

# AOX IN ZELLSTOFF- UND PAPIERFABRIKSABWÄSSERN: HERKUNFT UND SCHADWIRKUNGEN

Gerhard Meister

## 1. EINLEITUNG:

Die Zellstoff- und Papierindustrie gehört sicherlich (noch) zu den größten Emittenten von chlorierten organischen Verbindungen. Wenn auch große Anstrengungen unternommen werden, um die Chlorbleiche durch andere Bleichverfahren zu ersetzen, so wird es doch (zumindest weltweit) noch einige Zeit dauern, bis auch bei der Herstellung von Zellstoff für die Weiterverarbeitung zu qualitativ hochwertigen Papieren der Einsatz von Chlor und Chlorverbindungen völlig eliminiert sein wird.

Da eine große Anzahl dieser chlororganischen Verbindungen toxisch und/oder bioakkumulierbar ist, sie aber als Einzelsubstanzen in ihrer Gesamtheit nicht analysierbar sind, entwickelte man mit dem AOX-Wert einen Parameter, der die Emission von halogenierten Stoffen quantifizierbar macht.

In den wenigen Jahren seit seiner Einführung hat der AOX bereits eine enorme Bedeutung erlangt; so wird er beispielsweise in der Bundesrepublik Deutschland als einer der Leitparameter für die Bemessung der Abwassergebühren herangezogen. Viele Länder - darunter auch Österreich - haben in ihren Wasserrechtsgesetzen Grenz- und Zielwerte für den AOX festgelegt. In Österreich wurden 1991 folgende Maximalemissionen bei der Erzeugung von gebleichtem Zellstoff festgelegt (BGBl. Nr.181/1991):

Sulfatzellstoff	1,5 kg/t
Sulfitzellstoff	0,5 kg/t
Magnefitzellstoff	0,75 kg/t

Bestehende Anlagen müssen diese Werte spätestens ab 1998 einhalten.

Die AOX-Emissionen aus der Papiererzeugung werden - abhängig von der erzeugten Papierqualität - mit 0,01-0,03 kg/t Papier (lufttrocken) begrenzt werden; lediglich bei der Herstellung naßfeinster Papiere dürfen bis zu maximal 0,09 bzw. 0,15 kg/t (für Papiere mit weniger bzw. mind. 25 % relativem Naßbruchwiderstand) an AOX emittiert werden (HEFLER, 1991).

## 2. WAS IST AOX ?

AOX ist - ähnlich wie beispielsweise CSB oder BSB<sub>5</sub> - ein Summenparameter, der keinen näheren Aufschluß über die Natur der damit erfaßten und erfaßbaren Stoffe zuläßt:

*AOX ist das, was mit der AOX-Bestimmung erfaßt wird.*

Die AOX-Methode wurde im Engler-Bunte-Institut in Karlsruhe entwickelt und mittlerweile als ÖNORM M 6275 eingeführt und unter DIN 38 409, Teil 14, in die Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung aufgenommen.

### 2.1. Analytik:

Die AOX-Bestimmung soll nicht Gegenstand dieses Vortrags sein und wird daher nur kurz und grob schematisch beschrieben. Die organischen Wasserinhaltsstoffe werden aus der mit Salpetersäure angesäuerten Wasserprobe an Aktivkohle adsorbiert. Durch Zusatz von Natriumnitrat und durch eine auf den Adsorptionsschritt folgende Behandlung der Aktivkohle mit einer halogenidfreien Natriumnitrat-Lösung werden die anorganischen Halogenverbindungen von der Aktivkohle verdrängt. Anschließend wird die beladene Aktivkohle im Sauerstoffstrom verbrannt, wobei die organisch gebundenen Halogene zu Halogenwasserstoffen umgesetzt werden, deren Masse bestimmt wird (i.a. durch mikrocoulometrische Titration).

Grundsätzlich kann bei der Adsorption zwischen der Schüttel- und der Säulenmethode unterschieden werden; die Säulenmethode erlaubt niedrigere Nachweisgrenzen (ca. 1 µg/l) als die Schüttel-

methode (ca. 10 µg/l), ist jedoch für feststoffhaltige Wässer nicht geeignet.

## 2.2. Bandbreite:

Mit der AOX-Methode wird der größte Teil der halogenierten organischen Stoffe erfaßt. Die Bandbreite reicht von niedermolekularen Chlorkohlenwasserstoffen, wie etwa Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, bis zu höhermolekularen Chlorligninverbindungen, von chlorierten Phenolen bis zu chlorierten Dioxinen und Furanen.

Die Erfassung ist bezüglich Molekulargewicht nach oben hin lediglich durch die Löslichkeit des Stoffes begrenzt; bei Ligninverbindungen steigt die Löslichkeit mit zunehmendem Sulfonierungsgrad.

Kleine Moleküle werden nur dann nicht erfaßt, wenn sie entweder leicht flüchtig (beispielsweise werden Dichlormethan oder Chloroform nur teilweise erfaßt) oder so polar sind, daß sie nicht an Aktivkohle adsorbiert werden; zur letzten Gruppe sind allerdings nur di- und trisubstituierte Chlor- oder Fluoressigsäuren zu rechnen (BALDINGER, 1992).

## 2.3. AOX und CKW:

Chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW) werden mit der AOX-Methode erfaßt. Sie stellen jedoch - wie unter 2.2. gezeigt - nur einen Bruchteil aller erfaßbaren Stoffe dar.

Vielfach werden jedoch, wie z.B. von Greenpeace, alle organischen chlorierten Verbindungen als Chlorkohlenwasserstoffe bezeichnet (PEKNY, 1989). Im Sinne einer objektiven Diskussion über die möglichen Schadwirkungen von AOX-Verbindungen muß jedoch streng zwischen CKW und AOX unterschieden werden. Ebenso sind vereinfachende Umrechnungen von AOX-Werten in Organochlorverbindungen, beispielsweise durch Multiplikation der AOX-Werte mit dem Faktor 10 (PEKNY, 1989), möglicherweise für bestimmte

Wässer zutreffend, in der Verallgemeinerung jedoch falsch und daher abzulehnen.

### 3. HERKUNFT DER AOX-VERBINDUNGEN IN ABWÄSSERN:

#### 3.1. Zellstoffproduktion:

Die Ursache für die AOX-Emissionen aus der Zellstoffproduktion liegt in der Bleiche mit Chlor oder Chlorverbindungen. Bei der Bleiche werden in erster Linie die nach der Kochung noch im Zellstoff verbliebenen Lignine entfernt. Ein entscheidender Faktor für die AOX-Bildung bei der Bleiche ist somit über den Restligningehalt des Rohzellstoffs gegeben.

Die Delignifizierung bestimmt die erreichbare Reinheit und damit auch den Weißgrad. Sie kann von Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid nur partiell übernommen werden, weshalb nach wie vor chlorhaltige Verbindungen in der Zellstoffproduktion eingesetzt werden - zumindest solange, bis alternative Bleichmittel, vor allem Ozon, großtechnisch erprobt sind (SÜSS & NIMMERFROH, 1991).

Die Art der bei der Bleiche gebildeten AOX-Verbindungen hängt wesentlich von der eingesetzten Bleichchemikalie einerseits und den Reaktionsbedingungen andererseits ab. Eine gute Übersicht gibt SIXTA (1989).

Die hinsichtlich AOX sowohl qualitativ als auch quantitativ problematischste Form der Bleiche ist der Einsatz von Elementarchlor. Laubholzlignine werden, weil hier Syringylstrukturen vorherrschen, weniger stark chloresubstituiert als Nadelholzlignine.

Die durchschnittlichen AOX-Emissionen bei konventionellen Bleichverfahren (Bleichsequenz CEDED bei Kraft-(Sulfat-) und CEHH bei Sulfit-Zellstoff) sind in Tabelle 1 zusammengefaßt (SIXTA, 1989a; YIN, 1989).

Tabelle 1: Spezifische AOX-Emission

AOX [kg/tZ]	Nadelholz	Laubholz
Sulfat	5 - 8	3 - 5
Sulfit	7 - 12	3 - 7

Aufgrund des niedrigeren  $\kappa$ -Niveaus (der  $\kappa$ -Wert ist eine Maßzahl zur Abschätzung des Restligningehaltes) der ungebleichten Zellstoffe ist die spezifische AOX-Emission bei der Erzeugung von Chemiezellstoffen (dissolving pulp) deutlich geringer als bei der Papierzellstoff-Produktion (SIXTA, 1989a).

Aufgrund der chemischen Eigenschaften der Restlignine lassen sich Sulfitzellstoffe leichter bleichen als Kraft-Zellstoffe. Aus diesem Grund wurden auch für Sulfitzellstoffe relativ bald Elementarchlor-freie Bleichverfahren entwickelt, während dies bei Sulfatzellstoffen auf festigkeits- oder weißgradbedingte Schwierigkeiten stößt. Bevor man entweder über eine verlängerte Kochung oder mittels neuer aktivierender Bleichchemikalien ( $\text{NO}_x$  oder Ozon) auch Sulfatzellstoffe gaschlorfrei bleichen kann, versucht man, die AOX-Emission u.a. durch teilweise Substitution von Chlor durch Chlordioxid oder durch Veränderung der Reihenfolge bzw. auch über die Art und Weise der Chemikalienzugabe zu senken (AXEGARD, 1986; DONNINI, 1983; GALL & THOMPSON, 1973; GRATZL, 1989).

U.a. von BÖTTGER (1986) wurde auf die Erhöhung der AOX-Emissionen bei steigendem Chloreinsatz hingewiesen: beträgt bei der Bleiche von Sulfitzellstoff bei einem Chloreinsatz von 1% (bezogen auf atro Zellstoff) der Anteil des organisch gebundenen Chlors 8,7 % des gesamten eingesetzten Chlors, so steigt dieser Wert auf 20 %, wenn der Chloreinsatz auf 10 % erhöht wird.

