

DIE ROLLE DER CHEMISCHEN ANALYTIK  
FÜR DIE BEURTEILUNG VON  
CHEMIEABWÄSSERN

L. HUBER

1. EINLEITUNG

Die in den letzten Jahren und Jahrzehnten eingetretenen Fortschritte bei der Erkennung und Bewältigung industrieller Abwasserprobleme sind ohne adäquate Entwicklungen in der Umweltanalytik überhaupt nicht vorstellbar. Es ist zulässig von einer geradezu gegenseitigen Bedingtheit von reinigungstechnischen Anforderungen an Industrieabwasser und ihrer chemisch-analytischen Beschreibung und Kennzeichnung zu sprechen. Letzlich werden der Stand der Technik bzw. die Ansprüche, welche über Mindestanforderungen in wasserrechtlichen Verfahren gestellt werden, überwiegend durch chemische Parameter gekennzeichnet. Dabei nimmt die Zahl der verwendeten chemischen Kenngrößen, wenn man die AAEVO von 1990 heranzieht, bei Abwasser erheblich zu. Während man früher mit Festlegungen für die Parameter

- o pH-Wert
- o absetzbare Stoffe
- o BSB
- o CSB

weitgehend alle wasserrechtlichen Ansprüche abdecken konnte, werden derzeit für kommunale Abwässer allein bereits 42 Parameter benötigt bzw. herangezogen (Tab. 1). (ANON 1961) Die vorgesehenen oder teilweise bereits erlassenen 43 branchenspezifischen Emissionsverordnungen kennzeichnen zusätzlich diese Situation auf sehr anschauliche Art und Weise. (HEFLER, 1991;

OBERLEITNER, 1991) Hierbei kommt auch dem Gesichtspunkt der Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze verstärkte Bedeutung zu, weil es eben heute möglich ist, bei sehr vielen Parametern, vor allem mit Schadstoffcharakter, problemlos im unteren Mikrogramm/l Bereich zu messen, während es früher mit den allgemein angewandten kolorimetrischen und titrimetrischen Verfahren meist nur möglich war, bis in den unteren Milligrammbereich sicher quantitativ zu bestimmen.

So wurden in den letzten 30 Jahren die Nachweisgrenzen für chemische Substanzen in der Umwelt um jeweils drei Größenordnungen pro Decade herabgesetzt. 1960 konnte Quecksilber bei einer Konzentration von 1 ppm gemessen werden, 1970 betrug die Nachweisgrenze 1 ppb und 1980 wurde eine Nachweisgrenze von 1 ppt (part per trillion) erreicht. Die Nachweisgrenzen für einige Substanzen liegen mittlerweile bei parts per quadrillions. Es ist durchaus berechtigt, hier von einer analytischen Revolution zu sprechen.

Diese Situation kann durch Abb. 1 dargestellt werden, in der die Bestimmungsgrenzen verschiedener Analysenverfahren wiedergegeben sind. Es wird hier deutlich erkennbar, daß vor allem die chromatographischen Verfahren wie GC und HPLC auch in Verbindung mit der Massenspektrometrie sogar weit in den Nanogrammbereich vorstoßen. Die Leistungsfähigkeit der Analytik wirft hier gleichzeitig die Frage nach der Bedeutung des Ergebnisses, also der Relevanz des Meßwertes, auf. Der Nachweis von einem ppb (1 µg/l) mit Methoden der Analytik besagt, daß man im übertragenen Sinne einen Menschen unter einer Milliarde Menschen - das ist ein Viertel der Erdbevölkerung - aufspüren kann. Es ist daher immer wieder erforderlich, sich letztlich diese Dimensionen anschauungsmäßig zu verdeutlichen, so wie es in Abb. 2 geschieht.

Diese Nachweisgrenzen bedeuten in der Regel auch einen analytischen Vorstoß von der akuten Toxizität in den Bereich der chronischen Giftigkeit bei Wasserorganismen, die in Form von

NOEC-Werten gekennzeichnet werden. Diese stellen heute mit die wichtigsten Beurteilungsgrundlage von Schadstoffen im Lebensraum Wasser und in der Umwelt dar.

## 2. BESONDERHEITEN DER ANALYTISCHEN AUFGABENSTELLUNG

Allgemein weist die Abwasseranalytik gegenüber der klassischen chemischen Analytik eine Reihe von Besonderheiten auf, wobei besonders

- o der starke Einfluß von Matrixeffekten
- o die hohe qualitative und quantitative chemische Inhomogenität des Probenmaterials
- o die häufige Notwendigkeit der Messung in Spurenbereich, vor allem bei Schadstoffen,

fast immer beachtet werden müssen. In vielen Fällen sind die Substanzen, deren Identifizierung z.B. in einer Abwasserprobe angestrebt wird, überhaupt nicht bekannt oder sie können nur vermutet werden. Die Breite des analytischen Ansatzes ist dabei oft erheblich, und dennoch verbunden mit dem Risiko, nur einen Teilaspekt erfassen zu können. So wissen wir heute nicht verbindlich, warum z.B. Abwasser aus Tierkörperverwertungsanstalten nach Abzug der Ammoniaktoxizität noch eine so hohe Fischgiftigkeit aufweist.

Bei Abwässern der chemischen Industrie bietet häufig nur der Einstieg in die Analytik von Teilströmen aus chemischen Synthesen oder Prozessen die Möglichkeit für eine Identifikation von Einzelkomponenten. Ihre Zurückverfolgung bis zur Anfallstelle schafft dann letztlich Voraussetzungen zu Abhilfemaßnahmen auf innerbetrieblicher Ebene.

