

Mitt. österr. geol. Ges.	79 (1986) Umweltgeologie- Band	S. 107–126 7 Abb., 2 Tab.	Wien, Dezember 1986
--------------------------	--------------------------------------	------------------------------	---------------------

Schadstoffe in Sedimenten – Sedimente als Schadstoffe

Von German MÜLLER *)

Mit 7 Abbildungen und 2 Tabellen

Zusammenfassung

Seit etwa 100 Jahren werden in zunehmendem Maße anthropogene Schadstoffe an die Umwelt abgegeben, von denen ein Großteil letzten Endes in die Gewässer und von dort in die Sedimente gelangt, wo vor allem in den feinkörnigen Fraktionen eine starke Anreicherung (adsorptiv oder chemisch gebunden) der schwerlöslichen und schwerabbaubaren Verbindungen stattfindet: Ein Vorgang, der als Geoakkumulation bezeichnet wird.

Es handelt sich um folgende Schadstoffgruppen:

1. Schwermetallverbindungen (insbesondere das stark toxische Cadmium und Quecksilber).
2. Spaltprodukte und Transurane aus nuklearen Tests und kerntechnischen Anlagen (z. B. Cs-137).
3. Halogenierte Kohlenwasserstoffe
 - a) Pestizide (Herbicide, Insekticide, Fungicide, vor allem DDT).
 - b) Polychlorierte Biphenyle, PCBs.
4. Kanzerogene polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (insbesondere Benzo[a]pyren).
5. Mineralölprodukte.

Ebenfalls in Sedimenten angereichert werden umweltneutrale persistente Abfallstoffe wie Schlacke, Plastikzeugnisse etc. oder inerte chemische Verbindungen, die eine Indikatorfunktion für Umweltbelastungen darstellen. So ist z. B. Coprostanol ein Fäkalindikator, der eine frühere Belastung eines Gewässers durch Fäkalien auch dann noch im Sediment anzeigt, wenn die Fäkalien selbst völlig mineralisiert worden sind.

Mit Hilfe der Sedimentanalysen können Verschmutzungen flächenhaft nachgewiesen werden und durch „Prospektion“ punktförmige Schadstoff-Emittenten ermittelt werden. Darüber hinaus bietet die Untersuchung von datierten Sediment-Abfolgen (Sedimentkerne) die Möglichkeit, den Beginn der Verwendung sowie die zeitliche Entwicklung eines spezifischen Schadstoffs quantitativ zu verfolgen. So haben unsere Untersuchungen ergeben, daß bestimmte Schwermetalle (insbesondere Cadmium) und polycyclische Kohlenwasserstoffe ab etwa 1880 über die Background-Werte anzusteigen beginnen, um ca. 1960–1970 ihre maximale Konzentration erreichen und danach wieder eine abnehmende Tendenz zeigen. Diese parallele Entwick-

*) Adresse des Verfassers: Univ.-Prof. Dr. German MÜLLER, Institut für Sedimentforschung der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 236, Postfach 10 30 20, D-6900 Heidelberg, BRD.

lung zweier Schadstoffgruppen läuft wiederum parallel mit dem Verbrauch an Steinkohle in Mitteleuropa und weist somit auf die generelle Herkunft dieser Schadstoffe hin.

Die ursprüngliche Philosophie, Sedimente lediglich als Indikator der allgemeinen Umweltbelastung zu „benutzen“, hat sich wesentlich erweitert, seit bekannt ist, daß hohe Schadstoffbelastungen in Sedimenten diese selbst zu Schadstoffen machen, die u. U. zu einer akuten Gefährdung der menschlichen Gesundheit führen können. Dies gilt vor allem für Sedimente und Schlämme, die stark mit Quecksilber und/oder Cadmium belastet sind.

So forderte die „Minamata-Krankheit“ in Japan mehr als 50 Menschenleben durch Verzehr von hochgradig mit Quecksilber belastetem Fisch, das aus den Sedimenten der Minamata-Bucht stammte und über die Kette Sediment – Wasser – Plankton – Fisch in den Menschen gelangt war.

Die derzeit größten Probleme stellen die jährlich in Millionen von Tonnen anfallenden Baggerschlämme aus Hafenecken (z. B. Hamburg, Rotterdam) oder Stauhaltungen (Neckar) dar, die – wegen der dann zu erwartenden Remobilisierung von Schwermetallen – weder ins Meer verklappt noch unkontrolliert auf Land gelagert werden dürfen. Dasselbe gilt für Klärschlämme, die aufgrund ihrer hohen Schwermetallkonzentration für eine Verwendung in der Landwirtschaft nicht in Frage kommen.

Bei den vielfältigen Problemen der Schadstoffbelastung unserer Umwelt sind die Geowissenschaftler in besonderem Maß herausgefordert, ihr Wissen zur Erkennung, Verhinderung und schließlich Beseitigung von Schäden in der Geosphäre einzubringen und ihr Berufsbild auf diesem Sektor zu erweitern.

Summary

During the past hundred years with increasing industrialization increasing amounts of anthropogenic waste and pollutants were released into the environment.

A large portion of the contaminants enters the aquatic environment in which insoluble and persistent pollutants accumulate in the fine-grained sediments of a river, lake or marginal sea: a process called geoaccumulation.

The following groups of pollutants are enriched in sediments (and soils):

- Heavy metals, especially the highly toxic cadmium and mercury
- Radionuclides from atomic weapon tests and nuclear reactors, p. ex. Cs-137
- Halogenated hydrocarbons
 - a) Pesticides (herbicides, insecticides, fungicides; esp. DDT)
 - b) Polychlorinated biphenyls; PCBs
- Cancerogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (esp. Benzo [a] pyrene)
- Petroleum derived hydrocarbons.

Other persistent materials and chemicals which are inert to the environment (slacks, plastic products, coprostanol, phthalates, siloxanes) are also enriched in sediments and may be used as indicators for a general anthropogenic contamination of the environment. P. ex. coprostanol, a fecal indicator, is still present in a sediment when feces themselves have been totally mineralized. By analyzing surface sediments

pollution may be traced regionally and point sources may be detected by geochemical prospection.

The investigation of dated sediment cores permits the establishment of a time scale for the beginning, the development, and the present situation of environmental pollution with specific contaminants and might be useful to predict the near-future trend. Our studies revealed that most heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons show a parallel „evolution“ pattern: concentrations begin to rise above background values around 1880 and reach their peak concentration between 1960–1970, then they begin to decrease again.

Combustion of coal is believed to be the common general source for both groups of pollutants which led to this development.

The original philosophy to “use” sediments as pollution indicators had to be extended drastically after heavily polluted sediments became hazardous pollutants themselves: the “Minamata-disease” caused the death of 50 fishermen and their family members who had eaten fish poisoned by mercury released from the sediments of the Minamata Bay. Mercury had entered man via the chain sediment – water – plankton – fish.

One of the largest present-day environmental problem are millions of tons of sediments contaminated with heavy metals which have to be dredged from harbour basins and waterways. Disposal on land or in the sea is no longer permitted since remobilization of heavy metals could endanger ground water or marine aquatic life. The same is true for sewage sludges enriched in heavy metals which must no longer applied for agricultural purposes.

The manifold problems of environmental pollution are a challenge to geo-scientists to contribute their knowledge towards the recognition, prevention and repair of environmental damages in the geo-sphere and to broaden their professional background with this new and important field of research.

Inhalt

1. Einleitung	109
2. Schadstoffgruppen in Sedimenten und Böden	110
3. Beziehungen Sediment – Wasser – Biota	111
4. Die Schwermetall-Belastung der Sedimente wichtiger Flüsse innerhalb der Bundesrepublik Deutschland	113
5. Sedimente als Archive der Umweltbelastung	121
6. Umwelt-Geologie: Eine Herausforderung für die Geowissenschaften	125
Literatur	125

1. Einleitung

Die Untersuchung der Belastung eines Gewässers durch Schadstoffe und die Suche nach der Ursache wird, so könnte man meinen, am besten durch die Analyse des Wassers selbst vorgenommen. In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, daß nur dann ein klares Bild über Ausmaß und Herkunft der Belastung zu erhalten ist, wenn Messungen in kürzesten Zeitabständen – am besten jedoch kontinuierlich – und an möglichst vielen Stellen eines Gewässers vorgenommen werden – Voraussetzungen, die in der Regel nicht zu erfüllen sind. Denn Änderungen in der Wasserführung,

unterschiedliche Betonung verschiedener Liefergebiete oder kurzfristige lokale Emissionen können zu starken Konzentrationsschwankungen innerhalb kürzester Zeit führen.

