

Bor

 Ableitung einer Geringfügigkeitsschwelle zur Beurteilung von Grundwasserverunreinigungen

ID U12-S5-N02

VORKOMMEN UND VERWENDUNG VON BOR IN DER UMWELT - BOR IN MINERALIEN

Bor ist als Bestandteil der Borsäure (H_3BO_3) und der Minerale Borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$), Kernit und Turmalin in der Umwelt weit verbreitet. Turmalin ist z.B. ein Alumosilikat mit bis zu 10 % Bor, welches häufig auch in baden-württembergischen Ton-, aber auch in Sandsteinen als akzessorisches Schwermineral vorkommt (z.B. Keuper, Mitteljura; Schilfsandstein, Heilbronner Sandstein, Donzdorfer Sandstein). Außerdem findet sich das Element in Glimmer, Hornblenden und kalk- oder dolomithaltigen Fest- und Lockergesteinen. Wegen seines natürlichen Vorkommens in meist geringen Mengen wird Bor auch als Spurenstoff bezeichnet. Die höchsten Borgehalte weisen Tonsteine auf. Sandsteine enthalten wenig Bor (LfU, 1998).

VERWENDUNG VON BOR

Elementares Bor und seine Carbide werden in Verbundmaterialien und in Speziallegierungen eingesetzt. Bornitride sind wichtige Schleifmittel. Borsalze verwendet man als Katalysatoren bei der Herstellung von Magnesiumlegierungen, in der Metallveredelung und als Raketentreibstoffe. Borhydride finden eine verbreitete Anwendung als Reduktionsmittel. Auch bei der

Glasherstellung und in Kosmetika, im Holzschutz und der Lederkonservierung, als Flammenschutzmittel und als Neutronenfänger im Kühlwasser von Kernkraftwerken kommen Bor und seine Verbindungen zum Einsatz. Aus dem früher verbreiteten Einsatzgebiet als Antiseptika sind Borate und Perborate heute weitgehend verdrängt worden. Die Konservierung von Nahrungsmitteln mit Borsäure ist in der Bundesrepublik Deutschland verboten. Borverbindungen werden aber immer noch als Herbizide und Insektizide verwendet. Weit verbreitet ist der Einsatz von Borax als Reinigungs- und Düngemittel.

BOR IN GEWÄSSERN

Im Wasser kommt das Element hauptsächlich als undissoziierte Borsäure vor. Trotz der weiten Verbreitung des Bors in der Umwelt liegen die Konzentrationen in Binnengewässern relativ niedrig im Bereich von 10 - 50 $\mu g/l$, während Meerwasser 4 - 5 mg/l enthält. Die Konzentrationen im Grundwasser entsprechen überwiegend denen oberirdischer Gewässer mit $\leq 40 \mu g/l$ in Lockersedimenten, $< 20 \mu g/l$ im Kalkstein, Kristallingestein und Buntsandstein.

Mineralwässer und tiefe Grundwässer können aufgrund der dort herrschenden Bedingungen (höhere



Tabelle 1: Borgehalte im Grundwasser Baden-Württembergs (90. Perzentilwerte der Gliederungen des Messnetzes)

Bezeichnung	Ergebnisse 1993 (LfU, 1994)	Ergebnisse 1999 (LfU, 2000)	Ergebnisse 2000 (LfU, 2001)
Quellmessnetz	40 µg/L	41 µg/L	20,5 µg/L
Basismessnetz	40 µg/L	54 µg/L	30 µg/L
Rohwassermessnetz der öffentlichen Wasserversorgung	80 µg/L	70 µg/L	79 µg/L
Emittentenmessnetz Landwirtschaft	80 µg/L	63 µg/L	75 µg/L
Emittentenmessnetz Siedlung	150 µg/L	133 µg/L	100 µg/L
Emittentenmessnetz Industrie	230 µg/L	189 µg/L	60 µg/L
Gesamtmessnetz	110 µg/L	100 µg/L	70 µg/L

Temperatur, höherer Druck, längere Verweilzeiten im Gestein) mehr Bor enthalten. In Mineralwässern wurden im Mittel 500 µg/l Bor gemessen mit Einzelwerten zwischen <20 µg/l und 3,23 mg/l. Wegen der höheren Borgehalte des Meerwassers enthält auch Grundwasser aus marinen Sedimenten (z.B. Obere Meeresmolasse im Alpenvorland, Öl-, Gas-, Salz- und Gipslagerstätten) Bor in höheren Konzentrationen (DVGW, 1985; Kerndorff, 1991; LfU, 1998; Streit, 1992; WHO, 1996).

Aus den Ergebnissen der im Basismessnetz zusammengefaßten anthropogen unbeeinflussten Grundwassermessstellen des Landes Baden-Württemberg läßt sich ein Hintergrundwert von 50 µg/l ableiten. Die 90. Perzentilwerte von 16 Grundwasserlandschaften liegen unter diesem Wert und ebenso die 75. Perzentilwerte aller 19 Grundwasserlandschaften des Landes. Demgemäß ist eine Borkonzentration von über 50 µg/l nach einem Vorschlag des ehemaligen Bundesgesundheitsamtes (BGA) als Hinweis auf eine direkte anthropogene Beeinflussung zu betrachten und der Warnwert liegt in Baden-Württemberg bei 100 µg/l (Grimm-Strele et al., 1994; Kerndorff, 1991; LfU, 1998; LfU, 2000).

Die Auswertungen der Teilmessnetze des Landes ergaben die in Tabelle 1 dargestellten 90. Perzentilwerte.

Erfreulich ist der abnehmende Trend industrieller und siedlungsbedingter Boremissionen in das Grundwasser,

der auch auf das Gesamtmessnetz als Rückgang der Borimmission durchschlägt.

