

Die Rolle der chemischen Analytik bei der Trinkwasserversorgung

Heinz-Jürgen Brauch

Einleitung

Zur Bewertung natürlicher und durch menschliches Wirken hervorgerufener Vorgänge in der Umwelt sind präzise Meßdaten erforderlich, die i.a. durch zahlreiche verschiedene Untersuchungsmethoden erhalten werden. Dabei steht die analytische Erfassung und quantitative Bestimmung von Elementen und Stoffen im Mittelpunkt des Interesses. Durch die Entwicklung neuer und immer empfindlicherer Meßverfahren in den letzten Jahren und Jahrzehnten ist unser Wissenstand über das Vorkommen und Verhalten von Stoffen in der Umwelt ständig gewachsen. Die chemische Analytik stellt hierzu die Mehrzahl der relevanten Meßdaten zur Verfügung.

In der Wasserchemie spielt die chemische Analytik ebenfalls - insbesondere vor dem Hintergrund des Gewässerschutzes - eine immer wichtigere Rolle /1/. Ohne ausreichenden Gewässerschutz und intakte aquatische Ökosysteme erscheint mittel- und langfristig die Trinkwasserversorgung gefährdet. Die Überwachung der Roh- und Trinkwasser ist ohne leistungsfähige Wasseranalytik undenkbar, da Grenzwerte eingehalten, Einleitungen kontrolliert, Veränderungen der Gewässerbeschaffenheit festgestellt und die Auswirkungen des Eintrages von anthropogenen und xenobiotischen Stoffen verfolgt werden müssen. In welchen Bereichen analytische Verfahren in der Wasserchemie eingesetzt werden, ist schematisch in Bild 1 dargestellt.

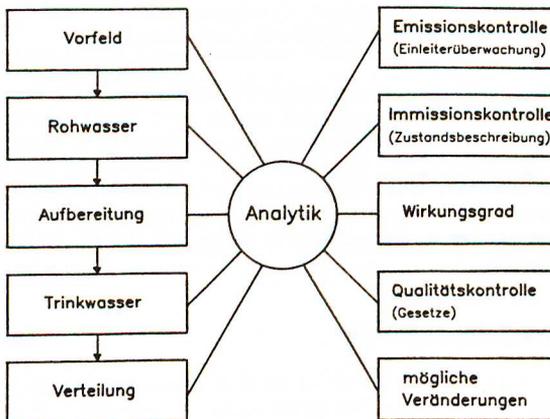


Bild 1: Die Rolle der Analytik in der Wasserchemie /2/

Es ist deutlich zu erkennen, daß die Analytik eine zentrale Bedeutung hat, d.h. ohne Meßwerte sind keine Befunde und weitergehende Bewertungen möglich. Die Analytik stellt erst die Voraussetzung dar, um Kenntnisse über die Nutzung von Wasser, über das Vorkommen und Verhalten von Stoffen sowie über die ökologischen Gleichgewichte zu erhalten. Für die Trinkwasserversorgung und insbesondere zur Sicherstellung einer einwandfreien Trinkwasserbeschaffenheit sind regelmäßige Untersuchungen vorgeschrieben, die vor allem auf chemisch-analytischen Verfahren beruhen.

Normen, Richtlinien und Gesetze für die Untersuchung und Beurteilung von Trinkwasser

In verschiedenen Richtlinien und Gesetzen sind Grenzwerte festgelegt worden, die zur Sicherstellung einer einwandfreien Trinkwasserbeschaffenheit eingehalten werden müssen (Tabelle 1).

Tabelle 1: Normen, Richtlinien und Gesetze für Trinkwasser

- | |
|---|
| <ul style="list-style-type: none"> -- Leitsätze für die zentrale Trinkwasserversorgung, DIN 2000 -- Wasserhaushaltsgesetz (WHG). Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts -- EG-Trinkwasser-Richtlinie. Richtlinie des Rates über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch vom 15. Juli 1990 -- Neufassung der Trinkwasserverordnung vom 5. Dezember 1990. Bundesgesetzblatt (Deutschland) 1990, Teil I 2612 - 2629 -- Weltgesundheitsorganisation (WHO): Guidelines for Drinking Water Quality, Genf 1984.
Vol. 1: Recommendations
Vol. 2: Health Criteria and Other Supporting Information
Vol. 3: Drinking Water Quality Control in Small Community Supplies |
|---|

Es handelt sich vor allem um Grenzwerte für chemische Stoffe und Elemente, die i.d.R. von toxikologischen Daten und Meßreihen abgeleitet worden sind. Darüber hinaus existieren auch Richt- und Grenzwerte für allgemeine ästhetische und hygienische sowie bakteriologische Parameter. Für die Überwachung und Kontrolle von Grenzwerten sind Analysemethoden vorgeschrieben, die in den DIN-Verfahren und den Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung /3/ zusammengestellt sind. In den USA sind die "Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water" die entsprechende Standardliteratur /4/.

