

Die Bedeutung von Kupfer in Gewässern

Autor(en): **Sigg, L. / Behra, R. / Boller, M.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizer Ingenieur und Architekt**

Band (Jahr): **117 (1999)**

Heft 19

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-79729>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

gen auswirken. Der Ausgleich von Spitzen in den stickstoffhaltigen Abwässern und eine Entschärfung der Mischwasserentlastungen wären die wichtigsten Vorteile.

Schlussfolgerung

Die technische Entwicklung der Nährstoffelimination in der Siedlungswasserwirtschaft ist bei weitem noch nicht abgeschlossen. Ein neuer Aspekt ist das Nährstoffrecycling, das bezüglich Phosphor technisch schon weit entwickelt ist. Massnahmen an der Quelle bringen neue Möglichkeiten und Freiheitsgrade, benötigen aber noch einiges an Forschung, bevor sie marktreif sind.

Adresse der Verfasserin:

Tove A. Larsen, Dr. Chem. Ing., EAWAG, Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, Überlandstrasse 133, 8600 Dübendorf

Literatur

- [1]
Buwal: Strategie zur Reduktion von Stickstoffemissionen. Schriftenreihe Umwelt Nr. 273, 1996
- [2]
Siegrist H. und Boller M.: Auswirkungen des Phosphatverbots auf die Abwasserreinigung, EAWAG news 42D, 1996
- [3]
Mengis M. und von Schultess R.: Lachgasemissionen von Kläranlagen und Seen, EAWAG news 40D, 1995
- [4]
Wild D.: Nährstoffflüsse in Kläranlagen mit biologischer Phosphorelimination. Dissertation ETH-Nr. 12 197, 1997
- [5]
Koch G. und Siegrist H.: Separate biologische Faulwasserbehandlung - Nitrifikation und Denitrifikation. Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute, Verbandsbericht Nr. 522, 1998
- [5]
Braun M., Hurni P. und Spiess, E.: Phosphor- und Stickstoffüberflüsse in der Landwirtschaft

und Paralandwirtschaft. Schriftenreihe der FAC, Liebefeld, 1994

[6]
Brett S., Guy J., Morse G.K. and Lester J.N.: Phosphorus removal and recovery technologies. Centre Européen D'Études des Polyphosphates E.V., 1997

[7]
Otterpohl R., Grottker M. and Lange J.: Sustainable water and waste management in urban areas. Wat. Sci. Tech., Vol. 34, No. 3-4, pp. 121-133, 1996

[8]
Hanaeus J., Hellström D., Johansson E.: A Study of a Urine Separation System in an Ecological Village in Northern Sweden, Wat.Sci.Tech. 35 (9), 153-160, 1997

[9]
Larsen T. A. und Gujer W.: Separate management of anthropogenic nutrient solutions (human urine). Wat. Sci. Tech., Vol. 34, No. 3-4, pp. 87-94., 1996

L. Sigg, R. Behra, M. Boller, R. Eggen, W. Meier, B. Sulzberger und H. Xue, Dübendorf

Die Bedeutung von Kupfer in Gewässern

Führt Kupfer aus Hausdächern und Dachrinnen zu Problemen in den Gewässern und in den Böden? Sind die Emissionen aus diesen Quellen überhaupt relevant? Diese und andere Fragen zur Bedeutung der Kupfereinträge in die Gewässer werden gegenwärtig vom Baugewerbe und den Umweltfachleuten kontrovers diskutiert.

In dieser Übersicht legen wir verschiedene Aspekte zu den Stoffflüssen von Kupfer in der Umwelt, zum Schicksal von Kupfer in den Gewässern und zu seinen ökotoxikologischen Effekten im Zusammenhang dar.

Stoffflüsse von Kupfer

Zu den wichtigen Emissionsquellen von Kupfer in die Umwelt, vor allem in Böden und Gewässer, gehören:

- Kupferbestandteile, die an Gebäudehüllen und zu Hausinstallationen verwendet werden.

- Kupferverbindungen, die in der Landwirtschaft in Düngern und Pestiziden (z.B. Fungizide) eingesetzt werden.

- Kupfer im Klärschlamm

- Kupferabrieb aus dem Strassen- und Schienenverkehr [1-3]

Am Beispiel des Einzugsgebietes der Töss wurden die gesamten Kupferflüsse einer Region mittels den Erfahrungswerten anderer Regionen berechnet ([3], Bild 1).