Aus ökologischen Gründen wurde und wird daher der Ersatz des Einsatzes von elementarem Chlor bei der Zellstoffbleiche gefordert. Doch auch bei den meisten, mittlerweile entwickelten, elementarchlorfreien Bleichsequenzen werden noch chlorhaltige Verbindungen, vor allem Hypochlorit oder Chlordioxid, eingesetzt.

Die Bleiche mit Hypochlorit führt zu einem hohen Chloroform-Anteil an den halogenierten Verbindungen. SÜSS & NIMMERFROH (1991) weisen daraufhin, daß die Chloroformmenge von der Vorbehandlung abhängig ist: da die Ausgangsprodukte für  $\text{CHCl}_3$  (1,3-Dicarbonylverbindungen) erst nach der bei der sauren Chlorierung erfolgenden Etherspaltung im alkalischen Milieu der E- und H-Stufen gebildet werden, führt eine gleich große Hypochloritmenge ohne vorherige C- und E-Stufen trotz des noch hohen Ligningehaltes zu einer deutlich reduzierten Chloroform-Emission.

Nach einer Hypochloritbehandlung liegen nach SÜSS & NIMMERFROH (1991) - ähnlich wie auch in den Abwässern der C- und E-Stufen - hauptsächlich folgende halogenierten Verbindungen vor: Halogenierte Phenolderivate, halogenierte Chinone, sowie deren Abbauprodukte.

Die Bleiche mit Chlordioxid führt im Gegensatz zu Chlor oder Hypochlorit primär überhaupt nicht zu einer AOX-Bildung. Dennoch werden chlorierte Verbindungen gebildet, weil intermediär aus Chlordioxid Chlor bzw. Hypochlorit gebildet wird, die ihrerseits zu einer Chlorierung führen (SÜSS & NIMMERFROH, 1991).

Die größten Chancen zur Umstellung auf vollkommen chlorfreie Bleichverfahren werden im Einsatz von Ozon gesehen. Für die Bleiche des zur Viskosefaserproduktion eingesetzten Buchenzellstoffs, der bislang nach der Sequenz OPE/H/P gebleicht wird, wurde in der Lenzing AG von SIXTA et al. (1991) die Bleiche mit Ozon in der Bleichfolge OPE/Z/P entwickelt. Bis Ende 1992 wird dieses Bleichverfahren auch großtechnisch umgesetzt sein (PETER et al., 1992).

### 3.2. Papierproduktion:

Im Gegensatz zur Zellstoffproduktion ist die AOX-Bildung bei der Papiererzeugung nicht prozeßimmanent. Die AOX-Verbindungen werden vielmehr "von außen" eingetragen.

Nach MÖBIUS & CORDES-TOLLE (1988) sind die wichtigsten AOX-Quellen

- die Vorbelastung des Brauchwassers
- die Brauchwasseraufbereitung
- der AOX-Gehalt von Roh- und Halbstoffen
- chemische Hilfsstoffe.

#### Vorbelastung und Aufbereitung des Brauchwassers:

Etwa 60% der von MÖBIUS & CORDES-TOLLE (1988) untersuchten Produktionsanlagen in der BRD arbeiten mit Frischwasser, das bereits vor der Aufbereitung AOX in Konzentrationen  $> 10 \mu\text{g/l}$  aufweist. In Einzelfällen wurden auch Werte  $> 0,2 \text{ mg/l}$  gemessen.

Fast 40% der in der gleichen Studie untersuchten Anlagen setzen zur Entkeimung des Frischwassers Chlor ein. Mit dieser Behandlung wird in allen Fällen die Erfassungsgrenze ( $10 \mu\text{g/l}$ ) von AOX überschritten. Die tatsächlich gebildete AOX-Menge korreliert gut mit dem Gehalt an gelösten organischen Stoffen (DOC).

#### Roh- und Halbstoffe:

Die Hauptquelle der AOX-Belastung von Papierfabriken ist in dem eingesetzten **Zellstoff** zu sehen, wenn dieser mit Chlor oder Chlorverbindungen gebleicht wird (s.o.).

Demgegenüber werden **Holzstoffe** und **Altpapierstoffe** i.a. nicht mit Chlor gebleicht, obwohl Altpapier dennoch einen Beitrag zur AOX-Emission leisten kann, der allerdings aus der Herstellung oder Verarbeitung des Neupapiers stammt (MÖBIUS & CORDES-TOLLE, 1988).

Tabelle 2 zeigt die mittleren spezifischen AOX-Frachten aus diesen Faserstoffen. Es handelt sich um geschätzte Werte, bei denen versucht wurde, den Einfluß von Hilfsmitteln und Brauchwasser zu eliminieren.

Tabelle 2: Spezifische AOX-Emissionen aus Faserstoffen (MÖBIUS & CORDES-TOLLE, 1988):

Faserstoff	AOX [kg/t]
gebleichter Zellstoff	0,01
Holzstoff	0
Altpapier	0,005

Holzstoff ist sogar in der Lage, AOX aus dem Wasser zu adsorbieren.

Wird Altpapier zur Produktion qualitativ hochwertiger Papiere eingesetzt, ist es in manchen Fällen unumgänglich, den Altpapierstoff zu bleichen (meist mit Hypochlorit), was zu einer neuerlichen AOX-Bildung führen kann (s. auch 4.2.).

#### Hilfsmittel:

Neben den Faserstoffen zählen die Hilfsmittel zu den wichtigsten AOX-Lieferanten in Papierfabriken. Vor allem 2 Stoffgruppen könnten von besonderem Belang sein, die Naßfestmittel auf der Basis von Epichlorhydrinharzen und die halogenhaltigen Biozide.

**Biozide** werden zur Schleimbekämpfung eingesetzt, auf ihren Einsatz kann nach MÖBIUS et al. (1986) in den meisten Fällen nicht verzichtet werden. Von OBERKOFER (1989, 1989a) wurde allerdings ein biozidfreies Verfahren zur Schleimbekämpfung in Papierfabriken vorgeschlagen, das mit Hilfe eines nicht toxischen, modifizierten Lignosulfonats über Komplexbildung das Nährstoffangebot für die schleimbildenden Bakterien und Pilze so weit herabsetzt, daß ein Biozid-Einsatz nur in Ausnahmefällen notwendig wird; die Papierfabrik der Lenzing AG hat bereits seit geraumer Zeit auf dieses System umgestellt.

Obwohl die Biozide selbst einen erheblichen AOX-Gehalt aufweisen, ist deren Fracht im Ablauf von Papierfabriken i.a. so gering, daß ihr Beitrag zu den AOX-Emissionen vernachlässigt werden kann (MÖBIUS & CORDES-TOLLE, 1988).

Neben einigen kationischen Hilfsmitteln, die AOX-Verbindungen enthalten können, sind vor allem die **Naßfestmittel** auf Epichlorhydrin-Basis als wahrscheinlich bedeutendste AOX-Quelle zu nennen. Naßfestmittel sind für die Herstellung von Spezialpapieren nötig, um deren Auflösung beim Gebrauch zu verhindern oder zu verzögern; z.B.: Plakatpapier, Toilettepapier, Küchenrollen, Kaffeefilter, usw.

Neben den Epichlorhydrin-Harzen (Polyamine und Polyamidoamine, die durch Umsetzung mit Epichlorhydrin mit reaktiven Seitengruppen ausgestattet werden) werden auch Amin-Formaldehyd-Vorkondensate für die Naßverfestigung verwendet. Abhängig von den Anwendungsgebieten ist der Einsatz von Epichlorhydrin-Harzen für die Herstellung von Spezialpapieren unumgänglich; für die Herstellung von Koch- und Heißfilterpapieren sind nach einer Empfehlung des Bundesgesundheitsamtes (BRD) sogar nur Epichlorhydrin-Harze zugelassen (PELZER, 1991).

Untersuchungen von TROEMEL et al. (1988) haben gezeigt, daß über 85% (bis 98%) der AOX-Werte im Siebwasser aus den Naßfestmitteln stammen. Die organischen Chlorverbindungen sind in den Chlorhydrin-Naßfestmitteln als Reaktionsnebenprodukte enthalten, sie sind jedoch nicht faseraffin und liefern somit keinen Beitrag zur Naßverfestigung. Aufgrund der AOX-Problematik wurden Produkte mit vermindertem AOX-Gehalt entwickelt; der AOX-Gehalt wurde gegenüber konventionellen Naßfestmitteln bereits um 70% erniedrigt, TROEMEL et al. halten jedoch auch 90% für möglich.

Nach einer Untersuchung von MÖBIUS & CORDES-TOLLE (1989) werden nur ca. 25% der mit Naßfestmitteln in das System eingetragenen AOX-Menge im Abwasser gefunden, der Rest wird entweder retiniert oder hydrolysiert.

#### 4. AOX-EMISSIONEN DER LENZING AG:

Obwohl die AOX-Primäremissionen (Emissionen zur Abwasserreinigungsanlage) der Lenzing AG auch einen geringen Frachtanteil

(etwa 8 kg/d) aus der Hypochlorit-Bleiche der Viskosefasern enthalten, soll in der Folge lediglich auf die AOX-Bildung in der Zellstoff- und Papierproduktion eingegangen werden.

Die angeführten Frachten beziehen sich ausschließlich auf den **Zulauf zur Abwasserreinigungsanlage**. Da in der Anlage sämtliche Abwässer der Lenzing AG gemeinsam behandelt werden, ist eine Zuordnung der AOX-Werte im Ablauf zu den Primäremittenten nicht mehr möglich.

Auf das Verhalten der AOX-Verbindungen bei der biologischen Abwasserreinigung soll in einem späteren Kapitel noch eingegangen werden.

