

## Stoffdatenblatt

### Aluminium-Kation

(14903-36-7)

Stand: 15.03.2010

Erstellt von: AL-Luhnstedt



## 1 Substanz

Name:	Aluminium-Kation
EG-Name:	---
IUPAC-Name:	Aluminium(3+)
CAS-Nummer:	14903-36-7
EG-Nummer:	---
ETOX-Nummer:	89270
Molgewicht:	26.98 g/mol
EG Richtlinie 67/548/EWG Annex I Index:	---
Summenformel:	Al
Stoffgruppe:	Metall

### 1.1 Stoffgruppe:

Name	CAS #	Bemerkung
Aluminium-Kation (3+)	14903-36-7	Komplexe: $\text{AlF}_x$ , $\text{Al(OH)}_x$
Aluminium	7429-90-5	massives Metall
$\text{Al(NO}_3)_3$	13473-90-0 (wasserfrei)	$\text{Al(OH)}_x$
	7784-27-2 (Nonahydrat)	
$\text{AlCl}_3$	7446-70-0	$\text{Al(OH)}_x$
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	10043-01-3	$\text{Al(OH)}_x$
$\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2$	7784-25-0	$\text{Al(OH)}_x$
$\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$	10043-67-1	$\text{Al(OH)}_x$
AIP	20859-73-8	Wirkprinzip: $\text{PH}_3$
$\text{AlF}_6\text{Na}_3$	15096-52-3	$\text{AlF}_6^{3-}$
	13775-53-6	
$\text{AlF}_3$	7784-18-1	dissoziiert nicht in wässriger Lösung, in Gegenwart von $\text{F}^-$ , Bildung von $\text{AlF}_6^{3-}$ .
$\text{AlNaSiO}_3\text{H}_2$	1344-00-9	nicht stöchiometrisch, nicht wasserlöslich, Aufschlämmung stark basisch
$\text{AlO}_2\text{Na}$ $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1302-42-7	$\text{Al(OH)}_4\text{Na}$ , basisch
$\text{Al(OH)}_4\text{Na}$ (Formel aus ESIS: $\text{NaAlO}_2$ )	11138-49-1	$\text{Al(OH)}_4\text{Na}$ , basisch

### 1.2 Speziation von Aluminium in Wasser

Das Verhalten von Aluminium in der Umwelt ist geprägt von drei wichtigen Eigenschaften [1]:

- Bildung amphoterer Hydroxide, die in sauren und in basischen Wässern leicht löslich sind;
- Bildung stabiler Komplexe mit anderen Wasserinhaltsstoffen;
- Tendenz zur Polymerisierung, d.h. Bildung von Kolloiden.

Von besonderer Bedeutung für die Speziation von Aluminium sind:

- pH-Wert
- andere Wasserinhaltsstoffe

Freie Aluminium-Kationen liegen in natürlichen Gewässern praktisch nicht vor, sondern hydrierte Komplexe  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , die pH-abhängig zu diversen monomeren Aluminiumhydroxiden hydrolysieren [1]:

pH < 5:  $\text{Al}^{3+}$   
 pH 5 – 5,4:  $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$   
 pH 5,5 – 5,9:  $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$   
 pH 5,9 – 6,1:  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$   
 pH > 6,1:  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$

Die pH-Abhängigkeit der gelösten Konzentrationen von Al-Spezies (Abb. 1, modifiziert nach Wauer [2]) bedeutet, dass nur bei Unterschreitung von pH 5,5 (z.B. in übersäuerten Gewässern) monomere positiv geladene Al-Hydroxo-Spezies in Konzentrationen > 1 µg Al/L auftreten. Zwischen pH 5,5 und 7 (z.B. Weichwässer) haben die gelösten Spezies ein Konzentrationsminimum, es liegt hauptsächlich festes  $\text{Al}(\text{OH})_3$  vor. Ab pH 7 (z.B. kalkreiche Oberflächengewässer) treten keine positiv geladenen Hydroxide auf.