BOR IN DER ATMOSPHERE

Durch vulkanische Aktivität, Gischt aus den Ozeanen und durch die Aufwirbelung von Staub enthält auch die Atmosphäre messbare Konzentrationen an Bor. In Meeresluft wurden 0,17 µg/m³ gemessen (WHO, 1996).

BOR IM ABWASSER

Aufgrund seiner vielseitigen Verwendung in Haushalt und Industrie findet sich Bor in jedem Kanalabwasser und in Flüssen mit Einläufen von gereinigtem Abwasser wieder, da es bei der Abwasserreinigung in den Kläranlagen kaum abgebaut oder zurückgehalten wird. Durch den Einsatz von Natriumperborat-Tetrahydrat als Bleichmittel in Wasch- und Geschirrspülmitteln ist Bor ein wichtiges Leitelement für Haushaltsabwässer. Bleichmittel sind in Vollwaschmitteln zu ~20% enthalten (UBA, 1997 und 1999). Seit Beginn der 90er Jahre geht die Verwendung von Perborat in Wasch- und Reinigungsmitteln in Deutschland zurück, da zunehmend Percarbonate eingesetzt werden, die bezüglich ihrer chronischen aquatischen Toxizität und ihrem Abbauverhalten günstiger als Perborat zu beurteilen sind. Während 1991 in Deutschland mit den Wasch- und Reinigungsmitteln im Haushalt noch 116.000 t Natriumperborat-Tetrahydrat verwendet

wurden, ging der Einsatz 1998 auf 61.400 t zurück, und 1999 waren es nur noch 49.500 t (UBA, 2001).

Das sind umgerechnet auf Bor 3.500 t/a, - immer noch ein erhebliches Verunreinigungspotential für Gewässer, da sich Bor bei der Trinkwasseraufbereitung nicht auf rationelle Weise entfernen läßt (Kerndorff, 1991; LfU, 1998; Streit, 1992). Andererseits belegt diese Entwicklung ähnlich wie die abnehmenden Borgehalte im Grundwasser Baden-Württembergs den durchschlagenden Erfolg emissionsmindernder Maßnahmen an der Quelle und zeigt den großen Handlungsspielraum für die Festlegung einer Geringfügigkeitsschwelle unterhalb des Trinkwassergrenzwertes von 1000 µg/l auf.

ANALYTISCHE METHODEN

Bor-Konzentrationen können mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) sowohl in der Flamme als auch mit etwas größerer Empfindlichkeit im Graphitrohr bestimmt werden. Auch die Plasma-Emissionsspektrometrie (ICP-AES) eignet sich zur Messung von Bor. Die Bestimmungsgrenzen dieser Techniken liegen zwischen 0,1 und 5 µg/l. Der Meßbereich photometrischer Verfahren zur Bestimmung von Bor mit Hilfe organischer Farbkomplexe (unter anderem nach DIN 38 405 - D17) liegt zwischen 1 und 1000 µg/l (Kerndorff, 1991; LfU, 1995; WHO, 1996).

DIE WIRKUNGEN DES BORS AUF DIE BELEBTE UMWELT

BOR IN PFLANZEN

Für Grünalgen und höhere Pflanzen ist Bor essentiell. Pflanzen enthalten gewöhnlich 30 - 75 mg Bor/kg Trockenmasse. In der Bodenlösung treten häufig Konzentrationen von 20 - 250 µg/l auf, in Böden aus Bor-reichen Gesteinen bis zu 18.000 µg/l (Blume et al., 2010)

Bei Gehalten über ca. 100 mg/kg in der Pflanze und ca. 300 µg/l in der Bodenlösung ist mit phytotoxischen Wir-

kungen zu rechnen. Pinus-Arten sind für ihre Empfindlichkeit gegenüber hohen Bor-Konzentrationen bekannt, ebenso Blaualgen und Grünalgen, die schon ab 160 bzw. 130 µg/l Bor geschädigt werden. Von den landwirtschaftlichen Nutzpflanzen sind besonders die zwei-keimblättrigen tolerant gegenüber Bor. Wegen der relativen Empfindlichkeit von Getreide soll aber kein Wasser mit mehr als 300 - 400 µg/l an Bor für die Beregnung von Kulturen verwendet werden (DVGW, 1985; Haberer, 1996; Kerndorff, 1991; Streit, 1992).

Nach Bergmann (1988) und Blume et al. (2010) ist beim Bor die Spanne zwischen ausreichender Versorgung und Überschuß sehr gering, so daß leicht Überdosierungen erfolgen können. Werden z.B. bei einem früher festgestellten Bor-Mangel mehrere Jahre hintereinander borhaltige Düngemittel ausgebracht, so kann es vor allem auf leichten Böden leicht zu Schäden durch Bor-Überschuss kommen, selbst bei Pflanzen mit hohem Bor-Bedarf. Auch bei Anwendung hoher Müllkompostgaben zeigen sich häufig Bor-Überschusschäden an den Pflanzen, da durch Braunkohlenaschen relativ viel Bor in den Kompost gelangt. Insbesondere in sauren, überwiegend organisch zusammengesetzten Substraten sind Überdüngungsschäden möglich, wenn der Dünger hohe Konzentrationen an Bor enthält. Aus Lübke (1985) sind als Güteanforderung an Wasser zur landwirtschaftlichen Nutzung ein Richtwert von 500 µg/l und ein Höchstwert von 750 µg/l zu entnehmen.

