0.16	0.07
Fluoranthren	0.49	0.22	0.15	0.91	0.04	0.44	0.16
Pyren	0.32	0.29	0.12	0.63	0.06	0.34	0.20
Bezo(a)fluoren	0.10	-	0.04	0.24	-	0.12	0.04
Benzo(b)fluoren	0.04	-	0.02	0.11	-	0.08	0.12
Benzo(a)anthracen	0.19	0.14	0.06	0.44	-	0.22	0.07
Chrysen/Triphenylen	0.35	0.28	0.09	0.60	0.07	0.30	0.12
versch. Benzofluoranthene	0.89	0.85	0.19	1.19	0.07	0.57	0.27
Benzo(e)pyren	0.35	0.46	0.08	0.51	0.05	0.23	0.15
Benzo(a)pyren	0.32	0.25	0.07	0.52	-	0.25	0.11
Perylen	0.14	0.31	0.02	0.17	-	0.08	0.11
Indeno (1, 2, 3-cd)pyren	0.46	0.34	0.10	0.48	0.15	0.20	0.09
Benzo(ghi)perylen	0.29	0.16	0.06	0.30	-	0.12	-
Summe	4.10	3.36	1.08	6.42	0.49	3.11	1.51

Bestimmungsmethode B: Vortrennung mit Hilfe der Säulenchromatographie (HAGENMAIER)

Entnahmestelle	I	II	III	IV	V	VI	VII
Fluoranthren	1.11	0.66	0.56	1.51	0.47	0.96	0.61
Benzo(b)fluoranthren	0.59	0.47	0.43	0.83	0.19	0.55	0.48
Benzo(k)fluoranthren	0.45	0.31	0.25	0.53	0.25	0.35	0.31
Benzo(a)pyren	0.65	0.50	0.30	0.79	0.18	0.96	0.34
Benzo(ghi)perylen	0.19	0.15	0.15	1.23	0.17	0.43	0.55
Indeno (1, 2, 3-cd)pyren	0.64	0.58	0.89	0.90	0.08	0.75	0.12
Summe	3.63	2.67	2.58	5.79	1.34	4.00	2.41

Alle Angaben in mg/kg bezogen auf das getrocknete Sediment;
(-) nicht detektierbar

Abb. 4: Polycycl. arom. Kohlenwasserstoffe in Oberflächensedimenten (Untersuchung HOLLERBACH)



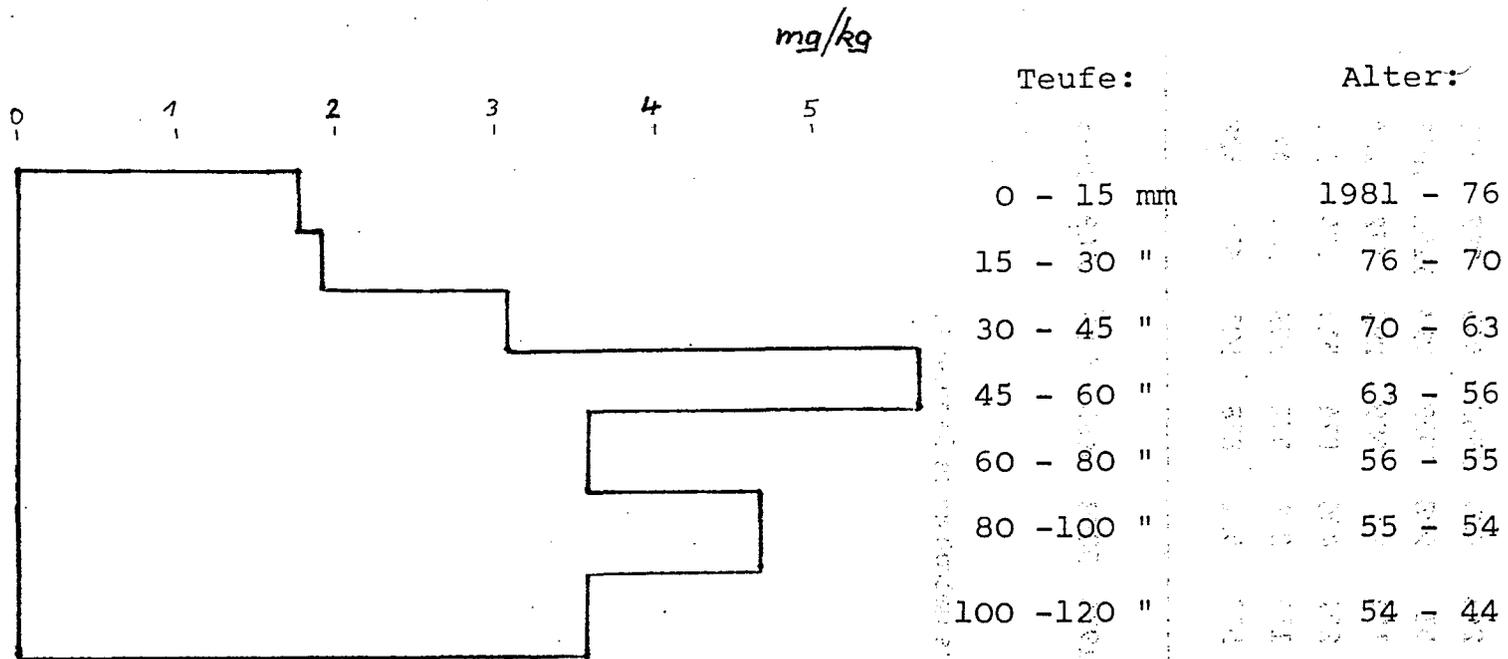


Abb. 5: Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
im Sedimentkern (Untersuchung HOLLERBÄCH)

Tabelle 5: Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe im Sedimentkern

Bestimmungsmethode B: Vortrennung mit Hilfe der Säulenchromatographie

Proben-Nr.:	1	2	3	4	5	6	7
Fluoranthen	380	264	605	1368	945	882	768
Benzo(b)fluoranthen	411	513	908	1539	993	1101	1018
Benzo(k)fluoranthen	131	157	295	509	293	372	284
Benzo(a)pyren	248	291	486	874	515	675	525
Benzo(ghi)perylen	146	137	278	532	336	544	475
Indeno (1, 2, 3-cd)pyren	448	572	531	858	501	615	528
Summe	1764	1934	3098	5680	3583	4189	3595

Alle Angaben in $\mu\text{g}/\text{kg}$ bezogen auf das getrocknete Sediment.

3.3 Organische Halogenverbindungen

In dieser Substanzklasse sind chemisch sehr unterschiedliche Verbindungen zusammengefaßt. Von flüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen, die als Lösemittel in großen Mengen Verwendung finden, reicht die Palette bis zu den Pestiziden, die teilweise weltweit verbreitet sind und vor allem wegen ihrer hohen Toxizität und Langlebigkeit schon in geringsten Konzentrationen beachtet werden müssen.

Geprüft wurden die Oberflächensedimente auf flüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (Abb. 6), polychlorierte Biphenyle (PCB) (Abb. 7), chlorierte Phenole (Abb. 8) und Pestizide. Das regionale Verteilungsbild zeigt für die einzelnen Halogenverbindungen kein einheitliches Bild. Bei den flüchtigen Kohlenwasserstoffen bilden der Tiefe Schweb und der Überlinger See, für 4-Chlor-m-cresol der Tiefe Schweb und bei den PCB's der Tiefe Schweb zusammen mit der Rorschacher Bucht Belastungsschwerpunkte (Tab. 6). Die Pestizide sind meist höher konzentriert an den Untersuchungsstellen Tiefer Schweb, Rorschacher Bucht und Argenmündung (Tab. 7). Auffallend ist auch die bei anderen Schadstoffen (vgl. 3.5 - Metalle) beobachtbare Tatsache, daß die Mehrzahl der Halogenverbindungen an der tiefsten Stelle in Seemitte dominieren und die Sedimente der Bregenzer Bucht fast durchweg die geringsten Gehalte aufweisen.

