

WIENER MITTEILUNGEN

WASSER • ABWASSER • GEWÄSSER

Schadstofffragen in der Wasserwirtschaft

Band 84 - Wien 1989

WIENER MITTEILUNGEN

WASSER · ABWASSER · GEWÄSSER

BAND 84

SCHADSTOFFFRAGEN IN DER WASSERWIRTSCHAFT

FORTBILDUNGSKURS DES ÖWWV
WIEN, 11. – 12. 10. 1989

HERAUSGEBER :
UNIV. DOZ. DIPL. – ING. DR. N. MATSCHÉ
TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN
INSTITUT FÜR WASSERGÜTE
UND LANDSCHAFTSWASSERBAU

116.813 I

84

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

H. KRAUS

Schadstofffragen bei der Trinkwasserversorgung -
aktuelle Situation in der Bundesrepublik
Deutschland und den Europäischen Gemeinschaften A - 1

H. FRIMMEL

Natürliche organische Säuren und ihre Reaktionen
im Untergrund B - 1

W. BOLZER

Organische Halogenverbindungen im Wasser C - 1

H. FRIMMEL

Vorkommen und Verhalten von Pestiziden in
Grund- und Trinkwasser D - 1

F. SCHÖLLER

Grenz- und Richtwerte für Schadstoffe in Österreich
und deren Einhaltung an ausgewählten Beispielen E - 1

W. KASPAR / F. SEIDELBERGER

Aktuelle Schadensfälle mit CKW-Verunreinigungen
des Grundwassers und deren Sanierung F - 1

G. SPATZIERER

Stickstoffverbindungen als Schadstoffe und deren Entfernung bei der Abwasserreinigung

G - 1

H. FRISCHHERZ

Verhalten von Schadstoffen im Grundwasser und Sanierungswege

H - 1

F. KUMPERA

Beeinträchtigung der Wassergüte durch Werkstoffkorrosion

I - 1

P. CZEDIK-EYSENBERG

Eintrag und Verhalten von Wasch- und Reinigungsmitteln in Abwässern

J - 1

N. MATSCHÉ

Phosphorverbindungen als Schadstoffe und deren Entfernung bei der Abwasserreinigung

K - 1

K. AICHBERGER

Schwermetalle im System Boden - Wasser

L - 1

F. WURST

Dioxine, Furane, PCB und PAH als Beispiele für toxische Schadstoffe

M - 1

H. SIXTA

AOX: Bildung bei der Zellstoffherstellung
und Relevanz als Schadstoff im Gewässer

N - 1

P. MACE

Abtrennung von Schadstoffen bei der Wasser-
aufbereitung am Beispiel von Membranverfahren

O - 1

VORWORT

Mit den "Schadstofffragen in der Wasserwirtschaft" wurde ein Thema aufgegriffen, das derzeit höchste Aktualität besitzt. Die Behandlung von speziellen Problemen auf diesem Gebiet muß Spezialisten vorbehalten bleiben, da hierfür in der Regel umfangreiche chemische Fachkenntnisse erforderlich sind. Die Umsetzung dieser Erkenntnisse in die Aufgaben der Wasserwirtschaft erfordert aber auch ein entsprechendes Verständnis zur Interpretation der meist naturwissenschaftlichen Ergebnisse.

Mit dem im Jahre 1985 durchgeführten Seminar "Chemie in der Wassergütwirtschaft" (Wiener Mitteilungen Band 57) war ein erster Schritt in diese Richtung gemacht worden, der jedoch überwiegend der Vermittlung von chemischen Grundlagen diente. Die nunmehr in diesem Band der Wiener Mitteilungen vorliegenden Vorträge des am 11. und 12. Oktober 1989 in den Räumen der Wiener Handelskammer durchgeführten Fortbildungskurses "Schadstofffragen in der Wasserwirtschaft" geben einen guten Einblick in die Vielfalt der anstehenden Probleme.

Ausgehend von der Situation in der Bundesrepublik Deutschland und den Europäischen Gemeinschaften werden zunächst natürliche organische Inhaltsstoffe, organische Chlorverbindungen sowie Pestizide behandelt. Die Situation in Österreich wird mit den derzeit geltenden Richt- bzw. Grenzwerten, der Sanierung von CKW-Verunreinigungen und der Verminderung von Nitrat im Grundwasser dargestellt. Die Fragen der Nährstoffelimination aus dem Abwasser leiten über zu den speziellen Fragestellungen wie der Schadstoffbelastung aus Korrosionsvorgängen, der Schwermetallproblematik, den Wasch- und Reinigungsmitteln als mögliche Schadstoffquellen und spezifischen chemischen Verbindungen wie z.B. Dioxin als toxische Schadstoffe. Den Abschluß bilden aktuelle Probleme mit Schadstoffen in Zusammenhang mit der Zellstoffherstellung (AOX) und eine Darstellung von Membranverfahren zur Entfernung von Schadstoffen.

Mit der Veröffentlichung in den Wiener Mitteilungen werden die Vorträge nunmehr auch einem größeren Kreis interessierter Fachleute zugänglich gemacht. Allen Vortragenden sei an dieser Stelle nochmals ganz herzlich für die Mühe bei der Ausarbeitung der Manuskripte gedankt. Dem ÖWWV und den beteiligten Institutskollegen danke ich für die Hilfe bei der Organisation und der Durchführung der Veranstaltung.

Wien, im Oktober 1989

Univ.Doz.Ass.Prof.Dipl.Ing.Dr. N. Matsché
Technische Universität Wien

**SCHADSTOFFFRAGEN BEI DER TRINKWASSERVERSORGUNG -
AKTUELLE SITUATION IN DER BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND
UND DEN EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN**

H. Kraus

1. EINLEITUNG

Wenn man über Schadstofffragen in der Trinkwasserversorgung spricht, so stellt sich die Frage, was unter Schadstoffen zu verstehen ist. In erster Linie sind dies natürlich Inhaltsstoffe des Trinkwassers, die geeignet sind, die menschliche Gesundheit zu schädigen. Unter Schadstoffen können aber auch Stoffe verstanden werden, die, wenn sie im Trinkwasser vorhanden sind, dazu führen, daß dieses Wasser nicht mehr den ästhetischen Ansprüchen des Verbrauchers entspricht. Es handelt sich dabei im wesentlichen um Eigenschaften des Wassers, die durch Geruch, Geschmack und Augenschein wahrgenommen werden können. Unter Schadstoffen sollen hier aber nicht solche Stoffe verstanden werden, die die Verwendbarkeit des Trinkwassers im Haushalt und Gewerbe einschränken oder die zu speziellen technischen Problemen bei der Gewinnung, Fortleitung und Bereitstellung des Trinkwassers führen.

Gesundheitliche Unbedenklichkeit und ästhetische Erwartungen sind als solche schwer zu definieren, was zu der Notwendigkeit führt, diese allgemeinen Anforderungen an die Qualität des Trinkwassers zu konkretisieren und Beurteilungsmöglichkeiten anhand meßbarer Kriterien zu schaffen, das heißt naturwissenschaftliche Bewertungsmaßstäbe zur Beurteilung heranzuziehen. Dennoch bleiben diese Kriterien aber gesundheitlicher und ästhetischer Natur.

Um gesundheitsschädliche oder aus ästhetischen Gründen unerwünschte Stoffe dem Trinkwasser fernzuhalten oder sie auf ein unschädliches

Maß zu begrenzen, hat der Gesetzgeber national wie international den Weg der Festsetzung von sogenannten "Grenzkonzentrationen" für bestimmte Stoffe oder "Grenzwerten" für bestimmte Eigenschaften beschränkt. Zu diesem Zweck werden für den jeweiligen Schadstoff maximal zulässige Konzentrationen festgelegt, die nicht überschritten werden dürfen, wenn das betreffende Wasser nicht seine Eigenschaft als Trinkwasser verlieren soll. Daneben werden verschiedentlich sogenannte "Richtwerte" angegeben, die nicht zwingend eingehalten werden müssen, aber ein zu erreichendes Qualitätsziel darstellen und somit dem Wunsch nach einer Verbesserung der Wasserqualität Rechnung tragen. Auf diese Weise ist eine ganze Reihe gesetzlicher Vorschriften entstanden, in denen die Anforderungen an die Trinkwassergüte qualitativ und quantitativ fixiert wurden. Diese Anforderungen sind allerdings durchweg in ihrem Charakter negativ, das heißt sie beschreiben eigentlich, wie ein Trinkwasser nicht beschaffen sein darf.

2. RECHTLICHE REGELUNGEN

In der Bundesrepublik Deutschland sind die Anforderungen an die Qualität des Trinkwassers rechtlich in der Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe - kurz Trinkwasserverordnung genannt - festgelegt. Die erste derartige Verordnung trat im Februar 1976 in Kraft. Diese Trinkwasserverordnung hatte ihre Rechtsbasis im Bundesseuchengesetz, was zur Folge hatte, daß sie sich auf die gesundheitlich relevante Beschaffenheit des Trinkwassers beschränken mußte. Demgemäß standen die bakteriologischen Gesichtspunkte im Vordergrund.

Im Zusammenhang mit der Diskussion über Schadstoffe im Trinkwasser soll auf die generelle Priorität mikrobiologischer Anforderungen hinsichtlich der Qualität des Trinkwassers hingewiesen werden. Dies

sollte in allen aktuellen Diskussionen über Schadstoffe im Trinkwasser nicht vergessen werden, was leider allzu häufig der Fall ist. Wenn innerhalb der letzten 40 Jahre in der Bundesrepublik überhaupt eindeutige und nachweisbare Zusammenhänge zwischen dem Auftreten von Krankheiten beim Verbraucher und dem von der öffentlichen Wasserversorgung abgegebenen Trinkwasser festgestellt werden konnten, dann betrafen sie mikrobiologische Einflüsse.

Um dies noch weiter zu unterstreichen, sei die Weltgesundheitsorganisation zitiert, die in der Einleitung zu den "Guidelines for Drinking Water" (WHO, 1984) unmißverständlich ausführt:

"The microbiological quality of drinking-water is of the greatest importance, however, and must never be compromised in order to provide aesthetically pleasing and acceptable water".

Die Trinkwasserverordnung von 1976 regelt jedoch nicht nur mikrobiologische Parameter. Sie schreibt vor, - und ihre Novellierungen tun dies auch - daß Trinkwasser grundsätzlich frei sein muß von gesundheitsschädlichen Konzentrationen chemischer oder radioaktiver Stoffe. Dies wird damit begründet, daß Trinkwasser nicht nur durch Krankheitserreger, sondern auch durch chemische Stoffe zur Schädigung der menschlichen Gesundheit führen kann. Im Gegensatz zu den bakteriologischen Parametern, wo z.B. beim Vorhandensein von pathogenen Erregern ein einmaliger Genuß des Wassers zu einer Infektion führen kann, sind die Grenzwerte der chemischen Parameter auf lebenslangen Genuß des Trinkwassers abgestellt.

Nach diesem zum Verständnis notwendigen Diskurs in die Vergangenheit nun zu den aktuellen Problemen. Hierzu ist es unabdingbar, auf die Richtlinie der EG über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch einzugehen (EG, 1980).

Dabei ist immer wieder festzustellen, daß die Entstehung und der Charakter von Richtlinien der EG weitgehend unbekannt sind. Lassen Sie mich deshalb dazu und zur Funktion der Europäischen Gemeinschaften einige Bemerkungen machen, die zum Verständnis der Situation der Bundesrepublik Deutschland - und natürlich auch der der anderen EG-Mitgliedstaaten - nützlich sind.

2.1 Die Europäischen Gemeinschaften

Wenn heute von den "Europäischen Gemeinschaften" gesprochen wird, so ist damit eine Zusammenfassung von drei Gemeinschaften gemeint.

Die erste dieser Gemeinschaften ist die im Jahr 1951 gegründete "Europäische Gemeinschaft für Kohle und Stahl", auch Montanunion genannt. Durch sie wurden in einem gemeinsamen Markt für Kohle und Stahl binnenmarktähnliche Verhältnisse geschaffen.

1957 sind die 2. und 3. Gemeinschaft zustande gekommen. In den Verträgen von Rom wurden die "Europäische Wirtschaftsgemeinschaft (EWG)" und die "Europäische Atomgemeinschaft (EURATOM)" gegründet.

Die Europäische Atomgemeinschaft hatte die Förderung und Koordinierung der Forschung und die Entwicklung und Kontrolle der Kernindustrie in den Mitgliedsländern zum Ziel.

Mit der "Europäischen Wirtschaftsgemeinschaft" wurde die Errichtung eines sogenannten "Gemeinsamen Marktes" und die Annäherung der Wirtschaftspolitik der Mitgliedstaaten angestrebt.

Sitz von EURATOM und EWG wurde Brüssel. Das organisatorische Muster dieser beiden Gemeinschaften war dem der Montanunion sehr ähnlich. Die Bestrebungen zur Vereinheitlichung der drei Gemeinschaften gipfelten in einem Vertrag der Mitgliedstaaten vom 8. April 1965, nach dem die heutigen Europäischen Gemeinschaften folgende gemeinsame Organe haben:

2.1.1 Das Europäische Parlament, -----

das die Tätigkeit der Kommission kontrollieren und darauf achten soll, daß diese ihre Aufgabe als Vertreterin der Gemeinschaftsinteressen wahrnimmt. Das Parlament nimmt Stellung zu Vorschlägen der Kommission und erörtert die gesamtpolitische Zielsetzung der EWG. Besondere Entscheidungsbefugnisse kommen ihm im Rahmen der Haushaltsaufstellung zu.

2.1.2 Die Kommission -----

Die Kommission ist das Exekutivorgan jeder der Europäischen Gemeinschaften. Sie ist für die ausgeübten Tätigkeiten der Gemeinschaft und die Ausführung des Haushalts verantwortlich. Darüber hinaus - und dies ist für unser Thema wichtig - hat die Kommission dafür zu sorgen, daß die Bestimmungen der Verträge beachtet werden und dem Rat Initiativvorschläge vorgelegt werden, über die dieser zu beschließen hat. Vor etwa 5 Jahren beschäftigte die Kommission, einschließlich eines Forschungsstabes, etwa 12 000 Personen. Die Mitglieder der Kommission werden von den Regierungen der Mitgliedstaaten im gegenseitigen Einvernehmen ernannt. Sie handeln während ihrer Amtszeit in voller Unabhängigkeit sowohl gegenüber den Regierungen als auch gegenüber dem Rat. Die Kommission entscheidet durch Mehrheitsbeschluß.

2.1.3 Der Rat -----

Der Rat ist nach dem Vertrag das zentrale Entscheidungsorgan der EG. Er besteht aus je einem Vertreter aus jedem Mitgliedstaat, der aus dem Kreis der Minister der einzelnen Regierungen delegiert wird. Die

Zusammensetzung des Rates kann sich je nach dem anstehenden Sachgebiet ändern. Die jeweiligen Minister werden im allgemeinen im Hinblick auf die Tagesordnungen eines Treffens bestimmt. Das Amt des Ratspräsidenten wird für eine Amtszeit von 6 Monaten abwechselnd von jedem Mitgliedstaat besetzt. Der Rat wird von einem Ausschuß der ständigen Vertreter und zahlreichen Sachverständigengruppen unterstützt.

2.1.4 Der Gerichtshof

Der Gerichtshof setzt sich aus Richtern zusammen, die für eine feste Amtszeit mit Verlängerungsmöglichkeit im gegenseitigen Einvernehmen zwischen den Mitgliedstaaten ernannt werden. Er entscheidet in letzter Instanz über die Auslegung des EG-Rechts. Urteile des Gerichtshofes sind in allen Mitgliedstaaten rechtsgültig.

2.1.5 Der Rechnungshof

Er wurde 1977 gegründet, um die Einnahmen und Ausgaben der EG zu prüfen.

2.2 EG-Richtlinien

Was ist nun eine EG-Richtlinie und wie kommt sie zustande? Hierzu schauen wir uns den Artikel 189 des EWG-Vertrages an:

Art. 189. (Verordnung, Richtlinie, Entscheidung, Empfehlung und Stellungnahme) Zur Erfüllung ihrer Aufgaben und nach Maßgabe dieses Vertrags erlassen der Rat und die Kommission Verordnungen, Richtlinien und Entscheidungen, sprechen Empfehlungen aus oder geben Stellungnahmen ab.

Die Verordnung hat allgemeine Geltung. Sie ist in allen ihren Teilen verbindlich und gilt unmittelbar in jedem Mitgliedstaat.

Die Richtlinie ist für jeden Mitgliedstaat, an den sie gerichtet wird, hinsichtlich des zu erreichenden Ziels verbindlich, überläßt jedoch den innerstaatlichen Stellen die Wahl der Form und der Mittel.

Die Entscheidung ist in allen ihren Teilen für diejenigen verbindlich, die sie bezeichnet.

Die Empfehlungen und Stellungnahmen sind nicht verbindlich.

Eine Richtlinie richtet sich also an die Mitgliedstaaten und verpflichtet diese zu einer Umsetzung der zu erreichenden Ziele in nationales Recht, sofern dieses nicht schon existiert.

Die Entstehung einer Richtlinie beginnt meist mit einer Initiative der Kommission selbst, oder eines Mitgliedstaates. Bei der Erstellung eines Entwurfs bedient sich die Kommission in der Regel der Mitwirkung von Experten der nationalen Regierungen. Nach interner Abstimmung wird der Entwurf den ständigen Vertretern, dem Wirtschafts- und Sozialausschuß, der beratende Aufgaben hat, sowie dem Europäischen Parlament ggf. zur Anhörung zugeleitet. Auf der Ebene der Mitgliedstaaten findet die Beratung des Entwurfs in der Ratsgruppe Umweltfragen statt, wo sich Regierungssachverständige damit befassen. Wenn Einverständnis bei allen Beteiligten zum Entwurf vorliegt, aber auch wenn bestehende grundsätzliche Meinungsverschiedenheiten nicht ausgeräumt werden können, wird der Entwurf dem Rat zugeleitet, der den Entwurf (ggf. nach Ausräumung der Meinungsverschiedenheiten auf politischem Weg) dann als "Richtlinie des Rates" verabschiedet.

2.3 Richtlinie über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch

Die Richtlinie der EG über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch stellt die bisher umfangreichste und umfassendste Regelung der Trinkwassergüte dar. Die ersten Arbeiten zu der Richtlinie

begannen bereits anfangs der 70er Jahre. Aber erst im Juli 1980 verabschiedete der Rat der Europäischen Gemeinschaften nach zähen und zeitraubenden Verhandlungen die Richtlinie und veröffentlichte sie am 30. August 1980 im Amtsblatt der EG. Die Anforderungen der Richtlinie sind in Form von Grenz- und Richtwerten zu rund 60 Einzelparametern festgelegt. Diese Parameter sind in 6 Gruppen zusammengefaßt:

- A. Organoleptische Parameter
(Färbung, Trübung, Geruch, Geschmack)

- B. Physikalisch-chemische Parameter
(Temperatur, pH-Wert, Leitfähigkeit, Chloride, Sulfate, Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium, Aluminium, Abdampfrückstand)

- C. Parameter für unerwünschte Stoffe
(Nitrat, Nitrit, Ammonium, Kjeldahlstickstoff, Oxidierbarkeit, Schwefelwasserstoff, mit Chloroform extrahierbare Stoffe, gelöste oder emulgierte Kohlenwasserstoffe, Phenole, Bor, oberflächenaktive Stoffe, organische Chlorverbindungen, Eisen, Mangan, Kupfer, Zink, Phosphor, Fluorid, ungelöste Stoffe, Barium, Silber)

- D. Parameter für toxische Stoffe
(Arsen, Cadmium, Zyanide, Chrom, Quecksilber, Nickel, Blei, Antimon, Selen, Pestizide, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe)

- E. Mikrobiologische Parameter
(E. coli, Coliforme, Fäkal-Streptokokken, sulfitreduzierende Clostridien, Koloniezahl)

- F. Erforderliche Mindestkonzentrationen für künstlich enthärtetes Wasser
(Calcium, Hydrogencarbonat)

Tabelle 1. Parameter der EG-Richtlinie über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch

Für die Umsetzung der Richtlinie in nationales Recht werden Fristen gesetzt, die von den einzelnen Staaten verbindlich einzuhalten sind. Dabei sind zwei Fristen von Bedeutung:

1. Nach Artikel 18 der Richtlinie sind die nationalen Rechts- und Verwaltungsvorschriften innerhalb von zwei Jahren, also bis zum 30. August 1982, in Kraft zu setzen.
2. Nach Artikel 19 der Richtlinie muß die Qualität des Wassers spätestens nach fünf Jahren, also am 30. August 1985, den Anforderungen der Richtlinie entsprechen.

Die Umsetzung der Richtlinie in bundesdeutsches Recht erfolgte über eine Novellierung der Trinkwasserverordnung, die am 1. Oktober 1986 in Kraft trat. Diese Verordnung ist derzeit noch geltendes Recht, eine weitere Novellierung aber bereits im vollem Gang. Auf die Gründe hierzu wird später noch eingegangen.

In der Bundesrepublik Deutschland hat die EG-Richtlinie und ihre Umsetzung in die Trinkwasserverordnung im Hinblick auf eine Reihe von Schadstoffen zu Problemen geführt, auf die ich nun eingehen will.

3. SCHADSTOFFPROBLEME

3.1 Pestizide

Das derzeit dominante und am häufigsten diskutierte Problem stellen die Pestizide dar. Die EG-Richtlinie legt unter der Parametergruppe "Toxische Stoffe" für Pestizide und ähnliche Stoffe zulässige Höchstkonzentrationen von 0,1 µg/l für den Einzelstoff und von 0,5 µg/l insgesamt fest. Darunter versteht die Richtlinie: Insektizide, Herbizide, Fungizide und Stoffe wie PCB's und PCT's.

Während in der Bundesrepublik Deutschland zur Kennzeichnung der zur Diskussion stehenden Substanzen Oberbegriffe wie "Pflanzenschutzmittel", "Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel" verwendet werden, ist im internationalen Sprachgebrauch der Begriff "Pestizide" üblich. Die Food and Agriculture Organization (FAO) und die Weltgesundheitsorganisation (WHO) haben für diesen Begriff eine Definition versucht:

Pestizid:

Jede Substanz, die bei Erzeugung, Lagerung, Transport, Verteilung und Verarbeitung von Lebensmitteln, landwirtschaftlichen Erzeugnissen (commodities) oder Futtermitteln zum Verhüten (preventing), Vernichten (destroying), Anlocken (attracting), Abschrecken (repelling) oder Bekämpfen (controlling) eines Schadorganismus (pest), einschließlich unerwünschter Pflanzen- oder Tierarten (species) bestimmt ist oder die an Tieren zur Bekämpfung von Ektoparasiten angewendet (administered) werden kann.

Bei der Novellierung der Trinkwasserverordnung wurden die Höchstkonzentrationen für Pestizide übernommen, der Geltungsbereich aber insofern erweitert, als toxische Hauptabbauprodukte darin einbezogen wurden (Abbildung 1), was immer man darunter auch verstehen mag. Das Bundesgesundheitsamt hat in einer Empfehlung zum Vollzug der Trinkwasserverordnung im Juli dieses Jahres eine Liste der Hauptabbauprodukte veröffentlicht, die ohne weiteren Kommentar vorgestellt sei (Tabelle 2).

Abbildung 1

**Grenzwerte für chemische Stoffe nach Trinkwasserverordnung
Parameter Nr. 13**

Lfd. Nr.	Bezeichnung	Grenzwert mg/l
a	b	c
13	a) Chemische Stoffe zur Pflanzenbehandlung und Schädlingsbekämpfung einschließlich toxischer Hauptabbauprodukte und b) Polychlorierte, polybromierte Biphenyle und Terphenyle	einzelne Substanz 0,0001 insgesamt 0,0005

Tabelle 2: Hauptabbauprodukte; Stand 21.6.1989

Der Grenzwert der Trinkwasserverordnung gilt nicht nur für Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe, sondern bezieht auch ihre toxischen Hauptabbauprodukte ein. Es ist deswegen notwendig, die wichtigsten Hauptabbauprodukte zusammenzustellen und in die Untersuchungsprogramme einzubeziehen.

Lfd. Nr.	Wirkstoff	Hauptabbauprodukt	Bemerkungen
1	Aldicarb	Aldicarb-sulfon	Für lfd. Nr. 1 u. 2 gilt: 1. Aldicarb-Sulfon ist auch als Wirkstoff (Aldoxycarb) im Einsatz 2. Aldicarb-Sulfoxid und Aldicarbsulfon sind neben Aldicarb nur dann erkennbar, wenn eine zusätzliche Analyse ohne den Oxydationsschritt durchgeführt wird.
2	Aldicarb	Aldicarb-sulfoxid	
3	Atrazin	Desethylatrazin	
4	Atrazin	Desisopropylatrazin	
5	Dichlobenil	2.6-Dichlorbenzamid	
6	Propazin	Desethylatrazin	
7	Pyridat	3-Phenyl-4-Hydroxy-6-Chlorpyridazin	Wirkstoff im Boden instabil
8	Simazin	Desisopropylatrazin	
9	Terbuthylazin	Desethylterbuthylazin	

Schon im Novellierungsverfahren der Trinkwasserverordnung hat die öffentliche Wasserversorgung in Stellungnahmen und Anhörungen darauf hingewiesen, daß die Verordnung infolge der eindeutig erkennbaren außerordentlichen Schwierigkeiten bei der analytischen Erfassung der in Frage stehenden Stoffe praktisch weder für die Wasserversorgungsunternehmen noch für die kontrollierenden Behörden vollziehbar ist. Der deutsche Gesetzgeber hat sich angesichts dieser Situation und in der Hoffnung auf baldige Entwicklung geeigneter Analyseverfahren dazu entschlossen, die verbindliche Einhaltung des Grenzwertes erst drei Jahre nach Inkrafttreten der Verordnung, also ab 1. Oktober dieses Jahres, zu verlangen. Dies hat neben anderem dazu geführt, daß die Kommission der EG der Bundesrepublik Deutschland eine Klage vor dem Europäischen Gerichtshof entsprechend Artikel 169 des EWG-Vertrages (Abbildung 2) wegen Nichterfüllung der Richtlinie angedroht hat.

Abbildung 2

Art. 169 (Anrufung des Gerichtshofes durch die Kommission)

Hat nach Auffassung der Kommission ein Mitgliedstaat gegen eine Verpflichtung aus diesem Vertrag verstoßen, so gibt sie eine mit Gründen versehene Stellungnahme hierzu ab: sie hat dem Staat zuvor Gelegenheit zur Äußerung zu geben.

Kommt der Staat dieser Stellungnahme innerhalb der von der Kommission gesetzten Frist nicht nach, so kann die Kommission den Gerichtshof anrufen.

Auf eine eingehende Diskussion der Grenzwerte für PBSM im Trinkwasser sei an dieser Stelle verzichtet. Eines aber sollte deutlich herausgestellt werden: Nach Ansicht der öffentlichen Wasserversorgung sind

die in der EG-Richtlinie enthaltenen Grenzwerte nicht aus toxikologischen Gründen so niedrig festgelegt worden, sondern getragen von der Überzeugung und dem politischen Willen, daß diese Stoffe nichts im Trinkwasser verloren haben. Die öffentliche Wasserversorgung kann deshalb die Begrenzung der Konzentration an PBSM nur unter dem Aspekt des Reinheitsgebotes und der Vorsorge sehen. Es kann auch nicht erwartet werden, daß die Wasserversorgung, die eine möglichst hohe Qualität des Produktes Trinkwasser anstrebt, in die Phalanx derer eintritt, die eine Erhöhung des Grenzwerts, aus was für Gründen auch immer, fordern.

Die bisher bekanntgewordenen Befunde zeigen, daß in Grundwässern und Oberflächengewässern PBSM nicht nur punktuell gefunden werden. Eine erste Umfrage bei den Wasserversorgungsunternehmen, die vom Institut für Wasserforschung der Dortmunder Stadtwerke AG für den DVGW durchgeführt wurde und die sicherlich einer Erweiterung und Verfeinerung noch bedarf, stützt die Schätzung, daß von den etwa 6 300 Wasserversorgungsunternehmen in der Bundesrepublik nahezu 10 % ein Rohwasser fördern, dessen Konzentration an PBSM in der Größenordnung des Grenzwertes liegt.

Das Auftreten von PBSM in Grund- und Oberflächenwässern und die häufig emotional geführte Diskussion darüber in der Öffentlichkeit stellt die Wasserversorgungsunternehmen vor schwierige Probleme.

Entsprechend ihrem Auftrag sind es die WVU, die die Bevölkerung mit einwandfreiem Trinkwasser zu versorgen haben. Damit stehen sie zunächst einmal im Blickfeld der Kritik, wenn Gefährdungen des zur Trinkwasserversorgung genutzten Rohwassers bekanntwerden. Den Wasserversorgungsunternehmen wird dabei unterstellt, ihre Auftragspflicht verletzt zu haben, indem sie ein mit Pestiziden belastetes Trinkwasser an ihre Kunden abgeben.

Obwohl die Wasserversorgungsunternehmen weder die Verursacher dieser Misere sind, noch sie zu verantworten haben, werden sie in die Rolle gedrängt, ihren Abnehmern klarzumachen, daß von den Befunden, die sich im Mikrogramm-Bereich und darunter bewegen, keine Gesundheitsgefährdung ausgeht oder daß, wie es das Bundesgesundheitsamt ausgedrückt hat "eine Überschreitung des Grenzwertes im Trinkwasser nicht notwendigerweise ein gesundheitliches Risiko darstellt". Die Aufnahme des Grenzwertes für PBSM in die Trinkwasserverordnung hat aber ein politisch gewünschtes Ziel erreicht: Durch den von der Öffentlichkeit ausgehenden Druck auf die Wasserversorgungsunternehmen sollte deren Drängen auf wirksamere Gewässerschutzmaßnahmen verstärkt werden. Das heißt, man versucht, mit Erfolg wie man sieht, Gewässerschutzpolitik auf dem Rücken der Versorgungsunternehmen zu betreiben.