Am meisten Kupfer wird beim Import und Export von Kupfer in die Region, bei der Anreicherung in Gewerbe und Haushalt und bei den auf Deponien abgelagerten Mengen umgesetzt.

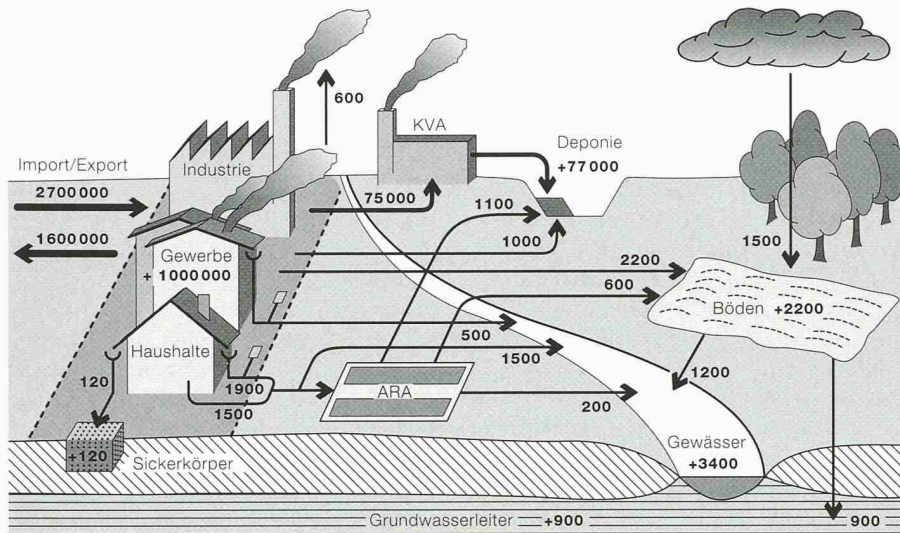
Diese grossen Stoffflüsse müssen für die Bewirtschaftung von Kupfer - eine begrenzte Ressource - berücksichtigt werden. In Bezug auf Wasser und Boden sind

die (im Vergleich mit der Gesamtbilanz) relativ geringen diffusen Einträge in die Umwelt von grosser Bedeutung, da diese zur Akkumulation in Böden und Sedimenten sowie zu erhöhten Gehalten in den Gewässern führen. Auf die beträchtliche Akkumulation von Kupfer in landwirtschaftlichen Böden soll hier lediglich hingewiesen werden [1].

Die Kupferbelastung der Töss setzte sich bei dieser Bilanz vor allem aus den Abschwemmungen aus landwirtschaftlichen Böden, aus den Kläranlagenabflüssen und Regenentlastungen, und aus Direkteinleitungen von Meteorwasser zusammen. Die Meteorwässer aus Strassen und Dächern lieferten wesentliche Anteile des Kupfers sowohl im kanalisiertem Abwasser (etwa 56%) als auch im unkontrollierten Abwasser. Zudem dürfte ein beträchtlicher Anteil des Kupfers in den häuslichen Abwässern aus den Hausinstallationen stammen [2].

Konzentrationen und Spezierung in den Gewässern

In Bild 2 sind einige typische Konzentrationen von «gelöstem» (< 0,45 µm) und gesamtem Kupfer in schweizerischen Ge-



1
Wichtigste Kupferflüsse im Einzugsgebiet der Töss in kg/Jahr (Fläche: 430 km², Bevölkerung: 180 000 EinwohnerInnen [3])

wässern zusammengestellt. Die gemessenen Konzentrationen in diesen Gewässern sind mit typischen Hintergrundkonzentrationen (ungefähr 0,2-1 µg/l) und mit dem neu vorgeschlagenen und ökotoxikologisch begründeten Qualitätsziel von 2 µg Cu/l (gelöst) zu vergleichen [4].

In den Seen werden allgemein tiefe Cu-Konzentrationen gemessen. Aber in einigen kleineren Fließgewässern können erhöhte Cu-Konzentrationen beobachtet werden, wobei je nach Gewässer verschiedene Quellen von Bedeutung sind. (Nämlich landwirtschaftliche Einträge bei der Kleinen Aa, metallverarbeitende Betriebe bei der Birs und diffuse Einträge aus Abwässern und Landwirtschaft bei der Thur und der Glatt).

Am Beispiel der Thur zeigt sich die Erhöhung der Kupferkonzentrationen an drei verschiedenen Stellen entlang des Flusses (Bild 3), im Vergleich zur ersten unbelasteten Stelle am Necker (Seitenbach).