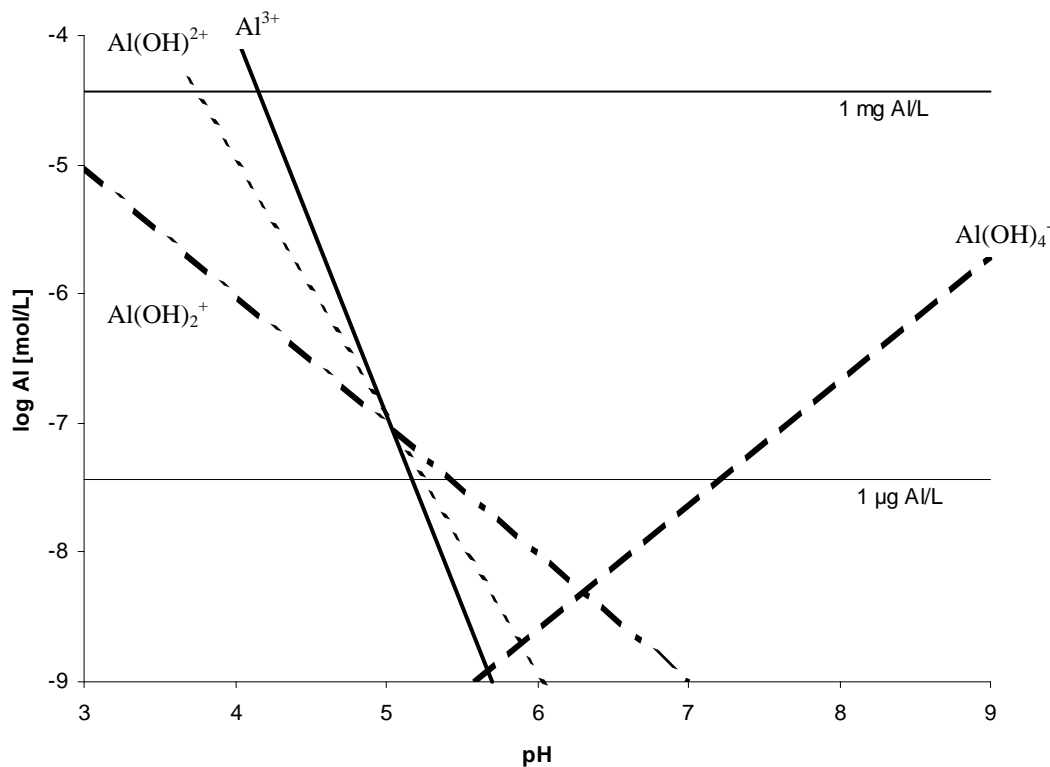


Abb 1. Konzentration von geladenen Aluminium-Spezies in Abhängigkeit vom pH-Wert. Zur Orientierung wurden Konzentrationsniveaus von 1 mg/L bzw. 1 µg/L dargestellt (modifiziert nach Wauer [2]).

Zusätzlich erfolgt Komplexbildung von Aluminium-Spezies auch mit Fluorid, Sulfat und Phosphat, wobei die Aluminium-Fluorid-Komplexe ( $\text{AlF}^{2+}$ ,  $\text{AlF}_2^+$ ) in sauren Gewässern vorherrschend sind. Das Ausmaß der Komplexbildung mit diversen organischen Wasserinhaltsstoffen, z.B. Huminsäuren, korreliert mit dem DOC des Wassers.

### 1.3 Analytik von Aluminium in Wasser

Aluminium liegt in natürlichen Gewässern nicht als eindeutig definierter Stoff vor, sondern als lokal variable Gemische diverser Komplexe, deren Zusammensetzung bestimmt wird von:

- pH-Wert
- Säurekapazität
- DOC
- Temperatur

Weil eine spezies-spezifische Analytik dieser Gemische von Aluminium-Komplexen zumeist aufwendig und teuer ist, bietet sich eine Analytik von (Teilmengen) der Gesamt-Aluminiumkonzentration an:

- Gesamt-Aluminium: Die Element-Bestimmung anhand der unfiltrierten Proben mittels ICP oder Graphitrohr-AAS ist die preiswerteste Alternative und liefert alle Al-Verbindungen ohne Berücksichtigung der Bioverfügbarkeit, d.h. diese Werte sind höher als die Menge der tatsächlich wirksamen Al-Komplexe. Wenn die Ergebnisse dieser Analytik unterhalb des entsprechenden Qualitätskriteriums liegen, liegt keine Gefährdung vor.
- Gelöstes Aluminium: Die Element-Bestimmung anhand der (vor Ort) filtrierten (0,45 µm) Proben mittels ICP oder Graphitrohr-AAS liefert gelöste und mikrokolloide Aluminium-Spezies, bei denen eine Verfügbarkeit für toxische Wirkungen anzunehmen ist. Dieser Wert kann die Menge der tatsächlich wirksamen AL-Komplexe sowohl unter- als auch überschätzen, es ist aber von einem Fehler < 50 % auszugehen.
- Extrahierbares Aluminium: Die Element-Bestimmung, z.B. mit ICP-MS, anhand von Probenextrakten, z.B. Oxinaten, liefert die anteiligen Fraktionen labiler und nicht-labiler Al-Spezies, z.B. die verschiedenen Hydroxidkomplexe. Alternativ kann eine (bisher nicht standardisierte) photometrische Bestimmung verschiedener Aluminium-Spezies mit kinetischer Diskriminierung durch Komplexbildner, z.B. Pyrocatecholviolett, mittels FIA (Flow Injection Analyzer) erfolgen [2].

Die Bestimmung der extrahierbaren Aluminium-Spezies soll die tatsächliche chemische Zusammensetzung der bioverfügbaren Anteile der Proben wiedergeben, ist aber mit dem Nachteil behaftet, dass die Ergebnisse (i) nicht absolut sondern operational definiert sind, (ii) für jeden pH-Bereich auf die vorliegenden Al-Spezies optimiert werden müssen und (iii) bisher nur auf die Situation bei sehr niedrigen pH-Werten fokussiert sind. Die physikalisch-mechanischen Wirkungen von mikrokolloidalem Aluminium werden dabei vernachlässigt.

Die Bestimmung von extrahierbaren Aluminium-Spezies ist wegen des Fehlens standardisierter Methoden und des Mehraufwands bei Probenahme und Analytik in der Gewässerüberwachung *nicht praktikabel*.

### 1.4 Bewertung von Aluminium in Wasser

Weil Aluminium nicht als eindeutig definierter Stoff vorliegt, sondern als lokal variable Gemische diverser Komplexe, ergeben sich für die Bewertung einige Schwierigkeiten:

- Die pH-Abhängigkeit der Speziation des Aluminiums (siehe 1.2) erfordert individuelle Umweltqualitätsnormen für drei pH-Bereiche, die die unterschiedlichen Wirkprinzipien darstellen:
  - pH < 5,5: vorwiegend positiv geladene Aluminiumhydroxid- und Aluminiumfluorid-Komplexe, nur in diesem pH-Bereich liegen erhebliche Anteile als freie Al<sup>3+</sup>-Kationen vor;
  - pH 5,5 – 7: vorwiegend ungeladene Aluminiumkomplexe und Mikrokolloide (Achtung: diese haben ein völlig anderes Wirkprinzip als ionische Komplexe!);
  - pH > 7: vorwiegend negativ geladene Aluminiumhydroxid-Komplexe.

