

"ANWENDUNG NEUER ANALYSEVERFAHREN AUS ÖKOLOGISCHER UND ÖKONOMISCHER SICHT AM BEISPIEL DER UV-EXTINKTIONSMESSUNG"

THOMAS KANN-DEHN

1. EINLEITUNG

Angesichts des steigenden ökologischen Problembewußtseins einerseits und der ökonomischen Notwendigkeit andererseits werden Analyseverfahren zunehmend im Hinblick auf

- Umweltverträglichkeit
- Arbeitsplatzverträglichkeit
- Zeit- und Kosteneinsatz

hinterfragt. Dabei spielen der Stoffeinsatz und die Entsorgung eine zentrale Rolle, zumal es sich oft um umweltgefährdende Chemikalien handelt, die es teuer zu entsorgen gilt.

Gerade die betriebliche "Alltagsanalytik" mit ihren Feldmethoden muß sich zunehmend dieser Anforderung stellen.

Im folgenden wird deshalb anhand des CSB in seiner DIN- und Feldmethode **eine potentielle Alternative - die UV-Extinktionsmessung** - diskutiert.

Es muß betont werden, daß der CSB einerseits und die UV-Extinktionsmessung andererseits in ihren Meßprinzipien und -verfahren ursächliche Unterschiede aufweisen, die eine direkte Korrelation von daher ausschließen, wenngleich abwasserspezifische Korrelationen (lineare Regression) von 90 % und mehr erzielt werden können.

Während der CSB das summarische chemische Oxidationsvermögen von Wasserinhaltsstoffen quantifiziert, wertet die UV-Extinktionsmessung das spektrale Absorptionsvermögen gewisser chemischer Strukturelemente - sog. chromophore Gruppen - aus.

Am Beispiel der kommunalen Kläranlage der Stadt Norden/Ostfriesland wird aufgezeigt, inwieweit bei konsequenter Anwendung der UV-Extinktionsmessung für den weitgehenden Ersatz des Feld-CSB Chemikalienabfälle vermieden und Betriebskosten gesenkt werden könnten. Voraussetzung ist natürlich die Tauglichkeit dieses Ersatzverfahrens, welches für den Einzelfall verifiziert werden muß. Inwieweit dann das Verfahren der UV-Messung Einzug in die jeweils geltende Eigenkontrollverordnung findet, wird die Zukunft zeigen, z.Zt. handelt es sich bei der Betrachtung um ein Szenario.

2. UMWELTRELEVANZ UND ARBEITSPLATZVERTRÄGLICHKEIT WICHTIGER CSB-CHEMIKALIEN

Nach ODENTHAL, 1994 werden für eine CSB-Bestimmung je nach Verfahren folgende Chemikalien eingesetzt:

Chemikalie in mg proAnalyse	"DIN-CSB" DIN 38409-H41-1	"Feld-CSB" Küvettest
Quecksilbersulfat	800	66
Silbersulfat	300	16
Kaliumdichromat	59	7
Schwefelsäure	56.000	3.600

Tab. 1.1: Chemikalienverbrauch für die CSB-Bestimmung

Die DIN-Sicherheitsdatenblätter charakterisieren diese Chemikalien:

Quecksilbersulfat (HgSO_4)

Quecksilber(II)-sulfat zählt zu den "stark wassergefährdenden Stoffen" und zur Wassergefährdungsklasse 3 (WGK 3). Nach Gefahrenstoffverordnung (GefStoffV) wird es als "sehr giftig" bezeichnet.

Die ökotoxikologische Bewertung zeigt folgendes Bild:

Quecksilberverbindungen wirken bei Intoxikation als Zell- und Protoplasma-gifte. Symptome einer Quecksilber-Vergiftung: akut: Augenkontakt führt zu schweren Läsionen. Nach Verschlucken und Inhalation von Stäuben werden die Schleimhäute im Magen-Darm- und Respirationstrakt geschädigt (Metallgeschmack, Übelkeit, Erbrechen, Leibschmerzen, blutiger Durchfall, intestinale Verätzungen, Glottisödem, Aspirationspneumonie). Systemisch: Blutdrucksenkung, Herzrhythmusstörungen, Kreislaufkollaps und Nierenversagen. Chronisch: Mundhöhlenentzündung mit Zahnausfall und Quecksilbersaum. Hauptmanifestationen zeigen sich im ZNS (Seh-, Sprach-, Hör-, Sensibilitätsstörungen, Gedächtnisschwund, Reizbarkeit, Halluzinationen, Delirium u.a.). Schwangere sollten Quecksilber-Verbindungen nicht ausgesetzt werden.