Dieser Befund spiegelt offensichtlich nicht nur die spezifischen landseitigen Belastungen in den verschiedenen Seeregionen wider, sondern auch Unterschiede in der Zusammensetzung und mithin in den Eigenschaften der Sedimente als Ergebnis charakteristischer Verteilungs- und Sedimentationsprozesse, denen die Schwebstoffe im See unterliegen. Die Qualität der Sedimente und damit ihr Aufnahmevermögen für Schadstoffe variiert unter anderem je nach Korngrößen und dem Gehalt an organischem Material erheblich (HELLMANN, 1983, KARICKHOFF & BROWN, 1978).

So dürfte ein Grund für die Stoffanreicherungen im Tiefen Schweb darin zu sehen sein, daß der Anteil der feinkörnigen Sedimentfraktion in Seemitte besonders hoch ist (WAGNER, 1968). Außerdem sind zahlreiche Substanzen in den organischen Sedimentbestandteilen angereichert. Dies ist eine Folge sowohl aktiver Aufnahme durch lebende Organismen, als auch passiver Sorptionsmechanismen an abgestorbenem organischem Material. Gemessen am organischen Kohlenstoffgehalt der Sedimente ist der Anteil an organischer Substanz im Tiefen Schweb etwa

Abb. 6: Flüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe in Oberflächen-sedimenten