- Fast alle vorliegenden Befunde beziehen sich auf die Toxizität von Aluminium im Hinblick auf seine mögliche Mobilisierung aus der Lithosphäre durch die Übersäuerung von Gewässern. Informationen zu Wirkungen unter 'normalen' Bedingungen liegen kaum vor.
- Die gleichzeitig in unterschiedlichen Mengen vorliegenden verschiedenen Aluminium-Komplexe tragen in unterschiedlichem Ausmaß zur Gesamt-Toxizität bei, wobei dem  $\text{Al}^{3+}$ -Kation die stärkste Wirkung zugeschrieben wird [3,1]. Dabei ist zu beachten, dass freie  $\text{Al}^{3+}$ -Kationen nur bei pH-Werten  $< 5,5$  in erheblichen Anteilen vorliegen. Unter diesen pH-Bedingungen werden Organismen auch durch das saure Medium geschädigt, d.h. die beobachteten Wirkungen beruhen auf einer Kombination der Stressoren pH-Wert und  $\text{Al}^{3+}$ -Kation.
- Die Bioverfügbarkeit der verschiedenen Aluminium-Spezies muss pH-abhängig differenziert betrachtet werden: Während die adversen Effekte bei pH-Werten unter 5,5 und über 7 vorwiegend durch interne (intrazelluläre) Konzentrationen löslicher Al-Spezies hervorgerufen werden, handelt es sich im pH-Bereich zwischen 5,5 und 7 vorwiegend um externe (physikalische) Interaktionen mit Kiemenoberflächen, die nicht mit den Methoden der klassischen Toxikologie quantifiziert werden können. Daraus ergibt sich, dass die wirksamen Aluminium-Fractionen größer als die internen Body-Burden, aber kleiner als die Gesamt-Konzentration im Gewässer sein können.
- Die Bewertung der physikalisch-mechanischen Effekte von Al-Mikrokolloiden, die nur eine geringe Wasserlöslichkeit und Membrangängigkeit aufweisen, sollte analog zu gallertartigen  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Kolloiden, die bei Fischen durch eine Verstopfung der Kiemen und der Poren bei Fischeiern zum Ersticken von Organismen führen könnten [4], erfolgen.
- Für die intrinsischen und externen (physikalischen) toxischen Wirkungen von Gemischen verschiedener Aluminium-Spezies kann nicht von einer (Quasi-)Additivität im Zusammenspiel mit pH-Effekten ausgegangen werden. Dies ist von besonderer Bedeutung im Hinblick auf die Notwendigkeit differenzierter Umweltqualitätsnormen, die das Zusammenwirken der multiplen Stressoren abbilden sollen, welches aber noch nicht mit entsprechender Genauigkeit verstanden ist und daher noch nicht modelliert werden kann.

## 2 Vorschlag für eine Umweltqualitätsnorm

### 2.1 Schutzgutübergreifende Umweltqualitätsnorm (UQN)

Schutzgut	JD-UQN	ZHK-UQN	Anmerkung
Binnenoberflächengewässer (Flüsse und Seen)	50 µg/L	250 µg/L	Vorläufiger Wert
Sonstige Oberflächengewässer (Küsten-, Übergangs- und Hoheitsgewässer)	50 µg/L	250 µg/L	Vorläufiger Wert

JD: Jahresdurchschnitt; ZHK: zulässige Höchstkonzentration

### 2.2 Spezifische Umweltqualitätsnorm (UQN)

Schutzgut	UQN	Anmerkung
Aquatische Lebensgemeinschaften (Süßwasser)	JD-UQN: 50 µg/L ZHK-UQN: 250 µg/L	Siehe 8.1
Aquatische Lebensgemeinschaften (Küsten- und Übergangsgewässer)	JD-UQN: 50 µg/L ZHK-UQN: 250 µg/L	Siehe 8.1
Benthische Lebensgemeinschaften	Mangels Daten kann ein vorläufiger UQN-Vorschlag nicht abgeleitet werden.	Siehe 8.2
Secondary poisoning	UQN <sub>biota.Top Predators</sub> : 13 mg/kg	Siehe 8.3
Fischkonsum	Mangels Daten kann ein vorläufiger UQN-Vorschlag nicht abgeleitet werden.	Siehe 8.4
Trinkwasserversorgung	UQN <sub>dw</sub> : 200 µg/L	Siehe 8.5, entspricht Leitwert WHO [5]

## 3 Allgemeine Stoffinformationen

### 3.1 Klassifikation und Kennzeichnung

R-Satz und Kennzeichnung	Quelle
Beispiel: Aluminiumnitrat: O, Xi, R8, R 36/38 Beispiel: Aluminiumsulfat: nicht kennzeichnungspflichtig Beispiel Aluminiumchlorid: C, R34 Beispiel: Aluminiumfluorid: Xn, R22, R 36/37/38	Gestis [6]
Beispiel Aluminiumchlorid: H314	<a href="http://www.ghs-konverter.de">http://www.ghs-konverter.de</a>