Für anorgan. Hg-Verbindungen allgemein gilt: Biologische Effekte: Fische: Salmo tödlich ab 0,05 ppm; P.promelas LC₅₀: 0,19 mg/l; Hg-Ionen toxisch: Fische: L. idus LC₅₀: 0,013 mg/l; Algen: Sc. quadricauda toxisch ab 0,07 mg/l; M. aeruginosa toxisch ab 0,005 mg/l; Gefahr für Trinkwasser.

Kaliumdichromat (K₂Cr₂O₇)

Kaliumdichromat zählt zu den "stark wassergefährdenden Stoffen" und zur Wassergefährdungsklasse 3 (WGK 3). Nach Gefahrenstoffverordnung (GefStoffV) wird es als "giftig" bezeichnet.

Die ökotoxikologische Bewertung zeigt folgendes Bild:

Der Kontakt mit Augen, Haut und Schleimhäuten führt zu Verätzungen. Nach Eindringen des Stoffes in Wunden treten schlecht heilende Geschwüre auf. Bei empfindlichen Personen führt die Substanz leicht zur Sensibilisierung und zu allergischen Reaktionen. Nach Einatmen von Staubpartikeln kommt es zu Irritationen der Atemwege (Pneumoniegefahr!) und Nasenschleimhautschäden (u.U. Septumperforation). Verschlucken der Substanz verursacht starke Beschwerden im Magen-Darmtrakt. Nach Resorption kann es zu Leber- und Nierenschäden kommen. Chrom(VII)-verbindungen in atembarer Form erwiesen sich im Tierversuch eindeutig als krebserregend.

Chromionen: Biologische Effekte: Fische: toxisch ab 52 mg/l; Algen: toxisch ab 5 mg/l; Arthropoden: Daphnia toxisch ab 0,32 mg/l ber. als Natriumchromat.

Schwefelsäure (H₂SO₄)

Schwefelsäure zählt zu den "schwach wassergefährdenden Stoffen" und zur Wassergefährdungsklasse 1 (WGK 1). Nach Gefahrenstoffverordnung (GefStoffV) wird es als "ätzend" bezeichnet.

Die ökotoxikologische Bewertung zeigt folgendes Bild:

Nach Hautkontakt treten schwere Verätzungen auf unter Bildung von Ätزشorfen. Am Auge kommt es zu Hornhautschäden. Nach Verschlucken treten starke Schmerzen (Perforationsgefahr!), Übelkeit, Erbrechen und Durchfall, nach einer Latenzzeit von einigen Wochen u.U. Verengung des Magenausgangs (Pylorus-stenose) auf. Bei Einatmen von Aerosolen werden die betroffenen Schleimhäute geschädigt.

LD₅₀ (oral, Ratte): 2.140 mg/kg (bei Einsatz von 25%iger Lösung).

Für Schwefelsäure allgemein gilt: Biologische Effekte: toxisch für Wasserorganismen: Schädigende Wirkung durch pH-Verschiebung. LD₅₀ 96 Stdn. 100 - 10 mg/l; Fische tödlich ab 1,2 mg/l; bei 6,3 mg/l tödlich in 24 Stdn.

Insgesamt handelt es sich also um Chemikalien mit einem hohen Gefährdungspotential für Mensch und Umwelt, wenngleich **das Küvettentest-Verfahren in Umgang und Menge wesentlich zur Entschärfung der Problematik beigetragen hat**, was die nicht DIN-verpflichteten Bereiche wie z.B. die betriebliche Eigenkontrolle angeht.

Der Chemikalieneinsatz kann hier bezogen auf den DIN-CSB um ca. 90 % gesenkt werden, die Handhabung minimiert den offenen Umgang mit diesen Chemikalien.

3. BETRIEBSKOSTENRELEVANZ ANALYTISCHER EIGENKONTROLLE

Nach BOHN, 1993 stellen die Personalkosten für die Betriebsüberwachung von kommunalen Kläranlagen nach dem Belebungsverfahren 30 - 40 % der Gesamtpersonalkosten dar. Diese wiederum machen je nach Kläranlagengröße ca. 35 % der Gesamtbetriebskosten aus.

