

# Untersuchungen über die Beeinflussung der planktischen Photosynthese durch anorganische Metallsalze im eutrophen Alpnersee und der mesotrophen Horwer Bucht

Von RENÉ GÄCHTER

Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG), Dübendorf

Manuskript eingegangen am 20. Juli 1976

## ABSTRACT

### Heavy Metal Toxicity and Synergism to natural phytoplankton

The effects on phytoplankton photosynthesis of inorganic metal salts  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  and  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  were studied over monthly intervals.

In experiments with individual metals, phytoplankton photosynthesis was not adversely affected if the concentration increase above background levels did not exceed  $10^{-9}$  mole  $\text{Hg/l}$ ,  $5 \cdot 10^{-9}$  mole  $\text{Cu/l}$ ,  $2 \cdot 10^{-8}$  mole  $\text{Cd/l}$ ,  $5 \cdot 10^{-8}$  mole  $\text{Zn/l}$  and  $2 \cdot 10^{-7}$  mole  $\text{Pb/l}$ , respectively. However, when the concentration was increased by  $5 \cdot 10^{-10}$  mole  $\text{Hg/l} + 5 \cdot 10^{-9}$  mole  $\text{Cu/l} + 5 \cdot 10^{-9}$  mole  $\text{Cd/l} + 5 \cdot 10^{-8}$  mole  $\text{Zn/l} + 5 \cdot 10^{-8}$  mole  $\text{Pb/l}$  photosynthesis was significantly reduced, due to a synergetic effect of the combined metals.

The influence of phytoplankton density, pH-value, concentration of calcium, dissolved organic nitrogen and allochthonous debris on heavy metal toxicity was investigated. Changes in phytoplankton composition are believed to be the main reason for the seasonal variation in the toxic effects of heavy metals.

## 1. Einleitung

Die Quecksilber- und Cadmiumvergiftungsfälle in Japan [19, 33], die Quecksilbervergiftungen des Lake St. Clair [14] und verschiedener Gewässer in Schweden [11], welche Einschränkungen der Fischerei notwendig machten, zeigen, dass zu hohe Metallbelastung die Nutzungsmöglichkeiten von Gewässern beeinträchtigen. Hohe Metallkonzentrationen in Gewässern gefährden aber nicht nur den Menschen und andere terrestrische Organismen, die in ihrer Nahrungsversorgung auf aquatischen Systemen basieren, sondern es wurde vielfach nachgewiesen, dass auch aquatische Organismen gegenüber Schwermetallen sehr empfindlich reagieren.

HYNES [18], WUHRMANN und EICHENBERGER [36] und WINNER et al. [35] haben gezeigt, dass erhöhte Metallbelastungen zu qualitativen und quantitativen Veränderungen in der Zusammensetzung natürlicher aquatischer Biozosen führen. Sedimentuntersuchungen ergaben, dass in jüngster Zeit die Metallbelastung vieler

Gewässer stark zugenommen hat [11]. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die erhöhten Metallkonzentrationen in diesen Gewässern ihre Biozöosen latent beeinflussen. Qualitative und quantitative Veränderungen werden mangels Vergleichsmöglichkeiten oft nicht erkannt oder können wegen der gleichzeitigen Veränderung anderer Parameter (z. B. Konzentration an organischen Verbindungen oder anorganischen Nährsalzen) nicht eindeutig mit der erhöhten Konzentration eines oder mehrerer Schwermetalle begründet werden.

Um ökologisch begründete Gewässerschutzmassnahmen planen zu können, ist es nötig, die maximal tolerierbaren Metallkonzentrationen zu kennen, die in einem gegebenen Gewässertyp nicht nur ein Überleben aller im unbelasteten Gewässer auftretenden Organismen ermöglichen, sondern auch eine ungestörte Fortpflanzung und ein natürliches Gedeihen aller ihrer Entwicklungsstadien erlauben.

Untersuchungen an Fischen und Fischnährtieren haben ergeben, dass die toxische Wirkung von Metallen von verschiedensten Faktoren beeinflusst wird: zum Beispiel von der Art, dem Alter und dem physiologischen Zustand der Versuchstiere, der Konzentration anderer Kationen und Anionen im allgemeinen, der Wasserhärte, der Alkalinität, der Salinität im speziellen, aber auch vom pH, der Temperatur, der Sauerstoffkonzentration und der Expositionszeit. Algen reagieren auf erhöhte Metallkonzentrationen um so empfindlicher, je niedriger die Individuendichte [28-30] und je niedriger der Gehalt des Nährmediums an komplexierenden Verbindungen ist [3, 9, 10, 21, 25, 28-30].

Bis heute wurden wenige Versuche unternommen, diese qualitativ gut dokumentierten Zusammenhänge zu quantifizieren [z. B. 7, 23, 26]. Dies führt dazu, dass trotz der Vielzahl von vorhandenen Einzelinformationen die zentrale Frage, wie stark ein bestimmtes Gewässer mit Metallen belastet werden dürfe, ohne die gesamte Biozönose oder einzelne ihrer Vertreter zu schädigen, nicht schlüssig beantwortet werden kann.

Es war daher das Ziel dieser Arbeit, am Beispiel von zwei Alpenrandseen die Wirkung von Metallsalzen auf die planktische Photosynthese zu studieren und zu überprüfen, ob die gesetzlich festgelegten Toleranzkonzentrationen [34] der generellen Forderung, dass keine Substanz in toxisch wirksamer Konzentration auftreten dürfe, genügen.

Tabelle 1. Toxizitätssequenz einiger Metalle für verschiedene Organismen.  
Table 1. Order of heavy metal toxicity to various organisms.

Organismus Organisms	Toxizitätssequenz Order of toxicity	Ref.
Aal Eel	Hg > Cu = Zn = Cd > Sn = Al = Ni	[8]
Zahnkarpfen Cyprinodont fish	Hg = Cu > Au = Pd > Th > Pt > Cd	[8]
<i>Daphnia magna</i>	Hg ≥ Cd > Cu > Zn > Pb > Ni	[6]
<i>Microregma</i> sp.	Hg ≥ Cu ≥ Ni > Cd ≥ Zn	[6]
<i>Scenedesmus</i>	Ag > Cd > Ni > Se > Cu > Ba > Pb	[16]
	Hg > Cd > Pb > Cu > Ni = Zn	[6]
<i>Chlorella</i>	Ag > Cd > Cu > Hg > Se > Ni > Co > Ba > Pb	[16]

Aufgrund der relativen Toxizität einzelner Metalle gegenüber aquatischen Organismen (siehe Tab.1) wurden als Testmetalle Quecksilber, Kupfer, Zink und Cadmium ausgewählt. Blei wurde mit in die Reihe aufgenommen, weil dieses Metall als Treibstoffadditiv mit den Automobilabgasen in grossen Mengen in die Umwelt gelangt.

Als Untersuchungsobjekte wurden die mesotrophe Horwer Bucht und der eutrophe Alpachersee ausgewählt, weil sie sich durch niedrige Metallkonzentrationen auszeichnen [1] und weil sie bezüglich Härte, Alkalinität und Trophiegrad typisch sind für Seen im Alpenrandgebiet. Tabelle 2 gibt eine grobe Charakterisierung der beiden Seen. Detailliertere Informationen finden sich bei GÄCHTER [12], STADELMANN [27], KRUMMENACHER [20] und BACCINI [1].

Tabelle 2. Charakterisierung des Epilimnions der untersuchten Seen.  
Table 2. Primary production and epilimnion-chemistry of the two lakes.

	Alpachersee Lake of Alpach	Horwer Bucht Lake of Lucerne
Chlorophyll (mg/m <sup>3</sup> )	1 -32	2 -14
Primärproduktion Primary production (g C/m <sup>2</sup> year)	310	170
Alkalinität Alkalinity (mval/l)	2.3 -2.8	1.6 -1.9
Ca-Konzentration Ca concentration (mval/l)	2.8 -3.4	1.7 -2.2
pH	7.6 -8.7	7.6 -8.7
Gelöster organischer Kohlenstoff DOC mg C/l	1.6 -2.3	0.7 -1.9
Gelöster organischer Stickstoff DON µg N/l	100 -280	60 -220
Kupfer Copper (10 <sup>-8</sup> Mol/l)	0.9 -1.8	0.7 -1.9
Cadmium (10 <sup>-8</sup> Mol/l)	0.01-0.04	0.01-0.04
Blei Lead (10 <sup>-8</sup> Mol/l)	<0.2 -0.6	0.2 -0.6
Zink Zinc (10 <sup>-8</sup> Mol/l)	2.0 -6.0	1.6 -5.0

## 2. Methodik

Die Reaktion des Phytoplanktons auf erhöhte Metallkonzentrationen wurde in monatlichen Intervallen untersucht. Zu diesem Zweck wurde eine aus etwa 20 cm Tiefe entnommene Probe in 40 Teilproben unterteilt. Durch Zugabe von HgCl<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub> und Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wurde in ihnen die Metallkonzentration um den in Tabelle 3 angegebenen Betrag erhöht. Wurde die Konzentration aller fünf Metalle gleichzeitig angehoben, so war die Konzentrationserhöhung eines jeden Metalls 10mal niedriger als bei den Versuchen mit den reinen Lösungen. Anschliessend wurden die Proben mit C<sub>14</sub>-Bikarbonatlösung versetzt und während 24 Stunden im Rotationslichtthermostaten bei der im See gemessenen aktuellen Temperatur exponiert. Danach wurden 25 ml jeder Probe durch ein Sartorius-Membranfilter (0,3 µm) filtriert, die Filter in ein Zählschälchen geklebt und nach

dem Trocknen während 20 Minuten über rauchender Salzsäure exponiert, um anorganisches adsorbiertes  $C_{14}$  auszutreiben. Die Messung der  $C_{14}$ -Aktivität erfolgte im Methandurchflusszähler FH 407 der Firma Frieseke und Höpfner.

Tabelle 3. Erhöhung der Metallkonzentration in den Teilproben.  
Table 3. Increase of heavy metal concentration in the subsamples.

Probenummer Sample number	Metall Metal	Konzentrationserhöhung Concentration increase						Angaben in units	
1- 7	Zn	0	0.5	1	2	5	10	20	$10^{-6}$ Mol/l
8-14	Pb	0	0.5	1	2	5	10	20	$10^{-6}$ Mol/l
15-21	Cu	0	0.5	1	2	5	10	20	$10^{-7}$ Mol/l
22-28	Cd	0	0.5	1	2	5	10	20	$10^{-7}$ Mol/l
29-35	Hg	0	0.5	1	2	5	10	20	$10^{-8}$ Mol/l
36-40	Zn+Pb+Cu+Cd+Hg	-	0.5	1	2	5	10	-	Siehe Text See text

### 3. Resultate

Die Resultate von etwa 800 Einzelmessungen wurden in Abb. 1 graphisch zusammengefasst. Es zeigt sich dabei,

- dass eine bestimmte Konzentrationserhöhung ein und desselben Metalls je nach Jahreszeit die Photosyntheseleistung des Planktons unterschiedlich stark hemmte,
- dass die Metalle in den beiden Seen teilweise unterschiedlich toxisch wirkten,
- dass eine gleichzeitige Erhöhung der Konzentration mehrerer Metalle zu einer additiven oder sogar zu einer synergistischen Wirkungssteigerung der einzelnen Metalle führte,
- dass sich die verschiedenen Metalle bezüglich ihrer toxischen Wirkung zum Teil deutlich unterscheiden.