Ein weiteres Problem ergibt sich für die Wasserversorgungsunternehmen hinsichtlich aufbereitungstechnischer Maßnahmen zur Entfernung der Pestizide aus dem Rohwasser. Obwohl zwischen den für den Gewässerschutz verantwortlichen Behörden der Länder und den Wasserversorgungsunternehmen die übereinstimmende Meinung besteht, daß eine Lösung des Problems über die Aufbereitung des Wassers nicht infrage kommen kann, weil damit jeglicher Druck zu Vermeidungsmaßnahmen auf seiten der Verursacher entfielen, sind die Versorgungsunternehmen dennoch gezwungen, sich auch mit dieser Frage zu beschäftigen. Es kann keineswegs ausgeschlossen werden, daß dort, wo die Verhältnisse günstig liegen und wo mit landwirtschaftlichen Sanierungsmaßnahmen in absehbarer Zeit keine Erfolge zu erzielen sind, auch aufbereitungstechnische Maßnahmen ins Auge gefaßt werden müssen. Leider sind nach dem derzeitigen Stand des Wissens die Möglichkeiten dazu begrenzt. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, kann festgestellt werden: Die klassischen Aufbereitungsverfahren wie Filtration, Flockung, Oxidation usw. versagen in der Regel, von Einzelfällen abgesehen. Die Behandlung mit Aktivkohle ist wirksam, hat aber ebenfalls ihre Grenzen z.B. dadurch, daß nur bestimmte Substanzgruppen entfernt werden oder daß die Filterlaufzeiten erheblich verkürzt werden. Technische Möglichkeiten zur Sanierung kontaminierter Wasservorkommen stehen z.Zt. nicht zur Verfügung.

Nach der derzeit geltenden Rechtslage dürfen die Wasserversorgungsunternehmen ein Wasser, in dem die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung überschritten werden, nur weiter liefern, wenn in jedem Einzelfall eine Ausnahmegenehmigung der zuständigen Behörde erteilt wird. Dabei muß die Höhe und der Zeitraum der Überschreitung limitiert werden und darüber hinaus gewährleistet sein, daß durch die Überschreitung "die menschliche Gesundheit nicht gefährdet wird und die Trinkwasserversorgung nicht auf andere Weise mit vertretbarem Aufwand sichergestellt werden kann". Mit der schon erwähnten Empfehlung zum Vollzug der Trinkwasserverordnung hat das Bundesgesundheitsamt Rahmenbedingungen für derartige Ausnahmegenehmigungen, oder, wie die neuere Terminologie lautet, "befristete Abweichungen" herausgegeben. Danach soll die zuständige Gesundheitsbehörde in Zusammenarbeit mit den Wasserbehörden und dem Pflanzenschutzdienst bei gesichertem Befund einer Grenzwertüberschreitung folgendes betreiben oder veranlassen:

1. Die Aufstellung und Durchführung eines Sanierungsplanes in Zusammenarbeit mit dem betroffenen Wasserwerk, der Wasserbehörde, dem Pflanzenschutzdienst, den Landwirten oder sonstigen Betroffenen, ggf. unter Mithilfe des Geologischen Landesamtes,
2. die Überwachung der Sanierung.

Erst nach dem Sanierungsplan soll die zuständige Gesundheitsbehörde die Höhe der gesundheitlich unbedenklichen Überschreitung des Grenzwertes und die Dauer der Duldung festlegen.

Wie diese wohlklingende Empfehlung in der Praxis funktioniert, muß abgewartet werden. Derjenige Wasserwerksleiter aber, der seinen Kunden ein PBSM-haltiges Trinkwasser aufgrund einer Ausnahmegenehmigung weiter liefert, befindet sich in einer außerordentlich schwierigen Lage. Dem öffentlichen Druck wird er nicht standhalten können, unabhängig davon, daß er sich rechtlich korrekt verhält. Die öffentliche

Wasserversorgung steht deshalb der Lösung des Problems über die Erteilung von befristeten Abweichungen sehr distanziert gegenüber.

3.2 Nitrate

Auf das Thema Nitrat will ich nur hinweisen, denn die Problematik ist nicht neu. Die Trinkwasserverordnung von 1986 hat wie erwartet den Grenzwert von 90 mg/l auf 50 mg/l herabgesetzt. Da bisher kaum Anzeichen zu erkennen sind, daß der stetige Anstieg des Nitratgehaltes im Grundwasser infolge landwirtschaftlicher Aktivitäten (unsachgemäße Düngung, Überdüngung usw.) gebremst wird, darf man davon ausgehen, daß zukünftig viele Wasserversorgungsunternehmen höhere Nitratgehalte als 50 mg/l in ihrem Rohwasser vorfinden werden und dann, wie es bei einer Reihe von Gewinnungsanlagen bereits jetzt der Fall ist, erhebliche Schwierigkeiten haben, im Trinkwasser diesen Grenzwert einzuhalten. Dies gilt insbesondere für Wassergewinnungen in ländlichen Gebieten mit intensiver Landwirtschaft. Die Möglichkeiten zur Nitratentfernung mittels geeigneter Wasseraufbereitung (Ionenaustausch, umgekehrte Osmose oder biologische Verfahren) befinden sich zum Teil noch in Entwicklung; sicher ist aber, daß sie kostenintensiv sind. Die Wasserversorgung muß daher den politischen Druck verstärken, damit im Einklang mit dem Verursacherprinzip in der Landwirtschaft Maßnahmen getroffen werden, die einen weiteren Eintrag von Nitrat in das Grundwasser verhindern. Inwieweit die in einigen deutschen Bundesländern erlassenen Gülleverordnungen oder z.B. die in Baden-Württemberg in Verbindung mit dem Wasserpfennig erlassene Schutzgebiets- und Ausgleichsverordnung mit ihren Schutzbestimmungen positive Wirkungen zeigen, bleibt abzuwarten.

3.3 Neue Regelungen

Wenn man die Parameter der Trinkwasserverordnung von 1986 mit denen der EG-Richtlinie vergleicht, so stellt man fest, daß eine Reihe von Parametern der EG-Richtlinie nicht in der Trinkwasserverordnung enthalten

ist, so z.B. Parameter, bei denen zulässige Höchstkonzentrationen nicht angegeben sind. Die EG-Richtlinie enthält zum Teil Parameter, für die noch nicht einmal Richtwerte angegeben sind, wie z.B. bei Kobalt, Beryllium, Vanadium usw. Diese sind nicht in die Trinkwasserverordnung übernommen worden. Auch die Haloformen zählen dazu.

Dies ist natürlich auch der EG-Kommission aufgefallen und sie hat entsprechend dem bereits zitierten Artikel 169 der Römischen Verträge der Bundesrepublik Deutschland vor dem Europäischen Gerichtshof ein Verfahren wegen mangelhafter rechtlicher und praktischer Umsetzung der Richtlinie angedroht. Nach vorliegenden Informationen hat die Kommission der EG im Falle Belgiens und Frankreichs bereits zum äußersten Mittel einer Klage gegriffen.

Die Bundesregierung ist den Vorwürfen der EG-Kommission in einer schriftlichen Antwort im September dieses Jahres entgegengetreten. Darin begründet sie, daß durch die Trinkwasserverordnung von 1986 die EG-Richtlinie in innerstaatliches Recht umgesetzt ist. Gleichzeitig sagt die Bundesregierung aber, daß sie, auch wenn sie die von der EG-Kommission geäußerten Bedenken nicht teilt, im Interesse größerer Rechtsklarheit und zur Vermeidung etwaiger Mißverständnisse die geltende Trinkwasserverordnung ändern will. Dabei sollen u.a. für einige Parameter, die in der Trinkwasserverordnung bisher in allgemeiner Form begrenzt waren, nunmehr Grenzwerte in bestimmter Höhe festgesetzt werden. Eine Begrenzung in allgemeiner Form stellt das sogenannte "Minimierungsgebot" dar, dessen Wortlaut ich Ihnen noch vorstellen möchte:

§ 2 Abs. 3 Trinkwasserverordnung:

"Konzentrationen von chemischen Stoffen, die das Trinkwasser verunreinigen oder die Beschaffenheit des Trinkwassers nachteilig beeinflussen können, sollen so niedrig gehalten werden, wie dies nach dem Stand der Technik mit vertretbarem Aufwand unter Berücksichtigung der Umstände des Einzelfalles möglich ist."

Bereits im Vorfeld dieser Auseinandersetzung zwischen Bundesregierung und EG-Kommission hat es Überlegungen gegeben, welche Änderungen bei einer erneuten Novellierung der Verordnung vorgenommen werden könnten. Einige davon möchte ich Ihnen noch vorstellen:

3.3.1 Haloforme

Eine Regelung für Haloforme war eigentlich im Rahmen einer Novellierung der bundesdeutschen Trinkwasser-Aufbereitungs-Verordnung vorgesehen. Diese Regelung sah so aus, daß in einem Entwurf vom März 1987 der zulässige Gehalt an Trihalogenmethanen im aufbereiteten Wasser 0,025 mg/l (25 µg/l) nicht überschreiten durfte.

Nun hat man sich entschlossen, die Trinkwasser-Aufbereitungs-Verordnung gänzlich aufzugeben und deren Vorschriften in überarbeiteter Fassung in die Trinkwasserverordnung zu übernehmen, so daß dieser Wert dann Eingang in die kommende Trinkwasserverordnung finden dürfte.

3.3.2 Arsen

Bei Arsen liegt ein spezieller Fall vor. Derzeit enthält die deutsche Trinkwasserverordnung einen Grenzwert für Arsen von 40 µg/l, stellt damit schon strengere Anforderungen als die EG-Richtlinie, die 50 µg/l als zulässige Höchstkonzentration vorschreibt. Das Bundesgesundheitsamt hat nun vorgeschlagen, den Grenzwert für Arsen in der Trinkwasserverordnung auf 10 µg/l zu ändern. Die Verschärfung des Grenzwertes wird damit begründet, daß die Aufnahme von Arsen soweit wie möglich vermieden werden soll, da Arsen kanzerogene Eigenschaften besitzt.

Daß Arsen kanzerogene Eigenschaften besitzt, ist unbestritten und in der Literatur durch eine hinreichende Anzahl epidemiologischer Untersuchungen (z.B. aus Taiwan) belegt, wobei allerdings die Konzentrationen deutlich über 10 µg/l lagen. Die karzinogene Wirkung war allerdings schon bekannt, als die erste Trinkwasserverordnung erlassen wurde. Wenn aber Arsenverbindungen eine karzinogene Wirkung zuzuschreiben ist, für karzinogene Stoffe aber keine Wirkungsschwelle angegeben werden kann, kann auch der Grenzwert von 10 µg/l toxikologisch nicht begründet werden. Eine Verschärfung kann daher nur im Sinne des erwähnten Minimierungsgebotes verstanden werden.

Nun sind Arsengehalte in Grundwässern nahezu ausschließlich geogen bedingt. Sie überschreiten dann häufig auch 10 µg/l und bringen damit eine Vielzahl von kleineren Wasserversorgungsunternehmen in große Schwierigkeiten, da diese allein deswegen eine Aufbereitung bauen müßten. Man kann deshalb nur hoffen, daß es nicht zu einer solchen Verschärfung kommt.

3.3.3 Aluminium

In der derzeit geltenden Trinkwasserverordnung sind für Parameter der Anlage 4, das sind gesundheitlich weniger bedeutsame Stoffe, zu denen bisher auch das Aluminium gerechnet wurde, örtlich begrenzte Ausnahmeregelungen nicht möglich, sondern nur regional erforderliche Veränderungen von Grenzwerten, soweit dies gesundheitlich unbedenklich ist. Auch gegen diese Regelung hat die EG-Kommission massiven Einspruch erhoben.

Allein um die Möglichkeit zu Ausnahmeregelungen für Aluminium zu schaffen, will man Aluminium in die Anlage 2 der Verordnung übernehmen und damit den toxischen Stoffen zuordnen. Der Grenzwert ist entsprechend der EG-Richtlinie auf 0,2 mg/l festgesetzt.

Im Zusammenhang mit gesundheitlichen Gefährdungen durch Aluminium wird immer wieder die Alzheimer'sche Krankheit vor allem in den Medien genannt. Auch mit anderen Demenzen, die vor allem bei Patienten beobachtet wurden, die sich für lange Zeit einer Dialyse unterziehen mußten, wurde Aluminium als Ursache in Zusammenhang gebracht. Dazu ist kurz folgendes zu sagen:

Obwohl sich bei verschiedenen epidemiologischen Untersuchungen eine Korrelation zwischen erhöhten Aluminiumgehalten im Trinkwasser und verschiedenen Demenzen, u.a. der Alzheimer'schen Krankheit, ergeben hat, ist ein kausaler Zusammenhang bisher nicht erwiesen. Da neben weiteren Ursachen auch genetische Faktoren eine wichtige Rolle bei der Ätiologie der Alzheimer'schen Krankheit spielen, ist im Augenblick eine neue Einstufung des Aluminiums toxikologisch nicht begründbar. Hierbei ist auch zu bedenken, daß die Zufuhr von Aluminium über das Trinkwasser nur einen relativ kleinen Beitrag zur Gesamtaufnahme an Aluminium darstellt.

Der Grenzwert von 0,2 g/l für Aluminium hat bereits eine Reihe von Wasserversorgungsunternehmen in Schwierigkeiten gebracht, so daß auch hier mit Ausnahmegenehmigungen gearbeitet werden muß. Gegebenenfalls muß allein wegen der Überschreitung des Grenzwertes für Aluminium eine Aufbereitung gebaut werden, um das Aluminium mittels Flockung als schwerlösliches Aluminiumhydroxid zu eliminieren.

Die Aluminium-Problematik ist ferner im Zusammenhang damit zu sehen, daß infolge der Einwirkung des sauren Regens sich die Gehalte in den Rohwässern erhöhen werden, und die Schwierigkeiten damit noch zunehmen.

3.3.4 Selen

Der Fall "Selen" stellt ein Kuriosum dar. In der Trinkwasserverordnung von 1976 war für Selen ein Grenzwert von 8 µg/l festgesetzt worden. Die EG-Richtlinie schreibt 10 µg/l vor. Bei der Novellierung der Trinkwasserverordnung von 1986 wurde der Parameter Selen gestrichen, da eine Limitierung des Selengehaltes im Trinkwasser nicht mehr erforderlich erschien.

Es hatte sich nämlich gezeigt, daß die karzinogene Wirkung von Selen nur unzureichend dokumentiert ist. Dagegen legen epidemiologische und tierexperimentelle Befunde die Vermutung nahe, daß dem Selen eine tumorhemmende Wirkung zukommt. In der Bundesrepublik Deutschland wird z.T. schon von einer Unterversorgung der Bevölkerung mit Selen gesprochen. Unter diesem Aspekt wäre allenfalls eine Begrenzung des Selengehaltes im Trinkwasser auf 50 µg/l als adäquat anzusehen. In diesem Zusammenhang ist noch darauf hinzuweisen, daß in USA die Environmental Protection Agency, EPA, inzwischen einen Grenzwert von 50 µg/l vorgeschlagen hat.

Aber es wird höchstwahrscheinlich anders kommen. Bei der bevorstehenden Novellierung soll der EG-Grenzwert von 10 µg/l übernommen werden.

Während in Oberflächengewässern sich die Selengehalte zumeist unter 1 µg/l bewegen, ist über das Vorkommen in Grundwässern wenig bekannt. Hier wurden nur einige besondere Fälle untersucht, in denen geologisch bedingt höhere Selengehalte auftraten.

Die Eliminierung von Selen bei der Wasseraufbereitung ist problematisch. Die 6-wertige Stufe ist mit den üblichen Methoden der Flockung, Kalkfällung und Aktivkohleadsorption nicht zu entfernen. Die einzigen wirksamen Verfahren für die Eliminierung von Selen(VI)

sind der Anionenaustausch, die Umkehrosmose und vermutlich die Elektrodialyse.

Um eine Eliminierung in üblichen Aufbereitungsverfahren zu erzielen, müßte Selen(VI) erst zu Selen(IV) reduziert werden, bevor es einer Eisenflockung oder einer Adsorption an Aktivkohle unterworfen werden kann. Der in der Praxis beobachtete Wirkungsgrad liegt bei einer Flockung mit Eisensalzen deutlich höher als bei der Verwendung von Aluminiumsalzen.

Wegen der nicht gegebenen toxikologischen Notwendigkeit und den zu erwartenden Schwierigkeiten bei der Wasseraufbereitung sollte die Festsetzung eines Grenzwertes für Selen deshalb besser unterbleiben.

3.3.5 Weitere beabsichtigte Neuerungen

Im Zusammenhang mit der in Abschnitt 3.3 erwähnten Novellierung der Trinkwasserverordnung von 1986, die unter den Zwängen der EG-Richtlinie steht, werden weitere ergänzende Neuerungen als notwendig angesehen. Unabhängig davon, ob zur Erfüllung der EG-Richtlinie diese Ergänzungen wirklich notwendig sind, seien einige davon in Tabelle 3 noch vorgestellt. Es muß darauf hingewiesen werden, daß dabei auch Richtwerte aus der EG-Richtlinie in der deutschen Verordnung in Grenzwerte umgewandelt werden. Eine Reihe der in Tabelle 3 genannten Stoffe wird mit Sicherheit zu Problemen führen, sei es aufgrund der niedrigen Grenzwerte, mangels geeigneter Analyseverfahren zur Kontrolle oder auch wegen praktischer Schwierigkeiten wie z.B. bei Kupfer und Zink im Zusammenhang mit Rohrmaterialien in der Trinkwasser-Hausinstallation. Aus Zeitgründen soll an dieser Stelle auf eine eingehende Diskussion dieser Probleme verzichtet werden.

Parameter	vorgesehener Grenzwert in mg/l
Antimon	0,01
organische Chlorverbindungen	0,01
Kupfer	3
Zink	5
Barium	1
Bor	1
Calcium	400
Chlorid	250
Kjeldahl-N (ohne NO ₂ , NO ₃)	1
Phenole	0,0005
gelöste oder emulgierte Kohlenwasserstoffe; Mineralöle mit Chloroform extrahierbare Stoffe	0,01 1

Tabelle 3: Zur Novellierung der Trinkwasserverordnung vorgesehene weitere Grenzwerte

4. SCHLUSS

Die aufgrund des Druckes der EG-Kommission notwendig werdende Novellierung der bundesdeutschen Trinkwasserverordnung von 1986 stellt die Wasserversorgung vor neue, nicht leicht zu lösende Aufgaben. Um die kommenden Regelungen praktikabel gestalten zu können, wird es wie in der Vergangenheit auf eine vertrauensvolle Kooperation zwischen öffentlicher Wasserversorgung und überwachender Gesundheitsbehörde ankommen. Die Bereitschaft dazu dürfte auf beiden Seiten vorhanden sein.

5. LITERATUR

Richtlinie des Rates vom 15. Juli 1980 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (80/778/EWG); Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften Nr. L 229 vom 30.8.1980, S.11

Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung) vom 22. Mai 1986 BGBl. I, (1986) S. 760

World Health Organization (WHO): Guidelines for Drinking-Water Quality, Vol. 1. Recommendations; Genf 1984, S. 1

Dr. H. Kraus
Deutscher Verein des
Gas- und Wasserfaches e.V.
Hauptstr. 71-79
D-6236 Eschborn 1

NATÜRLICHE ORGANISCHE SÄUREN UND IHRE REAKTIONEN IM UNTERGRUND

O. Prof. Dr. Fritz H. Frimmel

1. EINLEITUNG

Unter natürlichen organischen Säuren in Böden und im Grundwasserbereich werden die biogenen, refraktären Verbindungen verstanden, die häufig auch mit dem Begriff der Huminstoffe (HS) belegt werden. Sie weisen in der Regel ein relativ hohes Molekulargewicht auf (einige hundert bis mehrere tausend Dalton) sowie einen Kohlenstoffgehalt zwischen 40 und 60 % (bezogen auf Trockenmasse) und besitzen spezifische physikalische und chemische Eigenschaften (GJESSING, 1976). Organische Substanzen mit definierter chemischer Struktur, wie z. B. Proteine, Aminosäuren, Kohlenwasserstoffe, Fettsäuren oder Zucker, zählen in der Regel nicht zu den HS, können aber durchaus als Teilbereiche in ihrem Aufbau vorkommen.

In Böden gehören HS zu den traditionsreichen Substanzen, deren wissenschaftliches Interesse sich vor allem aus dem Zusammenhang mit der Bodenfruchtbarkeit ergibt (SCHNITZER und KHAN 1972; STEVENSON, 1982). In jüngerer Zeit wurde auch die Allgegenwart von HS in Obeflächengewässern und im Grundwasser offensichtlich (CHRISTMAN u. GJESSING, 1983). Die Beeinflussung der Trinkwasseraufbereitung, besonders die Stufen der Flokkung, der Aktivkohlefiltration und der Oxidation, haben große Beachtung gefunden (SEMMENS und STAPLES, 1986). Die Bildung halogenorganischer Verbindungen mit teilweise kanzerogenem Charakter gehört zu den wichtigsten Erkenntnissen der modernen Wasserversorgung (ROOK, 1974, HENNING et al, 1986).

Trotz dieser breiten Bedeutung weiß man noch relativ wenig von der exakten Struktur der organischen Substanzklasse. Aus theoretischen Überlegungen und der praktischen Erfahrung läßt sich ableiten, daß die Vielzahl der in Frage kommenden Molekülstrukturen einer problem-

armen analytischen Identifizierung entgegensteht (ZIECHMANN, 1980). Vielversprechende pragmatische Ansätze zielen somit weniger auf eine exakte Strukturidentifizierung, sondern mehr auf eine Charakterisierung der Funktionalität (FRIMMEL und CHRISTMAN, 1988).

2. VORKOMMEN VON ORGANISCHEN SÄUREN IM SICKERWASSER

Der wasserlösliche Anteil der bodenorganischen Substanzen läßt sich zuverlässig als DOC (gelöster organischer Kohlenstoff $< 0,45 \mu\text{m}$) quantifizieren. Im Bild 1 sind die typischen Konzentrationsbereiche in der wasserungesättigten Zone eines Kalkschotteraquifers, der mit einem ca. 50 cm mächtigen Kulturrendzina bedeckt ist (FRIMMEL, 1985, FRIMMEL und UDLUFT, 1987).

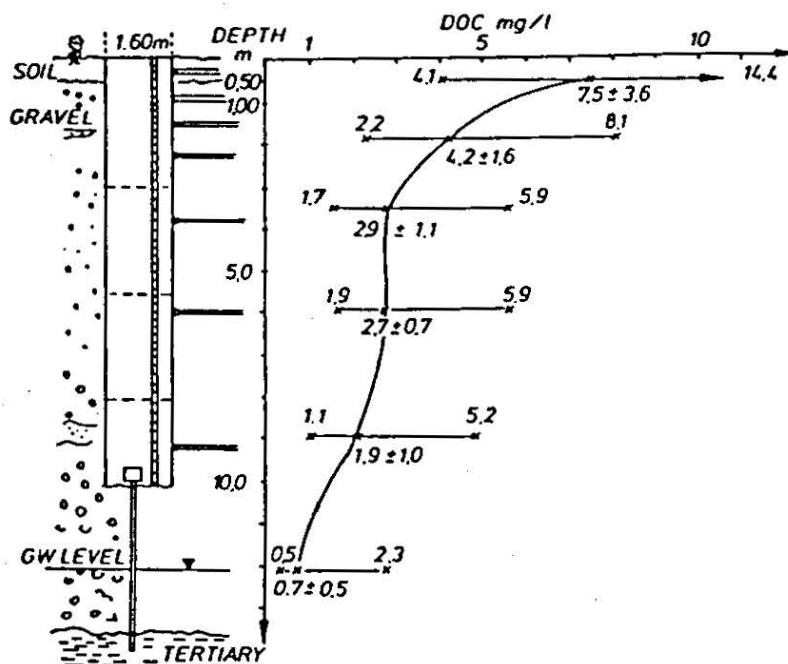


Bild 1: Schema des begehbaren Forschungsschachts in der Münchener Schotterebene (München-Großhadern) und Verteilung des DOC in der wasserungesättigten Zone

Die Werte wurden über 12 Monate hinweg in mehr als 30 Probenahmen pro Meßtiefe gemessen. Die arithmetischen Mittelwerte für die einzelnen Meßtiefen zeigen ein charakteristisches Abfallen mit zunehmender Tie-

fe. Im Grundwasser selbst liegt ein durchschnittlicher DOC von 0,7 mg/l vor. Die von Niederschlagsintensität und Jahreszeit abhängigen Einzelwerte spiegeln die über das Tiefenprofil variable biologische Aktivität wider. Der Abbau der gelösten organischen Substanz ist im Zusammenhang mit Sorptionsprozessen am Schotter zu sehen und macht sich auch in den CO₂-Profilen bemerkbar (MERKEL und NEMETH, 1984).

Aus den durchschnittlichen Niederschlagsmengen, dem zur Versickerung kommenden Anteil und den gemessenen DOC-Konzentrationen läßt sich abschätzen, daß die HS, die im Sickerwasser nach unten wandern, von derselben Größenordnung sind wie die gelösten HS, die in Flüssen transportiert werden. Global ergibt sich nach LIKENS (1981) hierfür ein Wert von etwa 2×10^8 t/a. Der in Böden weltweit festgelegte organische Kohlenstoff wird auf 4×10^{12} t geschätzt (STEVENSON, 1982).

3. UNTERSUCHUNGSMETHODEN

Angesichts der undefinierten Struktur der HS und der komplizierten Verhältnisse in natürlichen Gewässern mit einer Vielzahl konkurrierender Reaktionen und Wechselwirkungen ist mit sinnvollen Ergebnissen aus in situ Messungen nicht zu rechnen. Die Adsorption/ Desorption an Harzen sowie Membranverfahren gehören zu den weitverbreiteten Methoden, um operationell definierte Substanzen zu isolieren. Im Bild 2 ist das Schema der XAD-Methode gezeigt (ABBT-BRAUN, 1989). Die organischen Säuren lassen sich auf diese Weise in den Fulvinsäureanteil (FA) und Huminsäureanteil (HA) aufteilen. Nach früheren Festlegungen sind FAs über den gesamten pH-Bereich in Wasser löslich, während HAS nur im alkalischen Bereich löslich sind.

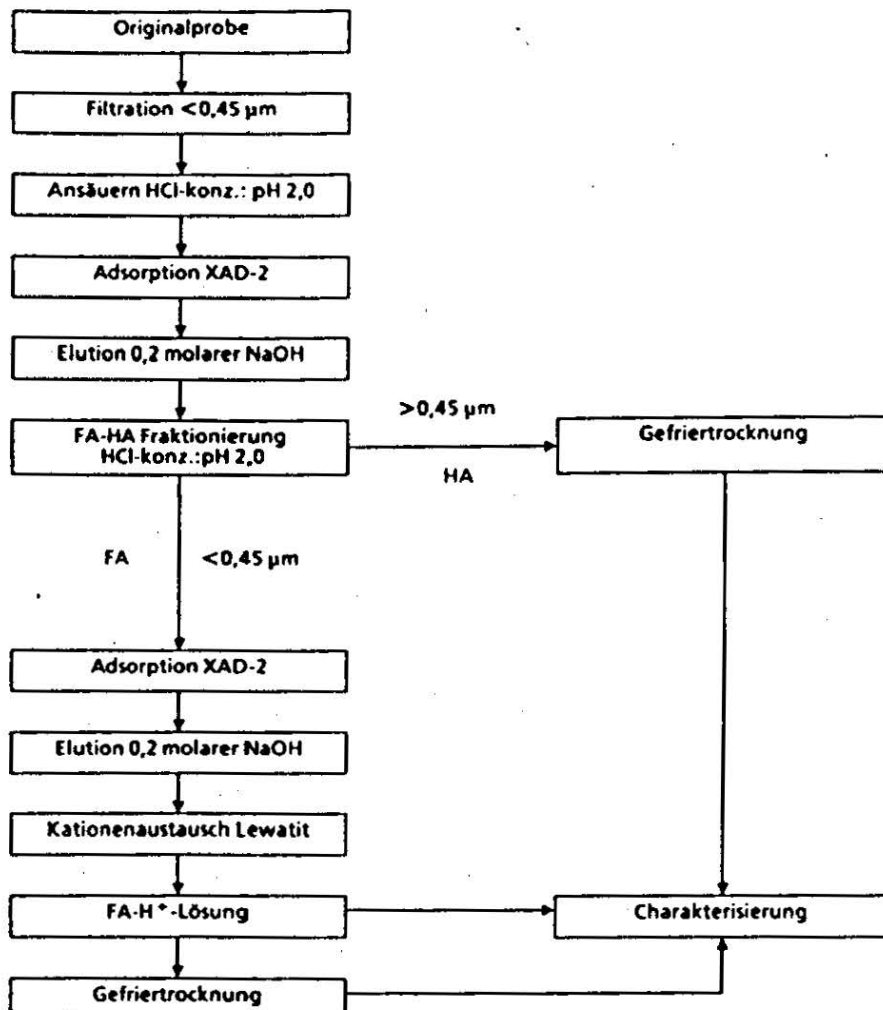


Bild 2: Schritte der Isolierung von Huminstoffen und ihrer Auftrennung in Fulvinsäuren (FA) und Huminsäuren (HA)

Die isolierten Proben können mit einer Reihe analytischer Verfahren untersucht und charakterisiert werden (Bild 3). Es ist dabei zu beachten, daß die Ergebnisse häufig operationell definiert sind. Um ein möglichst aussagekräftiges Bild der Substanzen zu erhalten, ist es daher wichtig, mehrere Methoden simultan anzuwenden. Auftretende scheinbare Widersprüche sind häufig weniger in der Unzulänglichkeit der Methoden, sondern vielmehr in der Multifunktionalität der Substanzproben begründet.