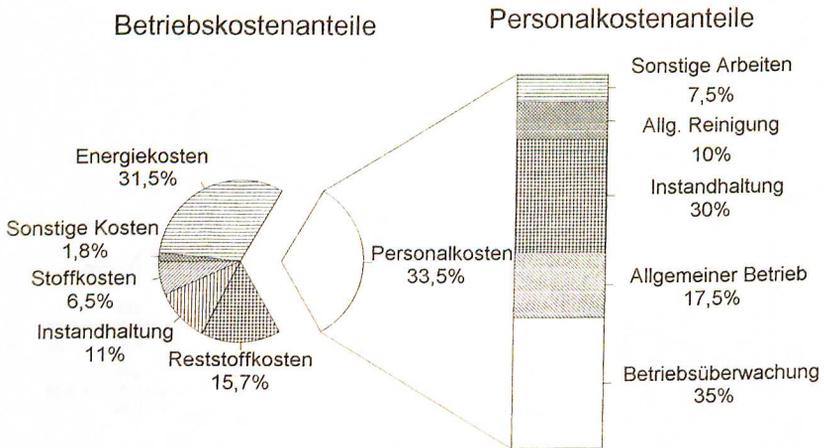


Abb. 3.1: Kostenrelevanz der Betriebsüberwachung, verändert nach BOHN, 1993

Zuzüglich eines Stoffkostenanteils für Chemikalien und der Abschreibung der Analytikgeräte kann also mit ca. 10 - 15 % der Gesamtbetriebskosten für die Betriebsüberwachung gerechnet werden. **Erfahrungsgemäß machen die analytischen Eigenkontrollarbeiten aufgrund ihrer Zeitintensität einen Hauptanteil aus.**

4. DIE UV-EXTINKTIONSMESSUNG ZUR ERFASSUNG ORGANISCHER BELASTUNGEN IN KOMMUNALEM SCHMUTZWASSER

Angeregt durch eine Untersuchung von MATSCHÉ UND RUIDER, 1982 wurden Ablaufproben von 20 kommunalen Kläranlagen im Landkreis Aurich zusätzlich im UV-Bereich spektral analysiert und zunächst für die Wellenlängen 254 nm und 260 nm mit dem DIN-CSB (DIN 38409-H41-1) korreliert (v. PRÜSSING, 1994).

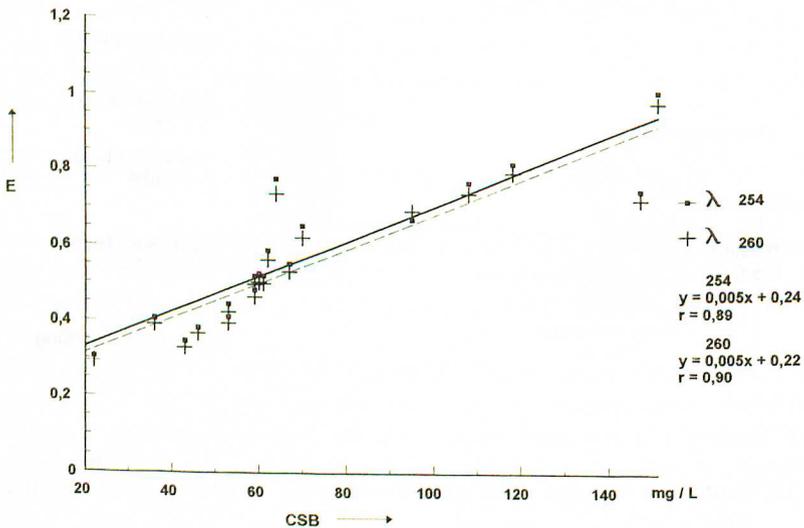


Abb. 4.1: Korrelation zwischen der Extinktion bei λ_{254} und dem CSB-Wert der Ablaufproben bei unterschiedlichen kommunalen Kläranlagen im Landkreis Aurich, Rohabwasser

Der Korrelationskoeffizient von $r = 0,89$ bzw. $0,90$ lieferte zunächst ein zufriedenstellendes Ergebnis.

Die Vermutung, anlagenspezifische Untersuchungen würden die Ergebnisse aufgrund eines "Abwasser-Fingerprint" verbessern, konnte gemäß nachstehendem Diagramm bestätigt werden.