Cadmium und Zink hemmten die planktische Photosynthese in beiden Seen im Sommer (Mai bis September) am stärksten. Für Kupfer und Quecksilber ergaben sich mehrere synchrone Empfindlichkeitsmaxima im Verlaufe des Jahres, nämlich zwei in der Horwer Bucht (Februar/März und Juni) und vier im Alpnachersee (Februar/März, Juni, September und November/Dezember). Das Blei zeigte dagegen, was die saisonale Veränderung der toxischen Wirkung gegenüber dem Phytoplankton anbelangt, in beiden Seen keinerlei Übereinstimmung mit einem der andern Metalle. Das Phytoplankton beider Seen zeigte gegenüber Blei dann die grösste Resistenz, wenn es gegenüber allen andern Metallen maximal empfindlich reagierte, nämlich im Juni/Juli im Alpnachersee und im Juni in der Horwer Bucht. Umgekehrt hemmte eine Erhöhung der Bleikonzentration in beiden Seen im April die Photosyntheseleistung des Planktons am stärksten, zu einem Zeitpunkt also, wo die Auswirkungen aller anderen Metalle minimal waren.

In der Regel reagierte das Plankton des Alpnachersees weniger empfindlich auf Konzentrationserhöhungen von Cadmium, Zink und Blei als dasjenige der Horwer Bucht. Eine Konzentrationserhöhung von  $5 \cdot 10^{-7}$  Mol Cadmium hemmte die Photosyntheseleistung im Jahresmittel im Alpnachersee um 40%, in der Horwer

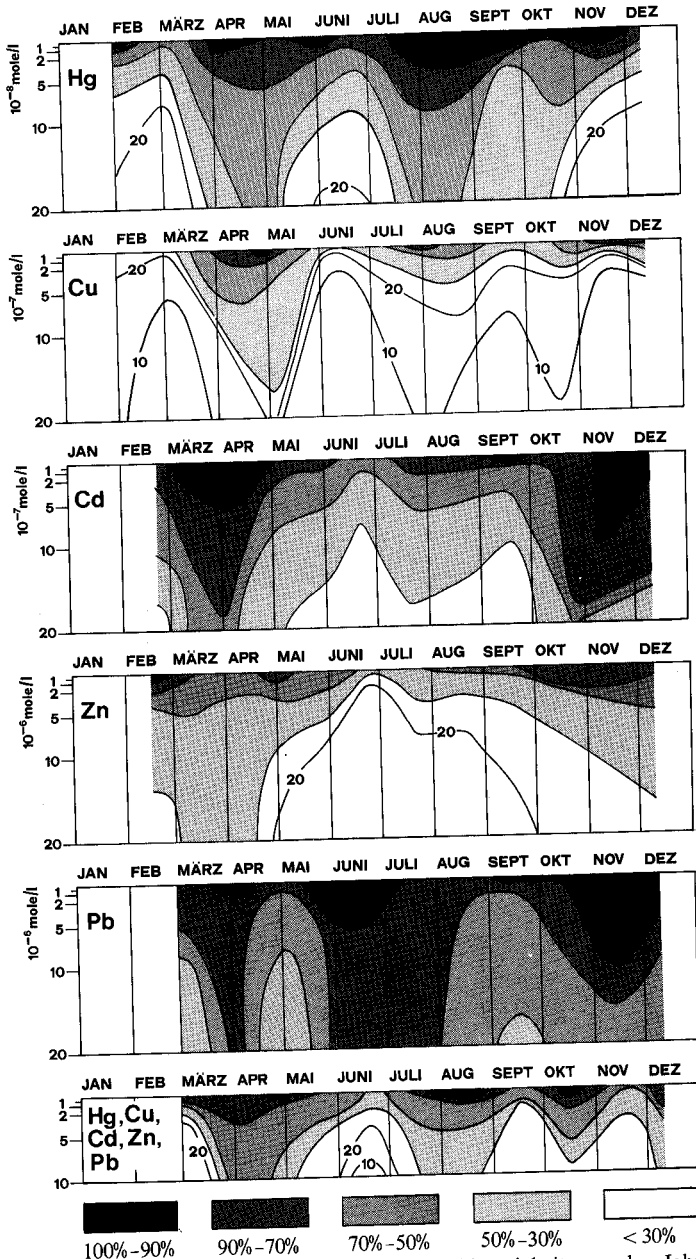


Abb. 1a. Relative Photosyntheseraten im Alpachersee in Abhängigkeit von der Jahreszeit und der Konzentrationserhöhung einzelner Metalle (Kontrolle = 100%).

Fig. 1a. Seasonal variation of relative photosynthesis (control = 100%) in Lake of Alpnach as a function of increased heavy metal concentration.

The different shadows in Figures 1a and 1b indicate (from black to light) black 100 to 90% of control; 90 to 70% of control; 70 to 50% of control; 50 to 30% of control white less than 30% of control

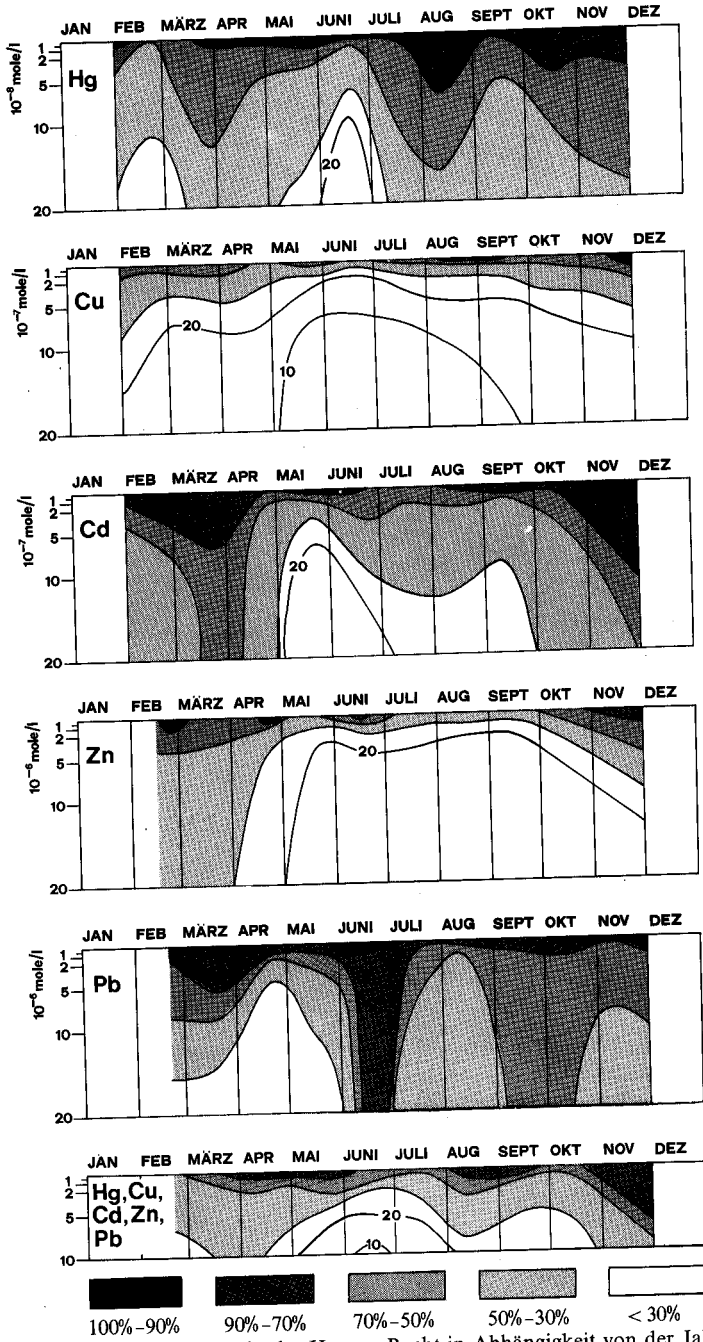


Abb. 1b. Relative Photosyntheseraten in der Horwer Bucht in Abhängigkeit von der Jahreszeit und der Konzentrationserhöhung einzelner Metalle (Kontrolle = 100%).  
 Fig. 1b. Seasonal variation of relative photosynthesis (control = 100%) in Lake Lucerne as a function of increased heavy metal concentration.

Bucht um 50%.  $5 \cdot 10^{-6}$  Mol Blei reduzierte die mittlere Photosyntheseleistung im Alpachersee um etwa 20%, in der Horwer Bucht dagegen um etwa 45%. Eine Konzentrationserhöhung um  $2 \cdot 10^{-6}$  Mol Zn/l hemmte die Photosynthese im Alpachersee im Jahresmittel um 50%, in der Horwer Bucht dagegen um mehr als 60%.

Im Gegensatz dazu reagierte das Alpacherseeplankton im Februar/März und im November/Dezember deutlich empfindlicher auf eine Erhöhung der Quecksilber- und Kupferkonzentration als das Plankton der Horwer Bucht. Im Jahresmittel konnte zwischen den beiden Seen aber kein signifikanter Unterschied festgestellt werden.  $2 \cdot 10^{-7}$  Mol Quecksilber reduzierte die Photosyntheseleistung in beiden Seen um etwa 70%,  $10^{-7}$  Mol Cu/l um etwa 60%.

Bei gleichzeitiger Konzentrationserhöhung von Hg, Cu, Cd, Zn und Pb wurde die Primärproduktion dann am stärksten gehemmt, wenn das Phytoplankton gleichzeitig gegenüber einem oder mehreren Einzelmetallen empfindlich reagierte. Empfindlichkeitsmaxima wurden daher im Alpachersee im März (hohe Empfindlichkeit gegenüber Hg, Cu, Cd, Zn, Pb) von Mai bis Juli (hohe Empfindlichkeit gegenüber Hg, Cu, Cd, Zn) im September (hohe Empfindlichkeit gegenüber Hg, Cu, Cd, Zn, Pb) und im November (hohe Empfindlichkeit gegenüber Hg, Cu) beobachtet. In der Horwer Bucht ergab sich dagegen nur ein Hauptmaximum im Juni (hohe Empfindlichkeit gegenüber Hg, Cu, Cd, Zn) und zwei Nebenmaxima im Februar (hohe Empfindlichkeit gegenüber Hg) und September (hohe Empfindlichkeit gegenüber Cu, Cd, Zn).