Bei nur gelegentlicher Probenahme entfällt damit die Möglichkeit, eine eindeutige Aussage über die durchschnittliche Belastung eines Gewässers zu machen.

Die auf dem Grund eines Gewässers abgelagerten Schweb- und Sinkstoffe dagegen, die Sedimente, stellen ein Depot für viele schwerlösliche und schwer abbaubare Schad- und Spurenstoffe dar. Ihre Konzentration ist im Sediment etwa tausendmal höher als im „dazugehörigen“ Wasser, woraus sich günstige Voraussetzungen für die analytische Erfassung ergeben.

Die Eigenschaft der der Geosphäre zuzuordnenden Sedimente (und Böden), eine Reihe von schwerlöslichen und schwer abbaubaren Umweltchemikalien und Abfallstoffe anzureichern, wird als *Geoakkumulation* bezeichnet und der Anreicherung von Stoffen in der Biosphäre – der *Bioakkumulation* – zur Seite gestellt.

Ist bei einer vergleichenden Untersuchung die Zusammensetzung der Sedimente inhomogen, müssen Korrekturen angebracht werden (z. B. Bezug auf die Korngrößenanalyse, spezifische Oberfläche oder einen chemischen Parameter, der in Bezug zur Korngröße des Sediments steht). Eine Basis für eine Korngrößenbereinigte vergleichende Analytik ist die Untersuchung der leicht abzutrennenden Tonfraktion der Sedimente – also des Korngrößenbereichs, der kleiner als 0,002 mm ist. Solch kleine Korngrößen bestimmen den Aufbau des Tons und der Tongesteine.

Aus vielen Untersuchungen ist bekannt, daß sich in diesem Korngrößenbereich die meisten anthropogenen Schadstoffe stark anreichern. Dies gilt fast ausnahmslos für organische Schadstoffe, aber auch – mit gewissen Einschränkungen – für die Gruppe der Schwermetalle.

2. Schadstoffgruppen in Sedimenten und Böden

Folgende Gruppen von Umweltchemikalien zeigen ein besonders hohes Geoakkumulationsverhalten:

- Schwermetallverbindungen (insbesondere das stark toxische Cadmium und Quecksilber).
- Spaltprodukte und Transurane aus nuklearen Tests und kerntechnischen Anlagen (z. B. Cs-137).
- Halogenierte Kohlenwasserstoffe
 - a) Pestizide (Herbicide, Insekticide, Fungicide, vor allem DDT).
 - b) Polychlorierte Biphenyle, PCBs.
- Kanzerogene polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (insbesondere Benzo[a]pyren).
- Mineralölprodukte.

Neben diesen Stoffgruppen spielen die Nährstoff-Elemente Phosphor und Stickstoff eine wesentliche Rolle in der Entwicklung eines Gewässers. Sie bestimmen das Ausmaß der organischen Produktion (Biomasse), die ihrerseits die Qualität des Wassers wie auch der Sedimente beeinflusst.

Ebenfalls in Sedimenten angereichert werden umwelt-neutrale persistente Abfallstoffe wie Schlacke, Plastikzeugnisse etc. oder inerte chemische Verbindungen, die

eine Indikator-Funktion für Umweltbelastungen darstellen. So ist z. B. Coprostanol ein Fäkal-Indikator, der eine frühere Belastung eines Gewässers durch Fäkalien auch dann noch im Sediment anzeigt, wenn die Fäkalien selbst völlig mineralisiert worden sind.

3. Beziehungen Sediment – Wasser – Biota

Die Vorstellung, beim Sediment handle es sich um ein Depot, in dem eine Reihe von Chemikalien aus der Umwelt gespeichert wird, gilt nur so lange, wie es zwischen Sediment und Wasserkörper zu keinen raschen Austauschreaktionen kommt. Diese Voraussetzung ist zwar weitgehend bei Sedimentablagerungen in großer Wassertiefe gegeben, nicht jedoch in Flüssen und Flachwasserbereichen von Seen und Ozeanen, wo durch Umlagerung ein im Sediment aufgebauter Gleichgewichtszustand gestört wird.

Die ursprüngliche Philosophie, über feinkörnige Sedimente lediglich die allgemeine Belastung der Gewässer mit Schadstoffen zu ermitteln, hat sich wesentlich erweitert, als man feststellte, daß die im Sediment deponierten Schadstoffe durch verschiedene Prozesse wieder gelöst und erneut verfrachtet oder in ein Nahrungsnetz eingebracht werden können (Abb. 1).

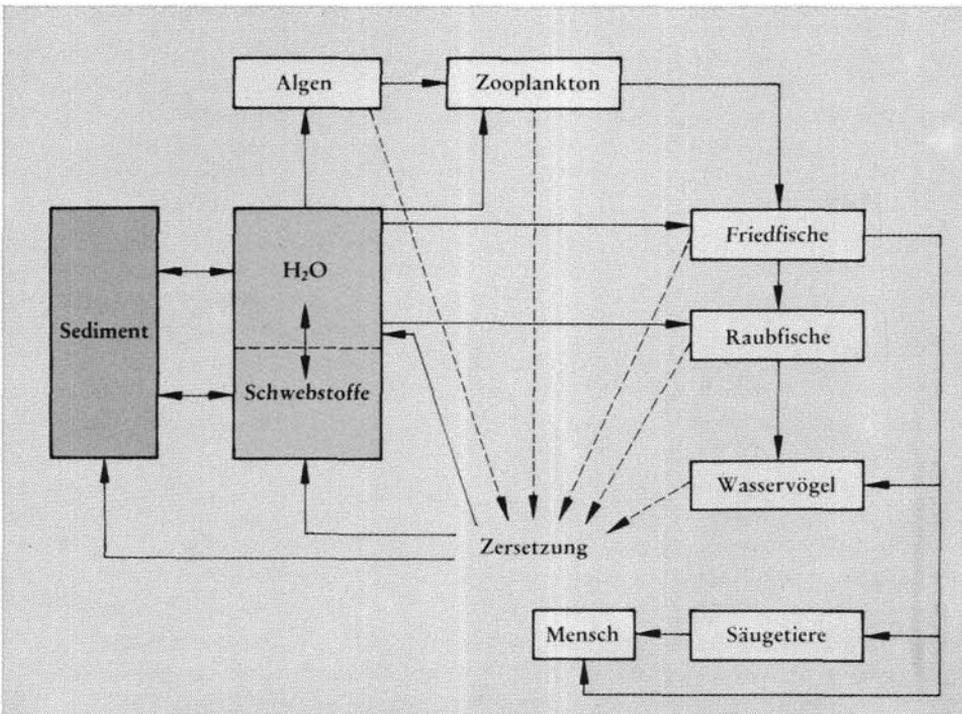


Abb. 1: Beziehungen zwischen Sediment – Wasser – Biota am Beispiel des Quecksilbers. Aus FÖRSTNER & MÜLLER (4).

Nicht unwesentlich haben hierzu Beispiele akuter Gefährdungen der menschlichen Gesundheit beigetragen, die von schwermetallverseuchten Sedimenten ausgingen: Die „Minamata Krankheit“ in Japan forderte zwischen 1953 und 1963 mehr als 50 Menschenleben durch den Verzehr von Fisch, der hochgradig mit Methylquecksilber belastet war. Das Quecksilber stammte aus den Sedimenten der Minamata-Bucht und gelangte über die Kette Sediment – Wasser – Plankton – Fisch in den Menschen. Ursache der Katastrophe waren quecksilberhaltige Abwässer von Kunststoffherstellern, die in die Fischgründe der Bucht eingeleitet worden waren und sich in den Sedimenten angereichert hatten. Die auch heute noch stark mit Quecksilber belasteten Fische der Unterelbe – deren Verzehr verboten ist – sind ein aktuelles Beispiel für den Quecksilbertransport in die Nahrungskette. Weniger dramatisch, in ihrer Auswirkung aber nicht weniger bedeutungsvoll, sind andere Pfade (Abb. 2). Dies gilt vor allem für das Cadmium. Werden schwermetallbelastete Schlämme aus Stauwerken und Hafenbecken ausgebaggert, um eine reibungslose Schifffahrt zu gewährleisten, und auf landwirtschaftliche Flächen aufgebracht, laufen die Bauern Gefahr, ihre Erzeugnisse für den Abfall zu produzieren. Dasselbe gilt für die Anbaugebiete in ufernahen Bereichen, die bei Hochwasser überschwemmt werden