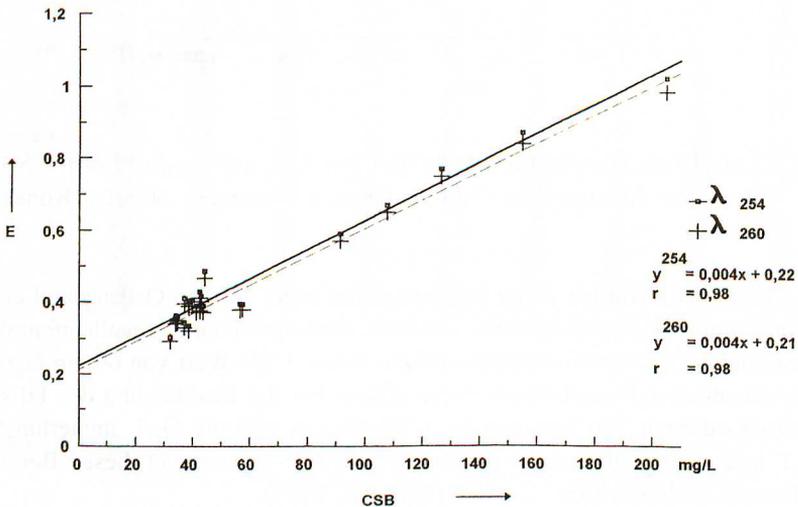


Abb. 4.2: Korrelation zwischen der Extinktion bei λ_{254} und λ_{260} und dem CSB-Wert der Ablaufproben der kommunalen Kläranlage Norden, Rohabwasser

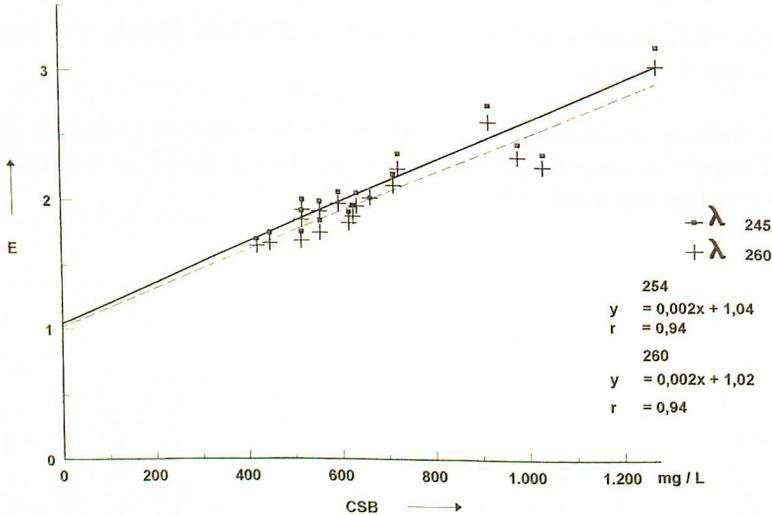


Abb. 4.3: Korrelation zwischen der Extinktion bei λ_{254} und λ_{260} und dem CSB-Wert der Zulaufproben der kommunalen Kläranlage Norden, Rohabwasser

Die o.g. Ergebnisse wurden in der Kläranlage der Stadt Norden/Ostfriesland anhand von Zulauf- und Ablaufproben ermittelt. Die signifikante Kugelhaufenbildung unterhalb 0,5 Extinktionseinheiten bzw. einem CSB-Wert von 60 mg O₂/L ist wahrscheinlich auf zunehmende Störeinflüsse bei der Bestimmung des DIN-CSB zurückzuführen. Sie betragen bei CSB-Werten <60 mg O₂/L immerhin 9 mg O₂/L und mehr, während die photometrische UV-Messung in diesen Bereichen als stabil zu bezeichnen ist (ACHTERRAH, 1993).

Ein weiterer Ansatzpunkt zur Verifizierung bzw. Falsifizierung der UV-CSB-Korrelationen ist die Auswertemethode der UV-Spektren. Die gerätetechnische Möglichkeit, breite Spektren von 200 - 400 nm zu ermitteln und auszuwerten, führte zur Gegenüberstellung folgender gewählter spektraler Integrationsbereiche neben den Einzelwerten 254 nm bzw. 260 nm.

Zur Deutung der gewonnenen Ergebnisse sei angemerkt, daß unterhalb 250 nm ggf. der Einfluß von Nährsalzen wirksam wird, oberhalb 300 nm, ggf. vorhandene Huminstoffe relevant werden.

Die Ausweitung der o.g. unspezifischen Auswertung der Ergebnisse um die Integration der Spektralwerte brachte eine deutliche Stabilisierung der Korrelation $r = 0,95$ (lineare Regression).