### 3.2 Verfügbare Qualitätsanforderungen für Oberflächengewässer

Land	Status	Schutzgut	Bezeichnung	Wert	Bemerkung	Quelle
WHO	Guideline	Trinkwasser	IG	0,2 mg /L	Al gesamt	WHO [5]
D	QS	Trinkwasser	GW	0,2 mg /L	Al gesamt	ETOX [7]
Canada	Water Quality Criteria	Trinkwasser	WQC	0,2 mg /L	Al gelöst	BC [8]
Canada	Water Quality Criteria (Maximum)	Aquat. Lebensgemeinschaften Süßwasser	WQC-max	0,1 mg /L	Al gelöst pH > 6,5	BC [8]
Canada	Water Quality Criteria (Maximum)	Aquat. Lebensgemeinschaften Süßwasser	WQC-max	$e(1.209 - 2.426 (\text{pH}) + 0.286 K)$ mit $K = (\text{pH})^2$ [mg /L]	Al gelöst pH < 6,5	BC [8]
UK	PNEC-Vorschlag	Süßwasser, akut	PNEC	0,25 µg/L	Nicht verabschiedet, nicht meßbar	UK [3]
UK	PNEC-Vorschlag	Salzwasser, akut	PNEC	0,025 µg/L	Nicht verabschiedet, nicht meßbar	UK [3]
Canada	Water Quality Criteria (30 d Durchschnitt)	Aquat. Lebensgemeinschaften Süßwasser	WQC-30d	0,05 mg /L	Al gelöst pH > 6,5	BC [8]
Canada	Water Quality Criteria (30 d Durchschnitt)	Aquat. Lebensgemeinschaften Süßwasser	WQC-30d	$e(1.6 - 3.327 (\text{median pH}) + 0.402 K)$ mit $K = (\text{median pH})^2$ [mg /L]	Al gelöst pH < 6,5	BC [8]
USA	QC	Aquat. Lebensgemeinschaften Süßwasser	CCC	87 µg/L	Al gesamt	ETOX [7]
USA	QC	Aquat. Lebensgemeinschaften Süßwasser	CMC	750 µg/L	Al gesamt	ETOX [7]
UK	PNEC-Vorschlag	Süßwasser, chronisch	PNEC	0,05 µg/L	Nicht verabschiedet, nicht meßbar	UK [3]
UK	PNEC-Vorschlag	Salzwasser, chronisch	PNEC	0,005 µg/L	Nicht verabschiedet, nicht meßbar	UK [3]
Canada	Water Quality Criteria (Maximum)	Bewässerung, Tierversorgung	WQC-max	5 mg /L	Al gelöst	BC [8]
UK	PNEC-Vorschlag	Secondary poisoning	PNEC	0,4 µg/L	Nicht verabschiedet, nicht meßbar	UK [3]

### 3.3 Wirkungsweise und Verwendung

**Wirkweise:** Trotz seiner großen natürlichen Verbreitung hat Aluminium keine bekannte essentielle biologische Funktion [2]. Für Fische wurde eine pH-abhängige Interaktion mit dem Kiemenepithel beschrieben sowie Wirkungen auf den intrazellulären Phosphormetabolismus und die Hemmung des Glukosestoffwechsels in Algen [3].

**Verwendung:** Aluminiumverbindungen sind natürliche Bestandteile (~8%) der Erdkruste und werden nur zu einem geringen Teil durch anthropogene Aktivitäten, z.B. Aluminiumproduktion und -verarbeitung, Wasseraufbereitung (Flockung), Verwendung als Additive in Zement, Gummi, Farben, in Gewässer eingetragen [5].

#### Stoffrechtliche Regelungen:

Beispiel: Aluminiumsulfat: WGK: 1 [6]

Beispiel: Aluminiumchlorid: WGK: 1 [6]

## 4 Physikalisch-chemische Stoffeigenschaften

Eigenschaft		Quelle
Wasserlöslichkeit	unlöslich (massives Aluminium)	UK [3]
	419 g/L (Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	Gestis [6]
	5,6 g/L (25 °C) (AlF <sub>3</sub> )	UK [3]
Dichte	2,708 g/cm <sup>3</sup> (massives Aluminium)	WHO [5]
	880 kg/m <sup>3</sup> (Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	Gestis [6]
Dampfdruck	nicht flüchtig	UK [3]
Henry-Konstante	---	

## 5 Verhalten und Verbleib in der Umwelt

Eigenschaft		Quelle
<b>Biotischer und abiotischer Abbau</b>		
Hydrolytische Stabilität (DT50)	---	
Photostabilität (DT50)	---	
Leicht biologisch abbaubar (ja/nein)	---	
Metabolite	---	
<b>Sorptionsverhalten</b>		
log K <sub>ow</sub>	---	
K <sub>oc</sub>	---	
K <sub>d</sub>	---	
<b>Bioakkumulation</b>		
BCF (Bikonkonzentration)	76 – 364	UK [3]
BAF (Bioakkumulation)		
BMF (Biomagnifikation)		



## 6 Wirkungsdaten

### 6.1 Aquatischen Organismen

Die vorliegenden Befunde zur aquatischen Toxizität von Aluminium-Spezies (Anhang 1) weisen eine deutliche pH-Abhängigkeit auf (Abb. 2), die dem Gang der Speziation von Aluminium in Wasser (Abb. 1) entspricht.