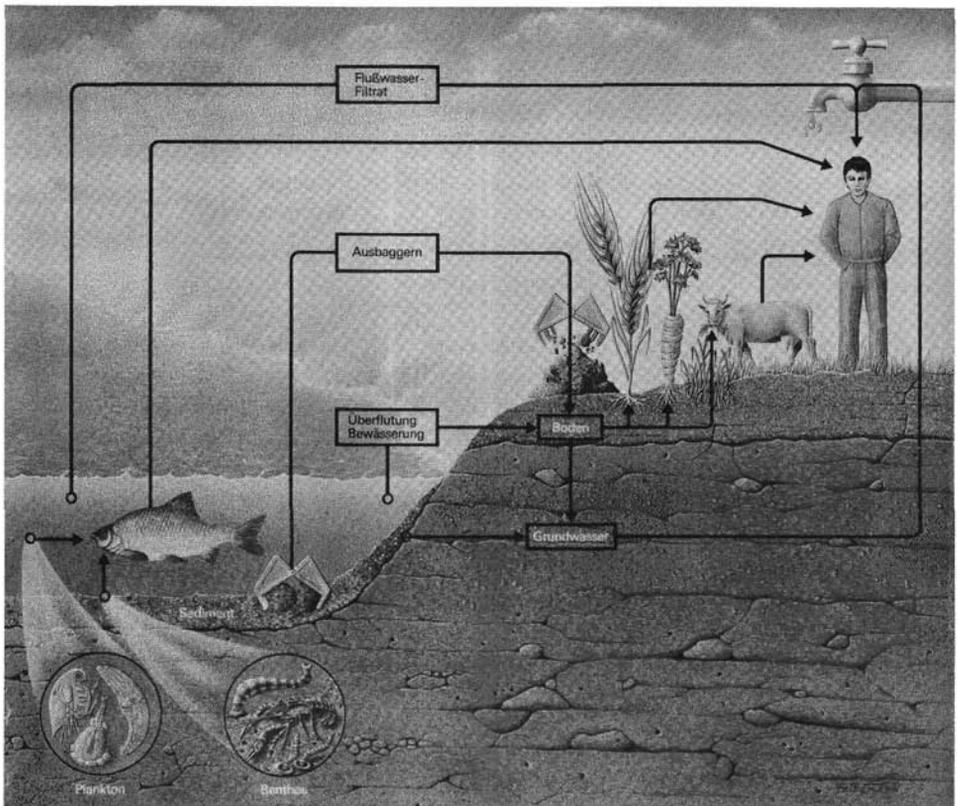


Abb. 2: So gelangen Schwermetalle und andere Schadstoffe aus Sedimenten in den Menschen. Aus Müller (5).

und auf denen sich wiederaufgewirbelte, hoch belastete Schlämme ablageren. In beiden Fällen können die darauf wachsenden Nutzpflanzen zu hohe Schwermetallgehalte aufweisen, als daß sie noch in den Handel gebracht werden dürften.

Ursache für diese Mobilisierung ist eine Oxidation der ursprünglich im sauerstofffreien Sediment in sulfidischer oder organischer Bindungsform vorliegenden Metalle bei der Ablagerung auf dem Land. Dies führt dazu, daß die Metalle leichter in Pflanzen eingebaut werden können, wodurch es zu Anreicherungen kommen kann.

Ähnlich ungünstig wirkt sich die Verklappung schwermetallbelasteter Fluß-Schlämme ins Meer aus. Unter dem Einfluß der hohen Chloridkonzentration des Meerwassers wird ein großer Prozentsatz des im Sediment gebundenen Cadmiums mobilisiert. Es gelangt in löslicher Form ins Wasser. In löslicher Form kann das Cadmium besonders leicht durch Organismen aufgenommen werden.

Das Ausmaß dieser Problematik wird durch die Häfen von Hamburg und Rotterdam deutlich. Dort baggert man jährlich 2, beziehungsweise 20 Millionen m³ Schlamm aus dem Hafengebiet. Wegen seiner Schwermetallfracht darf der Schlamm weder auf Landflächen aufgebracht noch ins Meer verklappt werden. Beim Neckar sind es jährlich „nur“ 200.000 m³ Baggerschlamm, die mit Cadmium hoch belastet sind.

Die Aufbringung von schwermetallbelastetem Klärschlamm auf Ackerböden hat eine ähnliche Auswirkung auf das System Boden–Pflanze. Grenzwerte in der „Klärschlammausbringungsverordnung“ regeln daher die zulässigen Konzentrationen der Metalle Zink, Cadmium, Blei, Kupfer, Chrom, Quecksilber und Nickel sowohl im Klärschlamm als auch im Boden, auf den Klärschlamm aufgebracht werden soll.

Neben den Schwermetallen, die über die Nahrung in den menschlichen Körper gelangen, können Belastungen auch über das Trinkwasser eine Rolle spielen. Dies gilt vor allem für Gebiete, in denen Oberflächenwasser ohne genügende Aufbereitung als Trinkwasser verwendet wird und Schadstoffe in Schwebeteilchen enthalten oder an diese adsorbiert sind. Auch Flußwasser, das über eine unterirdische Passage („Uferfiltration“) in das Grundwasser eingeleitet wird, kann zu einem erhöhten Metallgehalt in der Trinkwasserversorgung führen.

Eine Schwermetallverfrachtung über das normale Trinkwasser zum Menschen ist angesichts des sehr hohen technischen Standes der Wasseraufbereitungsanlage in der Bundesrepublik Deutschland kaum vorstellbar. Für Länder der Dritten Welt hingegen ist diese Möglichkeit dort gegeben, wo Wasser in der Nähe von Großstädten und industriellen Ansiedlungen aus Flüssen entnommen wird.

Die hier vor allem für die Schwermetalle aufgezeigte Problematik gilt sinngemäß auch für nicht oder schwer abbaubare organische Schadstoffe, deren Umweltverhalten jedoch weit weniger gut untersucht ist.

4. Die Schwermetall-Belastung der Sedimente wichtiger Flüsse innerhalb der Bundesrepublik Deutschland

4.1. Herkunft der Schwermetalle

Die Schwermetall-Belastung der Gewässersedimente ist auf folgende wichtige Quellen zurückzuführen:

- Verwitterung der Gesteine,
- industrielle Verarbeitung von Erzen und Metallen,
- Verwendung von Metallen und metallhaltigen Produkten,
- Verbrennung von fossilen Brennstoffen – insbesondere von Steinkohle,
- Freisetzung von Metallen aus Müll und anderen festen Abfallstoffen (Auslaugung, Verbrennung),
- tierische und menschliche Ausscheidungen.

Schwermetalle aus verwitterten Gesteinen – der „geogene Anteil“ – sind für die natürlichen Basis-Konzentrationen der Sedimente verantwortlich. Die Schwermetalle liegen in der Regel in einer sehr stabilen Verbindungsform vor. Sämtliche anderen Quellen aus industriellen, häuslichen und landwirtschaftlichen Bereichen – der „anthropogene Anteil“ – sind, abhängig von der Besiedlungsdichte und dem Ausmaß der Industrialisierung, mehr oder weniger stark für die Schwermetallbelastung der Gewässer verantwortlich. Vor allem bei Cadmium und Quecksilber übersteigt der anthropogene den geogenen Anteil um ein Vielfaches.

Hinzu kommt, daß die anthropogenen Schwermetalle meist in Bindungsformen vorliegen, die weit weniger stabil als die geogenen sind und wieder leicht in Lösung gehen können.

4.2. Der Geoakkumulations-Index (I_{geo})

An Anlehnung an bereits bestehende Güteklassen und Indices zur Bewertung der Gewässerqualität wurde vom Verfasser ein Index zur Beurteilung der Sedimentqualität vorgeschlagen, der in gleicher Weise für Böden anwendbar ist: der Geoakkumulations-Index (1). Dieser Geoakkumulations-Index (I_{geo}) ist ein Maß für die Höhe der Belastung eines Sediments oder Bodens mit anorganischen oder organischen umweltrelevanten Spuren- und Abfallstoffen sowie mit Bioelementen, und setzt die heutige Konzentration in Bezug zu präzivilisatorischen Konzentrationen oder – bei in der Natur nicht vorkommenden synthetischen Stoffen, die erst in jüngster Zeit produziert werden – zu Bezugswerten, die sich aus einer angenommenen gleichmäßigen globalen Verbreitung dieser Stoffe ergeben.

