PROBLEMATIK VON LÖSUNGSMITTELN (KW, CKW, BTX)

Heinrich Till

1. ALLGEMEIN

Organische Lösungsmittel stehen ganz allgemein in Verruf und das gilt erst recht für die Gruppen der aliphatischen Kohlenwasserstoffe, der aromatischen Kohlenwasserstoffe und der chlorierten Kohlenwasserstoffe. Der üble Leumund dieser Gruppen hat auf breiter Front zu Bestrebungen geführt, deren Einsatz zu vermeiden oder einzuschränken.

Die Vertreter der eben herausgehobenen Lösungsmittelgruppen sind nicht im gleichen Maß vorteilhaft beim technischen bis häuslichen Einsatz und sind nicht im gleichen Maß bedenklich in ihrer Auswirkung auf Mensch und Natur. Die Vermeidungs- und Einschränkungsstrategie läßt daher noch einige Verschiebungen im heutigen Verwendungsspektrum erwarten. Es ist anzunehmen, daß die Verschiebung im großen und ganzen mehr zu den niedrig siedenden Lösungsmitteln gehen wird, die auch heute schon im Vordergrund stehen. Ich werde mich daher hauptsächlich auf die niedriger siedenden Vertreter konzentrieren; diese werfen auch die größeren analytischen Probleme auf. Ich beziehe mich auch in erster Linie auf die österreichische Gesetzeslage.

2. BESONDERS AUFWENDIGE ANALYTIK

Die Tabelle 1 gibt einen komprimierten Überblick über die Summengrenzwerte, die vorgeschrieben sind oder in Diskussion stehen. Diese sind sehr niedrig angesetzt. Verschärfend kommt hinzu, daß zum Teil innerhalb der Summen noch niedrigere Grenzwerte für Einzelstoffe gelten, und daß alle von den Summenparametern erfaßten Lösungsmittel zu gefährlichen Wasserinhaltsstoffen (§ 33a Z.2 WRG) erklärt sind.

Die aufgezeigten Grenzwerte bedingen, daß man sich bei allen Untersuchungen von Abwässern und Gewässern im Bereich aufwendiger Miroanalytik bewegt. Die Anwendung mikroanalytischer Methoden verlangt in der Regel ein hohes Maß an Fachkenntnis, Erfahrung, Geräteinvestition und laufenden Kosten. Der Aufwand nimmt rasch zu mit:

- steigenden Genauigkeitsanforderungen

- sinkender Konzentration des zu bestimmenden Parameters, insbesondere bei Annäherung an die Bestimmungsgrenze
- steigende Vielfalt und Konzentration begleitender Stoffe, d. h. mit der Komplexität der Stoffmatrix, in der sich der Parameter befindet
- der Flüchtigkeit und Durchdringungsfähigkeit der zu bestimmenden Stoffe.

Tabelle 1: Summengrenzwerte in Österreich

Parameter micro-g/l ⇒ / Vorschrift ⇓	Summe der Kohlenwasserstoffe	Flüchtige aromatische Kohlenwasserstoffe (BTX)	Ausblasbare org. geb. Halogene-POX (Bem.1)
Allg. Abwasseremissionsverordnung	10000	100	100 *
Grundwasserschwellenwertv. (GSwV)	60	0,3	18
Entwurf Immissionsv. Fließgewässer (ImVF)	100	3	5 *
Lebensmittelcodex, B1-Trinkwasser	100	50 (Bem. 2)	30

Bem. 1: Ähnliche Bedeutung wie "Summe der leichtflüchtigen halogenierten KW (LHKW)";
Bem. 2: Nicht ausgewiesenes Xylol als Toluol ergänzt.
*: Berechnet als Cl

Die Probleme mit niedrigen Konzentrationen einerseits und mit der Komplexizität der Stoffmatrix anderseits sind meistens stark miteinander gekoppelt: je komplexer die Matrix ist, umso höher liegt die Bestimmungsgrenze bzw. jener Konzentrationsbereich, in dem noch eine gewünschte Genauigkeit erzielt werden kann. So bestehen große Unterschiede, je nach dem, ob ein Lösungsmittel in einem Rohabwasser, im Ablauf einer Abwasserbehandlungsanlage oder gar in einem Grundwasser zu bestimmen ist.