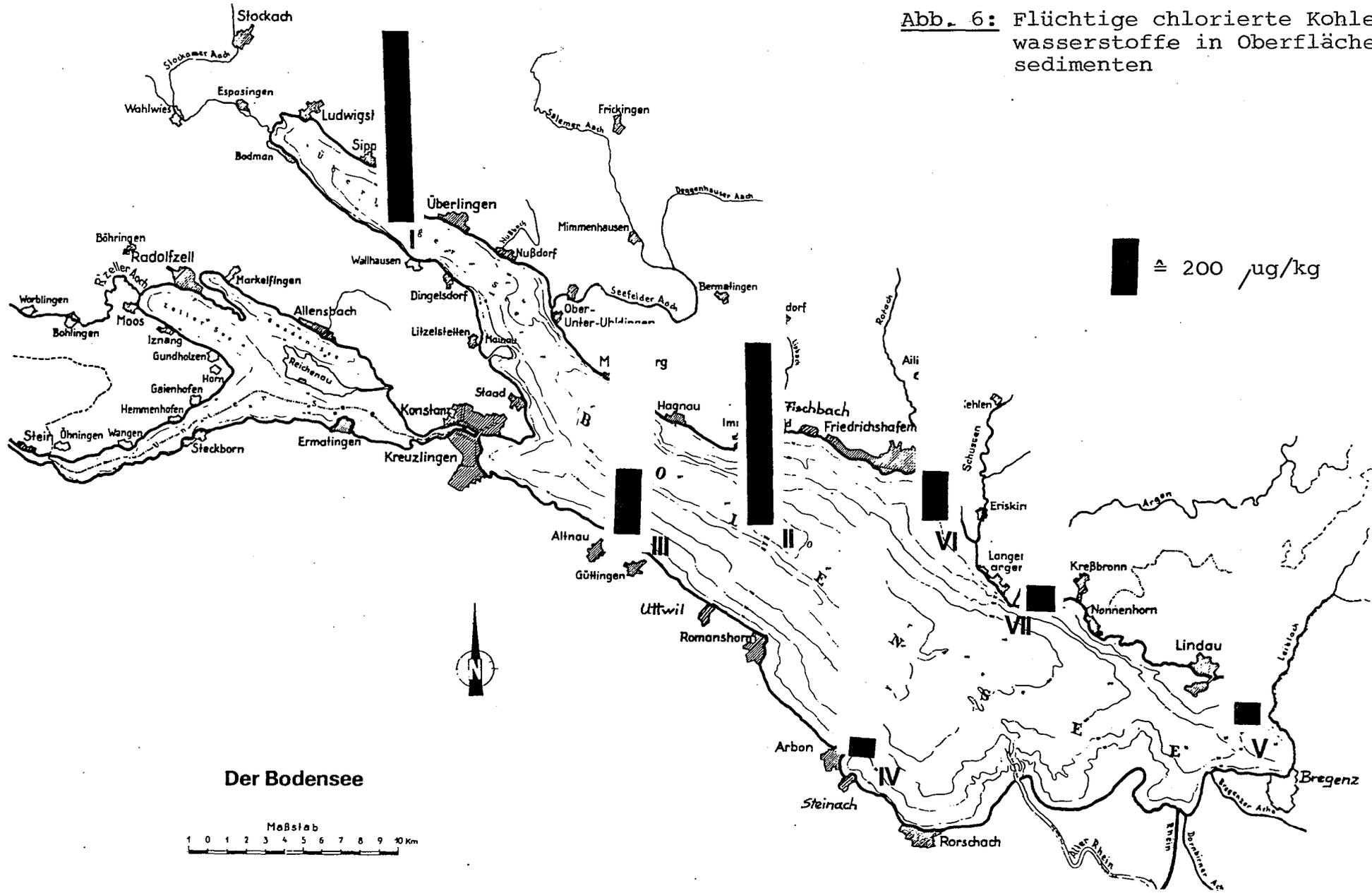


Abb. 7: Polychlorierte Biphenyle in Oberflächensedimenten

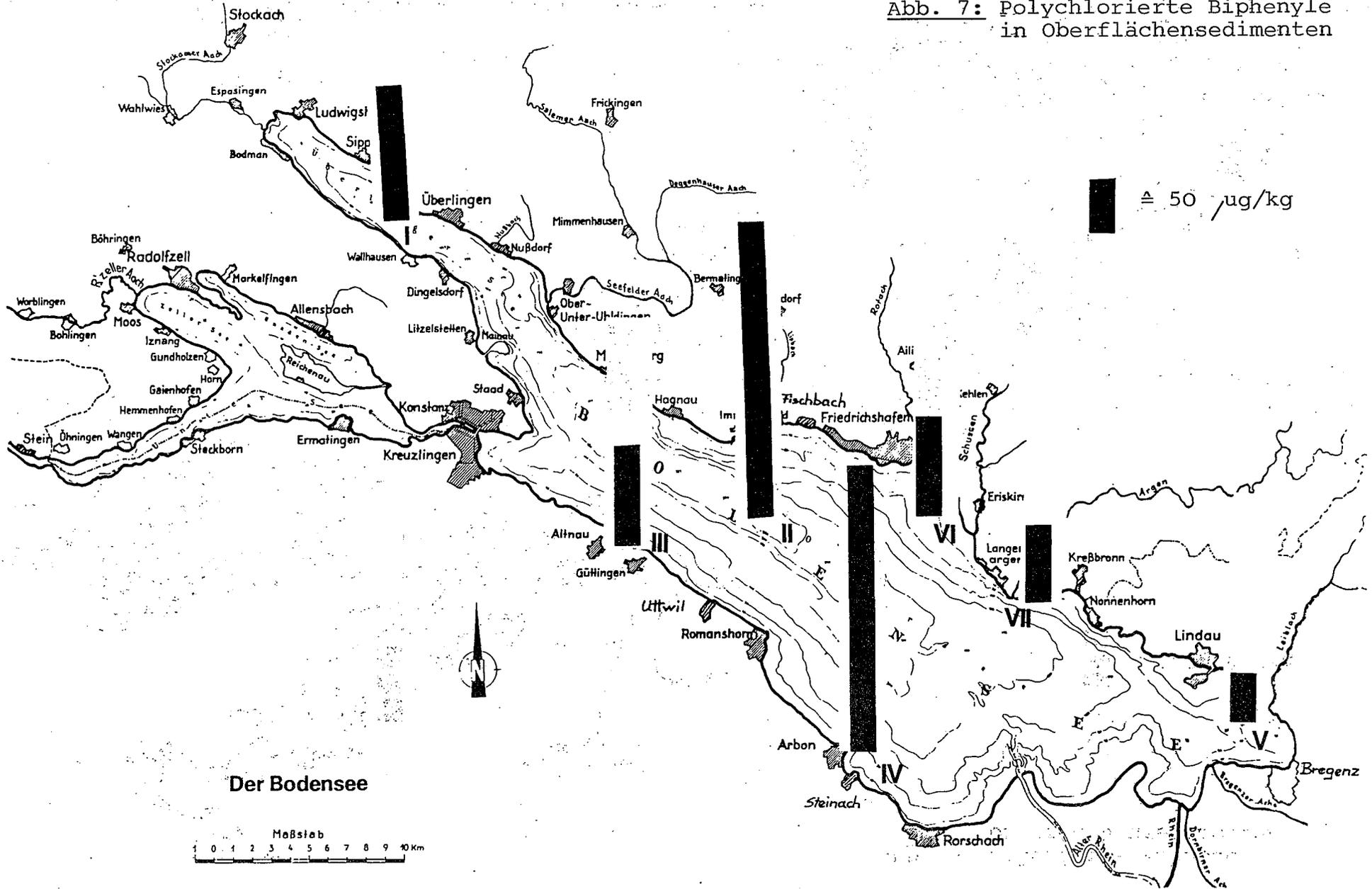


Abb. 8: Chlorierte Phenole in
Oberflächensedimenten

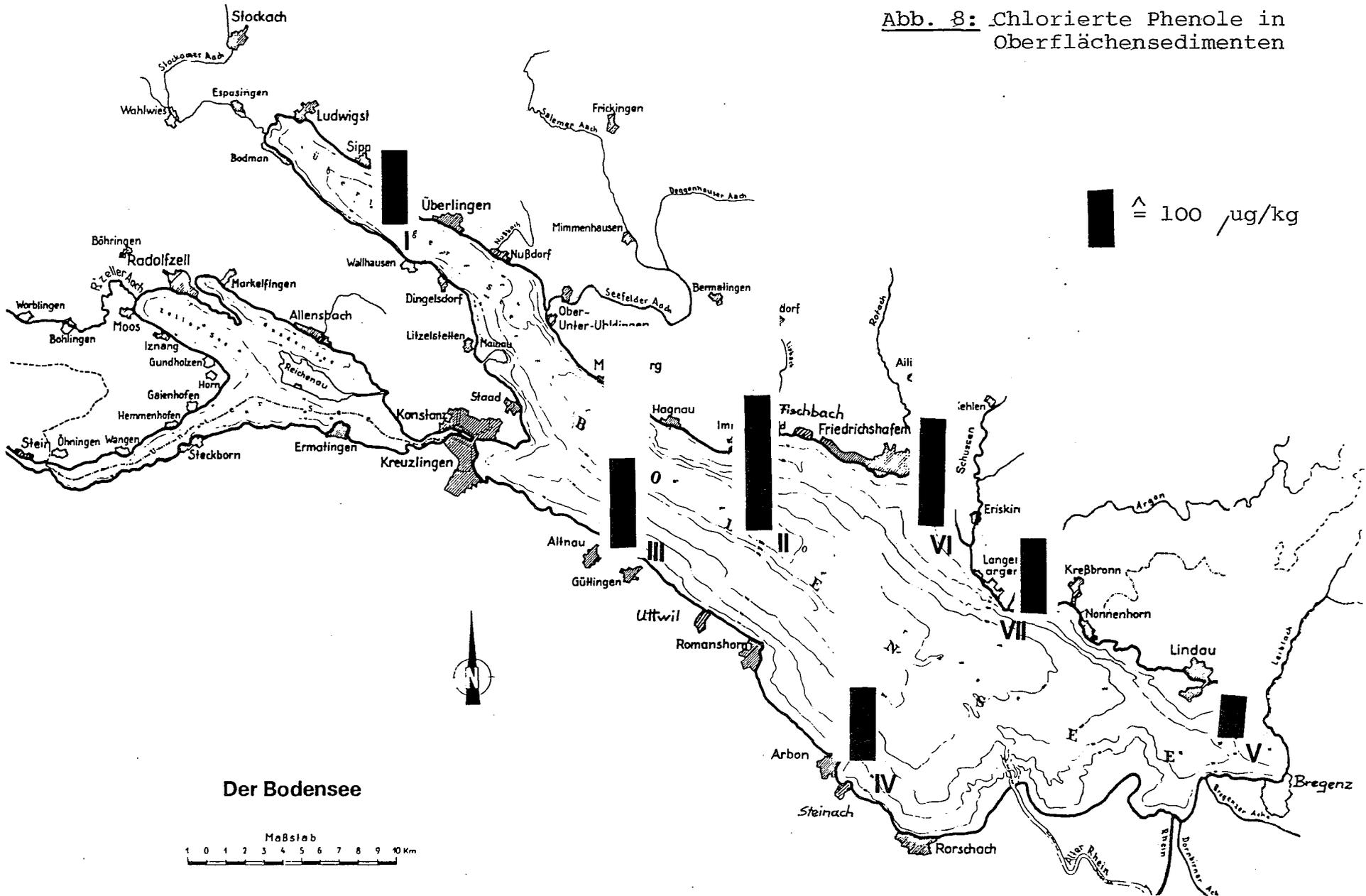


Tabelle 6: Flüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe, polychlorierte Biphenyle und chlorierte Phenole in Oberflächensedimenten

Entnahmestelle	I	II	III	IV	V	VI	VII
Flüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe in µg/kg							
Chloroform	679	593	220	54	48	150	84
Trichlorethan	18.3	65	9.5	1.2	14.4	15.9	8.3
Trichlorethylen					2.1	2.3	
Tetrachlorethylen					2.8		

In allen Fällen, wo keine Angaben gemacht sind, sowie für Tetrachlorkohlenstoff, Dichlorbrommethan, Dichlordibrommethan und Bromoform liegen die Werte unter einer Nachweisgrenze von 1 µg/kg.

Polychlorierte Biphenyle in µg/kg

Clophen A60	124	274	91	262	42	88	71
-------------	-----	-----	----	-----	----	----	----

Clophen A 30, A 40 und A 50 sind in allen Proben nicht nachweisbar.

Chlorierte Phenole in µg/kg

4-Chlor-m-cresol	130	245	148	128	36	158	127
o-Chlorphenol			15			22	
2,4-Dichlorphenol						13	
2,4,6-Trichlorphenol					17		
Pentachlorphenol					18		

Die nicht chlorierten Phenole: Phenol, p-Nitrophenol, 2,4-Dinitrophenol, o-Nitrophenol, 2,4-Dimethylphenol und 4,6-Dinitro-o-cresol liegen unter einer Nachweisgrenze von 5 µg/kg.

Tabelle 7: Pestizide in Oberflächensedimenten

Entnahmestelle	I	II	III	IV	V	VI	VII
α -Hexachlorcyclohexan	0,15	0.30	0.10	0.10	0.25	0.80	0.85
β -"	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.25
γ -" (Lindan)	12.64	26.90	12.55	13.85	4.57	13.52	5.32
δ -"	0.10	0.15	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
Heptachlor	11.12	24.65	3.45	5.02	1.20	4.30	7.42
Heptachlorepoxyd	0,15	0.10	0.25	0.15	0.10	0.10	0.10
α -Endosulfan	0.12	0.25	0.10	0.77	0.75	0.60	0.80
β -Endosulfan	0.10	0.15	0.12	3.30	0.10	0.10	0.10
Aldrin	0.15	1.95	0.10	0.10	0.10	0.10	0.12
Dieldrin	0.10	0.10	0.10	0.17	0.10	0.40	0.67
Endrin	0.15	0.20	0.15	0.10	0.10	0.10	0.10
Methoxychlor	4.46	106.50	1.00	2.07	1.00	1.25	2.90
DDT	5.14	12.50	10.90	15.67	6.92	8.25	7.42
DDD	2.04	3.55	2.25	2.35	2.95	3.30	4.20
DDE	0.52	0.40	0.10	0.12	0.10	0.45	0.52
o, p'-DDT	0.43	0.10	0.10	0.10	0.10	0.42	1.07
o, p'-DDD	4.96	4.45	2.45	2.80	0.10	2.70	3.55
o, p'-DDE	0.15	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10

Alle Angaben in $\mu\text{g}/\text{kg}$ bezogen auf das getrocknete Sediment

doppelt so hoch wie in der Bregenzer Bucht (vgl. Tab. 2). In diesen Seeteil münden die beiden größten Zuflüsse Neuer Rhein und Bregenzerach mit erheblichen Stofffrachten. Es ist deshalb zu erwarten, daß höhere Sedimentationsraten an mineralischen Schwebstoffen einen gewissen Verdünnungseffekt auf den Schadstoffgehalt der Sedimente ausüben.