### 3. DERZEITIGER STAND DER ANALYTIK

Für die erheblichen, teilweise für die Ökologie überhaupt noch nicht umsetzbaren Fortschritte in der chemischen Analytik von Industrieabwasser sind maßgeblich eine Reihe von instrumentellen Verfahren verantwortlich zu machen. Hierbei sind Trennungs- und die Identifikationsmethoden von anorganischen und organischen Stoffen gleichermaßen bedeutungsvoll. Herausgehoben in ihrer Chronologie und Bedeutung sind zu erwähnen

#### o AAS mit Flamme und flammenlos, ICP-AES und ICP-MS

Die Einführung der AAS war ein erster entscheidender Schritt beim Nachweis der Schwermetalle im  $\mu\text{g/l}$  Bereich. Mit Hilfe sequentieller Messungen war es möglich geworden, vor allem die toxischen Metalle wie Cadmium, Quecksilber, Nickel, Chrom, um nur einige zu nennen, mit geringem Zeitaufwand und in sehr niedrigen Konzentrationen zu bestimmen. Eine weitere wesentliche Fortentwicklung brachte am Ende der 70iger Jahre die ICP-AES durch die Verwendung von Argonplasma sehr hoher Temperatur mit entsprechender Atomisierung bzw. Ionisierung der zu messenden Elemente. Es war damit möglich, problemlos 30-40 Elemente innerhalb von wenigen Minuten bis in den unteren  $\mu\text{g/l}$ -Bereich simultan zu messen. Dabei gingen auch andere wichtige Elemente, wie Bor, oder die Alkali- und Erdalkalielemente, in die Routine-Analytik mit ein. Einen derzeit letzten Sprung stellt die Verwendung der ICP-MS dar, mit der es grundsätzlich möglich, ist fast alle Elemente des Periodensystems teilweise bis in den Nanogramm/l Bereich zu erfassen.

o Gas- und flüssigkeitschromatographische Trennverfahren in Form der GC, HPLC, IC, CE und auch in Kombination mit entsprechenden Identifikationsverfahren wie der Leitfähigkeit, des spektralen Verhaltens (VIS, UV, IR, Fluoreszenz), Massenverteilung (MS) in gekoppelten Geräten

Zweifelsohne kommt der GC eine bahnbrechende Funktion bei der Separation und Identifikation von organischen Inhaltstoffen aus Abwässern der chemischen Industrie zu, wobei zahlreiche Stoffgruppen wie Phenole, halogenierte KW, KW, organische Sulfide, organische Säuren oder Tenside analytisch zugänglich werden. Durch die Kopplung vor allem mit Massenspektrometern als GC-MS steht heute ein sehr ausgereiftes Analysensystem zu einem mittlerweile auch kostenmäßig vertretbaren Aufwand zur Verfügung.

Die Einschränkungen der Einsetzbarkeit liegen durch die Einführung von Kapillarsäulen heute nicht mehr so sehr in deren Trennleistung, als im Temperaturverhalten, d.h. der thermischen Instabilität der zu untersuchenden Substanzen. Durch Derivatisierung kann aber wieder in zahlreichen Fällen eine GC-Separation ohne thermische Zersetzung herbeigeführt werden.

Besonders in bezug auf schwerflüchtige Stoffe, aber nicht nur darauf, hat die HPLC eine Lücke geschlossen, wobei die geräte (Säulen) - und softwaremäßigen Fortschritte bei dieser Trenntechnik in den letzten Jahren eine erstaunliche Reihe von organischen Substanzen in Industrieabwässern routinemäßig zugänglich gemacht haben (Tenside, Phenole).

Durch die Verwendung von neuentwickelten elektrochemischen Detektoren liegen die Bestimmungsgrenzen mittlerweile in Picogrammbereich und somit um einen Faktor von 100 niedriger als bei der UV-Detektion. Damit lassen sich u.a. Phenole, Chlorphenole und phenolische Säuren gut erfassen; ebenso Anionen wie Thiosulfat, Oxalat oder Thiocyanat. Auch weiter verbesserte Diolen-Array-Detektoren eignen sich inzwischen für die Spurenanalyse. Mittels fortschrittlicher Software ist die Identifikation von Einzelkomponenten in komplizierten Gemischen möglich. Umfangreiche Bibliotheken zur Spektrensuche sind vorhanden.

Mit der Kapillar-Elektrophorese (CE) mit UV-Detektion wird derzeit ein neues, hochleistungsfähiges Trennsystem für Abwasseruntersuchungen eingeführt, welches gleiche Einsatzgebiete wie die HPLC und die IC aufweist, mit Vorteilen jedoch

- o einer geringeren Probenvorbereitung u.-bedarfs (Nanoliter)
- o einer sehr hohen Auflösung und Selektivität
- o einer Erfäßbarkeit positiver, negativer und neutraler Ionen in einem Lauf
- o eines hohen Probendurchsatzes (30 peaks in 90 sec)

Ähnliche Entwicklungen zeichnen sich ab beim Einsatz der SFC (Superkritische Flüssigkeitschromatographie z.B. mit  $\text{CO}_2$ ), wo Vorteile von 5 - 10 fach kürzeren Analysenzeiten, einer höheren Auflösung, eines geringeren Lösungsmittelbedarfes und einer leichteren Koppelbarkeit mit Massen- oder Infrarotspektrophotometern gegeben sind. Zusätzlich können auch Detektionssysteme aus der GC verwendet werden. (VERILLON et al., 1992)

#### 4. CHEMISCHE INDUSTRIE, HERKUNFT DER ABWÄSSER

Nach der AAEVO können die Abwässer der chemischen Industrie mit ihren verschiedenen Teilbereichen wie folgt charakterisiert werden (Tab. 2).