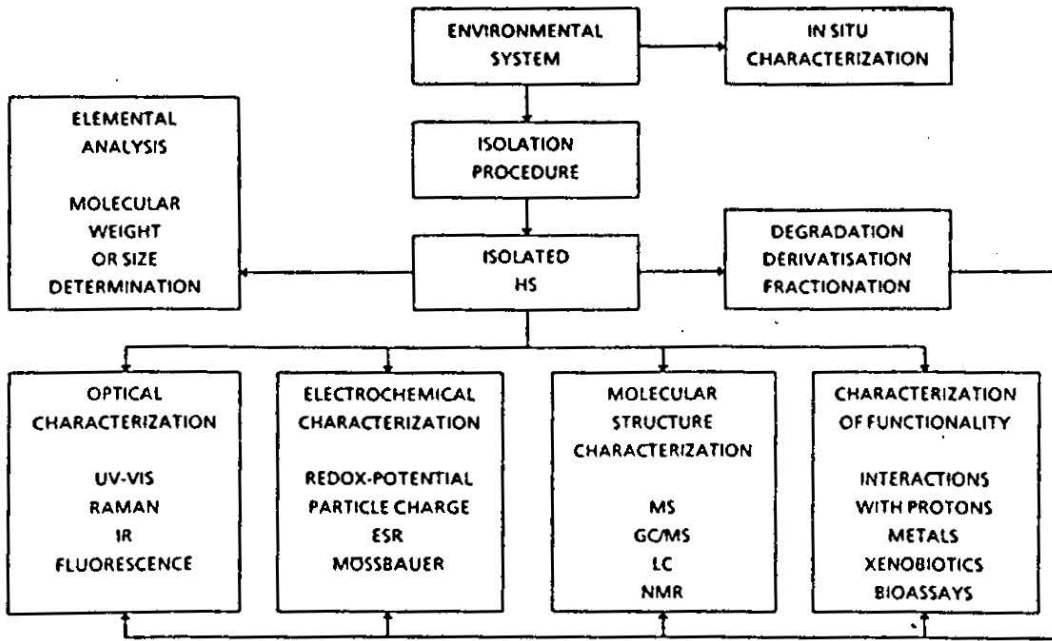


Bild 3: Verfahren zur analytischen Charakterisierung von Huminstoffen

4. MULTIFUNKTIONALITÄT

Die Umsetzungen von HS und ihre Beteiligung an umweltrelevanten Reaktionen sind vielfältig. Eine Übersicht ist im Bild 4 gegeben.

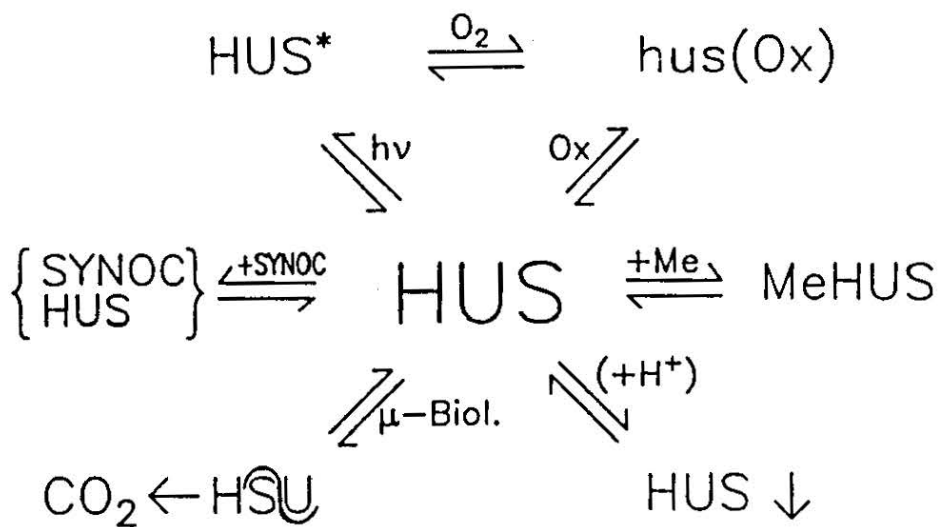


Bild 4: Reaktionsschema für Huminstoffe (HUS)

Die H(U)S stehen mit Protonen (H^+) und Metallionen (Me) in Wechselwirkung, die durch thermodynamische Gleichgewichte beschreibbar ist. Als Folge der Protonierung und der Komplexbildung mit Metallen entstehen häufig Verbindungen, die eine geringere Wasserlöslichkeit aufweisen und an Festphasen besser adsorbierbar sind als die Ausgangsverbindungen (SAAR und WEBER, 1982). Diese Vorgänge sind im technischen Bereich bei der Flockung und in Adsorptionsfiltern (z. B. Fouling von Aktivkohle) von erheblicher Bedeutung (BALDAUF und ZIMMER, 1986). Andererseits können HS jedoch auch durch ihre Ligandfunktion Metalle in Lösung halten, so daß höhere Konzentrationen auftreten können als in huminstofffreien Wässern. Dieser Effekt wurde besonders bei den dreiwertigen Metallionen wie Fe(III) und Al(III), bei Transuranen und bei zahlreichen zweiwertigen Metallen (z. B. Cu, Zn, Cd, Pb, Hg) beobachtet. Die Oxidationsreaktionen (OX) spielen vor allem bei der Wasseraufbereitung eine Rolle. Natürliche photochemische Umsetzungen ($h\nu$) und photochemisch induzierte Oxidationsreaktionen sind auf die photischen Zonen der Oberflächengewässer beschränkt (ZAFIRIOU, JOUSSOT-DUBIEN et al., 1984). Außerdem ist die Vehikelfunktion der HS für die unterschiedlichen synthetischen Schadstoffe (SYNOC) zu beachten. Auch hier sind wieder zwei grundsätzliche, häufig gegenläufige Reaktionspfade wichtig. Zum einen können die Schadstoffe durch Vermittlung der an festem Aquifermaterial sorbierten HS oder an der immobilisierten bodenorganischen Substanz effektiver adsorbiert werden als an vielen reinen mineralischen Phasen (FÜHR, 1987). Zum anderen sind die im Wasser gelösten HS in der Lage, durch die Komplexbildung mit den synthetischen Schadstoffen deren Wasserlöslichkeit zu steigern (CHIOU et al., 1986). Die Lage der thermodynamischen Gleichgewichte im Aquifer wird maßgeblich von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der SYNOCs bestimmt und hängt zusätzlich von den Einflüssen der sonst noch vorhandenen Wasserinhaltsstoffe ab. Schließlich ist durch mikrobiologische Aktivität mit einem Ab- und Umbau der HS zu rechnen. Über die Reaktionen selbst ist jedoch so gut wie nichts bekannt. Die relativ gleichartigen steady-state Konzentrationen des DOC in vielen Gewässern werden auf weitgehend inerte Substanzen zurückgeführt.

5. BEISPIELE

Die Multifunktionalität und ihre Auswirkungen lassen sich am besten an Beispielen aufzeigen und quantifizieren. Die aus dem Boden mit Wasser eluierbaren organischen Säuren zeigen nach Isolierung mit Hilfe von XAD-2 die in Tabelle 1 gezeigten Werte. Sie sind den aus zahlreichen anderen Untersuchungen gewonnenen ähnlich und somit für den Sickerwasserbereich typisch.

Elementarzusammensetzung (Trockenmasse)

Kohlenstoff	(C)	49,4 %
Wasserstoff	(H)	3,8 %
Stickstoff	(N)	3,9 %
Sauerstoff	(O)	40,5 %
Schwefel	(S)	0,9 %
Asche		1,5 %
H/C		0,9
O/C		0,6

Optische Eigenschaften

UV-Absorption (254 nm)	53	L/(cm · mg DOC)
Gelbfärbung (436 nm)	6,0	L/(cm · mg DOC)
A(254 nm)/A(436 nm)	8,6	

Bindungskapazitäten

Protonenkapazität ($H^+ < pH 7$)	12,4 $\mu\text{mol/mg DOC}$
Protonenkapazität ($H^+ > pH 7$)	4,2 $\mu\text{mol/mg DOC}$
Kupferkomplexierung (POL)	3,3 $\mu\text{mol/mg DOC}$

Tabelle 1: Charakterisierung des isolierten wasserlöslichen Anteils der bodenorganischen Substanz (Schotterebene München, Probe MUC 2-2)

Der Kohlenstoffgehalt von ca. 50 % erlaubt einen besonders einfachen Schluß von der Konzentration des DOC auf die Gesamtmenge der organischen Säuren. Die relativ starke UV-Absorption und die Gelbfärbung gehören neben der Fluoreszenz zu den typischen optischen Eigenschaften der HS. Die spezifische Protonenkapazität liegt etwa fünffach über der Kupferkomplexierungskapazität. Diese kann zur Abschätzung der maximalen Komplexierungskapazität gegenüber zweiwertigen Metallionen verwendet werden, da Kupfer äußerst stabile Komplexe mit Liganden bildet, die Sauerstoffdonorgruppen tragen. Wie sich die konditionellen Stabilitätskonstanten (K') bei zunehmender Metallbeladung ergeben, geht aus Bild 5 hervor. Es zeigt auch die geänderte Komplexierungsfunktion (b) für die noch in Lösung verbleibenden HS, nachdem ein Teil der ursprünglich vorhandenen an Schotter adsorbiert wurde. Aus diesen Zusammenhängen geht hervor, daß die Metallbindung durch gelöste HS sowohl mit zunehmender Beladung (was einem abnehmenden α entspricht) als auch mit fortschreitender Fraktionierung durch Adsorption abnimmt (FRIMMEL, 1985).

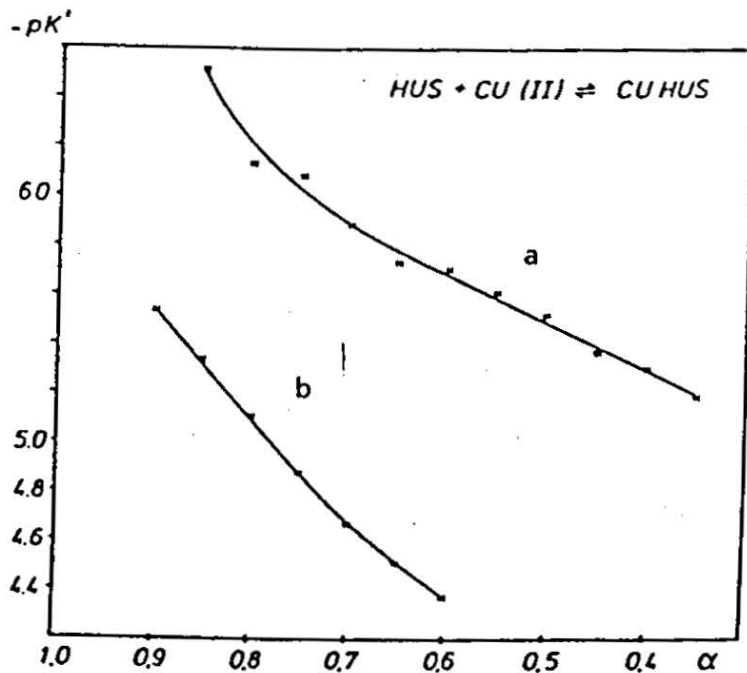
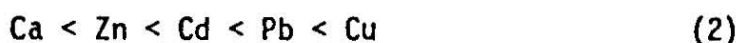


Bild 5: Gleichgewichtsspektren für die Kupferkomplexierung von Huminstoffen (HUS) vor (a) und nach (b) Adsorption an Carbonatschotter

Für andere zweiwertige Metallionen ergeben sich analoge Resultate, wobei sich aus Fluoreszenzmessungen (HOPP, 1985) und polarographischen Untersuchungen (FRIMMEL und GEYWITZ, 1983) die konditionellen Stabilitätsreihen (1) bzw. (2) ergeben.



Trotz der relativ instabilen Ca-Komplexe ist in harten Wässern mit einer deutlichen Konkurrenz der Erdalkalitionen um die Donorplätze der Liganden zu rechnen. In weichen Wässern werden jedoch die Gleichgewichte maßgeblich von den Schwermetallen beherrscht.

Die Beeinflussung der Wasserlöslichkeit von Pestiziden und anderen organischen Problemsubstanzen ist für deren Transportverhalten wesentlich. Die hydrophoben Eigenschaften, die in den Kernbereichen der HS verankert sind, lassen eine signifikante Wechselwirkung mit den ebenfalls hydrophoben Spurenstoffen erwarten. Durch die peripheren anionischen Gruppen in den HS wird hingegen die gute Wasserlöslichkeit gewährleistet. Am Beispiel von DDT, Lindan und anderen chlorierten Kohlenwasserstoffen haben CHIOU et al., (1986, 1987) gezeigt, daß die Wasserlöslichkeit in huminstoffhaltigen Wässern zunimmt. Die Verteilungskoeffizienten (K_{dom}) waren für Mikroverunreinigungen in Gegenwart von Bodenhuminsäuren fünf- bis siebenmal größer als bei aquatischen HS. Die Effekte erwiesen sich am größten bei Substanzen, die sich in destilliertem Wasser am schlechtesten lösen (Tabelle 2). Die HA-Fraktion des Bodens war am wirksamsten. Zwischen den FAs des Bodens und den HAs und FAs, die aus einem Fluß isoliert waren, ergaben sich keine großen Unterschiede.

Spurenstoff		0	BHA	BFA	SHA	SFA
p,p'-DDT	µg/l	6	9,5	7	6,6	6,7
2,4,5,2',5'-PCB	µg/L	10	14,6	11	10,7	10,7
2,4,4'-PCB	µg/L	112	130	115	114	114
1,2,3-TCB	mg/L	19	19	-	-	-
Lindan	mg/L	9	9	-	-	-

Tabelle 2: Einfluß von Huminstoffen (10 mg/L) aus einem Boden (BHA, BFA) und einem Fluß (SHA, SFA) auf die Wasserlöslichkeit (0) von organischen Spurenstoffen (nach Chiou et al., 1986)

Die Adsorption von organischen Xenobiotika an den Oberflächen des Aquifermaterials wird ebenfalls von seinem organischen Kohlenstoffanteil beeinflusst (CHIOU et al, 1983). Je höher der prozentuale Gehalt an organischer Substanz ist, um so stärker werden häufig lipophile Substanzen adsorbiert. Bild 6 zeigt die Adsorptionsisothermen von Hexachlorbenzol (HCB) an verschiedenen Böden (FRIMMEL, im Druck).

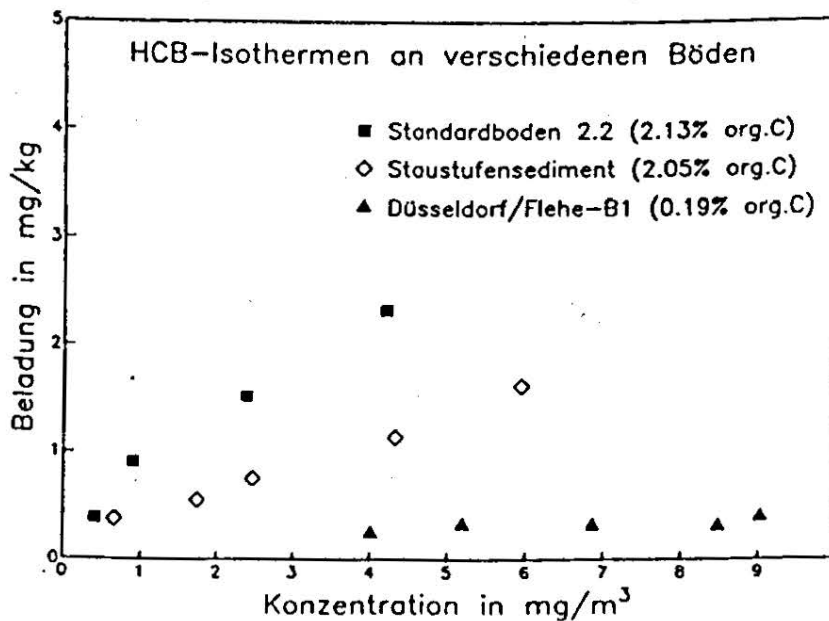


Bild 6: Adsorptionsverhalten von Hexachlorbenzol (HCB) an Boden, Sediment und Schottematerial

Es ist klar ersichtlich, daß der Standardboden mit einem Anteil von 2,13 % organischem Kohlenstoff das HCB am stärksten adsorbiert. Es gibt zahlreiche Hinweise darauf, daß für ein detailliertes Verständnis dieser Reaktionen eine Aufschlüsselung und weitergehende Charakterisierung des organischen Kohlenstoffs erforderlich ist.

6. AUSBLICK

Höhermolekulare organische Säuren spielen bei den Umsetzungen im gesamten Boden- und Grundwasserbereich eine wichtige Rolle. Das Interesse an ihrer chemischen Struktur ist daher wohlbegründet. Eine der faszinierenden Eigenschaften ist eine vielfältige Stabilisierungsfähigkeit für Umweltkompartimente. Sie reicht von der Pufferfunktion gegenüber Protonen und Metallionen bis zum Aufbau eines steady-state Systems. Es gibt experimentelle Hinweise darauf, daß HS oder ihre Fraktionen durch lebende Zellen aufgenommen werden und maßgeblich am Stofftransport durch Membranen beteiligt sind. Die Mechanismen sind jedoch noch weitgehend unbekannt. Zur Quantifizierung des Einflusses von HS auf die Bioverfügbarkeit von Metallen und Xenobiotika ist es notwendig, die Art der Bindung (z. B. Wasserstoffbrücken, Elektronen-Donor-Akzeptor, elektrostatische Wechselwirkung) näher zu untersuchen, da empirische Verteilungskoeffizienten alleine häufig keine befriedigende Erklärung der biogeochemischen Reaktionen dieser Substanzen in aquatischen Systemen erlauben (FRIMMEL und CHRISTMAN, 1987).

7. Literatur

- ABBT-BRAUN, G.: Praktische Aspekte von Huminstoffen In: Wasserchemie für Ingenieure.
DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 205, S. 12-1 bis 12-20, Eschborn 1989
- BALDAUF, G. und ZIMMER, G.: Adsorptive Entfernung leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe bei der Wasseraufbereitung.
Vom Wasser 66, 21 - 31, (1986)
- CHIOU, C.T., MALCOLM, R.L., BRINTON, T.J. und KILE, D.E.:
Water solubility of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids,
Environ. Sci. Technol. 20, 502 - 508 (1986)
- CHIOU, C.T., KILE, D.E., BRINTON, T.J. MALCOLM, R.L., und LEENHEER, J.A.:
A Comparison of water solubility enhancement of organic solutes by aquatic humic materials and commercial humic acids.
Environ. Sci. Technol. 21, 1231 - 1234 (1987)
- CHIOU, C.T., PORTER, P.E. und SCHMEDDING, D.W.:
Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water.
Environ. Sci. Technol. 17, 227 - 231 (1983)
- CHRISTMAN, R.F. und GJESSING, E.T.: (Herausg.) Aquatic and Terrestrial Humic Materials,
Ann Arbor Science Publ., Ann Arbor, Michigan 1983
- FRIMMEL, F.H.: Metal pollutants and humic substances.
Wat. Supply 3, Berlin 'B', 49 - 60 (1985)

- FRIMMEL, F.H.: Verhalten von Verunreinigungen in Flüssen.
Vom Wasser 73, im Druck
- FRIMMEL, F.H. und CHRISTMAN, R.F.: Humic Substances and Their Role in
the Environment.
John Wiley & Sons, Chichester 1988
- FRIMMEL, F.H. und CHRISTMAN R.F.: Humic Substances: Keystones in the
Carbon Cycle,
TREE 2, 326 - 328 (1987)
- FRIMMEL, F.H. und GEYWITZ, J.: Zur koordinativen Bindung von
Metallionen an Gewässerhuminstoffe.
Fresenius Z Anal Chem 316, 582 - 588 (1988)
- FRIMMEL, F.H. und UDLUFT, P.: Beschaffenheit und Abfluß von
Sickerwässern aus einem städtischen Siedlungs-
gebiet. Schlußbericht des Teilprojekts A6 im Son-
derforschungsbereich 81,
Technische Universität München 1987
- FÜHR, F.: Non-extractable pesticide residues in soil. In: Greenhalgh,
R. und Roberts, F. (Herausg.) Pesticide Science and
Biotechnology.
Blackwell Scientific Publ., Oxford 1987
- GJESSING E.T.: Physical and Chemical Characteristics of Aquatic
Humics, Ann Arbor Science Publ., Ann Arbor, Michi-
gan 1976
- HENNING, J.; HOLMBORN, B., RAMSAMEN, M. und KRONBERG, L.: Deter-
mination of the strong mutagen 3-chloro-4-
(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone in
chlorinated drinking and humic waters.
Chemosphere 15, 549 - 556, (1986)

- HOPP, W.: Fluoreszenzspektroskopische und potentiometrische Untersuchungen aquatischer Huminstoffe und ihrer Komplexierung mit Metallionen.
Dissertation, Technische Universität München 1985
- LIKENS, G.E.: Carbon Dioxide Effects Research and Assessment Program, US Dept of Energy (CONF 8009140 UC 11), Washington DC, 1981
- MERKEL, B. und NEHMETH, G.: Intreaction between soil gas and seepage water. In: Proceeding of the International Symposium on Recent Investigations in the Zone of Aeration,
München, FRG, 1984. pp. 537 - 557 (1984)
- ROOK, J.J.: Formation of haloforms during chlorination of natural waters.
Water Treatment Exam. 23, 234 - 243 (1974)
- SAAR R.A. und WEBER, J.H.: Fulvic acid. Modifier of metalion chemistry. Environ.
Sci. Technol. 16, 510A - 517A, (1982)
- SEMMENS, M.J. und STAPLES, A.B.: The natural of organics removed during treatment of Mississippi river water.
Journal AWWA 78, 2: 76 - 81 (1986)
- STEVENSON, F.J.: Humus Chemistry,
John Wiley & Sons, New York 1982
- SCHNITZER, M und KHAN, S.U.: Humic Substances in the Environment,
Marcel Dekker, New York 1972

ZAFIRIOU, O.C., JOUSSOT-DUBIEN, J., ZEPP, R.G. und ZIKA, R.G.:
Photochemistry of Natural Waters.
Environ. Sci. Technol. 18, 358A-371A (1984)

ZIECHMANN W.: Huminstoffe
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1980

O. Prof. Dr. F. H. Frimmel
Engler-Bunte-Institut
Lehrstuhl für Wasserchemie
Universität Karlsruhe
Richard-Willstätter-Allee 5
D-7500 Karlsruhe 1

**ORGANISCHE HALOGENVERBINDUNGEN
IM WASSER**

Bolzer W.

1. EINLEITUNG

Die organischen Halogenverbindungen nehmen innerhalb des Themenkreises "Schadstofffragen in der Wasserwirtschaft" wie überhaupt in der Umweltproblematik derzeit einen hervorragenden Spitzenplatz ein.

Die Organohalogenverbindungen bilden eine sehr große Familie von Verbindungen, die so unterschiedliche Substanzen wie Kältemittel, Lösemittel, Pestizide bis hin zu Kunststoffen umfaßt.

Sie sind zum überwiegenden Teil künstlich synthetisierte Produkte, insbesondere der Chlorchemie, und werden in großem Maßstab produziert.

Organohalogenverbindungen, insbesondere chlorhaltige, sind innerhalb der Klasse der natürlichen organischen Verbindungen selten. Beispiele sind hier das jodhaltige Schilddrüsenhormon (Thyroxin), Organobromverbindungen im marinen Bereich oder die Biosynthese von D-Chloramphenicol (Chloromycetin), eines Antibiotikums, durch Schimmelpilze.

Die Verwendung von Organohalogenverbindungen in Industrie, Gewerbe und Landwirtschaft hat die Lebens- und Arbeitsbedingungen des Menschen in vielen Bereichen oft bedeutend erleichtert. Durch leichtfertigen Umgang und Bagatellisier-

rung der Folgewirkungen von Unfällen, Nebenprodukten und Abfällen ist es jedoch zu einer massiven Belastung von Wasser, Boden und Luft gekommen.

Der Prozeß des Transparentwerdens des Problems der organischen Halogenverbindungen in der Wasserwirtschaft ist relativ jung und hat etwa Beginn des vorigen Jahrzehnts seinen Ausgang genommen.

Eine in unserer modernen Gesellschaft um ihre gesunden Umweltbedingungen besorgte Öffentlichkeit hat dieser Entwicklung eine besondere Dynamik erteilt, die ein kräftiges Gegensteuern und ein Inangriffnehmen von Sicherung und Sanierung der Kontaminationsherde ermöglicht.

2. DEFINITION

Organohalogenverbindungen entstehen durch Eintritt von Halogenatomen (F, Cl, Br, J) in eine organische Verbindung.

Dies kann durch Addition unter Absättigung von ungesättigten Kohlenstoffverbindungen in Alkenen und Alkinen oder aromatischen Systemen (Benzolkern) oder durch Substitution, wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome der organischen Verbindung durch Halogene ausgetauscht werden, erfolgen. Dieser Vorgang heißt im allgemeinen "Halogenierung", speziell im Falle des häufigsten Halogens, des Chlors, "Chlorierung".

Im Gegensatz hiezu nennt man die Behandlung von Trink-, Brauch- und Abwasser mit Chlor oder chlorabspaltenden Chemikalien zur Desinfektion oder Oxidation "Chlorung". Die Tatsache, daß bei der Chlorung auch tatsächlich

Chlorierungen organischer Verbindungen eintreten, hat diese sehr bewährte Aufbereitungstechnik stark in Mißkredit gebracht.

3. EINTEILUNG UND BESCHREIBUNG

Die Unterteilung halogener organischer Substanzen kann sich nach dem Halogenatom richten, besser jedoch nach der Gruppe der organischen Verbindungen, in die das Halogen eingeführt wurde. Danach unterscheidet man reine Halogenkohlenwasserstoffe und solche Verbindungen, die noch weitere wichtige funktionelle Gruppen wie zum Beispiel Hydroxylgruppen (Phenole, Alkohole) oder Carboxylgruppen (Säuren) aufweisen.

Neben dieser chemisch geprägten Einteilung hat sich immer mehr eine Einteilung nach dem Verhalten der Flüchtigkeit dieser Substanzen durchgesetzt.

Die Abgrenzung von Verbindungsklassen bei ihrem Vorkommen in der Umwelt über die Flüchtigkeit erlaubt keine scharfe Trennlinie, sondern muß sich an praktischen Fragen, z.B. der Probenahme und den nachfolgenden Trenntechniken orientieren.

So zählen zu den leichtflüchtigen halogenierten Verbindungen insbesondere solche bis zu zwei Kohlenstoffatomen. Es hat sich eingebürgert, Substanzen mit einem Siedepunkt oberhalb 150 Grad C zu den schwererflüchtigen oder schwerflüchtigen Verbindungen zu rechnen. Einen Übergang zwischen den Verbindungsklassen leicht- und schwerflüchtig

stellen z.B. die Chlorbenzole, Hexachlorbutadien oder Hexachlorethan dar.

Die Vielfalt der Hunderten von Organohalogenverbindungen ist am besten über die chemische Struktur zu erfassen. Die Publikationen dieser Zusammenfassungen sind vielfältig und waren auch schon Gegenstand des ÖWWV Seminars "Chemie in der Wassergütewirtschaft" im Jahre 1985 (BOLZER, 1985). Es soll daher im Rahmen der gegenständlichen Besprechung nur eine praktische Unterteilung getroffen werden, die - ausgehend von einer kurzen allgemeinen Betrachtung - speziell auf die Probleme mit Organohalogenverbindungen in der österreichischen Wasserwirtschaft eingehen soll.

3.1 Leichtflüchtige Verbindungen

Hier liegt das Schwergewicht bei den aliphatischen acyclischen Kohlenwasserstoffen: Grundskelett dieser Moleküle sind offene, gerade oder verzweigte Kohlenstoffketten in denen Einfachbindungen (Verbindungsklasse der Alkane), Doppelbindungen (Alkene) und Dreifachbindungen (Alkine) zur Verknüpfung der C-Atome auftreten.

Die Fluorkohlenwasserstoffe der Methan- und Ethanreihe werden wegen ihres niedrigen Siedepunktes und ihrer chemischen Widerstandsfähigkeit als Kältemittel für Kühlschränke, für Aggregate von Wärmepumpen und Klimaanlage sowie als Treibmittel für Aerosole und Plastiksäume verwendet. Sie sind unter dem Namen Freone oder Frigene bekannt.

Der häufige Einbau von Grundwasser-Wärmepumpen oder die Entsorgung von Haushaltskühlschränken in Deponien stellen hier einen direkten Bezug von flüchtigen Fluorkohlenwasserstoffen zum Grundwasser dar.

Beispiele von Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen (FCKW):

Difluordichlormethan	CCl ₂ F ₂ (Freon 12, Siedepunkt -30 Grad C)
Difluorchlormethan	CHClF ₂ (Freon 22, Siedepunkt -40 Grad C)
1,1,2-Trifluor-1,2,2-Trichlorethan	C ₁ F ₂ C-CCl ₂ F (Freon 113, Siedepunkt +48 Grad C)
1,1,2,2-Tetrafluor-1,2-Dichlorethan	C ₁ F ₂ C-CClF ₂ (Freon 114, Siedepunkt +3,5 Grad C)

Diese Substanzen werden als Kältemittel, Freon 113 wird als Lösungs- und Reinigungsmittel verwendet.

Unter den Chlormethanen, -ethanen und -ethenen finden sich die wichtigsten Wasserschadstoffe:

die Lösemittel -

Dichlormethan,
1,1,1 - Trichlorethan,
Trichlorethen und
Tetrachlorethen

sowie Trichlormethan (Chloroform), das insbesondere als Chlorungsfolgeprodukt im Wasser auftritt und mit bromhaltigen Abkömmlingen vergesellschaftet ist.

3.2 Schwerflüchtige Verbindungen

In dieser Gruppe der Organohalogenverbindungen finden sich einerseits eine Vielzahl von chemisch definierten Industrie- und Agrarchemikalien, andererseits eine Vielfalt an höhermolekularen Organohalogenverbindungen, deren Struktur und Zusammensetzung nur annähernd umschrieben werden kann. Letztere sind Stoffe, die - neben den Haloformen und in viel größeren Mengen als diese - bei Chlorungsprozessen (Chlorung von Trinkwässern, Zellstoffbleiche etc.) entstehen und den chlorierten (halogenierten) Huminsäuren und Ligninsulfonsäuren zugerechnet werden können.

Unter den halogenierten Industrie- und Agrarchemikalien finden sich beispielhaft aufgezählt:

chlorierte Aliphaten:	z.B. Chlorparaffine
chlorierte Alicyclen:	Chlorcyclohexane Chlorbornonane (chlorierte Terpene)
chlorierte Aromaten:	Chlorbenzole Chlorbiphenyle chlorierte Diphenylethane (DDT) chlorierte Dibenzofurane chlorierte Dibenzodioxine chlorierte Phenole chlorierte Phenoxycarbonsäuren (2,4 - D) chlorierte Triazine (Atrazin) etc.

Von diesen Stoffklassen sind auch gemischtbromierte oder bromierte Verbindungen z.B. in Flammenschutzmitteln (Hexabrombiphenylen) wichtig.

4. BEDEUTUNG DER ORGANOHALOGENVERBINDUNGEN

Das Erkennen der Bedeutung der Organohalogenverbindungen in der Wasserwirtschaft ist eine relativ junge Angelegenheit und hat mit der Entdeckung der Haloforme als Chlorungsfolgeprodukte (ROOK, 1974), (BELLAR et al, 1974) Anfang des vorigen Jahrzehnts zu tun.