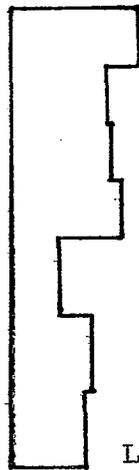
Der Sedimentkern aus Seemitte wurde auf PCB und Pestizide untersucht (Abb. 9, Tab. 8). Bei den PCB ist in allen Sedimentschichten Clophen 60 nachweisbar mit einem Maximum in jenen Horizonten, die Ende der sechziger Jahre im See abgelagert wurden. Die meisten Pestizide erreichen dagegen ihre Höchstwerte in den jüngeren Sedimenten mit Ausnahme von Heptachlor und DDT nebst einigen Abbauprodukten. Zahlreiche Verbindungen liegen unter der Nachweisgrenze, vor allem in den älteren Sedimenten aus den tieferen Schichten. Fehlender oder geringerer Pestizideintrag in den ersten Nachkriegsjahren und allmählicher Abbau der Verbindungen machen dieses Bild plausibel. Um so auffallender sind die immer noch relativ hohen Konzentrationen von Lindan, DDT, DDD und DDE mit Spitzenwerten, die teilweise die Gehalte rezenter Neckarsedimente übertreffen (HAGEMAIER, 1981).

3.4 Phthalate

Phthalate werden in großen Mengen als Weichmacher für Kunststoffe verwendet, wobei das Di-2-ethylhexylphthalat (DEHP) am weitesten verbreitet ist. Im Bodenseesediment, wo daneben noch Di-n-butylphthalat (DBP) bestimmt wurde, erreichen die DEHP-Konzentrationen Werte von 0,2 bis 5,4 mg/kg (Abb. 10, Tab. 9). Allerdings fiel die nach verschiedenen Methoden durchgeführte Doppelbestimmung recht unterschiedlich aus. Lediglich die Aussage, daß die Bregenzer Bucht und der Bereich vor Güttingen deutlich geringer belastet sind als die übrigen Stellen, erscheint gesichert.

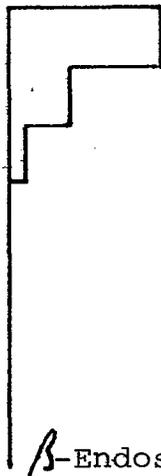
Die Analyse des Sedimentkerns zeigt ein Maximum der Gehalte in den Ablagerungen der frühen siebziger Jahre (Abb. 11, Tab. 10). Diese Werte sind immer noch doppelt so hoch wie in der Oberflächenschicht, obwohl durch Metabolisierung ein Teil der älteren Ablagerungen sicher schon abgebaut wurde.

0 2 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$



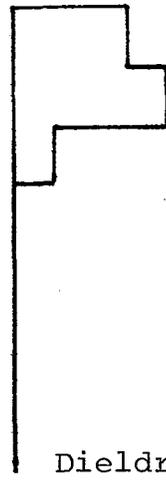
Lindan

0 1 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$



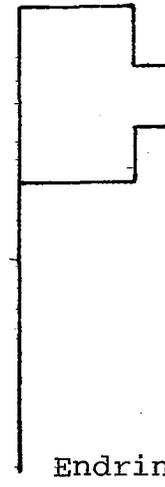
β -Endosulfan

0,1 0,3 0,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$



Dieldrin

0,1 0,3 0,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$



Endrin

Alter:

1981 - 76

76 - 70

70 - 63

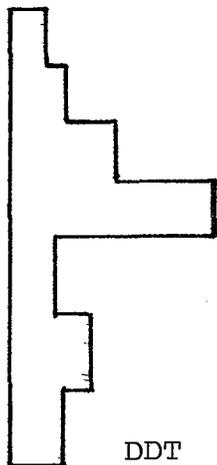
63 - 56

56 - 55

55 - 54

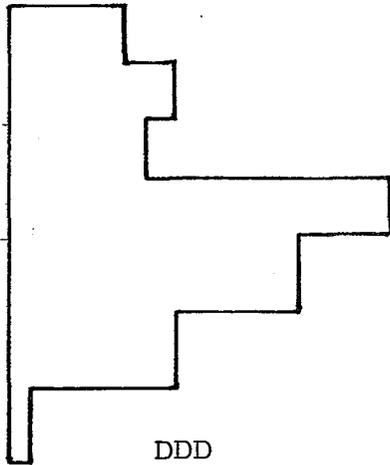
54 - 44

0 2 4 6



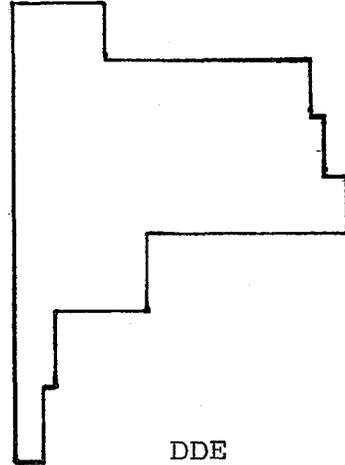
DDT

0 2 4 6 8 10



DDD

0 10 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$



DDE

1981 - 76

76 - 70

70 - 63

63 - 56

56 - 55

55 - 54

54 - 44

Abb. 9: Pestizide im Sedimentkern

Tabelle 8: Pestizide im Sedimentkern

Proben-Nr.:	1	2	3	4	5	6	7
α -Hexachlorcyclohexan	0,8	0.4	0.8	0.4	0.2	0.4	0.2
β -"	0.1	0.1	0.4	0.3	0.1	0.3	0.1
γ -" (Lindan)	3.4	2.5	2.6	2.9	1.2	2.1	1.9
δ -"	0.9	3.5	0.5	0.5	0.7	0.8	0.3
Hexachlorbenzol	1.6	1.6	1.3	1.4	0.6	0.2	0.1
Heptachlor	0.1	0.2	0.1	3.1	0.1	0.1	0.1
β -Endosulfan	2.0	0.8	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
Dieldrin	0.4	0.5	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
Endrin	0.4	0.5	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1
DDT	0.9	1.4	2.7	5.4	1.1	2.1	1.3
DDD	3.1	4.4	3.6	10.1	7.6	4.4	0.5
DDE	4.8	15.6	16.3	17.5	6.7	2.1	1.5
o, p'-DDD	2.1	3.8	4.0	1.5	1.1	1.5	0.1
o, p'-DDE	0.8	0.6	0.5	0.4	0.1	0.1	0.1

Alle Angaben in $\mu\text{g}/\text{kg}$ bezogen auf das getrocknete Sediment

Abb. 10: Phthalate in Oberflächen-sedimenten (Summe DEHP und DBP)