#### 4.1. Zellstoffproduktion:

In der Lenzing AG wurde bis Juni 1990 Fichtenzellstoff für die Papierproduktion (FPZ) erzeugt. Diese Zellstoffqualität wurde periodisch auf dem kleineren von 2 Bleichsträngen mit der Sequenz C/PE/H/H gebleicht; dieser Bleichstrang hat eine Kapazität von ca. 20-25% der Gesamtproduktion. Auf dem größeren Bleichstrang wurde und wird ausschließlich Buchenzellstoff für die Viskosefaserproduktion (BKZ) erzeugt; Bleichsequenz: OPE/H/P. Aus Umweltschutzgründen wurde die Papierzellstoffproduktion 1990 eingestellt.

Bei den AOX-Emissionen müssen daher bis Mitte 1990 2 Fahrweisen unterschieden werden:

- 1) Perioden mit FPZ-Produktion
- 2) Perioden mit ausschließlicher BKZ-Produktion

Die FPZ-Bleiche erfolgte bis Mitte der 80-er Jahre noch nach der Sequenz C/E/H/H. Durch die sukzessive Reduktion des Gaschlorsatzes auf 30% des ursprünglichen und Zugabe von Peroxid in der alkalischen Extraktion, um das fehlende Chlor zu kompensieren, konnte die spezifische AOX-Emission um ca. 60% reduziert werden. Tabelle 3 zeigt die AOX-Bildungsraten und die AOX-Emissionen der beiden Bleichfolgen (SIXTA, 1989).

Tabelle 3: AOX-Emissionen bei verschiedenen Bleichsequenzen, FPZ

Rohzellstoff $x = 25$ Bleichsequenz	AOX-Bildungsrate		AOX [kg/tZ]
	%, bezogen auf Einsatz		
	Cl <sub>2</sub>	H	
C E H H	19,3	3,8	12
C PE H H	14,5	3,7	3

In der BKZ-Bleiche wurde hingegen der Gaschlör-Einsatz bereits in den 70-er Jahren eingestellt. Das Chlor in der ersten Bleichstufe wurde durch Sauerstoff/Peroxid, das Hypochlorit in der Nachbleiche durch Peroxid ersetzt, wodurch eine mehr als 90%-ige AOX-Reduktion erreicht wurde (s. Tabelle 4, SIXTA 1989).

Tabelle 4: AOX-Emissionen bei verschiedenen Bleichsequenzen, BKZ

Rohzellstoff $x = 6,4$ $\alpha = 90,0\%$ Bleichsequenz	AOX-Bildungsrate		AOX [kg/tZ]
	%, bezogen auf Einsatz		
	Cl <sub>2</sub>	H	
C E H H	8,1	2,5	1,8
PE H P	-	2,5-3,5	0,10-0,12

In Tabelle 5 sind die Mittelwerte der täglichen und spezifischen AOX-Emissionen von 1988, April-Juni 1990 (1990 wurde nur in diesen 3 Monaten FPZ produziert) und Jänner-August 1992 zusammengefaßt.

Tabelle 5: Entwicklung der AOX-Emissionen 1988-1992

	mit FPZ			ohne FPZ	
	F <sub>AOX</sub>	spez. AOX		F <sub>AOX</sub>	sp. AOX
	kg/d	kg/t FPZ	kg/t BKZ	kg/d	kg/t
1988	400	4,7	0,19	63	0,18
4-6/1990	470	6,2	0,13	57	0,16
1-8/1992	-	-	-	70	0,19

#### 4.2. Papierproduktion:

Wie bereits oben erwähnt, resultieren die AOX-Frachten primär aus dem Gehalt an chlororganischen Verbindungen im eingesetzten Zellstoff und aus der Verwendung von Naßfestmitteln. Darüberhinaus stammt ein Teil des AOX (noch) aus der Bleiche von Altpapier.

Die Lenzing AG bemüht sich um Zukauf chlorfrei oder chlorarm gebleichter **Zellstoffqualitäten**; bei deren Erzeugung soll max. 1 kg AOX/t Zellstoff an die Umwelt abgegeben werden.

Als **Naßfestmittel** werden ausschließlich AOX-arme Produkte verwendet, sodaß die AOX-Emission auch bei der Produktion kritischer Papiersorten reduziert wurde.

Auf den Einsatz halogenhaltiger **Biozide** wird weitestgehend verzichtet (s.o.).

In der Papierfabrik wird ein hoher **Altpapier**-Anteil eingesetzt. Ein Teil dieses Altpapiers sind selbstdurchschreibende Papiere (NCR-Papiere, "no carbon required"), die bei der Bleiche des Altpapiers Schwierigkeiten verursachen und nur durch den Einsatz von Hypochlorit zufriedenstellend und kostengünstig zu bleichen sind.

MARKOW untersuchte 1988 die AOX-Bildung in der Altpapier-Bleiche der Lenzing AG. Die Altpapier-Aufbereitung trug mit einer spezifischen AOX-Emission von 0,1- 0,2 kg AOX/t Altpapier zur Gesamt-AOX-Belastung aus der Papierfabrik bei. Trotz eines leicht höheren Altpapier-Einsatzes (> 40% gegenüber 35-40% im Jahre 1988, bezogen auf die Papierproduktion) konnte die spezifische AOX-Emission der Papierfabrik in der Zwischenzeit von 0,06-0,09 kg/t Papier auf etwa 0,02-0,03 kg/tP (Stand: Mitte 1992) gesenkt werden.

Das Bestreben, auf Hypochlorit auch in der Altpapierbleiche zu verzichten, führte zu einer intensiven Untersuchung alternativer Bleichmittel für die Bleiche von NCR-Papieren. GÖTZINGER (1991) untersuchte neben anderen oxidativen (Wasserstoffperoxid, Ozon) auch die reduktiven Stoffe Formamidinsulfinsäure (FAS) und Dithionit. Mit einer reduktiven Bleiche ist Hypochlorit - bei deutlich erhöhten Kosten - zwar grundsätzlich ersetzbar, führt aber einerseits zur Aminbildung und andererseits kann - abhängig von den eingesetzten Papierqualitäten - eine Blaufärbung bestehen bleiben, die eine nachfolgende Ozonstufe bedingen würde. Trotz dieser Schwierigkeiten wird derzeit ein Projekt zur Bleiche mit FAS ausgearbeitet, das 1993 realisiert werden soll (BRAUNSPERGER, 1992).

Die Summe der genannten Maßnahmen führte zu einer deutlichen Reduktion der AOX-Emissionen aus der Papierfabrik (Tabelle 6).

Tabelle 6: Entwicklung der AOX-Emissionen aus der Papierfabrik, 1988-1992

	$F_{\text{AOX}}$	spezif. AOX
	kg/d	kg/t Papier
1988 (6-12)	11,0	0,070
1989	9,6	0,053
1990	12,5	0,070
1991	7,4	0,038
1992 (1-8)	7,3	0,037

## 5. CHEMISCHE NATUR DER AOX-VERBINDUNGEN AUS DER ZELLSTOFF- UND PAPIERPRODUKTION:

Während über die AOX-Verbindungen aus der Zellstoffproduktion einige Untersuchungen vorliegen, gibt es kaum Publikationen über die halogenierten organischen Inhaltsstoffe in Papierfabriksabwässern. Man kann jedoch annehmen, daß der aus dem Zellstoff stammende sowie der bei der Altpapier-Bleiche mit Hypochlorit entstehende AOX weitgehend identisch sein dürfte mit den bei der

Zellstofferzeugung emittierten AOX-Verbindungen. Der aus Neutralnaßfestmitteln stammende AOX-Beitrag setzt sich hauptsächlich aus (einem sehr geringen Anteil an) Epichlorhydrin selbst sowie dessen Hydrolyse- und Reaktionsprodukten zusammen.

Eine Übersicht über Organohalogene in Zellstoffabwässern wurde bereits 1985 von CHRISTMANN et al. gegeben; die Stoffe wurden mit GC-MS bestimmt:

In Konzentrationen  $> 50 \mu\text{g/l}$  fand man nur Chloroform, zwischen 25 und  $50 \mu\text{g/l}$  lagen die Gehalte an 1,1,3,3-Tetrachloraceton und Chlorcymol. Tri- und Tetrachlorethylen, Pentachloraceton, Dichlorcymol, Di- und Trichloressigsäure wurden in Konzentrationen zwischen 5 und  $25 \mu\text{g/l}$  gefunden, alle anderen untersuchten Stoffe lagen im Konzentrationsbereich  $< 5 \mu\text{g/l}$ .

Es wird jedoch darauf hingewiesen, daß eine Entstehung der untersuchten Lösemittel (1,1,1-Trichlorethan, Tri- und Tetrachlorethylen) in der Bleiche sehr unwahrscheinlich ist und diese Stoffe aus anderen Quellen (Vorfluter, Werkstätten, etc.) stammen dürften.

Von den bei der Bleiche entstehenden Organochlorverbindungen sind etwa 300 verschiedene Substanzen identifiziert, die etwa 85% aller chlorierten organischen Verbindungen repräsentieren (KRINGSTAD, 1989).

Von SUNTIO et al. (1988) wurden - soweit verfügbar - die umweltrelevanten Eigenschaften von rund 250 in Zellstoffabwässern identifizierten Stoffen aufgelistet: Wasserlöslichkeit, Dampfdruck, Dissoziationskonstante, Verteilungskoeffizient n-Okta-nol/Wasser, produzierte Mengen (C- und E-Stufe), Biokonzentrationspotential, Toxizität.