Allein daraus ist ersichtlich, daß die analytischen Anforderungen außerordentlich umfangreich sind. Da die Abwassererschmutzung mit spezifischen Verunreinigungs-komponenten immer vor dem Hintergrund der erzeugten Produkte gesehen werden muß, kann Tabelle 3, welche die wichtigsten Erzeugnisse der chemischen Industrie in der EG wiedergibt, einen zusätzlichen groben Eindruck über die anstehenden Dimensionen geben. Hierbei sind zunächst nur die qualitativen Aspekte angesprochen und nicht die quantitativen, welche die besondere Gefährlichkeit von Substanzen selbst in sehr geringen Konzentrationen beinhalten. Die europäischen Schadstofflisten bzw. amerikanischen "priority pollutant compounds" mit über 140 Substanzen ergänzen dieses Bild. Diese Verbindungen kommen überwiegend aus der Industrie. Zur weiteren Verdeutlichung wird hier noch der wasserrechtliche Bescheid für ein großes deutsches Chemiewerk vorgestellt, aus dem hervorgeht, welche große Zahl von Parametern hier zu berücksichtigen ist und zugleich welche Aufgaben damit an eine analytische Überwachung herangetragen werden (Tab. 4).

#### 5. FALLBEISPIELE FÜR DIE ROLLE DER CHEMISCHEN ANALYTIK BEI DER BEURTEILUNG VON UMWELTBEEINFLUSSUNGEN

Es erscheint sinnvoll die Rolle der chemischen Analytik anhand von drei Fallbeispielen anschaulich zu machen.

## 5.1 Ermittlung von Abwasserkenndaten in charakteristischen Abwasserteilströmen und im Gesamtabwasser von Erd- und Schmierölraffinerien.

### Problemstellung und Analytik

In Erd- und Schmierölraffinerien fallen sehr unterschiedliche Typen von Produktions- und sonstigen Abwässern an, die in der Regel nach ihrer Zusammenführung in einer mechanischen, chemischen und biologischen Stufe gemeinsam gereinigt werden. Eine Teilstrombehandlung wird meist nur bei den sog. Sauerwässern durchgeführt.

Besonders wichtige Abwasserfallstellen sind die

- o elektrostat. Rohölentsalzung
- o atm. Destillation
- o Vakuumdestillation
- o thermische und katalytische Krackung
- o Entschwefelung

Entsprechende Untersuchungen wurden in fünf deutschen Erd- und Schmierölraffinerien durchgeführt. Dabei wurden 47 chemische Parameter berücksichtigt (Tab. 5), die sie jedoch bei der Summe der BTEX-Aromaten und der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe noch in weitere 9 Einzelstoffe aufgliedern lassen.

Die Untersuchungen zeigen, daß es möglich ist, den einzelnen Abwasserteilströmen von Erd- und Schmierölraffinerien bestimmte charakteristische chemische Merkmale zuzuordnen, die von Raffinerie zu Raffinerie relativ einheitlich sind. Tabelle 6 vermittelt für einige wichtige Parameter einen Einblick in diese Verhältnisse.

### Schlußfolgerungen



Grundsätzlich ist erkennbar, daß eine relativ umfangreiche Erfassung und Messung von Einzelkomponenten oder spezifischen Stoffgruppen bei Erdölraffinerieabwässern möglich ist, welche die Gesamtverschmutzung weitgehend abdecken. Bei den Kohlenwasserstoffen wäre über GC-MS noch eine viel weitgehendere Aufschlüsselung in Einzelkomponenten durchführbar. Zukünftiger analytischer Bedarf wird bei der Identifikation der Komponenten erkannt, die den organisch gebundenen Stickstoff verursachen und bei dem in Hinblick auf eine geforderte hohe Stickstoffelimination eine schlechte biologische Abbaubarkeit vorliegt.

## 5.2 Ökologisches Verhalten von Waschmitteln bei ihrer Produktion und Anwendung

### Problemstellung und Analytik

Textilwaschmittel für Haushalt und Gewerbe können sowohl bei bestimmungsmäßigen Gebrauch als auch bei ihrer Herstellung über den Abwasserpfad in Gewässer gelangen. Aufgrund eines Waschmittelverbrauchs von 10 kg/E.a ausschließlich für Haushaltzwecke, können Abwasserkonzentrationen von 10-30 mg/l für wichtige Komponenten wie Tenside, Borat und Na-Al-Silikat auftreten. Aus der Sicht einer Gewässerbelastung spielen vor allem die Tenside eine wichtige Rolle, wobei folgende Gesichtspunkte zu beachten sind:

- die heute verwendeten anionischen und nichtionischen Tenside werden in Kläranlagen zu 90-98 % primärabgebaut;
- die NOEC-Werte für verschiedene wichtige Tenside liegen im Bereich von 10-50 µg/l also Konzentrationen, die sich in Kläranlagenabläufen nach biologischer Reinigung ergeben;
- bei den in Wasch- und Reinigungsmittel verwendeten Tensiden handelt es sich um technische Gemische von zahlreichen Isomeren und Homologen, die sowohl eine unterschiedliche biolo-

gische Abbaubarkeit als auch eine erheblich voneinander abweichende aquatische Toxizität aufweisen. Dies bedeutet, daß ein bestimmtes technisches Tensid nach biologischem Abbau ein völlig verändertes Toxizitätsverhalten besitzt als das Ausgangsprodukt, wobei in der Regel die giftigeren Komponenten leichter abgebaut werden als die weniger giftigen. Somit ist ein Bezug auf die Toxizität des Ausgangsprodukts nicht mehr herstellbar.