Im Jahresmittel hemmte eine Kombination von  $2 \cdot 10^{-9}$  Mol Hg/l,  $2 \cdot 10^{-8}$  Mol Cu/l,  $2 \cdot 10^{-8}$  Mol Cd/l,  $2 \cdot 10^{-7}$  Mol Zn/l und  $2 \cdot 10^{-7}$  Mol Pb/l die Primärproduktion in beiden Seen um etwa 50%.

Da in diesem Konzentrationsbereich kein Metall für sich allein die Photosynthese so stark hemmt, ist die beobachtete Hemmung sicher das Resultat einer additiven oder sogar synergistischen Wirkung mehrerer Metalle.

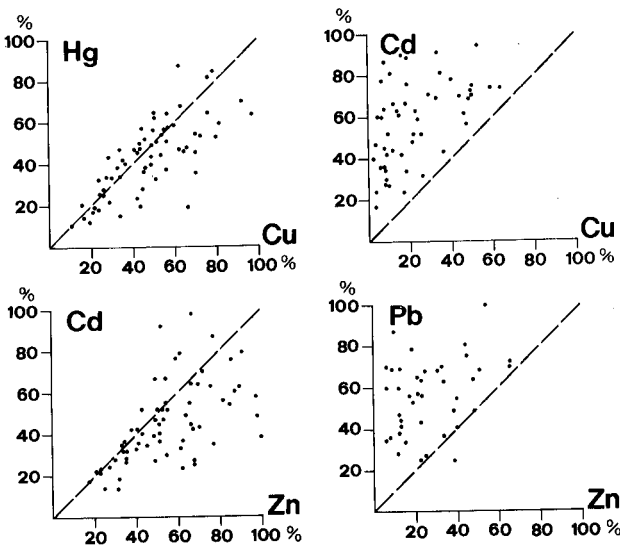
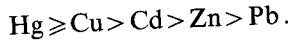


Abb. 2. Relative Photosyntheseraten (Kontrolle = 100%) bei äquimolarer Konzentrationserhöhung von Hg und Cu, Cd und Cu, Cd und Zn, Pb und Zn. Fig. 2. Relative photosynthesis (control, without additional metal = 100%) at equimolar concentrations of Hg and Cu, Cd and Cu, Cd and Zn, Pb and Zn.

Abb. 2 zeigt im paarweisen Vergleich die Auswirkungen von äquimolaren Konzentrationserhöhungen verschiedener Metallsalze auf die Photosyntheseleistung des Phytoplanktons. Es geht daraus hervor, dass Quecksilber und Kupfer bei äquimolarer Konzentrationserhöhung die Photosyntheseleistung etwa gleich stark hemmen, Kupfer jedoch toxischer wirkt als Cadmium, Cadmium hemmt die Primärproduktion stärker als Zink, und Zink wiederum wirkt bei äquimolarer Anwendung deutlich stärker hemmend als Blei. Bezüglich ihrer toxischen Wirkung ergibt sich für die untersuchten Metalle die folgende Sequenz

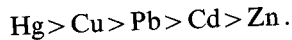


#### 4. Diskussion

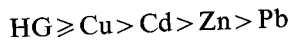
##### 4.1 Problematik bei der Festlegung von Toleranzkonzentrationen

Algen nehmen mangels eines wirksamen Selektionsvermögens Metallionen weit über den physiologischen Bedarf hinaus proportional zur Konzentration in der Nährlösung auf [6, 13, 22, 24]. Viele Schwermetalle zeigen eine grosse Affinität zu den besonders reaktionsfähigen Amino-, Imino- und Sulfhydrylgruppen [5]. Es besteht daher die Möglichkeit, dass durch den Einbau von «falschen» Metallen in Enzyme deren Funktionsfähigkeit oder durch ihren Einbau in Zellmembranen deren Struktur und Permeabilität verändert werden. Aufgrund des Massenwirkungsgesetzes ist die Chance, dass derartige «Fehlkonstruktionen» und damit funktionelle Störungen auftreten, um so grösser, je mehr die Konzentration eines Metalls vom optimalen Konzentrationsbereich abweicht und je stabilere Verbindungen das Metallion mit den obgenannten funktionellen Gruppen eingeht.

Aufgrund der Reihenfolge der Elektronegativität  $\text{Hg} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn}$ , die auch mit der Stabilität der Chelatderivate der Metalle übereinstimmt, wäre bezüglich der Giftigkeit der verschiedenen Metalle die folgende Sequenz zu erwarten [5]:



Dies stimmt sehr gut mit der tatsächlich beobachteten Reihenfolge von



überein, wenn man berücksichtigt, dass ein Teil des zugegebenen Bleis rasch als trüber Niederschlag ausfiel und daher die physiologisch wirksamen Konzentrationserhöhungen sicher deutlich unter den nominell berechneten Werten lagen.

Die synergistische Wirkungssteigerung bei der gleichzeitigen Konzentrationserhöhung mehrerer Metalle (siehe S. 104ff.) und die Beobachtung, dass sich die Empfindlichkeit des Planktons gegenüber verschiedenen Metallen im Verlaufe des Jahres zum Teil asynchron veränderte, sprechen allerdings gegen die Annahme, dass die toxische Wirkung aller Metalle auf der gleichen Reaktion mit den gleichen Verbindungen beruhe und das Ausmass der Photosynthesehemmung nur von der Anzahl dieser «Fehlverbindungen» bestimmt werde. Aus der Beobachtung, dass die Empfindlichkeit des Planktons gegenüber Kupfer und Quecksilber und gegenüber Zink und Cadmium synchron variierte, kann vermutet werden, dass die Hemmung der Photosynthese durch Metalle auf mindestens



zwei Wirkungsmechanismen beruht, wobei der eine vor allem durch Kupfer und Quecksilber und der andere durch Cadmium und Zink beeinflusst wird.

Es wurde verschiedentlich beobachtet, dass ein Metallstress die Photosyntheseleistung oder die Teilungsrate des Phytoplanktons zwar anfänglich hemmte, nach einiger Zeit sich aber weder die Photosyntheseleistung noch die Wachstumsrate von der Kontrolle unterschieden [28, 30, 31]. Als mögliche Mechanismen für die Entgiftung des Kulturmediums in Anwesenheit von Planktonorganismen wurden die Komplexbildung der Metalle durch Exkretionsprodukte oder ihre Bindung an physiologisch inaktiven Stellen in oder an der Zelle diskutiert. Dass ein Metallstress in den ersten 24 Stunden keine, bei längerer Versuchsdauer aber eine erhebliche Reduktion von Photosynthese und Wachstum bewirkt hätte, wurde unseres Wissens aber nie beobachtet.

Mit Hilfe von Kurzzeitexperimenten von 24 Stunden Dauer lassen sich daher jene Metallkonzentrationen ermitteln, die mit hoher Wahrscheinlichkeit keinen negativen Einfluss auf das Phytoplankton ausüben. Ob Metallkonzentrationen, die während der gewählten Versuchsdauer eine spontane Reduktion der Photosynthese bewirken, das Phytoplankton anhaltend zu beeinflussen vermögen, muss dagegen im Langzeitexperiment untersucht werden. HORNE und GOLDMAN [15] haben gezeigt, dass verschiedene Arten einer natürlichen Biozönose gegenüber Metallen unterschiedlich empfindlich reagieren. Es ist daher anzunehmen, dass Metallkonzentrationen, die eine spontane Reduktion der Photosyntheseleistung der Gesamtpopulation bewirken, mit grosser Wahrscheinlichkeit die qualitative Zusammensetzung des Planktons verändern.

Eine Reduktion der Primärproduktion um 20% kann analytisch mit Sicherheit erfasst werden. Die Konzentrationserhöhungen  $C_{24h}^{20\%}$ , die diese Reduktion bewirken und daher einen eindeutig negativen Effekt auf das aktuell vorhandene Plankton ausüben, wurden in Tabelle 4 zusammengestellt. Konzentrationserhöhungen von 0,5  $C_{24h}^{20\%}$  dürften die Photosyntheseleistung des Planktons um etwa 10% reduzieren.

Tabelle 4. Konzentrationserhöhungen ( $C_{24h}^{20\%}$ ), welche die planktische Photosynthese um 20% reduzieren ( $10^{-8}$  Mol/l). A: Alpachersee, H: Horwer Bucht.

Table 4. Increases of metal concentration which reduced primary production by 20%. A: Lake of Alpach, H: Lake of Lucerne. Figures indicate  $10^{-8}$  mole/l.

Monat Month	Zink Zinc		Kupfer Copper		Cadmium Cadmium		Blei Lead		Quecksilber Mercury	
	A	H	A	H	A	H	A	H	A	H
Feb.	100	150	2	2	5	20	120	80	0.7	0.1
März	40	40	1	3	20	8	200	100	0.2	0.5
April	40	70	4	1	100	4	200	100	3	0.6
	50		10		10		50			
Mai	30	14	1	2	4	4	500	50	2	1
Juni	14	40	2	3	10	4	700	100	1	0.4
Juli	10	30	4	1	5	3	100	50	6	0.5
Aug.	20	10	8	4	7	4	70	50	7	5
Sept.	30	10	1	5	10	4	70	100	4	0.5
Okt.	100	10	1	2	10	4	200	70	1	2
Nov.	100	40	2	4	120	25	130	100	3	2
Dez.	120	150	2	12	30	50	80	20	1	3

Da eine Reduktion der planktischen Primärproduktion um weniger als 10% mit der angewandten Methodik nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden kann, folgt aus den in Tabelle 4 zusammengestellten Resultaten, dass Konzentrationserhöhungen in der Grössenordnung von  $0,1 \cdot 10^{-8}$  Mol Hg/l,  $0,5 \cdot 10^{-8}$  Mol Cu/l,  $2 \cdot 10^{-8}$  Mol Cd/l,  $5 \cdot 10^{-8}$  Mol Zn/l und  $20 \cdot 10^{-8}$  Mol Pb/l in beiden Seen während des ganzen Jahres keine messbare Reduktion der Photosyntheseleistung bewirken. Trotzdem können diese Konzentrationserhöhungen nicht als tolerierbar bezeichnet werden, weil die Versuche mit der kombinierten Metallzugabe ergaben, dass das, was für ein einzelnes Metall gilt, bei gleichzeitiger Konzentrationserhöhung mehrerer Metalle nicht mehr zutrifft. Konzentrationserhöhungen um nur  $0,05 \cdot 10^{-8}$  Mol Hg/l +  $0,5 \cdot 10^{-8}$  Mol Cu/l +  $0,5 \cdot 10^{-8}$  Mol Cd/l +  $5 \cdot 10^{-8}$  Mol Zn/l +  $5 \cdot 10^{-8}$  Mol Pb/l reduzierten die planktische Photosynthese während des Grossteils des Jahres in beiden Seen um deutlich mehr als 10% (siehe Tab. 5).