Ca. 80% der beschriebenen Stoffe enthalten Chlor. Das Molekulargewicht der untersuchten Stoffe reicht von 78,5 (Chloracetaldehyd) bis 370,3 (Dichlordehydroabietinsäure); d.h. es wurden nur relativ kleine Moleküle in die Zusammenstellung aufgenommen. Nur ca. 20% der aufgelisteten Stoffe sind echte chlorierte oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, in nahezu allen übrigen ist

Sauerstoff im Molekül vorhanden, einige wenige enthalten Schwefel.

Die quantitativ bedeutsamsten Abwasserinhaltsstoffe sind in der folgenden Tabelle (Tabelle 7) in 4 Kategorien jeweils für die C- und E-Stufe aufgelistet.

Tabelle 7: Inhaltsstoffe von Zellstoffabwässern (> 0,1 g/tZ; SUNITIO et al., 1988):

	<u>C-Stufe</u>	<u>E-Stufe</u>
<b>&gt; 100 g/t</b>	Chloroform	Dichlorcatechol
<b>10-100 g/t</b>	Dichloressigsäure Trichloressigsäure Tetrachlor-2-oxo-3-pentensäure 2,4-Dichlorphenol 2,6-Dichlorphenol Tetrachlorphenol Dichlorcatechol Trichlorcatechol 1,1,3,3-Tetrachloracetone Hexachloracetone	Dichloressigsäure Chlordehydroabietinsäure Dichlordehydroabietinsäure 2,4-Dichlorphenol 3,4,5-Trichlorguaiacol Dichlormethan Chloroform
<b>1-10 g/t</b>	Chloressigsäure Dichlorpropensäure Dichlormaleinsäure Dichlor-3,4-dihydroxybenzoessäure Trichlor-3,4-dihydroxybenzoessäure Chlorvanillinsäure Dichlorvanillinsäure Trichlorvanillinsäure Trichlor-2-oxo-3-pentensäure Pentachlor-2-oxo-3-pentensäure 2,4,6-Trichlorphenol 3,4,5-Trichlorcatechol Tetrachlorcatechol 4,5-Dichlorguaiacol 3,4,5-Trichlorsyringol 3,5-Dichlor-2,6-dimethoxyphenol 2-Chlorpropenal Dichlormethan Hexachlorhexatrien 1,1-Dichlordimethylsulfon	Chloressigsäure Trichloressigsäure Chlorfumarsäure Chlormaleinsäure Dichlormaleinsäure Chlorthiophendicarboxylsäure 2,6-Dichlorphenol 2,4,6-Trichlorphenol Tetrachlorphenol 3,4,5-Trichlorcatechol Tetrachlorcatechol 4,5-Dichlorguaiacol 3,4,6-Trichlorguaiacol 4,5,6-Trichlorguaiacol Tetrachlorguaiacol 6-Chlorvanillin 5,6-Dichlorvanillin 3,5-Dichlor-4-hydroxybenzaldehyd Dichlorsyringaldehyd 3,4,5-Trichlorsyringol

	<u>C-Stufe</u>	<u>E-Stufe</u>
<b><u>0,1-1 g/t</u></b>	Trichlorpropensäure Pentachlorphenol 3,4,5-Trichlorguaiacol 4,5,6-Trichlorguaiacol Tetrachlorguaiacol 6-Chlorvanillin Dichlorvanillin 3,5-Dichlor-4-hydroxy- benzaldehyd Dichlorsyringaldehyd Chloracetaldehyd Chlorbenzaldehyd 1,3-Dichloraceton Dichlorcyclopenten-1,2- dion Trichlorcyclopenten- 1,2-dion 1,2-Dichlorethan Trichlorethen Pentachlorpropen Trichlorpropadien Chlorbenzol Tetrachlorbenzol Chlortrimethoxybenzol Trichlortrimethoxyben- zol Tetrachlorthiophen Dichlor-2-formylthio- phen 2-Acetyldichlorthiophen 2-Acetyltrichlorthio- phen	2,4,5-Trichlorphenol Pentachlorphenol Trichlorcatechol Chlorsyringaldehyd 3,5-Dichlor-2,6-di- methoxyphenol

Die Tabelle soll lediglich einen Überblick über die Größenordnung der in Bleichereiabwässern enthaltenen Stoffe liefern. Sie wurde nach den höchsten, von SUNITIO et al. (1988) angegebenen Werten erstellt; sie kann natürlich keine Aussage darüber ermöglichen, wie die qualitativen und quantitativen Verhältnisse in einem bestimmten Abwasser tatsächlich sind.

Die wichtigste Substanzklasse sind die Chlorphenole. Nach VOSS (1981) beträgt die Summe der Chlorphenole bei klassischen Nadelholz-Sulfatzellstoffbleichen etwa 150 g/t Zellstoff.

Bei chlorarmen Bleichverfahren, etwa dem in Lenzing eingesetzten mit der Sequenz EOP-H-P, sind kaum Chlorphenole nachweisbar. Von

BALDINGER (1989) konnte im Filtrat der H-Stufe lediglich Chlorvanillin identifiziert werden.

McKAGUE et al. (1989) untersuchten die lipophilen Bestandteile von Nadelholz Zellstoff-Bleichabwässern. Sie fanden in der kombinierten (C85+D15)-Stufe hauptsächlich chlorierte Thiophene in Mengen zwischen 26 und 88 mg/tZ, außerdem in Summe ca. 1000 mg/tZ mehrerer Isomere von Dichlor-p-cymen-8-ol.

Ähnliche Ergebnisse werden von CARLBERG et al. (1987) berichtet. Im Ablauf der E-Stufe finden sich etwa gleiche Mengen an Thiophenen und Terpendervivaten wie in der C-Stufe.

Wie bereits erwähnt, wurden in der Studie von SUNTIO et al. lediglich kleinere Moleküle erfaßt. Für eine umfassende Betrachtung ist es jedoch notwendig, auch die höhermolekularen Stoffe zu berücksichtigen, da etwa 70% des organisch gebundenen Chlors in Chlorligninen (Molekulargewicht > 1000) gebunden sind (HÄGGBLUM & SALKINOJA-SALONEN, 1990).

Die höhermolekularen AOX-Verbindungen finden sich zum Großteil in den Abwässern der alkalischen Extraktion.

HARDELL & SOUSA (1977) konnten nachweisen, daß 60% der Belastung der C-Stufe mit organischen Chlorverbindungen aus Stoffen mit einem Molekulargewicht unter 1000 resultiert, während es in der nachfolgenden Extraktionsstufe nur 20% sind.

PFISTER (1977) kommt zu ähnlichen Ergebnissen: bei Nadelholz Zellstoffen stammt mehr als 60% der AOX-Belastung der C-, D- oder H-Stufen aus niedermolekularen Stoffen (Molekulargewicht < 1000), in der E-Stufe waren 80-90% des AOX hochmolekular.

Die höhermolekulare Fraktion ist bei weitem nicht so gut untersucht wie die niedermolekulare. SIXTA (1989) beschreibt, daß der aromatische Charakter der Ligninverbindungen im Vergleich zum Rohzellstofflignin deutlich abnimmt. Diese Fraktion ist die

Ursache für die intensive Färbung der Zellstoffabwässer, wird bei der biologischen Abwasserreinigung kaum angegriffen, zeigt aber keinerlei Akuttoxizitäten gegenüber Gewässerorganismen.

Dioxine werden von der Zellstoffindustrie nur in sehr geringem Ausmaß emittiert (BRUNSVIK, 1991). 1989 wurden in Schweden insgesamt 300 g TEQ (Toxizitätsäquivalente) emittiert, davon nur 1,7% über Bleichereiabwässer (52% stammten aus Hüttenwerken). Mittlerweile wurden alle Bleichen so umgestellt, daß die Bildung von Dioxinen ausgeschlossen ist. Dennoch emittierte Dioxine können jedoch aus dem Wasser oder Holz stammen.

Nach AXEGARD (1989) können die Mengen von 2,3,7,8-TCDD und 2,3,7,8-TCDF auf extrem niedrige Werte reduziert werden, wenn der  $\kappa$ -Faktor (Aktivchloreinsatz, bezogen auf Ausgangs- $\kappa$ ) auf 0,15-0,20 reduziert und gleichzeitig ein Teil des Chlors in der C-Stufe durch  $\text{ClO}_2$  substituiert wird.

## 6. SCHADWIRKUNGEN DER AOX-VERBINDUNGEN:

Schadwirkungen von Zellstoffabwässern können zu einem großen Teil auf ihren Gehalt an halogenierten organischen Verbindungen zurückgeführt werden. Die vielfach geäußerte Pauschalverurteilung, wonach AOX-Verbindungen generell toxisch, bioakkumulierbar und nicht biologisch abbaubar sind, muß jedoch relativiert werden.

### 6.1. Auswirkungen auf die biologische Abwasserreinigung:

Die Lenzing AG betreibt seit 1987 eine biologische Abwasserreinigungsanlage für Zellstoff- und Papierfabriksabwässer. Seit Ende 1990 werden in der (erweiterten) Anlage auch die Abwässer der Viskosefaserproduktion gereinigt.