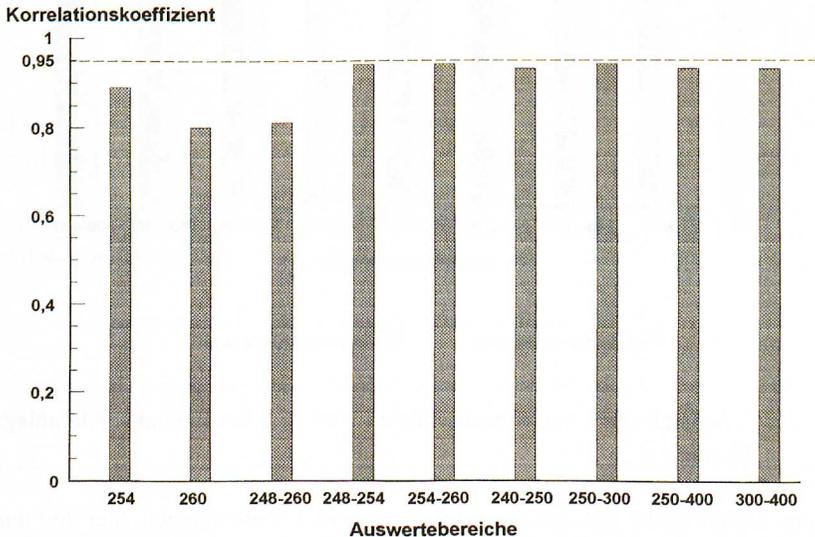


Abb. 4.4: Vergleich der Korrelationskoeffizienten für verschiedene Auswertebereiche und unterschiedliche kommunale Kläranlagenablaufproben im Landkreis Aurich, Rohabwasser

Für die anlagenspezifische Auswertung der Ergebnisse der Kläranlage Norden konnte für den Ablauf die Korrelation leicht gesteigert werden, entscheidend ist hier die größere Steigung der Regressionsgeraden, die bei den Integralen

$\int_{248}^{260} E(\lambda)d\lambda$ bzw. $\int_{250}^{400} E(\lambda)d\lambda$ maximal ist und damit die Korrelation stärkt (v.

PRÜSSING, 1994).

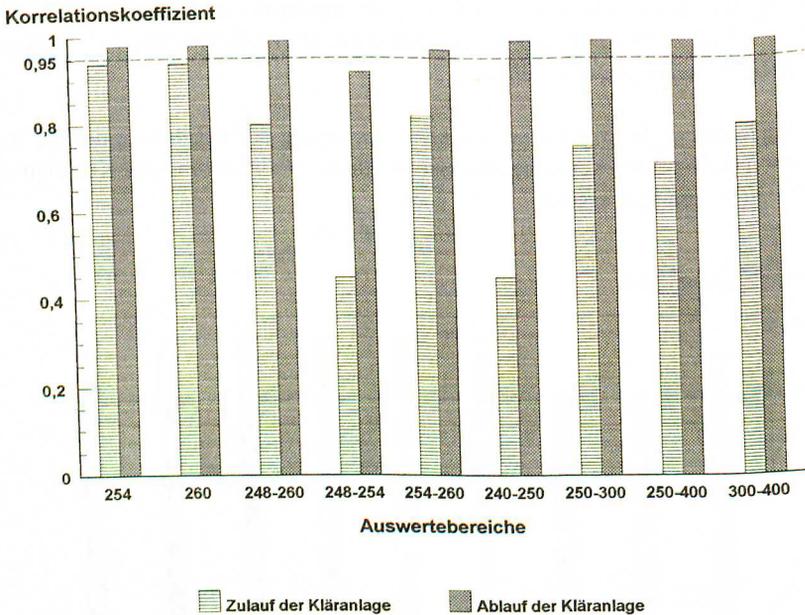


Abb. 4.5: Vergleich der Auswerteverfahren für die kommunale Kläranlage Norden

Für den Zulauf stellte sich die Auswertung einzelner Wellenlängen, hier 260 nm, als optimal heraus, wahrscheinlich überwiegen im Kläranlagenzulauf die Störeinflüsse mannigfaltiger Inhaltsstoffe, die in den Rohwasserproben voll zum tragen kommen und breite Spektralbereiche destabilisieren.

Zusammenfassend darf also der vorläufige Schluß gezogen werden, daß die Einbindung der UV-Analyse in die betriebliche Eigenkontrolle von Kläranlagen als erfolversprechend angesehen werden kann.

Es sei betont, daß auf die Vorbehandlung der zu untersuchenden Abwasserproben gänzlich verzichtet wurde, die Analyse erfolgte im durchmischten Zustand.