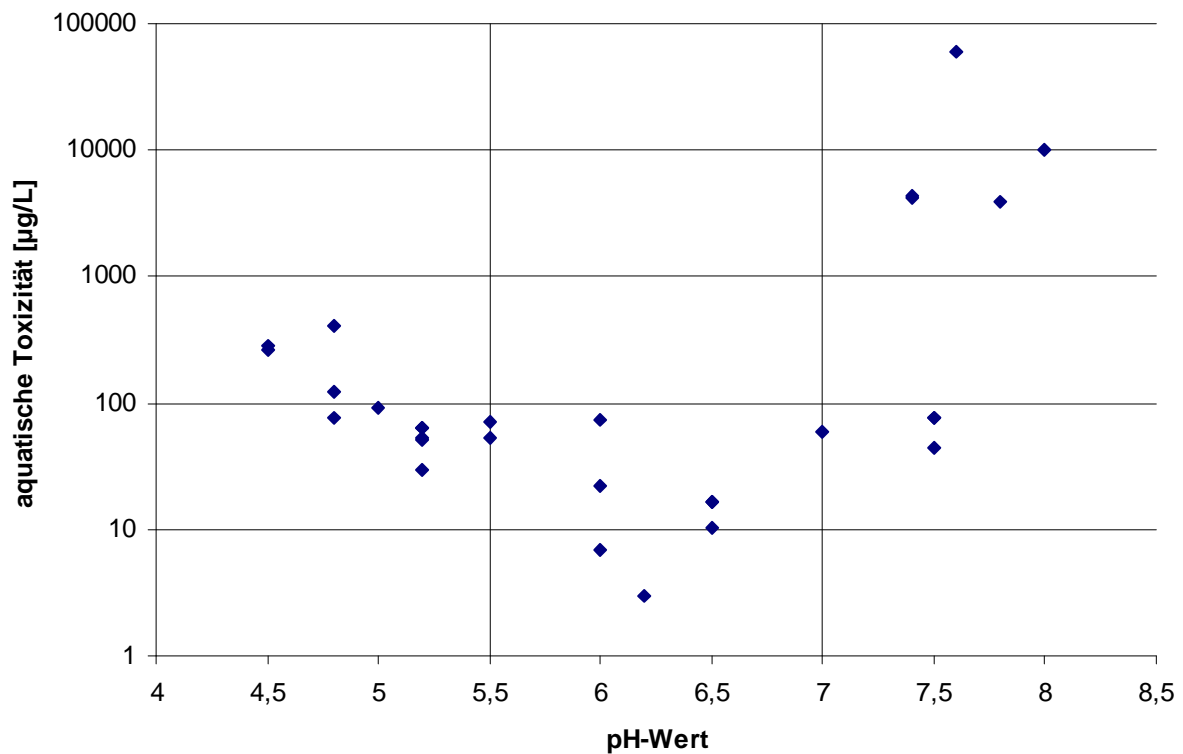


Abb 2. pH-abhängige Verteilung von Wirkungsdaten für den aquatischen Bereich.

Die Wirkungsdaten für lösliche Aluminium-Spezies sind im folgenden differenziert für die pH-Bereiche < 5,5, 5,5 bis 7,0 und > 7,0. Bemerkenswert ist, dass einige Wirkungsdaten auf Toxizitäten im Bereich der natürlichen Hintergrundkonzentrationen, z.B. in UK durchschnittlich 6 µg/L [3], hinzuweisen scheinen. Derartige Befunde können für reale Gewässer nicht relevant sein, auch wenn die Studien inhärent valide sind. Im Hinblick auf eine sinnvolle Umsetzbarkeit werden entsprechende Wirkungsdaten in Kapitel 6 aufgelistet, aber nicht zur Ableitung von Qualitätsnorm-Vorschlägen verwendet.

**pH < 5,5:** Zur Abschätzung der aquatischen Toxizität des Aluminium-Kations bei pH-Werten unter 5,5 liegen Testdaten zur akuten und chronischen Wirkung auf Fische und Algen vor. Die Werte sind überraschend homogen und variieren über Spezies und Endpunkte nur um einen Faktor von ca. 10. Der niedrigste Wert ist eine 42d NOEC (Mortalität) für *Salmo salar* von 30 µg/L bei pH 5,2 (bewertet als Klimisch 2 in [3]).

**pH 5,5 bis 7,0:** Zur Abschätzung der aquatischen Toxizität von Aluminium-Spezies bei pH-Werten zwischen 5,5 und 7 liegen Testdaten zur akuten und chronischen Wirkung auf Fische, Algen und Amphibien vor. Die Werte streuen deutlich und es erscheint zumindest teilweise zweifelhaft, ob die begleitende Analytik die tatsächlich wirksamen Al-Spezies in diesem pH-Bereich (ungeladene Aluminiumkomplexe und Mikrokolloide) erfasst hat. Die niedrigsten Werte sind eine 48h EC50 (Vermehrung) für *Chlorella pyrenoidosa* von 3 µg/L bei pH 6,2 (bewertet als Klimisch 2 in [3]) und eine 96h EC50 (Vermehrung) für *Chlorel-*

*la pyrenoidosa* von 7 µg/L bei pH 6,0 (bewertet als Klimisch 1 in [3]). Weitere als valide bewertete Daten liegen deutlich höher, z.B. aus der gleichen Studie eine 96h EC50 (Vermehrung) für *Chlorella pyrenoidosa* von 53 µg/L bei pH 5,5 [9].

**pH > 7,0:** Zur Abschätzung der aquatischen Toxizität von Aluminium-Spezies bei pH-Werten über 7,0 liegen Testdaten zur akuten und chronischen Wirkung auf Fische und Kleinkrebse vor. Die Werte sind deutlich höher und variieren über Spezies und Endpunkte um einen Faktor von ca. 1000. Die niedrigsten Werte für gesamt gelöstes Aluminium sind drei 96h NOECs zwischen ca. 80 und 115 µg/L für *Lepomis machrochirus*, *Ictalurus punctatus* und *Pimeplales promelas* [10].

Anmerkung: Es wurden auch Toxizitätsdaten berücksichtigt, die für diese pH-Bereiche mit löslichen Aluminiumsalzen bestimmt wurden und für die nur nominale Konzentrationen angegeben wurden (Begründung: Das gesamte Testmaterial sollte in Form löslicher und/oder bioverfügbarer Aluminium-Komplexe während der Tests vorliegen). Dies betrifft vornehmlich die Daten, die bei pH > 7,0 bestimmt wurden.

## 6.2 Sedimentorganismen

Für Aluminium liegen keine belastbaren Testdaten zu akuten oder chronischen Wirkungen auf Sedimentorganismen vor.

## 6.3 Nahrungskette Fisch – Vogel oder Säugetier (Secondary poisoning)

Die Relevanz des Schutzguts „Anreicherung entlang von Nahrungsketten“ ist für Aluminium gegeben. Weil der Triggerwert von BCF  $\geq 100$  erreicht ist [3], kann eine Anreicherung entlang von Nahrungsketten Fisch – Vogel oder Säugetier (secondary poisoning) nicht ausgeschlossen werden.

Es liegen zuverlässige Studien mit Ratten vor, bei denen Auswirkungen auf die Reproduktion mit einem LOAEL-Wert von 13 mg Al/kg bw/day beobachtet wurden [5,3].

## 7 Wirkung auf die menschliche Gesundheit

Die Klassifizierung und Kennzeichnung von einigen Aluminium-Verbindungen, z.B. Aluminiumnitrat (CAS 13473-90-0) als R 8 (Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen), R 36/38 (Reizt die Augen und die Haut) liefert Hinweise auf Wirkungen auf die menschliche Gesundheit.

Humantoxikologisch begründete Schwellenwerte liegen für Aluminium und/oder seine löslichen Verbindungen nicht vor.