Für die Beurteilung der anthropogenen Schwermetallbelastung in einem Sediment bietet sich als Bezugsgröße („Nullwert“) die Schwermetall-Konzentration an, die durch die geochemischen Verteilungsgesetze in unbelasteten tonigen Sedimenten vorgegeben ist: der „geochemische Background“. Für die in der Regel untersuchten Metalle gelten folgende Background-Werte (alle Angaben in ppm = mg/kg): Cadmium 0,3; Blei 20; Zink 95; Quecksilber 0,4; Kupfer 45; Chrom 90; Kobalt 19 und Nickel 68 (2).

Der für die Beurteilung der Schwermetallbelastung eines Sediments vorgeschlagene Geoakkumulations-Index (I_{geo}) baut auf diesem Background-Wert auf: Um natürliche Schwankungen und auch bereits sehr geringe anthropogene Belastungen einbeziehen zu können, multipliziert man die jeweilige Background-Konzentration mit dem Faktor 1,5, um die obere Grenze der niedrigsten Belastungsklasse 0 („praktisch unbelastet“) zu erhalten. Die Verdoppelung dieses Wertes liefert die Obergrenze der nächsthöheren Klasse und jede weitere Verdoppelung führt zur Obergrenze einer höheren Klasse (Tabelle 1).

Tab. 1: Geoakkumulations-Index, I_{geo} -Klassen und daraus abgeleitet Bezeichnungen für die Sediment-Qualität.

Geoakkumulations-Index (I_{geo})		
I_{geo}	I_{geo} -Klasse	Sediment-Qualität
>0	0	praktisch unbelastet
>0-1	1	unbelastet bis mäßig belastet
>1-2	2	mäßig belastet
>2-3	3	mäßig – stark belastet
>3-4	4	stark belastet
>4-5	5	stark – übermäßig belastet
>5	6	übermäßig belastet

Für die Errechnung des Geoakkumulations-Index (I_{geo}) gilt somit folgende einfache mathematische Beziehung:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \frac{C_n}{B_n \times 1,5}$$

C_n = gemessene Konzentration des Elements in der Tonfraktion des Sediments

B_n = geochemischer Background des Elements in Tongesteinen („Tongestein-Standard“) bzw. gemessener Background in der Tonfraktion von präzivilisatorischen Sedimenten desselben Ablagerungsraumes

Die I_{geo} -Klasse 6 ist eine nach oben „offene“ Klasse. Umfangreiche Untersuchungen an Sedimenten zahlreicher Oberflächengewässer haben gezeigt, daß die Konzentration eines Elements nur in seltenen Ausnahmefällen einen I_{geo} von 6 übersteigt, d. h. die abgeleiteten sieben Klassen entsprechen bei den Schwermetallen den in belasteten Flüssen tatsächlich anzutreffenden Konzentrationsbereichen.

4.3. Schwermetall-Belastung 1972 und 1985: Ein Vergleich

Eine erste systematische Untersuchung der Schwermetall-Konzentrationen in den tonigen Ablagerungen wichtiger Flüsse im Bereich der Bundesrepublik Deutschland (Abb. 3) wurde zwischen Oktober 1971 und Mai 1972 (mit einer Nachbeprobung der Elbe im Februar 1973) durchgeführt (3, 4).

Diese erste Untersuchung, für die hier einheitlich 1972 als Bezugsjahr angegeben ist, ergab zu Teilen bedenklich hohe Schwermetallkonzentrationen in einzelnen Flüssen und Flußabschnitten: So betrug die damalige Cadmiumkonzentration im Tonanteil von Neckarschlämmen unterhalb der Einmündung der Enz bis zu 88 mg/kg und lag damit fast 300mal höher als vor der Industrialisierung; Sedimente von Elbe und Rhein zeigten Quecksilberanreicherungen, die bis zu 50mal höher

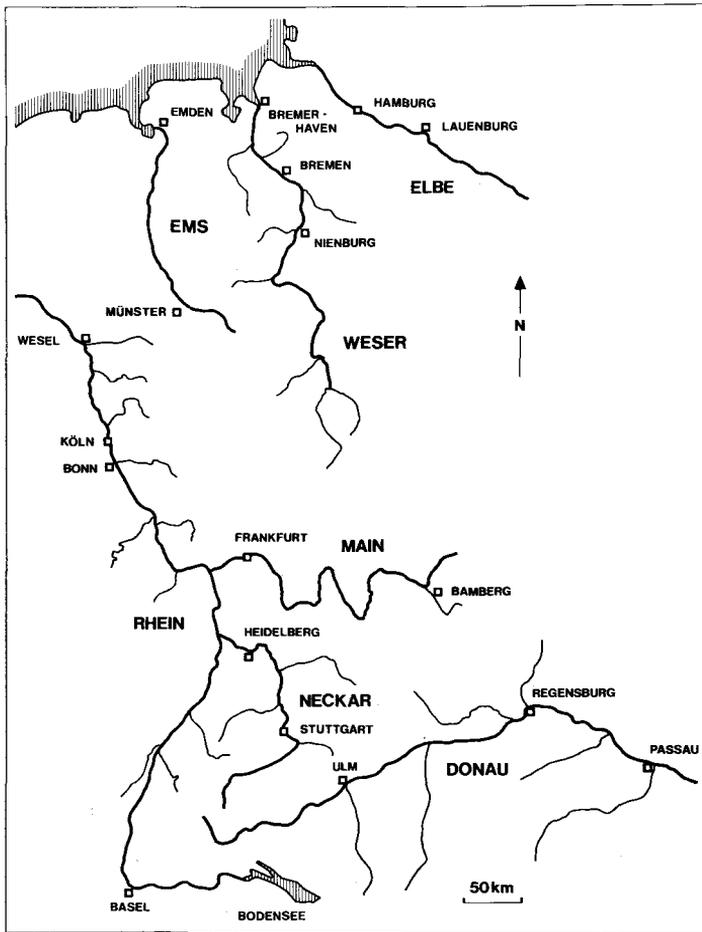


Abb. 3: Die untersuchten deutschen Flußsysteme.

lagen, und bei Blei und Zink wurden Anreicherungen noch um das Dreißigfache gemessen.

Alle untersuchten Flüsse wiesen damals eine insgesamt starke bis übermäßig starke Cadmiumbelastung auf.

Beim Quecksilber bot sich dagegen ein weitaus differenzierteres Bild: Die Elbe zeigte über große Bereiche eine übermäßig starke Belastung, Donau und Neckar waren nur schwach belastet.

Blei war insbesondere in den Sedimenten des Mittel- und Niederrheins sowie in der Elbe im Raum Hamburg angereichert. Oberrhein und Ems erwiesen sich insgesamt als weniger belastet.

Bei Kobalt und Nickel ergaben sich insgesamt die niedrigsten Belastungen, bei Chrom wurde mit einer Ausnahme die Belastungsklasse 3 nicht überschritten.

Kupfer war vor allem in den Elbe-Sedimenten angereichert. Zink erreichte die hohe Belastungsklasse 5, vor allem in der Elbe, in der Weser, im Mittel- und Niederrhein sowie im Main. Relativ geringe Zinkanreicherungen wurden im Oberrhein und weiten Teilen der Donau beobachtet.

Im ersten Quartal 1985 entnahmen wir aus den 1972 untersuchten Flüssen – meist an den Probenahmepunkten von damals – insgesamt 112 Sedimentproben und analysierten sie in gleicher Weise wie 1972 auf ihre Schwermetallkonzentration (5).

Die Ergebnisse, die summarisch in Tab. 2 dargestellt sind, machen deutlich, daß gegenüber 1972 gravierende Veränderungen in der Schwermetallbelastung der Sedimente eingetreten sind: Die erfreulichste Entwicklung ist beim Cadmium festzustellen (Abb. 4). Es tritt nur noch in der Elbe und in Abschnitten des Mains sowie des Mittel- und Niederrheins in bedenklich hohen Konzentrationen auf, ansonsten nicht mehr.

Besonders drastisch ist der Rückgang der Cadmiumbelastung im Neckar unterhalb der Einmündung der Enz. Der Neckar hat damit im wahrsten Sinne des Wortes seine „rote Laterne“ abgegeben. Nur Donau und Ems haben unter den untersuchten Flüssen noch eine geringfügig kleinere Cadmiumbelastung.

Ebenso bemerkenswert ist der starke Rückgang der Quecksilberkonzentration (Abb. 5) in den Sedimenten des Mittel- und Niederrheins. Die bereits 1972 übermäßig hohe Quecksilberkonzentration in der Elbe ist hingegen weiter angestiegen.