Es ist derzeit üblich, die Risikoabschätzung bei Tensiden über den sog. PEC-Wert (potential environmental concentration) zu ermitteln der aus den Verbrauchsmengen, dem Abbau in Kläranlagen und der Verdünnung im Vorfluter errechnet wird. Er wird in der Regel den NOEC-Werten gegenübergestellt. Im Falle des LAS bedeutet dies eine zulässige Gewässerkonzentration von ca. 3 µg/l. Der stark theoretische und modellhafte Charakter dieser PEC-Berechnungen hat zu kontroversen Diskussionen geführt, wobei im Hintergrund mögliche Ausgrenzungen ökonomisch und technisch sehr wichtiger Tensidtypen wie z.B. LAS stehen. Dabei muß festgehalten werden, daß die ökologische Situation in unseren Oberflächengewässern offensichtlich in erheblichem Widerspruch zu postulierten oder postulierbaren Schäden steht.

Die Schwierigkeiten der Beweisführung sind dabei wiederum eng an analytische Vorgaben gebunden, die sich wie folgt umreißen lassen:

- a) Die bisher üblichen Bestimmungsverfahren für anionische und nichtionische Tenside, und zwar als methylenblau- und wismutaktive Substanz sind trotz laufender Verbesserungen nur als gruppenspezifische Methoden einsetzbar, die eine Differenzierung in einzelne Tenside wie z.B. in Alkylsulfonate, Alkylsulfate oder LAS nicht gestatten. Eine zusätzlich notwendige Aufschlüsselung in Homologe und Isomere kann damit überhaupt nicht vorgenommen werden. Die Nachweisgrenzen dieser Verfahren liegen dazu deutlich über den NOEC-Werten. Starke Matrixeffekte machen ihre Anwendung

sehr fraglich, vor allem dann, wenn es darum geht, daraus ökotoxikologische Effekte abzuleiten.

- b) Durch die rasche Entwicklung von HPLC- und GC-MS-Verfahren ist es in den letzten Jahren möglich geworden, einzelne Tensidtypen, sowie Isomere und Homologe in Konzentrationsbereichen von bis zu 10 µg/l zu erfassen. Ein erheblicher zeitlicher und technischer Mehraufwand ist jedoch damit zwangsläufig verbunden. Vereinzelt wurden an Oberflächengewässern bereits Untersuchungen durchgeführt mit dem Ergebnis, daß z.B. für LAS und Fettalkoholethoxilate nur sehr geringe Konzentrationen im Bereich von einigen µg/l gemessen wurden. Bei letzteren ergibt sich nun die besondere Schwierigkeit, daß einerseits nur die Fettalkoholanteile z.B. von C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> differenziert erfaßt werden können, andererseits die EO-Anteile entsprechend ihrer Kettenlängenverteilung. Es ist jedoch nicht möglich eine bestimmte EO-Kette einem bestimmten Fettalkoholrest zuzuordnen. Dies bedeutet, daß aufgrund der sehr unterschiedlichen Giftigkeit der nichtionischen FA-EO eine Bewertung ihrer aquatischen Toxizität nicht möglich ist. Es ist derzeit nicht erkennbar, wie dieses Problem einer brauchbaren Lösung zugeführt werden kann. (NITSCHKE, HUBER, 1992)
- c) Eine ökologische Bewertung von umweltanalytischen Daten steht zwangsläufig in engem Zusammenhang mit der Verfügbarkeit von gesicherten Kenntnissen über ökophysiologische oder toxikologische Effekte, die wiederum aus der Messung von Wirkungsparametern (in der Regel durch biologische Testverfahren) wie z.B.

- o biologische Abbaufähigkeit
- o akute und chronische Toxizität
- o Wachstumstimulierung

erhalten werden. Besonders Toxizitätsmessungen unterliegen Einschränkungen in ihrer unmittelbaren Aussagefähigkeit, da sie teilweise unter sehr einseitigen Bedingungen ermittelt wurden, welche die Komplexität natürlicher Lebensräume nur sehr eingeschränkt wiedergeben.

### Schlußfolgerungen

Trotz erheblicher Verbesserungen in der qualitativen und quantitativen Erfassungsmöglichkeit von Tensiden bestehen nach wie vor beträchtliche Schwierigkeiten, umweltanalytische Daten mit entsprechender chemischer Differenzierung zu erhalten und sie mit Ergebnissen aus aquatischen Toxizitätstesten auf die Verhältnisse in unseren Gewässern zu übertragen.

### 5.3 Nachweis von Schwermetallen und anderen Elementen.

#### Problemstellung und Analytik

Durch die Einführung der AAS, ICP-AES und ICP-MS in die Abwasseranalytik in den letzten Jahren haben sich die Möglichkeiten des simultanen oder sequentiellen Nachweises von Metallen und sehr vielen anderen Elementen erheblich erweitert. Es ist damit möglich, entsprechend Abb. 3 eine fast vollständige Analyse aller Elemente (81) des Periodensystems bis in den unteren Mikrogrammbereich mit geringem Zeitaufwand vorzunehmen. Beim Einsatz dieser Analysensysteme in der Praxis zeigt sich nun sehr schnell, daß eine nicht unerhebliche Anzahl der gelieferten Daten keiner sinnvollen ökologischen Interpretation zugänglich gemacht werden kann. Dies hängt im wesentlichen damit zusammen, daß für viele Elemente keine

adäquaten biologischen bzw. ökologischen Wirkungen bekannt sind.