Eine Auswertung der Daten von 1987-1990 führt zu folgenden interessanten Ergebnissen:

Beim CSB-Abbau kann eindeutig (und statistisch signifikant) zwischen Perioden mit FPZ-Produktion und solchen, in denen ausschließlich BKZ erzeugt wurde, unterschieden werden, obwohl der FPZ-Anteil nur etwa 20-25% der Gesamt-Produktion betrug. Mittelwert und Standardabweichung sind in Tabelle 8 zusammengefaßt:

Tabelle 8: CSB-Abbau in der ARA

	$\bar{x}$	s	n
FPZ + BKZ	76,8	2,9	466
nur BKZ	82,2	3,0	936

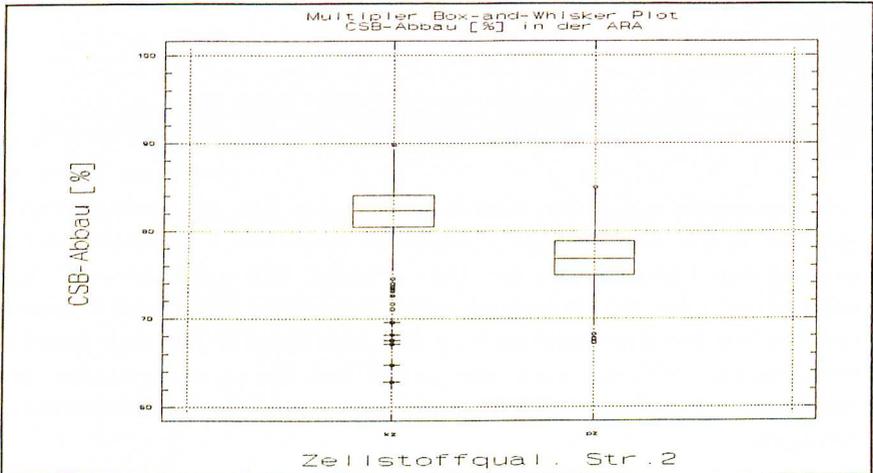


Abb. 1: CSB-Abbau in Abhängigkeit von der produzierten Zellstoffqualität

Einen Box-Whisker-Plot dieser Daten zeigt Abb. 1. Bei dieser Art der Darstellung werden die Daten in 4 Bereiche gleicher Häufigkeit geteilt und die mittleren 50% von der "Box" eingerahmt; der Median teilt die Box. Die "Whisker" umfassen den 1,5-fachen Interquartil-Bereich. Krasse Ausreißer werden besonders gekennzeichnet.

Es besteht keine eindeutige Korrelation zwischen der AOX-Konzentration im Zulauf und dem CSB-Abbau (Abb. 2). Bei der lineara-

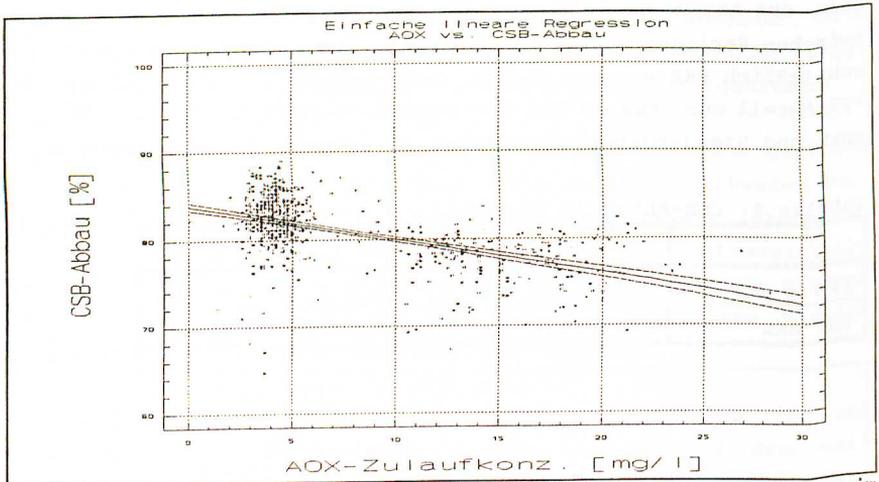


Abb. 2: CSB-Abbau in Abhängigkeit von der AOX-Konzentration im Zulauf

ren Regression mit allen Werten erhält man ein Bestimmtheitsmaß von nur 31,5%. Man erkennt allerdings deutlich 2 Datenkollektive: auf der linken Seite der Abb. 2 sieht man die Werte für die ausschließliche BKZ-Erzeugung (die niedrigen Abbauwerte resultierten aus Betriebsproblemen in der Anfangszeit des ARA-Betriebes). Beschränkt man sich nur auf diese Werte, korreliert der CSB-Abbau überhaupt nicht mehr mit der AOX-Konzentration ( $r^2=0,07$ ).

Bei gleicher AOX-"Qualität" ist der AOX-Gehalt im Abwasser für die Abbauleistung der ARA also nicht das entscheidende Kriterium. Bedeutender war - zumindest innerhalb der untersuchten Bandbreiten - die Herkunft und somit die Zusammensetzung des AOX.

Diese Beobachtungen an der ARA-Großanlage wurden in Laborexperimenten bestätigt. In Laborkläranlagen wurden unter sonst gleichen Bedingungen 3 verschiedene Abwässer aus Laborbleichen untersucht:

- PE-Stufe aus der BKZ-Produktion
- PE-Stufe einer chlorfreien FPZ-Versuchsfahrweise
- Mischabwasser: C (6% Cl<sub>2</sub>-Einsatz/atro Zellst.)- und E-Stufe aus FPZ-Produktion

Mit im Mittel 66% CSB-Abbau war das Abwasser der BKZ-Bleiche am besten abbaubar, gefolgt von der chlorfreien FPZ-Variante (49%) und der C- und E-Stufe der konventionellen Fahrweise (< 40%). Auch bei AOX-freien Abwässern ist der CSB-Abbau aufgrund des höheren Restlignin-Gehaltes im Zellstoff bei FPZ-Produktion niedriger als beim Chemiezellstoff. Bei beiden FPZ-Abwässern war die Lignin-Reduktion etwa gleich hoch, der CSB- und BSB<sub>5</sub>-Abbau war jedoch beim Chlorbleichabwasser deutlich geringer. Aus diesen Werten wurde von SIXTA (1989) ein Regressionsmodell für die Abbaubarkeit des CSB in Abhängigkeit vom refraktären CSB-Anteil ( $r$ ; Lignin-CSB/Gesamt-CSB) und dem spezifischen AOX [kg/tz] erstellt:

$$CSB\text{-Abbau} = 86,7 - 75,5 * r - 1,7 * AOX_{sp} \quad [\%]$$

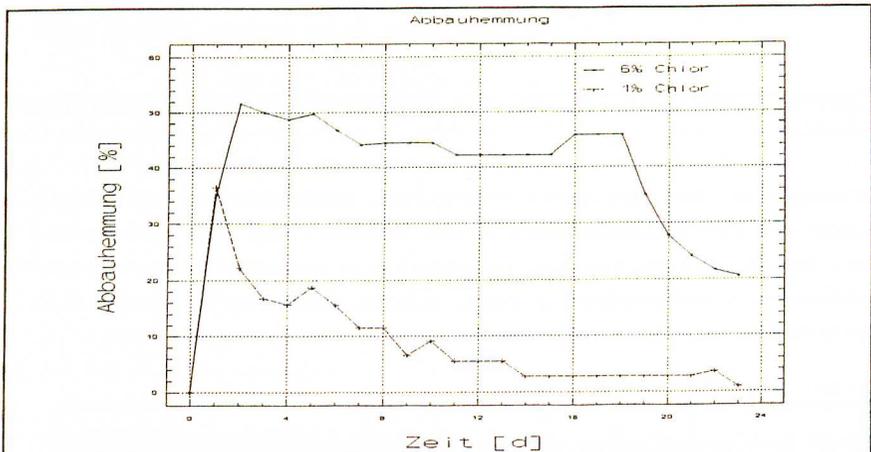


Abb. 3: Abbauehemmung von Pepton durch Bleichabwässer

Der Einfluß verschieden hoher Chloreinsätze auf die Abbaubarkeit wurde von uns nach der von BÖTTGER (1986) beschriebenen Methode

untersucht. Dabei wird ermittelt, wie stark der Abbau eines gut abbaubaren Substrats (Pepton) durch die zu testende Substanz eingeschränkt wird. Abb. 3 zeigt, daß bei 6% Chloreinsatz (bezogen auf atro Zellstoff) über fast 20 Tage eine Abbauehemmung von 40% besteht, während bei nur 1% Chlor die Hemmung nach nur 8 d auf < 10% zurückgegangen war.

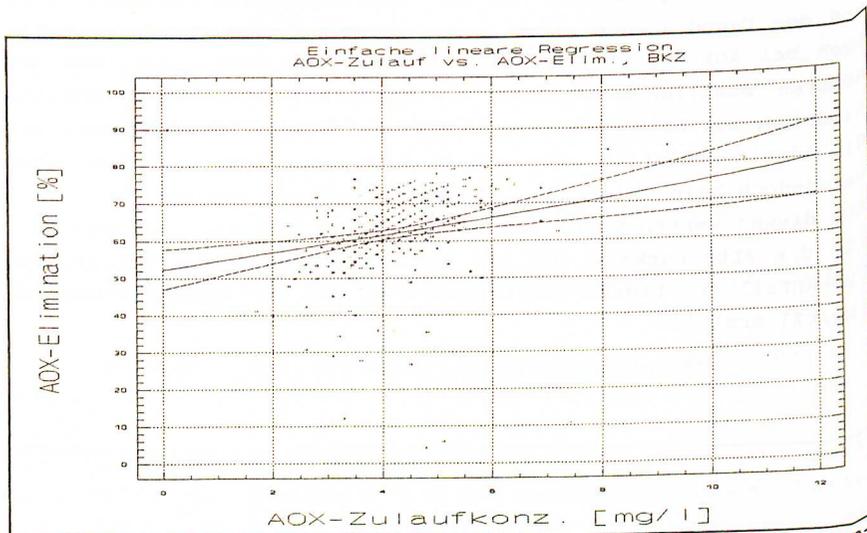


Abb. 4: AOX-Elimination in Abhängigkeit von der Zulaufkonzentration

Ebenso wie der CSB-Abbau korreliert auch die AOX-Elimination kaum mit der Zulaufkonzentration ( $r^2=3,2\%$  bei BKZ- und  $r^2=8,0\%$  bei FPZ-Fahrweise, s. Abb. 4 und 5). In Tabelle 9 sind die Mittelwerte, Standardabweichungen, Minima und Maxima der AOX-Elimination für die FPZ- und BKZ-Fahrweisen dargestellt.