Die Elbe ist heute der am höchsten belastete Fluß innerhalb der Bundesrepublik Deutschland, und zwar bei allen acht untersuchten Schwermetallen. Die Konzentrationen an Quecksilber, Kupfer, Chrom, Zink, Nickel und Kobalt haben dort seit 1972 noch zugenommen. Lediglich Cadmium zeigt eine – im Vergleich zu den anderen Flüssen eher geringe – Abnahme. Bei Blei ist hingegen eine echte Abnahme auf die Hälfte zu verzeichnen.

Nachdem im Bereich des Mittel- und Niederrheins bei einer Zwischenuntersuchung 1979 zunächst ein Anstieg der Cadmiumkonzentration festzustellen gewesen war, ist sie heute, nach Schließung der Duisburger Kupferhütte, flußabwärts davon stark zurückgegangen. Das hat sich positiv auf den Durchschnittswert ausgewirkt. Im Hafen von Rotterdam mit den bisher höchsten Schwermetallbelastungen des Niederrheins sind die Schwermetallkonzentrationen in den Schlämmen zwischen 1981 und 1984 (für diese Jahre liegen vergleichbare Zahlen vor) ebenfalls beträchtlich zurückgegangen: bei Cadmium von 14 auf 7 mg/kg, bezogen auf das Gesamtsediment.

Der – mit Ausnahme der Elbe – generelle Rückgang der Schwermetallkonzentrationen in den Sedimenten unserer Fließgewässer, mit denen ein Rückgang in der Lösungsfracht einhergeht, spiegelt die in den letzten 13 Jahren verringerte Schwermetall-Emission in unsere Umwelt wider.

Dieser Rückgang konnte durch viele Einzelmaßnahmen in Verbindung mit einem gesteigerten Umweltbewußtsein der Bevölkerung erzielt werden. Die besonders toxischen Metalle Quecksilber, Cadmium und Blei wurden in ihrem Verbrauch und ihrer Anwendung sehr stark eingeschränkt.

Quecksilberhaltige Schädlingsbekämpfungsmittel wurden durch quecksilberfreie ersetzt, bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse wurde das quecksilberfreie Diaphragma-Verfahren eingeführt oder aber die Quecksilber-Emission auf einen Bruchteil frühe-

Tab. 2: Mittlere Schwermetall-Konzentrationen in der Tonfraktion von Sedimenten wichtiger Flüsse (bzw. Fluß-Abschnitte beim Rhein) innerhalb der Bundesrepublik Deutschland und daraus abgeleiteter I_{geo} -Klassen für die Jahre 1972 und 1985. Bei Rhein und Neckar wurden außerdem Werte für 1979 angeführt.

Setzt man die mittleren Konzentrationen von 1972 = 100, so geben die in den Spalten „1979“ und „1985“ angeführten Zahlenwerte den jeweils prozentualen Anteil der 1972-Konzentrationen an.

	U. + M. Rhein			Ob. Rhein			Elbe		Donau		Weser		Ems		Main		Neckar		
	1972	1979	1985	1972	1979	1985	1972	1985	1972	1985	1972	1985	1972	1985	1972	1985	1972	1979	1985
Hg mg/kg	8,1	3,4	0,9	4,9	1,6	1,0	13,9	17,0	1,5	0,3	2,3	0,22	4,4	0,6	5,0	0,6	1,1	0,9	0,2
I_{geo} -Kl.	4	3	1	4	2	1	5	5	2	0	2	0	3	1	4	1	1	1	0
1972 = 100		42	11		33	20		122		20		10		14		12		82	18
Cd mg/ka	12,8	16,1	5,1	5,3	3,1	2,1	17,0	11,9	13,8	2,1	13,6	2,6	10,4	1,7	12,0	3,9	37,3	11,9	2,4
I_{geo} -Kl.	5	6	4	4	3	3	6	5	5	3	5	3	5	2	5	4	6	5	3
1972 = 100		126	40		58	40		70		15		19		16		33		32	6
Cu mg/kg	285	217	178	109	137	168	287	361	232	113	115	76	55	108	208	177	232	161	153
I_{geo} -Kl.	3	2	2	1	2	2	3	3	2	1	1	1	0	1	2	2	2	2	2
1972 = 100		76	62		126	154		126		49		66		196		85		69	66
Pb mg/kg	357	379	190	157	127	120	343	177	156	58	241	91	112	87	218	97	221	137	69
I_{geo} -Kl.	4	4	3	3	3	3	4	3	3	1	3	2	2	2	3	2	3	3	2
1972 = 100		106	53		81	76		52		37		38		78		44		62	31
Cr mg/kg	405	221	197	239	99	158	292	325	187	97	281	100	134	87	211	129	382	363	133
I_{geo} -Kl.	2	1	1	1	0	1	2	2	1	0	1	0	0	0	1	0	2	2	0
1972 = 100		55	49		41	66		111		52		36		65		61		95	35
Zn mg/kg	1275	1471	1125	573	424	515	1010	1818	700	358	1572	611	642	727	810	1094	1000	666	468
I_{geo} -Kl.	4	4	4	3	2	2	3	4	3	2	4	3	3	3	3	4	3	3	2
1972 = 100		115	88		74	90		180		51		39		113		135		67	47
Ni mg/kg	155	61	65	152	49	54	80	89	125	50	98	50	104	38	128	62	115	83	53
I_{geo} -Kl.	1	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	1	0	1	0	0
1972 = 100		39	42		32	36		111		41		51		37		48		72	46
Co mg/kg	31	30	27	22	22	17	26	29	47	18	57	19	54	25	51	28	55	23	20
I_{geo} -Kl.	1	1	0	0	0	0	0	1	1	0	2	0	1	0	1	0	1	0	0
1972 = 100		97	87		100	77		112		38		33		46		55		42	36