### Schlußfolgerung

Die Analytik industrieller Abwässer weist eine Reihe von Bereichen auf, wo umfangreiches und zuverlässiges Datenmaterial durch hochentwickelte Bestimmungsverfahren geliefert wird, dieses aber ökologisch nicht eingeordnet werden kann, da eine entsprechende biologische Bewertungsgrundlage fehlt. Ob daraus ein unmittelbares Bedürfnis abgeleitet werden muß, entsprechende Wissenslücken durch ergänzende Untersuchungen mit Wirkungsparametern zu schließen, kann verallgemeinernd sicherlich nicht bejaht werden. Es ist jedoch notwendig, eine gezielte Auswahl von solchen Elementen zu treffen, bei denen ein ökologisches Gefährdungspotential vermutet werden kann.

### 6. CHEMISCHE ANALYTIK, RISIKOERMITTLUNG UND GESETZLICHE MASSNAHMEN

Im Zusammenhang mit dem gewählten Thema möchte ich abschließend noch einige übergeordnete Gesichtspunkte ansprechen, welche vor allem die Wechselbeziehungen zwischen chemischer Umweltanalytik, Risikoabschätzung und daraus abgeleiteten gesetzlichen Maßnahmen kritisch behandeln. Wir haben es hier grundsätzlich mit einem schwierigen und sehr komplexen Spannungsfeld zu tun, bei dem wissenschaftliche, politische, soziologische und rechtliche Aspekte häufig nicht auf einen gemeinsamen Nenner zu bringen sind. Dies betrifft vorzugsweise die ökologische oder toxikologische Bewertung von niederen oder sehr niederen Konzentrationen von Schadstoffen, bei denen es heute für die Wissenschaft häufig unmöglich ist, zuverlässige Antworten zu geben. Eine wichtige Rolle spielt dabei auch der Begriff der sog. O-Konzentration, der häufig von

ökopolitischer Seite gefordert wird, dieser aber aus Sicht des Standes der chemischen Analytik nicht mehr haltbar ist. Der analytische Fortschritt hat unvermeidbar auch zu nicht mehr statthaften quantitativen Extrapolationen zwischen Konzentrationen und Wirkungen geführt vor allem im Bereich der Toxikologie, wo häufig über mehrere Größenordnungen heruntergerechnete Schadefekte postuliert werden, die bei wesentlich höheren Konzentrationen experimentell ermittelt wurden. (HARRIS 1992)

Risikoabschätzungen oder -berechnungen dieser Art können zu schwerwiegenden Fehlentscheidungen führen. Auch ein einseitiges Verständnis des Toxizitätsbegriffes trägt dazu bei diese Situation zu erschweren, insbesondere wenn man davon ausgeht, daß grundsätzlich alle chemischen Stoffe giftig sind, selbst Wasser mit einer LD von 500 g/kg Körpergewicht, und eben nach Paracelsus der Grundsatz der Dosisabhängigkeit stets wirksam ist. Deshalb sollte der Umgang mit sehr niederen Konzentrationen von Schadstoffen, die heute mühelos analytisch erfaßt werden können, durch Vorsicht geprägt sein. In diesen Diskussionen wird auch selten beachtet, daß sehr viele Stoffe einen konzentrationsbezogenen Umkehrpunkt besitzen, wo das Phänomen der sog. Hormesis auftritt, also sich ein positiv stimulatorischer Effekt einstellt. Beobachtungen dieser Art sind zahlreich vorhanden, wobei nicht einmal die Spurenelemente wie z.B. Cu, Ni, Cr bemüht werden müssen. In jedem Fall ist zu vermeiden, daß dort wo eine Zahl bzw. Konzentration für einen Stoff steht, bereits ein Risiko zu vermuten und damit einer Überregulation Tür und Tor zu öffnen.

7. LITERATUR

- ANONYM "Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich", 12. April 1991. 74. Stück Wien, (1991)
- HARRIS, W.E.: "Analyses, Risks, and Authoritative Misinformation". Analytic. Chem., Vol. 64, No 13, July 1992, p 665 A, (1992)
- HEFLER, F.: "WRG-Novelle 1990. Werdegang der Abwasseermis-sionsverordnungen". Wiener Mitt. Wasser. Abwasser. Bd. 98 - Wien 1991
- OBERLEITNER, F.: "Indirekteinleiter, wasserrechtliche Bewil-ligungsverfahren; Möglichkeiten und Grenzen der Ein-flußnahme". Wiener Mitt., Wasser, Abwasser Bd. 98 - Wien 1991
- NITSCHKE, U.;; HUBER, L.: "Tensidanalytik mittels Hochlei-stungsflüssigkeitschromatographie". LaborPraxis, Vo-gel-Verlag Würzburg. Im Druck (1992)
- VERILLON F. et al.: "Supercritical fluid chromatography with independent programming of mobile phase, pressure composition and flow rate". Int. Laborat. July/August 1992, p 29, (1992).