Da das Bor vorwiegend mit dem Transpirationsstrom verlagert wird, reichert es sich bevorzugt in den Blattspitzen und -rändern insbesondere der älteren Blätter an. Die Ausbildung von Bor-Überschussymptomen beginnt daher im allgemeinen auch an den Spitzen und Rändern der älteren Blätter und breitet sich auf das übrige Blatt sowie von den unteren zu den Spitzenblättern aus. Spitzenverfärbungen und -verbrennungen mit nachfolgender Braunfärbung des ganzen Blattes sind für Obstbäume charakteristisch. Sie sind besonders bei intensiver Bewässerung mit borhaltigem Wasser häufig zu beobachten

(Bergmann, 1988).

Als besonders empfindlich gelten auch Getreide wie Weizen und Gerste, bei denen schon bei 11 bzw. 14 mg/kg Trockenmasse Toxizitätssymptome an den Blättern auftreten. Bei Äpfeln führt Bor-Überschuss (> 24 mg/kg Trockenmasse) zu vorzeitiger Reife sowie erhöhter Anfälligkeit gegenüber der Wasserfleckigkeit bzw. Glasigkeit und erhöht das Auftreten der Fleischbräune im Lager (Bergmann, 1988).

Chapman et al. (1997) stellen das Dogma einer geringen Spanne zwischen ausreichender Versorgung und Überschuss beim Bor in Frage, haben aber nur wenige Pflanzenarten untersucht (Weizen, Linse, Lupine, Erbse) und nur den Ernteertrag gemessen. In Birne, Mandel, Pflaume und Pfirsich sollen sich Knospen, Hülsen und junge Stiele wesentlich besser als Indikator für die Toxizität des Bors eignen als die Blätter (Nable et al., 1997).

Empfindliche Pflanzen (Citrus, Obstbäume, Getreide) können bereits bei Gehalten in der Bodenlösung ab 0,3 mg/l Bor geschädigt werden (Nable & Paull, 1991; Blume et al., 2010). Nable et al. (1997) nennen Avocado, Apfel und Bohne als empfindliche Pflanzen, für die oberhalb von 0,3 mg/l mit Schäden zu rechnen ist. Daher sollte das Bewässerungswasser bei Grünland und Baumkulturen nicht mehr als 300 µg/l Bor enthalten.

AQUATISCHE ÖKOTOXIZITÄT

Auch Fische reagieren empfindlich sowohl auf Bor-Mangel als auch auf Bor-Überschuss (Black et al., 1993; Eckhart, 1997). Rowe et al. (1998) stellten für die Regenbogenforelle (*Oncorhynchus mykiss*) und den Zebrafisch (*Danio rerio*) U-förmige Dosis-Wirkungs-Kurven auf: Bor-konzentrationen unter 100 µg/l hemmten das embryonale Wachstum, und Bor über 100 mg/l tötete die Fische im Embryonalstadium.

Die Testspezies der aquatischen Ökotoxikologie reagie-

ren erst auf relativ hohe Borkonzentrationen im dreistelligen ppm-Bereich. So treten bei Fischen Schädigungen durch Perborat erst bei Konzentrationen von 750 – 1000 mg/l auf. Schädigungen durch Borax und Borsäure an Aalbrut, Forellen, Guppies, Gammariden und Tubificiden werden ab 2500 mg/l bis über 5000 mg/l berichtet. Für *Daphnia magna* ist ein LD₅₀-Wert von 120 mg/l Bor angegeben.

Im Rahmen der Arbeit des LAWA-Unterausschusses „Geringfügigkeitsschwellen“ wurde eine umfassende Recherche über die aquatische Toxizität des Bors durchgeführt (Wollin, 2002). Danach ist Bor ein essentieller Mikronährstoff für Cyanobakterien und Diatomeen. Standard-Tests der chronischen Exposition mit Grünalgen ergaben NOEC-Werte zwischen 10 und 24 mg/l Bor, Blau-Grünalgen scheinen ähnlich empfindlich mit einer 8 Tage EC₃ von 20 mg/l Bor (EHC, 1998) zu sein. Aus der Gesamtheit der Untersuchungen an Algen mit dem Endpunkt Wachstumsinhibierung in chronischen Studien und Feldstudien (Webber et al., 1977; Guhl, 1992, Kopf und Wilk, 1995) ist ein NOEC-Wert für Borat in Höhe von 10 mg/l anzunehmen.

In einen Laboratoriums-Mikrokosmostest mit Prokaryonten und Mikroeukaryonten von sechs Trophiestufen wurden eine NOEC von 2,5 mg/l Bor bzw. eine LOEC von 5,0 mg/l Bor ermittelt (Guhl 1987, 1991, 1992). Diese Werte werden durch Freilandstudien (*outdoor ponds*) bestätigt, in denen 0,7 mg/l Bor eine aus 29 Spezies bestehende Biozönose nicht beeinflussten, d.h. der Schwellenwert ist als > 0,7 mg/l Bor anzunehmen.

Auf Basis der akuten Toxizität sind Invertebraten im Vergleich zu Mikroorganismen weniger empfindlich. Für mehrere Spezies liegen die 24 h bis 48 h EC₅₀-Werte im Bereich von 95 bis 1376 mg/l Bor, davon die meisten im Bereich von 100-200 mg/l Bor. Die Daten aus Tests mit Invertebraten zeigen, dass die chronische Toxizität von Borat oberhalb von 6 mg/l Bor (NOEC) beginnt. Die Studien zur chronischen Toxizität bei *Daphnia magna* erga-

ben NOECs zwischen 6 und 10 mg/l Bor (EHC, 1998). Einige Bakterien scheinen dagegen mit einer EC_0 von 3,4 mg/l Bor in chronischen Studien relativ empfindlicher zu sein (Guhl, 1992).

