

Kontamination eines Überwinterungsgewässers des Grasfrosches *Rana t. temporaria* (LINNÆUS, 1758) mit Hydrazin

Am 24. und 25. Dezember 1985 wurden 103 tote Grasfrösche in ihrem Überwinterungsgewässer im Dortmunder Grävlingholz (Gauss-Krüger-Koordinaten: R 5715,5; H 2600,2) gefunden (s. hierzu Presseartikel bei MÜNCH 1990 a). Außerdem wurden einige Dutzend tote Dreistachelige Stichlinge (*Gasterosteus aculeatus*) im Gewässer festgestellt. Der circa 50 m² große Waldtümpel war zu etwa 80 % mit einer rund 4 cm dicken Eisschicht bedeckt, nur im Bereich des Abflusses war eine offene Wasseroberfläche vorhanden. Das Gewässer liegt direkt an einem stark frequentierten Wanderweg, so daß im Frühjahr hier oft Laich durch Kinder entnommen wird, wie dies im Ballungsraum häufig der Fall ist (MÜNCH 1990 b).

Was kann die Ursache dieses Massensterbens sein? Prinzipiell sind vier Todesursachen möglich:

1. Ersticken durch Sauerstoffzehrung im Schlamm und/oder Wasser (FELDMANN mündl. Mitt., MEYER 1989)
2. Töten durch natürliche Feinde (z. B. Iltis, KLEWEN 1988)
3. Mutwilliges Töten durch Jugendliche/Kinder (z. B. MÜNCH 1990 b)
4. Vergiftung durch Kontamination des Gewässers

Da die verendeten Grasfrösche keinerlei äußere Verletzungen aufwiesen, scheidet 2. und 3. aus. Es kommt somit nur eine Veränderung des chemischen Milieus im Gewässer als Todesursache in Frage. Aus diesem Grund ist vom chemischen Untersuchungsamt und dem Wasserlabor des Tiefbauamts der Stadt Dortmund am 27. Dezember 1985 das Wasser auf chemische Inhaltsstoffe untersucht worden (Schreiben vom 11. 2. 1986 und 26. 3. 1986). Die Ergebnisse stehen in Tabelle 1.

Es ist deutlich zu erkennen, daß die Wasserqualität des Überwinterungstümpels des Grasfrosches sehr gut ist und die Grenzwerte der EG-Trinkwasserverordnung (TVO) in allen bestimmten Parametern mit Ausnahme von Chlorid, Ammonium und der Oxidierbarkeit deutlich unterschritten werden. Von besonderer Bedeutung sind die gute Sauerstoffsättigung von 81 % sowie die niedrige Sauerstoffzehrung nach 48 h von 6-9 % des Wassers in 0,5 m Tiefe. Da der Sauerstoffgehalt im Wasser mit dem im Schlamm im Gleichgewicht steht, ist das Ersticken durch O₂-Mangel oder Vergiftung durch Faulgase als Todesursache der Grasfrösche nicht sehr wahrscheinlich.

Es konnte jedoch eine Substanz nachgewiesen werden, die in natürlichen Gewässern nicht vorkommt: Diazan, besser bekannt unter dem Namen Diamid oder Hydrazin. Hydrazin zählt zu den hochtoxischen Stoffen (SCHIRMANN 1989),

Parameter	chem. Symbol	Konzentration mg/l	Grenzwert TVO mg/l
pH-Wert	-	7,1-7,3	6,5-9,5
Leitfähigkeit	-	479-506 $\frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}$	2000 $\frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}$
Cyanid	CN ⁻	< 0,05	0,05
Nitrat	NO ₃ ⁻	41-49	50
Nitrit	NO ₂ ⁻	< 0,1	0,1
Chlorid	Cl ⁻	32-36	25
Phenole	-	< 0,1	-
Chlor	Cl ₂	< 0,1	-
Sauerstoff	O ₂	13,3	-
Hydrazin	N ₂ H ₄	0,008-0,009	-
Ammonium	NH ₄ ⁺	0,5-0,75	0,5
Oxidierbarkeit	KMnO ₄	23-29	5
Quecksilber	Hg	< 0,002	0,001
Arsen	As	0,001	0,04
Selen	Se	0,0007	0,01
Cadmium	Cd	< 0,0005	0,005
Thallium	Tl	< 0,001	-
Chrom	Cr	< 0,05	0,05
Kupfer	Cu	< 0,05	0,1
Cobalt	Co	< 0,1	-
Nickel	Ni	< 0,1	0,05
Blei	Pb	< 0,001	0,04
Zink	Zn	0,13	0,1

Tab. 1. Ergebnis der chemischen Analyse des Wassers aus dem Grasfroschtümpel am 27. 12. 1985.