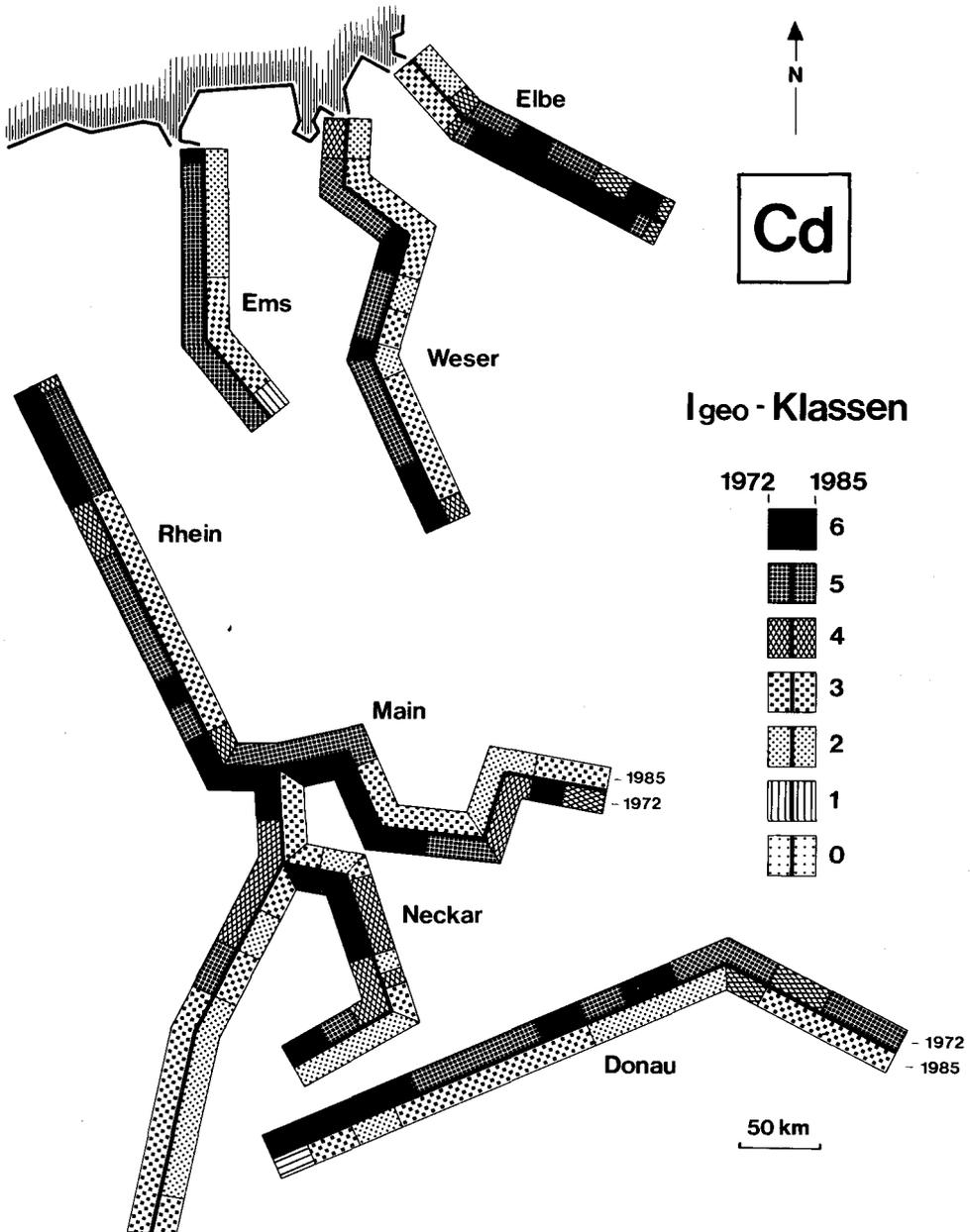


Abb. 4: Cadmium-Belastung der Sedimente wichtiger deutscher Flüsse, 1972 und 1985. Die Ergebnisse von 1972 sind jeweils links in Fließrichtung, die Ergebnisse von 1985 jeweils rechts in Fließrichtung aufgetragen. Aus MÜLLER (5).

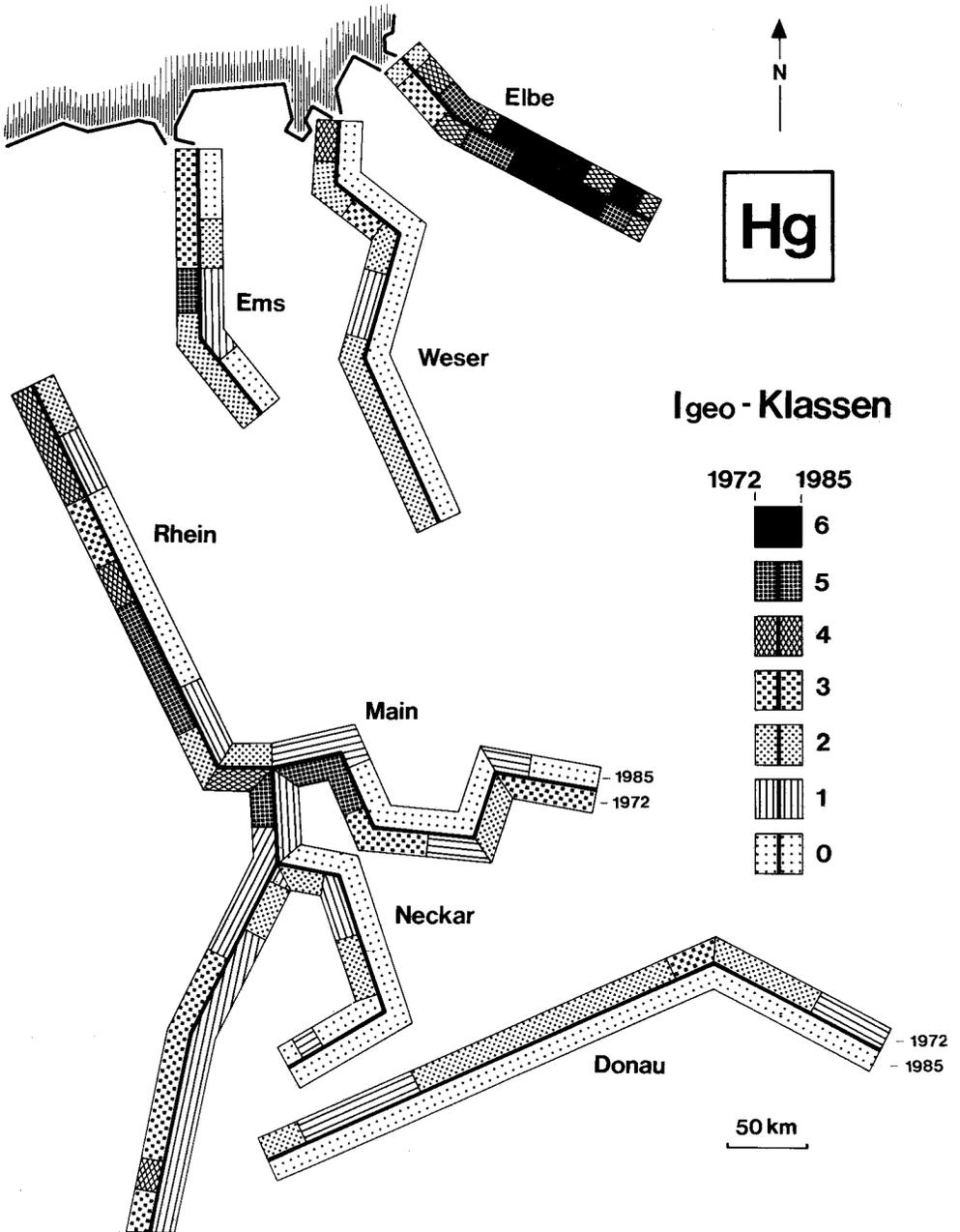


Abb. 5: Quecksilber-Belastung der Sedimente wichtiger deutscher Flüsse, 1972 und 1985.

rer Werte reduziert. Cadmium wird heute kaum mehr in der Galvanotechnik oder als Bestandteil von Farben als Stabilisator in Kunststoffen (PVC) verwendet. Selbst Zink, das in großer Menge für das Verzinken von Wasserleitungen oder Dachrinnen gebraucht wird, enthält nur noch Spuren von Cadmium. Die Bleiemissionen wurden vor allem durch die zweimalige Reduzierung des Bleigehaltes im Benzin stark vermindert, bleihaltige Farben wurden durch bleifreie ersetzt.

Gleichzeitig haben sich das Recycling der meist teuren Metalle der Emissionsrückgang durch chemische Verfahren im wässrigen Bereich oder die Abscheidung fester Partikel bei gasförmigen Emissionen so stark durchgesetzt, daß heute nur noch ein Teil der Metallmengen der siebziger Jahre in die Umwelt gelangt.

Einen beträchtlichen Anteil am Rückgang haben auch die kommunalen Kläranlagen, die in verstärktem Maße gebaut wurden. Nach Angaben des Bundesinnenministeriums wurde 1984 das Abwasser von 67% aller Bundesbürger vollbiologisch gereinigt, 1976 hatte der Anteil erst bei 48% gelegen. Aus dem Bericht der Arbeitsgemeinschaft der Länder zur Reinhaltung des Rheins geht hervor, daß in dessen Einzugsgebiet die Abwässer noch besser geklärt werden: Waren 1971 erst 12,6 Millionen Einwohner (39%) an die mechanisch-biologische Abwasserbehandlung angeschlossen gewesen, so stieg diese Zahl bis Ende 1983 auf 25,9 Millionen (86%) an. Die bundesdeutsche Spitzenstellung nimmt Baden-Württemberg mit einem Anschlußwert von 90% aller Einwohner ein.

5. Sedimente als Archive der Umweltbelastung

Die Umwelt-Analytik ist ein sehr junger Zweig der geochemischen Wissenschaft, es ist somit müßig, nach Vergleichsdaten aus früheren Jahrzehnten (oder gar aus dem vorigen Jahrhundert) zu fragen, um den Verlauf der Umweltbelastung mit einem bestimmten Schadstoff retrospektiv zu erfassen.

Unter der Voraussetzung, daß die in den frisch abgelagerten Sedimenten enthaltenen Schad- und Abfallstoffe auch nach der Überdeckung durch jüngere Sedimente keine wesentlichen qualitativen (z. B. Metabolisierung organischer Stoffe durch biochemische oder photochemische Umwandlung) und quantitativen (z. B. Migration innerhalb der Sedimentsäule) Veränderungen erfahren haben, können feinkörnige aquatische Sedimente aus Ablagerungsräumen mit kontinuierlicher Sedimentation für eine Schadstoff-Chronologie herangezogen werden.

Für die Datierung der Sedimente mit Altern bis zu etwa 100 Jahren eignet sich insbesondere die ^{210}Pb -Methode; für nach 1952 abgelagerte Sedimente können künstlich Radionuklide Altersangaben liefern.