Prof. Dr. Lothar Huber  
Bayerische Landesanstalt  
für Wasserforschung  
Kaulbachstr. 37  
D-8000 MÜNCHEN 22

Tab. 1: Emissionsbegrenzungen nach § 4

Parameter	Direkteinleitung	Indirekteinleitung
	AAEVO	AAEVO
1 Temperatur	30°C	35°C
2 Toxizität	$G_F < 2$	keine Beeintr.
3 filterbare Stoffe	30 mg/l	keine Beeintr.
4 absetzbare Stoffe	0,3 ml/l	10 ml/Abwasser.
5 pH-Wert	6,5-8,5	6,5-9,5
<b>Anorganische Parameter</b>		
6 Aluminium, als Al	2 mg/l	durch 4 begrenzt
7 Arsen, als As	0,1 mg/l	0,1 mg/l
8 Barium, als Ba	5,0 mg/l	5 mg/l
9 Blei, als Pb	0,5 mg/l	0,5 mg/l
10 Cadmium, als Cd	0,1 mg/l	0,1 mg/l
11 Chrom-ges., als Cr	0,5 mg/l	0,5 mg/l
12 Chrom-VI, als Cr	0,1 mg/l	0,1 mg/l
13 Eisen, als Fe	2,0 mg/l	durch 4 begrenzt
14 Cobalt, als Co	1,0 mg/l	1,0 mg/l
15 Kupfer, als Cu	0,5 mg/l	0,5 mg/l
16 Nickel, als Ni	0,5 mg/l	0,5 mg/l
17 Quecksilber, als Hg	0,01 mg/l	0,01 mg/l
18 Silber, als Ag	0,1 mg/l	0,1 mg/l
19 Zink, als Zn	2,0 mg/l	2,0 mg/l
20 Zinn, als Sn	2,0 mg/l	2,0 mg/l
21 freies Chlor, als $Cl_2$	0,2 mg/l	0,2 mg/l
22 Gesamtchlor, als $Cl_2$	0,4 mg/l	0,4 mg/l
23 Ammonium, als N	10 mg/l	Einzelfallbeurteil.
24 Chlorid, als Cl	d. $G_F$ begrenzt	---
25 Cyanid, l.f., als CN	0,1 mg/l	0,1 mg/l
26 Fluorid, als F	10 mg/l	20 mg/l
27 Nitrat, als N	b. Bedarf festzuleg.	---
28 Nitrat, als N	1,0 mg/l	10 mg/l
29 Phosphor-ges, als P	2,0 mg/l	---mg/l
30 Sulfat, als $SO_4$	b. Bedarf festzuleg.	200 mg/l, Einzelfallreg.
31 Sulfid, als S	0,1 mg/l	1,0 mg/l
32 Sulfit, als $SO_3$	1,0 mg/l	10 mg/l



## Organische Parameter

C - 17

33	TOC, als C	25 mg/l	---
34	CSB, als O <sub>2</sub>	75 mg/l	---
35	BSB <sub>5</sub> , als O <sub>2</sub>	20 mg/l	---
36	AOX <sub>5</sub> , als Cl <sup>2</sup>	0,5 mg/l	0,5 mg/l
37	schwerfl. lipophile Stoffe	20 mg/l	100 mg/l
38	Summe Kohlenwasserstoffe	10 mg/l	20 mg/l
39	POX, als Cl	0,1 mg/l	0,1 mg/l
40	Phenolindex, als Phenol	0,1 mg/l	10 mg/l
41	Summe Tenside	1,0 mg/l	keine Beeintr.Klärang
42	BTX	0,1 mg/l	0,1 mg/l

Tabelle 2 : Abwässer chemische Industrie (nach AAEVO)

Abwasser aus der ErdölverarbeitungAbwasser aus der chemischen Industrie mit den Teilbereichen

- 1 Herstellung von Kohlenwasserstoffen und Lösungsmitteln
- 2 Herstellung von anorganischen Pigmenten und Mineralfarben
- 3 Herstellung und Verarbeitung von Kunststoffen, Gummi und Kautschuk
- 4 Herstellung von Arzneimitteln und Kosmetika und deren Vorprodukte
- 5 Herstellung von anorganischen Düngemitteln, Phosphorsäure und deren Salzen
- 6 Herstellung von Klebstoffen, Druckfarben, Farben und Lacken, Holzschutz- und Bautenschutzmitteln und deren Vorprodukte
- 7 Herstellung von Seifen und Wasch-, Putz- und Pflegemitteln sowie deren Vorprodukte
- 8 Herstellung von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln
- 9 Herstellung von technischen Gasen
- 10 Herstellung von Schmier- und Gießereimitteln
- 11 Herstellung von Textil-, Leder- Und Papierhilfsmitteln
- 12 Abwasser aus der Herstellung von Soda nach dem Ammoniak-Soda-Verfahren
- 13 Abwasser aus der Chlor-Alkali-Elektrolyse
- 14 Abwasser aus der Viskosefaserherstellung
- 15 Abwasser aus der Herstellung anorganischer Chemikalien
- 16 Abwasser aus der Herstellung organischer Chemikalien

Tab. 3 Organische Chemikalien mit größter Tonnage  
in der EG

Produkt	Geschätzte EG Kapazitäten kt/a
1 Ethylen	14,800
2 Propylen	8,500
3 Butadien	2,370
4 Benzene	6,650
5 Toluene	2,135
6 Xylene, gemischte	2,445
7 p-Xylene	1,215
8 1,2-Dichloroethan (EDC)	9,440
9 Chlorethylen (Vinylchlorid)	5,545
10 Ethylbenzene	4,120
11 Styrene	2,940
12 Methanol	2,310
13 Formaldehyd	1,950
14 iso-Propylbenzene	1,940
15 Phenol	1,315
16 Aceton	1,035
17 tertiärer-Methyl-butyl ether (MTBE)	2,030
18 Ethylenoxide	1,870
19 Ethylenglycol	1,440
20 Essigsäure	1,305
21 n-Butyraldehyd	1,200
22 2-Ethylhexanol	770
23 Acrylnitril	1,180
24 Cyclohexan	900
25 Terephthalsäure (TPA)	980
26 Dimethylterephthalat (DMT)	1,070
27 Caprolactam	920
28 Aromatische Di-isocyanate (MDI + TDI)	1,050
29 Acrylsäure	375x
30 Acrylatester (Ethylacrylat, etc)	515x