## 8 Berechnung der Umweltqualitätsnormen

### 8.1 Berechnung der Umweltqualitätsnorm zum Schutz der aquatischen Organismen

Die Ableitung von Umweltqualitätsnorm-Vorschlägen für aquatische Lebensgemeinschaften (Süßwasser, Salzwasser) sollte, bei Vorliegen genügender Daten, die folgenden drei Verfahren verwenden [11]:

1. Deterministisches Verfahren (Sicherheitsfaktor);
2. Probabilistisches Verfahren (SSD);
3. Feldstudien und Mesokosmen.

Die Datenlage erlaubt für Aluminium innerhalb der drei relevanten pH-Bereiche nur die Anwendung der deterministischen Methode, doch die in Folgenden tabellarisch zusammengefassten Ergebnisse sprechen gegen eine sinnvolle Umsetzung.

pH-Bereich	niedrigster Wirkungswert	minimaler Sicherheitsfaktor gemäß [11]	berechnete PNEC	Begründung der Ablehnung der berechneten PNEC
< 5,5	42d NOEC (Mortalität) für <i>Salmo salar</i> von 30 µg/L bei pH 5,2 (bewertet als Klimisch 2 in [3])	50 (chron. NOEC nur für Fische; EC30 für Algen)	0,6 µg Al/L	- unterhalb der natürlichen Hintergrundkonzentration - nicht messbar
5,5 – 7,0	48h EC50 (Vermehrung) für <i>Chlorella pyrenoidosa</i> von 3 µg/L bei pH 6,2 (bewertet als Klimisch 2 in [3])	10 (chron. NOEC für Fische und Amphibien; EC30 für Algen)	0,3 µg Al/L	- unterhalb der natürlichen Hintergrundkonzentration - nicht messbar
> 7,0	96h NOEC von 78,6 µg/L für <i>Lepomis machrochirus</i> [10].	100 (NOEC nur für Fische)	0,8 µg/L	- unterhalb der natürlichen Hintergrundkonzentration - nicht messbar

Die jeweils mit minimalen Sicherheitsfaktoren berechneten PNEC-Werte [11] sind für die drei relevanten pH-Bereiche erstaunlich konsistent, aber in der Praxis aus zwei Gründen nicht umsetzbar:

1. Die UQN-Vorschläge liegen im Bereich der üblichen Bestimmungsgrenze der Elementanalytik für Aluminium von 1 µg Al/L und sind derzeit nicht im Routine-Betrieb messbar.
2. Die UQN-Vorschläge liegen unterhalb der natürlichen Hintergrundkonzentrationen von 1 – 10 µg Al/L, z.B. in UK durchschnittlich 6 µg Al/L [3].

Während die analytischen Schwierigkeiten überwindbar erscheinen, ist die Überlappung der so berechneten PNEC-Werte mit den natürlichen Hintergrundkonzentrationen prohibitiv. Es ist davon auszugehen, dass die verwendeten Wirkungsdaten möglicherweise Artefakte sind, die durch den Bezug auf die falsche Aluminium-Spezies entstanden sein könnten. Die entsprechenden Studien mögen inhärent valide sein, sind aber für die Bewertung von Gewässern nicht relevant.

Zur Überwindung der aufgezeigten Schwierigkeiten wird empfohlen:

1. Identifizierung der multiplen Wirkmechanismen von Aluminium-Spezies auf aquatische Organismen unter Berücksichtigung der pH-Abhängigkeit;
2. Identifizierung der jeweils wirksamen multiplen Aluminium-Spezies unter Berücksichtigung der pH-Abhängigkeit;
3. Bestimmung des Ausmaßes der multiplen Wirkungen der verschiedenen Aluminium-Spezies auf aquatische Organismen unter Berücksichtigung der pH-Abhängigkeit;
4. Bestimmung der (Nicht-)Additivität der intrinsischen und externen (physikalischen) toxischen Wirkungen von Gemischen verschiedener Aluminium-Spezies unter Berücksichtigung der pH-Abhängigkeit;
5. Ableitung differenzierter Umweltqualitätsnormen für Aluminium unter Berücksichtigung der pH-abhängigen Speziation.

Als pragmatische Übergangslösung wird vorgeschlagen, das von Environment Canada 2001 überarbeitete Qualitätskriterium für chronische Wirkungen auf limnische Lebensgemeinschaften von 50 µg Al/L [8] als Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm (JD-UQN) für

aquatische Lebensgemeinschaften zu übernehmen. Der Wert für den ZHK-UQN-Vorschlag wird um einen Faktor von 5 höher angesetzt und beträgt 250 µg Al/L. Diese Werte relativ zu den vorliegenden Wirkungsdaten und dem Trinkwasserleitwert der WHO von 200 µg Al/L [5] sind in Abb. 3 dargestellt.