Akute Toxizitäten für verschieden Fisch-Spezies liegen im Bereich von etwa 10 bis 300 mg/l Bor. Forellen (*Oncorhynchus mykiss*) und Zebrafische (*Danio rerio*) reagieren am empfindlichsten mit Werten von etwa 10 mg/l Bor (EHC, 1998). Für juvenile Stadien werden akute Toxizitäten von 14 bis 3.400 mg/l Bor berichtet (ECE-TOC, 1997).

Im *Early Life Stage* Test waren Forellen in synthetischem (*reconstituted*) Wasser die empfindlichste Spezies mit NOECs zwischen 0,009 bis 0,103 mg/l Bor (Birge and Black, 1981; Birge et al., 1984). Huber (1994) zeigte, dass in hartem synthetischem Wasser der Bor-Gehalt allein aufgrund der Bor-Verunreinigung in den Reagenzien 0,042 mg/l Bor betrug; es ist deshalb wahrscheinlich, dass in den früheren Untersuchungen die realen Bor-Konzentrationen die nominalen übersteigen. Im *Early Life Stage* Test mit (realen) Oberflächenwasserproben von drei verschiedenen Lokationen sowie Bor-Konzentrationen von 0,023, 0,091 und 0,75 mg/l Bor kam es nicht zu adversen Effekten bei Regenbogenforellen (*Oncorhynchus mykiss*) bis hin zu 0,75 mg/l Bor; im Bereich ab 1,1 bis 1,73 mg/l Bor traten LOEC-Werte auf (Black et al., 1993). In Quellwasser, das mit Bor-Konzentrationen zwischen 0,0017 und 17 mg/l dotiert wurde, wurden bei Forellen keine adversen Effekte beobachtet. Als ein „konservativer“ NOEC wurde aus diesen Untersuchungen ein Wert von 1 mg/l Bor abgeleitet (ECETOC, 1997).

Die Exposition embryonaler Stadien von Forellen (*Oncorhynchus mykiss*) gegenüber 1 bis 5000 μmol Bor /L (0,0108 bis 54 mg/l Bor) verstärkte das Wachstum in Dosis-abhängiger Weise (Eckhert, 1997; Rowe et al., 1998). Frühere Beobachtungen embryonaler und larvaler Stadien von Forellen ergaben LOEC-Werte bei 1 – 8 $\mu\text{g/l}$ (Kerndorff, 1991). Diese adversen Effekte bei Bor-

Gehalten, die weit unterhalb der Konzentrationen in natürlichen Gewässern lagen, sind möglicherweise Bor-Manglerscheinungen oder es handelt sich um Artefakte, die auf der (experimentell gewählten) Ei-Dichte und einer mikrobiellen Kontamination der Eier beruhen. Die dosisabhängig Wachstum-stimulierende Wirkung des Bors auf Embryonen der Regenbogenforelle wurde in einer weiteren Studie im Bereich von 24 bis 980 $\mu\text{g/l}$ Bor bestätigt (Eckhert, 1998).

Auf der Grundlage aller Beobachtungen wurde für Bor ein Wert für Oberflächenwasserbiozöten (*freshwater aquatic life*) von 1mg/l als PNEC vorgeschlagen (ECETOC, 1997). Eine ökotoxikologisch begründete Geringfügigkeitsschwelle für Grundwasser auf der Grundlage der aquatischen Toxizität wäre demnach mit 1 mg/l Bor anzunehmen (Wollin, 2002).

Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt Dyer (2001) nach Berechnung der HC_5 (3,45 mg/l) aus der Empfindlichkeitsverteilung von 18 aquatischen Arten und Plausibilitätsbetrachtungen anhand von Labortests mit natürlichen Wasserproben, Feldstudien und Untersuchungen über Bor-Manglerscheinungen bei Fischen und Pflanzen. Nach Division durch den Beurteilungsfaktor 5 ergibt sich daraus eine PNEC von 0,69 mg/l.

Der Einschluss von drei eigentlich nicht vergleichbaren EC_3 -Werten [Röhrenflagellaten (*Entosiphon sulcatum*) 72 h Wachstumshemmung $EC_3 = 0,3$ mg/l (Bringmann & Kühn, 1980); Grünalgen (*Scenedesmus quadricauda*) 7 d Wachstumshemmung $EC_3 = 0,16$ mg/l (Bringmann & Kühn, 1978); Blaualgen (*Microcystis aeruginosa*) $EC_3 = 20,3$ mg/l (Bringmann & Kühn, 1978)] ergäbe eine HC_5 von 1,74 mg/l auf der Basis von 21 Arten (und eine PNEC von $1,74/5 = 0,35$ mg/l). Ein Ersatz der mittleren NOEC (5,5 mg/l) für die Regenbogenforelle (*O. mykiss*) durch den konservativen Wert 1 mg/l (Faktor > 5) ergäbe eine HC_5 von 1,34 mg/l (Dyer, 2001). Alle diese Überlegungen unterstützen eine aquatische PNEC von rund 1 mg/l.

AUFNAHME UND TOXIZITÄT BEI WARMBLÜTERN

Die Aufnahme des Menschen schwankt zwischen 1 und 4,4 mg/d Bor mit der Nahrung (15 - 70 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$) in Abhängigkeit vom Anteil borhaltiger Gemüse am Speisezettel. Aufgrund von Trinkwasseranalysen in den USA wurde der über diesen Pfad zugeführte Anteil auf 0,24 mg/d geschätzt, was ca. 10 % der Gesamtaufnahme entspricht, da die inhalative Zufuhr von Bor vernachlässigbar ist. Mit der Nahrung aufgenommene Borate und Borsäure werden schnell und fast vollständig resorbiert und innerhalb vier Tagen mit dem Urin wieder ausgeschieden (WHO, 1996).