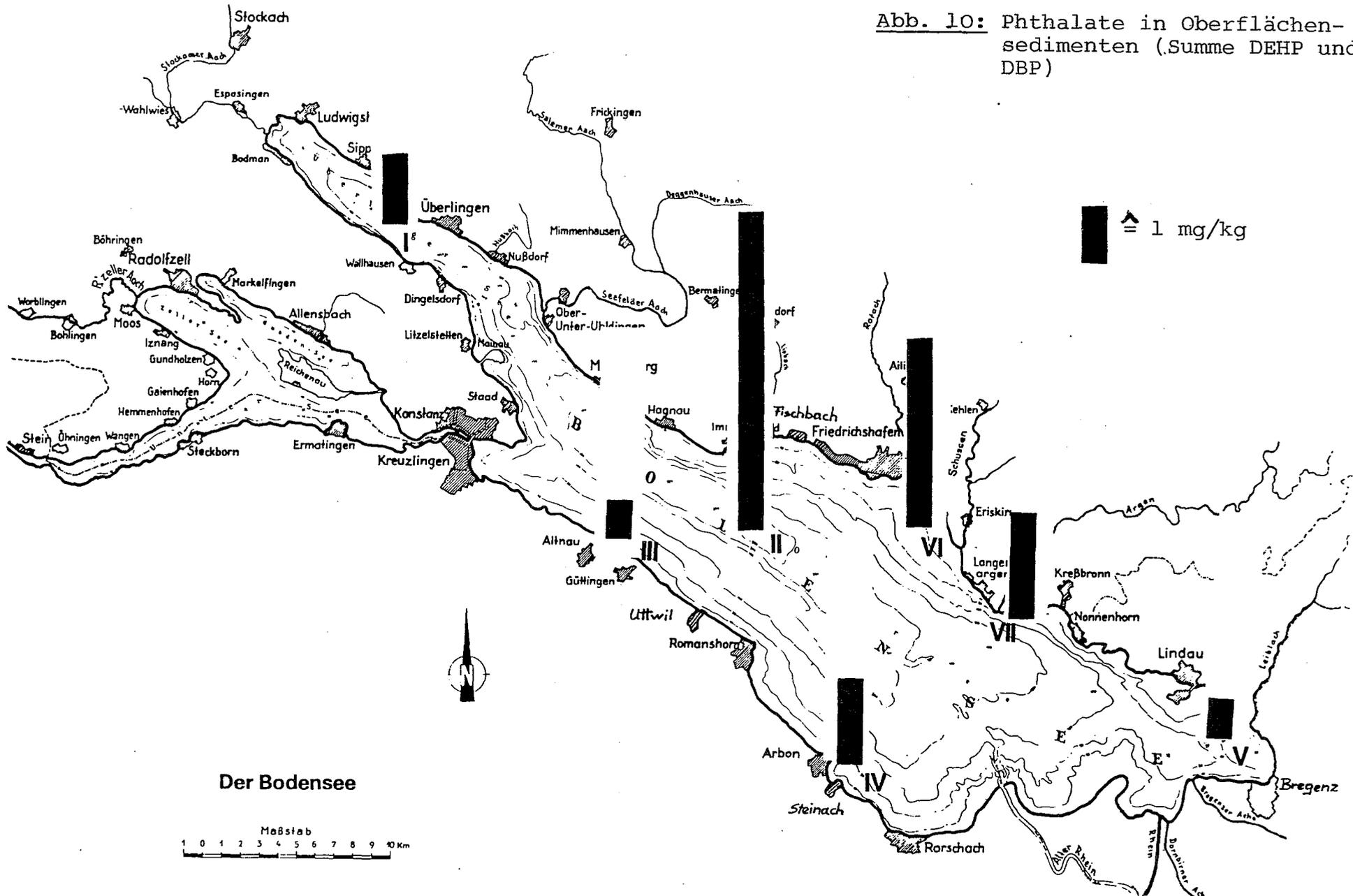


Tabelle 9: Phthalate in Oberflächensedimenten

Entnahmestellen	Methode HAGENMAIER (1)			Methode HOLLERBACH (1)
	DEHP (2)	DBP (3)	Summe	DEHP (2)
Überlinger See	850	450	1300	1060
Tiefer Schweb	4860	1050	5910	800
Güttingen	330	410	740	200
Rorschacher Bucht	1230	310	1540	5420
Bregenzer Bucht	440	220	660	200
Schussen	2870	600	3470	1070
Argen	1280	680	1960	720

(1) vgl. 2.2 - Methodik

(2) Di-2-ethylhexylphthalat

(3) Di-n-butylphthalat

Alle Angaben in $\mu\text{g}/\text{kg}$ bezogen auf das getrocknete Sediment

Tabelle 10: Phthalate im Sedimentkern

Teufe in mm	Methode HAGENMAIER (1)		
	DEHP (2)	DBP (3)	Summe
0 - 15	1070	408	1478
15 - 30	2160	702	2862
30 - 45	1260	438	1698
45 - 60	983	234	1217
60 - 80	314	58	372
80 - 100	424	83	507
100 - 120	225	52	277

(1) bis (3) vgl. Tab. 9; alle Angaben in $\mu\text{g}/\text{kg}$ bezogen auf das getrocknete Sediment.

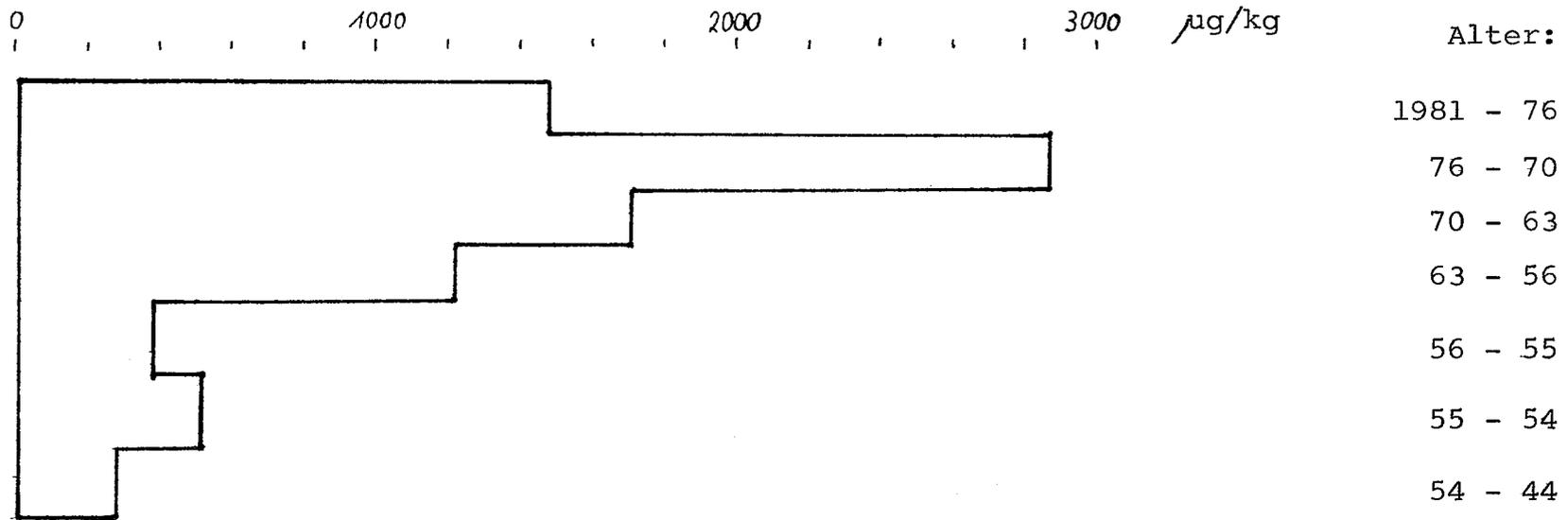


Abb. 11: Phthalate im Sedimentkern
(Summe DEHP und DBP)

Frühere Untersuchungen an einem Sedimentkern aus dem Bodensee lieferten Höchstwerte von 0,4 mg/kg DBP und 1,1 mg/kg DEHP (GIAM & ATLAS, 1980). Vergleichbare Daten aus anderen Seen standen nicht zur Verfügung. In Buchtenregionen der Ostsee ließ sich hingegen nur 0,1 bis 0,2 mg/kg DEHP nachweisen, eine Größenordnung, die etwa den geringer belasteten Stellen im Bodensee entspricht (MÜLLER et al., 1980).

