



Freie und Hansestadt Hamburg

Umweltbehörde

Eisen und Gewässer

Hinweise zur Beurteilung bei Direkteinleitungen und über Auswirkungen auf Oberflächengewässer

1 Vorkommen

Der Eisengehalt (Gesamteisen) in **Böden** liegt in der Regel im Bereich zwischen 0,5 und 5%. Die wichtigsten Formen, in denen Eisen im Boden vorkommt, sind Goethit (FeOOH), Haematit (Fe_2O_3) und Eisenhydroxid ($\text{Fe}[\text{OH}]_3$).

Im **Grundwasser** liegt die Eisenkonzentration zwischen 0,01 und 100 mg Fe/l. Meist sind die Grundwässer arm an organischen Stoffen, fast sauerstofffrei mit pH-Werten unter 7,5. Dann liegt das Eisen gelöst als Eisen(II) vor. In Einzelfällen, z.B. in Mooregebieten, kann der Wert auch höher sein, was auf die Gegenwart von organischen Substanzen zurückzuführen ist. Die in Moorwasser vorhandenen hohen Gehalte an Huminstoffen halten das Eisen in der reduzierten Form als Fe(II) komplex gebunden. Diese Komplexe bilden dann auch im Gewässer biochemisch weitgehend stabile Restkörper. Dadurch, dass der Komplex schwer abbaubar ist, ist auch das daran gebundene Eisen wenig bioverfügbar. Das so vorliegende Eisen wird zwar bei Wasseruntersuchungen im Gesamteisengehalt mit nachgewiesen, hat jedoch auf die Gewässerorganismen keinen direkten Einfluss. Es kann auch beim Enteisungsprozess nicht mit gefällt werden.

In **Oberflächengewässern** muss man unterscheiden zwischen der Wasserphase und dem Sediment. Im Wasser kann man Eisenkonzentrationen zwischen 0,1 und 10 mg/l finden. Die Hintergrundbelastung liegt bei 0,5 bis 1,0 mg Fe/l. In oberirdischen Gewässern ist das Eisen im Wasser natürlicherweise kaum gelöst. Es liegt in Form von organischen Eisenkomplexen und feindispersen Eisenoxiden vor. In den Sedimenten sind ähnlich wie im Boden höhere Eisengehalte anzutreffen.

An der Sediment/Wasser-Kontaktzone kommen immer beide Formen, das zwei- und das dreiwertige Eisen nebeneinander vor, weil hier ein ständiger Wechsel zwischen Reduktions- und Auflösungsprozessen einerseits und Fällungsprozessen andererseits besteht, was den Übergang des Eisens von der einen zur anderen Oxidationsstufe bedingt. Das Gleichgewicht ist abhängig vom Redoxpotenzial, welches wiederum durch die oxidierbaren organischen Stoffe und den Gehalt an elementarem Sauerstoff im Gewässer maßgeblich beeinflusst wird.

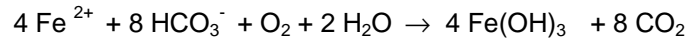
2 Vorgänge bei Eintritt von Grundwasser in ein Oberflächengewässer:

Eisen(II)-haltiges Grundwasser tritt selten natürlicherweise an die Oberfläche. Zu sehen ist es manchmal in Quellen, die durch das ausfallende Eisenoxid rostrot gefärbt sind. In den meisten Fällen sind es menschliche Aktivitäten, die dazu führen, dass das eisenhaltige Grundwasser an der Oberfläche austritt, so z.B. bei Grabenvertiefungen, bei denen grundwasserführende Schichten angeschnitten werden, was besonders in der Marsch zu sehen ist, oder bei Grundwasserabsenkungen für Bauvorhaben.

Bei Austritt des Grundwassers an die Erdoberfläche tritt eine rasche Oxidation des gelösten Fe(II) zu Fe(III) ein. Letzteres fällt als hydratisiertes Eisenhydroxid (Eisenocker) deutlich sichtbar aus. Es ist ein rostrotbrauner, gelartiger Niederschlag. Diese Reaktionen finden bevorzugt an der Grenzfläche Was-

ser/Festkörper statt. Aus diesem Grunde sind dann alle Oberflächen im Gewässer, wie Boden, Pflanzen und Tiere mit dem Eisenhydroxid überzogen. Da die Eisenoxide eine große spezifische Oberfläche haben, läuft diese Oxidationsreaktion sehr schnell ab. Zusätzlich sind an der Ausfällung des Eisens auch Organismen beteiligt (Eisenbakterien wie *Gallionella ferruginea*).