Zwar gab es schon frühzeitig Meinungen, daß das zur Trinkwasserbehandlung angewandte Chlor mit organischen Wasserinhaltsstoffen reagieren könne (DONALDSON, 1922), der Nachweis war jedoch erst der Zeit der modernen Analysetechnik vorbehalten.

Hier hat sicher das Angebot von betriebssicheren Elektronen-Einfang-Detektoren in der Gaschromatographie Ende der Sechzigerjahre den Durchbruch in der Analytik gebracht. Bemerkenswert ist, daß diese Detektoren in der Rückstandsanalyse auf Pestizide in Gemüse und anderen Lebensmitteln schon viele Jahre regelmäßig im Einsatz gewesen waren und mangels quervernetzten Denkens erst deutlich später in der Wasseranalytik zur Verwendung gelangten.

4.1 Entwicklung in Österreich

In Österreich hat die Analytik der Haloformen und leichtflüchtigen chlorierten Lösungsmittel in Wässern im Jahre 1978 ihren Ausgang genommen (BOLZER, 1980). Bereits Ende 1979 lag der Wiener Stadtverwaltung ein Bericht vor, der keine Probleme mit leichtflüchtigen halogenierten Verbindungen bei der Wiener Wasserversorgung anzeigte.

Untersuchungen der lokalen Grundwässer ergaben bereits im Jahre 1980 erhöhte Werte im Norden Wiens und südwestlich von Wiener Neustadt. Der langwierige Prozeß des Auffindens geeigneter Entnahmestellen und die anspruchsvolle Analytik einerseits, andererseits die seinerzeitige Absenz von

Grenzwerten für diese Stoffe und die damit verbundene Hilflosigkeit der Behörden bei der Bewertung der Verunreinigungen, führte erst 1982 mit der Veröffentlichung von Grenzwerten durch die Bundesrepublik Deutschland (Bundesgesundheitsamt, 1982) zu Maßnahmen bei den großräumigen Grundwasserverunreinigungen in Wien und dem Wiener Becken in Niederösterreich.

In der Zwischenzeit waren bereits die österreichischen Wasserwerke, insbesondere die Österreichische Vereinigung für das Gas- und Wasserfach (ÖVGW) auf diesem Gebiet aktiv geworden.

An einer Untersuchung des Institutes für Wasserwirtschaft der Universität für Bodenkultur und des ÖVGW hatten sich in den Jahren 1981/82 insgesamt 6 Wasserversorgungsunternehmen (WVU) beteiligt (BOLZER, 1984), an einer späteren Untersuchung dieser Stellen in den Jahren 1983 bis 1985 insgesamt 19 WVU (ÖVGW, 1985).

Bei den Untersuchungen zeigte sich nur bei einem Wasser, das der öffentlichen Versorgung diente, eine Überschreitung nach den Grenzwerten des Trinkwassererlasses von 1984 (Bundesminister für Gesundheit und Umweltschutz, 1984). Im Vorfeld einiger Wasserwerke waren jedoch besorgniserregende Konzentrationen nachweisbar, die zur Reaktion Anlaß gaben. Es war also nur ein Bruchteil der untersuchten WVU betroffen, was jedoch auch damit in Zusammenhang stand, daß viele der Wasserspender teils in ländlichen, teils in überhaupt gut geschützten, von der Zivilisation nur wenig berührten Gebieten situiert waren.

Naturgemäß lagen alle kontaminierten Wasserspender im urbanen Gebiet oder in ländlichen Gebieten mit dichter Industrieansiedlung.

Die Verteilung der überhaupt nachgewiesenen Mengen an chlorierten Lösungsmitteln in den dort untersuchten Wässern ergab eine Verteilung von 59 % Tetrachlorethen, 37 % für Trichlorethen, 4 % für 1,1,1-Trichlorethan; Dichlormethan war in keinem der Fälle nachweisbar.

Seit 1982 folgt eine Meldung über mit chlorierten Lösungsmitteln kontaminiertem Grundwasser der anderen. In jüngster Zeit sind auch Kontaminationen mit FCKW (z. B. F 11, Trichlorfluormethan) im Zuge der Kontrollen im Wiener Becken entdeckt worden.

Es sind dies Ereignisse höchsten medialen Interesses, was einerseits mithilft die Probleme bevorzugt zu behandeln, andererseits jedoch bei vielen Bürgern - auch solchen die garnicht von Wasserverunreinigungen betroffen sind - zu einer psychischen Belastung führt, deren gesundheitliche Belastung vielleicht ähnlich relevant ist wie der dauernde Genuß des kontaminierten Wassers selbst.

Die Trinkwasserchlorung, eine Technologie, die seit Anfang dieses Jahrhunderts zur erfolgreichen Bekämpfung der Übertragung von Seuchen durch das Wasser eingesetzt wird, ist auch in Österreich weit verbreitet.

Das Problem der Chlorphenole, die durch Kontamination des Wassers mit Phenolen und der Einwirkung des Desinfektionsmittels Chlor entstehen, war schon früh bekannt (STRENGTER, 1929) und ist ein sporadisch immer wiederkehrendes Phänomen in der Wasserversorgung. Die Phenole stammen hierbei entweder aus kontaminierten Trinkwasserressourcen oder gelangen erst im Zuge der Wasserspeicherung und Verteilung wegen ungeeigneter Werkstoffe in das Wasser.

Daß signifikante Mengen an Trihalomethanen = Haloformen (Trichlormethan, Chlordibrommethan, Dichlorbrommethan und Tribrommethan) im Zuge der Trinkwasserchlorung - insbesondere in Wässern mit hohem Gehalt an (natürlichen) Wasserinhaltsstoffen - gebildet werden, ist seit Anfang der Siebzigerjahre bekannt.

In Österreich war zumindest Anfang der Achzigerjahre klar, daß Haloforme kein generelles Problem in den gechlorten österreichischen Trinkwässern darstellen, daß jedoch in Gebieten mit anmoorigen oder huminstoffreichen Wässern zur Trinkwasserversorgung sehr wohl viel zu hohe Gehalte an Haloformen bei der Trinkwasserchlorung entstehen.

Obwohl Wasser in der öffentlichen Versorgung generell regelmäßig in Österreich überprüft werden, so waren doch schon Fälle wie jener zu verzeichnen, wo - vor nicht allzu langer Zeit - im Zuge der Kontrolle eines mit einem öffentlichen gechlorten Trinkwasser hergestellten Lebensmittels die Haloformproblematik der Wasserversorgung einer mittleren österreichischen Stadt aufgerollt wurde.

Man hat in den Haloformgebieten wegen der geringen Bildung an Trihalomethanen auch den Weg der Substitution des Chlors durch Chlordioxid zur Trinkwasserdesinfektion eingeschlagen. Ob bei den so behandelten, viel Desinfektionsmittel zehrenden Wässern nicht ein neues Problem durch die Chloritbildung entsteht, wird im Lichte der strengen Bestimmungen des neuen Codexkapitels B 1 - "Trinkwasser" (ÖSTERR. LEBENSMITTELBUCH, 1989) noch zu prüfen sein. Entsprechend diesem Kapitel darf im Trinkwasser nach Abschluß der Chlordioxidbehandlung ein Gehalt an Chlorit von 0,1 mg/l nicht überschritten werden.

Bezüglich der schwerflüchtigen Organohalogenverbindungen hat der 1984 erschienene Trinkwassererlaß des Bundesministers für Gesundheit und Umweltschutz angekündigt, daß im Rahmen eines Schwerpunktprogrammes ein Kataster über eine mögliche Belastung des Trinkwassers mit diesen Stoffen innerhalb von 3 Jahren erstellt werden soll.

In der Zwischenzeit ist aus anderen Gründen auch in Österreich evident geworden, daß Atrazin zu einer fast ubiquitären Verbindung geworden ist, die sogar im Winter im Donauwasser in einigen Hundertstel Mikrogramm pro Liter nachweisbar ist, in den Grundwässern, insbesondere der Agrargebiete, von einigen Zehntel bis einigen ganzen Mikrogramm pro Liter.

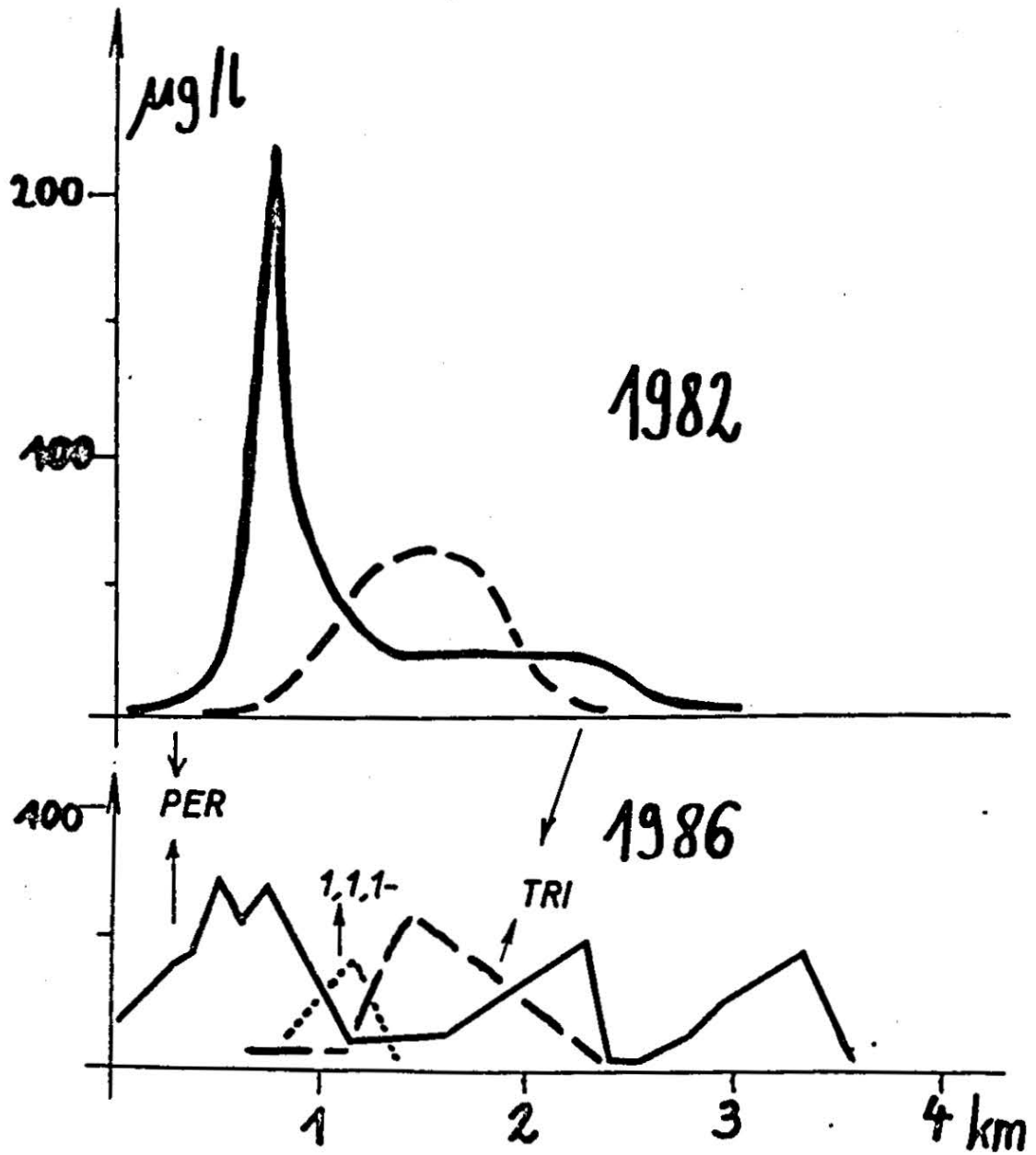
4.2 Entwicklung in Wien

In Wien sind bis jetzt rund 30 Grundwasserkontaminationen mit chlorierten Lösungsmitteln bekannt geworden.

Viele waren zum Zeitpunkt ihrer Entdeckung schon derart weitläufig, daß eine Sanierung des Grundwassers aussichtslos erschien. Bei einigen konkreten Kontaminationsherden konnten jedoch Sanierungsarbeiten, wie z. B. Bodenluftabsaugungen begonnen werden.

Zumindest stellenweise hat die rigorose Kontrolle durch die Gewerbebehörde zu einem Abflauen der Konzentrationen beigetragen.

Abb. 1: Entwicklung der Konzentration an chlorierten Lösungsmitteln an einem Grundwasser-Querprofil im 21./22. Bezirk in Wien



Trotz der strengen Kontrollen und der Medienpräsenz des Themas und damit Information aller Beteiligten kommt es jedoch immer wieder zu Neueinträgen von Verschmutzungen. Hierbei kann - wie auch an anderen Orten in Österreich mit stark entwickelter Gewerbe- und Industrieansiedlung - beobachtet werden, daß sich ältere Kontaminationen mit Trichlorethen am unterstromigen Ende der Kontaminationsfahnen befinden, in der Mitte Tetrachlorethen und als Neueinträge am oberstromigen Ende massive Kontaminationen mit 1,1,1-Trichlorethan (Abb. 2 bis 4).

Relativ kleine und begrenzte Einzel-Kontaminationen mit Dichlormethan, Trichlormethan und F 113 konnten auch festgestellt werden. Aufgefundenes Tetrachlormethan im Zuge von hohen Trichlorethenkonzentrationen im Grundwasser dürfte ursprünglich aus dem Trichlorethen stammen.

Die prozentuelle Aufteilung der in Wien bis 1989 nachgewiesenen Kontaminationen nach den Lösungsmitteln ergibt 57 % für Tetrachlorethen, 21 % für Trichlorethen, 11 % für 1,1,1-Trichlorethan und 1 % für andere. Relativ gut paßt der Anteil an Tetrachlorethen mit den ÖVGW-Ergebnissen von 1983 - 1985 zusammen, 1,1,1-Trichlorethan hat dagegen einen im Vergleich hiezu höheren Anteil an der Gesamtheit der entdeckten Kontaminationen.

An schwererflüchtigen Organohalogenverbindungen fällt auch in Wien eigentlich nur Atrazin auf, das in den agrarischen Randgebieten Wiens bis ca. 1 µg/l im Grundwasser aufzufinden ist, interessanterweise aber auch lokal in urbanen Gebieten. Ob in letzteren die Nähe von Bahnanlagen damit in Zusammenhang steht, bedarf noch durchzuführender Untersuchungen.

Abb. 2: Chlorierte Lösungsmittel in einem Industriegebiet im Süden Wiens (1,1,1-Trichlorethan) 1989

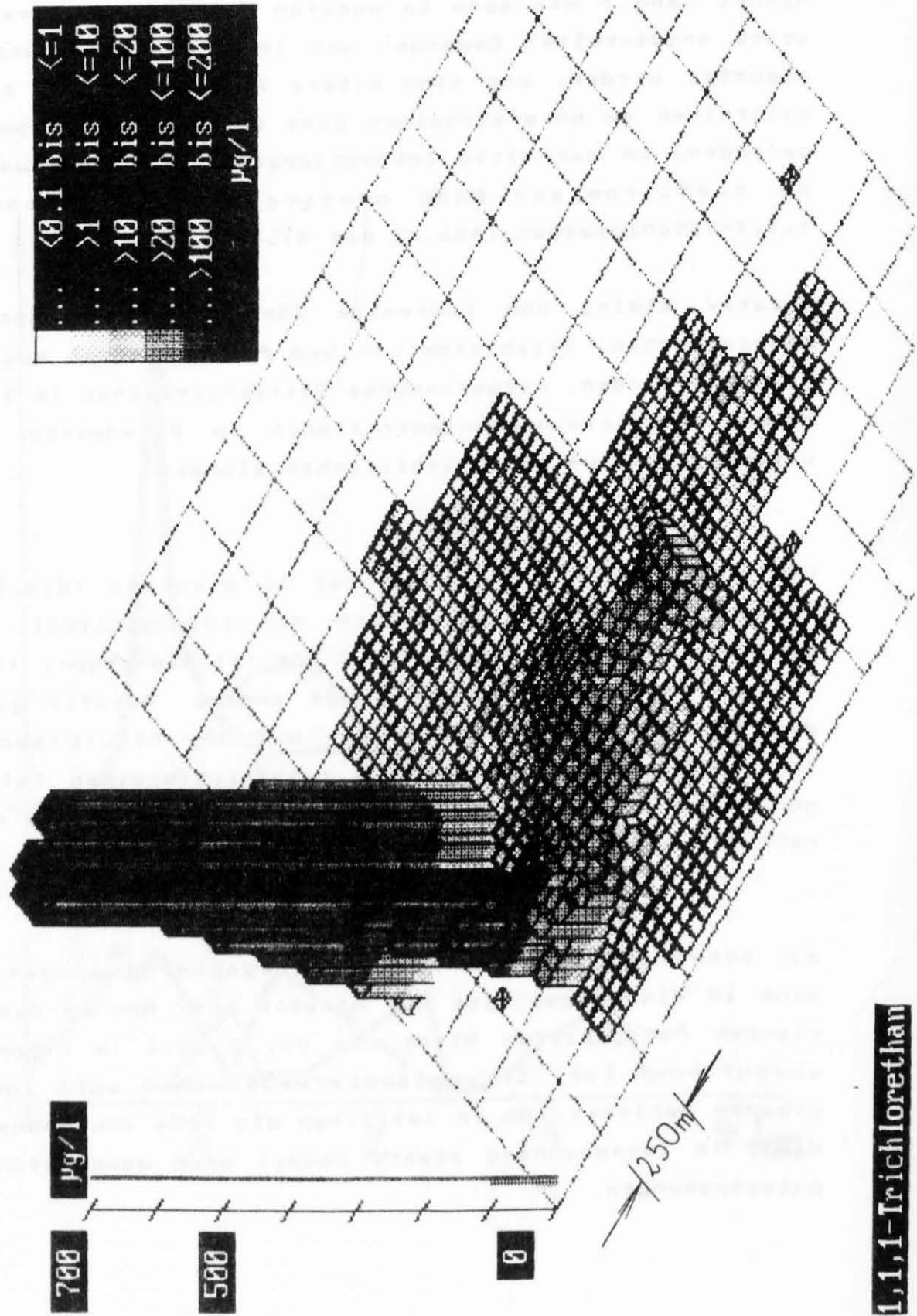


Abb. 3: Chlorierte Lösungsmittel in einem Industriegebiet
im Süden Wiens (Tetrachlorethen) 1989

holsoft (c)

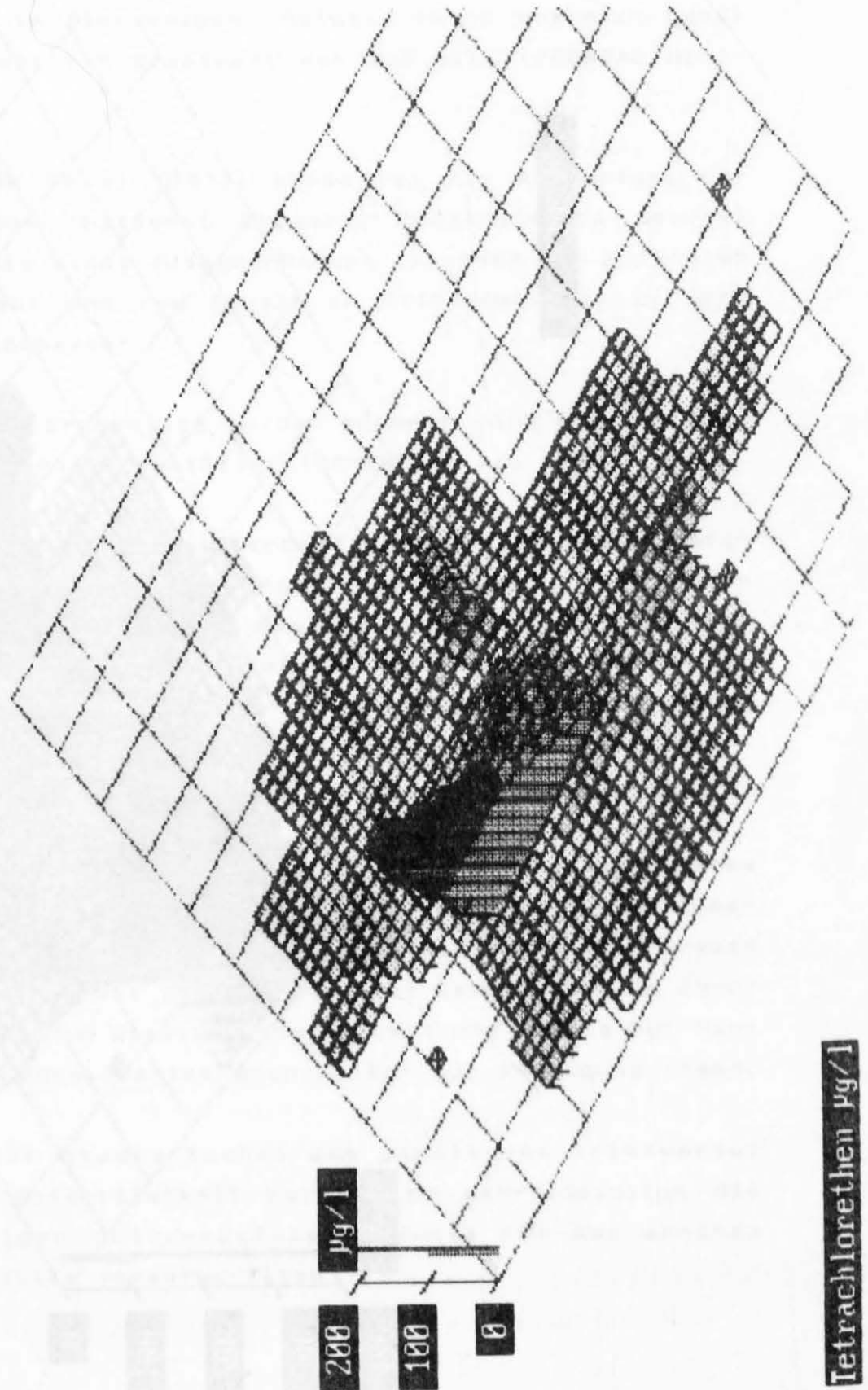
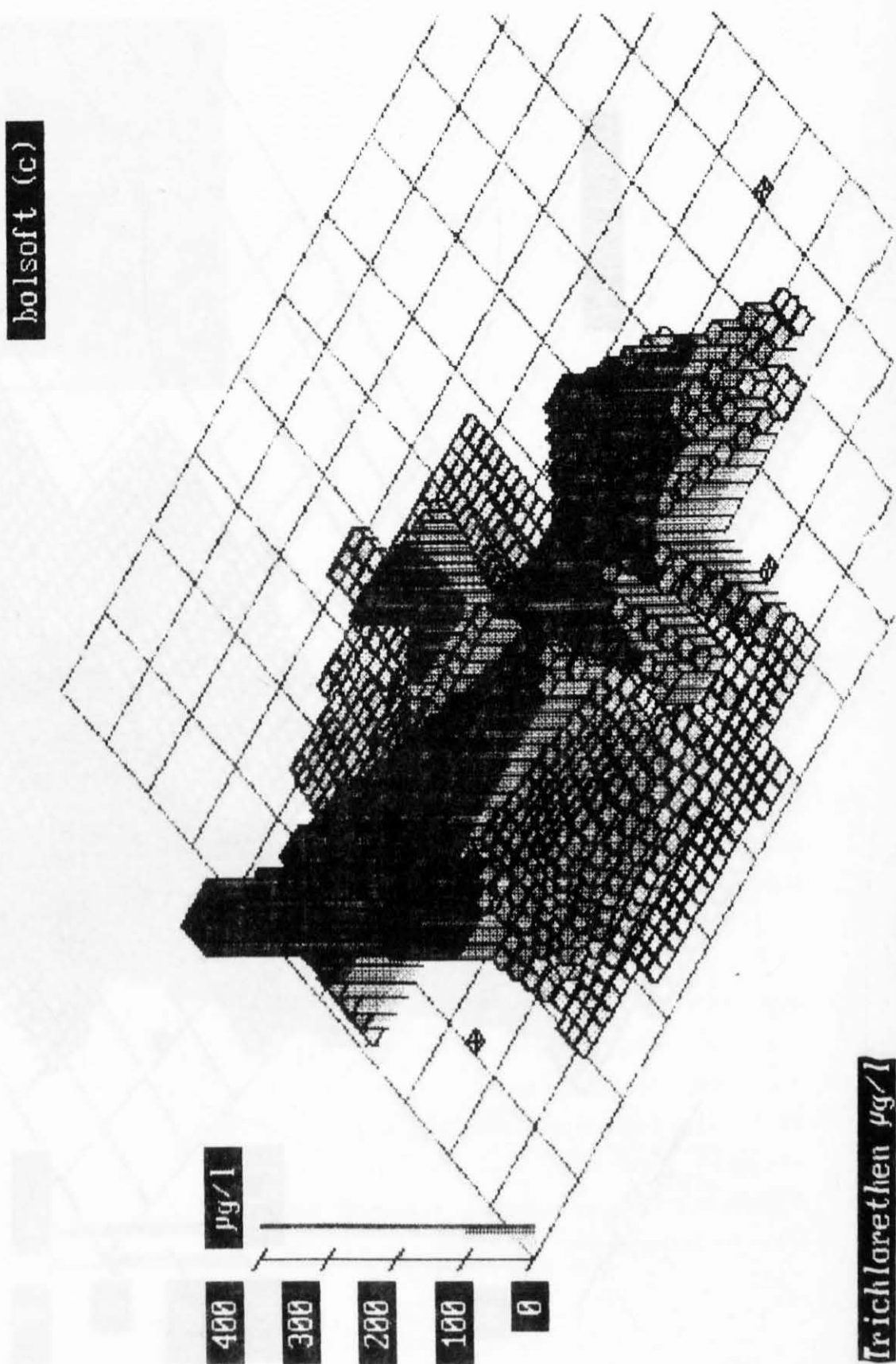


Abb. 4: Chlorierte Lösungsmittel in einem Industriegebiet im Süden Wiens (Trichlorethen) 1989



4.3 Gesundheitliche Bedeutung

Die zu Beginn der Haloformproblematik durchgeführten Studien zeigten für Trichlormethan (Chloroform) eine cancerogene Wirkung im Tierversuch. Relativ rasch erschien daher 1979 in den USA ein Grenzwert von 100 µg/l (FEDERAL REGISTER, 1979).

Bereits CANTOR et al (1977) kamen bei der Auswertung der Daten des NORS (National Organics Reconnaissance Survey) zu dem Ergebnis eines Zusammenhanges zwischen dem Auftreten von Blasenkrebs und dem Gehalt an Trihalomethanen im (gechlorten) Trinkwasser.

Diese früheren Ergebnisse wurden nunmehr nach über 10 Jahren vom selben Autor bestätigt (CANTOR et al, 1988):

Eine umfangreiche kontrollierte Fallstudie des US-amerikanischen National Cancer Instituts bot Gelegenheit, den potentiell krebsfördernden Einfluß von mit Chlor aufbereitetem Oberflächenwasser aufzuspüren. Annähernd 3000 Patienten und doppelt so viele Kontrollpersonen aus 10 unterschiedlichen Gegenden der USA wurden in diese Studie (Wohnanamnese, Trinkgewohnheiten etc.) miteinbezogen.

Ergebnis war, daß das Blasenkrebsrisiko bei aufbereitetem Oberflächenwasser mit seinem Konsum und der Expositionsdauer zunahm. Der Risikoanstieg war vor allem bei Frauen und Nichtrauchern mit jahrzehntelanger Exposition und überdurchschnittlichem Wasserkonsum evident und fehlte bei Menschen, denen ungechlortes Grundwasser zur Verfügung stand.

Da lt. dieser Studie Kochen dem gechlorten Trinkwasser nicht seine Gefährlichkeit nahm, sind wahrscheinlich die nichtflüchtigen Chlorungsfolgeprodukte für das erhöhte Blasenkrebsrisiko verantwortlich.

Diese schwerflüchtigen Chlorungsfolgeprodukte sollten künftig wesentlich mehr Aufmerksamkeit durch die Forschung, insbesondere was ihre Wirkung auf Organismen betrifft, erfahren:

Immerhin werden diese Stoffe im Zuge jeder (Wasser-) Chlorung gegenüber den Haloformen in überwiegender Menge erzeugt. Die unidentifizierbaren schwerflüchtigen Organohalogenverbindungen haben an den Gesamt- Organohalogenverbindungen eines gechlorten Wassers etwa 75 % Anteil, die Haloforme ca. 20 % und andere 5% .

Der immense Ausstoß solcher Verbindungen in die aquatische Umwelt im Zuge industrieller Chloranwendungen (z.B. Zellstoffbleiche mittels Chlor: 4 bis 5 kg organisches Chlor pro Tonne Zellstoff) und die bevorzugte Bildung bei der Trinkwasserchlorung erfordern eine dringende Minimierung, der Anwendung sowie Begrenzung und Reglementierung der Konzentrationen im Wasser.

Wie bei den meisten Wasserschadstoffen spielen auch bei den chlorierten Lösungsmitteln die Wirkungen, wie sie bei akuten Vergiftungen auftreten keine Rolle. Wiederum steht die mögliche karzinogene Wirkung geringster Konzentrationen im Mittelpunkt. Bei Dichlormethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen muß ein begründeter Verdacht auf krebserzeugende Wirkung angenommen werden (LAIB, 1988). Auf Grund der bestehenden Unsicherheiten wurde Tetrachlorethen in der Bundesrepublik Deutschland als Stoff mit begründetem Verdacht auf krebserzeugendes Potential in der MAK - Wert Liste eingestuft (1988).

Da im Rahmen gegenständlichen ÖWWV - Fortbildungskurses sich spezielle Beiträge mit schwererflüchtigen Organohalogenverbindungen beschäftigen werden, sei hier von einer Behandlung dieser oft äußerst toxischen Stoffe abgesehen.

5. ZUSAMMENFASSUNG

Organische Halogenverbindungen sind in den letzten 20 Jahren in den Mittelpunkt der Betrachtungen in der Wasserwirtschaft gerückt.

Ihr bewußtes Ausbringen (Agrarchemikalien) in die Umwelt und die Kontaminationen infolge der Emissionen bei Erzeugung, Transport, Verwendung und Entsorgung haben die Trinkwasserressourcen in den von der Zivilisation agrarisch oder gewerblich-industriell genutzten Gebieten in Österreich vielfältig und nachhaltig geschädigt. Hierzu kommt noch stellenweise eine zu hohe Belastung der Trinkwässer infolge der Nebenproduktbildung bei der Trinkwasserchlorung.