3.5 Metalle

Im Gegensatz zu vielen organischen Halogenverbindungen sind die Metalle natürliche Bestandteile unserer Umwelt. Als Spurenstoffe sind die meisten von ihnen sogar lebensnotwendig. Hoher industrieller Verbrauch führt jedoch zu schädlichen Anreicherungen gerade in den Gewässersedimenten, wo die eingebrachten Metalle fixiert und immobilisiert werden. Die Belastung der Gewässer mit sauerstoffzehrenden Substanzen oder löslichen Komplexbildern kann aber zu Rücklösungen führen, wodurch sie erneut in den Stoffkreislauf eingebracht werden.

In den Bodenseesedimenten wurden die als kritisch bekannten Elemente Cadmium, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Blei, Zink und erstmals Arsen, Selen und Thallium bestimmt. Zur besseren Charakterisierung der Sedimente wurde die Untersuchung durch die Messung der Metalle Eisen, Mangan, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Strontium ergänzt (Tab. 11). Hinsichtlich der toxischen Metalle erweist sich die Probe von der tiefsten Stelle in Seemitte am stärksten belastet (Abb. 12). Ein wichtiger Grund für diese Beobachtung ist der schon bei den Halogenverbindungen diskutierte hohe Anteil feinkörniger Sedimente in Seemitte (vgl. 3.3). Gerade für Schwermetalle belegen zahlreiche Untersuchungen aquatischer Sedimente den engen Zusammenhang zwischen Korngröße und Metallgehalt (FÖRSTNER, 1981). Die relative Anreicherung von Schwermetallen in Seemitte ist deshalb bedeutsam, weil bei einer Verschlechterung der Sauerstoffsituation im See an dieser Stelle am ehesten mit remobilisierenden Verhältnissen gerechnet werden muß.

Die vertikale Abfolge der Metalle im Kern ist in Tabelle 12 dargestellt. Es fällt auf, daß die meisten Metalle eine signifikante Anreicherung in ganz bestimmten Sedimentteufen erfahren. Beispielsweise zeigt Mangan (Abb. 13), bedingt durch

einen etwa halbjährig wechselnden Auflösungs- und Fällungszyklus, eine deutliche Zunahme zur Sedimentoberfläche hin (ROSSKNECHT, 1983). Auch Calcium und Strontium reichern sich in den jüngeren Sedimenten an. Dies ist eine Folge der in den letzten Jahrzehnten beobachteten zunehmenden Eutrophierung und der damit gestiegenen autochthonen Calcitfällung (ROSSKNECHT, 1980). Analog zu den Ergebnissen der PAK-Messung werden für die Mehrzahl der Schwermetalle hingegen Höchstwerte in den fünfzehn bis fünfundzwanzig Jahre alten Sedimenten gefunden. Besonders klar zeigen dies die Profile von Arsen, Blei und Zink (Abb. 13). Dabei handelt es sich um Metalle, die vor allem in den Flugaschen fester, fossiler Brennstoffe angereichert sind (MÜLLER, 1978). Zusätzlich zur Charakteristik der PAK-Verteilung im Sediment (vgl. 3.2) kann dies als weiteres Indiz für den Einfluß der früher vorherrschenden Kohleheizungen gesehen werden.

Tabelle 11: Metalle in Oberflächensedimenten

Entnahmestelle:		I	II	III	IV	V	VI	VII
Arsen	mg/kg	17.6	23.1	4.3	4.6	8.7	6.5	6.7
Blei	mg/kg	33	53	17	78	28	39	34
Cadmium	mg/kg	0.68	0.93	0.36	0.67	0.29	0.40	0.35
Chrom	mg/kg	68	114	48	113	88	55	55
Eisen	mg/kg	16.5	23.5	8.5	17.6	29.3	19.6	27.1
Kupfer	mg/kg	28	40	16	45	31	33	26
Mangan	mg/kg	1466	2693	294	412	716	497	552
Quecksilber	mg/kg	0.07	0.10	0.03	0.14	0.06	0.10	0.17
Selen	mg/kg	0.90	0.72	0.61	0.89	0.33	0.35	0.64
Thallium	mg/kg	1.9	2.0	1.1	2.2	1.6	2.0	1.7
Zink	mg/kg	215	309	79	206	117	132	124
Calcium	g/kg	133	114	120	123	111	115	117
Kalium	g/kg	10.1	15.7	5.9	11.3	25.8	13.9	15.3
Natrium	g/kg	2.1	2.5	1.9	3.5	4.3	5.4	4.0
Magnesium	g/kg	8.5	10.3	7.5	14.3	17.1	14.3	26.5
Strontium	mg/kg	344	326	431	491	705	352	533

Abb. 12: Geometrisches Mittel aus den Metallkonzentrationen von As, Pb, Cd, Cr, Cu, Hg, Se, Tl, Zn

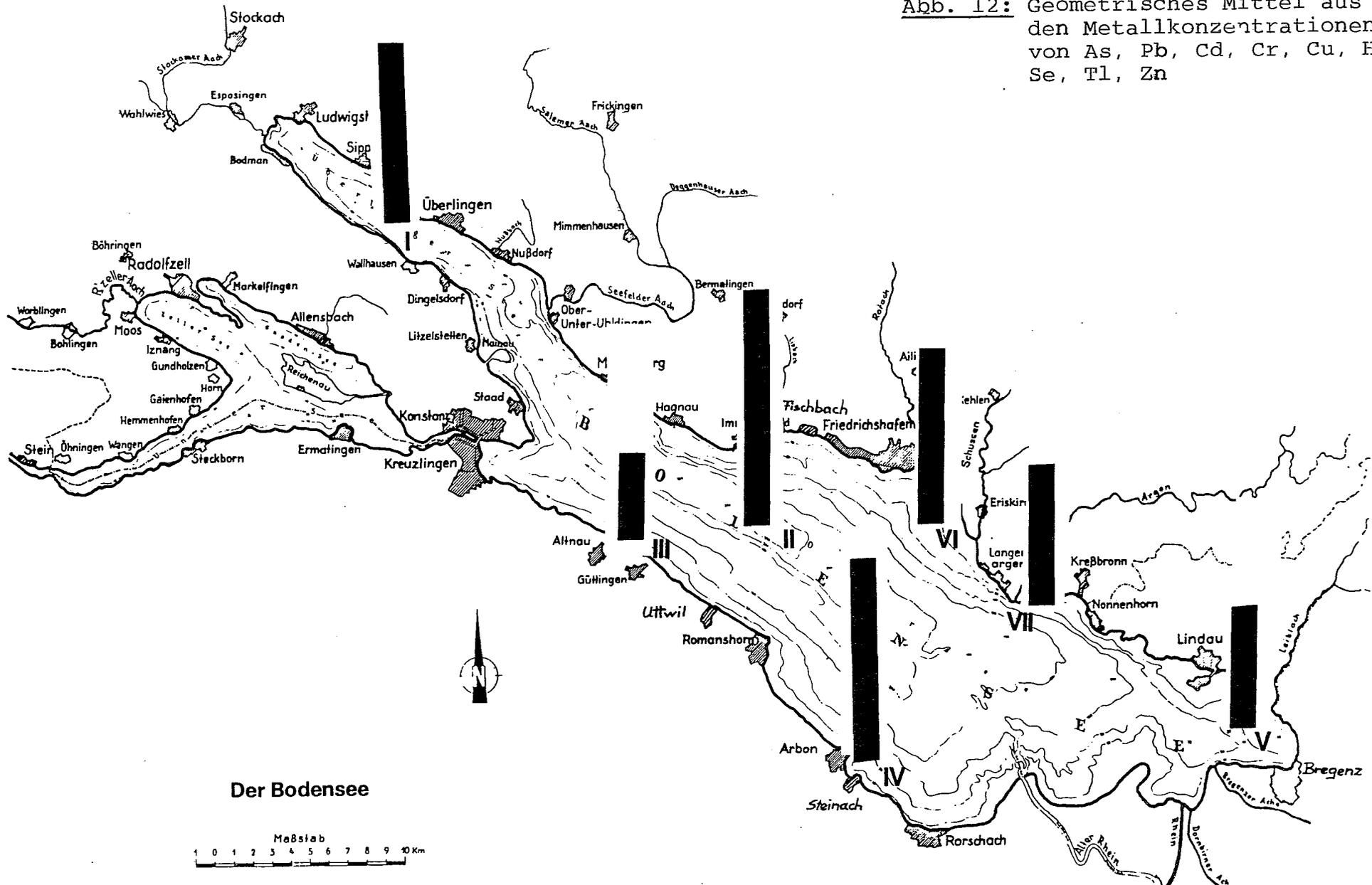
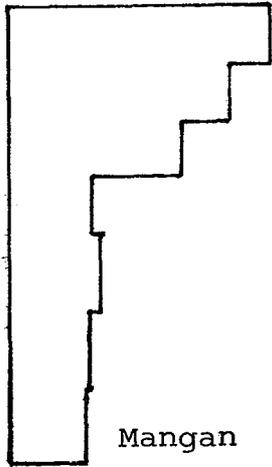