Tab. 4 Zusammenstellung der Überwachungsparameter  
für ein Chemiewerk

<u>Parameter</u>	<u>Parameter</u>	<u>Parameter</u>
Höchstwassermenge	1.2-Dichlorbenzol	Epichlorhydrin
pH	1.4-Dichlorbenzol	Ethylbenzol
Temperatur	1.2.4-Trichlorbenzol	Hexachlorbenzol
Abs. Stoffe	2.4-Dichlortoluol	Isopropylbenzol
G <sub>F</sub> (Fischgiftigkeit)	Anilin	Naphthalin
BSB <sub>5</sub>	N.N-Dimethylanilin	PCB (einschl. PCT)
CSB	3-Chloranilin	Pentachlorphenol
	4-Chloranilin	1.2.4.5-Tetrachlorbenzol
	3.4-Dichloranilin	Tetrachlorethylen
	Nitrobenzol	Toluol
AOX	4-Nitrotoluol	Trichlorbenzol
NH <sub>4</sub> -N	1.3-Dinitrobenzol	1.1.1-Trichlorethan
P-Ges.		Trichlorethylen
Cl		Xylole
SO <sub>4</sub>	Anthracen	
Hg	Benzol	
Cd	Benzylchlorid	
Pb	Biphenyl	
Cu	Tetrachlorkohlenstoff	
Zn	2.4-Dinitrochlorbenzol	
Ni	1-Chlornaphthalin	
Cr	Chlornaphthaline	
Chloroform	4-Chlor-2-nitroanilin	
1.2-Dichlorethan	4-Chlor-2-nitrotoluol	
Chlorbenzol	übrige Chlornitrotoluole	
	Chloropren	
	2-Chlortoluol	
	3-Chlortoluol	
	4-Chlortoluol	
	2-Chlor-p-toluidin	
	1.2-Dibromethan	
	1.3-Dichlorbenzol	
	Dichlorbenzidine	
	Dichlormethan	
	Dichlornitrobenzole	

Tabelle 5: Untersuchte Parameter

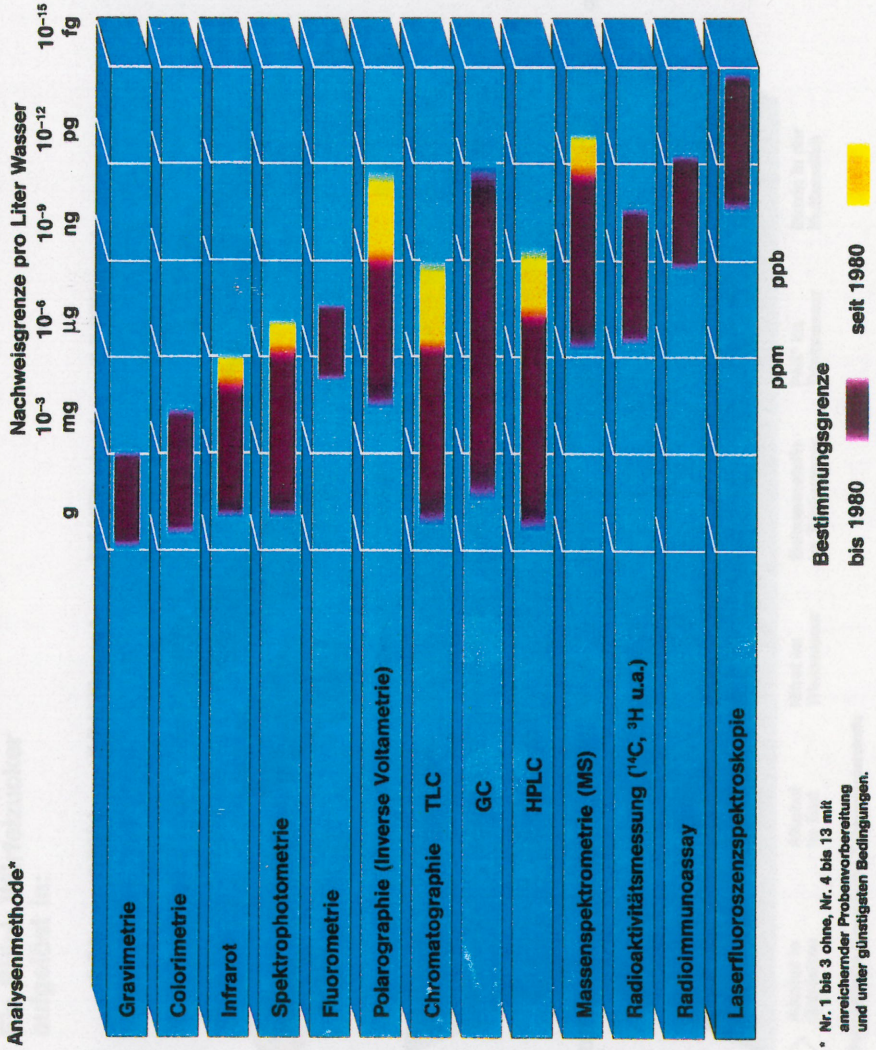
Parameter	Methode
pH-Wert	DIN 38404 - C5
el. Leitfähigkeit	DIN 38404 - C8
Chlorid	Ionenchromatogr.
Sulfat	Ionenchromatogr.
Ammonium	DIN 38406 - E5-1
Nitrit	Ionenchromatogr.
Nitrat	Ionenchromatogr.
Gesamt-N	Chemolumineszenz
org. geb. Stickstoff	
Schwefelwasserstoff	DIN 38408 - G3
Mercaptan	
Cyanid, ges.	DIN 38405 - D13-1
Kalium	DIN 38406 - E22
Natrium	DIN 38406 - E22
Calcium	DIN 38406 - E22
Magnesium	DIN 38406 - E22
Strontium	DIN 38406 - E22
Barium	DIN 38406 - E22
Eisen	DIN 38406 - E22
Mangan	DIN 38406 - E22
Aluminium	DIN 38406 - E22
Chrom	DIN 38406 - E22
Nickel	DIN 38406 - E22
Kupfer	DIN 38406 - E22
Zink	DIN 38406 - E22
Zinn	DIN 38406 - E22
Silber	DIN 38406 - E22
Molybdän	DIN 38406 - E22
Kobalt	DIN 38406 - E22