Tabelle 5. Prozentuale Reduktion der Photosyntheseraten bei gleichzeitiger Zugabe von  $5 \cdot 10^{-10}$  Mol Hg/l,  $5 \cdot 10^{-9}$  Mol Cu/l,  $5 \cdot 10^{-9}$  Mol Cd/l,  $5 \cdot 10^{-8}$  Mol Zn/l,  $5 \cdot 10^{-8}$  Mol Pb/l.  
Table 5. Relative reduction of photosynthesis (control 100%) when Hg, Cu, Cd, Zn and Pb concentrations were increased simultaneously. Concentration increases were  $5 \cdot 10^{-10}$  mole Hg/l,  $5 \cdot 10^{-9}$  mole Cu/l,  $5 \cdot 10^{-9}$  mole Cd/l,  $5 \cdot 10^{-8}$  mole Zn/l,  $5 \cdot 10^{-8}$  mole Pb/l.

	Feb.	März	April	Mai	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dez.
Horw											
Lake of Lucerne	49	27	6	16	43	30	11	19	37	16	0
Alpnach											
Lake of Alpnach	27	25	9	33	59	13	9	26	7	33	21

Diese Gegenüberstellung zeigt die Problematik, die sich bei der Festlegung von Toleranzkonzentrationen ergibt, wenn dabei nur auf Befunde von Untersuchungen mit einzelnen Metallen abgestellt wird. Um der additiven oder synergistischen Wirkung verschiedener Schadstoffe Rechnung zu tragen, sollte die Toleranzkonzentration für jedes Metall so festgelegt werden, dass sie deutlich unterhalb jener Konzentration liegt, die bei individueller Anwendung gerade keine messbare Schädigung mehr bewirkt. Ein gesetzlich erlaubter Konzentrationsanstieg in den Zuflüssen zum See um etwa  $0,5 \cdot 10^{-8}$  Mol Hg/l,  $15 \cdot 10^{-8}$  Mol Cu/l,  $4 \cdot 10^{-8}$  Mol Cd/l und  $24 \cdot 10^{-8}$  Mol Pb/l würde im See mit Sicherheit zu Metallkonzentrationen führen, die deutlich über den in Tabelle 5 angegebenen, nachgewiesenermassen toxischen Werten liegen. Es muss daher angenommen werden, dass Konzentrationserhöhungen einzelner oder mehrerer Metalle bereits unterhalb den in der Verordnung angegebenen Toleranzlimiten (Qualitätszielen) [34] nicht nur in Fliessgewässern [18, 35, 36], sondern auch in Seen erhebliche biozoenotische Veränderungen bewirken können.

Um zu überprüfen, ob sich die einzelnen Metalle bei gleichzeitiger Konzentrationserhöhung in ihrer Wirkung additiv oder synergistisch verhalten, wurden die Funktionen, welche die Photosynthesedepression des Planktons in Abhängigkeit von der Konzentrationserhöhung der Metalle beschreiben, normalisiert. Dabei wurde die Konzentrationserhöhung  $C_{24h}^{50\%}$ , welche die Photosynthese um 50% reduziert, willkürlich gleich eins gesetzt. Abb. 3 zeigt die für sämtliche Metalle

über ein Jahr gemittelte Abhängigkeit der Photosynthesedepression von der relativen Metallkonzentrationserhöhung  $C_{rel}$ , wobei

$$C_{rel} = \frac{\text{effektive Konzentrationserhöhung}}{C_{24h}^{50\%}} = \frac{C_{eff}}{C_{24h}^{50\%}}$$

Bei bekannter  $C_{24h}^{50\%}$  lässt sich mit Hilfe dieser normalisierten, für die beiden Seen praktisch identischen Kurven die toxische Wirkung jeder Konzentrationserhöhung der untersuchten Metalle mit guter Präzision voraussagen (vgl. Abb. 4). Wird die Konzentration mehrerer Metalle gleichzeitig erhöht, so ist bei rein additiver Wirkung der einzelnen Metalle  $i, k, l, \dots$

$$C_{rel}(\text{tot}) = \frac{C_{eff}(i)}{C_{24h}^{50\%}(i)} + \frac{C_{eff}(k)}{C_{24h}^{50\%}(k)} + \frac{C_{eff}(l)}{C_{24h}^{50\%}(l)} + \dots$$

und die zu erwartende Photosynthesehemmung lässt sich mit Hilfe der normalisierten Beziehung zwischen der Metallkonzentration und der Photosynthesedepression (Abb. 3) ermitteln. Aus Abb. 4 geht deutlich hervor, dass im Gegensatz zu den Versuchen mit einzelnen Metallen, bei gleichzeitiger Konzentrationserhöhung von Hg, Cu, Cd, Zn, Pb, die derart abgeschätzten Photosyntheseraten die effektiv gemessenen mehrheitlich überschätzen. Daraus muss abgeleitet werden, dass Metalle in Kombination mit anderen Metallen toxischer wirken als dann, wenn sie nur allein in erhöhter Konzentration auftreten. Dies steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen an höheren Wasserpflanzen von HUTCHINSON und CZYRSKA [17] und denjenigen von STOCKES et al. [32] an *Scenedesmus*, die ergaben, dass Kupfer die Nickel- und Nickel die Kupferaufnahme förderte.

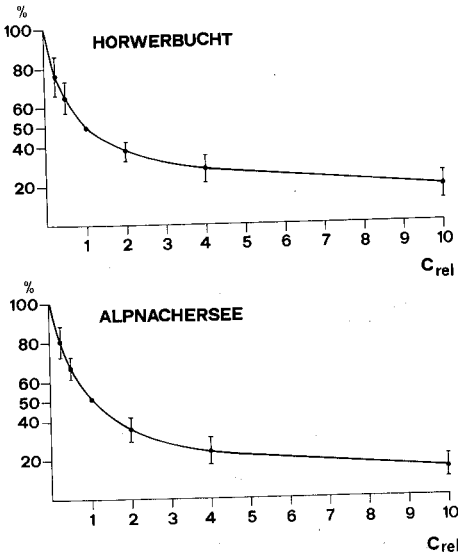


Abb. 3. Normalisierte Darstellung der Photosynthesedepression durch Konzentrationserhöhungen von Hg, Cu, Cd, Zn, Pb.

$$C_{rel} = \frac{\text{effektive Konzentrationserhöhung}}{C_{24h}^{50\%}}$$

Weitere Erklärungen im Text S. 00ff.

Fig. 3. Normalized relation between depression of photosynthesis and heavy metal concentration increase

$$C_{rel} = \frac{\text{increase of metal concentration}}{C_{24h}^{50\%}}$$

For further explanation see text p. 00ff. and summary.

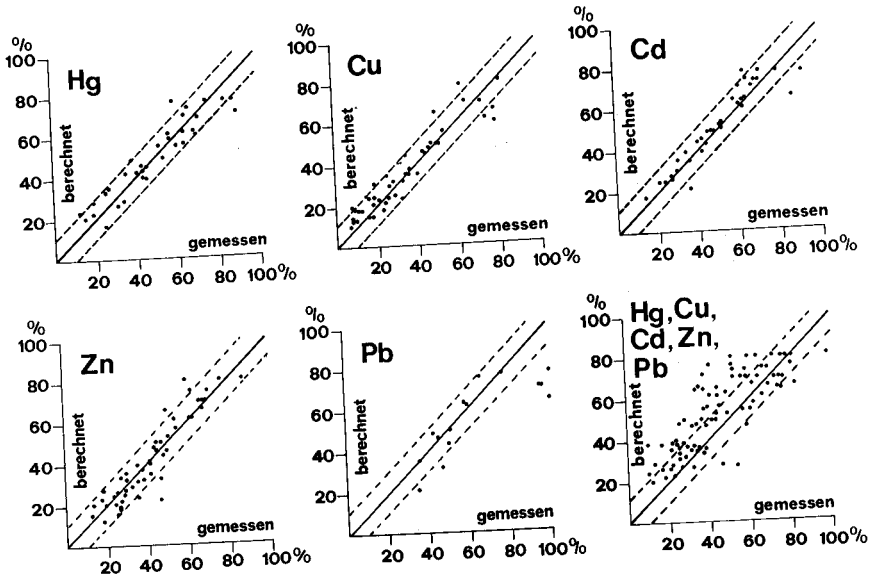


Abb. 4. Vergleich von gemessenen und mit Hilfe von Abb. 3 berechneten Photosyntheseraten. Comparison of measured and estimated relative rates of photosynthesis (Control without added metals equals 100%). For concentration increases different from  $C_{24h}^{50\%}$  (for definition see summary) relative rates of photosynthesis have been estimated with the help of the relation shown in fig. 3. When the concentrations of all metals were increased simultaneously then  $C_{rel}(total)$  was assumed to be

$$C_{rel}(total) = C_{rel}(Hg) + C_{rel}(Cu) + C_{rel}(Cd) + C_{rel}(Zn) + C_{rel}(Pb)$$

#### 4.2 Faktoren, welche die toxische Wirkung der Metalle beeinflussen könnten

Die toxische Wirkung der Metalle kann durch die folgenden saisonal variablen Größen beeinflusst werden:

- qualitative Zusammensetzung des Phytoplanktons
- Phytoplanktonbiomasse
- Konzentration an allochthonen Trübstoffen
- pH-Wert
- Gehalt des Wassers an gelösten oder kolloidalen organischen Komplexbildnern
- Kalziumkonzentration
- Temperatur

##### 4.2.1 Qualitative Zusammensetzung des Phytoplanktons

Die Photosyntheseleistung  $P_{tot}$  des Gesamtplanktons mit der Biomasse  $B_{tot}$  setzt sich zusammen aus den individuellen Leistungen der einzelnen Arten 1 bis  $n$

$$P_{tot} = K_1 \cdot B_1 + K_2 B_2 + K_3 B_3 + \dots + K_n \cdot B_n,$$

wobei  $K_1$  bis  $K_n$  artspezifische Konstanten sind.