In vielen Fällen ist jedoch eine direkte Zählung von Jahresschichten („Warven“) möglich (z. B. in Seen des Alpengebiets) oder eine eindeutige zeitliche Zuordnung von Einzellagen zu bedeutsamen Ereignissen im Einzugsgebiet (z. B. extreme Hochwässer, massenhaftes Auftreten von bestimmten Pollen).

Im Falle des Bodensees lieferte die künstliche Verlegung des Rheindeltas im Jahre 1900 eine hervorragende Zeitmarke, die im gesamten östlichen Teil des Sees durch eine abrupte Änderung im Korngrößenspektrum der Sedimente in den Sedimentkernen zu erkennen ist. Abb. 6 zeigt eine graphische „Zusammenfassung“ der aus

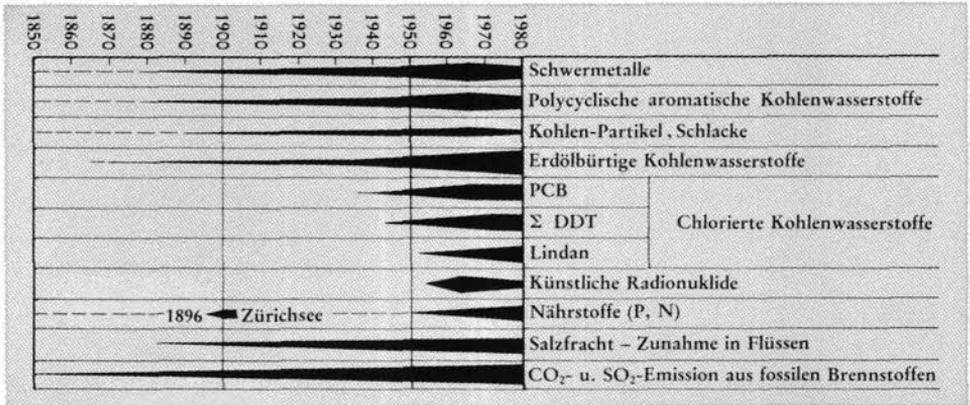


Abb. 6: Chronologie einiger wichtiger, in Sedimenten akkumulierter Umweltchemikalien und Abfallstoffe (aus MÜLLER 7). Die Entwicklung von CO_2 und des für den sauren Regen hauptsächlich verantwortlichen SO_2 (beide vorwiegend aus der Verbrennung von fossilen Brennstoffen) ist ebenfalls schematisch dargestellt, um Zusammenhänge mit der Entwicklung der Schwermetalle, der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, der Kohle- und Schlacke-Partikel sowie der erdölbürtigen Kohlenwasserstoffe aufzuzeigen. Von 1860 bis heute hat die von industriellen Quellen an die Atmosphäre abgegebene CO_2 -Menge nahezu exponentiell von 0,1 auf über $5,10^{15}$ gC/Jahr, also um über das Fünzigfache zugenommen.

eigenen Untersuchungen und aus Literaturdaten erstellten „Abfall- und Schadstoff-Chronologie“, die bis in die Mitte des letzten Jahrhunderts zurückreicht (6, 7).

5.1. Schwermetalle

Es kann wohl kaum ein Zweifel bestehen, daß der weltweit in Sedimenten (und im Eis der Gletscher!) zu beobachtende Anstieg der Schwermetall-Konzentrationen eng mit der Historie der Industrialisierung zusammenhängt und hier wiederum mit dem seit Ende des letzten Jahrhunderts rasch ansteigenden Kohle-Verbrauch.

ERLENKEUSER et al. (8) betrachten die Verbrennung von Kohle, die weit stärker an Schwermetallen angereichert ist, als normale Sedimente, als Hauptquelle für den weltweiten generellen Anstieg der Schwermetall-Konzentrationen. Flugasche kann selbst zu den entlegensten Gebieten transportiert werden.

Der sich ab der Mitte der sechziger Jahre abzeichnende Stillstand bzw. sogar Rückgang in der Schwermetallbelastung der Sedimente deutet auf die teilweise Ablösung der Kohle durch Erdölprodukte hin, die weit weniger Schwermetalle als Kohle enthalten. Es fällt nicht schwer vorauszusagen, daß die neuerliche Rückbesinnung auf Kohle zu einem erneut ansteigenden Trend der Schwermetallbelastung der Umwelt führen wird.

5.2. Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH)

1975 berichteten GRIMMER & BÖHNKE erstmals über PAH-Bestimmungen in Sedimenten des Großen Plöner Sees (Schleswig-Holstein) und kamen zu der Fest-

stellung, daß sich in einem Sedimentkern in der Nähe eines bebauten Gebietes entlang des Ufers mit einer Hauptisenbahnlinie und einer Straße ab 1915 die PAH-Konzentration vervielfacht hatte, ein ähnlicher Trend wurde für den Zinkgehalt der Sedimente festgestellt (9).

Diese Beobachtung führte zu einer gemeinsamen Untersuchung von PAH und Schwermetallen in Sedimenten des Bodensees (10), wobei sich bestätigte, daß Schwermetalle (und hier insbesondere das Cadmium) und PAH hochsignifikant miteinander korrelieren.

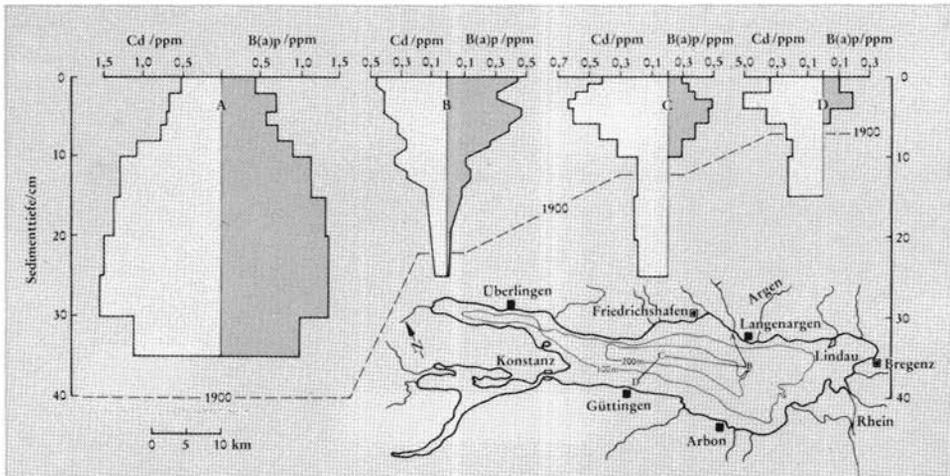


Abb. 7: Historische Entwicklung von Cadmium (Cd) und Benzo(a)pyren (B(a)p) in vier Sedimentkernen aus dem Bodensee. Aus MÜLLER (11).

In Abb. 7 sind in 4 Sedimentkernen die Cd- den Benzo(a)pyren-Konzentrationen gegenübergestellt. Von wenigen Ausnahmen abgesehen, entspricht einer Zu- oder Abnahme von Cadmium eine ebensolche Zu- oder Abnahme des Benzo(a)pyren-Gehaltes. Die gleichen Beziehungen bestehen zwischen anderen Schwermetallen und anderen PAH (11).

Da die PAH-Spektren der Sedimente nur mit den PAH-Spektren der Kohlepyrolyse übereinstimmen, wird die Auffassung, daß die in den Sedimenten auftretenden PAH und die Schwermetalle Cd, Cu, Zn zum großen Teil ihren gemeinsamen Ursprung in der Verbrennung von Kohle haben, aufgrund des umfangreichen Datenmaterials bestätigt.

Durch eine die Kohle begünstigende Energie-Situation wird – wie bei den Schwermetallen – künftig mit einem erneuten Anstieg der PAH-Emissionen zu rechnen sein.

5.3. Kohle- und Schlacke-Partikel

Kohle- und Schlacke-Bruchstücke in Sedimenten kennzeichnen Beginn, Höhepunkt und Ende der „Dampfschiff-Periode“ oder in ufernahen Bereichen die Besiedlungsdichte. Prinzipiell läuft die Entwicklung parallel zu der Entwicklung von Schwermetallen und PAH, lokal können jedoch starke Varianten auftreten.

5.4. Erdölbürtige Kohlenwasserstoffe

Kohlenwasserstoffe sind untergeordnete aber allgegenwärtige Bestandteile von Sedimenten, sie entstehen durch Biosynthese in aquatischen und terrestrischen Organismen.