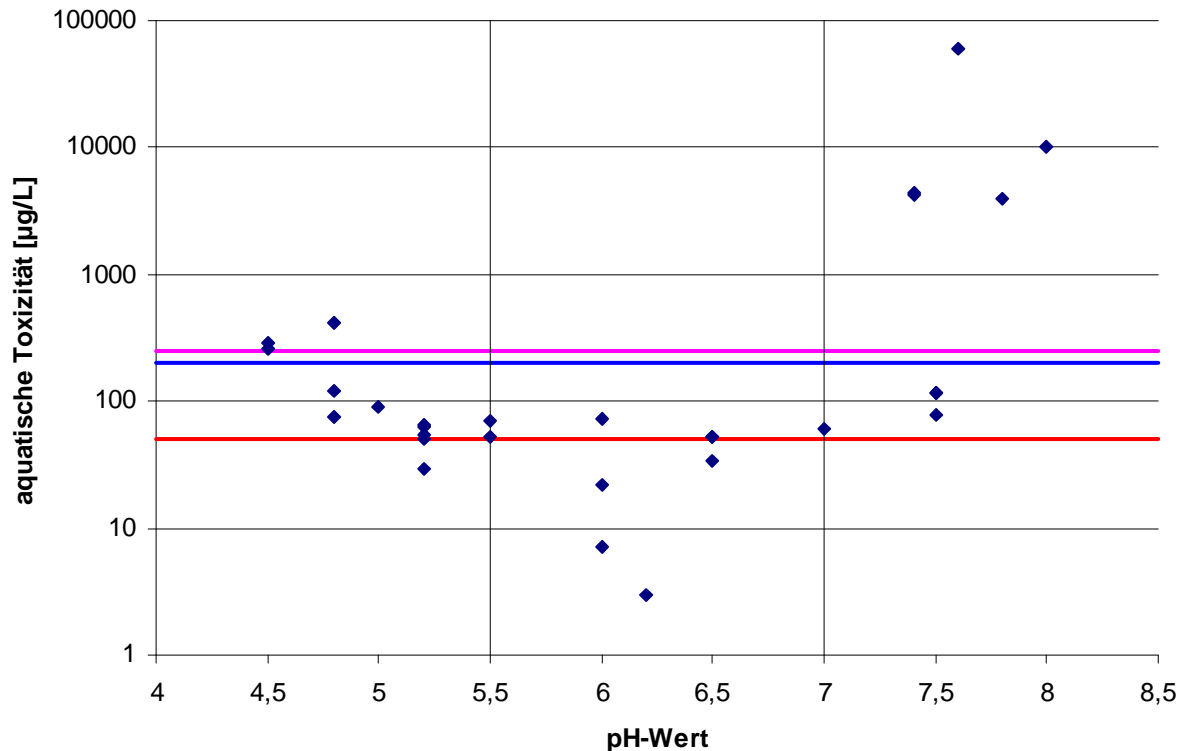


Abb 3. JD-UQN von 50 µg Al/L [8] (rote Linie), ZHK-UQN-Vorschlag von 250 µg Al/L (rosa Linie) und Trinkwasserleitwert der WHO von 200 µg Al/L [5] (blaue Linie) relativ zu den vorliegenden Wirkungsdaten für Aluminium.

In Anbetracht der Datenlage wird auf eine Differenzierung der UQN-Vorschläge für Binnenoberflächengewässer (Flüsse und Seen) und sonstige Oberflächengewässer (Küsten-, Übergangs- und Hoheitsgewässer) verzichtet.

Mit fortschreitender Überprüfung, Überarbeitung und Ergänzung der vorliegenden Toxizitätsdaten hinsichtlich des effektiven Wirkprinzips ist es vorstellbar, die UQN-Vorschläge pH-abhängig anzuheben. In Abb. 4 ist der Verlauf für einen JD-UQN-Vorschlag exemplarisch skizziert.

## 8.2 Berechnung der Umweltqualitätsnorm zum Schutz der Sedimentorganismen

Auf einen Vorschlag für eine Umweltqualitätsnormen für Sedimentorganismen muss mangels geeigneter Daten verzichtet werden.

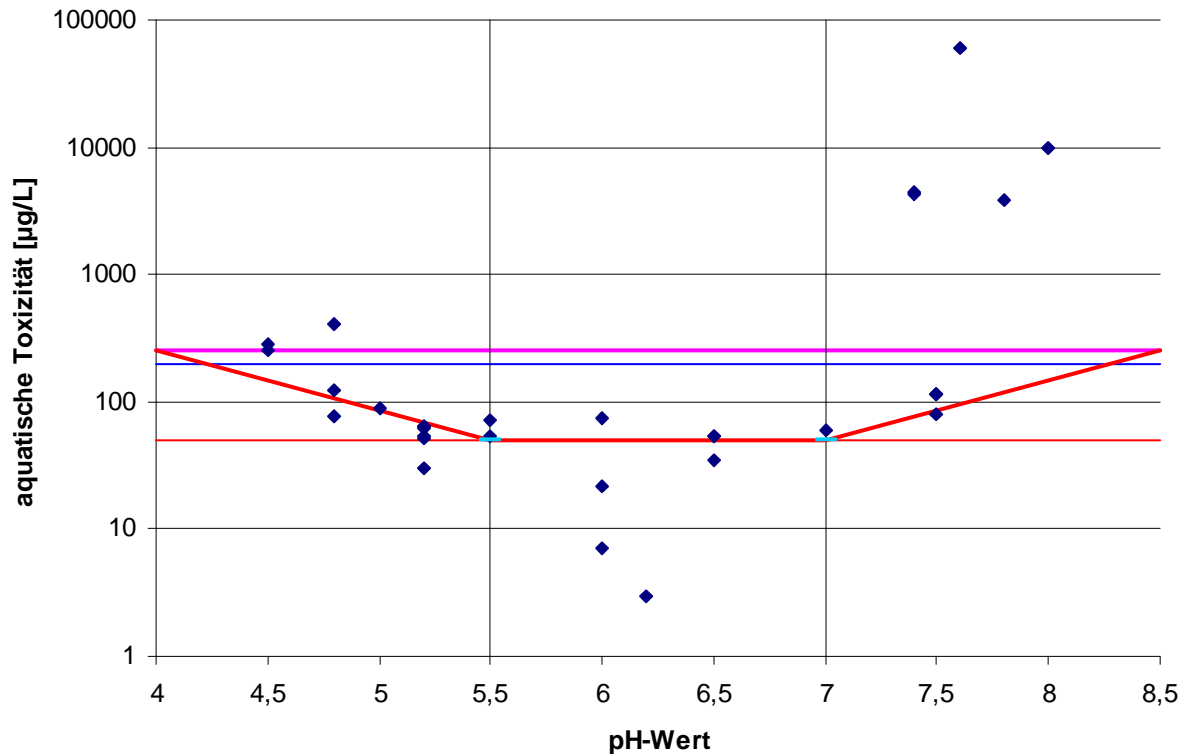


Abb 4. Vorschlag für eine pH-abhängige JD-UQN (rote Linie) relativ zum ZHK-UQN-Vorschlag von 250 µg Al/L (rosa Linie), Trinkwasserleitwert der WHO von 200 µg Al/L [5] (blaue Linie) und den vorliegenden Wirkungsdaten für Aluminium.