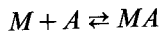
Wird die Photosyntheseleistung durch einen Metallstress reduziert, so ergibt sich

$$P_{\text{tot}}(\text{red}) = K_1 \cdot r_1 \cdot B_1 + K_2 \cdot r_2 \cdot B_2 + K_3 \cdot r_3 \cdot B_3 + \dots + K_n \cdot r_n \cdot B_n,$$

wobei die Grösse  $r_n$  angibt, wie eine bestimmte Konzentrationserhöhung eines Metalls die Photosyntheseleistung der Art  $n$  beeinflusst.  $K_n$  und  $r_n$  sind zwar artspezifische Konstanten, aber sie sind nicht von der Zeit unabhängig.  $K_n$  ist abhängig von der Nährstoffkonzentration, der Temperatur sowie vom physiologischen Zustand der Population, und  $r_n$  wird durch alle oben aufgeführten, saisonal variablen Grössen beeinflusst. Setzt sich die Phytoplanktonbiomasse zum Zeitpunkt  $t$  aus  $n$  Arten zusammen, so sind zur Bestimmung aller  $K$ - und  $r$ -Werte  $2n$  Gleichungen nötig. Da  $n$  stets grösser als 1 ist, bei der gewählten Versuchsanordnung aber immer nur 2 Grössen, nämlich  $P_{\text{tot}}$  und  $P_{\text{tot}}(\text{red})$  bestimmt wurden, ist es auch bei bekannter Zusammensetzung des Planktons nicht möglich, Rückschlüsse auf die Empfindlichkeit einzelner Planktonarten zu ziehen.

#### 4.22 Phytoplanktonbiomasse

Die Beobachtung, dass die toxische Wirkung einer bestimmten Metallkonzentration von der Organismendichte beeinflusst wird [28-30, 37], kann mit der Annahme, dass zwischen den Algen und dem Metall in der Lösung als erster Schritt eine Komplexreaktion



stattfindet, plausibel erklärt werden.

Es gilt dann

$$\begin{aligned} [M]_{\text{tot}} &= [M] + [MA] \\ [A]_{\text{tot}} &= [A] + [MA] \\ \frac{[MA]}{[M][A]} &= K, \end{aligned}$$

wobei  $[M]_{\text{tot}}$  die Gesamtmetallkonzentration und  $[A]_{\text{tot}}$  die Ligandkonzentration an der Zelloberfläche bedeutet.  $[M]$  steht für jene Metallfraktion, die nicht mit  $A$  assoziiert ist,  $[A]$  gibt die Konzentration der Liganden an, die nicht mit dem Metall  $M$  komplexiert sind, und  $K$  ist eine konditionelle Komplexbildungskonstante.

$A_{\text{tot}}$  nimmt proportional zu mit der Zellzahl, und  $[MA]/[A]$  ist ein Mass für die pro Zelle aufgenommene Kupfermenge. Der Zusammenhang zwischen diesen beiden Grössen wurde in Abb. 5 für einen angenommenen Wert von  $K=10^3$  dargestellt. Es zeigt sich, dass die pro Zelle aufgenommene Metallmenge unterhalb einer bestimmten Organismendichte von dieser unabhängig ist und bei wachsender Zellzahl anfänglich langsam und schliesslich umgekehrt proportional mit der Zellzahl abnimmt. Es ist daher zu erwarten, dass auch die toxische Wirkung einer bestimmten Metallkonzentration unterhalb einer gewissen Algendichte von der Zellzahl unabhängig ist und bei weiterem Anwachsen der Zelldichte kontinuierlich kleiner wird.

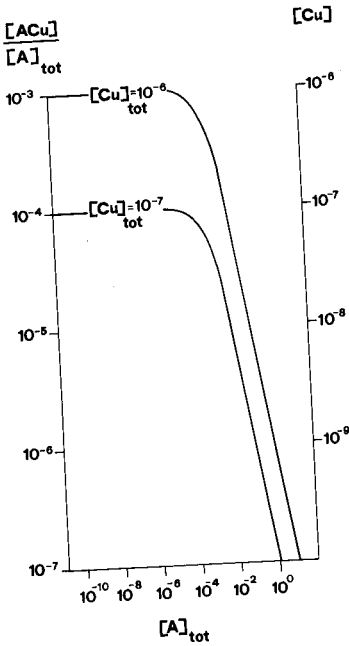


Abb.5. Gleichgewicht zwischen an der Zelloberfläche komplexiertem und im Nährmedium gelöstem Kupfer in Abhängigkeit von der Algenkonzentration (prop.  $[A]_{tot}$ ) und der Gesamtkupferkonzentration. Konditionelle Komplexbildungskonstante =  $10^3$ .

Fig.5. Hypothetical equilibrium concentrations of copper complexed at the surface of algae ( $[ACu]/[A]_{tot}$ ) and dissolved in the nutrient medium ( $[Cu]$ ) as a function of  $[A]_{tot}$  and  $[Cu]_{tot}$ , assuming a conditional complex formation constant of  $10^3$ .  $[A]_{tot}$ : total ligand concentration at the cell surface (proportional to cell density). Note that up to a certain algal density, copper uptake and therefore copper toxicity is independent of algal density.

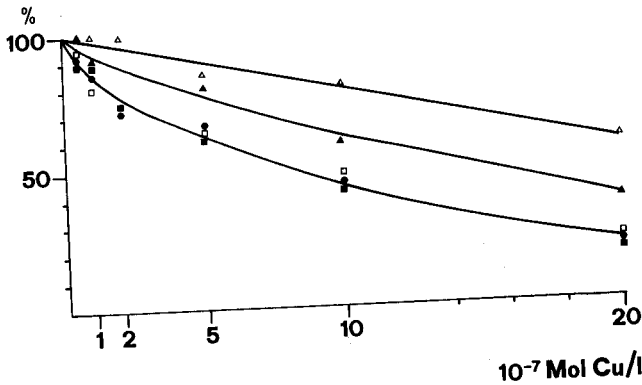


Abb.6. Photosynthesedepression durch Kupfersulfat in Abhängigkeit von der Phytoplanktendichte.

- Unverändertes Seewasser,  $[PN] = 35 \mu\text{g N/l}$
- Mit Phytoplankton angereichertes Seewasser,  $[PN] = 400 \mu\text{g N/l}$
- Mit Phytoplankton angereichertes Seewasser,  $[PN] = 900 \mu\text{g N/l}$
- ▲ Mit Phytoplankton angereichertes Seewasser,  $[PN] = 1740 \mu\text{g N/l}$
- △ Mit Phytoplankton angereichertes Seewasser,  $[PN] = 3200 \mu\text{g N/l}$

Fig.6. Depression of photosynthesis by  $\text{CuSO}_4$  at different phytoplankton densities (expressed in concentration of particulate nitrogen  $[PN]$ ).

- Unaltered lake water,  $[PN] = 35 \mu\text{g N/l}$
  - Lake water increased in phytoplankton density,  $[PN] = 400 \mu\text{g N/l}$
  - Lake water increased in phytoplankton density,  $[PN] = 900 \mu\text{g N/l}$
  - ▲ Lake water increased in phytoplankton density,  $[PN] = 1740 \mu\text{g N/l}$
  - △ Lake water increased in phytoplankton density,  $[PN] = 3200 \mu\text{g N/l}$
- (Note that under natural conditions  $[PN]$  concentration never exceeded  $400 \mu\text{g N/l}$ )

Um zu überprüfen, ob die saisonal variable Phytoplanktondichte für die saisonal veränderliche Metalltoxizität verantwortlich sein könnte, wurde Seewasser mit natürlichem Phytoplankton (gefangen mit einem Phytoplanktonnetz, Maschenweite 50  $\mu\text{m}$ ) angereichert und in diesen Proben die toxische Wirkung von Kupfer in Abhängigkeit von der Algendichte untersucht. Als Mass für die Phytoplanktondichte wurde die Konzentration an partikulärem Stickstoff (PN) bestimmt. Sie betrug im unveränderten Seewasser 35  $\mu\text{g/l}$ , in den mit Phytoplankton angereicherten Proben 400  $\mu\text{g/l}$ , 900  $\mu\text{g/l}$ , 1740  $\mu\text{g/l}$ , 3200  $\mu\text{g/l}$ . Die Resultate dieses Experimentes (siehe Abb. 6) bestätigen die Voraussage des Modells (siehe Abb. 5), wonach unterhalb einer bestimmten Planktondichte die Kupferaufnahme pro Zelle und damit die toxische Wirkung des Kupfers von der Zelldichte unabhängig ist.

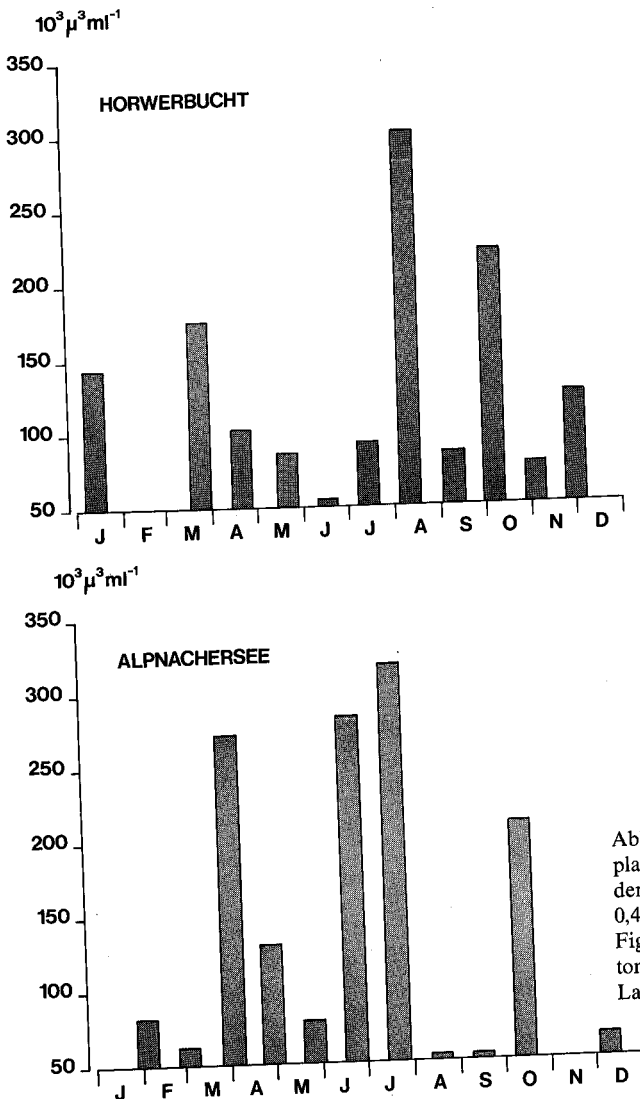


Abb. 7. Saisonale Variation der Phytoplanktondichte im Alpachersee und in der Horwer Bucht (Probenahmetiefe 0,4 m).  
 Fig. 7. Seasonal variation of phytoplankton biomass in Lake of Alpach and Lake of Lucerne (Sampling depth 0,4 m).