Eine von der WHO einberufene Expertengruppe erarbeitete für die chronische Aufnahme von Bor einen TDI-Wert von 88 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$, der auf einer 2-Jahresstudie mit Hunden beruht. Die Tiere erhielten mit Borax oder Borsäure versetztes Futter mit Borgehalten von 0, 58, 117 oder 350 ppm. Bis zur der höchsten Konzentration von 350 ppm, die 8,8 mg/(kg·d) entspricht, wurden keine Wirkungen auf den Futterverzehr, das Körpergewicht, Organgewichte, klinisch-chemische und histo-pathologische Parameter beobachtet. Da 26 Wochen einer Diät mit 1170 ppm Borgehalt jedoch bereits eine schwere testikuläre Atrophie und eine vollständige Hemmung der Spermatogenese hervorriefen, entsprechen 8,8 mg/(kg·d) dem NOAEL. Daraus ergibt sich der TDI-Wert von 88 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ durch die Anwendung eines Sicherheitsfaktors von 100 für die Extrapolation auf den Menschen und auf empfindliche Kollektive. Aus der 10%igen Zuteilung des TDI-Wertes auf das Trinkwasser resultiert der von der WHO empfohlene Trinkwasserrichtwert von 300 $\mu\text{g}/\text{l}$. Es wurden weder kanzerogene noch mutagene Eigenschaften beobachtet (WHO, 1996).

Die akute Toxizität von Borsäure und Borax ist dagegen niedrig. Die LD_{50} -Werte für Mäuse, Ratten und Hunde liegen zwischen 1,2 und 6 g/kg. In einem Fall führte die Aufnahme von 1 - 2 g/kg Körpergewicht bei einem Kleinkind zum Tod, während bei Erwachsenen die Einnahme von 4 g Borsäure/(kg·d) [0,7 g Bor/(kg·d)] über

1 bis 2 Monate nur leichte Vergiftungserscheinungen hervorrief (Kerndorff, 1991; WHO, 1996). Legt man für empfindlich reagierende einen Wert von 1 g/kg zugrunde, so kann daraus zur Bestimmung der Steilheit der Risiko-Kennlinie eine tödlich wirkende Konzentration im Wasser von 30.000.000 $\mu\text{g}/\text{l}$ als L-W-Wert abgeleitet werden (v.d. Trenck & Jaroni, 2001).

BEGRÜNDUNG FÜR DIE GERINGFÜGIGKEITSSCHWELLE

Aus der Phytotoxizität und der an Hunden beobachteten chronischen Toxizität des Bors ergibt sich übereinstimmend eine Geringfügigkeitsschwelle von 300 $\mu\text{g}/\text{l}$ für das Grundwasser, die auch dem Trinkwasser-Leitwert der WHO entspricht. Die deutsche Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 1990; 2001) enthält nach wie vor einen Grenzwert von 1000 $\mu\text{g}/\text{l}$ Bor, der aus der alten EG-Richtlinie übernommen wurde (EG, 1980; Kerndorff, 1991). Aufgrund der Empfehlung der WHO erwog die Kommission der Europäischen Gemeinschaft in den 90er Jahren eine Herabsetzung des Bor-Grenzwertes. Diese Überlegungen veranlassten den Leiter des Instituts für Wasserforschung und Wassertechnologie am Wiesbadener Wasserwerk zu einer Studie über die Auswirkungen einer Herabsetzung des Grenzwertes auf die Trinkwasserversorgung (Haberer, 1996). Da sich Bor bei der Wasseraufbereitung auf rationelle Weise nicht entfernen lässt, widmet sich die Studie besonders den zur Trinkwassergewinnung genutzten Flüssen, in die borhaltige Abwässer eingeleitet werden.

Laut Haberer (1996) sollte eine Herabsetzung des Grenzwertes für die Wasserwerke am Rhein keine ernstesten Probleme mit sich bringen. Im Unterlauf des Mains, wo 300 $\mu\text{g}/\text{l}$ oft schon erreicht werden, besteht die Möglichkeit, den Wert durch Verschneidung mit Uferfiltrat zu unterschreiten. Im Unterlauf der Ruhr, wo kaum Bor-armes Grundwasser zur Verfügung steht, empfiehlt der Autor die Einleitung emissionsbeschränkender Maßnahmen, um den Borgehalt der Flüsse zu senken. Auch bei der Nutzung abflußarmer Bäche für die Trinkwassergewinnung

nung ist mit Überschreitungen des ins Auge gefaßten niedrigeren Borgrenzwertes zu rechnen. Insgesamt sieht Haberer (1996) die Notwendigkeit einer zumindest teilweisen Substitution des Bors in Waschmitteln bei Absenkung des Grenzwertes auf 300 µg/l.

Durch Erwägungen entsprechend der Arbeit Haberers (1996) hat sich die Europäische Kommission offenbar veranlaßt gesehen, den Grenzwert von 1000 µg/l auch in der neuen Trinkwasserrichtlinie beizubehalten (EG, 1998), so daß auch die Novelle der deutschen Trinkwasserverordnung diesen Wert enthält (TrinkwV, 2001). Derartige Überlegungen zur Machbarkeit sind aber ausschließlich auf die Trinkwassergewinnung aus oberirdischen Gewässern anwendbar und haben nichts mit der wirkungsbasiert abzuleitenden Geringfügigkeitsschwelle für Grundwasser zu tun. Selbst bei Verwendung von Wasser aus Rhein und Main zu Trinkwasserzwecken wäre die Einhaltung eines Grenzwertes von 300 µg/l ohne einschneidende Maßnahmen möglich.

