

Biologische Wirkungen von Kupfer und Zink

Lichtnecker H. (1), Hullmann H. (2)

Dieser Beitrag ist der dritte und abschließende einer dreiteiligen Folge, in welcher die Vorkommen, der Verbleib und die biologische Wirkungen von Kupfer und Zink in der Umwelt betrachtet werden.

Kupfer und Zink in der Umwelt

Die Ökotoxikologie befasst sich mit der Auswirkung von Stoffen auf die belebte Natur. Das heißt, sowohl die anthropogene (durch den Menschen verursachte) als auch die natürliche Hintergrundkonzentration an Kupfer und Zink wird in der Bewertung berücksichtigt. Hierbei ist der bioverfügbare Anteil der Stoffe wichtig. Erst unter Berücksichtigung der Aufnahme und der Resorption in verschiedenen Organismen können dann mögliche biologische Wirkungen abgeleitet werden.

Eine wissenschaftlich exakte Erfassung von Belastung und Wirkung, auf der Basis von Dosis-Wirkungsbeziehungen, ist in der Komplexität der Ökotoxikologie schwierig

und in der Regel nur für kleinräumige Ökosysteme möglich. Daher kommt bei der Beurteilung spezieller Stoffe, wie beispielsweise Kupfer und Zink, einer behutsamen und wissenschaftlich geeigneten Risikoabschätzung eine besondere Bedeutung zu.

Böden

Die Gesamthintergrundkonzentration setzt sich zusammen aus der natürlichen Hintergrundkonzentration und dem lokalen Eintrag durch anthropogene Umverteilung. Die Gesamthinter-

grundkonzentrationen von Metallen in Böden sind durch erhebliche lokale Differenzen gekennzeichnet.

Die natürliche Hintergrundkonzentration wird im wesentlichen durch die geogenen Metallkonzentrationen aus der Zusammensetzung des Gesteins und durch deren natürliche Umverteilung im Bodenprofil bestimmt [16].

Der anthropogene Eintrag von Metallen in die Umwelt stellt eine Umverteilung der terrestrischen Metallressourcen dar. Hierbei ist eine fast unüberschaubare Vielzahl von diffusen Eintragungspfaden (z.B. Metallabbau und Verhüttung, industrielle Produktion und Waren, menschliche und tierische Ausscheidungen, Blätterfall und Verwesung), sowie eine Prägung der Böden durch die spezifische Nutzung (z.B. Düngung, Herbizide) zu berücksichtigen. Punktuell hohe Metalleinträge sind häufig anthropogenen Ursprungs und können beispielsweise durch industrielle Zwischenfälle verursacht worden sein [16].

Bei der Flächenerosion können adsorbierte Metalle aus Böden in oberirdische Gewässer eingetragen werden. Der Eintrag ist abhängig von den Bodeneigenschaften, der Niederschlagsmenge und der Nutzung des Bodens.

Die Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO) hat Hintergrundkonzentrationen für Metalle in Böden unterschiedlicher geogener Zusammensetzung und Nutzung zusammengestellt. Bei mehr als 10.000 Bodenproben liegt das 90. Perzentil für Kupfer in unterschiedlichen Messreihen zwischen 7 und 140 mg/kg. Für Zink werden Konzentrationen von 33 bis 240 mg/kg angegeben (90. Perzentil) [16]. Das messbare Vorkommen von Metallen im Boden geht nicht proportional mit Wirkungen auf Bodenorganismen einher. Entscheidend ist die biologische Verfügbarkeit der Metalle. Die Metalle, die in den Boden gelangen, gehen physikalische Bindungen in Poren und an Oberflächen ein. Es