Systematik der Wasserinhaltsstoffe

In der Wasseranalytik unterscheidet man häufig zwischen Hauptinhaltsstoffen und Spurenstoffen sowie zwischen anorganischen und organischen Inhaltsstoffen. Je nach Herkunft kann man weiterhin zwischen geogenen und anthropogenen sowie xenobiotischen Verbindungen unterteilen. Auch die Begriffe Nährstoffe (z.B. Nitrat, Nitrit, Ammonium, Phosphat) und Schadstoffe (vorwiegend xenobiotische organische Stoffe) sind gebräuchlich.

Besonderes Interesse gilt heute den organischen Spurenstoffen, die größtenteils vom Menschen hergestellt (anthropogen) und häufig auch naturfremd (xenobiotisch) sind. Wegen ihrer z.T. toxischen, cancerogenen und mutagenen sowie weiterer ungünstiger Eigenschaften (Bioakkumulation, Adsorption an Schwebstoffen und Sedimenten) sind xenobiotische Stoffe auch in sehr geringen Konzentrationen für die Umwelt relevant (= Spurenstoffe). Zu ihrer Bewertung werden vor allem folgende Kriterien herangezogen.

Tabelle 2: Bewertungskriterien für organische Stoffe im Hinblick auf ihre Wassergefährdung

--	Humantoxizität
--	Ökotoxizität
--	Produktionsmengen
--	Anwendung
--	Ausmaß der Verteilung (Wasser, Boden, Luft)
--	Biologische Abbaubarkeit
--	Chemische Transformtion
--	Physikalische und technologische Entfernbarkeit
--	Nachweisbarkeit (Analytik)
--	Handhabung (Sicherheit, Recycling)
--	Preis (Ressourcen, Produktionsrisiken, Nebenprodukte)

Im Rahmen des Beratungsgremiums umweltrelevante Altstoffe (BUA) werden eine Reihe von organischen Stoffen fortlaufend auf derartige Bewertungskriterien überprüft und die entsprechenden Daten zusammengestellt.

Zu den anorganischen Spurenstoffen in Wässern zählen insbesondere die toxischen Schwermetalle wie Arsen (As), Blei (Pb), Cadmium (Cd), Chrom (Cr), Quecksilber (Hg), Nickel (Ni) u.a., die sowohl geogener als auch anthropogener Herkunft sein können. Einen Sonderfall stellen die metallorganischen Verbindungen (z.B. Hg-, Sn-Organyle) dar, da sie sich deutlich von den rein anorganischen Bindungsformen durch ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Sie sind i.d.R. sehr toxisch für aquatische Mikroorganismen und reichern sich bevorzugt an Schwebstoffen und Sedimenten an.

Der Chemismus bzw. die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Wässern werden im allgemeinen durch die Hauptinhaltsstoffe bestimmt, die im mg- bis g/l-Bereich vorliegen. Eine anschauliche Darstellung von Konzentrationsbereichen in Wasser wird in Bild 2 gegeben.

Anorganische und organische Spurenstoffe liegen i.d.R. im µg/l- und teilweise sogar im ng/l-Bereich vor. Trotz dieser äußerst geringen Konzentrationen sind sie häufig von besonderer ökologischer Bedeutung.