Allerdings sind nach einer neueren toxikologischen Bewertung des Umweltbundesamtes Bor-Konzentrationen von 500 bzw. 1000 µg/l im Trinkwasser toxikologisch unbedenklich (Dieter, 2003). Nach diesem Autor spricht die Gesamtheit der Tierversuche für eine Wirkungsschwelle (NOAEL) von Bor im Bereich von mindestens 10 mg/(kg·d). Dabei sind auch neuere tierexperimentelle Studien berücksichtigt, die später als die Bewertung durch die WHO (1996) veröffentlicht wurden und in einer von der WHO 1998 herausgegebenen Nachbewertung ausgewertet wurden. Dieter (2003) leitet aus dieser Wirkungsschwelle unter Anwendung eines Gesamtsicherheitsfaktors von 30 eine lebenslang duldbare Tagesdosis (TDI) in Höhe von 0,3 mg/(kg·d) ab. Der Gesamtfaktor von 30 ergibt sich als Produkt aus dem Teilfaktor 10 für die innerartliche biologische Variabilität der Empfindlichkeit des toxischen Endpunktes und dem Teilfaktor 3 für die geringe zwischenartliche Variabilität des Metabolismus von Borsäure. Dabei wurde dieser zweite Teilfaktor deshalb kleiner als 10 gewählt, weil

Borsäure vom Säugerorganismus praktisch nicht metabolisiert, sondern in relativ kurzer Zeit vollständig und unverändert ausgeschieden wird. Unter Zuteilung von 10% der duldbaren täglichen Gesamtaufnahme auf 2 Liter Trinkwasser pro Tag errechnet Dieter (2003) aus dem TDI von 0,3 mg/(kg·d) einen gesundheitlichen Leitwert für Bor in Höhe von 1 mg/l.

Davon geringfügig abweichend gibt die WHO in einem Nachtrag zu den Trinkwasserleitlinien für Bor einen gesundheitlichen Leitwert von 0,5 mg/l an, der auf der gleichen Datenbasis beruht aber etwas andere Sicherheitsfaktoren verwendet. Für die innerartliche Variabilität setzt die WHO einen Faktor von 1,8 zur Berücksichtigung toxikokinetischer und einen Faktor von 3,3 zur Berücksichtigung toxikodynamischer Unterschiede an sowie einen Faktor von 10 zur Berücksichtigung der Interspezies-Variabilität. Mit dem so zusammengesetzten Gesamtsicherheitsfaktor von 60 ergibt sich aus dem NOAEL von 9,6 mg/(kg·d) ein TDI von 160 µg/(kg·d) und ein Trinkwasserleitwert von 500 µg/l (Dieter, 2003).

Für Grundwasser geben durch diese Änderungen der humantoxikologischen Bewertung weder die PNEC von 1000 µg/l noch die gesundheitlich begründeten Trinkwasserleitwerte von 1000 µg/l nach in Deutschland maßgeblicher Auffassung bzw. 500 µg/l nach der Ableitung der WHO (Dieter, 2003) den Ausschlag. Vielmehr tritt die phytotoxische Wirkung des Bors mit einem Schwellenwert von 300 µg/l gegenüber der Humantoxizität und der aquatische Ökotoxikologie in den Vordergrund. Um die Verträglichkeit des Wassers für Pflanzen bei der Bewässerung landwirtschaftlicher und gärtnerischer Kulturen sicherzustellen, ist aus ökotoxikologischer Sicht als Geringfügigkeitsschwelle für Grundwasser ein Wert von 300 µg/l zu empfehlen.

Dieses Ergebnis bestätigt die Schlussfolgerungen der ausführlichen Übersicht von Eisler (1990): „Die gegenwärtig zu empfehlenden Qualitätskriterien zum Schutz empfindlicher Arten im Hinblick auf Bor beinhalten die

Werte 0,3 mg/l Bor für Bewässerungswasser, 1,0 mg/l Bor für aquatische Lebensgemeinschaften und 5,0 mg/l Bor in Trinkwasser für landwirtschaftliche Nutztiere.“

ORIENTIERUNGSWERTE FÜR SICKERWASSER UND GRUNDWASSER

Aus den genannten Daten lassen sich für eine Beurteilung von Bor-Konzentrationen im Grundwasser folgende Eckwerte ableiten:

Hintergrundwert (H-W)	=	50 µg/l
Warnwert in Baden-Württemberg	=	100 µg/l
Vorsorgewert* [V = (H · P) ^{1/2}]	=	120 µg/l
Prüfwert (P-W)	=	300 µg/l

Toleranzgrenze* des Prüfwertes zur Eingrenzung eines ggfs. zu sanierenden Bereiches oder für die Zulassung mittelfristig oder kurzfristig zu tolerierender Kontaminationen [P_{max-W} = P · (L/P)^{1/9}]

= 1080 µg/l

Wert eines extremen Risikos zur Bestimmung der Steilheit der Risiko-Kennlinie (Letalwert, L-W)*

= 30 g/L

* Die Bedeutung dieser Wertekategorie ist in v.d. Trenck & Jaroni (2001) erläutert.

LITERATUR

K. Aurand, U. Hässelbarth, H. Lange-Asschenfeldt & W. Steuer (1991): Die Trinkwasserverordnung. Erich Schmidt Verlag, Berlin

W. Bergmann (1988): Ernährungsstörungen bei Kulturpflanzen: Entstehung, visuelle und analytische Diagnose. Hrsg. W. Bergmann unter Mitwirkung zahlreicher Bildautoren. 2. Aufl., Gustav Fischer Verlag, Stuttgart

W.J. Birge, J.A. Black (1981): Toxicity of boron to embryonic and larval stages of largemouth bass (*Micropterus*

salmoides) and rainbow trout (*Salmo gairdneri*). Completion Report prepared for the Procter & Gamble Company, Cincinnati, OH, USA

W.J. Birge, J.A. Black, A.G. Westermann, T.M. Short, S.B. Taylor, M.C. Parekh (1984): Toxicity of boron to embryonic and larval stages of Rainbow trout (*Salmo gairdneri*) exposed in reconstituted and natural waters. Completion Report prepared for the Procter & Gamble Company, Cincinnati, OH, USA.