Auf eine vereinfachte Formel gebracht, sieht die Oxidation Fe(II) zu Fe(III) im Wasser folgendermaßen aus:



Die Oxidation läuft umso rascher, je größer die aktuelle Fe(II)-Konzentration und die gelöste Sauerstoffmenge sind und je höher der pH-Wert ist. Bei pH-Werten unter 7 läuft die Reaktion sehr langsam.

Aufgrund ihrer guten Adsorbenseigenschaften werden beim Ausfällen des Eisen(III)hydroxids weitere Stoffe wie z.B. Schwermetallionen und Phosphat gebunden. Sie sind somit biologisch nicht mehr wirksam. Allerdings sind sie damit nicht aus dem Gewässer verschwunden. Fe(II) und Fe(III) stellen ein Redoxpaar dar. Das Gleichgewicht steht in direkter Abhängigkeit zum Sauerstoffhaushalt. Unter reduzierenden Bedingungen können sowohl die Schwermetalle als auch das Eisen wieder in Lösung gehen und so dem Kreislauf zur Verfügung stehen.

3 Auswirkungen des Eisenhydroxid auf Gewässerorganismen.

Bei Einleitung von eisenhaltigem Grundwasser fällt im Gewässer das voluminöse, gelartige Eisenhydroxid aus, das sich als rotbrauner Überzug auf alle Tiere und Pflanzen und die Sedimente legt.

In Untersuchungen hat sich gezeigt, dass Eisenhydroxide im Moment ihrer Bildung wesentlich schädlicher sind, als nach wenigen Stunden. Das lässt sich folgendermaßen erklären: Gelangen gelöste Fe(II)-Verbindungen in sauerstoffarmem, leicht saurem Wasser an die alkalische Oberfläche von Fischkiemen oder -laich, so kommt es direkt an diesen Oberflächen zu Oxidationsreaktionen des Fe(II) zu Fe(III). Dieser dicke Überzug von Eisenhydroxid führt primär dazu, dass die Sauerstoffaufnahme der Organismen über Kiemen oder auch den ganzen Körper vollständig unterbunden oder stark behindert wird. Dadurch können die Fische oder anderen Wassertiere ersticken. Als Sekundäreffekt siedeln sich fädige Eisenbakterien an, die die Kiemen von Fischen mechanisch reizen. Es kommt zur Rötung und Anätzung des Epitels. Dieser Effekt kann auch auf die Bildung von semicolloidalen Eisensalzen zurückgeführt werden, die in das Kiemengewebe eindringen,.

Das ausfallende Eisenhydroxid überdeckt ebenso die Makroinvertebraten und führt hier zu ähnlichen Schädigungen. Sehr mobile Tiere wie Asseln und etliche Schnecken können sich oft aus dem Überzug befreien und in unbelastete Bereiche kriechen. Insgesamt reagieren die unterschiedlichen Arten verschieden und die Empfindlichkeit ist auch vom Entwicklungsstadium abhängig. So sind Eier z.B. oft sehr empfindlich. Dieses gilt sowohl für Fische als auch für niedere Tiere.

Unter anaeroben Bedingungen wie sie z.B. leicht in Staubereich von Fließgewässern auftreten, können Eisen(III)-Oxide aus dem Sediment durch Reduktion herausgelöst werden, wobei das daran gebundene Phosphat und die Schwermetalle ebenfalls in Lösung gelangen. Dieser Prozess kann dazu führen, dass es schlagartig zu hohen Phosphat- und Schwermetallgehalten kommt, die einerseits eutrophierend wirken und andererseits akut toxisch sein können. Das dabei ebenfalls entstandene gelöste zweiwertige Eisen steht auch wieder dem Kreislauf zur Verfügung.

4 Beispieluntersuchungen in Hamburger Gewässern

1987 sind von den Herren Breckling und Kemmerich vom Institut für Hydrobiologie der Universität Hamburg im Rahmen ihrer Diplomarbeiten limnologische und bodenkundliche Untersuchungen in der Wedeler Au vorgenommen worden.