### 8.3 Berechnung der Umweltqualitätsnorm Schutz von „fischfressenden“ Tierarten

Studien mit Ratten, bei denen Auswirkungen auf die Reproduktion mit einem LOAEL-Wert von 13 mg Al/kg bw/day beobachtet wurden [5,3], wurden als Basis für die Berechnung der Umweltqualitätsnorm zum Schutz von „fischfressenden“ Tierarten ausgewählt. Gemäß Draft technical guidance for deriving environmental quality standards [11] ist die folgende Formel zur Umrechnung anzuwenden:

$$NOEC_{oral} = NOAEL_{oral} \frac{bw}{DFI}$$

mit: NOEC<sub>oral</sub> = No observed Effect Concentration [mg kg<sup>-1</sup> food]  
 NOAEL<sub>oral</sub> = No Observed Adverse Effect Level [mg bw<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>]  
 DFI = Daily Food Intake [g food d<sup>-1</sup>]  
 bw = body weight [g bw]

Für den Term bw/DFI sind die folgenden Default-Werte angegeben [11]:

Tabelle der Umrechnungsfaktoren von NOAEL (dose) zu NOEC (concentration) für Toxizitätsstudien mit Säugetieren:

Species	Age/study	Conversion factor (bw/DFI)
Rat	28 d and 90 d	10
Rat	Two-generation study first mating	12.5
Rat	Two-generation study overall (females)	8.33
Mouse	28 d and 90 d	5.0
Dog	adult/all	40.0

Bei Verwendung des NOAEL-Werts von 13 mg/kg/d und dem für Ratten angegebenen Umrechnungsfaktor von 10 ergibt sich eine NOEC von 130 mg/kg Futter.

Gemäß Draft technical guidance for deriving environmental quality standards [11] kann die  $UQN_{\text{biota.Top Predators}}$  anhand der folgenden Formel berechnet werden:

$$QS_{\text{biota.Top Predators}} = \frac{TOX_{\text{oral}}}{AF_{\text{oral}}}$$

Für  $TOX_{\text{oral}}$  wird der NOEC-Wert von 130 mg/kg Futter eingesetzt, als  $AF_{\text{oral}}$  wird für Ableitungen auf der Basis von chronischen Studien mit Säugetieren ein Faktor von 10 empfohlen. Damit ergibt sich für Aluminium ein Vorschlag für eine  $UQN_{\text{biota.Top Predators}}$  von 13 mg/kg. Für die  $UQN_{\text{biota.Top Predators}}$  von 13 mg/kg kann mit den angegebenen BCF-Werten von 76 – 364 L/kg eine korrespondierende Wasserkonzentration von etwa 35 bis 170 µg/L berechnet werden. Diese Übertragung bedarf allerdings der Überprüfung, da bei Metallen der BCF von der Testkonzentration abhängig ist.

#### 8.4 Berechnung der Umweltqualitätsnorm für den Fischkonsum

Auf einen Vorschlag für eine Umweltqualitätsnormen für Fischkonsum muss mangels geeigneter Daten verzichtet werden.

#### 8.5 Umweltqualitätsnorm zum Schutz der Trinkwasserversorgung und des Trinkwassers

Für Aluminium liegt ein Leitwert der WHO zum Schutz der Trinkwasserversorgung von 200 µg Al/L vor [5].

#### 8.6 Schutzgutübergreifende Umweltqualitätsnorm

In Anbetracht der Datenlage werden die pragmatischen UQN-Vorschläge für aquatische Lebensgemeinschaften vorläufig auch als schutzgutübergreifende Umweltqualitätsnorm empfohlen.

## 9. Literatur

- [1] Butcher, G. A. (1988). Water quality criteria for aluminum technical appendix.
- [2] Wauer, G. (2006). Der Einfluss von Fällmittelkombinationen auf die P-Retention in Sedimenten geschichteter Seen. <http://edoc.hu-berlin.de/dissertationen/wauer-gerlinde-2006-10-17/HTML/front.html>. Humboldt-Universität zu Berlin,
- [3] Crane, M., Atkinson, C., Comber, S., Sorokin, N. (2007). Proposed EQS for Water Framework Directive Annex VIII substances: aluminium (inorganic monomeric). Environment Agency, UK,
- [4] Pacheco, M. A. W., Linton, T. K. (2005). Indirect effects of contaminants are here to stay. SETAC Globe, 6, 29-40.
- [5] WHO (1997). Environmental Health Criteria (EHC) 194: Aluminium. International Programme on Chemical Safety (IPCS), <http://www.who.int/ipcs/publications/ehc/en/>. Geneva.
- [6] DGUV (2009). GESTIS Stoffdatenbank. <http://www.dguv.de/bgja/stoffdatenbank>.
- [7] UBA (2009). ETOX. <http://webetox.uba.de/webETOX/index.do>. Umweltbundesamt, Berlin, Germany.
- [8] Butcher, G. A. (2001). Water quality criteria for aluminum. Updated: August 7, 2001,
- [9] Parent, L., Campbell, P. G. C. (1994). Aluminium bioavailability to the green algae *Chlorella pyrenoidosa* in acidified synthetic soft water. Environ. Toxicol. Chem., 13, 587-598.
- [10] Palmer, R. E., Klauda, R. J., Lewis, T. E. (1988). Comparative sensitivities of bluegill, channel catfish and fathead minnow to pH and aluminum. Environ. Toxicol. Chem., 7, 505-516.
- [11] Anonymus (2009). Chemicals and the water framework directive: Draft technical guidance for deriving environmental quality standards.