 Beispiel: Ein Zuckerwürfel, aufgelöst in	 0,27 Liter	1% Prozent ist 1 Teil von hundert Teilen	10 Gramm pro Kilogramm	10 g/kg
	 2,7 Liter	1 Promille ist 1 Teil von tausend Teilen	1 Gramm pro Kilogramm	1 g/kg
	 2700 Liter	1 ppm (part per million) ist 1 Teil von 1 Million Teile	1 Milligramm pro Kilogramm	0,001 g/kg (10 ⁻³)
	 2,7 Millionen Liter	1 ppb (part per billion) ist 1 Teil von 1 Milliarde Teile (b = billion, amerik. für Milliarde)	1 Mikrogramm pro Kilogramm	0,000 001 g/kg (10 ⁻⁶)
	 2,7 Milliarden Liter	1 ppt (part per trillion) ist 1 Teil von 1 Billion Teile (t = trillion, amerik. für Billion)	1 Nanogramm pro Kilogramm	0,000 000 001 g/kg (10 ⁻⁹)
	 2,7 Billionen Liter	1 ppq (part per quadrillion) ist 1 Teil von 1 Billionen Teile (q = Quadrillion, amerik. für Billionen)	1 Picogramm pro Kilogramm	0,000 000 000 001 g/kg (10 ⁻¹²)

Bild 2: Schematische Darstellung von Konzentrationsbereichen

Analytik anorganischer und organischer Stoffe

Die Trinkwasserverordnung enthält zusätzlich zu den mikrobiologischen Grenzwerten in ihren Anlagen die in Tabelle 3 zusammengestellten Parameter.

Tabelle 3: Parameter der Trinkwasserverordnung (Stand 1991). Die römischen Zahlen der linken Spalte stehen für die Anlagen der Verordnung; in Klammern sind die Anzahl der Parameter genannt, wie sie sich aus den laufenden Nummern in den Anlagen ergeben

Trinkwasserverordnung															
Substanz, Parameter															
	As	Pb	Cd	Cr	Ni	Hg	Sb	Se	CN ⁻	F ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻			
II (12)	PAK		DOX		PSM		PC(B)B		PC(B)T						
(>5)															
III (11)	ClO ⁻		O ₃		H ₂ O ₂		O ₂		SO ₃ ²⁻		HPO ₄ ²⁻		SiO ₃ ²⁻	etc	
(>11)	ClO ₂		Ag etc		KMnO ₄		Mg		S ₂ O ₃ ²⁻		P ₂ O ₁₀ ³⁻		CO ₃ ²⁻		etc
(7)	(436)		TEF		GSW		T		pH		ELF		KPV		
IV (14)	Al	NH ₄ ⁺	Ba	B	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ag	P	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	
(>5)	KW		HCCl ₃		Tenside		Phenole		TKN						
V	Umfang und Häufigkeit														

In einigen Feldern stehen integrierende und summarische Meßgrößen. Sie enthalten sowohl aus analytischer Sicht als auch im Hinblick auf ihre Aussagekraft die meisten Problemfälle. I.d.R. müssen jedoch im Trinkwasser eindeutig definierte Elemente und Stoffe gemessen werden.

Die Bestimmung der Spurenelemente erfolgt im allgemeinen mit atomspektroskopischen Verfahren wie Atomabsorption (AAS) und Atomemission (AES). Beide Verfahren haben sich

schon seit Jahren im Laborbetrieb bewährt und liefern schnelle und zuverlässige Ergebnisse. Die Atomemissionsspektroskopie in Verbindung mit induktiv gekoppelter Plasmaanregung (ICP/AES) bzw. die optische Emissionsspektroskopie (ICP/OES) werden bevorzugt zur quantitativen Bestimmung der Hauptelemente in Wässern (Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Si, Al, B) eingesetzt, während die AAS mit den verschiedenen Techniken vor allem zum Nachweis der toxischen Spurenelemente Verwendung findet. Die Tabelle 4 enthält Einzelheiten der AAS-Bestimmung.

Tabelle 4: AAS-Bestimmung verschiedener Elemente

	Wellenlänge in nm	Methode	BG $\mu\text{g/l}$	GW-TVO $\mu\text{g/l}$
Ag	328,1	AAS/PR	0,3	10
As	193,7	AAS/HT	0,6	10
Pb	283,3	AAS/PP	1	40
Cd	228,8	AAS/PP	0,08	5
Cr	357,9	AAS/PR	0,6	50
Hg	253,7	AAS/KD	0,04	1
Ni	232,0	AAS/PR	1	50
Sb	217,6	AAS/HT	1	10
Se	196,0	AAS/HT	1	10

BG = Bestimmungsgrenze nach Funk et al. /5/; GW-TVO = Grenzwert nach Trinkwasserverordnung; HT = Hydrid-Technik; KD = Kaltdampftechnik; PP = Pyro-Plattform; PR = Pyro-Rohr.