5. ABFALLBILANZ UND -VERMEIDUNGSPOTENTIAL FÜR CSB-CHEMIKALIEN IN DER BETRIEBLICHEN KLÄRANLAGEN-ANALYTIK

Mit einer Ausbaugröße von 60.000 EW gehört die Kläranlage Norden zur Größenklasse IV (20.000 ÷ 100.000 EW). Die zukünftig vorgeschriebene betriebliche Beprobungshäufigkeit gemäß des z.Zt. diskutierten Entwurfs für eine Niedersächsische Eigenkontrollverordnung (NDS. MU, 1995) sieht abweichend von der z.Zt. gängigen Praxis in Norden folgendes vor:

Regelungsbasis	Betriebliche Beprobungshäufigkeit CSB*	
	Nds. Eigenkontrollverordnung (Entwurf '95)	1x/Woche*
Praxis der Stadt Norden	7x/Woche**	7x/Woche**

*DIN- oder Feld-CSB

** Feld-CSB

Tab. 5.1: Konventionelle Beprobungshäufigkeit für den CSB

Mit der o.g. Praxis der Stadt Norden wurde alternativ die Einbindung der UV-Analytik bewertet:

Analyse	Betriebliche Beprobungshäufigkeit	
	Zulauf	Ablauf
CSB**	1x/Monat	1x/Monat
UV-Messung	7x/Woche	7x/Woche

** Feld-CSB

Tab. 5.2: Beprobungshäufigkeit mit UV-Alternative

In der Jahresbilanz ergibt sich also in der Gegenüberstellung beider Analysestrategien folgendes Bild für die Abfallbilanz bzw. das Abfallvermeidungspotential, wenn man Tabelle 2.1 für den "Feld-CSB" zugrunde legt und die UV-Analyse als chemikalienfrei berücksichtigt.

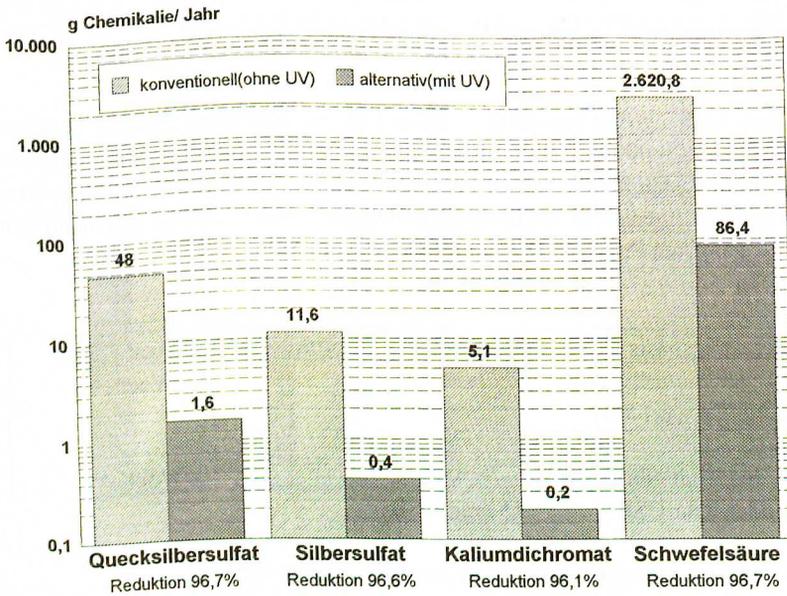


Abb. 5.1: Abfallbilanz und -vermeidungspotential für wichtige CSB-Chemikalien ohne ("konventionell") und mit Einsatz der UV-Analytik ("alternativ"), logarithmische Darstellung

6. ZEITBEDARF UND KOSTEN DER BETRIEBLICHEN KLÄRANLAGENANALYTIK

Die ökologischen Aspekte sollen nun um die ökonomischen Faktoren Zeitbedarf und Kosten ergänzt werden. Dazu werden neben eigenen Erhebungen die Zeitvorgaben gemäß ATV-Arbeitsbericht F.A.2.12 [ATV, 1994] verwendet.