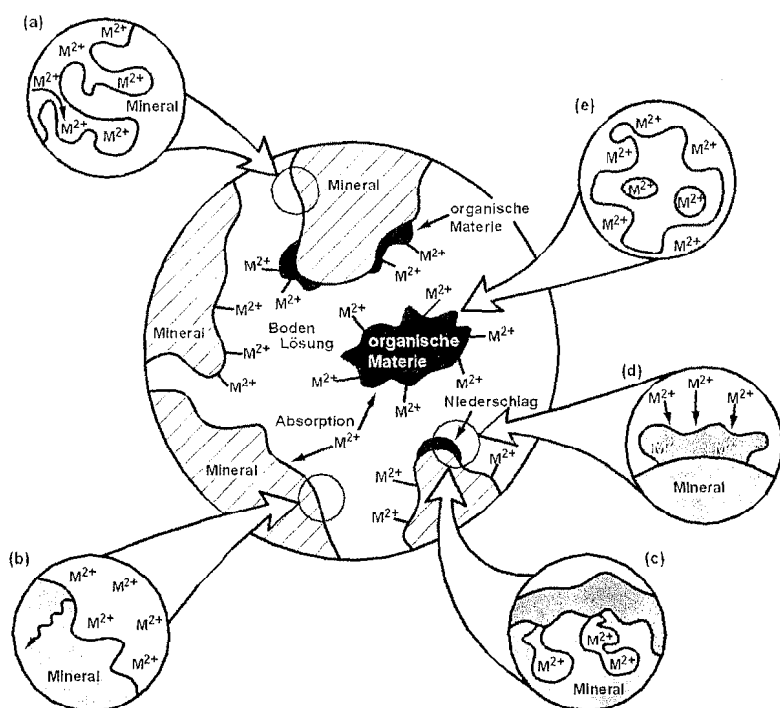


Abb. 1: Adsorptions- und Alterungsprozesse in Böden. Die Adsorption bindet Metalle aus Lösungen an Oberflächen von Bodenpartikeln. Die Alterung bindet Metalle von Oberflächen in tiefere Schichten ein. Mechanismen: (a) Oberflächendiffusion in Poren, (b) Diffusion in festen Phasen, mechanischer Einschluss von Metallen, (c) eingeschlossen in Mineralien, (d) Ausfällung neuer metallischer Phasen, (e) mechanischer Einschluss in organische Partikel

Begriffsbestimmungen

Absorption	Aufnahme von Stoffen oder Partikeln von einer Phase in eine zweite z. B. durch Kapillarkräfte oder Osmose.
Adsorption	Anlagerung von Gaskondensaten, Flüssigkeiten oder gelösten Stoffen an die Oberfläche von Strukturen.
Bioakkumulation	Anreicherung in der Nahrungskette. Bei essentiellen Stoffen wie Kupfer und Zink findet keine Bioakkumulation statt.
bioverfügbar	Anteil an einer Gesamtkonzentration, der biologisch wirksam werden kann.
Deposition	Ablagerung von Stoffen auf dem Boden oder in Oberflächengewässern durch trockenen oder nassen Niederschlag.
DOC	dissolved organic carbon (gelöste organische Verbindung).
essentiell	Lebensnotwendig für nahezu alle Organismen. Lebensnotwendige Metalle wie Kupfer und Zink müssen im Organismus für die Funktion von Enzymsystemen vorhanden sein.
freie Ionen	Ungebundene, geladene Teilchen in einer Lösung.
Gesamthintergrundkonzentration	Hintergrundkonzentration aus einem natürlichen und einem anthropogen bedingten Anteil (diffus und punktuell, z. B. durch historische Einträge).
Homöostase	Aufrechterhaltung eines biologisch erforderlichen Gleichgewichtes im Organismus durch Resorption, Speicherung und Exkretion.
Metabolismus	Abbau und Umwandlung von Substraten (z. B. Nahrungsmitteln), Zerfall und Ersatz von Organismusbestandteilen.
natürliche Hintergrundkonzentration	Natürlich vorkommende Metallkonzentration in Wasser, Sedimenten und Böden ohne Berücksichtigung der anthropogen bedingten Einträge.
Ökotoxikologie	Umweltwissenschaft, welche die Schadwirkung von Stoffen und Stoffgemischen auf Lebewesen, Populationen, Lebensgemeinschaften und das Ökosystem untersucht.
Risikoabschätzung	Abschätzung zu erwartender expositionsabhängiger biologischer Effekte auf der Basis experimenteller Daten - bei essentiellen Metallen mit systemspezifischer Unsicherheit.
Schwermetall	Bezeichnung für Metalle mit einer Dichte über 4,5 - 5,0 g/cm ³ . Es besteht kein Zusammenhang zwischen der Dichte eines Metalls und seiner Toxizität.
Toxikologie	Lehre von den biologischen Wirkungen chemischer Substanzen. Toxizität beschreibt die dosisabhängige Wirkung chemischer Substanzen auf lebende Organismen.
ubiquitär	Überall in unserer Umwelt natürlich verbreitet (natürliche Hintergrundkonzentration). Kupfer und Zink sind ubiquitär.

besteht die Möglichkeit der chemischen Reaktion. Diffusionsvorgänge in festen kristallinen Phasen sind beschrieben [8] [5]. Die Stärke der Bindung ist abhängig von den Bodeneigenschaften und unterliegt Alterungsprozessen. Entscheidend für die biologische Verfügbarkeit von Kupfer und Zink ist die Verteilung zwischen der gelösten Phase und der Feststoffoberfläche [8] [19]. Die Mobilität von Metallen wie Kupfer und Zink wird somit wesentlich durch die Bodeneigenschaften beeinflusst. Im Vordergrund stehen neben der

Bodenfeuchte das Redoxpotential (Maß für die Oxidations- bzw. Reduktionskraft), der pH-Wert, der Gehalt an Adsorbentien (organische Verbindungen, Eisen- und Aluminiumoxide, Tonminerale und Karbonate).

Gewässer

Die Hintergrundkonzentration von Fließgewässern ist im wesentlichen von der Zusammensetzung des geologischen

Untergrunds abhängig [5]. Während die natürliche Hintergrundkonzentration in Sedimenten im allgemeinen gut durch Sedimentuntersuchungen aus vorindustriellen Zeiträumen bekannt ist, lässt sich die Hintergrundkonzentration von Metallen in den jeweiligen Gewässern nur näherungsweise abschätzen. Dies gelingt noch gut in anthropogen nahezu unbeeinflussten Quellgebieten von Flüssen, nicht aber in den Fließgewässern. Dort ist der Metallgehalt von natürlichen und anthropogenen Einflüssen determiniert, deren Umfang und Qualität naturgemäß schwanken.