Die jetzt schon allein durch die chlorierten Lösungsmittel entstandenen volkswirtschaftlichen Schäden sind enorm. Zu möglichen gesundheitlichen Schäden durch so kontaminiertes Wasser können nur recht unsicher auf Grund von Wirkungen bei Tierversuchen und anderen Biotests Gefährdungspotentiale abgeleitet werden. Konkrete epidemiologische Daten liegen in Österreich nicht vor. Hier hat jedoch das Vorsorgeprinzip zu gelten und der zweifelsfreie Anspruch des Menschen auf ein nichtkontaminiertes Trinkwasser.

Die Entwicklung ist heute bereits so weit gereift, daß von vielen Stellen ein Ausstieg aus der Chlorchemie, der Chlorungstechnologie und ein Umdenken in der Landwirtschaft gefordert wird. Es sind dies jedoch Ziele, die neben den (sicher machbaren) technisch-organisatorischen Umstellungen neue Risikoabschätzungen aufwerfen und weitgreifende gesellschaftliche Veränderungen erfordern. Mittelfristig sind daher eine Minimierung und Substitution, technologische Weiterentwicklungen und ein gesteigertes Problembewußtsein aller Beteiligten anzustreben.

6. LITERATURHINWEISE

- BELLAR, T.A., LICHTENBERG, J.J. and R.C. KRONER:
The Occurrence of Organohalides in Chlorinated
Drinking Waters. JAWWA 66(1974) No.12, p.703-706.
- BOLZER, W.: Organische Halogenverbindungen im Wasser.
Wiener Mitteilungen Wasser-Abwasser-Gewässer.
Chemie in der Wassergütewirtschaft. Band 57 (1985),
K 1 - K 31.
- BOLZER, W.: Flüchtige Halogenkohlenwasserstoffe im Donau-
wasser-Uferfiltrat und Trinkwasser Wiens. GWW 34
(1980), H. 6, S. 196 - 200.
- BOLZER, W.: Belastung Österreichischer Trinkwässer mit
gelösten organischen Verbindungen unter besonderer
Berücksichtigung der Organohalogenverbindungen.
Veröffentlichung des Institutes für Wasserwirt-
schaft der Universität für Bodenkultur gemeinsam
mit der Österr. Vereinigung für das Gas- und Was-
serfach. Eigenverlag des Institutes, Wien 1984.
- BUNDESMINISTER für Gesundheit und Umweltschutz: Regelungen
für Trinkwasser. Erlaß vom 10. August 1984.
- CANTOR, K.P., HOOVER, R., MASON, T. und L.J. Mc CABE:
Association of Cancer Mortality Rates and Tri-
halomethan Levels in Municipal Drinking Water
Supplies. Am. J. Epidemiol. 106: 230-231 (1977)
- CANTOR, K.P. et al: National Institute of Health, Bethesda:
Journal of the National Cancer Institute, No. 79
(1988)

DONALDSON, W.: Observation of Chlorination Tastes and Odors. Engeneering and Contracting Water Works Monthly Issue, May 1922, p.74-78.

FEDERAL REGISTER (der USA): Rules and Regulations, EPA, Vol.44 No. 231,68624, Nr. 40 CFR, Part 141, vom 29. Novembr 1979

LAIB, R.J.: Die Toxikologie der halogenierten Kohlenwasserstoffe mit humanmedizinischen Fallbeispielen. Vortrag im Rahmen "Halogenierte Kohlenwasserstoffe in Essen, BRD. 15./16.12.1987

ÖSTERREICHISCHES Lebensmittelbuch: Kapitel B 1 "Trinkwasser" (1989).

ÖVGW: Chlorierte Kohlenwasserstoffe im Trinkwasser. ÖVGW-Forschungsvorhaben Wasser (WF1) am Institut für Wasserwirtschaft, Universität für Bodenkultur, Wien. 1. Auflage August 1985 (1 - 220) ÖVGW, Wien.

ROOK, J.J.: Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Waters. Journ. Water Treatment and Exam. 23 (1974), p.234-243.

STRENGTER, H.W.: Chlorophenol Tastes and Odors in Water Supplies of Ohio River Cities. Public Health Reports 44 (1929), 2149-2156.

Dipl.Ing. Dr. Wolfgang BOLZER
Institut für Umweltmedizin
des Gesundheitsamtes der Stadt Wien
Feldgasse 9
A-1080 Wien

VORKOMMEN UND VERHALTEN VON PESTIZIDEN IN GRUND- UND TRINKWASSER

Fritz H. Frimmel

1. EINLEITUNG

Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (PSM; Pestizide) stehen im Interessenkonflikt der nutzungsorientierten Betrachtung. Einerseits stellen sie die Grundlage einer zuverlässigen Versorgung mit Nahrungsmitteln dar, andererseits verursachen sie bei sorgloser Anwendung eine Reihe von Problemen, die besonders im Bereich des Umweltschutzes zu Besorgnis Anlaß geben. Im Mittelpunkt von Nutzen- Risiko-Betrachtungen steht zunehmend nicht mehr der Mensch, sondern das Ökosystem. Die Medienberichterstattung verursacht, da sie sich auf einen Problembereich bezieht, der für die Bevölkerung in der Regel unmeßbar und damit unfaßbar und unvorstellbar ist, häufig Verunsicherung durch Information. Der Trinkwasserbereich steht dabei naturgemäß im Brennpunkt. In der Bundesrepublik Deutschland (BRD) verwendet die öffentliche Wasserversorgung 64 % Grundwasser und 8,8 % Quellwasser. Der Norden Deutschlands (z. B. Schleswig-Holstein, Hamburg, Berlin) greift nahezu ausschließlich auf Grundwasser für die Trinkwasserversorgung zurück (BUNDESVERBAND DER DEUTSCHEN GAS- UND WASSERWIRTSCHAFT; 1986). Im Gegensatz zu den Versorgungen, die Uferfiltrat und Oberflächenwasser aus Seen, Talsperren und Flüssen verwenden, erfolgt bei den meisten Grundwassernutzern derzeit keine Wasseraufbereitung. Die Grundwasserqualität ist somit identisch mit der Trinkwasserqualität.

Die Grenzwerte für PSM sind in der Anlage 2 der Trinkwasserverordnung vom 22. Mai 1986 (BUNDESMINISTER FÜR JUGEND, FAMILIE UND GESUNDHEIT, 1986) festgelegt. Der Parameter war nicht zuletzt wegen chemisch-analytischer Probleme bis 1. Oktober 1989 ausgesetzt. Er lautet:

Anlage 2 zur Trinkwasserverordnung (Lfd. Nr. 13)

a) Chemische Stoffe zur Pflanzenbehandlung und Schädlingsbekämpfung einschließlich toxischer Hauptabbauprodukte und

b) Polychlorierte, polybromierte Biphenyle und Terphenyle

<u>Grenzwert:</u> einzelne Substanz	0,0001 mg/L
insgesamt	0,0005 mg/L
<u>zulässiger Meßfehler:</u>	0,00005 mg/L

Diese Grenzwerte sind weit im Vorfeld humantoxikologischer Relevanz angesiedelt und entsprechen dem umweltschutzpolitischen Wunsch, daß die PSM in Gewässern nicht vorhanden sein sollen (FRIESEL, MILDE, STOCK, 1987). Die kontroverse Diskussion, die um diese Grenzwerte entbrannt ist, hat vielfach den Boden der Fakten verlassen. Um so wichtiger ist es für den Gewässerschutzgedanken und die Trinkwasserversorgung, den Tatsachen und naturwissenschaftlichen Grundlagen den entsprechenden Stellenwert einzuräumen. Hierzu sind in letzter Zeit einige beachtenswerte Publikationen erschienen (QUENTIN, GRANDET, WEIL, 1987; LANDESAMT FÜR WASSER UND ABFALL NORDRHEIN-WESTFALEN, 1988; MILDE, MÜLLER-WEGENER, 1989; DEUTSCHER VEREIN DES GAS- UND WASSERFACHS, 1989).

2.-ANWENDUNG VON PESTIZIDEN

Weltweit werden zur Zeit etwa 600 Pflanzenschutzwirkstoffe vermarktet. Daneben werden ca. 150.000 bis 200.000 neue Verbindungen pro Jahr synthetisiert und geprüft (KÖHLER, 1989). Ein gutes Drittel aller jemals synthetisierten Substanzen der organischen Chemie (ca. 9 Mio) sind durch Eignungstests der Pflanzenschutzmittelindustrie gelaufen.

In der BRD werden etwa 30.000 t PSM jährlich produziert und angewandt. Die ca. 300 zugelassenen Wirkstoffe verteilen sich nach ihren Anwendungszielen auf die in Tabelle 1 genannten Bereiche.

Anwendung	%
Herbizide	62
Fungizide	24
Insektizide	7
Sonstige	7

Tabelle 1 Einsatzbereiche von PSM in der Bundesrepublik Deutschland

Der dominante Einsatz als Unkrautbekämpfungsmittel weist über den rein landwirtschaftlichen und gartenbaulichen Bereich hinaus. Straßen, Wege und Eisenbahnstrecken gehören z. B. ebenfalls zu den bedeutsamen Anwendungszielen. Von der chemischen Struktur her lassen sich die PSM in Substanzgruppen unterteilen (Tabelle 2) (FRIMMEL, 1989)

Substanzgruppe	Einsatz	Beispiel
Organo-Phosphor-Verbindungen	Insektizide	Parathion
Carbonsäurederivate	Herbizide	2,4 D
Organochlorverbindungen	Insektizide	DDT, Lindan
Triazine	Herbizide	Atrazin
Harnstoffderivate	Herbizide	Linuron

Tabelle 2 Beispiele und chemische Gruppierung von PSM

Die chemisch-physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Substanzen sind für ihr Verhalten in der Umwelt wesentlich. Entscheidende Pfade sind im Bild 1 aufgezeigt.

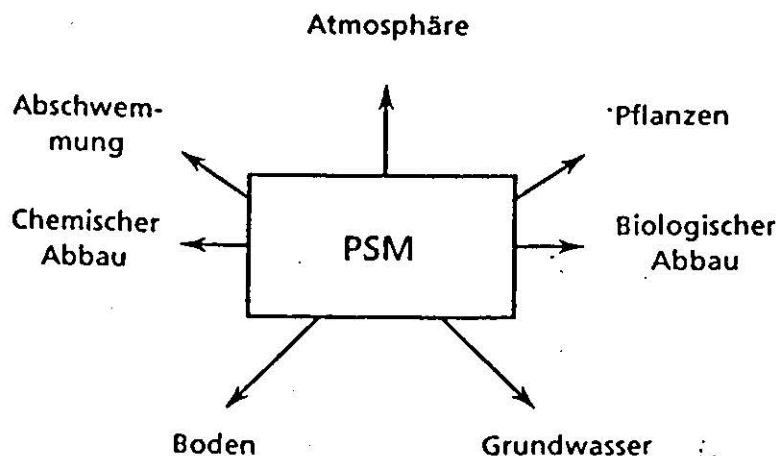


Bild 1 Verteilung von PSM in der Umwelt

3. VORKOMMEN IN GEWÄSSERN

Am meisten durch PSM gefährdet sind die Fließgewässer. Aus der industriellen Produktion und durch witterungsbedingte Abschwemmung nach großflächiger Applikation gelangen nicht unwesentliche Mengen von PSM in die Flüsse.

Die Zuordnung von Frachten zu industriellen Einleitungen und zu diffusen Quellen, die sich z. B. aus der landwirtschaftlichen Ausbringung ergeben, gelingt durch Korrelation mit produktionsspezifischen Abwasserausstößen und Starkregenereignissen. Am Beispiel des Atrazins wird im Bild 2 gezeigt, wie sich der Verlauf der Konzentrationswerte änderte, als der Haupthersteller 1986 die Produktion einstellte. Die ausbringungsspezifische Spitze im Jahr 1987 tritt deutlich hervor (KÜHN, 1988)

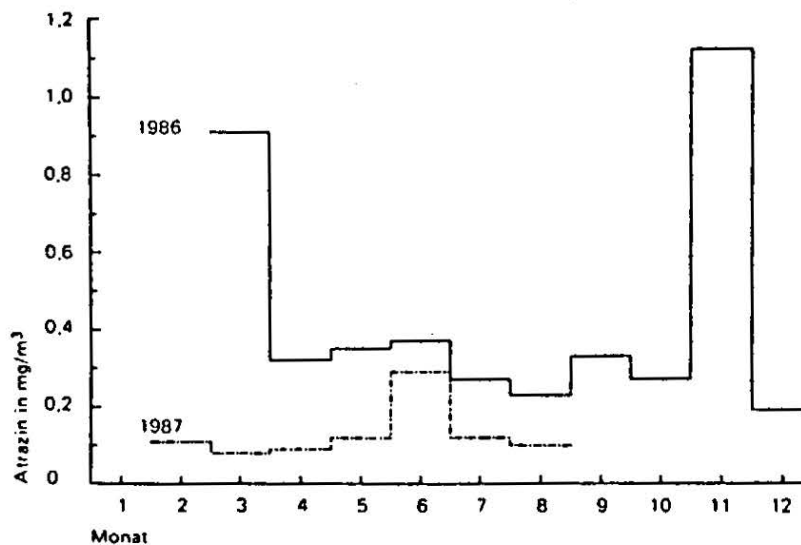


Bild 2 Konzentrationsganglinien für Atrazin im Rhein bei Karlsruhe-Maxau

Von den rund 40 Wirkstoffen, die regelmäßig in einem dreijährigen Untersuchungsprogramm am Rhein bestimmt wurden, sind die Maximalkonzentrationen und geometrischen Mittelwerte der wichtigsten Vertreter in Tabelle 3 zusammengestellt (BRAUCH, 1989)

Angaben in mg/m ³	1986		1987		1988	
	xg	max.	xg	max.	xg	max.
Atrazin	0,37	1,1	0,11	0,29	0,09	0,23
Desethylatrazin	-	-	<0,05	0,09	<0,05	0,07
Simazin	0,22	0,58	0,05	0,08	<0,05	0,13
Terbutylazin	<0,05	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,06
Ametryn	0,08	0,22	<0,05	<0,05	<0,05	0,05
Isoproturon	-	-	<0,05	0,08	<0,05	0,12
Metolachlor	0,10	0,25	0,06	0,7	<0,05	0,39
Metalaxyl	-	-	0,05	0,26	<0,05	<0,05

Tabelle 3 Geometrische Mittelwerte (xg) und Maximalkonzentrationen (max.) der im Rhein bei Karlsruhe gefundenen PSM

Der Grundwasserbereich galt lange als besonders geschützt gegen organische Mikroverunreinigungen. Die Datenerhebung im Hinblick auf den PSM-Grenzwert der Trinkwasserverordnung hat aber ergeben, daß vielfach nicht von einer generellen Schutzwirkung des Bodens ausgegangen werden kann.

Bei der landwirtschaftlichen Ausbringung ergeben sich für die herkömmlichen PSM jährliche Mengen in der Größenordnung von kg/ha. Der Großteil der PSM wird zunächst in den obersten Zentimetern der Böden festgelegt, woraus Konzentrationen der Größenordnung mg/kg resultieren. Zu tieferen Bodenschichten hin nehmen die Konzentrationen rasch ab. Die Einschwemmung liefert hier Werte von $\mu\text{g}/\text{kg}$, was zu Konzentrationen von $\mu\text{g}/\text{l}$ im Sickerwasser führt. Diese Anhaltswerte müssen für unterschiedliche Böden differenziert betrachtet werden. So zeichnen sich stark humushaltige Böden durch ihre hohe Sorptionskapazität aus. Tonige Bodenschichten sorgen mit ihrer geringen Wasserdurchlässigkeit (geringe k_f -Werte) in Staubereichen für relativ hohe Verweilzeiten. Schotter mit großer Oberfläche und Porenräumen führen ebenfalls zu relativ langsamen Wanderungsgeschwindigkeiten, während klüftiger Untergrund und Karst sehr rasche Transportvorgänge bewirken. Die für die Einstellung von Sorptions- und Reaktionsgleichgewichten in der Regel zu kurzen Aufenthaltszeiten führen hier dazu, daß hohe Konzentrationen durchaus in beachtliche Tiefen vorstoßen können.

Die im Auftrag zahlreicher Wasserwerke durchgeführten Untersuchungen erbrachten die in Tabelle 4 zusammengestellten Werte (FRIMMEL, BRAUCH, 1989)

Wirkstoff	Grundwasser mg/m ³
Atrazin	< 0,01 - 1,9
Desethylatrazin	< 0,01 - 1,0
Simazin	< 0,01 - 1,0
Terbutylazin	< 0,01 - 0,05
Chlortoluron	-
Isoproturon	< 0,05 - 0,24
Methabenzthiazuron	-
Metazachlor	< 0,01 - 0,58
Metolachlor	< 0,01 - 0,38
Pendimethalin	< 0,01 - 0,05
MCPA	0,05
Mecoprop	< 0,05 - 1,0
Dichlorprop	< 0,05 - 0,10

Tabelle 4 Konzentrationsbereiche von PSM in Grundwässern ausgewählter Regionen

Generell kann festgestellt werden, daß insbesondere Atrazin sowie teilweise auch Simazin häufig in Grund-, Quell- und Brunnenwässern gefunden wurden. Die Gehalte des Metaboliten Desethylatrazin lagen z. T. noch höher als die entsprechenden Werte von Atrazin. Hier scheint sich ein aus Anwendung und Abbau resultierendes, für die derzeitige Situation charakteristisches Muster abzuzeichnen. Daneben konnten in Grundwässern vereinzelt auch Spuren von weiteren PSM wie Terbutylazin, Metazachlor, Metolachlor etc. nachgewiesen werden. In einzelnen Brunnenwässern wurden z. T. sehr hohe Konzentrationen (bis zu 5 - 10 µg/l) von verschiedenen PSM-Wirkstoffen festgestellt, die jedoch vermutlich auf unsachgemäße Anwendung oder auch illegale Restbeseitigung der Spritzbrühen zurückzuführen sind.

Von den bislang nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen gehört der überwiegende Teil zu den Herbiziden (PSM gegen Unkräuter), die nicht nur in der Landwirtschaft, sondern auch mit z. T. hohen Aufwandmengen zur Un-

krautbekämpfung auf Gleisanlagen, an Wegen, in Baumschulen und Forstanlagen eingesetzt werden.

Eine interessante Zusammenstellung der PSM-Funde in Grundwässern ist bei Haberer et al. zu finden (Tabelle 5). Sie spiegelt die unterschiedliche Anwendung von Wirkstoffen in den Bundesländern der BRD wider.

Substanz	BW	BY	HE	NW	NS	RP	SH
Atrazin	+	+	-	+	+	(x)	+
Bentazon	(x)	(x)	-	+	-	(x)	-
Clopyralid	-	-	-	-	-	-	+
MCPA	-	-	-	-	-	+	-
Mecoprop	+	-	-	(x)	-	(x)	-
Simazin	(x)	(x)	+	+	-	(x)	-
Terbuthylazin	-	-	-	+	-	-	-
2,4,5-T	+	-	-	-	-	-	-
1,2-Dichlorpropan	-	-	-	-	-	-	+
1,3-Dichlorpropen	+	-	-	-	+	-	+

BW Baden-Württemberg; BY Bayern; HE Hessen; NW Nordrhein-Westfalen; NS Niedersachsen; RP Rheinland Pfalz; SH Schleswig-Holstein + > 0,5 µg/L; (x) > 0,1 µg/L

Tabelle 5 PSM-Funde im Grundwasser (nach Haberer et al., 1988)

4. REAKTIONEN IN GEWÄSSERN

Die Reaktionen der PSM in Gewässern lassen sich im wesentlichen den in Tabelle 6 gezeigten Bereichen zuordnen.

- Hydraulische Verteilung (Dispersion)
- Adsorption
- Hydrolyse
- Photochemischer Ab- und Umbau
- Biologische Anreicherung
- Bioabbau

Tabelle 6 Reaktionen von PSM in Gewässern

Während die photochemischen Reaktionen vor allem auf die photische Zone von Oberflächengewässern beschränkt sind und die Anreicherung in Organismen hauptsächlich in Flüssen und Seen zu beobachten ist, werden alle anderen Reaktionen auch im Grundwasser ablaufen. Eine scharfe Abtrennung der Reaktionstypen voneinander ist in der Regel nicht möglich.

Aus Laboratoriumsversuchen können Informationen über die Abbaubarkeit von PSM erhalten werden. So wurden z. B. mit Testfiltern, die mit granulierter Aktivkohle beladen waren, die in Bild 3 gezeigten relativen Halbwertszeiten für einige PSM bestimmt (FRIMMEL ET AL., 1988). Die Ergebnisse können jedoch nach dem derzeitigen Kenntnisstand nicht unmittelbar auf Natursysteme wie z. B. Grundwasserleiter und Uferfiltratstrecken übertragen werden.

Von besonderer Bedeutung und daher auch in der Trinkwasserverordnung genannt sind die Abbauprodukte (Metaboliten). Es gibt Hinweise darauf, daß einige aus toxikologischer Sicht mindestens ebenso bedenklich sind wie ihre Ausgangsverbindungen.

In Bild 4 ist der Abbau von Atrazin dargestellt (FRIMMEL, 1989).

5. TRINKWASSERAUFBEREITUNG

Als effektivste Stufe der Wasseraufbereitung zur Entfernung von PSM gilt derzeit die Aktivkohlefiltration (SONTHEIMER ET AL, 1985; BRAUCH, 1989). In Bild 5 sind die Adsorptionsisothermen für Atrazin, Desethylatrazin und Simazin dargestellt.

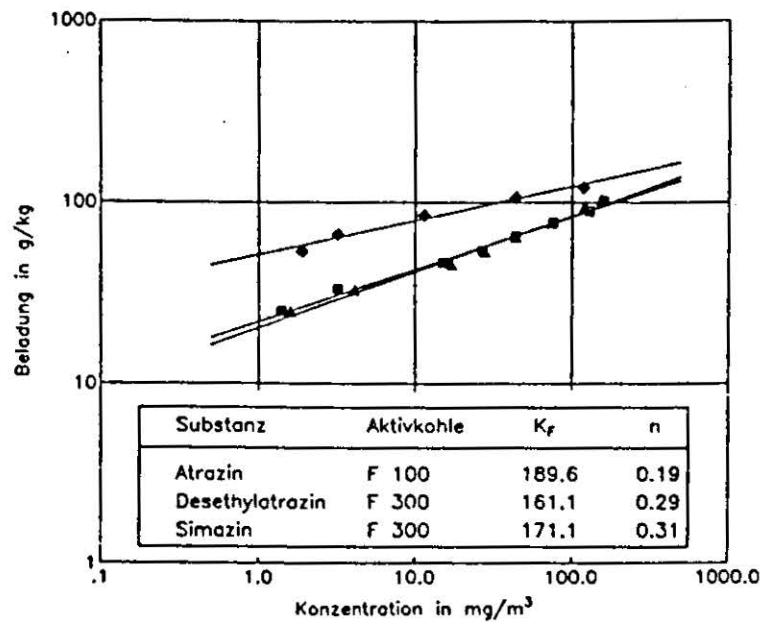


Bild 5 Adsorptionsisothermen von Atrazin, Desethylatrazin und Simazin an Aktivkohle (F300) (nach FRIMMEL und BRAUCH, 1989)

In der Praxis der Wasseraufbereitung ist jedoch zu beachten, daß andere organische Wasserinhaltsstoffe, wie z. B. Huminstoffe, die Adsorptionsgleichgewichte maßgeblich beeinflussen (BALDAUF, 1989) (Bild 6). Die Filterlaufzeiten werden dadurch nachteilig beeinflußt, und es ist ein erhöhter analytischer Kontrollaufwand erforderlich, um die Funktionsfähigkeit der Filter zu kontrollieren.

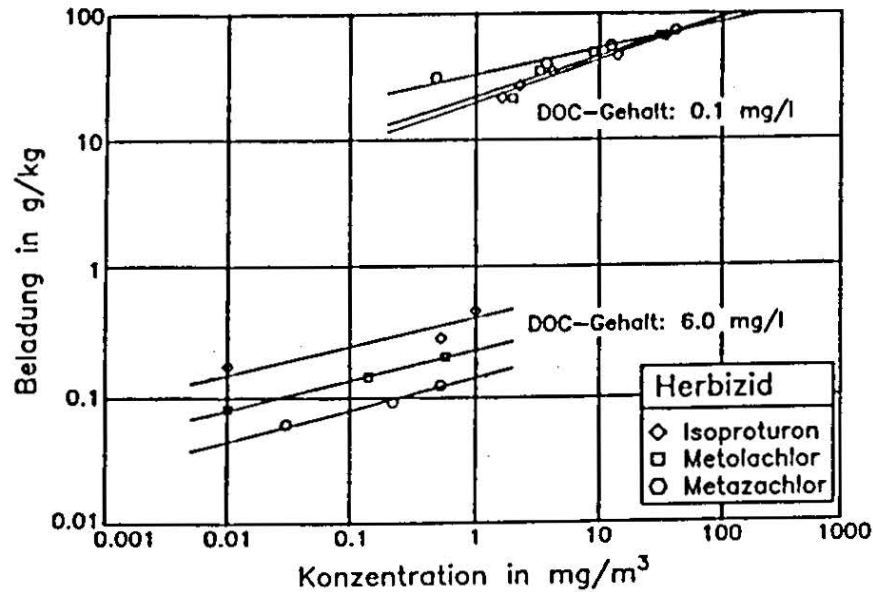


Bild 6 Gleichgewichtsisothermen verschiedener Herbizide an Pulverkohle GW

6. -AUSBLICK

Viele Wasserversorgungsunternehmen, vor allem auch kleinere Betriebe, sind durch die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung in Bedrängnis gekommen. Eine rasche Abhilfe ist wegen des konservativen Charakters des Grundwasserbereichs nicht zu erwarten.

Bei einem griffigen Sanierungskonzept darf nicht die Reparatur des gewonnenen Wassers im Mittelpunkt stehen, sondern es muß das Problem bei der Wurzel angepackt werden, d. h. der Verursachung muß entgegengewirkt werden. Hierzu hat eine Überdenkung der Praxis der Schutzgebietsausweisung und der Gepflogenheiten der landwirtschaftlichen Nutzung zu erfolgen. Es wird sich zeigen, ob der Gesetzgeber bereit ist, die in den Grenzwerten festgelegten Zielsetzungen konsequent im Gewässerschutz zu verfolgen. Ganz sicher wird bis zu einem spürbaren Greifen von Maßnahmen jedoch viel Zeit vergehen. Um sie zu überbrücken, wird man mancherorts um eine Aufbereitung nicht umhin kommen oder zumindest eine Ausnahmeregelung treffen, die für die

Durchführung eines Sanierungsplanes gilt. Die Trinkwasserkommission des Bundesgesundheitsamtes empfiehlt dazu eine Untersuchung auf 22 "prominente" PSM und ihre Hauptabbauprodukte (BUNDESGESUNDHEITSAMT, 1989). Ferner liegt ein Katalog von 90 PSM und ihren toxischen Hauptabbauprodukten vor, die bei Grenzwertüberschreitungen in vier Kategorien (A bis 0,001 mg/L; B bis 0,003 mg/L; C bis 0,005 mg/L; D bis 0,010 mg/L) eingeteilt sind. Sie gelten für die Sanierungsphase, die zehn Jahre nicht überschreiten sollte. Die Gesundheitsbehörden sind bei diesen Aktionen federführend und werden einen Strom an PSM-Problemen in geregelte Bahnen zu lenken haben.

Literatur

- BALDAUF, G.: Aufbereitung von PSM-haltigen Rohwässern.
In: Deutscher Verein des Gas- und Wasserfachs (DVGW) (Herausg.): Pflanzenschutzmittel im Wasser. DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 65, S. 109-142 (1989)
- BRAUCH, H.-J.: Pflanzenbehandlungsmittel und Halogenkohlenwasserstoffe sowie deren Abbauprodukte
DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 205, S. 11-1 bis 11-18 (1989)
- BRAUCH, H.-J.: Zusammenfassender Bericht über das dreijährige Sonderuntersuchungsprogramm der AWBR.
In: Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein (AWBR), Jahresbericht 1988, Bd. 20, DVGW-Forschungsstelle, Universität Karlsruhe, 1989
- Bundesgesundheitsamt: Empfehlung zum Vollzug der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) vom 22.05.1986; Maßnahmen gemäß §§ 4, 10, 13 und 19 TrinkwV mit chemischen Stoffen zur Pflanzenbehandlung und Schädlingsbekämpfung einschließlich toxischer Hauptbauprodukte (PBSM), Anlage 2 Nr. 13 Buchstabe a zur TrinkwV. Entwurf vom 31.05.1989
- Bundesverband der deutschen Gas- und Wasserwirtschaft e. V. Bonn: 98. Wasserstatistik Bundesrepublik Deutschland; Berichtsjahr 1986
- Der Bundesminister für Jugend, Familie und Gesundheit: Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung - TrinkwV) vom 22. Mai 1986
BGBI. I, S. 760 (1986)

- Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches (DVGW) (Herausg.): Pflanzenschutzmittel im Wasser
DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 65, Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Bonn 1989
- FRIESEL, P., MILDE, G., STOCK, R.: Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (PSM) im Trinkwasser und Grundwasser. In: Aurand, K. et al. (Herausg.): Die Trinkwasserverordnung
Erich Schmidt Verlag, Berlin 1987
- FRIMMEL, F. H.: Verhalten von Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln (PSM) in der Umwelt.
In: Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches (DVGW) (Herausg.): Pflanzenschutzmittel im Wasser. DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 65, S. 17-32 (1989)
- FRIMMEL, F. H., BRAUCH, H.-J.: Verhalten ausgewählter Pflanzenschutzmittel im Grund- und Trinkwasserbereich.
In: Pflanzenschutzmittel und Grundwasser. Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Bd. 79, S. 481-500. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart 1989
- FRIMMEL, F. H., HABERER, K., QUENTIN, K.-E.: Ermittlung der Belastung von Fließgewässern mit organischen Heteroverbindungen
DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 107, 65-80 (1988)
- HABERER, K., NORMANN, W., SCHMITZ, M.: Pflanzenschutzmittel aus der Sicht der öffentlichen Wasserversorgung, Teil 1: Vielfalt der Eigenschaften, Anwendungen und des Verhaltens von Pflanzenschutzmitteln in Boden und Wasser. Wasser + Boden 40 (1988), Teil 2: Gefährdung von Gewässern und Trinkwasser durch Pflanzenschutzmittel. Wasser + Boden 40 (1988)
- KÖHLER, E.: Chemie - Beiträge zur Problemlösung.
In: Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches (DVGW)

(Herausg.): Pflanzenschutzmittel im Wasser. DVGW- Schriftenreihe Wasser Nr. 65, S. 7-16 (1989)

KÜHN, W.: Der Beitrag aus diffusen Quellen zur Verunreinigung des Rheins

11. Arbeitstagung der Internationalen Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet (IAWR) vom 20. bis 23. Oktober 1987, S. 77-91, Amsterdam 1988

Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen (LWA) (Herausg.):

Pestizide im Gewässer

LWA-Materialien Nr. 2/88, Düsseldorf 1988

MILDE, G., MÜLLER-WEGENER, W. (Herausg.): Pflanzenschutzmittel und Grundwasser; Bd. 79

Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart 1989

QUENTIN, K.-E., GRANDET, M., WEIL, L.: Pestizide und Trinkwasser-Verordnung

DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 53, ZfGW-Verlag, Frankfurt 1987

SONTHEIMER, H. et al.: Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung. DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, 1985

O. Prof. Dr. F. H. Frimmel
Engler-Bunte-Institut der
Universität Karlsruhe
Richard-Willstätter-Allee 5
D-7500 Karlsruhe 1

**Grenz- und Richtwerte für Schadstoffe in Österreich und deren
Einhaltung an ausgewählten Beispielen**

Dr.F. SCHÜLLER

Einleitung:

Der Mensch hat seit seinem Erscheinen Veränderungen auf diesem Planeten hervorgerufen. Unendlich langsam zuerst, anwachsend in den ersten Zivilisationen und in stürmischer Entwicklung seit dem Siegeszug von Technik und Wissenschaft. Diese Veränderungen bewirkten Eingriffe in die Welt der anderen Lebewesen - eines der besten Beispiele ist die Entwicklung von Urwald und Ursteppe zur großflächigen Agrarwirtschaft - und Beeinflussung der Gleichgewichte - am besten beschrieben mit der Zunahme der Entropie. Als Beispiel für die Gleichgewichtsbeeinflussungen sei der Weg der Metalle von der Erzlagerstätte bis zur Kleinverteilung in Haushalt, Landwirtschaft, Industrie und Gewerbe angedeutet.