Eine Reduktion der Phytotoxizität wurde erst bei Konzentrationen von mehr als 900  $\mu\text{g/l}$  beobachtet; Konzentrationen also, die im Verlaufe des Jahres weder im Alpachersee noch in der Horwer Bucht je erreicht wurden [1]. Daraus folgt, dass die saisonal variable toxische Wirkung der Metalle nicht primär mit der saisonal variablen Phytoplanktondichte erklärt werden kann. Ein Vergleich von Abb. 1 und Abb. 7 bestätigt, dass zwischen der stehenden Ernte des Phytoplanktons und der toxischen Wirkung der Metalle kein direkter Zusammenhang besteht.

#### 4.23 Allochthone Trübstoffe

Wenn allochthone Trübstoffe Metalle adsorbieren, so können sie die Verfügbarkeit der Metalle für planktische Organismen beeinflussen. Aufgrund dieser Konkurrenzsituation wäre bei maximaler Konzentration an allochthonen Trübstoffen eine minimal toxische Wirkung der Metalle zu erwarten. Nach KRUMMENACHER [20] und BACCINI [1] ist das partikuläre Eisen ein guter Indikator für die im See suspendierten allochthonen Trübstoffe. Aus Abb. 8 geht hervor, dass eine aus Sedimenten des Zuflusses Grosse Schliere gewonnene sehr feine Trübstofffraktion bei einer Konzentration von 142 mg Trockensubstanz/Liter oder 420  $\mu\text{g}$  partikulärem Eisen/Liter die toxische Wirkung des Kupfers nicht zu beeinflussen vermochte. Da weder im Alpachersee noch in der Horwer Bucht je derart hohe Trübstoffkonzentrationen festgestellt wurden, muss angenommen werden, dass die in den See eingeschwemmten Trübstoffe die Konzentration der gelösten, für das Plankton verfügbaren Metallspezies nicht wesentlich zu beeinflussen vermögen. Dies stimmt auch mit den Feldbeobachtungen [1] überein, die ergaben, dass in der trophogenen Zone im Verlauf des Jahres die Konzentration an gelösten Metallen trotz erheblichen Konzentrationsschwankungen an Trübstoffen praktisch konstant blieb.

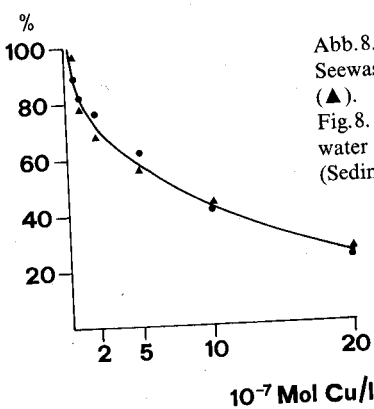


Abb. 8. Photosynthesedepression durch Kupfersulfat in unverändertem Seewasser (●) und in einer mit Flußsedimenten angereicherten Probe (▲).  
 Fig. 8. Depression of photosynthesis by  $\text{CuSO}_4$  in unaltered (●) lake water and in a lake water enriched with allochthonous debris (▲).  
 (Sediments from river Schliere which is the main source of such material.)

Maximale Konzentrationen an partikulärem Eisen wurden in beiden Seen zur Zeit heftiger Niederschläge in den Zeitabschnitten Juni/Juli und August/September beobachtet [1]. Entgegen der oben aufgestellten Hypothese hemmten aber Hg, Cu, Cd und Zn die planktische Photosynthese in beiden Seen gerade im Juni/Juli



besonders stark. Umgekehrt wirkten die vier Metalle im März/April bei minimalen Konzentrationen an partikulärem Eisen am wenigsten toxisch. Diese Beobachtungen bestätigen daher den experimentellen Befund, dass die saisonal variable toxische Wirkung der Metalle nicht mit der variablen Konzentration an allochthonen Trübstoffen erklärt werden kann.

#### 4.24 pH-Wert

STEEMANN NIELSEN et al. [30] fanden bei Untersuchungen mit *Chlorella*, dass Kupfer im sauren Nährmedium (pH=5) deutlich weniger toxisch wirkt als in einem leicht basischen Nährmedium bei pH 8. WUHRMANN und ZOBRIST [37] beobachteten eine zunehmende bakterizide Wirkung von Silber mit ansteigendem pH-Wert (Bereich pH 6,3 bis 8,7). Eigene Untersuchungen über den Einfluss des pH-Wertes auf die Phytotoxizität des Kupfers, bei denen der pH-Wert durch Begasen des Seewassers mit verschiedenen Luft-CO<sub>2</sub>-Gemischen variiert wurde, zeigten dagegen oberhalb des pH-Wertes 7,4 eine Abnahme der Toxizität mit ansteigendem pH-Wert (siehe Abb. 9).

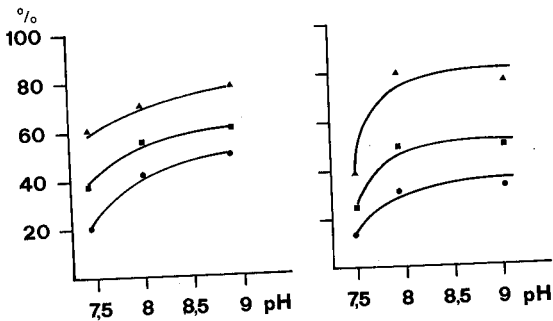


Abb. 9. Relative Photosyntheseraten (Kontrolle, ohne Kupferzugabe = 100%) in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration ( $\blacktriangle$   $2 \cdot 10^{-7}$  Mol/l;  $\blacksquare$   $5 \cdot 10^{-7}$  Mol/l und  $\bullet$   $10^{-6}$  Mol/l) und vom pH-Wert.  
Fig. 9. Rate of photosynthesis as a function of pH at different copper concentrations ( $\blacktriangle$   $2 \cdot 10^{-7}$  mole/l;  $\blacksquare$   $5 \cdot 10^{-7}$  mole/l;  $\bullet$   $10^{-6}$  mole/l).

Die pH-Werte der beiden Seen lagen im Januar/Februar bei 7,6, vom März bis Oktober zwischen 8,1 und 8,7 und im November/Dezember bei etwa 8. Im Alpensee fielen zwar die beiden Toxizitätsminima von Kupfer zeitlich zusammen mit hohen pH-Werten (8,5 Ende April und 8,3 bis 8,5 im Juli/August), gleichzeitig wurde aber Ende Juni für Hg, Cu, Cd und Zn eine maximal toxische Wirkung beim höchsten pH-Wert (pH 8,7) beobachtet. Auch in der Horwer Bucht hemmten diese vier Metalle während des Sommers bei maximalen pH-Werten die planktische Photosynthese am stärksten.

Aufgrund der Beobachtung, dass zwar im kontrollierten Experiment die toxische Wirkung des Kupfers im pH-Bereich von 7,5 bis 9 mit zunehmendem pH abnahm, im Verlaufe eines Jahres aber die Primärproduktion durch sämtliche Metalle während des Sommers bei maximalen pH-Werten am stärksten gehemmt wurde, muss geschlossen werden, dass weder die Protonenkonzentration noch die Totalkonzentration an anorganischem Kohlenstoff ausschlaggebend für die saisonale Variation der Phytotoxizität der Metalle verantwortlich ist.

## 4.25 Organische Liganden

Da organische Liganden wie EDTA, NTA, aber auch Zitronensäure, Histidin, Glycin oder ein Zooplanktonextrakt die Verfügbarkeit und die Toxizität von Schwermetallen gegenüber dem Phytoplankton herabzusetzen vermögen [3, 7, 9, 25, 30], ist die Vermutung naheliegend, dass auch ein Teil der im Seewasser vorhandenen organischen Substanzen als Komplexbildner die toxische Wirkung von Metallen beeinflussen könnte.

Im Alpachersee wurden Ende April ein erstes und im Juli/August ein zweites Konzentrationsmaximum an gelösten organischen Stickstoffverbindungen (GON) beobachtet. In Übereinstimmung damit wurde in diesen Zeitabschnitten die Photosynthese des Planktons durch eine Erhöhung der Kupfer- und Quecksilberkonzentration am wenigsten stark gehemmt. In der Horwer Bucht erreichten die gelösten organischen Stickstoffverbindungen mit  $300 \mu\text{g GON/l}$  Ende Mai das Konzentrationsmaximum. Zu diesem Zeitpunkt hemmte aber eine bestimmte Konzentrationserhöhung eines jeden Metalls die Photosynthese deutlich stärker als im Vormonat, wo die GON-Konzentration nur  $90 \mu\text{g GON/l}$  betrug. Abb.10 zeigt, dass sich bei Berücksichtigung aller Wertepaare kein gesicherter Zusammenhang zwischen der GON-Konzentration des Seewassers und der photosynthesehemmenden Wirkung des Kupfers ergibt.

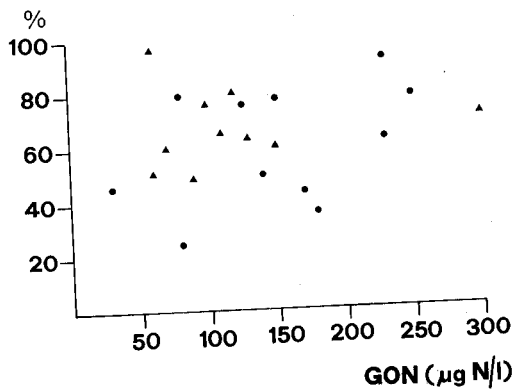


Abb. 10. Relative Photosyntheseraten bei Konzentrationserhöhungen um  $5 \cdot 10^{-8}$  Mol Cu/l bei verschiedenen Konzentrationen an gelösten organischen Stickstoffverbindungen. Fig. 10. Rate of photosynthesis at different natural DON concentrations (control = 100%) if copper concentration was increased by  $5 \cdot 10^{-8}$  mole/l.

▲ Lake of Alpach, ● Lake of Lucerne.

## 4.26 Kalziumkonzentration

Kalzium tritt gegenüber dem Kupfer in etwa 100 000mal höherer Konzentration auf. Es ist denkbar, dass es als divalentes Kation bei diesem enormen Konzentrationüberschuss die Sorption des Kupfers durch das Phytoplankton zu beeinflussen vermag. Die Kalziumkonzentration in der trophogenen Zone des Alpachersees schwankt zwischen  $3,4 \text{ mval/l}$  während der Vollzirkulation und  $3,0 \text{ mval/l}$  am Ende der Stagnationsperiode. In der Horwer Bucht liegen die entsprechenden Werte bei  $1,9$  und  $1,7 \text{ mval/l}$ . Trotz den deutlichen Unterschieden in der Kalziumhärte der beiden Seen wirkte das Kupfer im Alpachersee nicht weniger toxisch als im weicheren Wasser der Horwer Bucht (siehe Tabelle 6). Anfang März wurde im Alpachersee die Photosyntheserate des Phytoplanktons durch  $10^{-7}$  Mol Cu/l bei einer

Kalziumkonzentration von 3,4 mval/l um 80% reduziert. Ende April bewirkte bei unveränderter Kalziumkonzentration selbst eine 20mal höhere Kupferkonzentration keine derart starke Reduktion der Photosynthese.

Die experimentelle Untersuchung über die Beeinflussung der Phytotoxizität des Kupfers durch die Ca-Konzentration (siehe Abb.11) ergab in Übereinstimmung mit den erwähnten Feldbeobachtungen, dass zwischen der während der Sommerstagnation leicht erniedrigten Kalziumkonzentration und der erhöhten toxischen Wirkung des Kupfers sehr wahrscheinlich kein direkter kausaler Zusammenhang besteht.

Tabelle 6. Jahresmittel der relativen Photosyntheseraten (Kontrolle=100%) in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration im Alpnachersee und in der Horwer Bucht.  
Table 6. Relative rates of photosynthesis (control=100%) depending on copper concentration increase (yearly average).

Konzentrationserhöhung Increase concentration ( $10^{-7}$ Mol Cu/l)	0.5	1	2	5	10	20
Alpnachersee (Lake of Alpnach)	59	42	32	17	13	10
Horwer Bucht (Lake of Lucerne)	66	51	38	23	15	10

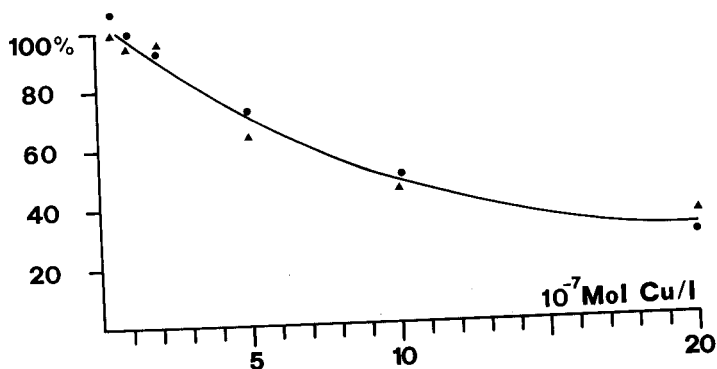


Abb.11. Reduktion der Photosynthese durch Kupfersulfat in einer unveränderten Seewasserprobe (●, [Ca]=1,94 mval/l, pH=7,9) und einer mit Kalziumnitrat angereicherten Probe (▲, [Ca]=2,9 mval/l, pH=7,8).  
Fig.11. Depression of photosynthesis as a function of increased copper concentration in unaltered samples (●, [Ca]=1.94 mval/l, pH 7.9) and in calcium enriched samples (▲, [Ca]=2.9 mval/l, pH=7.8).

#### 4.27 Temperatur

Aufgrund von Untersuchungen von MANDELLI [22] wäre zu erwarten, dass die Sorption von Kupfer durch das Phytoplankton und damit möglicherweise auch die toxische Wirkung dieses Metalls mit ansteigender Temperatur zunehmen würde. Da im Alpnachersee aber sowohl im Winter (Februar und Dezember) als auch im Frühsommer Toxizitätsmaxima auftraten und andererseits Toxizitätsminima sowohl im Frühjahr als auch im Hochsommer beobachtet wurden, kann auch der jahreszeitliche Temperaturgang nicht letztlich für die variable Phytotoxizität der verschiedenen Metalle verantwortlich sein.

## 5. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

- Im Alpnersee und in der Horwer Bucht wurde die Hemmung der planktischen Photosynthese durch die anorganischen Metallsalze  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in monatlichen Abständen während eines Jahres untersucht.
- Das Phytoplankton reagierte auf Konzentrationserhöhungen der einzelnen Metalle sehr empfindlich. Quecksilber und Kupfer hemmten die Photosynthese des Planktons am stärksten. Cadmium wirkte toxischer als Zink. Blei hemmte im Vergleich zu den anderen Metallen die Photosynthese des Planktons am schwächsten.
- In der trophogenen Zone der beiden Seen schwankte die Metallkonzentration im Jahresverlauf in folgenden Bereichen:  
 $1 \text{ bis } 2 \cdot 10^{-8} \text{ Mol Cu/l}$ ,  $1 \text{ bis } 4 \cdot 10^{-10} \text{ Mol Cd/l}$ ,  $2 \text{ bis } 6 \cdot 10^{-8} \text{ Mol Zn/l}$  und  $2 \text{ bis } 6 \cdot 10^{-9} \text{ Mol Pb/l}$ .
- Konzentrationserhöhungen, die während des ganzen Jahres mit grosser Wahrscheinlichkeit gerade noch keinen negativen Einfluss auf das Phytoplankton ausübten, lagen bei  $1 \cdot 10^{-9} \text{ Mol Hg/l}$ ,  $5 \cdot 10^{-9} \text{ Mol Cu/l}$ ,  $2 \cdot 10^{-8} \text{ Mol Cd/l}$ ,  $5 \cdot 10^{-8} \text{ Mol Zn/l}$ ,  $2 \cdot 10^{-7} \text{ Mol Pb/l}$ .
- Wurde aber die Konzentration aller Metalle gleichzeitig erhöht, so wirkten Konzentrationserhöhungen um nur  $5 \cdot 10^{-10} \text{ Mol Hg/l}$ ,  $5 \cdot 10^{-9} \text{ Mol Cu/l}$ ,  $5 \cdot 10^{-9} \text{ Mol Cd/l}$ ,  $5 \cdot 10^{-8} \text{ Mol Zn/l}$  und  $5 \cdot 10^{-8} \text{ Mol Pb/l}$  während des Grossteils des Jahres in beiden Seen toxisch gegenüber dem Phytoplankton.
- Bei gleichzeitiger Konzentrationserhöhung aller Metalle verstärkten sich verschiedene Metalle in ihrer toxischen Wirkung gegenseitig.
- Ein gesetzlich erlaubter Konzentrationsanstieg in den Zuflüssen um etwa  $5 \cdot 10^{-9} \text{ Mol Hg/l}$ ,  $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ Mol Cu/l}$ ,  $4 \cdot 10^{-8} \text{ Mol Cd/l}$ ,  $3 \cdot 10^{-6} \text{ Mol Zn/l}$  und  $2,4 \cdot 10^{-7} \text{ Mol Pb/l}$  würde in den beiden Seen mit Sicherheit zu Konzentrationen führen, die auf das aktuell vorhandene Plankton im Kurzzeitversuch bereits toxisch wirken. Um die gesamtökologische Bedeutung erhöhter Metallbelastungen besser abschätzen zu können, wird geplant, diese Kurzzeitexperimente durch Freilandversuche von längerer Dauer zu ergänzen.
- Es wurde experimentell nachgewiesen, dass die natürlicherweise auftretenden Schwankungen der Biomassekonzentration, der Kalziumkonzentration und der Konzentration an allochthonen Trübstoffen die Phytotoxizität der Metalle in den beiden Seen nicht wirksam zu beeinflussen vermögen.
- Eine pH-Steigerung über den pH-Wert von 7,4 hinaus verminderte im kontrollierten Experiment die Phytotoxizität des Kupfers.
- Ein direkter Zusammenhang zwischen der saisonal unterschiedlich toxischen Wirkung der Metalle und den Variablen pH-Wert, Temperatur und Konzentration an gelösten organischen Stickstoffverbindungen konnte nicht nachgewiesen werden.
- Aufgrund der in beiden Seen auffallend synchronen Veränderungen der Empfindlichkeit des Planktons gegenüber Cadmium und Zink einerseits und gegenüber Quecksilber und Kupfer andererseits wird vermutet, dass die Photosynthesehemmung durch Cadmium und Zink und durch Kupfer und Quecksilber auf zwei verschiedenen Wirkungsmechanismen beruhe.

- Es wird vermutet, dass die Veränderung in der qualitativen Zusammensetzung des Planktons die wichtigste Ursache für die saisonal variable toxische Wirkung der einzelnen Metalle sei und dass umgekehrt eine erhöhte Metallbelastung primär zu einer Verschiebung in der qualitativen Zusammensetzung des Planktons führen würde.

### SUMMARY

Heavy metals are known to be toxic to organisms.

It was the goal of this paper

- to determine the concentrations which had no adverse effects on the natural phytoplankton of two pre-alpine Swiss lakes (Lake of Alpnach and Lake of Lucerne),
- and to study the influence of several factors such as phytoplankton composition and density, concentration of dissolved calcium and allochthonous debris, pH-value and DON concentration on heavy metal toxicity.

Over monthly intervals subsurface samples were collected in the two lakes and subdivided into 40 subsamples. In each, the heavy metal concentration was increased as indicated in Table 3. In the subsamples numbered 36 to 40, in which the concentration of all the metals was increased simultaneously, the concentration of each metal was ten times lower than in the single metal experiments. Depression of photosynthesis was measured with the  $C_{14}$  method in a light thermostat at the actual lake temperatures.

Figure 1 indicates that the toxic effect of the metals varied seasonally and was somewhat different in the two lakes. A synergistic effect of the different metals is also suggested when their concentrations were increased simultaneously.

The generalized order of metal toxicity towards natural phytoplankton (see Fig. 2) was



In the single metal experiments the different metals did not adversely affect phytoplankton photosynthesis if the concentration increase above background was equal or below  $10^{-9}$  mole Hg/l;  $5 \cdot 10^{-9}$  mole Cu/l;  $2 \cdot 10^{-8}$  mole Cd/l;  $5 \cdot 10^{-8}$  mole Zn/l and  $2 \cdot 10^{-7}$  mole Pb/l. (For indigenous concentrations see Table 2.)

If the concentration of all the metals was increased simultaneously, then  $5 \cdot 10^{-10}$  mole Hg/l +  $5 \cdot 10^{-9}$  mole Cu/l +  $5 \cdot 10^{-9}$  mole Cd/l +  $5 \cdot 10^{-8}$  mole Zn/l +  $5 \cdot 10^{-8}$  mole Pb/l reduced photosynthesis significantly most often (see Table 5).

Setting the increase in concentration  $C_{30\%}^{24h}$  which reduced photosynthesis by 50% equal to 1, it was possible to normalize the relation between metal concentration and inhibition of photosynthesis (see Fig. 3) for all the metals. When depression of photosynthesis was estimated with the help of these curves and the known  $C_{30\%}^{24h}$ , very good agreement with the experimental results was found for the single metal experiments (see Fig. 4). When the concentrations of all the metals were increased simultaneously, then the depression of photosynthesis was generally underestimated by this method. It is thus deduced that inhibition of photosynthesis was not only the result of an additive effect of the toxicity of different metals. Rather, it suggests that some metals have a synergistic effect on the toxicity of the metal mixture.