Während die von Genauigkeit, niedriger Konzentration und von der Matrix kommenden Schwierigkeiten einander bei allen mikroanalytischen Methoden ähneln, sind Flüchtigkeit und Durchdringungsfähigkeit vor allem Probleme bei der Analyse der gegenständli-

chen Lösungsmittel. So ergeben sich besondere Schwierigkeiten bei:

- Probenahme und -vorbereitung: Verluste und Eindiffundieren, Durchschnittsproben über längere Zeit kaum verlustfrei möglich, Verlustgefahr bei Mischproben.
- Materialwahl: Sorption in und Diffusion durch Kunststoffe und Gummi
- Aufeinanderfolge von Proben sehr unterschiedlicher Konzentration: Gegenseitige Störung durch Verdampfung in Toträume, Adsorption an Geräte u. ä.

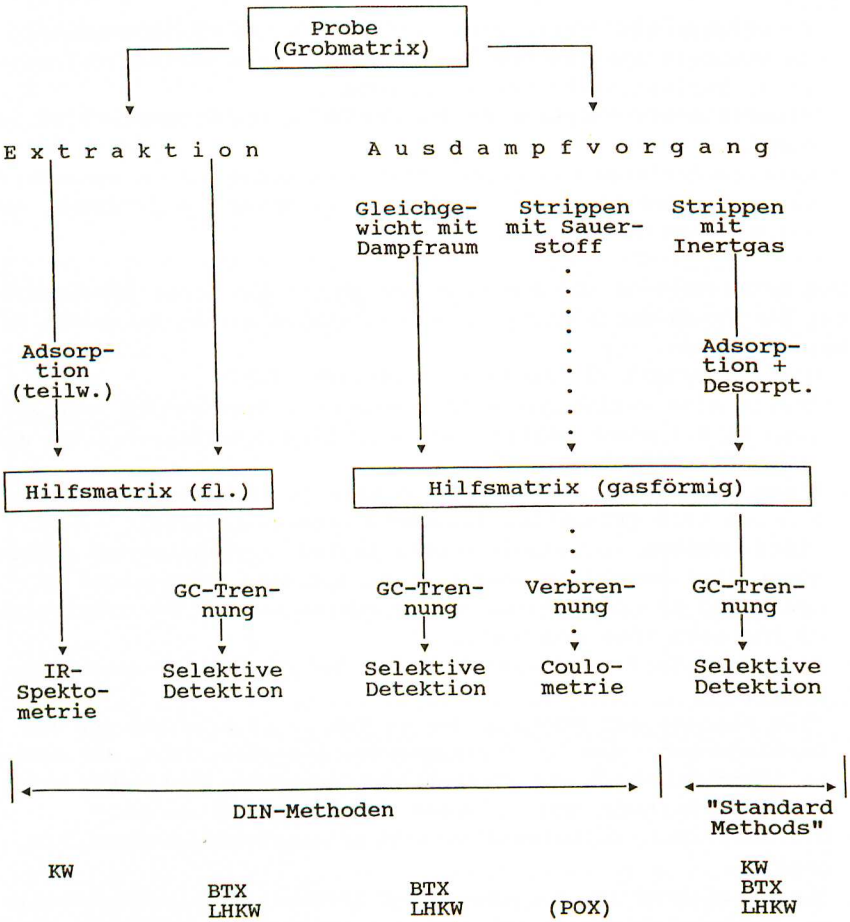
Die Aufwendigkeit der Analysen der gegenständlichen Lösungsmittel läßt sich mit Zitaten aus den einschlägigen Normmethoden unterstreichen:

- DIN 38409/Teil 18 (Kohlenwasserstoffe, KW):
  "Falls eine vollständige Abtrennung der Fremdstoffe nach Abschnitt 8.4 nicht möglich ist, kann dieses Verfahren nicht angewendet werden".
- STANDARD METHODS (1989) Section 6210 (Kohlenwasserstoffe) und Section 6230 (Flüchtige Halogenkohlenwasserstoffe):
  "These methods are highly sophisticated microanalytical procedures that should be used only by analysts experienced in operation of such systems and in evaluation and interpretation of the data they produce".
- DIN 38407/Teil 4 (Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe, LHKW):
  "Die Nennung der Verbindungen in Tab. 3 (Aufzählung von 105 Verbindungen - Anm. d. Vortragenden) bedeutet nicht, daß diese in jedem Fall nach dem vorliegenden Verfahren bestimmbar sind. Die Anwendbarkeit muß in jedem Fall überprüft werden."
- DIN 38407/Teil 5 (Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe, LHKW):
  "Das Verfahren ist zur Bestimmung ausgewählter leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe in allen Wässern anwendbar. Der Anwendungsbereich ist spezifisch für jeden Stoff zu bestimmen"

3. VORGANGSWEISEN IN DEN GENORMTEN ANALYSENVERFAHREN

Ich beschränke mich auf die einschlägigen DIN-Methoden und STANDARD METHODS (1989). Damit dürften alle derzeit einigermaßen erprobten Vorgangsweisen erfaßt sein. Was die ÖNORMen betrifft, liegt als einzige nur die M6243 vor, die aber inhaltlich mit DIN 38407/Teil 4 übereinstimmt.

Bild 1: Analysengänge



Die Analysengänge zu den einzelnen Methoden sind in Bild 1 schematisch dargestellt. Nach allen Verfahren überführt man zunächst die zu bestimmenden Stoffe aus der Probe bzw. aus der originären Grobmatrix in eine möglichst analysenfreundliche Hilfsmatrix. Der Weg dazu führt über eine Extraktion oder einen Ausdampfvorgang. Die Hilfsmatrix kommt dann zur eigentlichen Analyse und zwar in den meisten Fällen zur Gaschromatographie mit selektiver Detektion. Diese erfolgt je nach Substanzart mit

FID, ECD, Photoionisationsdetektor, Massenspektrometer oder mit Spezialdetektoren.

Die einzige genormte Methode, die ohne Gaschromatographie arbeitet, ist nur die nach DIN 38409/Teil 18. Man bestimmt die Summe der Kohlenwasserstoffe, indem in der Hilfsmatrix direkt die IR-Absorptionen der CH_3-und CH_2-Gruppen sowie die der aromatischen CH-Gruppen gemessen werden. Die Methode, nach der die Hilfsmatrix über einen Verbrennungsofen geführt und die Summe der ausblasbaren organisch gebundenen Halogene (POX) durch mikrocoulometrische Messung des gebildeten Chlorwasserstoffs bestimmt werden soll, ist 1989 nur als Entwurf für einen Teil 25 zu DIN 38409 publiziert worden (siehe auch Kap. 5).

Die STANDARD METHODS (1989) beschreiten ausschließlich den Weg, auf dem die Hilfsmatrix durch Strippen mit einem Inertgas und durch Adsorption/Desorption erhalten wird ("Purge and Trap"-Methodik, dynamische Dampfraumanalyse). Im einzelnen:

- vollständiges Ausstrippen ("Purge") der zu bestimmenden Stoffe aus der Wasserprobe und im gleichen Zug Sammlung in einer Adsorptionsfalle ("Trap") bei Umgebungstemperatur.
- Desorption von der Adsorptionsfalle mit geringer Inertgasmenge bei erhöhter Temperatur und direkte Weiterleitung in die GC-Säule.

Die "Purge and Trap"-Methodik scheint unter den DIN-Verfahren nicht auf; ob noch nicht oder mit gutem Grund nicht wegen des großen Aufwandes ist ungeklärt.