Die Tabelle 1 zeigt, dass der gelöste Anteil an Kupfer und Zink (dissoziiert), der potentiell bioverfügbar sein könnte, etwa die Hälfte der Gesamtkonzentration an Zink oder Kupfer in Fließgewässern einnimmt. Einschränkend ist festzuhalten, dass der tatsächliche, chemisch-physikalisch gelöste Anteil der Metalle noch wesentlich geringer zu erwarten ist. Die Unterscheidung zwischen gelöstem Anteil und partikulärem Anteil wurde für die Messung durch eine Filtration (0,45 µm) bewerkstelligt. Dabei wird vereinfachend davon ausgegangen, dass alles, was den Filter passiert, gelöst vorliegt. Diese Methode gestattet lediglich eine grobe Abschätzung der Anteile von gelösten und partikulären Metallen. Eine Abtrennung und Quantifizierung von toxikologisch bedeutsamen chemisch-physikalischen Zustandsformen der Metalle gelingt nicht. Dies ist: auch messtechnisch aufgrund der Komplexität und der wechselnden Bedingungen für Metalle in natürlichen Fließgewässern derzeit kaum möglich.

Die um mehr als 100 % divergierenden Messwerte für Kupfer und Zink in Fließgewässern demonstrieren, dass eine einheitliche Gesamthintergrundkonzentration nicht angegeben werden

Metall	Hintergrundkonzentration.		
	gelöst [mg/l] (Schudoma 1994)	gesamt [mg/l] (Schudoma 1994)	gesamt [mg/l] (IKSR 1989)
Kupfer	0,5	1,0	2,2
Zink	1	3,5	5,5

Tab. 1: Hintergrundkonzentration Kupfer und Zink in Fließgewässern (nach Schudoma 1994)

Faktor	Einflussstärke	Art des Einflusses auf die Bioverfügbarkeit
pH-Wert	großer Einfluss	freie Metall-Ionen entscheidend
Wasserhärte	großer Einfluss	höhere Toxizität bei weichem Wasser, freie Metall-Ionen entscheidend
Salinität (Salzgehalt)	geringer Einfluss	Ionen
DOC (gelöste organische Stoffe, z.B. Huminstoffe)	großer Einfluss	Metallkomplexierung
Temperatur	geringer Einfluss	bei Temperaturzunahme oft höhere Bioakkumulation/Toxizität, höhere Aktivität bei wechselwarmen Organismen

Tabelle 2: Einfluss von Umweltfaktoren auf die Bioverfügbarkeit von Metallen in Gewässern

kann (Tabelle 1). Dies liegt an regional unterschiedlichen geologischen Gegebenheiten, den diffusen Einträgen aus natürlichen und anthropogenen Quellen sowie der Mobilität von Kupfer und Zink in Flüssen. Diese wird im wesentlichen von den Wassereigenschaften, wie dem pH-Wert, dem Redoxpotential, gelösten organischen Komponenten (DOC) und der Härte beeinflusst [8] [19] [20].

Verfügbarkeit von Kupfer und Zink in der Umwelt

In der ökotoxikologischen Systematik hat sich ein abgestuftes Verfahren bewährt. Es besteht aus der Objektivierung der Exposition, der Quantifizierung der hieraus möglichen Aufnahme eines Stoffes in Organismen sowie der Erfassung der resultierenden biologischen Wirkung. Damit ist es zunächst wichtig, den Verbleib, also die Mobilität, die Verteilung, die Akkumulation und den Metabolismus der Metalle in der Umwelt darzustellen. Bei der toxikologischen Risikoabschätzung von Kupfer und Zink ist dann die Bioverfügbarkeit der Metalle und nicht die Gesamthintergrundkonzentration von ausschlaggebender Bedeutung. Eine Vielzahl von Untersuchungen belegt die variable, von Randbedingungen abhängige Korrelation von Gesamtmetallkonzentration und der tatsächlichen Bioverfügbarkeit [1] [6] [10] [18].

Kupfer und Zink können in Grund- und Oberflächenwasser sowie im

Boden in verschiedenen Formen vorliegen:

- physikalisch oder chemisch gebunden (Absorption, Adsorption) in Böden, Sedimenten sowie an Mineralien,
- als Lösung dissoziiert oder komplexiert mit organischen oder anorganischen Liganden,
- chemisch verändert durch Hydrolyse, Oxidation, Reduktion,
- aufgenommen in Mikroorganismen, Pflanzen oder Tieren.

Suspendierte Metallpartikel können durch „natürliche Filterung“ im Boden gebunden werden. Dies geschieht hauptsächlich in den obersten Bodenschichten. Gelöste Metalle (Salze) werden in einem Fließgleichgewicht an Tonmineralien (z.B. Kaolinit, Illite) sowie Eisen- und Aluminiumoxiden adsorbiert. Des weiteren besteht die Möglichkeit der chemischen Bindung mit bodeneigenen Substanzen, vorrangig mit gelösten organisch-chemischen Verbindungen (DOC) wie Huminsäuren. Eine organisch-chemische Komplexierung der Metalle ist ebenfalls zu berücksichtigen.