In der Glatt zeigen die Jahresmittelwerte von Kupfer (total) im Zeitraum von

2
Gelöste und gesamte Kupfer-Konzentrationen in µg/l. (Stichproben; bei Glatt Jahresmittelwerte)

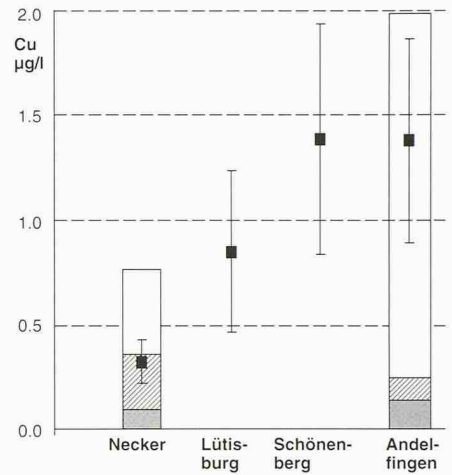
Gewässer	Cu _{gelöst}	Cu _{gesamt}
Greifensee	0,5-1,0	
Rhein-Rekingen	0,1-0,7	0,4-1,6
Rhein-Village-Neuf	0,5-1,6	0,9-2
Kleine Aa	2-4	
Birs	2-6	4-11
Thur-Andelfingen	1,5-2,0	2,0-2,5
Glatt		3-6

1975-1997 keinen eindeutigen zeitlichen Trend [5]. In diesem Fall stammt Kupfer vor allem aus den häuslichen Abwässern, wobei die Entwicklung der Kupfer-Hausinstallationen und der Ausbau der Kläranlagen sich hier ausgleichen dürften.

Im Rhein unterhalb von Basel hingegen haben die Kupferjahresmittelwerte im gleichen Zeitraum abgenommen, wobei die aktuellen Werte (C_{total}) bei 1,5 µg/l liegen. Diese Abnahme dürfte durch die Sanierung von Punktquellen hervorgerufen worden sein.

Im Hinblick auf die ökotoxikologischen Auswirkungen genügt es aber nicht, die gelösten oder totalen Konzentrationen von Kupfer zu kennen. Entscheidend für die Auswirkungen sind die verschiedenen chemischen Formen von Kupfer (Spezierung). Für Effekte auf aquatische Organismen wird meistens angenommen, dass die freien Kupferaquationen massgebend sind (d.h. Kupferionen, die nur an Wassermoleküle gebunden sind). Kupfer wird in Lösung stark durch organische Komplexbildner gebunden. In natürlichen Gewässern sind die Komplexbildner grösstenteils natürlicher Herkunft (Humin- und Fulvinsäuren sowie andere Liganden biologischer Herkunft), umfassen aber auch synthetisch hergestellte Komplexbildner.

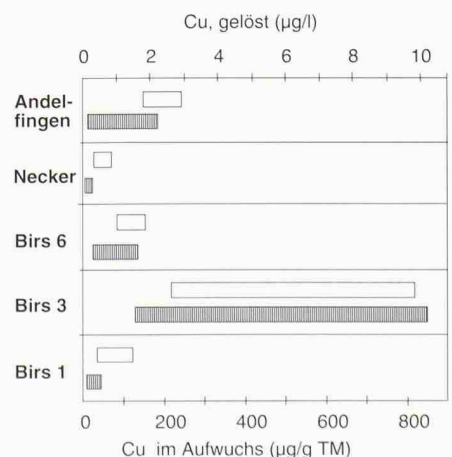
Einerseits wird experimentell zwischen Kupfer in verschiedenen Grössenklassen unterschieden: gelöst, kolloidal, partikulär. (Bei Trockenwetter und geringen Schwebstoffkonzentrationen liegt Kupfer grösstenteils in gelöster Form vor.) Andererseits wurde gezeigt, dass Kupfer in Lösung in natürlichen Gewässern typischerweise an starke organische



3
Konzentrationen und Verteilung von Kupfer an vier Stellen entlang der Thur. Die Punkte stellen die Mittelwerte der bei 4 Probenahmen gemessenen gelösten Kupferkonzentrationen dar. Die Balken bei Necker und Andelfingen zeigen die Verteilung von Kupfer auf gelöste (Molekulargewicht <10000, weiss), kolloidale (MG >10000, <0,45 µm, schraffiert) und partikuläre (>0,45 µm, dunkel) Spezies