Die Beherrschung dieser Veränderungen um der Maßlosigkeit vorzubeugen, bedarf des Einsatzes fester Regeln. So wie das Leben der Menschen untereinander ohne Regeln, in diesem Fall die Gesetze, auf Dauer nicht existieren kann, ohne sich im Chaos aufzulösen, kann auch das Leben der Menschen mit der Natur - sei es die anderen Lebewesen oder sei es Wasser, Luft und Boden, nicht ohne diese festen Regeln auskommen. Teil dieser Regeln ist sicherlich die Festlegung von Grenz- und Richtwerten für die Beeinflussungsgrößen die vom Menschen ausgehen, z.B. auf die Welt des Wassers. Damit ergibt sich auch die Sinnhaftigkeit der Festlegung solcher Werte. Die Natur, nicht frei und vor allem nicht den Wechselbädern menschlicher Tiraden unterworfen, sondern nur den Naturgesetzen, benötigt die Zahl, den Wert, die Größe im physikalischen Sinne. Daher sollen Zahlenwerte solcher Richt- und Grenzwerte nicht der Welt der Phantasie, des Traumes und des Wunschdenkens zugeordnet werden, sondern ausschließlich den Ergebnissen exakter Naturwissenschaften unter Berücksichtigungen aller Kreisprozesse. Verläßt man diesen Weg - auch im Sinne oft weltfremder Ethik und Aesthetik kann Sinn in Unsinn umschlagen.

Aus der Natur der Sache ist bei der Festlegung und Anwendung solcher Werte im Bereich Wasser die Vielfalt des Wassers zu bedenken. Wasser als eine der Grundlagen des Lebens birgt fast unüberschaubare Möglichkeiten der Nutzung durch den Menschen. Verschiedene Nutzungen haben verschiedene Ansprüche. Die wichtigsten Nutzungen sind dabei zweifellos Wasser als Trinkwasser und Wasser in Industrie und Gewerbe. Jede Nutzung schließt Veränderung ein, aus Wasser entsteht Abwasser, das die Gewässer beeinflusst - vom Strom bis zum Grundwasser - und so auch den Lebensraum Wasser beeinträchtigt.

Somit sind vor allem Kriterien festzulegen für die Sachgebiete Trinkwasser, Abwasser und für die Gewässer selbst. Um noch einige weitere aufzuzählen seien das Badewasser, Kühlwasser und Wasser für den Kesselbetrieb genannt, die ebenfalls solcher Kriterien bedürfen. Aus dieser Verschiedenheit der Nutzungen, der erforderlichen Reinheit der Gewässer und den variablen Ansprüchen ergibt sich auch die Verschiedenheit der Kriterien, die Verschiedenheit der Richt- und Grenzwerte.

Wozu nun überhaupt Richt- und Grenzwerte?

Die Grenzwerte sind fast immer auf den Menschen bezogen, auf das Leben des Menschen und seine Gesundheit. Toxikologie und alle Arten von möglichen Krankheiten durch den Genuß von Wasser stehen im Vordergrund der Grenzwertfestlegung. Anders die Richtwerte - sie sind überwiegend entweder auf Materialfragen bezogen (wie z.B. viele Richtwerte für Trinkwasser) oder auf Fragen des Lebensraumes Wasser (wie z.B. viele Richtwerte für Abwasser). In der "Philosophie" der Festlegung ob Grenz- oder Richtwert, resultiert somit eigentlich wieder der Mensch als Maß aller Dinge. Daneben sei hier noch die Erwähnung angebracht, daß Richtwerte auch einen Signalcharakter aufweisen können, als Beispiel soll die Indikatorfunktion des Nitritgehaltes angeführt sein.

Österr. Regelungen für Grenz- und Richtwerte im Bereich des Wassers

An österr. Regelungen sind derzeit folgende Richtlinien und Normen vorhanden:

Für Trinkwasser: ÖNORM M 6250, öffentl. Trinkwasserversorgung "Anforderungen an die Beschaffenheit des Trinkwassers", März 1986
Erlaß des Bundesministers für Gesundheit und Umweltschutz vom 10.8.1984 "Regelungen für Trinkwasser"
Codex Alimentarius Austriacus, Kapitel Trinkwasser, Juli 1989

Für Abwasser: Richtlinien für die Begrenzung von Abwasseremissionen, Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, September 1981.
Branchenspezifische Richtwerte für die Ableitung von Abwässern aus Betrieben in öffentliche Abwasseranlagen in diversen ÖNORMEN.
Regelblätter des ÖWWV

Für Badegewässer: ÖNORM M 6230

Für Badewasser in künstlichen Freibekkenbädern und Hallenbädern:
ÖNORM 6215

Für Fließgewässer: vorläufige Richtlinien für die Begrenzung von Immissionen in Fließgewässern, BM f. Land- und Forstwirtschaft, Februar 1987

Für andere Nutzungszwecke für Wasser wie z.B. Wasser für die Fischerei, Wasser für die verschiedenen Sparten der Industrie bestehen keine österr. Regelungen, doch kann hier auf entsprechende Regeln der EG, oder z.B. bei den Anforderungen für den Betrieb von Kesselanlagen auf Richtlinien des VGB (Verein der Großkesselbesitzer) zurückgegriffen werden.

Die Festlegung von Werten für die Qualität von Wasser richtet sich immer nach dem Anwendungszweck und es sind bezogen auf einen Parameter daher oft beträchtliche Unterschiede zu beobachten.

Für Trinkwasser sind die Grenz- und Richtwerte, soweit sie chemischer Natur sind, aus den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.

Tabelle 1

Anorganische Stoffe, Grenz- und Richtwerte für Trinkwasser

<u>Grenzwerte</u>		<u>Richtwerte</u>	
Arsen	0,05 mg/l	Aluminium (gelöst)	0,1 mg/l
Blei	0,05 mg/l	Bor	1,0 mg/l
Cadmium	0,005 mg/l	Eisen (gesamt)	0,1 mg/l
Chrom (gesamt)	0,05 mg/l	Kupfer	0,1 mg/l
Fluorid	1,5 mg/l	Mangan	0,05 mg/l
Quecksilber	0,001 mg/l	Natrium	50 mg/l
Sulfat (als SO_4)	250 mg/l	Nickel	0,1 mg/l
		Sauerstoffsättigung	50 %
		Zink	3,0 mg/l
		Nitrit	0,01 mg/l
		pH-Wert	6,5 - 8,5

Richtwerte für Verunreinigungs-
indikatoren

Ammonium (als NH_4)	0,05 mg/l
Chlorid	100 mg/l
Kaliumpermanganat- verbrauch	8,0 mg/l
Phosphat (als PO_4)	0,3 mg/l
Kalium	20 mg/l

Tabelle 2

Organische Stoffe, Grenz- und Richtwerte für Trinkwasser

leichtflüchtige halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe
(Summenwert) 30 µg/l

Sonderregelungen für Einzelsubstanzen:

1,1-Dichlorethen	0,3 µg/l
Tetrachlormethan	3,0 µg/l
1,2-Dichlorethan	10 µg/l
Tetrachlorethen	10 µg/l

Benzol 10 µg/l

Toluol 20 µg/l

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (berechnet als Kohlenstoff) 0,2 µg/l

Mineralölsubstanzen (aliphatische Kohlenwasserstoffe) 0,1 mg/l

Anionaktive Tenside (als TBS) 0,1 mg/l

polychlorierte Biphenyle (PCBs) 0,1 µg/l

Pestizide (Auswahl)

Atrazine 2,0 µg/l

Aldrin und Dieldrin 0,03 µg/l

DDT, DDE, TDE und deren Isomere 1 µg/l

Hexachlorbenzol 0,01 µg/l

Lindan 3,0 µg/l

Pentachlorphenol 10 µg/l

Methoxychlor 30 µg/l

Daneben sind für Trinkwasser noch Grenz- und Richtwerte für die mikrobiologische und radiologische Qualität vorhanden.

Für Abwasser bestehen neben den allgemeinen Emissionswerten, die aus den Tabellen 3 und 4 zu entnehmen sind, noch die Richtwerte verschiedener ÖNORMEN, wobei als Beispiel für die anorganischen Parameter Werte aus Tabelle 5 ersehen werden können.

Tabelle 3

Emissionswerte für Abwassereinleitungen des BM für Land- u. Forstwirtschaft
mit festgelegten Richtwerten für Einleitung in ein Gewässer bzw. in die öffentliche
Kanalisation

Allgemeine u. anorgan. Parameter

1) Allgem. Werte

Temperatur °C	30
absetzbare Stoffe ml/l	0,3/10
pH-Wert	6,5 - 8,5/6,5 - 9,5

Zinn mg/l Sn 2,0/2,0

Aktivchlor mg/l Cl₂ 0,2/3,0

Ammonium im Einzelfall festzulegen

Chlordioxid mg/l ClO₂ 0,1/-

Chloride mg/l Cl i. Einzelfall festzulegen

Cyanide mg/l CN 0,1/1,0

Fluoride mg/l F 10/20

Nitrate mg/l NO₃ i. Einzelfall festzulegen

Nitrite mg/l NO₂ 5,0/30

Phosphate mg/l P i. Einzelfall festzulegen

Sulfate mg/l SO₄ i. Einzelfall festzulegen

Sulfide mg/l S 0,1/1,0

Sulfite mg/l SO₃ 1,0/10

2) Anorgan. Stoffe

Aluminium	mg/l Al	10 (dr. ABS begrenzt)
Arsen	mg/l As	0,1/0,1
Barium	mg/l Ba	10/10
Blei	mg/l Pb	1,0/1,0
Bor	mg/l B	ist festzulegen
Cadmium	mg/l Cd	0,1/0,1
Chrom-III	mg/l Cr	2,0/2,0
Chrom-VI	mg/l Cr	0,1/0,1 - 0,5
Eisen	mg/l Fe	2,0/klärtechn. begrenzt)
Kobalt	mg/l Co	2,0/2,0
Kupfer	mg/l Cu	1,0/1,0
Nickel	mg/l Ni	2,0/2,0
Quecksilber	mg/l Hg	0,01/0,01
Silber	mg/l Hg	0,1/0,1
Zink	mg/l Zn	3,0/3,0

Tabelle 4

Emissionswerte für Abwassereinleitungen des BM f. Land- und Forstwirtschaft mit festgelegten Richtwerten für die Einleitung in Gewässer und öffentliche Kanalisation

Organische Parameter

Gesamter organischer Kohlenstoff mg/l C	25/-
Chemischer Sauerstoffbedarf mg/l O ₂	75/-
BSB ₅ mg/l O ₂	20/-
Verseifbare Fette und Öle mg/l	20/100
Gesamte Kohlenwasserstoffe mg/l	10/20
Chlorierte Lösungsmittel mg/l Cl	0,1/0,5
Phenole mg/l	0,1/20
Summe aller Detergenzien	2,0/-

Tabelle 5

Richtwerte verschiedener ÖNORMEN anorgan. Parameter (Auswahl) Einleitung in Vorfluter
Werte in mg/l

ÖNORM	pH-Wert	Eisen	Cr-III	Cr-VI	Nickel	Barium	Zink	Cadmium	Blei	Kupfer	Zinn
M 6202	6,5 - 9,5	2,0	2,0	0,1	2,0	10,0	-	-	-	-	-
M 6203	6,5 - 9,0	2,0	2,0	0,5	3,0	10,0	3,0	1,0	1,0	1,0	2,0
M 6204	6,0 - 9,5	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M 6205	6,5 - 9,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M 6206	6,5 - 9,0	2,0	4,0	0,5	-	-	-	-	-	-	-
M 6207	6,5 - 9,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M 6208	6,5 - 9,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M 6209	6,0 - 9,5	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-
M 6210	6,5 - 9,0	-	2,0	0,5	-	-	-	-	-	1,0	-
M 6211	6,5 - 9,5	-	-	-	-	-	3,0	-	-	-	-
M 6212	6,5 - 9,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M 6221	6,5 - 9,0	-	-	0,5	2,0	-	-	0,1	1,0	-	-
M 6223	6,0 - 9,0	2,0	2,0	-	-	-	-	-	-	-	2,0
M 6224	6,5 - 9,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M 6227	6,5 - 9,5	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-

Für die Badegewässer, deren Güte in der ÖNORM 6230 enthalten ist, stellen sich folgende chemische und physikalische Anforderungen an die Wasserbeschaffenheit. Tabelle 6 zeigt diese Anforderungen und zwar im Vergleich zum Trinkwasser.

Tabelle 6

Anforderungen an die Wasserbeschaffenheit der Badegewässer
(physikalische und chemische Anforderungen)

Badegewässer	Trinkwasser
Mindestsichttiefe 1,5 m	-
pH-Wert 5,5 - 9,0	6,5 - 8,5 (Richtwert)
Sauerstoff (gesamte Wassermasse) mind. 60% Sättigung	mind. 50% Sättigung (Richtw.)
Gesamtphosphor 0,1 mg/l P (in Fließgewässern)	0,3 mg/l (ber. als PO_4)
Ammonium (als NH_4) 0,2 mg/l	0,05 mg/l (Richtwert)
Arsen 0,05 mg/l	0,05 mg/l (Grenzwert)
Blei 0,05	0,05 mg/l (Grenzwert)
Cadmium 0,01	0,005 mg/l (Grenzwert)
Chrom-(VI) 0,05 (Gesamtchrom)	0,05 mg/l (Grenzwert)
Quecksilber 0,001	0,001 mg/l (Grenzwert)
Oxidierbarkeit <25,0 mg/l $KMnO_4$)	8 mg/l $KMnO_4$ (Richtw)
Mineralölprodukte kein Geruch	0,1 mg/l (Grenzwert)

Man ersieht daraus, daß bei Badegewässern die Anforderungen meist mit den Trinkwasseranforderungen vergleichbar sind, zumindest was die Schadstoffe (wie z.B. die Schwermetalle) betrifft.

Anforderungen an das Beckenwasser in künstlichen Freibekkenbädern und Hallenbädern zeigt Tab. 7, wobei wiederum ein Vergleich mit Trinkwasser vorgenommen wird.

Tabelle 7

Ausgewählte chemische und physikalische Anforderungen
an das Beckenwasser von künstlichen Freibekkenbädern
im Vergleich zum Trinkwasser

	Beckenwasser	Trinkwasser
Oxidierbarkeit	≤ 3 mg/l Über dem Wert des aufbereiteten Wassers	8
ph-Wert	7,0-8,0	6,5-8,5
Aluminium	0,1 mg/l	0,1 mg/l
Eisen	0,02 mg/l	0,05 mg/l
Ammonium	0,2 mg/l	0,05 mg/l
Chloride	100 mg/l	100
Nitrat* (als NO ₃)	20 mg/l	
freies wirks.Chlor	0,3-0,6 mg/l (bei pH 0,5-7,6)	50 (100)* mg/l max. 0,3 mg/l (bei Verbraucher)

* in ÖNORM M 6250 festgelegt

In Tabelle 8 sind nun Anforderungen an einige Schadstoffe für die verschiedenen Wasserverwendungen dargestellt.

Tabelle 8

Begrenzungen für Schadstoffe in Trinkwasser,
Abwasser und Badegewässer

	AW (bei Ein- leitung in einen Vorfluter)	TW	BW	AW/TW
Arsen mg/l	0,1	0,05	0,05	2
Blei mg/l	1,0	0,05	0,05	20
Bor mg/l	festzulegen	1,0	-	-
Cadmium mg/l	0,1	0,005	0,01	20
Chrom-(III)	2,0	0,05 **	0,05 ***	40
Nickel	2,0	0,1	-	20
Quecksilber	0,01	0,001	0,001	10
Fluorid	10,0	1,5	-	6,7
Nitrite (als NO ₂)	5,0	0,01 ****	-	500
chlorierte Lösungsmittel	0,1 *		-	
Summe aller Deter- gentien	2,0 *		-	

* gemessen als Cl ** als Gesamtchrom **** als Richtwert für Verunreinigungen

*** als Chrom-(VI)

Einhaltung der Richt- und Grenzwerte; Beispiele

Wie steht es nun mit der Einhaltung dieser Richt- und Grenzwerte in Österreich.

Zu dieser Frage ist immer wieder die Entscheidung zu treffen, inwieweit das menschliche Einwirken zu Überschreitungen dieser Werte führt, oder ob sie von Natur aus gegeben sind.

Bei den meisten anorganischen Parametern ist ein natürlicher Pegel vorhanden, bei den organischen Parametern ist es dagegen eher umge-

kehrt.

Als Beispiel für die anorganischen Wasserinhaltsstoffe seien einige Schwermetalle angeführt. Die Erfassung ihres natürlichen Pegelwertes ist lediglich vom Analysenverfahren abhängig, da heute die Analysengrenzen sehr tief liegen. Tabelle 9 veranschaulicht die gegebenen Verhältnisse für Österreich (in speziellem Ostösterreich).

Tabelle 9

Grenzwerte für Schwermetalle und natürliche Pegelwerte

	GW Trinkwasser	Natürl. Pegel* Literatur	Natürl. Pegel Ostösterreich
Arsen (mg/l)	0,05	0,0005-0,002	0,0001-0,005
Blei (mg/l)	0,05	0,001-0,06	bis 0,002
Cadmium (mg/l)	0,005	-	bis 0,0002
Chrom (mg/l)	0,05	0,001-0,01	bis 0,002
Nickel (mg/l)	0,1	0,004	bis 0,005
Quecksilber (mg/l)	0,001	0,0001	< 0,0001
Thallium µg/l	-	0,01-1,0	< 1,0
Zink mg/l	3,0	bis 0,01	bis 0,01

* Aus Metalle in der Umwelt; herausgegeben von E. Merian,
Verlag Chemie 1984

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß bei den Schwermetallen zwischen natürlichen Pegelwerten und Grenzwerten noch ein weiter Bereich liegt. Bei weiterer Tendenz zur Herabsetzung dieser Werte könnte jedoch die Grenze erreicht werden, wo sich die Natur ohnehin bewegt und die Unterschreitung der natürlichen Gehalte erscheint wenig sinnvoll.

Nitrat:

Anders verhält es sich bei diesem Wasserinhaltsstoff. Der natürliche Pegelwert aus dem Regenwasser und aus dem biologischen natürlichen Abbau der Pflanzen- und Tierwelt kann auch hier durchaus 10 mg/l NO_3 erreichen. Durch die Überdüngung und durch die Intensivlandwirtschaft werden heute jedoch Werte erreicht, die weit über das natürliche Maß hinausgehen. In Weinbaugebieten, wo die höchsten Nitratwerte zu finden sind, können vereinzelt Werte bis zu 500 mg/l NO_3 gemessen werden. Hier klafft die Schere zwischen Grenzwert (für Trinkwasser) und tatsächlich gefundenen Werten weit auseinander und so steht in anorganischer Hinsicht das Nitratproblem heute berechtigt im Vordergrund der Wasserqualität.

An Beispielen der organischen Seite sei das heute weit verbreitete Vorkommen von halogenierten Kohlenwasserstoffen im Grundwasser erwähnt. Weite Bereiche sind mit dieser Substanzklasse kontaminiert. Neben den Gebieten wo der Grenzwert ($30 \mu\text{g/l}$) überschritten ist, finden sich noch weite Bereiche wo halogenierte Kohlenwasserstoffe unterhalb des Grenzwertes zu ermitteln sind. Neben Trichlorethen, Tetrachlorethen und 1,1,1-Trichlorethan können noch Trichlorfluormethan und Dichlordifluormethan gefunden werden. Andere Verbindungen, wie z.B. Tetrachlormethan sind dagegen nur in vereinzelten Fällen zu beobachten.

Kohlenwasserstoffe dagegen finden sich meist nur örtlich nach Unfällen. Vor allem die aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol und Toluol mit ihren niedrigen Grenzwerten konnten nur vereinzelt im Bereich alter Deponien ermittelt werden. Auch bei den Kohlenwasserstoffen besteht so etwas wie ein natürlicher Pegel, da vorallem beim Abbau pflanzlicher Substanz (Blätter udgl.) aliphatische Kohlenwasserstoffe entstehen können (bis zu einer Größenordnung von $0,2 \text{ mg/l}$).

Bei der Beurteilung von organischen Substanzen in Hinblick auf Grenz- und Richtwerte ist daher ebenfalls in wenigen Fällen auf die natürlichen Gegebenheiten zu achten.

Richt- und Grenzwerte im Lichte des notwendigen Bedarfes:

Bei der Festlegung von Grenz- und Richtwerten ergibt sich auch die interessante Frage der essentiellen und nichtessentiellen Elemente. Dies trifft vorallem auf die anorganischen Parameter zu. So sind u.a. die Elemente Chrom, Kobalt, Eisen, Jod, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Selen, Zink und Zinn als essentiell anzusehen. Tabelle 10 veranschaulicht Grenz- (Richt-)Werte für Wasser und tägliche erforderliche Zufuhr.

Tabelle 10

	Zufuhr mg/d	GW(RW) für Trinkwasser in mg/l	% (2 1)
Eisen	10 ♂ , 18 ♀	0,1	2,0
Zink	15	3,0	40
Mangan	2,5-5,0	0,05	2-4
Kupfer	2-3	0,1	6-10
Chrom	0,05-0,2	0,05	25-100
Nickel	-	0,1	-

Dies zeigt, daß für verschiedene Schwermetalle im Trinkwasser, das hinsichtlich seiner Wasserqualität Gehalte am Grenzwert (bzw. Richtwert) enthält, der tägliche Bedarf des Menschen noch nicht gedeckt ist. Herabsetzungen der Grenz- und Richtwerte für essentielle Elemente sind daher nicht nur sinnlos, sondern gefährden auch die Gesundheit.

Ausblicke:

Analytische Probleme:

Bei der Erstellung von Grenzwerten (Richtwerten) ist stets auch auf den Stand der chemischen Analytik hinzuweisen. Die Bestimmungsgrenze, die für eine hinreichend genaue quantitative Aussage maßgebend ist, sollte bei der Festlegung stets eingehalten werden. Der Gang bis zur Nachweisgrenze bringt nur halbquantitative Aussagen.

Herabsetzung der Grenzwerte:

Die Tendenz zur Festlegung von immer tieferen Grenzwerten, die gegen den Nullwert gehen, scheint für Wasser nicht immer der richtige Weg zu sein, da dadurch immer weniger Wasser als geeignet z.B. für Trinkwasser in Frage kommen, eine Fiktion die schließlich zum "Kunstwasser" führt.

Aufbereitung von Wasser:

Die Folgen von immer tieferen Grenzwerten sind technisch immer kompliziertere und aufwendigere Aufbereitungsverfahren, auch dies erscheint nicht zielführend.

So verbleibt uns der Weg Grenzwerte zu setzen, die einerseits sinnvoll sind, andererseits technisch machbar sind und die analytisch erfaßbar sind.

Prof.Dr. F. Schöller
NÖ Umweltschutzanstalt
Südstadtzentrum 4
2344 Maria Enzersdorf

AKTUELLE SCHADENSFÄLLE MIT CKW-VERUNREINIGUNGEN
DES GRUNDWASSERS UND DEREN SANIERUNG

Kasper W., Seidelberger F.

1. CKW-KONTAMINATIONEN DES GRUNDWASSERS ALS SCHADENSFALL

Erste Meldungen über meßtechnische Erfassung von leicht flüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen im Grund- und Trinkwasser wurden in der 2. Hälfte der 70er Jahre veröffentlicht. Die ersten Feststellungen in Österreich erfolgten 1981 zunächst in Salzburg, knapp darauf aber auch in Niederösterreich, in einem der bedeutendsten Grundwasservorkommen, der Mitterndorfer Senke (KASPER, SEIDELBERGER, 1983).

Konsequent durchgeführte Meßprogramme zeigten, daß derartige Verunreinigungen des Grundwassers durchaus nicht singulär sind, sondern im Zusammenhang mit industriell-gewerblicher Nutzung und ihren Folgen immer wieder auftreten können. Die Nachforschungen zeigten auch, daß es sich in den meisten Fällen nicht um neue, aktuelle Verunreinigungen handelt, sondern um Kontaminationen, die vor Jahren oder latent seit Jahren erfolgten. Nicht die Verunreinigung ist neu, sondern ihre Erfassung.

Die CKW-Belastung des Grundwassers ist ein Paradefall für die geänderten Bedingungen, denen sich der Gewässerschutz in der 2. Hälfte des 20. Jahrhunderts gegenüber sieht:

- Gefährdung des Grundwassers, nicht nur des Oberflächenwassers hinsichtlich Qualität und Quantität
- Gefährdung nicht durch Wasserbenutzungen, sondern durch Formen der Flächennutzung, durch die industriell-gewerbliche Produktion und auch durch Dienstleistungen
- zuwenig technology assessment im weitesten Sinne; Nebeneffekte, Beständigkeit, hygienische Relevanz der Stoffe und Vernetzungen der einzelnen Faktoren wurden bei der Anwendung neuer Stoffe und neuer Technologien

vernachlässigt

- sprunghafte Erweiterung der Möglichkeiten der Analysetechnik bei gleichzeitigem Zurückbleiben der Interpretationsmöglichkeiten der gemessenen Werte - wir kommen immer mehr in die Situation desjenigen, der versucht eine Zeitung mit dem Mikroskop zu lesen.

Die Folgen dieser Entwicklung sind

- Verunsicherung auch beim Fachmann,
- Mißtrauen beim Laien und
- Verlust der Rationalität im Denken.

Die bei der Diskussion des einzelnen Schadensfalles dann daraus folgenden Ergebnisse sind

- auf fachlicher Seite, wie in der veröffentlichten Meinung, auf sektorale, individuelle Interessen ausgerichtete Forderungen, die oft mit naturwissenschaftlichen Gesetzen und Erfahrungen nicht mehr vereinbar sind und
- Forderungen, die durch einen Romantizismus geprägt sind, der ein fundamentales Mißtrauen gegen technische Lösungen beinhaltet und diese gleichzeitig fordert.

Beides zusammen kann zu

- Untätigkeit einerseits oder
- Aktionismus andererseits führen.

Dies sei der Hintergrund für einen Bericht über Maßnahmen, die in Niederösterreich bei zwei Schadensfällen durch CKW im Grundwasser gesetzt wurden.

Alle Fälle waren oder sind Gegenstand behördlicher Verfahren, sie wurden in der Öffentlichkeit diskutiert. Nichts desto weniger wurden die Angaben anonymisiert.

2. SANIERUNGSANSÄTZE BEI VERUNREINIGUNGEN DES GRUNDWASSERS DURCH CKW

CKW sind mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten, nach traditionellem Verständnis im Wasser nur schlecht, im Vergleich zu ihrer hygienischen Relevanz im Trinkwasser jedoch in hohem Maße löslich.

Die grundlegenden Modelle zur Erfassung der Ausbreitung von CKW im ungesättigten und gesättigten Porenraum des Bodens werden als bekannt vorausgesetzt (SCHWILLE, 1982; 1984).

Aufgrund des speziellen Fließverhaltens der CKW wird, abhängig von Stoff- und Bodenart, auch durch Verdrängung des Haftwassers, ein Teil der Schadstoffe im Boden zurückgehalten, ehe der langsame Übertritt ins Grundwasser erfolgt (Abb.1a, b).

Abb.1a

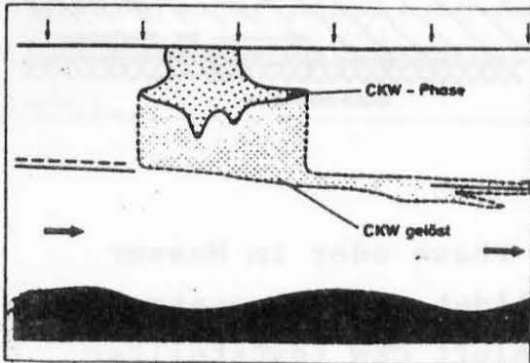
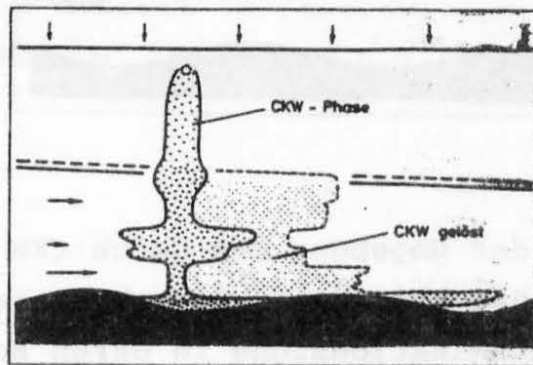


Abb. 1b



Diese Durchsickerung des Bodenkörpers als Funktion der Residualsättigung und die Lösung der Schadstoffe in den grundwassergesättigten Bodenschichten bringt, insbesondere bei wechselnden Grundwasserständen eine Kontamination des Grundwassers oft lange nach Abstellen der Kontaminationsursache und wechselnde Auslösungsraten mit sich. Der hohe Dampfdruck der CKW bewirkt, daß sowohl aus der ungesättigten Bodenphase, wie auch aus den in der gesättigten Bodenphase gelösten Stoffen CKW verdampfen und die Bodenluft, abhängig vom Porenvolumen anreichern (MELUF, 1983) (Abb.2a, b).