Für die Bestimmung der anorganischen Anionen (Chlorid, Sulfat, Nitrat) wird häufig die Ionenchromatographie (IC) mit Leitfähigkeitsdetektion verwendet /8, 9/. Anionische Spurenstoffe wie Fluorid, Bromid, Nitrit, Phosphat sowie Chlorit, Chlorat und Bromat lassen sich prinzipiell ebenfalls mittels IC nachweisen, doch wird in der Praxis oftmals anderen Verfahren (z.B. photometrische Methoden) der Vorzug gegeben /4/. Da im Gegensatz zur organischen Spurenanalytik bei der anorganischen Spurenanalyse i.d.R. auf eine Anreicherung (Aufkonzentrierung) verzichtet wird, erreicht man mittels IC auch bei Verwendung der UV-Detektion lediglich Nachweis- und Bestimmungsgrenzen von 10 - 50 $\mu\text{g/l}$.

Ein aktuelles Problem ist derzeit der Nachweis von Bromat im unteren pb-Bereich, da für Bromat aufgrund seiner toxikologischen Eigenschaften Richt- bzw. Grenzwerte zwischen 0,5 und 10 $\mu\text{g/l}$ diskutiert werden. Hier ist ebenfalls eine ionenchromatographische Bestimmung möglich, jedoch nur nach einer möglichst selektiven Anreicherung. Ähnliche Probleme ergeben sich für die Analytik von Chlorit und Chlorat (Reaktionsprodukte beim Einsatz von Chlordioxid).

Für die analytische Bestimmung organischer Spurenstoffe in Wässern sind z.T. aufwendige Anreicherungsverfahren sowie leistungsfähige Trenn- und Detektionsmethoden notwendig, da die zu bestimmenden Konzentrationen in Grund-, Oberflächen- und Trinkwässern im unteren $\mu\text{g/l}$ bis ng/l -Bereich vorliegen. Ein allgemeines Schema für die Analytik organischer Spurenstoffe wird in Bild 3 gegeben.