Komplexbildner gebunden ist und dass nur ein sehr geringer Anteil in Form von Aquationen vorliegt [6]. So ist in den Beispielen von Bild 3 das Verhältnis $[Cu^{2+}]/[Cu]_{Gesamt} 10^{-6}-10^{-7}$, wobei $[Cu^{2+}]$ die Konzentration der freien Kupferaquationen und $[Cu]_{Gesamt}$ die gelöste Konzentration darstellt. Die Einwirkung von Licht auf organische Cu-Komplexe kann zur Reduktion von Cu(II) zu Cu(I) und zur Bildung reaktiver Sauerstoffspezies (Radikale) führen, die ihrerseits z.B. die Erbsubstanz der Zellen angreifen können, wie im nächsten Abschnitt dargelegt wird.

4
Kupfergehalte (µg/g Trockengewicht, untere Skala, schraffierte Balken) im Vergleich zu gelösten Konzentrationen im Wasser (µg/l, obere Skala, weisse Balken) an verschiedenen Stellen der Birs und der Thur



Cu in Aquarien, μM +	0	0.05	0.1	0.5	1	5
$\mu\text{g/l}$ +	0	3	6.3	32	63	315
<i>Oocystis nephrocytioides</i>	○	○	○	○	○	○
<i>Scenedesmus</i> spp.	○	○	○	○	-	-
<i>Oscillatoria</i> sp.	○	○	-	-	-	-

5

Veränderungen einer natürlichen Algengemeinschaft bei Zugabe von Kupfer. Die Kreise geben die relative Häufigkeit von drei Algenarten bei den zugegebenen Cu-Konzentrationen an [8]

In partikulärer Form kann Kupfer adsorbiert an verschiedenen Arten von Partikeln oder ausgefällt (z.B. als Sulfid) vorkommen.

Ökotoxikologische Auswirkungen von Kupfer

Kupfer ist für die Organismen lebensnotwendig (essentiell), in erhöhten Mengen ist es jedoch toxisch. Schwierigkeiten bestehen bei der Beurteilung der Auswirkungen kleiner Konzentrationen in der Umwelt.

Die Empfindlichkeit verschiedener Algenarten gegenüber Kupfer ist sehr unterschiedlich. Untersuchungen des Algenwachstums in Abhängigkeit der Konzentration der freien Kupferaquationen zeigen, dass schon geringe Konzentrationen (z.B. 10^{-10} M Cu^{2+}) zur Inhibierung des Wachstums empfindlicher Arten führen [7].

Die Aufnahme von Kupfer kann im Aufwuchs (auf Steinen gewachsene Gemeinschaft von Mikroorganismen) an belasteten Stellen in Gewässern nachgewiesen werden (Bild 4). An unbelasteten Stellen in der Birs und im Necker (Thur-Gebiet) werden tiefe Kupfergehalte im Aufwuchs beobachtet. Geringe Erhöhungen der Cu-Konzentrationen in Gewässern

widerspiegeln sich in erhöhter Aufnahme, im Aufwuchs sowie über einen grösseren Bereich variierender Cu-Gehalte.

Experimente gaben Auskunft über die Auswirkungen von Kupfer auf natürliche Algengemeinschaften: Kupfer wurde zum natürlichen Flusswasser (Glatt-Oberlauf) zugegeben und die Artenzusammensetzung in Aquarien quantifiziert ([8], Bild 5). Erwartungsgemäss fanden grössere Verschiebungen in der Artenzusammensetzung bei höheren Kupferkonzentrationen statt. Tolerante Arten (wie z.B. *Oocystis nephrocytioides*) nahmen überhand. Bemerkenswert waren die Auswirkungen geringer Erhöhungen der Kupferkonzentrationen, im Bereich der aktuellen Werte in Fliessgewässern (Bild 2), die zum Verschwinden empfindlicher Arten (z.B. Blaualgen) führten.

Verschiedene molekulare Mechanismen können zu schädlichen Auswirkungen von Kupfer führen. Noch wenig bekannt sind die Mechanismen, durch welche Kupfer in Kombination mit reaktiven organischen Stoffen wirkt. Als Beispiel wurde die Wirkung von Kupfer zusammen mit Brenzkatechin auf den Abbau von DNS (Desoxyribonucleinsäure, Erbsubstanz der Zellen) untersucht [9]. Die Reaktion von Kupfer mit Brenzkatechin führt zur Bildung reaktiver Sauerstoffspezies, nämlich zu Wasserstoffperoxid und wahrscheinlich zu OH-Radikalen. Diese hochreaktiven Spezies führen in vitro zum Abbau einer bakteriellen Plasmid-DNS, d.h. die DNS wird durch diese Reaktionen fragmentiert (Bild 6), während Kupfer oder Brenzkatechin allein zu keinen erkennbaren Schäden führen.