Abb. 2a

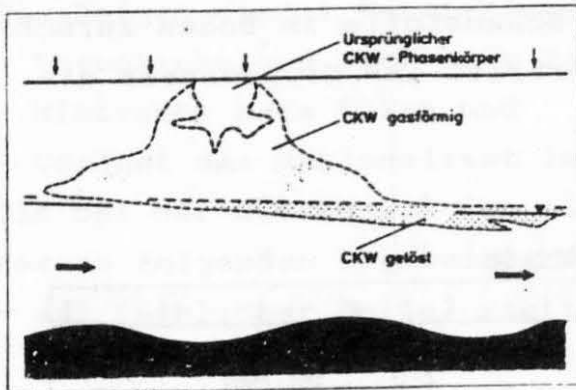
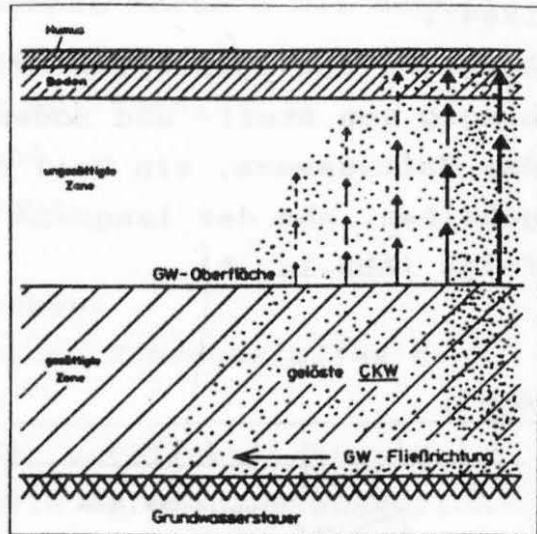


Abb. 2b



In der Umgebung des durch CKW in Phase oder im Wasser gelöst belasteten Bodenkörpers bildet sich also eine Kontaminationszone in deren Bodenluft CKW feststellbar sind. Die Migration der CKW in der Bodenluft erfolgt sowohl durch Diffusionsvorgänge wie auch durch Druckunterschiede.

Damit bietet sich zur Eingrenzung von Verunreinigungen und auch zur Entfernung von CKW neben dem Wasser- auch der Bodenluftpfad an.

Es ist allerdings ausdrücklich darauf hinzuweisen, daß eine exakte Abhängigkeit zwischen den Konzentrationen der Schadstoffe im Grundwasser und der Bodenluft bisher nicht darstellbar war.

Eine Sanierung von Verunreinigungen kann

- durch Auskoffnung des kontaminierten Bodenkörpers
- durch Abpumpen kontaminierten Grundwassers und
- durch Abpumpen kontaminierter Bodenluft angestrebt werden.

In jedem Fall stellt sich die Frage nach der Entsorgung des kontaminierten Mediums in Abhängigkeit von Fracht und Konzentration der Schadstoffe.

Aus der grundsätzlichen Forderung nach einer Emissionsminderung nach dem Stande der Technik ist unserer Meinung nach aber die Ableitung sowohl kontaminierten Wassers wie auch kontaminierter Luft, sieht man von kurzfristigen Not-situationen ab, nur nach Durchführung von Aufbereitungsmaßnahmen zulässig. Hier kommt für beide Medien bisher nur ein Adsorptionsverfahren in Frage, wobei in Niederösterreich in allen Fällen mit Aktivkohle gearbeitet wurde.

Verfahren zur direkten Dekontamination durch Abbau der Schadstoffe im Wasser unter Einwirkung von Ozon und ionisierender Strahlung stehen derzeit im Entwicklungs- bzw. im Erprobungsstadium (PROKSCH, GEHRINGER U.A., 1989).

3. VORGANGSWEISE BEI KONKRETEN SCHADENSFÄLLEN

Fall A - Kontamination des Grundwassers mit 1.1.1-Tri-chlorethan

Die Wasserversorgung der Gemeinde K. erfolgt aus zwei Brunnenfeldern, dem Brunnenfeld A mit insgesamt 2 Bohrbrunnen (II und III) und dem Brunnenfeld B, in dem ein Horizontalfilterbrunnen ausgebaut ist.

Im Zuge von Routineuntersuchungen des Wassers wurde im Juni 1987 festgestellt, daß der für die Versorgung allein herangezogene Brunnen III des Brunnenfeldes A durch CKW verunreinigt war. Festgestellt wurden 450 µg/l 1.1.1-Tri-chlorethan.

Seitens der Behörde wurde zunächst die weitere Trinkwasserentnahme aus dem Brunnen III untersagt. Die Abteilung für Wasserwirtschaft des Amtes der NÖ Landesregierung veranlaßte in Zusammenarbeit mit der NÖ Umweltschutzanstalt die großräumige Untersuchung des Grundwassers in dem in Frage kommenden Bereich auf CKW.

Dazu ist zu bemerken, daß das vor ca. 40 Jahren errich-

Entsorgung der Altlacke und Lösungsmittel wurde erwähnt. 1982 (letztlich aufgrund der Feststellungen im Bereiche der Mitterndorfer Senke) wurde der Betrieb von der Behörde überprüft und verschiedene zusätzliche Auflagen im Zusammenhang mit der Lagerung mit CKW erteilt.

Die in diesem Arbeitsbereich anfallenden Abfälle (Waschwasser und verbrauchte Lösungsmittel) wurden in einem unterirdischen Speicherbehälter gesammelt und von dort einer Sonderabfallbeseitigungsanlage zugeführt.

Der betonierte, aber sonst nicht besonders ausgestattete Sammelbehälter dürfte im Rahmen eines starken Kälteeinbruchs Anfang März 1987 baulich beschädigt (Frosthebung) und damit undicht geworden sein.

Anlässlich einer Kontrolle des Füllstandes des Sammelbehälters wurde dieser Schaden im Mai 1987 entdeckt und baulich saniert, nichts desto weniger waren offenbar bereits größere Mengen von CKW in den Untergrund und ins Grundwasser gelangt.

Über Auftrag der Firma F. führte ein Fachunternehmen Bodenluftmessungen auf CKW im Betriebsgelände durch und engte dabei den Kontaminationsherd ein und verifizierte die Ausbreitung in Richtung auf das Brunnenfeld A.

In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, daß es in diesem Falle zu einer äußerst kooperativen Zusammenarbeit zwischen den Vertretern der Firma, dem Wasserwerk und der Behörde gekommen ist.

Der als Verunreinigungsquelle identifizierte Sammelbehälter wurde in der Folge außer Betrieb genommen, die anfallenden Abfälle in 200 l Fässern gesammelt und bis zu ihrem Abtransport zur Sonderabfallentsorgung, unter Dach gelagert.

Seit Juni 1988 hat die Firma die Entfettung von Stahlteilen mit 1.1.1-Trichlorethan eingestellt, nunmehr werden wäßrige alkalische bzw. phosphatische Entfettungsmittel verwendet.

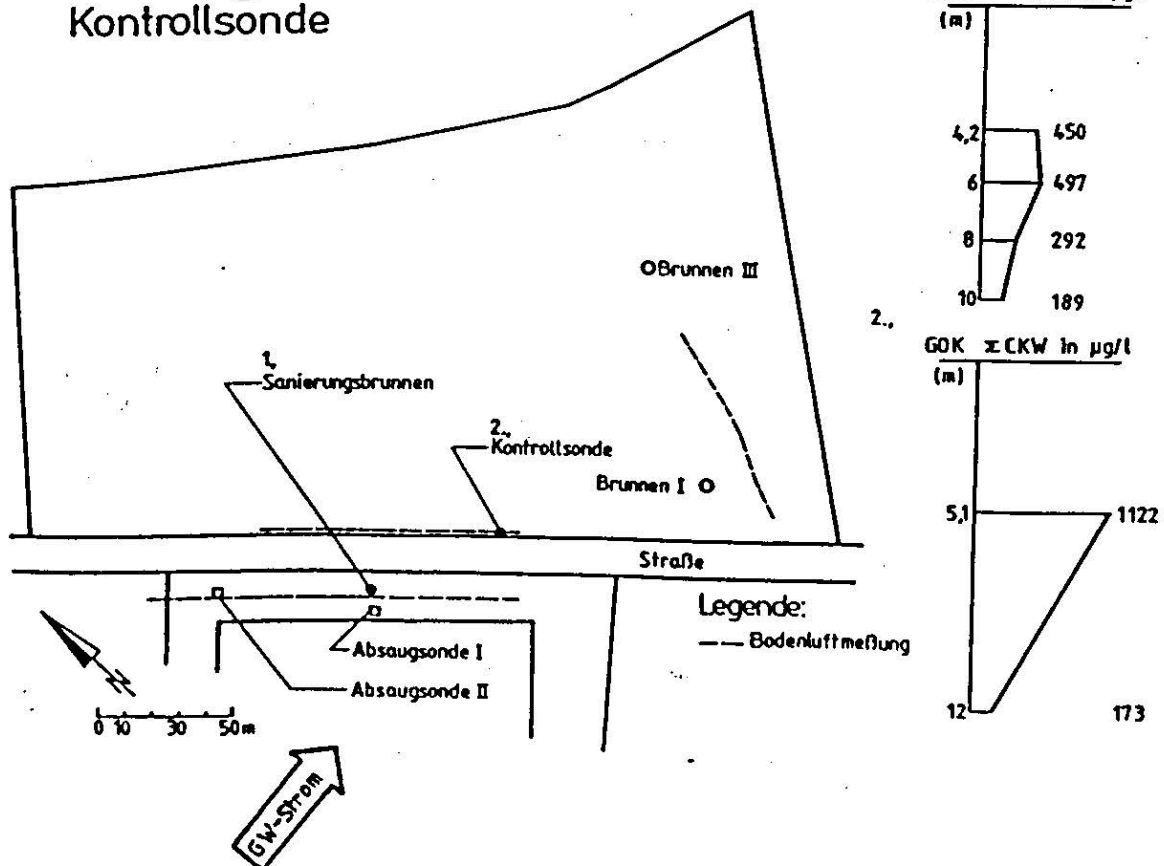
Im Jänner 1989 wurde das gesamte Areal an die kommunale Kanalisation angeschlossen.

Da es möglich war auf den Betrieb des Brunnenfeldes A zur Trinkwasserversorgung zunächst zu verzichten, konzentrierten sich die Maßnahmen auf das Bemühen am Schadensherd, wo jedenfalls die höchsten Konzentrationen an CKW zu finden waren, eine möglichst Verminderung der Kontamination zu erreichen.

Aufgrund der Untersuchungen wurden zunächst in der Nähe des Sammelbehälters ein Sanierungsbrunnen zur Entnahme von kontaminiertem Grundwasser und, sowohl bei dem Sammelbehälter wie bei der Sickergrube, zwei Bohrungen zur Entnahme der verunreinigten Bodenluft niedergebracht. Anlässlich der Niederbringung der Bohrung für den Entnahmebrunnen wurden in Abständen von 2 m nach Erreichung des Grundwasserspiegels jeweils Grundwasserproben entnommen und die Kontamination überprüft. Es zeigte sich, daß zwar das gesamte Grundwasserprofil belastet, die Belastung in den oberen Schichten jedoch deutlich höher war (Abb.4).

Abb.4

Belastungsprofile
Sanierungsbrunnen
Kontrollsonde

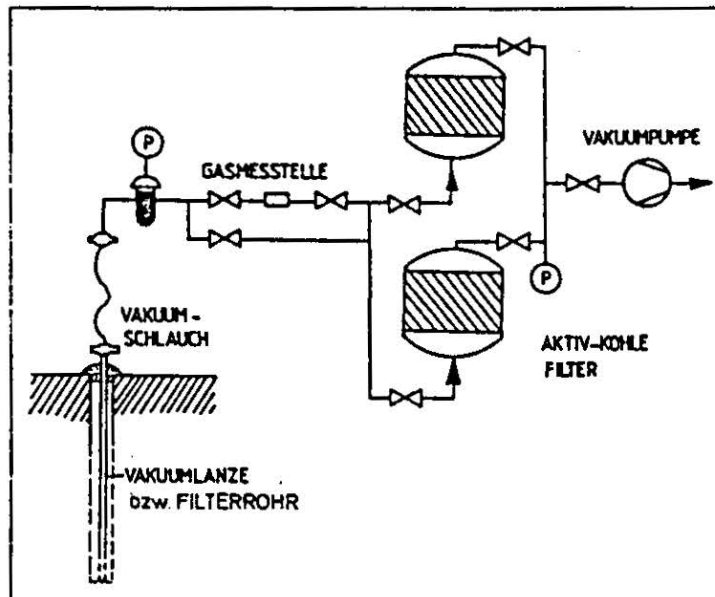


Ein vergleichbares Bild gaben auch Untersuchungen an einer Kontrollsonde, die innerhalb des Brunnenfeldes der Wasserversorgungsanlage hergestellt wurde.

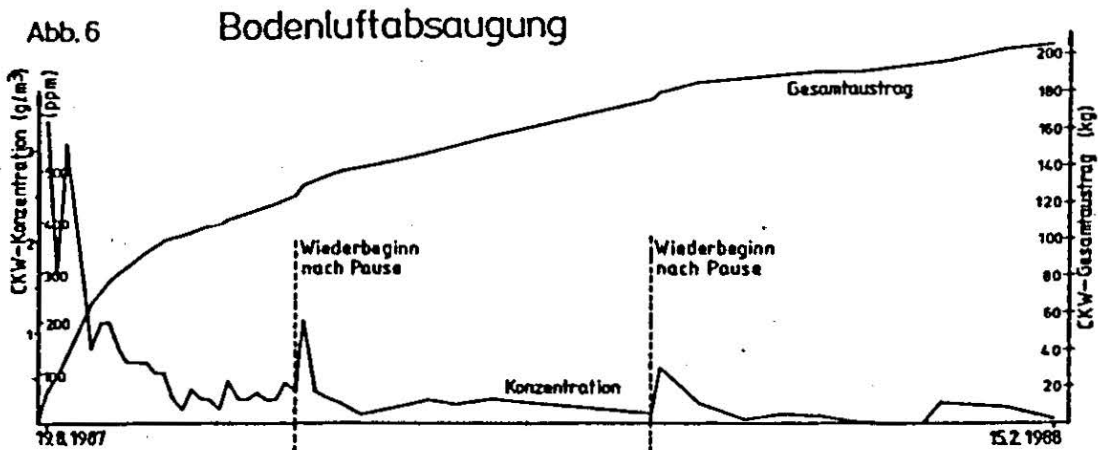
Letztlich aufgrund dieser Ergebnisse wurde das Hauptaugenmerk der Sanierung auf die Bodenluftabsaugung gerichtet, da gerade im Nahbereich der Verunreinigung mit den höchsten Konzentrationen in den oberen Grundwasserbereichen zu rechnen war.

Die Bodenluftabsaugung wurde mit einer mobilen, in einem Container untergebrachten Anlage vorgenommen. Den Aufbau einer derartigen Anlage zeigt Abb.5. Die Funktionsweise kann als bekannt vorausgesetzt werden (BRUCKNER, 1985).

Abb. 5



In den meisten Fällen ist es sinnvoll die Absaugeanlagen intermittierend zu betreiben. Da der Zutritt von Fremdluft bzw. das Ansaugen von Luft aus nicht kontaminierten Bereichen nie ganz verhindert werden kann kommt es zu Verdünnungserscheinungen in der abgesaugten Luft. Das Unterbrechen der Absaugung führt zu vermehrter Diffusion der gasförmigen Schadstoffe zu den Absaugsonden hin (Abb.6).



Die günstigsten Betriebsweise kann nur durch die Erfahrung im Einzelfall bzw. laufende Überwachung der Konzentration der Schadstoffe in der abgesaugten Luft festgelegt werden. Im gegenständlichen Falle wurden in einem zehn Monate (August 1987 bis Juni 1988) dauernden Betrieb der Absauganlage insgesamt ca. 460 kg CKW (rückgerechnet aus der Belastung der Aktivkohlefilter) entfernt.

In den Brunnen des Wasserwerks durchgeführte Untersuchungen zeigten, daß sich die Kontaminationsfahne, nach Einstellung des Pumpbetriebes im Brunnen III, wesentlich verlagerte. In der (beeinflussten) Abströmrichtung des Grundwassers liegt lediglich der Brunnen I, der jedoch, aus baulichen Gründen, für eine Trinkwasserentnahme nicht mehr verwendet wurde und lediglich für Kontrollzwecke diente. Am Brunnen III zieht hingegen die Verunreinigungsfahne - wenn er nicht betrieben wird - offenbar vorbei. Die Untersuchungen im Brunnen I zeigten weiters, daß ein gewisser Erfolg durch die bauliche Sanierung im Bereich der Betriebsanlage und die Bodenluftabsaugung eintrat, die Meßwerte für CKW waren im Brunnen von Werten um $1500 \mu\text{g}/\text{l}$ (Spitze $1950 \mu\text{g}/\text{l}$) auf Werte von ca. $700 \mu\text{g}/\text{l}$ (innerhalb von 4 Monaten) abgesunken.

Im April 1988 ergab sich aufgrund eines Hochwasserereignisses die Notwendigkeit das Brunnenfeld A für die Trinkwasserversorgung der Gemeinde K. wieder in Betrieb zu nehmen.

Um die Entnahme von nicht kontaminiertem Trinkwasser aus dem Brunnen III zu ermöglichen, wurde der Brunnen I als Sperrbrunnen betrieben, die Ableitung des daraus geförderten Wassers erfolgt zunächst in eine Vorflut.

Diese Maßnahme war erfolgreich, aus dem Brunnen konnte Wasser mit geringfügiger Belastung zwischen 1 und 6 µg CKW gefördert werden, aus dem Brunnen I Wasser mit Belastungen zwischen 340 und 440 µg/l. Dieses Wasser wurde zunächst provisorisch in ein offenes Gerinne abgeleitet. Durch Stripeffekte bei der Einleitung betrug die Belastung des eingeleiteten Wassers nur mehr ca. 200 - 330 µg, durch Verdünnungseffekte und weitere Stripwirkung im offenen Gerinne nach einer Fließlänge von ca. 300 m nur mehr 20 - 30 µg/l.

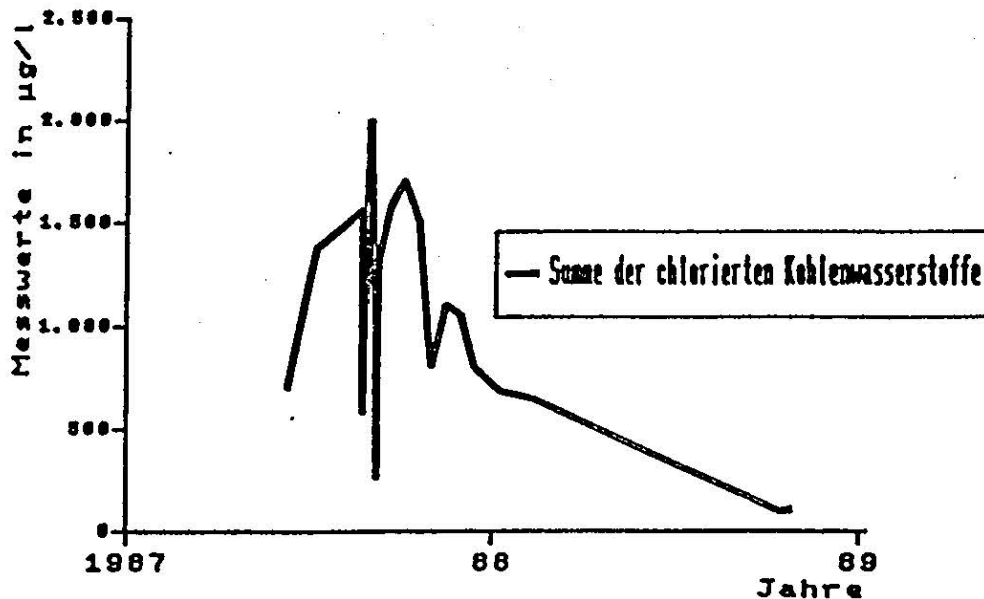
Da diese Situation aus wasserrechtlicher Sicht nicht bewilligungsfähig erschien wurde aufgetragen, innerhalb kürzester Zeit eine Aufbereitungsanlage (Aktivkohlefilteranlage) für das abgepumpte Wasser zu errichten. Die Errichtung dieser Anlage wurde von der Firma F. übernommen. Innerhalb des Zeitraumes von zwei Wochen war es möglich eine Aktivkohlefilteranlage für einen Wasserdurchsatz von 30 l/s zu errichten und in Betrieb zu nehmen. Das Wasser wurde aus dem Brunnen I entnommen, da dieser direkt in der Fahne liegt und somit die Doppelfunktion als Sanier- und Versorgungsbrunnen am optimalsten erfüllte.

Ende 1988 kam es zu einem baulichen Schaden am Brunnen I. Der Brunnen versandete und war für eine weitere Entnahme nicht tauglich. Die Aktivkohleanlage wurde an den Brunnen III angeschlossen. Nachdem die Belastung des Grundwassers sich nach dreimaliger Beladung einschließlich Austausch der Aktivkohle wesentlich gebessert hatte, konnte es fachlich vertreten werden, daß die Aktivkohleanlage an den Brunnen III angeschlossen wird.

Die Anlage ist nunmehr seit April 1988 in Betrieb, in diesem Zeitraum wurde die Aktivkohle viermal erneuert, ein fünfter Wechsel steht bevor.

Die aktuelle Kontamination des Rohwassers zeigt Abb.7, die Anlage wird zunächst weiter betrieben.

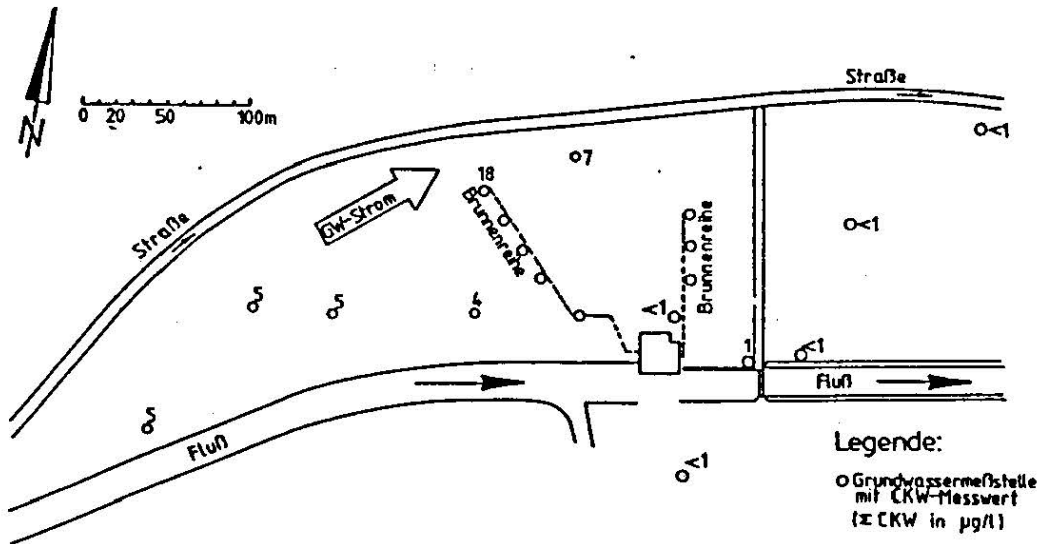
Abb.7 Kontaminationsverlauf im Brunnen I



Fall B - Kontamination des Grundwassers mit 1.1.1-Tri-chlorethan

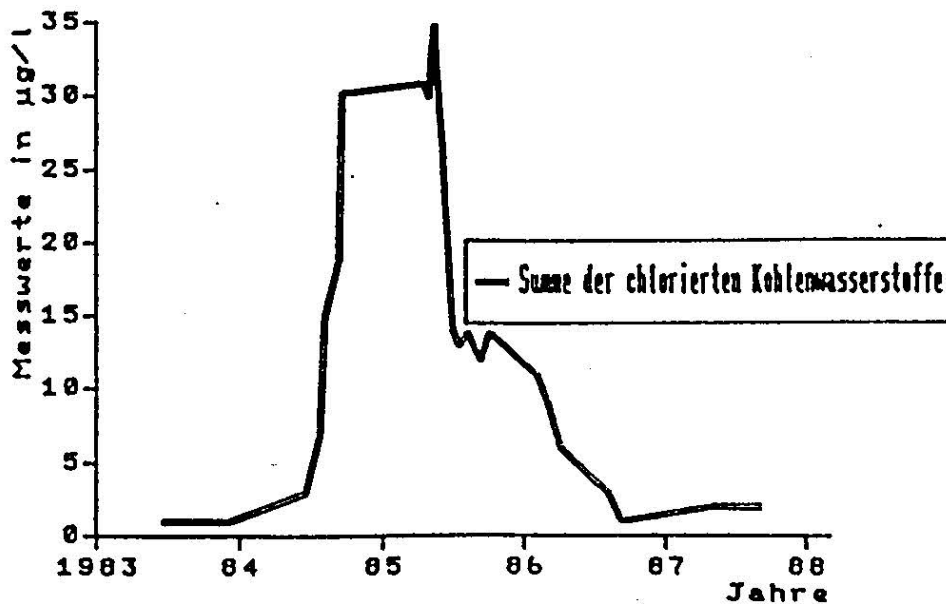
Die Wasserversorgung der Gemeinde B. erfolgt aus einem ausgedehnten Brunnenfeld in dem zwei Reihen von Bohrbrunnen ausgebaut waren. Die beiden Brunnenreihen, die eine vor ca. 80, die andere vor ca. 50 Jahren errichtet, liegen in der Grundwasserströmungsrichtung in etwa hintereinander (Abb.8).

Abb.8 Grundwasserbelastung mit chlorierten Kohlenwasserstoffe im Brunnenfeld



Anlässlich von Routineuntersuchungen wurden im Juni 1984 und in der folgenden Zeit in zwei Brunnen der grundwasserstromaufwärtigen Brunnenreihe eine rasch ansteigende Belastung mit CKW (überwiegend 1,1,1-Trichlorethan) festgestellt (Abb.9).

Abb.9 Kontaminationsverlauf im Brunnen der Wasserversorgungsanlage



Über Anordnung der Behörde wurden diese Brunnen zunächst außer Betrieb genommen, in der Folge wurde diese grundwasserstromaufwärtige Brunnenreihe als Sperrbrunnenanlage genutzt, das geförderte Wasser mit einer durchschnittlichen Belastung von 30 µg/l in den Vorfluter abgeleitet. Damit konnte ein Anstieg der Belastung in der zweiten, grundwasserstromabwärts liegenden Brunnenreihe vermieden werden.

Zum Zeitpunkt der Feststellung der Kontamination waren die hydrogeologischen Verhältnisse dieses Gebietes relativ gut bekannt. Innerhalb eines mächtigen Grundwasserleiters (Kieskörper mit guter Durchlässigkeit) liegt in einer Tiefe von etwa 30 - 35 m unter Gelände ein an Feinteilen reiches Schichtpaket, welches als relativer Stauer anzusehen ist. Grundwasserentnahmen in diesem Bereich erfolgen praktisch ausschließlich oberhalb dieser Schicht. Nach Bekanntwerden der Verunreinigung des Grundwassers wurde eine systematische Untersuchung einer großen Zahl grundwasserstromaufwärts des Brunnenfeldes B gelegener Brunnen (Hausbrunnen, größtenteils Schlagbrunnen und Bewässerungsbrunnen) durchgeführt. Zwischen dem Brunnenfeld und dem Ort E wurden zwei Grundwassersonden niedergebracht um die hydraulischen Abströmverhältnisse und die Kontamination zu erkunden. Die Messungen konzentrierten sich auf den Ortsraum E.

Gleichzeitig wurden drei Gewerbebetriebe, von denen bekannt war, daß sie mit CKW umgehen, gewerbebehördlich überprüft.

Zwei dieser Betrieben schieden nach den ersten Untersuchungen aus, die dort verwendeten CKW-Mengen waren sehr gering, vor allem war aber die Schadstofffahne auch grundwasserstromaufwärts der Betriebe unverändert festzustellen. Zur Absicherung der Ergebnisse wurden grundwasserstromaufwärts des dritten Betriebes zwei Sonden niedergebracht, in denen keine signifikanten Belastungen des Grundwassers mehr feststellbar waren.

Somit war mit hoher Wahrscheinlichkeit der Verursacher

gefunden, und galt es nun festzustellen, wo der genaue Verunreinigungsherd (Schadensquelle) liegt.

Zu diesem Zweck wurde eine Bodenluftuntersuchung auf dem Betriebsareal durchgeführt.

Die Ergebnisse dieser Bodenluftmessungen wiesen, was vorauszusehen war, auf den Standort einer Entfettungsanlage hin, in der 1,1,1-Trichlorethan als Lösemittel verwendet wurde.