Aus diesen Gründen verbleibt nur ein geringer Anteil der Metalle in der gelösten, mobilen und möglicherweise biologisch verfügbaren Phase.

Kupfer und Zink als lebensnotwendige Metalle

Kupfer und Zink sind lebensnotwendige Spurenelemente. Sie sind essentielle Bestandteile oder Kofaktoren von

Enzymsystemen beim Menschen, bei Tieren und bei Mikroorganismen und werden fast ausschließlich mit der Nahrung in der Form von anorganischen und organischen Verbindungen aufgenommen [3] [11] [19] [20]. Das Wachstum von verschiedenen Pflanzen wird positiv durch Kupfer und Zink beeinflusst.

Die Aufnahme von Kupfer und Zink ist von der chemischen Zustandsform und von der jeweiligen Wasserlöslichkeit einer Verbindung abhängig. Eine spezies- und verbindungsabhängige Resorptionsrate ist daher zu berücksichtigen.

Für die Resorption, die Speicherung und die Exkretion von Kupfer liegen beim Menschen und bei anderen Lebewesen differenzierte Mechanismen vor, die eine Homöostase, also ein ausreichendes Gleichgewicht zwischen Aufnahme und Ausscheidung von Kupfer und Zink, gewährleisten [2] [14] [15] [18].

Bei essentiellen Stoffen wie Kupfer und Zink findet eine Bioakkumulation im Körper, also eine Anreicherung über die Nahrungskette, nicht statt. Die Homöostase gewährleistet eine Kontrolle der Metallkonzentration im Stoffwechsel des Organismus. Bei einem essentiellen Stoff ist die Aufnahme und Resorption gegenseitig zum Angebot (Abb. 2).

Die Essentialität von Kupfer und Zink wird durch die typische U-förmige Kurve wiedergegeben. Erst ein erheblicher Mangel und hohe Überladung, die

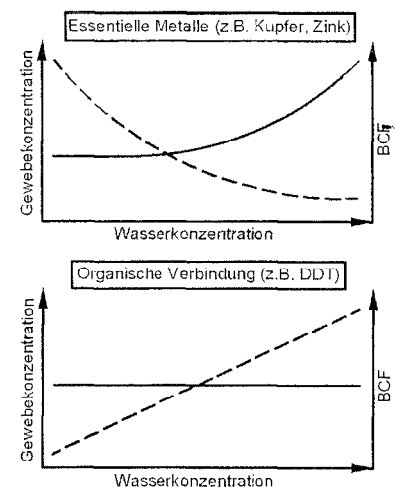


Abb. 2: Akkumulation in der Nahrungskette

außerhalb des homöostatischen Regelmechanismus liegen, führen zu biologisch nachteiligen Effekten (Abb. 3).

Ökotoxikologische Wirkungen von Kupfer und Zink in Gewässern

Das bloße Vorkommen von Metallen in der Umwelt ist nicht unbedingt mit einer Wirkung verbunden. Erst die Berücksichtigung der Expositionshöhe, der Bioverfügbarkeit und möglicherweise der Bioakkumulation erlauben eine Bewertung von Metallgehalten in der Umwelt. Das Studium der Wirkungen muss weiterhin die einzelnen Stufen Molekül, Zelle, Organismus, Population, Gemeinschaft und Ökosystem umfassen.

In Gewässern finden sich aquatische Lebensgemeinschaften, die sich aus verschiedenen Organismen unterschiedlicher Entwicklungsstufen zusammensetzen. Die Qualität eines aquatischen Ökosystems ist charakterisiert durch eine artenspezifische Zusammensetzung. Um die Integrität von Ökosystemen zu bewahren sind die vorgegebenen Lebensbedingungen zu erhalten. Diese werden durch die oft lokal völlig unterschiedlichen Randbedingungen von Bodennährstoffen und von der Wasserqualität bestimmt. Über die Ökotoxikologie versucht man nun, Aussagen zu Art und Ausmaß von nachteiligen Effekten durch Stoffe in der Umwelt zu treffen. Dies ist aber auf der bisherigen Datenbasis, mit der Bestimmung von Metallkonzentrationen in Flüssen ohne Differenzierung der Bioverfügbarkeit für Kupfer und Zink, nicht möglich.