J.A. Black, J.B. Barnum, W.J. Birge (1993): An integrated assessment of the biological effects of boron to the rainbow trout. *Chemosphere* 26(7), 1383-1413

H.-P. Blume, G.W. Brümmer, R. Horn, E. Kandeler, I. Kögel-Knabner, R. Kretschmar, K. Stahr, S. Thiele-Bruhn, R. Tippkötter, G. Welp, B.-M. Wilke (2010): Scheffer/Schachtschabel: Lehrbuch der Bodenkunde. 16. Auflage; Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, S. 439-440

G. Bringmann, R. Kühn (1978): Grenzwerte der Schädigung wassergefährdender Stoffe gegen Blaualgen (*Microcystis aeruginosa*) und Grünalgen (*Scenedesmus quadricauda*) im Zellvermehrungs-Hemmtest. *Vom Wasser* 50, 45-60

G. Bringmann, R. Kühn (1980): Comparison of the toxicity thresholds of water pollutants to bacteria, algae and protozoa in the cell multiplication inhibition test. *Water Res.* 14, 231-241

V.J. Chapman, D.G. Edwards, F.P.C. Blamey, C.J. Asher (1997): Challenging the dogma of narrow supply range between deficiency and toxicity of boron. In: R.W. Bell and B. Rerkasem, eds., "Boron in Soils and Plants", 151-155, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands

H.H. Dieter (2003): Bedeutung und Bewertung von Bor im Trinkwasser. S. 299-305 in: Grohmann, A., Hässel-

- barth, U., Schwerdtfeger, W.K. (Hrsg.): Die Trinkwasser-
verordnung. Einführung und Erläuterung für Wasserver-
sorgungsunternehmen und Überwachungsbehörden. 4.
neu bearbeitete Auflage, Erich Schmidt Verlag Berlin
- DVGW (1985): Schriftenreihe Wasser des Deutschen
Vereins des Gas- und Wasserfaches e.V.; GWF Wasser,
Abwasser 48
- S.D. Dyer (2001): Determination of the aquatic PNEC_{0,05}
for boron. *Chemosphere* 44, 369-376
- ECETOC (1997): Ecotoxicology of some inorganic
borates. Special Report No. 11, 3/1997. European Centre
for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals, Brüssel
- C.D. Eckhert (1997): Embryonic trout growth and boron
exposure. *FASEB J.* 11(3), A406, zit. in Rowe, et al. (1998)
- C.D. Eckhert (1998): Boron stimulates embryonic trout
growth. *J Nutr* 128(12), 2488-2493
- EHC (1998): Environmental Health Criteria Boron (No.
204). International Programme on Chemical Safety.
World Health Organization, Geneva
- EG (1980): Richtlinie des Rates über die Qualität von
Wasser für den menschlichen Gebrauch (80/778/EWG).
Der Rat der Europäischen Gemeinschaft, 15. 7. 1980,
Brüssel
- EG (1998): EG-Richtlinie über die Qualität von Wasser
für den menschlichen Gebrauch (98/83/EG) verabschie-
det am 3.11.1998, Abt. L 330/32, vom 5. 12. 1998. Der Rat
der Europäischen Union, Brüssel
- R. Eisler (1990): Boron hazards for fish, wildlife, and
invertebrates: a synoptic review. *U. S. Fish Wildl. Serv.,
Biol. Rep.* 85(1.20), [www.pwrc.usgs.gov/infobase/eisler/
chr.20_boron.pdf](http://www.pwrc.usgs.gov/infobase/eisler/chr.20_boron.pdf)
- J. Grimm-Strele, K. Burk, K.-P. Barufke, W. Feuerstein,
S. Heidland, D. Kaltenbach, M. Maisch, B. Regner, D.
Schuhmann, D. Seifert, D. Stekker, M. Weiller-Schäfer,
K. Werner (1994): Grundwasserüberwachungsprogramm:
Geogen geprägte Hintergrundbeschaffenheit - Ergebnisse
aus dem BasisMessnetz -. Landesanstalt für Umwelt-
schutz Baden-Württemberg, Karlsruhe, Hrsg., unter Mit-
wirkung des Geologischen Landesamtes BW
- W. Guhl (1987): Beitrag zur biologischen Bewertung von
Umweltchemikalien mit Laborökomodellen. – I. Konzep-
tion der Oberflächengewässer und Substanzbewertung. *Z f
angew Zool* 74, 385-409
- W. Guhl (1991): Beitrag zur biologischen Bewertung von
Umweltchemikalien mit Laborökomodellen. – II. Ver-
gleichbarkeit der Flußmodelle mit realen Gewässern. *Z f
angew Zool* 78, 323-336
- W. Guhl (1992): Ökologische Aspekte von Bor. *SÖFW-
Journal* 118 (18/92), 1159-1168
- K. Haberer (1996): Bor und die Trinkwasserversorgung
in Deutschland. *GWF Wasser, Abwasser* 137, 364-371
- L. Huber (1994): Unveröffentlichte Ergebnisse des Bayer-
ischen Landesamtes für Wasserwirtschaft – Institut für
Wasserforschung, München
- H. Kerndorff (1991): Vorkommen, Bedeutung und
Bestimmung von Bor. In: Aurand et al., 1991, S. 374-381
- W. Kopf, A. Wilk (1995): Unveröffentlichte Ergebnisse
des Bayerischen Landesamtes für Wasserwirtschaft –
Institut für Wasserforschung, München
- E. Lübbe (1985): Nutzenbezogene Gewässerzustands-
beschreibung für die landwirtschaftliche Nutzung. *Ge-
wässerschutz-Wasser-Abwasser* 73, 163-176
- LfU (1994): Grundwasserüberwachungsprogramm –