Verfahren	Zeitbedarf			
	min/Analyse Serie/Einzel	min/Jahr		
		7x/Woche	1 x/Woche	1 x/Monat
DIN-CSB ¹⁾	25/50	9.100/18.200	1.300/2.600	300/600
Feld-CSB ²⁾	7/10	2.548/3.640	364/520	84/120
	10/20 ³⁾	3.640/7.280	520/1.040	120/240
UV-Messung	3/5 ³⁾	1.092/1.820	156/260	36/60

1) DIN 38 409-H41-1 2) Küvetten-Test 3) Eigene Erhebung

Tab. 6.1: Zeitbedarf für verschiedene Analyseverfahren, erweitert nach ATV, 1994

Bei Zugrundelegung folgender Eckdaten ergibt sich folgendes Bild für die Zeit- und Kostenbetrachtung:

- Zeitangaben: 7,7 Arbeitsstunden pro Tag
(38,5 Arbeitsstunden pro Woche)
⇒ 462 Minuten pro Arbeitstag
- Arbeitskosten: 55.000 DM Arbeitgeber-Gesamtkosten bei 220 Arbeitstagen ⇒ 250 DM/Arbeitstag
- Chemikalienkosten: 4,0 DM/Fertigküvette incl. Entsorgung (Stand 12/94)

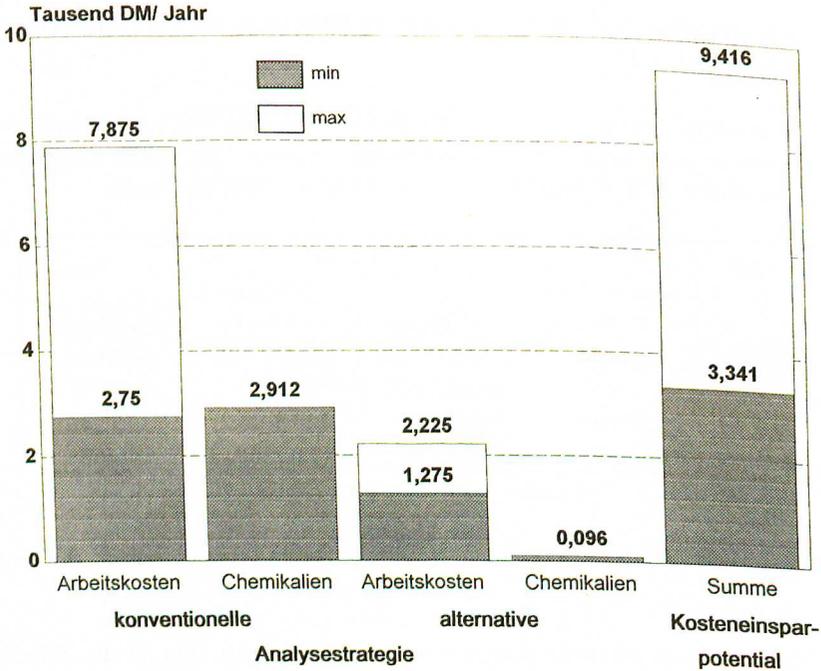


Abb. 6.1: Kosteneinsparpotential bei Anwendung der UV-Analytik

Diesem Kosteneinsparpotential von 3.341 - 9.416 DM/Jahr muß nun der Mehrkostenaufwand für ein UV-fähiges Photometer und für eine intensive Voruntersuchung zur Abschätzung der CSB-UV-Korrelation im Einzelfall ("Fingerprint") gegenübergestellt werden.

Ersterer muß z.Zt. mit ca. 10.000 DM beziffert werden, die Voruntersuchung dagegen kann bei Abstimmung mit Sachkundigen je nach Anwendungsfall für 2.000 - 5.000 DM erstellt werden.

Diese Betrachtung stellt wohlgerneht nur eine Abschätzung dar, die in einer Wirtschaftlichkeitsanalyse verifiziert werden müßte. Die großen Streubreiten bei den Zeitangaben für die Analytik liegen in der Sache begründet und müssen, wie auch schon im ATV-Arbeitsbericht des F.A. 2.12 (ATV, 1994) betont, im Einzelfall erhoben werden.

7. DISKUSSION UND SCHLUBBETRACHTUNG

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, daß unter den **Voraussetzungen**

- **gute Korrelation zwischen CSB und UV-Messung**
- **Anerkennung der UV-Messung als Alternativverfahren zur CSB-Bestimmung im Rahmen der Eigenkontrollverordnung der Länder**

die vorgestellte Analysestrategie zur Grenzwertüberwachung und bedingt zur Einzelwertermittlung geeignet ist.

Die potentiellen Vorteile (s. a. Anlagen)

- **Minimierung von Gefahren für Mensch und Umwelt im Umgang mit diesen Chemikalien**
- **Sonderabfallvermeidungspotential von ca. 96%**
- **Kosteneinsparpotential von 60 - 85 %**

regen dazu an, weitere Anwendungsfälle zu untersuchen, um einen Schritt weiter in Richtung einer ökologisch und ökonomisch optimierten Betriebsanalytik zu gehen.