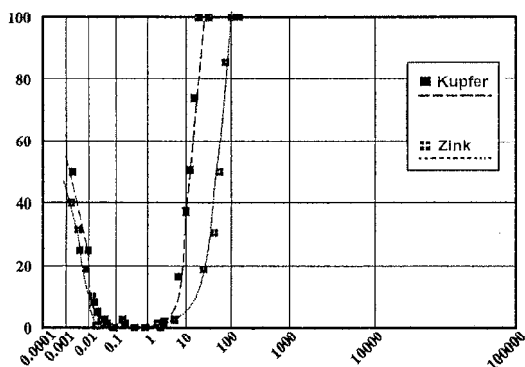


Abb. 3: Essentialität von Kupfer und Zink bei *Xenopus laevis*

Adaptationsphänomene (d.h. Anpassung insbesondere an erhöhte Konzentrationen) sind vor allem bei Kleinlebewesen und Mikroorganismen artspezifisch und milieuhängig (z.B. pH-Wert, Wasserhärte) zu berücksichtigen. Dies führt zu einem unterschiedlichen, ortsabhängig essentiellen biologischen Bedarf an Kupfer und Zink. Eine Verminderung oder Erhöhung auf eine willkürlich festgelegte Zielkonzentration (Über- oder Unterladung mit Kupfer und Zink) kann unmittelbar eine Gefährdung von lokalen Biosystemen bedeuten, da das ortständige Angebot verändert wird [17] [19] [20].

In-vitro-Untersuchungen mit einzelnen Spezies sind nur unter Vorbehalt auf reale Ökosysteme übertragbar. Besonders bei Substanzen, die prinzipiell einen vital essentiellen Charakter besitzen, gelten ermittelte Dosis-Wirkungs-Beziehungen bereits unter nur geringfügig veränderten Randbedingungen nicht mehr. Relative Veränderungen von Lebensbedingungen, wie sie z.B. durch den Übergang von Zuchtbedingungen auf Testbedingungen gegeben sind, können unabhängig von den Prüfsubstanzen bereits biologische Effekte hervorrufen.

Bei empfindlichen aquatischen Lebewesen wie Daphnien (Wasserflöhe) führt bereits eine Erhöhung der Wassertemperatur von 25 auf 35 °C dazu, dass die Hälfte der Population stirbt. Die Beweglichkeit der Organismen wird bereits bei geringeren Temperaturschwankungen verändert. Damit ist eine in Laboruntersuchungen beobachtete Herabsetzung der Beweglichkeit von Daphnien bei höheren Zink- oder Kupferkonzentrationen ohne die

Berücksichtigung dieser und ähnlicher Einflussfaktoren nur wenig bedeutsam. Zudem ist der komplizierte Mechanismus der Aufnahme von Kupfer und Zink durch gegenseitig fördernde und auch hemmende Effekte der beiden Metalle geprägt. So erhöht der Anstieg des pH-Wertes von 6 auf 8,5 die Toxizität von Cadmium, Nickel und Zink auf *Ceriodaphnia dubia* (Wasserfloh), während die Toxizität von Kupfer und Blei herabgesetzt wird [17]. Die Untersuchungen gelten für Laborbedingungen, ohne

Berücksichtigung der tatsächlichen Bioverfügbarkeit in der Natur. Dort werden die beschriebenen Effekte durch die gewässerspezifischen Eigenschaften überlagert.

Die Randbedingungen des jeweiligen Milieus sind von richtungsweisender Bedeutung für den Anteil an freien Ionen und damit für die Bioverfügbarkeit. Metalle können nur dann mit Organismen interagieren, wenn sie bioverfügbar sind. Die Kalzium- und Kaliumkonzentration und die Temperatur sind ebenfalls bestimmend für die Gesamtionenkonzentration. Die für die Bioverfügbarkeit wichtigen Umweltfaktoren und deren Auswirkung sind in der Tabelle 2 zusammengefasst. Die Gesamtkonzentration an Kupfer oder Zink in einem Gewässer entspricht daher nicht der resorbierbaren und damit biologisch aktiven Menge. Es gilt als gesichert, dass nur der Anteil eines Stoffes, der unter den herrschenden Umweltbedingungen an biologischen Oberflächen gebunden oder durch Membrane aufgenommen werden kann, als biologisch verfügbar anzusehen ist.

Zur Findung von Grenzwerten und Qualitätszielen werden derzeit drei Ansätze verfolgt. Bei zwei Modellen wird die tatsächliche Bioverfügbarkeit noch nicht berücksichtigt. Ein dritter Ansatz integriert die am Modell kalkulierte Bioverfügbarkeit von Kupfer und Zink unter Berücksichtigung der vor Ort ermittelten Wasserparameter.

A: Die Gesamtmenge des Metalls, das im Wasser vorliegt, wird als 100% bioverfügbar angesehen (Modell in Deutschland). Diese Annahme lässt die realistischen Verhältnisse eines Ökosystems völlig außer Ansatz und führt damit zu unbrauchbaren Ergebnissen.

B: Die gelöste Metallfraktion im Wasser (Filterung 0,45 µm) wird als 100% bioverfügbar angesehen. In dem Fall wird die Gesamtmenge von Metall im Oberflächenwasser um den Anteil korrigiert, der partikulär und adsorbiert vorliegt (Modell in den Niederlanden).

C: Auf der Basis des BLM (Biotic Ligand Model) wird aus Wasserparametern der bioverfügbare Metallanteil für ein Flussgebiet errechnet.