It was shown experimentally that the natural fluctuations of phytoplankton density, concentration of dissolved calcium and allochthonous debris did not affect heavy metal toxicity (see Fig. 6, 8, 11).

In controlled experiments an increase of the pH-value above 7.4 decreased the inhibitory effect of copper towards photosynthesis (see Fig. 9), but it was impossible to relate the seasonal variation of heavy metal toxicity either to pH, to temperature or to DON concentration.

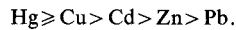
It is believed that seasonal changes in phytoplankton composition are the main reasons for seasonal variations in the toxic effect of heavy metals, and that an increased metal loading would primarily change the phytoplankton composition.

## RÉSUMÉ

Des échantillons de surface ont été prélevés mensuellement dans les lacs d'Alpnach et des Quatre-Cantons (baie de Horw).

Dans ces échantillons, on a augmenté la concentration métallique tel qu'indique le tableau 3 et on a examiné l'effet de cette augmentation sur la photosynthèse planctonique. La figure 1 montre que l'effet toxique des métaux variait saisonnièrement et que les métaux lourds réagissent synergétiquement lors d'une augmentation simultanée de la concentration.

En général, on a constaté la gradation toxique suivante:



Des augmentations de concentration de  $10^{-9}$  mole Hg/l,  $5 \cdot 10^{-9}$  mole Cu/l,  $2 \cdot 10^{-8}$  mole Cd/l,  $5 \cdot 10^{-8}$  mole Zn/l et  $2 \cdot 10^{-7}$  mole Pb/l ne montraient jamais d'effet nocif sur le phytoplancton naturel (voir fig. 2). D'autre part, la photosynthèse planctonique a été réduite si on augmentait la concentration métallique simultanément de  $5 \cdot 10^{-10}$  mole Hg/l +  $5 \cdot 10^{-9}$  mole Cu/l +  $5 \cdot 10^{-9}$  mole Cd/l +  $5 \cdot 10^{-8}$  mole Zn/l +  $5 \cdot 10^{-8}$  mole Pb/l (voir tableau 5). On a montré expérimentalement que les fluctuations naturelles de la densité de plancton, des concentrations de calcium et du débris allochtone n'influençaient pas l'action toxique du cuivre (voir fig. 6, 8, 11). Une augmentation du pH réduisait l'effet toxique du cuivre (fig. 9).

On suppose que la composition de phytoplancton changeant saisonnièrement serait la cause principale de la variation saisonnière de l'action toxique des métaux et qu'une augmentation de la charge métallique d'un lac résulterait primordialement dans un changement de la composition des espèces phytoplanctoniques.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] BACCINI, P., *Untersuchungen über den Schwermetallhaushalt in Seen*, Schweiz. Z. Hydrol. 38, 121-158 (1976).
- [2] BAILS, J.D., *Mercury in Fish on the Great Lakes*, in: *Environmental Mercury Contamination* (Eds R. Hartung und R.D. Dinman; Science Publishers Inc., Ann Arbor 1972), S. 31-37.
- [3] BARBER, R.T., und RYTHER, J.H., *Organic Chelators: Factors Affecting Primary Production in the Cromwell Current Upwelling*, J. exp. Mar. Biol. Ecol. 3, 191-199 (1969).
- [4] BIESINGER, K.E., und CHRISTENSEN, G.M., *Effects of various Metals on Survival, Growth, Reproduction and Metabolism of Daphnia magna*, J. Fish. Res. Bd., Canada 29, 1991-1700 (1972).
- [5] BOWEN, H.J.M., *Trace Elements in Biochemistry* (Academic Press London, New York 1966), 235 S.
- [6] BRINGMANN, G., und KÜHN, R., *Vergleichende abwassertoxikologische Untersuchungen an Bakterien, Algen und Kleinlebewesen*, Gesundheitsingenieur 80, 115-120 (1959).
- [7] BUNDI, TH., *Untersuchungen über die Aufnahme verschiedener Kupferspezies durch Algen*, Diss. ETH, in Vorbereitung (1976).
- [8] DOUDOROFF, P., und KATZ, M., *Critical Review of Literature on the Toxicity of Industrial Wastes and Their Components to Fish. II The Metal as Salts*, Sew. ind. Wast. 25, 802-839 (1953).
- [9] ERICKSON, S.J., LACKIE, N., und MALONEY, T.E., *A Screaming Technique for Estimating Copper Toxicity to Estuarine Phytoplankton*, J. WPCF 42, R270-R278 (1970).
- [10] ERICKSON, S.J., MALONEY, T.E., und GENTILE, J.H., *Effect of NTA on the Growth and Metabolism of Estuarine Phytoplankton*, J. WPCF 42, R329-R335 (1970).
- [11] FÖRSTNER, U., und MÜLLER, G., *Schwermetalle in Flüssen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung* (Springer Verlag, Berlin 1974).
- [12] GÄCHTER, R., *Phosphorhaushalt und planktische Primärproduktion im Vierwaldstättersee (Horwer Bucht)*, Schweiz. Z. Hydrol. 30, 1-66 (1968).
- [13] GIBSON, C.E., *The Algicidal Effect of Copper on a Green and a Blue-Green Algae and Some Ecological Implications*, J. appl. Ecol. 9, 513-518 (1972).
- [14] GREIG, R.A., und SEAGRAN, H.L., *Survey of Mercury Concentrations in Fishes of Lakes St. Clair, Erie and Huron*, in: *Environmental Mercury Contamination*, (Eds R. Hartung und B.D. Dinman; Science Publishers Inc., Ann Arbor 1972), S. 38-45.

- [15] HORNE, A.J., und GOLDMAN, CH.R., *Suppression of Nitrogen Fixation by Blue-Green Algae in a Eutrophic Lake with Trace Additions of Copper*, Science 183, 409-411 (1974).
- [16] HUTCHINSON, T.C., *Comparative Studies of the Toxicity of Heavy Metals to Phytoplankton and Their Synergistic Interactions*, Wat. Pollut. Res., Canada 8, 68-90 (1973).
- [17] HUTCHINSON, T.C., und CZYRSKA, H., *Heavy Metal Toxicity and Synergism to Floating Aquatic Weeds*, Verh. int. Ver. Limnol. 19, 2102-2111 (1975).
- [18] HYNES, H.B.N., *The Biology of Polluted Waters* (Liverpool University Press 1960).
- [19] KOBAYASHI, J., *Relation between the "Itai-Itai" Disease and the Pollution of River Water by Cadmium from a Mine*, Advances in Water Pollution Research, Proc. 5th Intern. Conf., San Francisco and Haway 1970, Vol. 1, I 25, 1-7 (1971).
- [20] KRUMMENACHER, T., *Die Nährstoffbilanz des Alpnachersees*, Diss. ETH (1976).
- [21] MANAHAN, S.E., und SMITH, M.J., *Copper Micronutrient Requirement for Algae*, Envir. Sci. Technol. 7, 829-833 (1973).
- [22] MANDELLI, E.F., *The Inhibitory Effects of Copper on Marine Phyto-Plankton*, Marine Sci. 14, 47-57 (1969).
- [23] PAGENKOPF, G.H., RUSSO, R.C., und THURSTON, R.V., *Effect of Complexation on the Toxicity of Copper to Fishes*, J. Fish. Res. Bd., Canada 31, 462-465 (1974).
- [24] RILEY, J.P., und ROTH, I., *The Distribution of Trace Elements in Some Species of Phytoplankton*, J. mar. biol. Ass. U.K. 51, 63-72 (1971).
- [25] SOEDER, D.J., SCHULZE, G., und THIELE, D., *Einfluss verschiedener Kulturbedingungen auf das Wachstum in Synchronkulturen von Chlorella fusca*, Str. Kr. Arch. Hydrobiol. Suppl. 33, 127-171 (1967).
- [26] SUNDA, W., *The Relationship between Cupric Ion Activity and the Toxicity of Copper to Phytoplankton*, Diss. (Massachusetts Institute of Technology, 1975).
- [27] STADELMANN, P., *Stickstoffkreislauf und Primärproduktion im mesotrophen Vierwaldstättersee (Horwer Bucht) und im eutrophen Rotsee, mit besonderer Berücksichtigung des Nitrats als limitierendem Faktor*, Schweiz. Z. Hydrol. 33, 1-65 (1971).
- [28] STEEMANN NIELSEN, E., und WIUM-ANDERSEN, S., *Copper Ions as Poison in the Sea and Freshwater*, Marine Biol. 6, 93-97 (1970).
- [29] STEEMANN NIELSEN, E., KAMP-NIELSEN, L., und WIUM-ANDERSEN, S., *The Effect of Deleterious Concentrations of Copper on the Photosynthesis of Chlorella pyrenoidosa*, Physiol. Plant. 22, 1121 bis 1133 (1969).
- [30] STEEMANN NIELSEN, E., und KAMP-NIELSEN, L., *Influenza of Deleterious Concentrations of Copper on the Growth of Chlorella pyrenoidosa*, Physiol. Plant. 23, 828-840 (1970).
- [31] STEEMANN NIELSEN, E., und WIUM-ANDERSEN, S., *The Influenza of Cu on Photosynthesis and Growth in Diatoms*, Physiol. Plant. 24, 480-484 (1971).
- [32] STOKES, P.M., HUTCHINSON, T.C., und KRAUTER, K., *Heavy Metal Tolerance in Algae Isolated from Polluted Lakes Near the Sudbury, Ontario smelters*, Wat. Pollut., Canada 8, 178-201 (1973).
- [33] TAKEUCHI, T., *Distribution of Mercury in the Environment of Minamata Bay and the Inland Ariaka Sea*, in: *Environmental Mercury Contamination* (Eds R. Hartung und B.D. Dinman; Science Publishers Inc., Ann Arbor 1972), S. 79-81.
- [34] Eidg. Departement des Innern: Verordnung über Abwassereinleitungen vom 8. Dezember 1975.
- [35] WINNER, R.W., VAN DIKE, J., CARIS, N., und FARREL, M.P., *Response of Macroinvertebrate Fauna to a Copper Gradient in a Experimentally-Polluted Stream*, Verh. Int. Ver. Limnol. 19, 2121-2127 (1975).
- [36] WUHRMANN, K., und EICHENBERGER, E., *Experiments on the Effects of Inorganic Enrichment of Rivers on Periphyton Primary Production*, Verh. int. Ver. Limnol. 19, 2028-2034 (1975).
- [37] WUHRMANN, K., und ZOBRIST, F., *Untersuchung über die bakterizide Wirkung von Silber im Wasser*, Schweiz. Z. Hydrol. 20, 218-254 (1958).

Adresse des Autors:

Dr. R. Gächter, Seenforschungslaboratorium der EAWAG/ETH, CH-6047 Kastanienbaum.