Eine detaillierte Ökobilanz und Wirtschaftlichkeitsanalyse muß folgen, um die Verhältnismäßigkeit von eingesetzten Chemikalien und Kosten einerseits und dem Analyseparameter in seiner Aussagekraft andererseits einschätzen zu können.

Mit der UV-Analytik könnten sich gerade im Abwasserwesen viele sinnvolle Anwendungen (z.B. Nitratmessung, OnLine-Messung etc.) erschließen, wenn man sich davor hütet, sie als Allround-Analytik überzubewerten.

DANKSAGUNG

Die Untersuchungen konnten mit Unterstützung des Landkreises Aurich, der Stadt Norden und der Europäischen Union (Programm LEADER) durchgeführt werden, der Dank gilt allen Beteiligten.

LITERATUR

- ACHTERRAH, J., 1993 "Statistische Untersuchungen in der Abwasseranalytik", Diplomarbeit, FH Düsseldorf, 1993
- ATV, 1994 Arbeitsbericht des ATV-Fachausschusses 2.12 "Betrieb von Kläranlagen" Personalbedarf für den Betrieb kommunaler Kläranlagen, in: Korrespondenz Abwasser, Heft 6, 1994
- BOHN, TH., 1993 "Wirtschaftlichkeit und Kostenplanung von kommunalen Abwasserreinigungsanlagen", Band 34 der Schriftenreihe des Instituts für Baubetriebslehre der Universität Stuttgart, expertverlag, Ehningen bei Böblingen, 1993
- MATSCHÉ, N.,
RUIDER, E., 1982 "UV-Absorption, ein aussagefähiger Parameter zur Erfassung der Restverschmutzung von biologisch gereinigtem Abwasser", in: Wasser-Abwasser-Gewässer, Nr. 49, 1982
- NDS. MU, 1995 Entwurfsdiskussion zur Erarbeitung der Nds. Eigenkontrollverordnung für Kläranlagen in Niedersachsen, mündliche Auskünfte, Aurich 1995
- ODENTHAL; A., 1994 "Vermeidung, Verwertung, Behandlung - Erfahrungsbericht aus der Kuvettentestaufbereitung" in: Tagungsband 5. Magdeburger Abwassertage, Magdeburg, 1994
- PRÜSSING, M.v., 1994 "Erprobung und Verifizierung der UV-Extinktionsmessung als Summenparameter für Wasserinhaltsstoffe", Diplomarbeit FH Ostfriesland, Emden, 1994

VERFASSER:

Dipl.-Ing. Thomas Kann-Dehn
ARGO-Ingenieurgesellschaft GmbH
Rheinstraße 13
D - 26506 Norden
Tel: 04931/922611 Fax: 04931/922250

Anlagen

Analysestrategie	Feld-CSB Anzahl pro Jahr	UV-Messungen pro Jahr	HgSO ₄	AgSO ₄	K ₂ Cr ₂ O ₇	HgSO ₄
			Gramm pro Jahr			
KA Norden, konventionell	728	0	48,0	11,6	5,1	2.620,8
KA Norden, alternativ	24	728	1,6	0,4	0,2	86,4
Vermeidungspotential ("konventionell minus alternativ")						
absolut	704	(-728)	46,4	11,2	4,9	2.534,4
relativ [%]	96,7	(-100)	96,7	96,6	96,1	96,7

Abfallbilanz und -vermeidungspotential für wichtige CSB-Chemikalien ohne ("konventionell") und mit Einbindung der UV-Analytik ("alternativ")

Analysestrategie	Zeitaufwand (Arbeitstage/Jahr)		Arbeitskosten (DM/Jahr)	Chemikalienkosten (DM/Jahr)	Summe (DM/Jahr)
KA Norden, konventionell	11,0 ÷ 31,5	0	2.750 ÷ 7.875	2.912	5.662 ÷ 10.787
KA Norden, alternativ	0,4 ÷ 1,0	4,7 ÷ 7,9	1.275 ÷ 2.225	96	1.371 ÷ 2.321
Kosten- und Zeiteinsparpotential ("konventionell minus alternativ")					
absolut	2,1 ÷ 26,4		525 ÷ 6.600	2.816	3.341 ÷ 9.416
relativ [%]	19 ÷ 84		19 ÷ 84	96,6	59 ÷ 87,3

Zeit- und Kosteneinsparpotential für die CSB-Analysestrategien ohne ("konventionell") und mit Einbindung der UV-Analytik ("alternativ")