Die Wedeler Au ist stellenweise durch umfangreiche Ausfällungen von Eisenhydroxiden auf dem Sediment charakterisiert. Dieses hatte eine gewisse Vereinheitlichung des Sediments zur Folge und sowohl größere fädige Grünalgen als auch höhere Pflanzen wurden kaum beobachtet. Sowohl die Anzahl der Organismengruppen als auch die Individuenzahlen waren an den eisenbelasteten Stellen z.T. sehr stark verringert. Dies betraf besonders einige Würmer, Zuckmückenlarven und kleine Muscheln.

Insgesamt ist die Wedeler Au im Vergleich zu anderen norddeutschen Fließgewässern als verarmt an gewässerlebenden Tieren zu bezeichnen. Die vorkommenden Tiere stellen ans Gewässer keine besonderen Ansprüche, bzw. kommen mit den unterschiedlichsten Situationen zurecht. Die Gütebeurteilung einzelner Gewässerabschnitte fiel je nach der gewählten Methode unterschiedlich aus. Nach dem chemischen Index ist die Wedeler Au mit der Güteklasse I-II bewertet worden während der biologische Gewässergüteindex die eisenbelasteten Gewässerabschnitte nur mit II-III bewertet. Hier zeigt sich eindeutig der negative Einfluss des ausgefällten Eisenhydroxids.

5 Konsequenzen für wasserrechtliche Erlaubnisse:

Für die Festlegung von Überwachungswerten für Eisen (Eisen_{gesamt}, Eisen(II)) für die Einleitung von Stau- oder Grundwasser in ein Oberflächengewässer sind viele Faktoren zu berücksichtigen. Neben Menge und Dauer der Einleitung, Jahreszeit (u.a. wegen der sauerstoffzehrenden Eigenschaften von Fe II und anderer eventueller Inhaltsstoffe) und Empfindlichkeit des Gewässers ist von entscheidender Bedeutung, in welcher Form das Eisen vorliegt. Vor der Planung einer Enteisungsanlage ist es erforderlich, neben den grundsätzlich für eine Beurteilung erforderliche Analysen von u.a. pH, CSB, Fe_{ges.} und Fe(II) Fällungsversuche durchführen zu lassen. Dazu wird im Labor die Wasserprobe intensiv belüftet und über einen Zeitraum von mehreren Stunden die Ausfällung von Eisen(III)hydroxid beobachtet und protokolliert. Außerdem muss das Absetzverhalten der entstandenen Eisenflocken dokumentiert werden.

Liegt ein hoher Eisengehalt bei niedriger Fe(II)-Konzentration vor und ist außerdem der CSB auffällig hoch (> 15 mg/l), deutet dies auf das Vorhandensein von Huminstoffen hin. Diese natürlichen Verbindungen gehen mit dem Eisen komplexe Bindungen ein, die schwer zu entfernen aber auch relativ unproblematisch für das Gewässer sind. Huminstoffe können durch Bestimmung des Spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK) bei 254 nm ermittelt werden.

In Bezug auf Eisen bestehen bei Gehalten von Fe_{ges.} < 2 mg/l und Fe(II) < 0,5 mg/l keine Bedenken gegen eine Einleitung. Liegt der Eisengehalt gesamt über 2 mg/l und ist anhand der Analyseergebnisse erkennbar, dass es sich fast ausschließlich um Fe(II) handelt, das nicht in Huminstoffen gebunden ist, sind durch (mobile) Enteisungsanlagen Überwachungswerte von Fe_{ges.} < 2 mg/l und Fe(II) < 0,5 mg/l problemlos einhaltbar. Bei Fe(II)-gehalten, die komplex gebunden sind und nicht ausfallen - was durch Fällungsversuche dokumentiert wurde - können auch höhere Werte toleriert werden.

Bearbeitung:

Umweltbehörde Hamburg

Amt für Umweltschutz - Gewässer- und Bodenschutz - und

Amt für Immissionsschutz und Betriebe - Kraftwerke, Chemiebetriebe und Abwassertechnik -

Billstraße 84

20539 Hamburg

Tel.: 040/4 28 45-2528/-4132

Dr. Gerd-Oltmann Brandorff

Dipl.-Ing. Jürgen Masch

Juni 1997