Tabelle 9:

	$\bar{x}$	s	n	Minimum	Maximum
FPZ + BKZ	55,3	13,7	188	neg.	91,1
nur BKZ	62,1	12,7	400	neg.	90,0

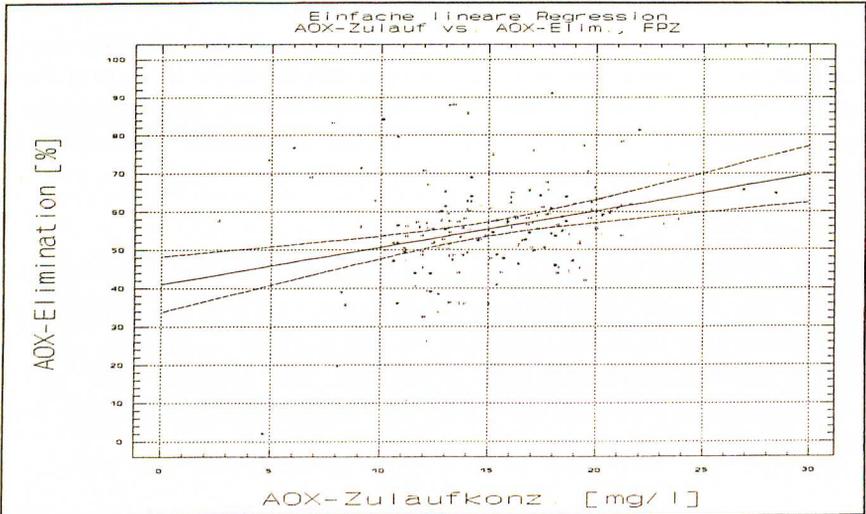


Abb. 5: AOX-Elimination in Abhängigkeit von der Zulaufkonzentration

Die Chlorbleiche wirkt sich also nicht nur auf den CSB- oder BSB-Abbau der Abwässer nachteilig aus, sondern deren AOX-Emissionen werden selbst schlechter abgebaut.

Von WINTER et al. (1990) werden die bei der Zellstoffherzeugung emittierten AOX-Verbindungen auch hinsichtlich ihrer Abbaubarkeit in Gruppen unterschiedlichen Molekulargewichtes eingeteilt: die niedermolekularen Substanzen, die gleichzeitig das größte akuttoxische Potential darstellen, sind in der Kläranlage weitgehend abbaubar. Im Gegensatz dazu werden mittel- und hochmolekulare Stoffe i.a. nicht in die Zellen aufgenommen und werden daher auch im Vorfluter nur langsam zersetzt; dabei werden u.a. Chlorphenole freigesetzt.

HÄGGBLUM & SALKINOJA-SALONEN (1990) geben an, daß in belüfteten Abwasserteichen ca. 30-40% des AOX und 50% der Chlorphenole entfernt werden, in Belebtschlammanlagen hingegen ca. 50% des AOX und > 60% der Chlorphenole.

BRYANT & BARKLEY (1990) berichten von einer über 90%-igen AOX-Reduktion in einer 1-stufigen, aeroben Behandlung, die speziell für die Umwandlung von AOX in anorganisches Chlorid konzipiert wurde. Gute Erfolge wurden mit synthetischem Dichlorphenol, Pentachlorphenol und kombinierten Kraft-Abwässern erzielt. Am leichtesten zu behandeln ist das Abwasser der ersten C- und E-Stufen.

RUDOLPH & KÖPPKE (1988) berichten ebenfalls von einer AOX-Elimination von 40-60% in Belebtschlammanlagen, allerdings bezog sich die Studie auf kommunale Anlagen, deren Zuläufe natürlich völlig andere AOX-Zusammensetzungen aufweisen als Anlagen von Zellstoffherzeugern. Die Elimination war weitgehend unabhängig von der Ausgangskonzentration.

Man nimmt an, daß nur ein verhältnismäßig kleiner Anteil an der AOX-Elimination tatsächlich durch einen biologischen Abbau zustandekommt. Andere Mechanismen sind vor allem die Adsorption an den Belebtschlamm und die Strippung.

Allerdings wurden auch Beispiele publiziert, die Hinweise auf einen doch nicht unbeträchtlichen biologischen AOX-Abbau geben.

In einer Laborsimulation eines belüfteten Teiches wurden 42% des AOX eines Bleichabwassers (Nadelholz-Kraftzellstoff; Sequenz O-(C90+D10)-EO-(D/E)-D) eliminiert; 14%-Punkte davon sind auf die pH-Einstellung (von 2 auf 5,5-7) zurückzuführen, 2%-Punkte auf Strippung und 1%-Punkt auf Adsorption an die Biomasse. Der Großteil des AOX (25 %-Punkte, das sind ca.60% des gesamten eliminierten AOX) werden durch biologische Transformation entfernt (ALMEMARK et al., 1990).

In einer niedrig belasteten Belebtschlammanlage können 40-50% des AOX und 70-80% der Chlorphenole aus einer Kraft-Zellstoff-Produktion entfernt werden; in einer Hochlast-Biologie sinken diese Eliminationsgrade auf 20-30 bzw. 35-55% (SAUNAMÄKI et al., 1990). Der Schluß liegt somit nahe, daß doch ein erheblicher

Anteil des AOX biologisch abgebaut wird. Ca. 0,05-0,1 kg AOX/t Zellstoff werden mit dem Überschussschlamm entfernt.

## 6.2. Ökotoxikologie:

Die Schadwirkungen von Zellstoffabwässern bzw. deren Gehalt an AOX-Verbindungen auf die Umwelt lassen sich summarisch nur mit Modellökosystemen einigermaßen abschätzen. Ein Beispiel dafür ist von LEHTINEN et al. (1990) beschrieben worden: sie simulieren mit der Braunalge *Fucus vesiculosus* die Küstenzone der Ostsee. Mit diesem System konnte nachgewiesen werden, daß die Umweltbelastung durch interne Prozeßmodifikationen (O-Vorbleiche, Substitution von Elementarchlor) oder externe Abwasserbehandlung gegenüber der konventionellen Chlorbleiche signifikant reduziert wird.

In diesen Modell-Ökosystemen wurde keine signifikante Korrelation zwischen dem TOCl-Gehalt und dem Umwelteinfluß gefunden, wenn die TOCl-Werte unter 1-1,5 kg/t Zellstoff liegen.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß kaum Untersuchungen über Inhaltsstoffe oder Schadwirkungen von biologisch gereinigten Zellstoffabwässern vorliegen. Die meisten Arbeiten beziehen sich auf die Primäremissionen, teilweise auch auf mechanisch oder in belüfteten Teichen teilgereinigte Abwässer. Wie jedoch oben schon erwähnt, wird in Belebtschlammanlagen ein relativ großer Teil der niedermolekularen AOX-Verbindungen eliminiert. Gerade diese stellen aber die größte Gefahr für die Ökosysteme der Vorfluter dar.

Im Ablauf der Abwasserreinigungsanlage der Lenzing AG wurden Stichproben auf ihren Gehalt an Chlorphenolen (4-Chlor-3-methylphenol, 2-Chlorphenol, 2,4-Dichlorphenol, 2,4,6-Trichlorphenol, Pentachlorphenol) untersucht: keiner der genannten Stoffe konnte im ARA-Ablauf nachgewiesen werden (Nachweisgrenze: 5 µg/l).

### Mutagenität:

Das mutagene (Veränderungen des Erbgutes auslösende) Potential von Stoffen ist v.a. deswegen von besonderer Bedeutung, weil häufig mutagene und cancerogene Eigenschaften miteinander korreliert sind. (Niedermolekulare) AOX-Verbindungen stehen im Verdacht, teilweise recht stark mutagen zu wirken.

Die von MCKAGUE et al. (1989) untersuchten chlorierten Thiophene und Cymenole zeigten - mit einer Ausnahme (3-Formyl-2,4,5-trichlorthiophen) - keine mutagene Aktivität. Im Gegensatz dazu beobachteten CARLBERG et al. (1987) ein deutliches mutagenes Potential bei 3 von 6 untersuchten Thiophenen: 2,3,5-Trichlorthiophen, 2-Formyl-4,5-dichlorthiophen und 2-Formyl-3,4,5-trichlorthiophen.

Von LANGI & PRIHA (1987) wurde das mutagene Potential von Bleichabwässern aus der Kraft-Zellstoff-Erzeugung untersucht. Die Mutagenität im Ames-Test stammt aus der C-Stufe, während Abwasser aus der E-Stufe auch im SCE-Test (sister chromatid exchange) mutagen war.

Die Abwasserreinigung mit dem Belebtschlammverfahren entfernte sowohl die Ames- als auch die SCE-Mutagenität; der Ablauf aus der Behandlung in einer belüfteten Lagune war hingegen noch SCE-mutagen.

### Bioakkumulierbarkeit:

Das Bioakkumulationspotential von Stoffen wird häufig über den Verteilungskoeffizienten zwischen n-Oktanol und Wasser abgeschätzt. Ab einem  $\log P_{O/W} \geq 3$  wird ein Stoff i.a. als bioakkumulierbar angesehen.

Die in der Liste von SUNTIO et al. (1988) aufgeführten Stoffe zeigen ein teilweise recht hohes Bioakkumulations-Potential. So liegen die  $\log P_{O/W}$ -Werte für Chlorphenole im Bereich zwischen

2,15 (2-Chlorphenol) und 5,05 (Pentachlorphenol). Der höchste angegebene Wert ist 5,5 für Hexachlorbenzol.