Ergebnisse der Beprobung 1993. Im Auftrag des Ministeriums für Umwelt Baden-Württemberg; Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe

LfU (1995): Grundwasserüberwachungsprogramm – Ergebnisse der Beprobung 1994. Im Auftrag des Ministeriums für Umwelt Baden-Württemberg; Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe

LfU (1998): Grundwasserüberwachungsprogramm – Ergebnisse der Beprobung 1997. Handbuch Wasser 3, Band 5; Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe

LfU (2000): Grundwasserüberwachungsprogramm – Ergebnisse der Beprobung 1999. Berichte Grundwasserschutz Nr. 14 der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe

LfU (2001): Grundwasserüberwachungsprogramm – Ergebnisse der Beprobung 2000. Berichte Grundwasserschutz Nr. 16 der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe

R.O. Nable & J.G. Paull (1991): Mechanism and genetics of tolerance to boron toxicity in plants. *Current Topics Plant Biochem. Physiol.* 10, 257-273

R.O. Nable, G.S. Banuelos, J.G. Paull (1997): Boron toxicity. *Plant and Soil* 198, 181-198

R.I. Rowe, C. Bouzan, S. Nabili, C. Eckhart (1998): The response of trout and zebrafish embryos to low and high boron concentrations is U-shaped. *Biological Trace Element Research* 66, 261-270

B. Streit (1992): Lexikon Ökotoxikologie. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim

K.T. v.d. Trenck & H. Jaroni (2001): Vergleichende Bewertung von Umweltschadstoffen anhand von Risiko-

Kennlinien. In: G. Rippen, Hrsg., "Handbuch Umweltchemikalien", Band 1, II-1.2.1, S. 1-116 + Anhang (56. Erg. Lfg. 9/01), ecomed Verlag, Landsberg

TrinkwV (1990): Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung, TrinkwV) vom 12. Dezember 1990; BGBl. I, S. 2613-2629

TrinkwV (2001): Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001. Veröffentlicht am 28. 5. 2001 im Bundesgesetzblatt Teil I Nr. 24, S. 959ff. Tritt am 1. 1. 2003 in Kraft.

UBA (1997): Produktlinienanalyse Waschen und Waschmittel. R. Grieshammer, D. Bunke, C.-O. Gensch, Ökoinstitut e.V., im Auftrag des Umweltbundesamtes 1996 (FB-Nr. 96-102 07 202); veröffentlicht in der Reihe Texte 01/ 97

UBA (1999): Umweltbewußt waschen – Umwelt weniger belasten. Informationsblatt der Anmeldestelle Wasch- und Reinigungsmittel im Umweltbundesamt, Berlin, Ausgabe 1999

UBA (2001): Mitteilung der Anmeldestelle Wasch- und Reinigungsmittel im Umweltbundesamt, Berlin [nach Angaben des Industrieverbandes Körperpflege und Waschmittel (IKW)]. Die Zahl für 1999 wurde beim Umweltbundesamt erfragt, da die letzte Ausgabe der „Daten zur Umwelt – Der Zustand der Umwelt in Deutschland“ [7. Ausgabe 2000, Erich Schmidt Verlag 2001, ISBN 3-503-05973-3 (Buch + CD), 3-503-05974-1 (CD separat)] nur die Zeitreihe 1991 bis 1998 enthält.

W.G. Webber, D.W.Kemp, S.E. Rice (1977): Study of the effect of boron toxicity on an activated sludge system. *Proc. Ind. Waste Conf.* 31, 743-752

WHO (1996): Guidelines for drinking-water quality. Health criteria and other supporting information. Mono-

graph Vol. 2, 2nd ed.; International Programme on Chemical Safety. World Health Organization, Genf

WHO (1998): Addendum to Volume 1: Guidelines for drinking-water quality. International Programme on Chemical Safety. World Health Organization, Genf

K.-M. Wollin (2002): Diskussionsbeitrag zur aquatischen Toxizität von Bor für den LAWA-UA „Geringfügigkeitsschwellen“. Niedersächsisches Landesamt für Ökologie (NLÖ), Hildesheim, unveröffentlicht.

IMPRESSUM

HERAUSGEBER	LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg Postfach 10 01 63, 76231 Karlsruhe, www.lubw.baden-wuerttemberg.de
BEARBEITUNG	K.-P. Barufke*, Dr. J. Grimm-Strele*, Dr. Th. Mader** & Dr. K.T. v.d. Trenck* * LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg ** UM Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg Zitierhinweis: Barufke et al. (2002); Kontakt: theo.v.d.trenck@lubw.bwl.de , Tel 0721/5600-1317
BEZUG	http://www.fachdokumente.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/91063/ ID Umweltbeobachtung U12-S5-N02
STAND	Dezember 2002, aktualisiert Februar 2012 (Die Originalarbeit wurde im Auftrag des LAWA-Unterausschusses „Geringfügigkeitsschwellen“ erstellt)

Nachdruck und Verteilung für kommerzielle Zwecke – auch auszugsweise – ist nur mit Zustimmung des Herausgebers unter Quellenangabe und Überlassung von Belegexemplaren gestattet.