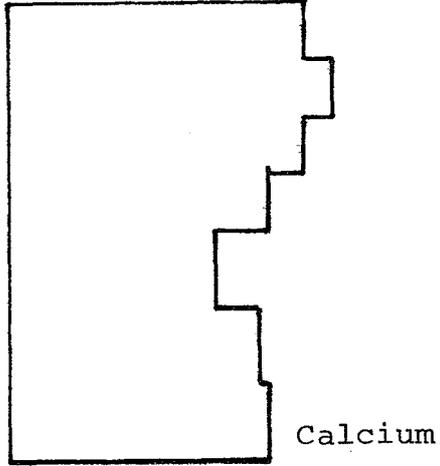
Tabelle 12: Metalle im Sedimentkern

Proben-Nr.:		1	2	3	4	5	6	7
Arsen	mg/kg	13.2	21.5	27.6	30.2	19.9	20.0	18.0
Blei	mg/kg	43	53	67	133	64	43	46
Cadmium	mg/kg	0.68	1.03	1.07	0.96	0.47	0.46	0.55
Chrom	mg/kg	66	71	80	80	72	61	69
Eisen	g/kg	23.1	24.3	26.4	26.9	28.4	24.7	27.4
Kupfer	mg/kg	37	39	41	41	31	30	30
Mangan	mg/kg	3425	2900	2274	1078	1179	1045	1006
Quecksilber	mg/kg	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2
Selen	mg/kg	0.90	1.01	0.84	0.95	0.76	0.65	0.52
Thallium	mg/kg	1.6	1.4	1.6	2.0	1.7	1.6	1.6
Zink	mg/kg	106	141	215	248	142	145	109
Calcium	g/kg	154	168	154	134	108	130	135
Kalium	g/kg	13.6	12.4	13.8	14.4	16.8	13.5	15.2
Natrium	g/kg	1.3	1.1	1.3	1.4	1.9	1.2	1.3
Magnesium	g/kg	12.3	11.8	13.1	13.6	14.4	13.1	13.4
Strontium	mg/kg	621	663	556	498	436	457	425

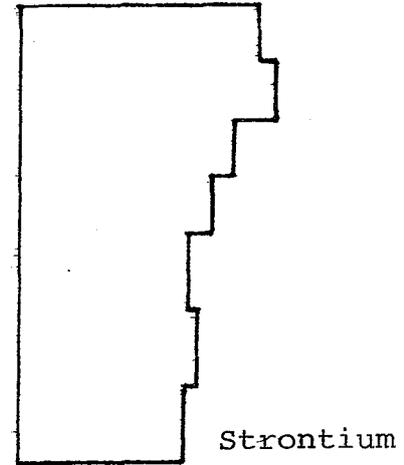
0 1 2 3 4 mg/kg



0 80 160 g/kg



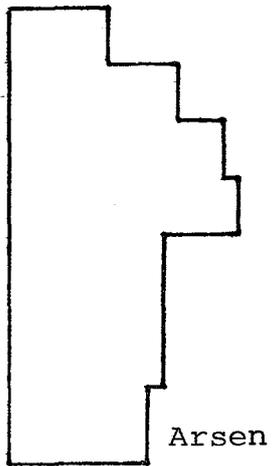
0 400 800 mg/kg



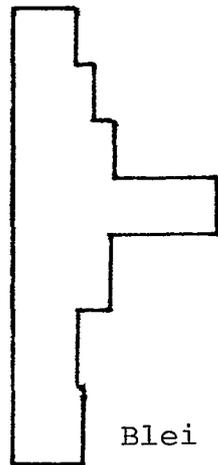
Alter:
 1981 - 76
 76 - 70
 70 - 63
 63 - 56
 56 - 55
 55 - 54
 54 - 44

40

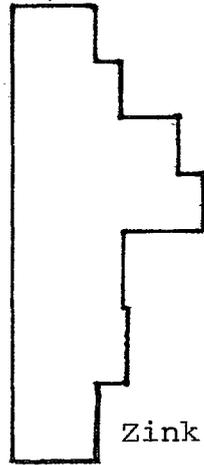
0 10 20 30



0 50 100 150



0 100 200 300 mg/kg



1981 - 76
 76 - 70
 70 - 63
 63 - 56
 56 - 55
 55 - 54
 54 - 44

Abb. 13:
 Metalle im Sedimentkern

4. ZUSAMMENFASSUNG UND WERTUNG

Vierzehn verschiedene Sedimentproben aus dem Bodensee-Obersee wurden mit modernsten Methoden auf ihren Gehalt an Schadstoffen untersucht. Die Prüfung erfaßte fünf umweltrelevante Stoffgruppen mit über 70 Einzelverbindungen. Dadurch konnte ein weitreichender Überblick über die derzeitige Situation der wichtigsten Schadstoffe in Bodensee-Sedimenten gewonnen werden.

Verglichen mit Schadstoffkonzentrationen, wie sie in anthropogen kontaminierten Gewässersedimenten in industriellen Ballungszentren häufig auftreten, können die Bodenseesedimente gesamthaft als mittel bis mäßig belastet angesehen werden. Daher sind akut toxische Wirkungen von Einzelverbindungen derzeit nicht zu erwarten, aber für chronische Wirkungen sind oft schon Konzentrationen ausreichend, die weit unter bekannten, akut toxischen Schwellenwerten liegen. Gleichzeitig offenbart sich die ubiquitäre Verbreitung schädlicher Industrieprodukte, denn nahezu alle geprüften Stoffe werden auch in meßbaren Mengen gefunden. Allerdings hebt sich keine Einzelverbindung besonders heraus und die Befunde entsprechen den Ergebnissen aus anderen Untersuchungen, soweit solche vorhanden sind. Es erscheint daher momentan wenig sinnvoll, gezielt nach Quellen bestimmter Schadstoffe zu suchen.

Daraus darf aber nicht geschlossen werden, dieser Belastungsgrad sei für den Bodensee unerheblich. Denn durch das gleichzeitige Auftreten zahlreicher Substanzen in praktisch allen Proben führen isoliert auf Einzelverbindungen zielende, monokausale Betrachtungsweisen leicht zu falschen Schlüssen. In Kombination können sich die Schadwirkungen verschiedener Stoffe gegenseitig aufheben, addieren oder auch verstärken. Bekannt sind Verstärkungen beispielsweise für die cancerogene Wirkung von PCB in Gegenwart von Cadmium bzw. Insektiziden oder aber eine starke Zunahme der Toxizität bei Gemengen aus verschiedenen Pestiziden oder auch Schwermetallen (MOLL, 1973, 1976 und 1980). Bei der großen Zahl von Umweltgiften decken aber die bislang bekannten Beispiele für solche Synergismen erst einen kleinen Teil der denkbaren Wechselwirkungen ab. Die Beurteilung der Gesamtsituation am Bodensee hinsichtlich möglicher Schadwirkungen kann sich deshalb nicht auf die in dieser Untersuchung geprüften Parameter beschränken. Bei etwa 50.000 synthetisch hergestellten Verbindungen,

die zur Zeit in die Umwelt gelangen (DINKLOH, 1981), übersteigt die Komplexität ihres ökologischen Einflusses den momentan erreichten Wissensstand hierüber doch erheblich. Deshalb ist die generelle Einschränkung von Schadstoffemissionen ein dringendes Anliegen im vorbeugenden Umweltschutz.