Mit log  $P_{ow}$ -Werten zwischen 3,2 und 5,6 weisen die von MCKAGUE et al. (1989) und CARLBERG et al. (1987) untersuchten Chlorthio-  
phene und Cymenole ein deutliches Bioakkumulationsvermögen auf. Von CARLBERG et al. (1987) wurde diese Bioakkumulation an Fischen bestätigt.

Auf die Bioakkumulierbarkeit von chlorierten p-Cymenen wird auch von PAASIVIRTA (1987) hingewiesen.

#### Toxizitäten:

SUNTIO et al. (1988) haben für ca. 250 Substanzen in Zellstoff-abwässern auch Toxizitäten angegeben. Diese Werte lassen sich allerdings nicht direkt miteinander vergleichen, weil sie nicht an den gleichen Testorganismen erarbeitet wurden und außerdem die Testbedingungen nicht bekannt sind.

In der folgenden Tabelle 10 wurde daher versucht, die Akuttoxizitäten von ausgewählten AOX-Verbindungen gegenüber den wichtigsten Indikatororganismen zusammenzufassen. (Die Daten stammen aus den Online-Datenbanken ECDIN und HSDB. Wenn nicht anders angegeben, handelt es sich um  $LD_{50}$ -,  $LC_{50}$ - oder  $EC_{50}$ -Werte. Die für den Test verwendeten Arten sowie die Original-Literatur wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht angeführt).

Aus der Tabelle erkennt man teilweise recht unterschiedliche Empfindlichkeiten der einzelnen Organismengruppen gegenüber den aufgelisteten Stoffen sowie eine große Varianz auch innerhalb der Organismengruppen bei ein und demselben Stoff (abhängig u.a. von der Art, vom Entwicklungszustand, usw.).

In ihrer Arbeit über chlorierte Thiophene berichten CARLBERG et al. (1987) auch über deren Akuttoxizität: die  $LC_{50}$ -Werte für Crustaceen (*Nitocra spinipes*) liegen zwischen 0,41 und 8,6 mg/l.

Tabelle 10: Akut-Toxizitätsdaten ausgewählter Verbindungen:

Stoff	Ratte, oral	Algen	Daph- nien	Fische
	LD <sub>50</sub>	EC <sub>50</sub>	EC <sub>50</sub>	LC <sub>50</sub>
	mg/kg	mg/l	mg/l	mg/l
Chloroform	908-2180	437-477	29-353	28-171
2,4-Dichlorphe- nol	2050-3890	2-3,6 <sup>)</sup>	2,6	2,0-8,2
2,4,6-Tri- chlorphenol		8	6-15	0,3-217
Pentachlorphe- nol	146-175	0,2-2	0,09- 3,6	0,01- 1,7
Trichlorethen	5600 <sup>**)</sup>	63- > 1000 <sup>)</sup>	18-22	20-67
Chlorbenzol	2390	12-341	4,3-140	4,1-36
Tetrachlorethen	250-320	504	7-18	5-46

<sup>)</sup> EC<sub>0</sub> (Schwellenwert)

<sup>\*\*)</sup> LDLo (Schwellenwert; lowest lethal dose)

#### Verteilung in der Umwelt:

Eine Studie über das Langzeitverhalten von Chlorphenolen und AOX-Verbindungen im Vättern-See in Schweden und in der Ostsee zeigte, daß Chlorguaiacole über weite Strecken (> 100 km) transportiert werden können, jedoch nur in der unmittelbaren Nähe der Emittenten in nennenswerten Konzentrationen vorliegen. In der wäßrigen Phase findet keine Anreicherung des AOX statt: der Vättern-See müßte, wenn kein Abbau, keine Verdunstung und keine Sedimentation stattfände, nach 35-jähriger Einleitung von Bleichabwässern eine AOX-Konzentration von > 100 µg/l aufweisen, enthält jedoch im Gegensatz nur ca. 15 µg/l, das ist weniger als die durchschnittliche Konzentration (32 µg/l) der "unbelasteten" Nebenflüsse. Die Halbwertszeit der Chlorguaiacole beträgt in der Umwelt einige Monate bis max. 2 Jahre (GRIMVALL et al., 1990).

In der Ostsee tragen AOX-Gehalte, die nicht aus punktförmigen Emissionen stammen, erheblich zum Gesamt-AOX bei; natürliche Halogenierungsprozesse oder der atmosphärische Transport industrieller Schadstoffe dürften daran einen nicht unbeträchtlichen Anteil haben (GRIMVALL et al., 1990).

Von der gleichen Arbeitsgruppe (HODIN et al., 1990) wurde der Nachweis erbracht, daß Chlorphenole (z.B. 2,4,6-Trichlorphenol) auf natürliche Weise in Oberflächengewässern gebildet werden. Die Halogenierungsreaktion mit Chlorperoxidase,  $H_2O_2$  und Chlorid erfolgt analog zur Reaktion mit Hypochlorit; die Autoren zeigten, daß Chlorperoxidase in einem ersten Schritt die Oxidation von Chlorid zu Hypochlorit katalysiert.

Von ÖBERG et al. (1990) wird berichtet, daß Chlorphenole enzymatisch zu kleinen Mengen von Dioxinen und Dibenzofuranen umgesetzt werden können. Es erscheint daher nicht unwahrscheinlich, daß sogar chlorierte Dioxine ohne industrielle Beeinflussung aus organischem Material gebildet werden können.

## 7. RESÜMEE:

Die AOX-Verbindungen werden zu recht als umweltschädigend erkannt, wenn auch deren pauschale Verurteilung nicht gerechtfertigt ist.

Die Zellstoffindustrie hat darauf reagiert und reduziert laufend die AOX-Emissionen. Besonders beim Sulfat-Verfahren werden sich chlorhältige Bleichmittel aus qualitativen Gründen allerdings noch geraume Zeit halten, Elementarchlor wird jedoch auch hier kurzfristig völlig eliminiert werden.

In Österreich steht man der internationalen Entwicklung nicht nach. So wurde über ein Firmenkonsortium die Österreichische Zellstoff-Forschungs-Ges.m.b.H. gegründet, die sich mit der Entwicklung der chlorfreien Bleiche beschäftigt.

Die Hallein Papier AG und die Neusiedler AG haben bereits auf eine chlorfreie Bleiche umgerüstet, die Leykam-Mürztaler AG wird im kommenden Jahr umstellen. Bei der Zellstoff Pöls AG haben ebenfalls bereits Versuchsreihen zum Ersatz von  $\text{ClO}_2$  durch Peroxid und Ozon begonnen (WERNISCH, 1992).

In der Lenzing AG wird bereits seit 1990 nicht mehr mit Chlor gebleicht. Der letzte Bleichschritt bei der Zellstoffbleiche, die H-Stufe, wird derzeit auf Ozon umgerüstet, sodaß ab 1993 in Lenzing das AOX-Problem bei der Zellstoffherzeugung der Vergangenheit angehören wird.

### 8. LISTE DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN:

$\alpha$	Gehalt an " $\alpha$ -Cellulose" im Zellstoff [%]
AOX	adsorbierbare organische Halogenverbindungen [mg Cl/l]
ARA	Abwasser-Reinigungsanlage
BKZ	Buchen-"Kunstfaser"-Zellstoff; Zellstoff für die Verarbeitung zu Viskosefasern
BSB <sub>5</sub>	biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen [mg O <sub>2</sub> /l]
C	Chlor-Stufe bei der Zellstoffbleiche
CKW	Chlorkohlenwasserstoffe
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf [mg O <sub>2</sub> /l]
D	Chlordioxid-Stufe bei der Zellstoffbleiche
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff [mg/l]
E	alkalische Extraktion bei der Zellstoffbleiche
ECDIN	Environmental Chemicals Data and Information Network
EC <sub>0</sub>	Konzentrations-Schwellenwert für eine "Wirkung" [mg/l]
EC <sub>50</sub>	Konzentration, die eine 50%-ige "Wirkung" (z.B. Hemmung der Zellvermehrung oder des Sauerstoffverbrauchs) bewirkt [mg/l]
F <sub>AOX</sub>	AOX-Fracht [kg/d]
FPZ	Fichten-Papierzellstoff
H	Hypochlorit-Stufe bei der Zellstoffbleiche
HSDB	Hazardous Substances Data Bank
x	Maßzahl für den Restligningehalt von Zellstoffen
kg/tZ	Angabe spezifischer Werte, bezogen auf 1 Tonne Zellstoff
kg/tP	Angabe spezifischer Werte, bezogen auf 1 Tonne Papier
LC <sub>50</sub>	für 50% der Versuchsorganismen tödliche Konzentration [mg/l]
LDLo	Schwellenwert der tödlichen Dosis [mg/kg]
LD <sub>50</sub>	für 50% der Versuchstiere tödliche Dosis [mg/kg Körpergewicht]
log P <sub>OW</sub>	Dekadischer Logarithmus des Verteilungskoeffizienten n-Oktanol/Wasser
O	Sauerstoff-Stufe bei der Zellstoffbleiche
P	Peroxid-Stufe bei der Zellstoffbleiche

$r^2$	Bestimmtheitsmaß bei der Regression [%]
TCDD	Tetrachlordibenzo-p-dioxin
TCDF	Tetrachlordibenzofuran
TEQ	Dioxin-Toxizitätsäquivalente