Berilium	DIN 38406 - E22
Vanadium	DIN 38406 - E22
Cadmium	DIN 38406 - E22
Blei	DIN 38406 - E22
Arsen	Graphitrohr-AAS
Selen	Graphitrohr-AAS
Quecksilber	Hybrid-AAS
Phosphor ges.	DIN 38406 - E22
Bor	DIN 38406 - E22
TOC	Beckman C-Analyzer
CSB	nach Merck
BSB <sub>5</sub>	Sapromat
AOX	DIN 38409 - H14
Phenole ges.	API
Kohlenwasserstoffe ges.	DIN 38409 - H18
BTEX-Aromaten	Headspace-GC-MS
LCKW	Headspace-GC-ECD

Tabelle 6: Analytische Merkmale einzelner Abwasseranfallstellen

Dominanter Parameter	Anfallsstelle
Salzgehalt (elektr. Leit- fähigkeit)	Rohölentsalzung, Coker kat. Krackung, Entschwefelung, Speisewasseraufbereitung
Ammonium	Rohölentsalzung, atm. Destillation, Coker, kat. Krackung, Entschwefe- lung, Slop-Entwässerung
org. gebundener Stickstoff	Vakuumdestillation, therm. Krak- kung, Coker, kat. Krackung, Ent- schwefelung, Slop-Entwässerung
Schwefelwasserstoff	Rohölentsalzung, Vakuumdestilla- tion, therm. Krackung, Coker, kat. Krackung, Entschwefelung, Slop-Entwässerung
Gesamt-Phenol	Rohölentsalzung, atm. Destilla- tion, Vakuumdestillation, therm. Krackung, kat. Krackung, Slop- Entwässerung
Kohlenwasser- stoffe	Rohölentsalzung, atm. Destilla- tion, therm. Krackung, Coker, kat. Krackung, Entschwefelung, Slop- Entwässerung
BTEX-Aromaten	Rohölentsalzung, atm. Destilla- tion, therm. Krackung, Coker, Entschwefelung

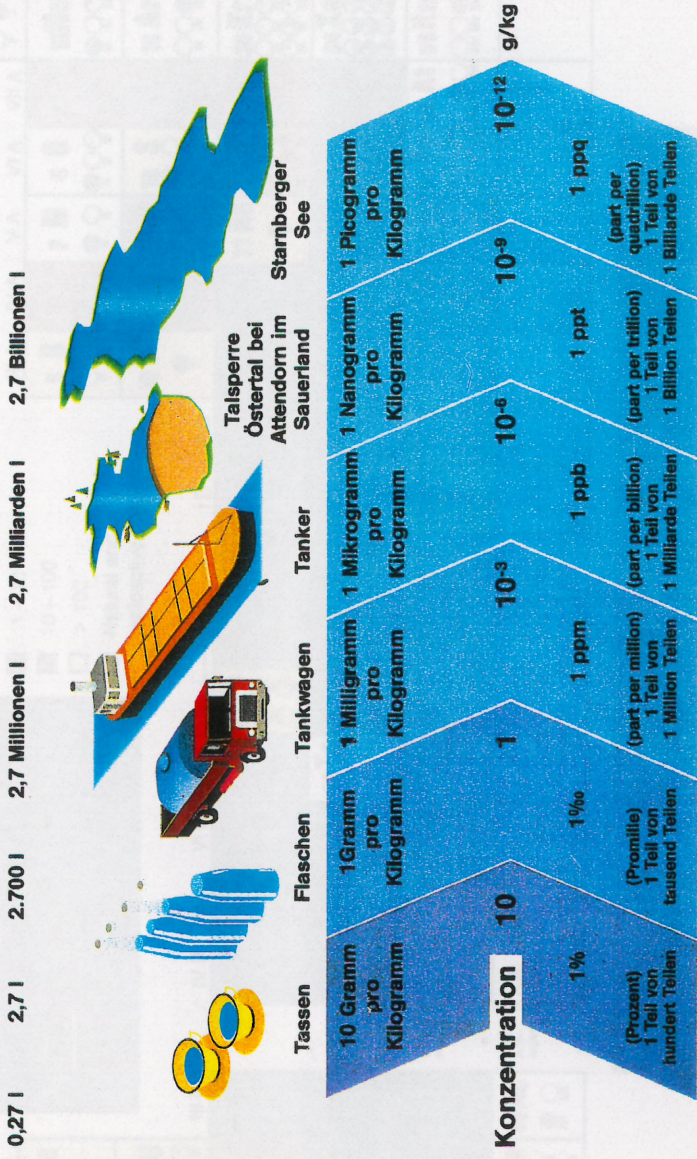
# Nachweisgrenzen verschiedener Analysenverfahren





# Niedrige Konzentration, dargestellt in Zahl und vergleichendem Bild

Ein Stück Würfelzucker aufgelöst in:



\* Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe