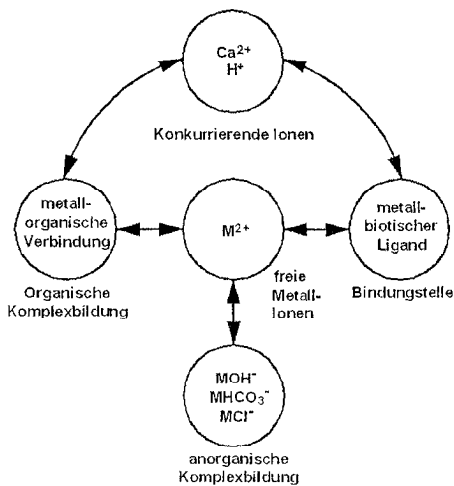


Abb. 4: BLM (Biotic Ligand Model) nach [4]

Bei der Neudefinition der Wasser-
rahmenrichtlinie wird auf europä-
ischer Ebene die Bioverfügbarkeit
Berücksichtigung finden.

Bei den aquatischen Organismen
erfolgt die notwendige Aufnahme von
Kupfer und Zink direkt aus dem Was-
ser. Bei terrestrischen Lebewesen ist
neben der Luft auch die Nahrung ein
Hauptaufnahmeweg. Bei der Biover-
fügbarkeit stellt der Aufnahmeprozess
durch die Zellmembran einen entschei-
denden Schritt in der Wirkung von
Metallen in Organismen dar.

Die Aufnahme wird primär durch die
Konzentrationsdifferenz der Metalle
zwischen dem abiotischen Medium
(z.B. Wasser) und dem biotischen Kom-
partiment (Zellmembran, Organismus)
bestimmt. Dabei müssen auch noch
Schutzmechanismen überwunden wer-
den. Hierzu zählen die Adsorption an
Zellwänden und eine Vielzahl von
häufig speziesspezifischen Mechanis-
men der Homöostase.

Die Metallaufnahme hängt davon ab,
in welcher Konzentration und wie lan-
ge das Metall mit den zur Resorption
fähigen Oberflächen des Organismus in
Kontakt kommt. Der Prozess ist zwei-
stufig und erfolgt durch Absorption
und nachfolgenden Membrantrans-
port.

Zunächst findet eine schnelle Absorp-
tion an den Oberflächen der Aufnah-
meepithelien statt. Es folgt der langsa-
mere Transport durch die Zellmem-
bran. Wegen der großen Oberfläche im
Vergleich zum Volumen ist die Sorpti-
on bei kleinen Organismen, wie Algen,

Zooplankton und Einzellern, besonders
wichtig.

Die Möglichkeit der Aufnahme (Bio-
verfügbarkeit) lässt sich bei den Metal-
len Kupfer und Zink modellhaft als
eine Konkurrenz zwischen Bindungs-
stellen an der Oberfläche bestimmter
Strukturen der Organismen und denje-
nigen betrachten, die im Umweltmedi-
um um die verfügbaren Metallionen
konkurrieren. Nur diejenigen Ionen
werden aufgenommen, deren Affinität
zu den Liganden der Aufnahmeober-
fläche höher ist als zu den Liganden in
der Umwelt (BLM). In der Abb. 4 ist
das BLM (Biotic Ligand Model) darge-
stellt. So konkurrieren Ionen der Was-
serhärte und Protonen (pH-Wert) mit
Metallionen um die starken Bindungs-
stellen an organischen Komplexen
und die schwachen in biologischen
Strukturen. Die Metallionen können
auch mit anorganischem Kohlenstoff
Komplexe bilden, sich an Oberflächen
binden, in Matrices eingelagert wer-
den oder Präzipitate (Niederschläge)
bilden.

Nach der Aufnahme eines Metalls in
einen Organismus können in Abhän-
gigkeit von dem Stoff und der Dosis
biologische Effekte auftreten. Hierbei
ist zunächst die Essentialität der Metal-

le Kupfer und Zink zu beachten. Erst
bei so hohen Konzentrationen, die
außerhalb der für ein Lebewesen spezi-
fischen Homöostase liegen (was eine
übersteigerte Aufnahme verhindert),
sind nachteilige Effekte zu erwarten.
Diese Effekte sind vielfältig und kön-
nen vom Molekül bis zum Ökosystem
zu Tage treten. Sie betreffen im
Wesentlichen das Wachstum, die Ent-
wicklung, das Verhalten sowie Ein-
bußen bei der Reproduktion. Eine
Übersicht im zeitlichen Verlauf und der
Vernetzung von biologischen Wirkun-
gen ist in der Abb. 5 dargestellt.

Zum „Schutz der aquatischen Lebe-
wesen“ wird die „natürliche regionale
Hintergrundkonzentration“ für Kupfer
und Zink in Höhe des doppelten Hin-
tergrundwertes als Zielvorgabe kon-
struiert (LAWA 1998). Aufgrund der
allein schon jahreszeitlich erheblich
schwankenden Gesamtmengen an
Kupfer und Zink in verschiedenen
Gewässern (Abb. 6) und der mit den
angewandten Methoden nicht
abschätzbaren Menge an tatsächlich
bioverfügbarem Metall, ist auch eine
derartige Ableitung unsubstanziell.
Weiterhin müssen je nach Lebensform
unterschiedlich hohe tolerierbare
Konzentrationen (außerhalb und

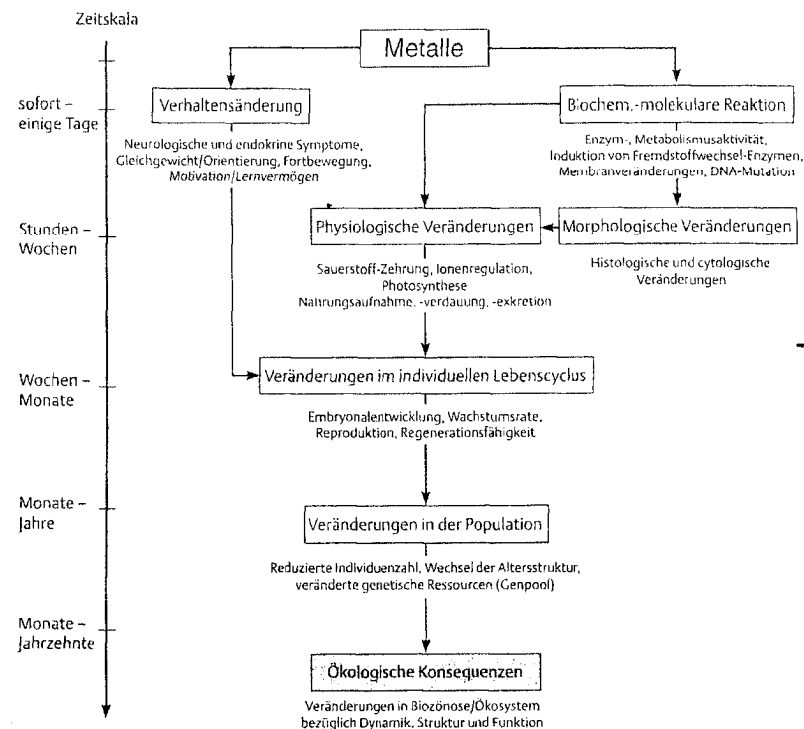


Abb. 5: Vernetzung von biologischen Wirkungen auf Individuen und
Populationen (nach Sheehan 1984)

innerhalb der Homöostase) angenommen werden [4]. Aufgrund der kleinräumigen Konzentrations-Verteilung, die regional stark unterschiedlich ist, wäre sogar zu befürchten, dass Ökosysteme durch eine situationsinadäquate Verminderung der essentiellen Metalle nachhaltig geschädigt werden können [4] [19] [20]. Damit würde eine solche Zielvorgabe für Kupfer und Zink in Gewässern das Ziel verfehlen, aquatische Lebensgemeinschaften zu schützen.

Hilfsweise wird bei der Festlegung von Zielwerten für Metalle das Minimierungsgebot herangezogen. Es soll dem

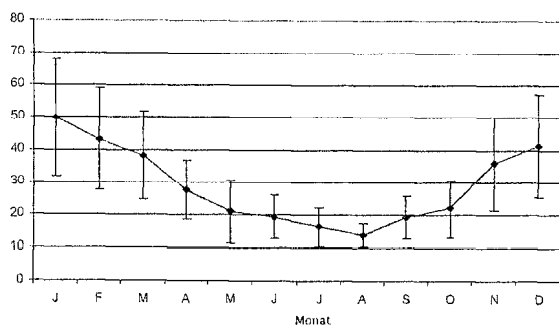


Abb. 6: Jahreszeitlich variierende Zinkkonzentrationen in niederländischen Flüssen in µg/l Zn

Schutz der aquatischen Umwelt dienen. Inwieweit solch ein pauschales Minimierungsgebot bei der aktuellen wissenschaftlichen Erkenntnislage (z. B. BLM-Modell) und ohne Berücksichtigung des Einflusses möglicher Ersatzmaterialien auf die Umwelt noch zeitgemäß ist, bedarf zwar einer kritischen Betrachtung, ist aber nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Fest steht, dass die gelegentlich aufgestellte Forderung nach einem weitgehenden Verzicht auf Kupfer und Zink im Außenbereich mit dem Schutz der aquatischen Umwelt nicht zu begründen ist.

Schlussfolgerungen

- Es gibt keine Anreicherung essentieller Metalle wie Kupfer und Zink in der Nahrungskette.
- Metalle können nur dann in Organismen Wirkungen hervorrufen, wenn sie bioverfügbar sind. Daher müssen Qualitätsziele für Gewässer auf dem tatsäch-

lich bioverfügbarem Anteil der Metalle basieren.

- Eine Forderung nach einem möglichen Verzicht von Kupfer und Zink im Außenbereich lässt sich weder toxikologisch noch ökotoxikologisch begründen.
- Kupfer und Zink aus Dachabläufen besitzen unter den Bedingungen des bestimmungsgemäßen Gebrauchs (Zugänglichkeit, mögliche Aufnahmemenge und Konzentration der Dachablaufwässer) keine human-toxikologische Bedeutung.

In drei Beiträgen – Recycling von Kupfer und Zink (METALL 10/2001), Einträge von Kupfer und Zink in das Ökosystem (METALL 3/2002) und diesem – wurden die vielfältigen Zusammenhänge erläutert, die sich beim Einsatz von Kupfer und Zink in der Außenhaut von Gebäuden ergeben. Sie machen deutlich, dass die seit langem für besonders dauerhafte Bauteile in Dächern und Fassaden und für die Regenwasserableitung eingesetzten Metalle Kupfer und Zink auch

unter Beachtung ökologischer und ökonomischer Gesichtspunkte für ihre Einsatzbereiche in hohem Maße geeignet sind. Dies gilt besonders dann, wenn man auch ihre Dauerhaftigkeit berücksichtigt, denn ein Bauteil, das über viele Jahrzehnte seine Funktion behalten kann, ist auch im Hinblick auf seine Ökobilanz – hier beispielsweise den Primärenergieeinsatz – als besonders günstig zu bewerten.

Literatur

[1] Araya M., McGoldrick M.C., Klevay L. M., Strain J.J., Robson P., Nielsen F., Olivares M., Pizarro F., Johnson L., Poirier K.A.: Determination of an Acute No-Observed-Adverse-Effect Level (NOAEL) for Copper in Water. *Regul Toxicol Pharmacol* 34(2) (2001) 137-145.

[2] Becker K., Nöllke F., Hermann-Kunz E., Krause C., Schenker D., Schulz C.: Zufuhr von Spurenelementen und Schadstoffen mit der Nahrung (Duplikate und Diet History) in den allen Bundesländern. *WaBoLu* 3/96. 1996

[3] Caffrey, P.B.; K.I. Keating: Daphnid zinc requirements. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 1996.

[4] DiToro, D.M.; Allen, H.E.; Bergmann, H.L.; Meyer, J.S.; Santore R.C.; Paquin, P.: The biotic ligand Model. International

Copper Association. Environmental program. New York, 2000

[5] Fauth H., Hindel R.: A multielement geochemical survey of Germany. influence of anthropogenic contamination and lithology. In: *Metals and metalloids in the hydrosphere; impact through mining and industry and prevention technology*. Proceedings of an IHP workshop, Bochum 21. – 25.09.1987, Unesco Paris

[6] Girling A.E.: Development of methods for evaluating toxicity to freshwater ecosystems. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 45 (1999) 148-176.

[7] Gold, V., Loening, K.L., McNaught, A.D. and Sehmi, P. (eds.) (1987) "International Union of Pure and Applied Chemistry Compendium of Chemical Terminology. IUPAC Recommendations", Blackwell Scientific Publications, Oxford.

[8] ICME: International Council on Metals and the Environment (Hrsg.): *Persistence, bioaccumulation and toxicity of elements and metal compounds*. Council on Metals and the environment. Washington: ICME, 1995

[9] IKSR – Internationale Kommission zum Schutze des Rheins gegen Verunreinigungen 1989

[10] Magliette, R.J.; Doherty, F.G.; McKinney, D. and E.S. Venkataramani: Need for Environmental Quality Guidelines Based on Ambient Freshwater Quality Criteria in Natural Waters-Case Study "Zinc" (Edited Abstract) *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 54(4):626-632, 1995

[11] Mills C.F.: *Zinc in human biology* London: Springer, 1989

[12] PAC: *Pure Appl. Chem.*, 31, (1972) 577-628.

[13] Schudoma D.: Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer für die Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink. UBA-Texte 52 1994

[14] Scott K.C., Turnlund J.R.: Compartment model of copper metabolism in adult men. *J Nutr Biochem* 5 (1994) 342-350

[15] Turnlund J.R.: Human whole-body copper metabolism. *Am J Clin Nutr* 67(5 Suppl) (1998) 960-964

[16] UBA: Umweltbundesamt. Daten zur Umwelt. Der Zustand der Umwelt in Deutschland 2000. Erich Schmidt Verlag Berlin 2000.

[17] US EPA Sediment Toxicity Identification Evaluation: Phase I (Characterization) Phase II (identification) Phase III (Confirmation) *Modifications of effluent Procedures*. US EPA. National Effluent Toxicity Assessment Center. Duluth 1991

[18] Wapnir R.A.: Copper absorption and bioavailability. *Am J Clin Nutr* 67 (1998) 1054-1060

[19] WHO: International Programme on Chemical Safety. *Environmental Health Criteria* 200. Copper Geneva, 1998

[20] WHO: International Programme on Chemical Safety. *Environmental Health Criteria* for zinc Geneva 1996

(1) Dr. med. Dipl.-Chem. Herbert Lichtnecker, Medizinisches Institut für Umwelt- und Arbeitsmedizin, Erkrath, lichtnecker@umweltmedizin.net

(2) Prof. Dr. Heinz Hullmann, hwp – hullmann, willkomm & partner, Hannover, hwp@hwp-hullmann-willkomm.de