Bei allen die Gaschromatographie einsetzenden Methoden erfolgt die Kalibrierung mittels Bezugslösungen der Einzelsubstanzen. Die verläßliche Identifizierung bzw. Zuordnung der bei der Analyse auftretenden Peaks ist daher Voraussetzung für die Richtigkeit der Bestimmungen; Peaküberlagerungen führen zu Fehlergebnissen. Viele Vorschriften verlangen daher zur Absicherung der Identifizierung von vornherein die parallele Verwendung von mindestens zwei Trennsäulen mit deutlich unterschiedlichen stationären Phasen.

4. ZUR LEISTUNGSFÄHIGKEIT DER GENORMTEN ANALYSENVERFAHREN

Bei mikroanalytischen Verfahren, die für eine Vielzahl von Einzelstoffen in sehr verschiedenen Stoffmatrizen anwendbar

sind, ist die pauschale Angabe der Leistungsfähigkeit mit wenigen Zahlenwerten (Bestimmungsgrenze, Standardabweichung u. ä.) in der Regel nicht möglich. Diese Situation ist für die gegenständlichen Analysenverfahren ganz besonders gegeben; dazu sei an die Ausführungen im Kap. 2 erinnert.

Bei flüchtigem Studium der Normvorschriften, insbesondere der nach DIN, kann sich leicht ein zu optimistischer Eindruck ergeben. Es werden häufig Bestimmungsgrenzen genannt oder man kann solche aus Anweisungen zur Angabe der Ergebnisse folgern; ebenso lassen sich aus Anweisungen zur Angabe der Ergebnisse recht respektable Genauigkeiten schon in der Nähe der Bestimmungsgrenze vermuten. Tatsächlich beziehen sich diese Informationen meistens auf Analysen unter günstigen Voraussetzungen, z. B. bei wenig komplexer Stoffmatrix. Ausgehend von solchen Informationen müssen relativierende Hinweise sorgfältig beachtet werden, insbesondere:

- Verweise auf durchgeführte Ringversuche
- Beschreibung von Störungen
- Aufforderungen, den Anwendungsbereich spezifisch für jeden Stoff zu ermitteln, und ähnliche.

Es wäre eine Doppelbestimmung eines Abwassers nach DIN 38407/ Teil 4 (LHKW) durchgeführt worden und es wäre das Ergebnis hinsichtlich Dichlormethan als einzigem halogenierten Kohlenwasserstoff zu 140 micro-g/l ("nicht mehr als zwei signifikante Stellen") anzugeben. Dieses Ergebnis sollte hinreichend dokumentieren, daß das Abwasser der Allg. Abwasseremissionsvorschrift nicht entspricht (Grenzwert umzurechnen auf 120 micro-g/l). Die Vorschrift verweist aber ausdrücklich auf Ringversuche in ihrem Anhang. Aus diesen geht hervor, daß nur mit einer Vergleichsstandardabweichung von 40 % bei einer Wiederfindungsrate von 150 % zu rechnen ist. Die Antwort auf die eigentliche Frage nach der Übereinstimmung mit dem Grenzwert ist daher offen; dies umso mehr, als die Vorschrift selbst das Ergebnis des Ringversuches als nicht zufriedenstellend bezeichnet.

Die "Purge and Trap"-Methodik scheint etwas niedrigere Bestimmungsgrenzen zu ermöglichen als die Analysenverfahren aus dem DIN-Bereich, sie ist aber auch die aufwendigste.

Die Vorschrift nach DIN 38409/Teil 18 ist ein Sonderfall. Sie dient der Bestimmung der "Summe der Kohlenwasserstoffe". Der

Parameterwert wird häufig als reiner Summenwert für die aliphatischen Kohlenwasserstoffe verstanden. Grundsätzlich wird aber die Summe der Aliphaten und Aromaten bestimmt, eine klare Trennung ist nur in Sonderfällen möglich (vgl. Kap. 3).