Neben toxischen Effekten können Fremdstoffe in Ökosystemen nachhaltige Veränderungen in bestehenden biologischen Gleichgewichten hervorrufen. Die Kommunikation zwischen Organismen läuft in vielen Fällen über Spuren von Wirkstoffen, die an die Umwelt abgegeben werden. Durch den Eintrag geringster Mengen gleicher oder chemisch ähnlicher Substanzen ist das Kommunikationssystem in seiner Funktion bedroht. Störungen biologischer Abläufe bis hin zu Verschiebungen im Artenspektrum der Organismen können die Folgen sein. Gerade für Mineralölprodukte, die ein komplexes Gemisch aus vielen, zum Teil noch unbekanntem Einzelverbindungen darstellen, sind solche Beeinträchtigungen nachgewiesen (BLUMER, 1971).

Ein weiterer wichtiger Aspekt für die Bewertung der Belastung der Bodenseesedimente betrifft die lange biologische Verfügbarkeit einmal eingebrachter Schadstoffe. Bei jährlichen Sedimentationsraten von 1-2 mm in weiten Teilen des Sees wandern belastete Horizonte im Gewässerboden erst im Verlauf von vielen Jahrzehnten aus dem Bereich bodenbewohnender Organismen, wie beispielsweise Schlammröhrenwürmer, die bis zu 15 cm tief in das Sediment eindringen. Derart lange Expositionszeiten erhöhen das Risiko von chronischen Schädwirkungen beträchtlich, sowohl für die Benthosorganismen selbst, als auch für höhere Lebewesen über die Nahrungskette. Insbesondere im Vergleich zu den wesentlich regenerationsfähigeren Sedimenten von Fließgewässern resultiert hieraus für stehende Gewässer ganz allgemein eine deutlich reduzierte Belastbarkeit für schwer oder nicht abbaubare Schadstoffe.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß akute toxische Wirkungen von Einzelverbindungen derzeit nicht zu erwarten sind. Chronisch toxische Auswirkungen und Störungen natürlicher biologischer Abläufe sind aber auch bei den in den Bodenseesedimenten aufgefundenen Belastungsgraden nicht auszuschließen. Die vorsorgliche Einschränkung von Schadstoffemissionen, wo immer dies möglich ist, erscheint daher dringend geboten. Darüber hinaus sind eine allgemeine Kenntniserweiterung und die Beobachtung der Entwicklungstendenzen wichtige Aufgaben für die Zukunft.

5. LITERATUR

BLUMER, M. (1971): Verunreinigung der Gewässer durch Öl - Zum Problem der persistenten Chemikalien in der Umwelt. - EAWAG Separatum Nr. 398.

DINKLOH, L. (1981): Zur Bedeutung des Chemikers in der Wassergütwirtschaft. - Vom Wasser 57, 11 - 23.

DOMINIK, J., MANGINI, A. und MÜLLER, G. (1981): Determination of recent deposition rates in Lake Constance with radioisotopic methods. - Sedimentology 28: 653 - 677.

FÖRSTNER, U. (1981): Umweltchemische Analyse und Bewertung von metallkontaminierten Schlämmen. - Chem. Ztg. 105: 165 - 174.

GIAM, C. S. und ATLAS, E. (1980): Accumulation of Phthalate Ester Plasticizers in Lake Constance Sediments. - Naturwissenschaften 67: 508 - 510.

GIGER, W. (1983): Persönliche Mitteilung.

GRIMMER, G. und BÖHNKE, H. (1977): Untersuchungen von Sedimentkernen des Bodensees I. Profile der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe. - Z. Naturforsch, 32c: 703 - 711.

HAGENMAIER, H. und KRAUSS, P. (1981): Belastung von Sedimenten des Neckars und seinen Nebenflüssen sowie ausgewählten Klärschlammproben mit Organohalogenverbindungen. - Zwischenbericht für das Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Umwelt und Forsten in Baden-Württemberg, 1981.

HELLMANN, H. (1973): Mineralöl in den Sedimenten des Bodensees? - Deutsche Gewässerkundl. Mitteilung 17: 155 - 158.

HELLMANN, H. (1983): Korngrößenverteilung und organische Spurenstoffe in Gewässersedimenten und Böden. - Fresenius Z. Anal. Chem. 316: 286 - 289.

HOLLERBACH, A. (1981): Organisch-geochemische Untersuchungen an Bodensee-Sedimenten. - DFG-Forschungsvorhaben "Bodensee-Sedimente", Az.: Ho 681/7-1.

HOLLERBACH, A. und HAGEMANN, H.W. (1983): Mikropetrographische Untersuchung der Organoklaste von Bodensee-Sedimenten. - DFG-Forschungsvorhaben "Bodensee-Sedimente", Az.: Ho 681/7-2.

IGKB (1981): Zum biologischen Zustand des Seebodens des Bodensees in den Jahren 1972 bis 1978. - Ber. Int. Gewässerschutzkommissions f. d. Bodensee: **25**, 1981.

KARICKHOFF, S. W. und BROWN, D. S. (1978): Paraquat Sorption as a Function of Particle Size in Natural Sediments. - J. Environ. Qual. **7**: 246 - 252.

KÖLLE, W. (1974): Petrochemische und biogene Kohlenwasserstoffe in den Sedimenten des Bodensees. - Vom Wasser **43**: 161 - 177.

MOLL, W.L.H. (1973, 1976 und 1980): Taschenbuch für Umweltschutz. - UTB-Taschenbuchreihe, Ernst-Reinhardt-Verlag München Basel.

Band I: Chemische und technologische Information (1973)

Band II: Biologische Information (1976)

Band III: Ökologische Information (1980).

MÜLLER, G. (1978): Die Belastung des Bodensees mit Schadstoffen und Bio-Elementen: Ergebnisse geochemischer Untersuchungen an Sedimenten. - Polizei Technik Verkehr auf den Wasserstraßen des Landes Baden-Württemberg **3**: 73 - 82.

MÜLLER, G. (1978): Schadstoff-Untersuchungen an datierten Sedimentkernen aus dem Bodensee II. Historische Entwicklung von Schwermetallen - Beziehung zur Entwicklung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe. - Z. Naturforsch. **32c**: 913 - 919.

MÜLLER, G., DOMINIK, I., REUTHER, R., MALISCH, R., SCHULTE, E., ACKER, L. und IRION, G. (1980): Sedimentary Record of Environmental Pollution in the Western Baltic Sea. - Naturwissenschaften **67**: 595 - 600.

ROSSKNECHT, H. (1980): Phosphatelimination durch autochthone Calcitfällung im Bodensee-Obersee. - Arch. Hydrobiol. **88**, 328 - 344.

ROSSKNECHT, H. (1983): Die Auswirkungen von Sanierungsmaßnahmen auf den Manganhaushalt des Bodensees (Obersee und Untersee-Gnadensee). - Arch. Hydrobiol. **97**, 346 - 355.

WAGNER, G. (1968): Petrographische, mineralogische und chemische Untersuchungen an Sedimenten in den Deltabereichen von Schussen und Argen. - Schweiz. Z. Hydrologie **30**: 75 - 137.

WAKEHAM, S. G., SCHAFFNER, C. und GIGER, W. (1980): Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments. I. Compounds having anthropogenic origins. - Geochim. Cosmochim. Acta **44**: 403 - 413.

ZANDER, M. (1980): Polycyclic Aromatic and Heteroaromatic Hydrocarbons. - The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 3A, S. 110 - 131. Ed.: O. Hutzinger, Springer Verlag, Berlin 1980.