## 9. LITERATUR:

- ALMEMARK, M., A.Ekström & W.Heyman (1990), Non-Biological Elimination of Organochlorine Compounds from a Bleach Plant Effluent during Biological Treatment, The 3<sup>rd</sup> IAWPRC Symposium on Forest Industry Wastewaters, Tampere/Finland, 1990
- AXEGARD, P. (1986), Substituting chlorine dioxide for elemental chlorine makes the bleach plant effluent less toxic, TAPPI 69/10, 54-59
- AXEGARD, P. (1989), Improvement of Bleach Plant Effluent by Cutting Back on Cl<sub>2</sub>, Pulp & Paper Can. 90/5, 78
- BALDINGER, T. (1989), unveröffentlichte Ergebnisse der Lenzing AG
- BALDINGER, T. (1992), persönliche Mitteilung
- BÖTTGER, J., R.Pätzold & T.Krause (1986), Untersuchungen zur Beseitigung chlorierter organischer Verbindungen aus Abwässern der Sulfitzellstoffbleiche, Das Papier, 40/10A, V25
- BRAUNSPERGER, F. (1992), persönliche Mitteilung.
- BRUNSVIK, J.-J. (1991), Dioxingehalte in gebleichten und ungebleichten Zellstoffen, Vortrag im Haus der Papierindustrie, zitiert aus: Papier aus Österreich (1991) Nr.11, 30-31
- BRYANT, C.W. & W.A.Barkley (1990), Biological Dehalogenation of Kraft Mill Wastewaters, The 3<sup>rd</sup> IAWPRC Symposium on Forest Industry Wastewaters, Tampere/Finland, 1990
- CARLBERG, G.E., S.Johnsen, L.H.Landmark, B.-E.Bengtsson, B.Bergström, J.Skramstad & H.Storflor (1987), Investigations of Chlorinated Thiophenes. A Group of Bioaccumulable Compounds Identified in the Effluents from Kraft Bleaching, The 2<sup>nd</sup> IAWPRC Symposium on Forest Industry Wastewaters, Tampere, Finland, 1987
- CHRISTMANN, W., M.Erzmann & H.Irmer (1985), Abwassersituation der Zellstoffindustrie, WaBoLu 2 (1985), ISSN 0175-4211
- CORDES-TOLLE, M., A.N.Geller & H.L.Baumgarten (1990), Methoden für die Papierindustrie zur Bestimmung von organischen Halogenverbindungen, Das Papier 44/10A, V18-V25

- DONNINI, G.P. (1983), Pulp and Paper Canada 84/3, T55
- FAHMY, M., E.Heinzle & O.M.Kut (1990), Treatment of Bleaching Effluents in Aerobic/Anaerobic Fluidized Biofilm Systems, The 3<sup>rd</sup> IAWPRC Symposium on Forest Industry Wastewaters, Tampere/Finland, 1990
- GALL, R.J. & Thompson (1973), TAPPI 56/11, 72
- GÖTZINGER, G. (1991), unveröffentlichte Ergebnisse der Lenzing AG
- GRATZL, J.S. (1989), Roundtable-Gespräch "Wird der Umweltdruck wesentliche Änderungen bei der Zellstofferzeugung bewirken?", 8.9.1989, Graz
- GRIMVALL, A., H.Borén, S.Jonsson, S.Karlsson & R.Sävenhed (1990), Organohalogenes of Natural and Industrial Origin in Large Recipients of Bleach-Plant Effluents, The 3<sup>rd</sup> IAWPRC Symposium on Forest Industry Wastewaters, Tampere/Finland, 1990
- HÄGGBLOM, M. & M.Salkinoja-Salonen (1990), Biodegradability of Chlorinated Organic Compounds in Pulp Bleaching Effluents, The 3<sup>rd</sup> IAWPRC Symposium on Forest Industry Wastewaters, Tampere/Finland, 1990
- HARDELL, H-L. & F.de Sousa (1977), Part 1: Svensk Papperstidning, 80/4, 110
- HEFLER, F. (1991), Verordnungsentwurf über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus der Erzeugung von Papier und Pappe
- HODIN, F., H.Borén, A.Grimvall & S.Karlsson (1990), Formation of Chlorophenols and Related Compounds in Natural and Technical Chlorination Processes, The 3<sup>rd</sup> IAWPRC Symposium on Forest Industry Wastewaters, Tampere/Finland, 1990
- KRINGSTAD, K.P. (1989), 84. Hauptversammlung der ZELLCHEMING, Juni 1989, Baden-Baden
- LANGI, A. & M.Priha (1987), Mutagenicity in Pulp and Paper Mill Effluents and in Recipient, The 2<sup>nd</sup> IAWPRC Symposium on Forest Industry Wastewaters, Tampere/Finland, 1987
- LEHTINEN, K-J., L.M.Strömberg & G.E.Annergren (1990), Characterization of Pulp Mill Effluents by the Model Ecosystem Technique, The 3<sup>rd</sup> IAWPRC Symposium on Forest Industry Wastewaters, Tampere/Finland, 1990
- MARKOW, T.A. (1988), unveröffentlichte Ergebnisse der Lenzing AG
- MCKAGUE, A.B., M.-C.Kolar & K.P.Kringstad (1989), Nature and Properties of Some Chlorinated, Lipophilic, Organic Compounds in Spent Liquors from Pulp Bleaching. 2., Environ. Sci. Technol. 23/9, 1126-1129

- MÖBIUS, C.H., I.Demel, J.Garhammer & K.Lottes (1986), Anwendung von Bioziden im Produktionswasserkreislauf von Papierfabriken, Das Papier 40/6, 242-249
- MÖBIUS, C.H. & M.Cordes-Tolle (1988), Organische Halogenverbindungen (AOX) in Abwässern der Papiererzeugung, PTS-Symposium "Chemische Technologie der Papierherstellung", München, 1988
- MÖBIUS, C.H. & M.Cordes-Tolle (1989), Hilfsmittel als Ursache der AOX-Belastung in Abwässern der Papiererzeugung, apr 35, 1000-1006
- ÖBERG, L.G., B.Glas, S.E.Swanson, C.Rappe & K.G.Paul (1990), Peroxidase-catalyzed oxidation of chlorophenols to polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, Arch. Environ. Contam. Toxicol. 20, 000
- OBERKOPFLER, J. (1989), Biozidfreie Schleim- und Ablagerungskontrolle auf Basis biologischen Gleichgewichtes, Wochenblatt für Papier 117/20, 920-923
- OBERKOPFLER, J. (1989a), Ersatz von toxischen Bioziden durch biotechnische Verfahren, Vortrag 3. Kongreß-Messe für Umwelttechnik (UTEK), Linz, 1989a
- PAASIVIRTA, J. (1987), Organochlorine Compounds in Environment, The 2<sup>nd</sup> IAWPRC Symposium on Forest Industry Wastewaters, Tampere/Finland, 1987
- PEKNY, W. (1989), Herausforderung "Zellstoff", Vortrag bei der ÖGNU-Tagung "Schlagwort Wasser, Reizwort Zellstoff", Gratkorn, 1989
- PELZER, R. (1991), Moderne Naßfestmittel auf Epichlorhydrin-Harz-Basis, Das Papier 45/7, 372-377
- PETER, W., H.Sixta & R.Ekholm (1992), Experience with a MC-Ozone Bleaching Prototype in the Mill, Proc. Non-Chlorine Bleaching Conference, Hiltonhead, 1992
- PFISTER, K. (1977), Svensk Papperstidning 80/6, 195
- RUDOLPH, K.U. & K.-E.Köppke (1988), Herkunft und Verbleib von AOX bei der kommunalen Abwasserbehandlung, Korrespondenz Abwasser 10, 990-997
- SAUNAMÄKI, R., K.Jokinen, R.Järvinen & M.Savolainen (1990), Factors Affecting the Removing and Discharge of Organic Chlorine Compounds at Activated Sludge Treatment Plants, The 3<sup>rd</sup> IAWPRC Symposium on Forest Industry Wastewaters, Tampere, Finland, 1990

- SIXTA, H. (1989), AOX: Bildung bei der Zellstoffherstellung und Relevanz als Schadstoff im Gewässer, Wiener Mitteilungen, Bd. 84 (1989), N1-N33
- SIXTA, H. (1989a), Proc. 1989 ISWPC, North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, p.387, 1989
- SIXTA, H., G.Götzinger, A.Schrittwieser & P.Hendel (1991), Medium-Consistency Ozone Bleaching: Laboratory and Mill Experience, Das Papier 45/10, 610-625
- SUNTIO, L.R., W.Y.Shiu & D.Mackay (1988), A Review of the Nature and Properties of Chemicals Present in Pulp Mill Effluents, Chemosphere 17/7, 1249-1290
- Süss, H.U. & N.Nimmerfroh (1991), Zur Bildung halogener Verbindungen bei der Zellstoffbleiche mit Hypochlorit und Chlordioxid, Das Papier 45/2, 52-62
- TROEMEL, G., J.Muszik & F.Müller (1988), Naßfestmittel - AOX-Belastung im Abwasser, PTS-Symposium "Chemische Technologie der Papierherstellung", München, 1988
- Verordnung des BM für Land-und Forstwirtschaft über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus der Erzeugung von gebleichtem Zellstoff, BGBI. Nr. 181, 1991
- VOSS, R.H. (1981), Effect of Hardwood Chlorination Conditions on the Formation of Toxic Chlorinated Compounds, TAPPI 64/3, 167-170
- WERNISCH, W. (1992), Chlorfreies Bleichen: Wo steht Österreich?, Papier aus Österreich, 1992, Nr.5, 54-55
- WINTER, B., W.Zimmermann & A.Fiechter (1990), Abbau von Problemstoffen in Bleicherei-Abwässern durch Actinomyceten, Poster-Präsentation, 7.Dechema-Fachgespräch Umweltschutz, Frankfurt, 1990
- YIN, C-F. (1989), Ph.D. Dissertation, North Carolina State University, Dep. of Wood and Paper Science, Raleigh, North Carolina, 1989

Dipl.-Ing. Dr. Gerhard Meister  
Lenzing AG  
ZB Umweltschutz/Ökologie  
4860 Lenzing