5. GESETZESLAGE UND ANALYTIK

Durch das Wasserrechtsgesetz (WRG 1959 i. d. Fassg. WRG-Novelle 1990, BGBl. Nr. 252) ist dem Bundesminister f. Land- und Forstwirtschaft aufgetragen, durch Verordnungen Emissions- (§ 33b Abs. 3 u. 4) und Immissionswerte (§ 33d Abs. 1) sowie Grundwasserschwellenwerte (§ 33 Abs. 1) festzulegen. Diese Aufträge sind mit Anweisungen (§ 33b Abs. 5) verbunden, zugleich mit der Festlegung der Werte auch Regelungen für die zur Überwachung erforderlichen Analysenmethoden zu treffen. Eine ähnliche Situation besteht durch § 3a Hydrographiegesetz. In allen Fällen ist der Verordnungsgeber den Anweisungen bisher so nachgekommen, daß er in Anlagen zu den Verordnungen für die einzelnen Parameter Analysenmethoden zitiert oder beschreibt; dies mit dem Hinweis, daß er auch gleichwertige Methoden akzeptiert.

Für die gegenständlichen Lösungsmittel hat der Verordnungsgeber ausschließlich Methoden nach DIN und ÖNORM genannt. Sieht man von der ÖNORM M 6259 (Konservierung und Behandlung von Wasserproben) ab, bleibt als eigentliche Analysenvorschrift von den ÖNORMen nur die M 6243 (Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe) übrig, die inhaltlich mit DIN 38407/Teil 4 übereinstimmt. Es sind damit vom Verordnungsgeber im sachlichen Kern ausschließlich Methoden aus dem DIN-Bereich angeführt worden. Die gegenständlichen Lösemittelparameter sind aber nicht in allen Verordnungen durch DIN-Normen abgedeckt.

Die Allgemeine Abwasseremissionsverordnung führt den Parameter "Ausblasbare org. geb. Halogene (POX)", dem die Analysenmethode DIN 38409/Teil 25 zugrunde liegen soll. Diese Methode ist aber 1989 nur als ein Entwurf publiziert worden, der inzwischen zurückgezogen worden ist. Dies soll nicht daran hindern, die Methodik nach bestem Wissen und Gewissen anzuwenden. Das kann sogar in Verbindung mit AOX-Bestimmungen sehr sinnvoll sein, um eine einigermaßen reproduzierbare Unterscheidung zwischen schwer und leicht flüchtigen AOX-Komponenten zu erhalten. Juristisch gesehen verweist aber die Verordnung auf eine Methode, die gar

nicht oder zumindest nicht in der angenommenen Qualität existiert. Dies wirft nicht nur die Frage auf, welche Ersatzmethoden als gleichwertig im Sinn der Verordnung angesehen werden dürfen, sondern auch die, welche Ersatzmethoden unter fachlichen Gesichtspunkten als gleichwertig angesehen werden können. Die Definition des Parameters POX liegt nämlich in der Methode selbst: "Die nach diesem Verfahren unter definierten Bedingungen ausblasbaren, organisch gebundenen Halogene". Beim Vorliegen schwerer flüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe hängt der Meßwert von der Strippleistung der Methode ab. Ein ersatzweises Ausweichen auf tatsächlich genormte Verfahren wie nach DIN 38407/ Teil 4 o. 5 (Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe) ist daher ohne eingehende Überprüfungen des vollständigen Ausstrippens nur beim ausschließlichen Vorhandensein von sehr leicht flüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen möglich.