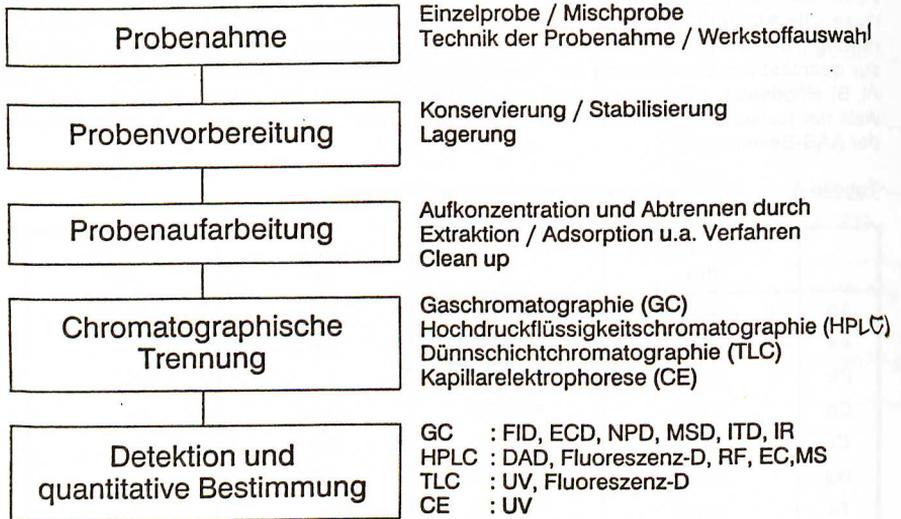


Bild 3: Analysenschema für organische Spurenstoffe

Äußerst wichtig für die Genauigkeit der Ergebnisse ist eine sach- und fachgerechte Probenahme, die an den Erfordernissen und Zielsetzungen der nachfolgenden Analysen zu orientieren ist. Generell werden für organische Spurenstoffe speziell gereinigte Glasflaschen (z.B. Braunglasflaschen) verwendet. Die Analysen im Labor sollten möglichst unmittelbar nach der Probenahme ohne längere Lagerung (dunkel und kühl) erfolgen. Für die Probenaufarbeitung wird zunehmend häufiger die sog. Festphasen-Extraktion (solid phase extraction = SPE) - insbesondere mittels RP-C18-Phase - verwendet, die sich vor allem bei der Pestizid-Analytik bewährt hat /10, 11/. Als chromatographisches Trennverfahren kommen i.d.R. die hochauflösende Gaschromatographie (Kapillar-GC) sowie die Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) zum Einsatz. Die Detektion und quantitative Bestimmung erfolgen je nach Art und Struktur der zu analysierenden Stoffe sowohl mit Universaldetektoren (FID, MS, UV) als auch mit selektiven und möglichst sensitiven Detektionssystemen (ECD, NPD, MSD, Fluoreszenz). Die Anforderungen, die an die Analytik organischer Spurenstoffe gestellt werden, sind wie folgt zu beschreiben: möglichst einfach, schnell, zuverlässig, empfindlich und kostengünstig.

Neben den in der Tabelle 3 angegebenen Parametern der Trinkwasserverordnung sind auch solche organischen Heteroverbindungen (S-, N-, P- und O-Verbindungen) interessant, die sich gut im Wasser lösen. Hierzu zählen insbesondere organische Schwefelverbindungen (Sulfonsäuren) und Aminoessigsäuren wie Nitrilotriacetat (NTA) und Ethylendinitrilotetraacetat (EDTA). Erst in den letzten Jahren konnten für diese Substanzen empfindliche Analysenverfahren entwickelt werden (10/, so daß derzeit noch zu wenige Meßdaten vorliegen. Da diese Stoffe in der Natur unbekannt sind (Xenobiotika), muß ihr Vorkommen in Trinkwässern besonders kritisch betrachtet werden.

Genauigkeit und Meßwertbeurteilung

Ein sehr aktuelles Problem bei der Analytik von Trinkwässern ist die Frage nach der Genauigkeit (d.h. Richtigkeit und Präzision) von Meßwerten. Wegen der allgemein sehr niedrigen Konzentrationen ist erwartungsgemäß mit größeren prozentualen Fehlern im Vergleich zur Produktanalytik bzw. -überwachung zu rechnen. Dies wird auch bei den zulässigen Meßwertfehlern der Grenzwerte nach der Trinkwasserverordnung berücksichtigt (Tabelle 5) /11/.

Tabelle 5: Grenzwerte und zulässige Meßwertfehler für ausgewählte Parameter der Trinkwasserverordnung (Anlage 2)

Parameter	Grenzwert	zulässiger Fehler des Meßwertes \pm mg/l
Arsen	0,01	0,005
Chrom	0,05	0,01
Nitrat	50	2
Nitrit	0,1	0,02
PAK (6 Einzelstoffe)	0,0002	0,00004
Organische Chlorverbindungen	0,01	0,004
PBSM-Wirkstoffe	0,0001	0,00005

Um weitgehend fehlerfreie bzw. wenig fehlerbehaftete Ergebnisse zu erhalten, müssen mögliche Fehlerquellen ausgeschlossen bzw. systematisch minimiert werden wie z.B.

- Probenahmefehler
- Veränderung der Probe bei Transport und Lagerung
- Fehler bei Anreicherung und Aufkonzentrierung (ungenügende Wiederfindungen, Blindwerte etc.)
- Fehler bei Trennung, Detektion und Auswertung.

Die einzelnen Arbeitsschritte für eine Analyse müssen vom Laborpersonal ausreichend dokumentiert und jederzeit nachvollziehbar sein. Zur laborinternen Überprüfung der Ergebnisse werden häufig einfache statistische Tests wie die Ermittlung der Standardabweichung, Sollwert-t-Test und Mittelwert-t-Test angewandt sowie die Verfahrenskenndaten bestimmt /5/. Die Kenngrößen Reststandardabweichung und Empfindlichkeit bestimmen die Güte eines Analysenverfahrens. Sie bilden als Verfahrensstandardabweichung ein wichtiges Bewertungskriterium. Durch Vergleich der Verfahrensstandardabweichung können Eichungen bewertet werden, wenn sie unter denselben Bedingungen erstellt worden sind. In der Regel werden für die häufig verwendeten Analysenverfahren (z.B. DIN- und DEV-Methoden) die Verfahrenskenndaten ermittelt und können mit den in DEV angegebenen Zahlenwerten verglichen werden.

Bewertung der chemischen Analytik

Die analytische Erfassbarkeit ist Grundlage für die Bewertung und Beurteilung von Elementen und Stoffen. Ohne Bestimmungsverfahren gibt es keine Grenzwerte, da die Kontrollmöglichkeit fehlt. Aus den genannten Gründen haben Analysenverfahren auch Einfluß auf Grenzwerte. Die Höhe der jeweiligen Grenzwerte sollte dabei nicht allein aufgrund toxikologischer Daten festgelegt werden, sondern die Kontrollmöglichkeit - d.h. die Bestimmungsgrenze des entsprechenden Elementes oder Stoffes - muß berücksichtigt werden. Sicherheit durch Analytik wird also nur insoweit gegeben, wie es die Bestimmungsgrenze oder auch Nachweisgrenze erlaubt. Ganz abgesehen davon gibt es "Null" in der Praxis nicht und dementsprechend ist es auch nicht überwachbar.

Eine sichere Trinkwasserqualität kann darüber hinaus anhand einiger weniger Einzelparameter abgeleitet werden. Hierzu bedarf es vielmehr einer weitergehenden Beurteilung, die weit über vorliegende Analysendaten hinausgeht und beispielsweise auch Herkunft und Aufbereitung beinhaltet.

Schlußfolgerungen

Die Kontrolle des Trinkwassers erfolgt weitgehend auf der Basis der Trinkwasserverordnung. Die in der Verordnung enthaltenen Parameter sind i.d.R. geeignet, mit den festgelegten Grenzwerten den hygienischen und toxikologischen Anforderungen gerecht zu werden.

Das zukunftsorientierte Konzept der Trinkwasserversorgung greift zunehmend auf die Nutzung anthropogener weitestgehend unbelasteter Rohwässer zurück. Hier sind über die chemische Analytik hinaus Beurteilungskriterien zu entwickeln, die neben der akuten Humantoxizität die Ökotoxizität einschließlich synergistischer Effekte berücksichtigen. Um diese systemaren und integrierten Ansätze naturwissenschaftlich fundiert weiterzuentwickeln, muß auch zukünftig in besonderer Weise auf die chemische Analytik in Wasser, Boden und Luft zurückgegriffen werden.

Literatur

- /1/ FRIMMEL, F.H.: Wasseranalytik als Grundlage für einen effektiven Gewässerschutz. 22. Jahresbericht der Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein, 143-163 (1990)
- /2/ KÜHN, W.: Sichere Wasserqualität durch immer mehr chemische Analysen? DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 51, S. 105-116, Eschborn (1986)
- /3/ Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Hrsg.): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung (26. Lieferung). Verlag Chemie, Weinheim (1992)

- /4/ Standard Methods for the Examination of Water and Waste water. 16. Auflage 1985
- /5/ FUNK, W.; DAMMANN, V.; VONDERHEID, C. und OEHLMANN, G.: Statistische Methoden in der Wasseranalytik. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1985)
- /6/ WEIß, J.: Handbuch der Ionenchromatographie. DIONEX (1985)
- /7/ SCHWEDT, G.: Ionen-Chromatographie anorganischer Anionen und Kationen. In: W. Fresenius et al. (Hrsg.): Analytiker Taschenbuch, Bd. 7, S. 277-294, Springer-Verlag, Berlin (1988)
- /8/ OEHMICHEN, U.; KARRENBROCK, F. und HABERER, K.: Determination of N-pesticides in natural waters. Fresenius Z. Anal. Chem. 327, S. 715-719 (1987)
- /9/ BRAUCH, H.-J. und SCHULLERER, S.: Strategy for pesticide control in ground water and drinking water. Fresenius Z. Anal. Chem. 339, S. 420-422 (1991)
- /10/ SCHULLERER, S.; BRAUCH, H.-J. und FRIMMEL, F.H.: Bestimmung organischer Sulfon-säuren in Wasser durch Ionenpaar-Chromatographie. Vom Wasser 75, S. 83-97 (1990)
- /11/ Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung). Bundesgesetzblatt, Jahrgang 1990, Teil I, S. 2612-2629

Autor:

Dr.-Ing. Heinz-Jürgen Brauch
DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH)
Richard-Willstätter-Allee 5, D - 7500 Karlsruhe 1