Zu diesen natürlichen (biochemischen) Kohlenwasserstoffen treten in jüngster Zeit immer mehr Kohlenwasserstoffe hinzu, die sich aus Erdöl und seinen Raffinerieprodukten ableiten lassen, so daß deren Anteil heute meist wesentlich höher als der natürliche Anteil ist. Dieser Befund wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die Menge der jährlich in die Ozeane eingebrachten erdölbürtigen Kohlenwasserstoffe bei mehr als 6 Millionen Tonnen liegt und damit höher als die gesamte Erdölförderung in der Bundesrepublik Deutschland ist.

Schwache Anreicherungen erdölbürtiger Kohlenwasserstoffe sind bereits in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts zu erkennen. Der stärkste Anstieg setzt jedoch erst nach dem 2. Weltkrieg ein und reflektiert die Zunahme des Automobilverkehrs in der Nachkriegsperiode.

5.5. Chlorierte Kohlenwasserstoffe – Pestizide, polychlorierte Biphenyle (PCB)

1974 wurde von HOM et al. erstmalig über die historische Entwicklung von DDT und polychlorierten Biphenylen (PCB) in datierten Sedimenten aus dem Santa-Barbara-Becken berichtet: Bei den PCB zeigt sich ein Einsatz etwa um 1940, bei DDT zu Beginn zu fünfziger Jahre (12).

Trotz des Verbots von DDT und PCB in zahlreichen Staaten ist noch kein Rückgang dieser Stoffgruppen in Meeressedimenten (z. B. Ostsee) festzustellen.

Einen stetigen Anstieg nach 1950 weist das als „Ersatz“ für andere chlorierte Insecticide in Anwendung gebrachte (unschädliche) „Lindan“ (γ -Hexachlorcyclohexan, γ HCH) auf.

5.6. Künstliche Radionuklide

Generell spiegelt das Auftreten in den Sedimenten den Emissionsverlauf durch die Atombombentests in der hohen Atmosphäre in den Jahren 1952–1962 wider. Das Reaktorunglück von Tschernobyl in der Ukraine dürfte in den Sedimenten zahlreicher Seen Europas und in der Ostsee eine „strahlende“ Zeitmarke hinterlassen haben, die das Jahr 1986 kennzeichnet.

5.7. Nährstoffe P und N

P- und N-Konzentrationen in Sedimenten sind ein Indikator für den Trophiegrad eines aquatischen Systems (seiner Produktivität) während der Sedimentbildung. Durch ländliche, aber in noch stärkerem Maße durch häusliche Abwässer (Polyphosphate in Waschmitteln), hat sich der Phosphatgehalt im Wasser der Flüsse, Seen, aber auch von Nebenmeeren (Ostsee) und Ästuarien laufend erhöht.

Der Beginn des Anstiegs des Phosphatgehalts im Sediment von einem Basiswert liegt in Mitteleuropa und Nordamerika in der Zeit zwischen 1950 und 1970. Im Zürichsee kann jedoch die Voll-Eutrophierung durch Sedimentuntersuchungen bereits auf das Jahr 1896 festgelegt werden.

5.8. Anwendung der „Schadstoff-Chronologie“

Die angeführten Beispiele mögen zeigen, daß es mit Hilfe der Untersuchung datierter Sedimente möglich ist, den Einsatz, den Verlauf und das heutige Ausmaß der Umweltbelastung mit einem resistenten Schadstoff in einem bestimmten Gebiet aufzuzeigen und auch künftig zu kontrollieren. Aus dem Kurvenverlauf (Trend) kann auch in der Regel die Entwicklung des Schadstoff-Eintrags in ein Gewässer für die nahe Zukunft vorausgesagt werden.

Durch fluviatilen, weit mehr jedoch noch durch äolischen Transport wurde eine große Zahl von Schadstoffen (darunter Cadmium, Blei und Quecksilber sowie DDT und andere chlorierte Kohlenwasserstoffe) weltweit verbreitet. Ihnen kommt die Rolle von Leitsubstanzen („Leitfossilien“) zu, die den jüngsten, erst ca. 100 Jahre umfassenden Zeitabschnitt des Industriezeitalters charakterisieren und ermöglichen, diesen Abschnitt bereits mehrfach zu untergliedern.

Hieraus ergibt sich zwanglos die Möglichkeit, eine (durch ^{210}Pb -Datierung „geichte“) „Schadstoff-Chronologie“ zur Altersbestimmung in jungen aquatischen Sedimenten heranzuziehen und mit ihrer Hilfe wichtige aktuogeologische Fragen (Bestimmung der Sedimentationsrate, Sediment-Umlagerung, Unterscheidung von Sedimentationsgebieten und Erosionsgebieten etc.) zu lösen.

6. Umwelt-Geologie: Eine Herausforderung für die Geowissenschaften

Die Arbeitstagung „Erdwissenschaftliche Aspekte des Umweltschutzes“ am 28. und 29. 4. 1986 in Wien, auf welcher der Inhalt der hier in gekürzter Form vorliegenden Ausführungen vorgetragen wurde, hat gezeigt, welche Bedeutung der geowissenschaftlichen Forschung auf den verschiedenen Gebieten des Umweltschutzes und der Daseinsvorsorge zukommt.

Die Geowissenschaftler sind daher in ganz besonderem Maß herausgefordert, ihr Wissen zur Erkennung, Verhinderung und schließlich Beseitigung von Schäden in der Geosphäre einzubringen und ihr Berufsbild auf diesem Sektor zu erweitern.

Parallel hierzu sollten schnellstens die Studienpläne für Geowissenschaftler an wissenschaftlichen Hochschulen durch umweltbezogene Lehrveranstaltungen erweitert werden. Jedes Lehrangebot auf diesem Gebiet, auch wenn es sich dabei nicht um eine „Pflicht-Veranstaltung“ im Sinne der Studienordnung handelt, wird von den Studierenden dankbar und mit großem Interesse angenommen. Dies zeigen zumindest unsere Erfahrungen in Heidelberg.

Literatur

- (1) MÜLLER, G.: Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins – Veränderungen seit 1971. – Umschau, **79**, 778–783, 1979.
- (2) TUREKIAN, K. K. & WEDEPOHL, K. H.: Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. – Bull. Geol. Soc. Amer., **72**, 175–192, 1961.
- (3) BANAT, K., FÖRSTNER, U. & MÜLLER, G.: Schwermetalle in Sedimenten – Eine Bestandsaufnahme von Donau, Rhein, Ems, Weser und Elbe im Bereich der Bundesrepublik Deutschland. – Naturwissenschaften, **59**, 525–528, 1972.
- (4) FÖRSTNER, U. & MÜLLER, G.: Schwermetalle in Flüssen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung. – Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–New York, 225 S, 1974.

- (5) MÜLLER, G.: Unseren Flüssen geht's wieder besser: Weniger Schwermetalle im Sediment. – bild der wissenschaft, 1985, Heft 10, 74–97.
- (6) MÜLLER, G.: Heavy Metals and other Pollutants in the Environment: A Chronology on the Analysis of Dated Sediments. – International Conference „Heavy Metals in the Environment“, Amsterdam, September 1981, 12–17, CEP Consultants Ltd. Edinburgh, 1981.
- (7) MÜLLER, G.: Zur Chronologie des Schadstoffeintrags in Gewässer. – Geowissenschaften in unserer Zeit, 1, 2–11, 1983.
- (8) ERLÉNKEUSER, H., SUESS, E., WILLKOMM, H. 1974: Industrialization affects heavy metal and carbon isotope concentrations in recent Baltic Sea sediments. – Geochim. Cosmochim. Acta, 38, 823–842, 1974.
- (9) GRIMMER, G. & BÖHNKE, H.: Profile analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and metal content in sediment layers of a lake. – Cancer Lett., 1, 75–84, 1975.
- (10) MÜLLER, G., GRIMMER, H. & BÖHNKE, H.: Sedimentary record of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in Lake Constance. – Naturwissenschaften, 64, 427–431, 1977.
- (11) MÜLLER, G.: Schadstoff-Untersuchungen an datierten Sedimentkernen aus dem Bodensee. II. historische Entwicklung von Schwermetallen – Beziehung zur Entwicklung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe. – Z. Naturforsch., 32 c, 913–919, 1977 a.
- (12) HOM, W., RISEBROUGH, R. W., SOUTAR, A. & YOUNG, D. R.: Deposition of DDE and polychlorinated biphenyls in dated sediments of the Santa Barbara basin. – Science, 184, 1197–1199, 1974.

Bei der Schriftleitung eingelangt am 30. Juni 1986.