In der Grundwasserschwellenwertverordnung (GSwV) und im Entwurf der Immissionsverordnung Fließgewässer (ImVF, Stand 3.2.1992) sind einige Grenzwerte so niedrig angesetzt, daß der Verordnungsgeber kein entsprechend leistungsfähiges Normverfahren aus dem DIN-Bereich zur Verfügung hatte. Er gibt in diesen Fällen keine konkreten Methodenhinweise, sondern zieht sich auf die bloße Aussage zurück, daß bei der Analyse eines Wasserinhaltsstoffes, für den derzeit noch kein genormtes Verfahren existiert, alle Analysenschritte jederzeit nachvollziehbar zu dokumentieren sind. Damit gibt der Verordnungsgeber zu, daß er auch so niedrige Grenzwerte vorschreibt bzw. vorschreiben würde, daß es für diese auch international kein geeignetes genormtes Analysenverfahren gibt; dies kann auf einen wissenschaftlichen Auftrag hinauslaufen. Es drängt sich die Frage auf, ob der Verordnungsgeber auf diese Weise tatsächlich seinem gesetzlichen Auftrag nachkommt. Von der eigenartigen Regelung sind derzeit einzelne leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe sowie Benzol und Toluol als Einzelparameter zumindest berührt.

Die Festschreibung, wann eine Analysenmethode einem in der jeweiligen Verordnung vorgegebenen Normverfahren gleichwertig ist, machte einen zeitlichen Wandel durch:

- Allg. Abwasseremissionsverordnung (Kundm. 12.4.1991):"wenn die Nachweisgrenze unter dem Emissionswert liegt".
- GSwV (Kundm. 17.9.1991):"wenn die Bestimmungsgrenze unter dem Schwellenwert liegt".
- Entwurf ImVF (Stand 3.2.1992): wenn die Bestimmungsgrenze

deutlich (zumindest eine halbe Zehnerpotenz) unter dem Immissionswert liegt".

Es kann unterstellt werden, daß die Eignung der in den Verordnungen angeführten Normverfahren für Analysen in der Nachbarschaft der Grenzwerte nach denselben Kriterien beurteilt worden ist. Das bedeutet die Vorgabe sehr niedriger Genauigkeiten im wichtigsten Analysenbereich selbst dann, wenn man die aus den Normvorschriften bei erstem Hinsehen zu entnehmenden Bestimmungsgrenzen ohne Berücksichtigung relativierender Hinweise als absolut gültig ansieht (vgl. Kap. 4).

Was die in der Praxis tatsächlich erzielbaren Bestimmungsgrenzen bzw. Genauigkeiten betrifft, hat der Verordnungsgeber m. E. die Leistungsfähigkeiten der zum Maß erhobenen Normvorschriften in vielen Fällen so weit ausgereizt, daß in der Nachbarschaft der einzuhaltenden Grenzwerte nur sehr unsichere Analysen möglich sind; so unsichere, daß sich die Frage stellen kann, ob noch die Bestimmtheit gegeben ist, die gesetzliche Vorschreibungen haben müssen.

Wenn ich von tatsächlich in der Praxis erzielbaren Bestimmungsgrenzen bzw. Genauigkeiten spreche, so habe ich eine Routineanalytik im Auge, die einerseits etwa mit Doppelanalysen (Parallelproben) auskommt und die andererseits an "Rechtsmittelfestigkeit" heranreicht. Auf keinen Fall sollten laufende Überprüfungen auf Übereinstimmung mit vorgeschriebenen Grenzwerten in eine Folge von wissenschaftlichen Untersuchungen ausarten.

6. SCHLUSZBEMERKUNG

Bei der Vollziehung der noch sehr jungen Verordnungen sind Schwierigkeiten zu befürchten. Diese drohen einerseits aus sehr hohem Aufwand für die Analyse der meisten Lösungsmittel und drohen andererseits daraus, daß der Verordnungsgeber die Leistungsfähigkeit der von ihm zum Maß erhobenen Vorschriften zu optimistisch beurteilt zu haben scheint. Alle Beteiligten - Behörden wie Bewilligungswerber - sollten sehr darauf achten, daß Vorschreibungen zur Analyse der gegenständlichen Lösungsmittel nur im unumgänglichen Ausmaß erfolgen.

7. LITERATURHINWEIS

STANDARD METHODS (1989). Standard methods for examination of water and waste water. American Public Health Association, Washington.

Dipl. Ing. Dr. techn. Heinrich Till
Biochemie Gesellschaft m. b. H.
A-6250 Kundl