Chemical characterisation of the hibernation pond of the common frog at December 27th, 1985. TVO = EC-drinking water decree.

wobei die letale Dosis LD₅₀ bei Mäusen und Ratten für intraperitoneale und orale Applikation 59-62 mg Hydrazin/kg Körpergewicht beträgt (DFG 1989). Hydrazin wird schnell resorbiert, im Organismus verteilt und verursacht Störungen des Intermediärstoffwechsels, insbesondere durch die Hemmung bestimmter Enzymsysteme und der Gluconeogenese (DFG 1989). Es wirkt auf Bakterien und Algen wachstumshemmend und kann starke biologische Schäden im Oberflächenwasser und in biologischen Kläranlagen bewirken. Konzentrationen von mehr als 0,7 ppm Hydrazinhydrat (entspricht circa 0,45 mg Hydrazin/l) führen bei kleinen Regenbogenforellen innerhalb von 24 h zu Gleichgewichtsstörungen (DADIEU et al. 1968).

Hydrazin ist einst nur als Raketentreibstoff genutzt worden und hat sich heute als 64 Gew.-%ige wässrige Lösung zu einem vielseitig verwendbaren Zwischenprodukt für Herbizide, Arzneimittel, Fotochemikalien und als Treibmittel für Kunststoffe entwickelt. Außerdem wird es als Korrosionsschutzmittel in Brauchwasserbehältern verwendet (SCHIRMANN 1989). Da Hydrazin als explosionsfähiger Stoff für Experimente interessant und auch im Handel für jedermann erhältlich ist, besteht durchaus die Möglichkeit, daß Hydrazin oder -derivate in vorsätzlicher Weise in das Gewässer eingebracht worden sind, entweder zur Beseitigung von Abfällen, zur Reinigung kontaminierter Behälter oder als makabres Freiland-Experiment.

Da die getöteten Grasfrösche nicht auf Hydrazin, Hydrazinderivate oder -metabolite untersucht worden sind, kann nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ob eine Hydrazinvergiftung die Todesursache gewesen ist. Aufgrund von Redoxreaktionen im leicht alkalischen Milieu ist außerdem schon ein größerer Teil des Hydrazins zu Ammoniak (s. erhöhte Ammoniumkonzentration) und/oder Stickstoff abgebaut worden, als am 4. Tag die Probenahme erfolgte, so daß, falls eine Hydrazinvergiftung als Todesursache hätte determiniert werden können, die letale Konzentration für den Grasfrosch wahrscheinlich höher als 0,01 mg/l Hydrazin liegen wird.

In decembre 1986 103 common frogs were found dead in their hibernation pond in Dortmund-Grävingholz. Natural causes of death could not be indicated. 8-9 ppb_w hydrazine — an explosive and poisonous chemical — was detected in the water, whereas all other test parameters were below the limits of the EC-drinking water norm. It can be supposed that the hydrazine concentration is responsible for the death of the frogs and that this toxic substance was introduced into the water directly.

Key words: Anura: Ranidae: *Rana t. temporaria*; hibernation pond; hydrazine; poisoning; water pollution.

Schriften

- DADIEU, A., R. DAMM & R. W. SCHMIDT (1968): Raketentreibstoffe. — Wien-New York (Springer-Verlag), 580 S.
- DFG, Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.) (1989): MAK-Werte — Toxikologisch arbeitsmedizinische Begründungen VCH Weinheim, 1-15. Lieferung, Band III, Hydrazin, 6 S.
- KLEWEN (1988): Die Amphibien und Reptilien Duisburgs — ein Beitrag zur Ökologie von Ballungsräumen. — Abh. Westfäl. Museum Naturk. Münster, 50 (1): 64-66.
- MEYER, C. (1989): Positive Entwicklung von Grasfrosch, Berg- und Teichmolch in einem naturnahen Gartenteich. — Natur- u. Tierschutz Dortmund, 4 (2): 17-19.
- MÜNCH, D. (1990 a): Kröten ja — Menschen nein? — Die Dortmunder Presseveröffentlichungen zum Amphibienschutz Band I: 1981-1987. — Dortmunder Vertrieb für Bau- und Planungsliteratur, Dortmund, 328 S.
- (1990 b): Gefährdung von Amphibien durch das direkte Nachstellen des Menschen — ein typisches Ballungsraumproblem. — Natur- und Landschaftsk. Hamm, 26 (1): 11-16.
- SCHIRMANN, J.-P. (1989): Hydrazine. — In: Ullmann Encyclopedia of Industrial chemistry Vol A13, 5. Ed., VCH Weinheim, 668 S.

Eingangsdatum: 22. Dezember 1990

Verfasser: Dipl.-Chem. DETLEF MÜNCH, Institut für Umweltschutz, Universität Dortmund, Otto-Hahn-Straße 6, D (W)-4600 Dortmund 50.