Schlussfolgerungen

Die angeführten Beispiele zeigen, dass die anthropogen bedingten Einträge von Kupfer in die Gewässer zu messbaren

Konzentrationen, und diese erhöhten Kupferkonzentrationen ihrerseits zu Veränderungen in den natürlichen Lebensgemeinschaften führen. Die diffusen Einträge von Kupfer in die Gewässer (und auch in die Böden) sollten daher möglichst niedrig ausfallen.

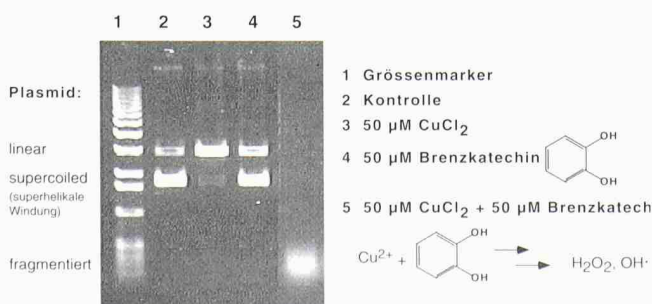
Kupfer wird häufig in langlebigen Produkten verwendet, die noch über viele Jahre Kupfer abgeben werden. Zumindest sollten sich die Einträge nicht erhöhen, d.h. Kupferanwendungen an Gebäudehüllen, die der Verwitterung ausgesetzt sind, sowie Kupfer in der Landwirtschaft, sollten kritisch überprüft werden.

Adresse der Verfasserin:

Laura Sigg, Dr., Professorin für chemische Limnologie, EAWAG, Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, Überlandstrasse 133, 8600 Dübendorf

Literatur

- [1] Von Arx U.: Kupfer in der Schweiz (Standortbestimmung). Bericht Buwal, Bern, 1998
- [2] Boller M.: Diffuse Kupferbelastungen der Umwelt, Bericht Buwal, Bern, 1998
- [3] Meier W.K., Bader, H.P., Henseler, G., Krebs, P., Reichert, P., Scheidegger, R.: Regionale Stoffbewirtschaftung im Spannungsfeld von Nachhaltigkeit und Gesellschaft, GAIA, in Vorbereitung, 1998
- [4] Bebra R., Genoni G.P., Sigg L.: Wissenschaftliche Grundlagen für die Festlegung der Qualitätsziele für Metalle und Metalloide in Fliessgewässern. Gas, Wasser, Abwasser, 73, 942-951, 1993
- [5] LHG, Landeshydrologie und -geologie: Hydrologisches Jahrbuch der Schweiz, 1975-1997
- [6] Xue H., Oestreich A., Kistler D., Sigg L.: Free cupric ion concentrations and Cu complexation in selected Swiss lakes and rivers. Aquatic Sciences, 58, 69-87, 1996
- [7] Knauer K., Bebra R., Sigg L.: Effects of free Cu^{2+} and Zn^{2+} on growth and metal accumulation in freshwater algae. Env. Toxicol. Chem., 16, 220-229, 1997
- [8] Soldo D., Bebra R.: Long-term effects of copper on the structure and the tolerance of freshwater periphyton communities to copper, zinc, nickel and silver. Aquatic Toxicology, submitted, 1998
- [9] Schweigert N.A., Belkin S., Morgenthaler P., Zebner A.J.B., Eggen R.L.L.: Combinations of chlorocatechols and heavy metals cause DNA degradation in vitro but must not result in increased mutation rates in vivo. Submitted to: Environmental and Molecular Mutagenesis, 1998



6

Abbau von DNS unter dem Einfluss von Kupfer und Brenzkatechin. Auf dem abgebildeten Gel ist in der Kontrolle (2) die Plasmid-DNS in den Formen zu sehen, wie sie aus Zellen isoliert wurde. Unter dem Einfluss von Cu allein (3) oder Brenzkatechin allein (4) ist keine Veränderung sichtbar. Bei der Kombination von Cu und Brenzkatechin (5) wird die DNS fragmentiert [9]