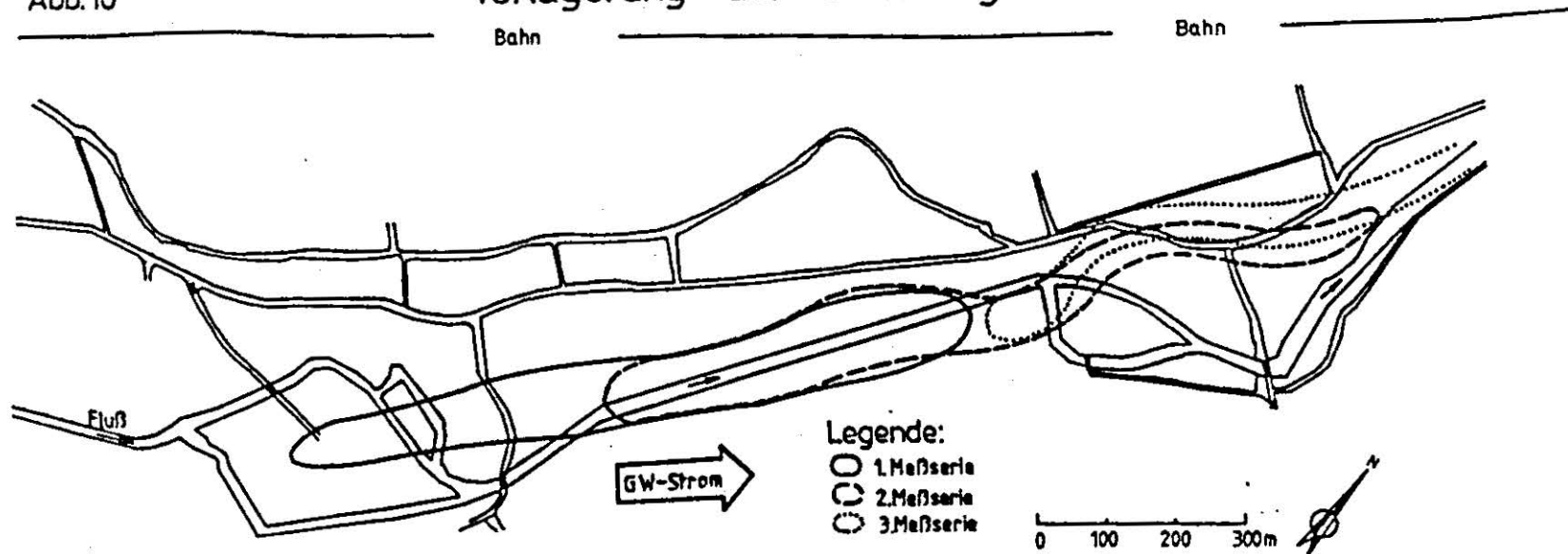
Die Anlage war 1980 errichtet worden, zu diesem Zeitpunkt war man auf die Möglichkeit einer Grundwasserverunreinigung durch CKW kaum eingegangen. 1982 wurden zusätzliche Auflagen im Sinne des Grundwasserschutzes erteilt. Im Zuge von anschließenden behördlichen Überprüfungen erfolgten verschiedentlich Beanstandungen wegen unsachgemäßer Vorgangsweise. Aufgrund des Vorfalls wurde die Entfettungsanlage Ende 1984 stillgelegt, da es der Firma unwirtschaftlich erschien alle (zusätzlichen) Auflagen der Gewerbebehörde zu erfüllen.

Die Belastung des aus dem Brunnenfeld geförderten Wassers gegen Ende des Jahres 1984 zunächst markant zurückgegangen. Ein Wiederanstieg in den ersten Monaten 1985 führte zur Überlegung, daß im kontaminierten Bereich doch Sanierungsmaßnahmen durch Errichtung von Sperrbrunnen gesetzt werden sollten.

Eine Wiederholung der systematischen Messungen des Sommers 1984 zeigte eine deutliche Verlagerung des Kontaminationsschwerpunktes grundwasserstromabwärts und gleichzeitig eine Abschwächung der Spitzenwerte. Der bzw. die Sperrbrunnen wurden in einem geeigneten Gelände grundwasserstromabwärts der zu diesem Zeitpunkt festgestellten Höchstkonzentrationen an CKW im Grundwasser situiert, um eine durchgehende "Welle" erfassen zu können (Abb.10).

Abb.10

Verlagerung der Belastungsfahne



Eine aufgrund der Grundwasserschichtenpläne situierte Sonde 1 brachte ein negatives Ergebnis, die maximale Konzentration der über das Tiefenprofil festgestellten Grundwasserkontamination betrug hier ca. 8 µg/l. Nach einer geoelektrischen Tiefensondierung wurde eine Sonde 2 niedergebracht in der zunächst eine höhere Belastung von ca. 27 µg/l festgestellt wurde.

Diese Ergebnisse sind als Beweis dafür anzusehen, daß auch hier eine sehr schmale Kontaminationsfahne vorliegt, die in ihrem Verlauf durch kleinräumige Grundwasserströmungsverhältnisse stark beeinflußt wird und daher durch die vorhandenen großräumigen hydrogeologischen Grundlagen nur schlecht prognostiziert werden konnte.

Wiederholte Messungen des Gesamtsystems zeigten, daß etwa 1 Jahr nach Abstellung der Kontaminationsursache die Spitzenwerte der Belastung im Raume E. auf Werte von etwa 40 µg/l abgesunken waren, weitere Sanierungsmaßnahmen im Sinne des Abpumpens von Grundwasser oder Bodenluft schießen daher hinsichtlich der Angemessenheit der eingesetzten Mittel nicht gerechtfertigt.

Interessant sind in diesem Zusammenhang auch Überlegungen hinsichtlich des Zeitpunktes, zu dem die Kontamination eingetreten ist.

Die Entfettungsanlage wurde 1980 in Betrieb genommen, die ersten markanten Beobachtungen im Wasserwerk B erfolgten Mitte 1984.

Die Entfernung zwischen dem Verursacher und dem Wasserwerk beträgt (Luftlinie) ca. 3,5 km. Aufgrund der Durchlässigkeitsverhältnisse und des Grundwasserspiegelgefälles kann grob genähert eine Grundwasserabstandsgeschwindigkeit von ca. 4 m/d, d.s. in der Größenordnung 1200 - 1500 m im Jahr angenommen werden. Es ist also die Annahme nicht fernliegend, daß bald nach Inbetriebnahme der Entfettungsanlage Kontaminationen erfolgt sind, durch Unachtsamkeit, Unfälle oder Fahrlässigkeit.

4. ZUSAMMENSCHAU

In beiden geschilderten Fällen handelte es sich um flächenmäßig eng begrenzte Kontaminationsbereiche, es kam somit nicht zur Speicherung erheblicher Mengen von Schadstoffen im Untergrund.

Nachdem das Eindringen neuer Schadstoffe in den Untergrund verhindert wurde kam es, im Fall A unterstützt durch technische Maßnahmen am Herd der Verunreinigung, relativ rasch zu einem Abklingen der Konzentration des Schadstoffes im Grundwasser. Man kann also in beiden Fällen von einer "Sanierung" sprechen, wenn auch weiterhin eine Beobachtung der Situation notwendig ist und erfolgt.

5. LITERATUR

BRUCKNER F., KUGELE H.: Sanierung von mit leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen kontaminierten Böden mittels Absaugung der Bodenluft.

Korrespondenz Abwasser, 32, 863 - 866,
St. Augustin, 1985

KASPER W., SEIDELBERGER F.: Grundwasserbelastung durch persistente Stoffe am Beispiel der Mitterndorfer Senke.

ÖWW, 35/1983, 153 - 158

MELUF: (Ministerium für Ernährung, Landwirtschaftliche Umwelt und Forsten des Bundeslandes Baden-Württemberg):
Leitfaden für die Beurteilung und Behandlung von Grundwasserverunreinigungen durch leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe.
Heft 13, Stuttgart, August 1983

OBERLEITNER F.: Reicht das Österreichische Wasserrechtsgesetz für die Sicherung der Wasserdarbietungen für die Trinkwasserversorgung nach Menge und Qualität.

18. ÖWWV-Seminar, Ottenstein
Wiener Mitteilungen, Band 51/1983

PROKSCH E., GEHRINGER P., SZINOVATZ W. und ESCHWEILER H.: (Forschungszentrum Seibersdorf): Decomposition of chlorinated Ethylenes in drinking-water by combined Ozone/Radiation treatment. International Ozone Association, Wasser Berlin '89, V-8-1/V-8-10.

SCHWILLE F.: Die Ausbreitung von Chlorkohlenwasserstoffen im Untergrund.

DVGW-Schriftenreihe Nr.31, 203 - 234, 1982

SCHWILLE F.: Leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe in porösen und klüftigen Medien-Modellversuche. Besond. Mitt. Deutsch. Gewässerkundliches Jahrbuch 46, 72 + XII S; Koblenz, 1984

KASPER Werner, Dipl.Ing.
SEIDELBERGER Friedrich, Dipl.Ing.
Amt der NÖ Landesregierung
Abteilung B/9
Wasserwirtschaft - Abfallwirtschaft
Operngasse 21, 1040 Wien

STICKSTOFFVERBINDUNGEN ALS SCHADSTOFFE UND DEREN ENTFERNUNG BEI DER ABWASSERREINIGUNG

G. Spatzierer

1. EINLEITUNG

Nitrat wird in Österreich neben den leicht flüchtigen organischen Halogenverbindungen derzeit als Hauptbelastungsstoff des Grundwassers angesehen. Einerseits konnte in den letzten Jahren ein anhaltender Anstieg der Nitratkonzentrationen im Grundwasser festgestellt werden, andererseits ist sowohl in Österreich als auch international eine einheitliche Tendenz zur Herabsetzung des betreffenden Grenzwertes im Lebensmittel Trinkwasser zu erkennen. So wurden im Erlaß des Bundesministeriums für Gesundheit und Umweltschutz (1984) Richtwerte bzw. Grenzwerte von 50 mg NO_3 bzw. 100 mg NO_3 für die Verwendung als Trinkwasser, insbesondere für die Zubereitung von Säuglingsnahrung festgelegt. Bei Neuerschließungen von Wasservorkommen für zentrale Versorgungsanlagen soll zudem der Nitratgehalt im Jahresmittel unter 50 mg NO_3 /l liegen, Spitzenwerte von 70 mg/l dürfen nicht überschritten werden. In der EG-Richtlinie "Wasser für den menschlichen Gebrauch" sind die diesbezüglichen Werte bereits auf 25 mg/l (Richtwert) bzw. 50 mg/l (Grenzwert) herabgesetzt. Diese Werte könnten auch in Österreich ab 1996 übernommen werden. Im Österreichischen Entwurf der Trinkwasser-Nitratverordnung wird schließlich gefordert, den Nitratwert im Trinkwasser bis 1999 auf 30 mg/l zu reduzieren.

Durch die strengen Begrenzungen beim Trinkwasser soll damit im Wege über die Wasserwerke eine Verminderung des Stickstoffeintrages in die Umwelt speziell bei der Landwirtschaft erzielt werden. In lokalen Bereichen sind davon aber auch die Gemeinden und Städte betroffen, die noch keine ordnungsgemäßen Anlagen zur Abwasserableitung

und Abwasserreinigung besitzen und wo es zur Versickerung von Abwässern kommt. Als weitere Quellen für die Nitratbelastung des Grundwassers sind hier auch die Einträge durch Niederschläge, Feldsilos, Düngerlagerstätten, Abfalldeponien und die Infiltration von Oberflächenwässern zu nennen.

Stickstoffverbindungen treten aber auch bei Oberflächengewässern als Schad- bzw. Laststoffe auf. Fischsterben, die auf erhöhten Ammoniumgehalt im Gewässer zurückzuführen sind, sind allseits gut bekannt. Bei stehenden bzw. nur langsam fließenden Gewässern (Stauhaltungen) kann es zusätzlich zur Eutrophierung kommen, die unter anderem auch auf die erhöhte Zufuhr von Stickstoffverbindungen mit dem Abwasser zurückzuführen ist. Im Richtlinienvorschlag der EG über Maßnahmen gegen Nitrat eintrag wird daher die Erlassung eines Abwasseremissionsbegrenzungswertes von 10 mg/l Gesamtstickstoff als Höchstwert für Abwasseranlagen aus Einzugsgebieten > 5.000 darin ständig lebender Bewohner gefordert. Dies bedeutet, daß derartige Anlagen ganzjährig eine weitgehende Stickstoffentfernung erbringen müßten.

2. STICKSTOFFVERBINDUNGEN IM ABWASSER

Neben den Kohlenstoffverbindungen sind Stickstoffverbindungen im Abwasser als wesentlicher Inhaltsstoff anzusehen. Sie liegen dabei sowohl in organischen als auch anorganischen Verbindungen vor. Aus der Sicht der Abwasserreinigung unterscheidet man weiters jene Anteile, die als absetzbare Stoffe bzw. als abfiltrierbare und gelöste Stoffe vorliegen. Die anorganischen Stickstoffverbindungen liegen dabei in gelöster Form vor, die organischen Stickstoffverbindungen sind zu etwa 50 % sedimentierbar. Für häusliches Abwasser rechnet man derzeit mit einem Wert von 12 g N/E.d. Bei einem Abwasseranfall von 200 l/E.d ergibt sich damit eine Gesamtstickstoffkonzentration von 60 mg/l

Rohabwasser. Bei geringerem spezifischen Abwasseranfall (z.B. 130 bis 140 l/E.d) kann hier die Konzentration bis auf 100 mg/l ansteigen. Bei Mischkanalisationen wurden je nach dem Fremdwasseranteil Konzentrationen im Bereich von 20 bis 40 mg N/l festgestellt. Stammt ein wesentlicher Anteil der Schmutzfracht im Zulauf einer kommunalen Kläranlage aus industriellen Abwässern, die häufig einen niedrigeren Gehalt an Nährstoffen aufweisen, so ist das Verhältnis der Nährstoffe im Vergleich zur organischen Verschmutzung deutlich herabgesetzt. Im Vergleich mit kommunalem Abwasser als stickstoffärmere Abwässer sind z.B. die Abwässer der Zellstoff-, Zucker-, Konserven-, Brauerei-, Molkerei-, Getränke-, Textil- und chemischen Industrie anzusehen, weshalb in diesen Fällen zum Nährstoffausgleich eine gemeinsame Reinigung mit kommunalem Abwasser von Vorteil sein kann. Höhere Anteile an Stickstoffverbindungen weisen dagegen z.B. Abwässer der Lederfabrikation, von Tierkörperverwertungsanlagen und Kokeereien auf.

2.1 Organische Stickstoffverbindungen

Im häuslichen Abwasser ist eine Vielzahl von organischen Stickstoffverbindungen enthalten. Im wesentlichen sind hier Proteine (Eiweißstoffe), Peptide, Aminosäuren und Harnstoff anzuführen. Detailliertere Angaben über die auftretenden Einzelsubstanzen liegen nur vereinzelt vor. Proteine und Aminosäuren gelangen einerseits direkt mit Nahrungsmittelresten von der Zubereitung der Speisen und der Reinigung des Geschirrs, andererseits aber auch mit den natürlichen Ausscheidungsprodukten des Menschen - Harn und Fäzes (Kot) - ins Abwasser. Fäzesproteine liegen durchwegs in ungelöster Form vor und bestehen hauptsächlich aus unverdauten Nahrungsproteinen sowie aus abgestorbener Bakterienmasse. Ca. 1/3 der täglichen trockenen Kotmenge (ca. 12 bis 15 g/E.d) sind davon stickstoffhaltige Substanzen, worunter auch die ausgeschiedenen unge-

lösten Proteine fallen. Die mit dem Urin ausgeschiedenen Proteine werden im Mittel mit 60 mg/E.d angegeben. Insgesamt werden pro Tag von einem Menschen etwa 23 g Proteine ins Abwasser abgegeben, wobei $\frac{2}{3}$ auf die menschlichen Ausscheidungen und der Rest auf sonstige Quellen (Speisereste, Spül- und Reinigungswässer, Wasch- und Badewasser, Blut, etc.) entfallen.

Harn-Aminosäuren liegen zu je $\frac{1}{3}$ in freier Form, peptidartig sowie nicht-peptidartig gebunden vor. Der Gesamt-Aminosäureanfall beträgt etwa 2.255 mg/E.d.

Ein Großteil der organischen Stickstoffverbindungen wird mit dem menschlichen Harn ausgeschieden. Harnstoff ist dabei die dominierende Komponente. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der aus den Nahrungsstoffen stammende und nach den Stoffwechselprozessen nicht mehr benötigte organische Stickstoff im Harnstoff vorerst seine Endverbindung erreicht hat. Pro Tag werden daher vom Menschen etwa 20 bis 30 g Harnstoff mit dem Urin ausgeschieden. Alle weiteren organischen Stickstoffverbindungen im Harn wie z.B. Aminosäuren, Eiweiß, Creatin, Creatinin, Hippursäure, Indoxylschwefelsäure und Harnsäure besitzen jeweils nur einen Anteil von 0,1 bis 2,3 g/E.d und erhöhen den Gesamt-Stickstoffgehalt des Abwassers nur um ca. 5 mg/l. Harnstoff allein liefert aber bereits einen Beitrag zum Gesamtstickstoffgehalt des Rohabwassers von ca. 50 bis 70 mg/l.

Weitere Quellen für die Abgabe stickstoffhaltiger Verbindungen sind die Schmutzwässer aus dem Küchen- und Waschbereich wie z.B. Waschmittel, Weichspüler, Färbe- und Entfärbemittel sowie Medikamente und Farben. Der Beitrag zum Gesamtstickstoffgehalt des Rohabwassers dürfte hier bei etwa 2 bis 3 mg/l liegen.

Der Hauptanteil der organischen Stickstoffverbindungen im kommunalen Abwasser ist jedenfalls den natürlichen Ausscheidungen zuzuschreiben. Auf die organischen Stickstoffverbindungen in industriellen und sonstigen

Abwässern kann hier im Detail nicht eingegangen werden. Hier wird auf die Fachliteratur verwiesen bzw. sind im Einzelfall entsprechende Untersuchungen erforderlich.

2.2 Anorganische Stickstoffverbindungen

Anorganische Stickstoffverbindungen treten im kommunalen Abwasser vorwiegend in Form von Ammonium, in geringem Umfang aber auch als Nitrat und Nitrit auf. Mit dem Harn (ohne Harnstoff) werden im Mittel 700 mg NH_3 und 100 mg $\text{NO}_3/\text{E.d}$ ausgeschieden. Der Großteil des im Zulauf einer Kläranlage feststellbaren Ammoniumgehaltes resultiert jedoch auf der bereits angeführten hydrolytischen Spaltung des Harnstoffes. Zusätzliche Stickstoffquellen stellen Spül-, Putz- und Waschwässer der Haushalte dar, wobei Ammoniak bzw. Ammonsalze, Nitrite und Nitrate eingebracht werden. Weitere Quellen sind betriebliche Abwässer, landwirtschaftliche Abwässer sowie bestimmte Industrieabwässer. Auf diese kann hier im Detail nicht eingegangen werden.

Nitrate werden aber auch mit dem Trinkwasser bzw. über in das Kanalnetz eintretendes Fremdwasser (Grundwasser) eingebracht. Weiters sei hier auch der zum Teil beachtliche Gehalt an Nitrat in einigen Lebensmitteln (Gemüse) erwähnt. Auf das Hydrazin (N_2H_4) sei hier kurz verwiesen, das unter anderem als Korrosionsinhibitor bei der Kesselspeisewasseraufbereitung eingesetzt wird.

3. STICKSTOFFVERBINDUNGEN ALS SCHADSTOFFE

Stickstoffverbindungen stellen ebenso wie Phosphorverbindungen Düngestoffe für die Gewässer dar. In Abhängigkeit von den im Gewässer vorhandenen Organismen treten dabei entsprechende Umsetzungsvorgänge ein. Der Kreislauf des Stickstoffs im Gewässer wird also durch eine Reihe von mikrobiellen Prozessen bestimmt, die in der folgenden Abbildung vereinfacht dargestellt sind:

teten eutrophen See im Sommer ein aerobes Epilimnion über einem anaeroben Hypolimnion. Unter geeigneten Bedingungen können aber im Wasser und Sediment verschiedene Prozesse auch nebeneinander ablaufen. Dies wird dann der Fall sein, wenn oxische und anoxische Mikrozonen sich in enger Nachbarschaft befinden. Es können dann Stickstoff-Fixierung, Ammonifikation, Nitrifikation und Denitrifikation gleichzeitig erfolgen. Dabei wird organische Substanz durch die autotrophen Nitrifizierer aufgebaut und durch die übrigen - heterotrophen - Mikroorganismen abgebaut.

Stickstoffverbindungen stellen nach den Phosphorverbindungen ein wesentliches Element für das Wachstum autotropher Organismen (Phytoplankton, Algen, Wasserpflanzen) dar. Bei stehenden Gewässern stellt derzeit wohl zumeist Phosphor den Minimumfaktor dar, unter bestimmten Bedingungen (P/N -Verhältnis $> 1:10$) wird das Wachstum der autotrophen Organismen durch die Stickstoffzufuhr limitiert. Bei einer "Überdüngung" (Eutrophierung) des Gewässers kann es sodann zur Massenentwicklung von Planktonalgen (Algenblüte) kommen, wodurch die Nutzung als Bade- und Erholungsgebiet durch die Färbung des Wassers, eventuelle allergische Reaktionen der Badenden und den Gestank der angespülten verfaulenden Algenmassen stark beeinträchtigt wird. Ebenso kann es bei einer Aufbereitung und Verwendung dieses Wassers als Trink- und Brauchwasser zu Erschwernissen (Verstopfen der Filter) und zur Entwicklung von Geruchs- und Geschmacksstoffen kommen, die zusätzlich entfernt werden müssen.

Die zusätzliche Sauerstoffproduktion der Algen ist nur temporär (bei Belichtung) gegeben. Bei hohen Algenkonzentrationen kann es nachts durch die "Algen-Atmung" sogar zu einem totalen Sauerstoffschwund kommen, wodurch auch Fischsterben ausgelöst werden können. Dies wird unter Umständen noch durch die biogene Entkalkung mit dem dabei verbundenen pH-Anstieg verstärkt. Im Extremfall kann es sogar zu einem "Umkippen" des Sees bei ständig

steigender Eutrophierung kommen. In Flachseen ist wohl ganzjährig durch die ständige Umwälzung meist eine ausreichende Sauerstoffversorgung gegeben, aber auch hier ist eine Zufuhr von Pflanzennährstoffen für die Wasserqualität als nachteilig zu bewerten.

In Fließgewässern ist in geringem Ausmaße die Gefahr der Eutrophierung durch Pflanzennährstoffe gegeben, wobei aber die jeweiligen hydraulischen Gegebenheiten großen Einfluß haben. Durch übermäßiges Wachstum von Unterwasserpflanzen kann es unter Umständen zu einer Beeinträchtigung des Abflusses (Überschwemmungen, Ver- nässungen durch "Krautstau"), von Trinkwassergewinnungsanlagen (Behinderung der künstlichen Grundwasseranreicherung bzw. Uferfiltration), der Fischerei und der Nutzung für Freizeit und Erholung kommen. Wesentlich bei Fließgewässern ist aber im Regelfall weniger die Eutrophierung durch Stickstoffverbindungen (Phosphor wirkt hierbei zumeist limitierend), sondern die Beeinflussung des Sauerstoffhaushaltes durch die Umsetzung der Stickstoffverbindungen. Ammonium-Stickstoff benötigt für die Oxidation zum Nitrat $4,6 \text{ g O}_2/\text{g NH}_4\text{-N}$, wodurch es sehr rasch zu einem Sauerstoffmangel im Gewässer kommen kann. Darüber hinaus entsteht in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Temperatur undissoziiertes Ammoniak, das ein Fischgift ist.

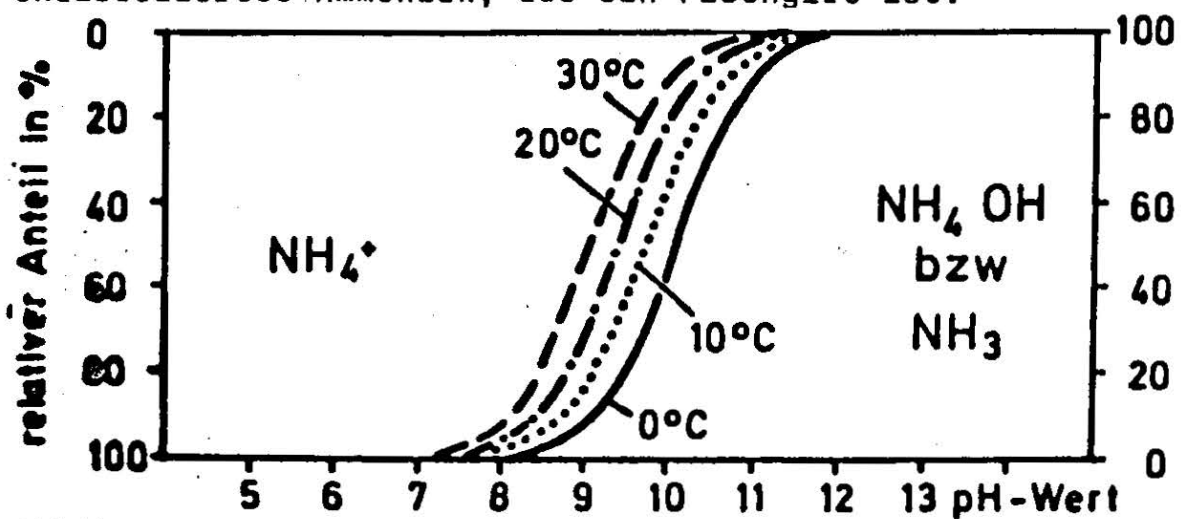


Abbildung 2: NH_4/NH_3 -Verhältnis in Abhängigkeit von pH-Wert und Temperatur.

Dementsprechend wurde in der "Vorläufigen Richtlinie für die Begrenzung von Immissionen in Fließgewässern" (Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, 1987) ein Wert von 0,5 mg $(\text{NH}_4 + \text{NH}_3)\text{-N}$ mg/l bzw. von 0,05 mg $\text{NH}_3\text{-N/l}$ festgelegt. Ebenso wird auch die Nutzung des Fließgewässers für die Trinkwassergewinnung beeinträchtigt (erhöhter Chlorbedarf).

Im Vorfluter fungieren organische Stickstoffverbindungen als Nährstoffe und können das Algenwachstum ebenso fördern. Bei Uferfiltration wird aber auch dieser Restanteil weitgehend entfernt. Für Oberflächengewässer, die für die Trinkwasserversorgung herangezogen werden, sollte aber ein Wert von 2 mg/l, im Trinkwasser von ca. 0,5 mg/l (EG-Richtlinie) nicht überschritten werden.

Giftwirkungen durch Nitrite auf Wasserorganismen wurden bisher vorwiegend bei sensiblen Fischarten festgestellt. Eine eutrophierende Wirkung ist aber auch hier gegeben. Durch Nitrate ausgelöste negative Auswirkungen auf Wasserorganismen sind bis dato nicht bekannt. Die eutrophierende Wirkung ist hier besonders hervorzuheben.

Wie bereits in der Einleitung angeführt, stellen erhöhte Nitratgehalte jedoch für die Trinkwasserversorgung derzeit ein großes Problem dar. Einerseits werden Säuglinge im ersten Lebenshalbjahr, deren Flaschennahrung mit stark nitrathältigem Wasser bereitet wird, durch die Möglichkeit der Ausbildung einer Methämoglobinämie gefährdet, wenn die Gehalte an Nitrat zwischen 50 und 100 mg/l Wasser liegen. Liegen Nitratgehalte mit Werten über 100 mg/l vor, so ist dieses Wasser für die Bereitung von Säuglingsnahrung nicht geeignet. Für die Erwachsenen liegt die Gefährdung durch hohe Nitratgehalte im Trinkwasser bei einem deutlichen Anstieg des Magenkrebsrisikos. Im Detail wird hier auf die Arbeiten von WEBER und FLAMM verwiesen.

Dieser kurze Überblick soll zeigen, daß Stickstoffverbindungen eine Reihe von nachteiligen Wirkungen haben können und daher ihre weitgehende Entfernung im Zuge

der Abwasserreinigung angestrebt werden sollte.

4. STICKSTOFFENTFERNUNG BEI DER ABWASSERREINIGUNG

4.1 Verhalten im Kanalnetz und der mechanischen Reinigung

Proteine sind biochemisch leicht abbaubare Substanzen. Deshalb kann es bereits im Kanalnetz zu einem Teilabbau kommen. In der biologischen Kläranlage findet sodann der weitere, meist weitgehend vollständige Abbau über mehrere Stufen (Proteine/Peptone/Polypeptide/Oligopeptide/Aminosäuren/Harnstoff/Ammonium) statt.

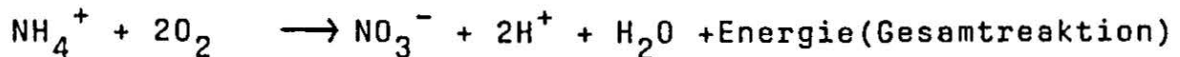
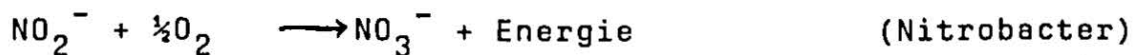
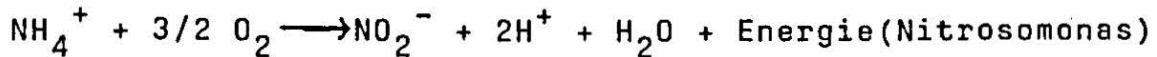
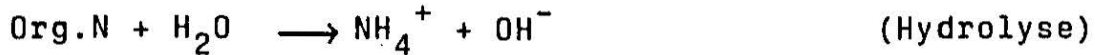
Im Ablauf der mechanischen Reinigungsstufe liegen sie überwiegend in kolloidaler, zum kleineren Teil auch als gelöste Aminosäuren und als Derivate von Heterocyklen vor. Die freien Aminosäuren werden in der biologischen Stufe relativ rasch desaminiert, zum Teil aber auch unverändert von den Bakterien für den Baustoffwechsel verwertet. Kolloidal gelöste Eiweißstoffe werden weitgehend hydrolysiert. Eine Hemmung der Aktivität der Bakterien durch derart freigesetzte Amine und Ammonium tritt im Regelfall nicht auf. Auch bei vollständiger Nitrifikation in Langzeitbelebungsanlagen verbleibt jedoch ein geringer Rest an organisch gebundenem Stickstoff (ca. 0,5 bis 2 mg/l).

Harnstoff wird bereits im Kanalnetz weitgehend durch Hydrolyse unter Einwirkung des Enzyms Urease zu den Endprodukten Ammoniak und Kohlendioxid abgebaut. Aus Untersuchungen in der BRD geht hervor, daß im Kanalnetz bei entsprechend langen Fließzeiten bereits 80 bis 90 % des Harnstoffes zersetzt werden. Die Zersetzung des restlichen Anteiles erfolgt sodann in der biologischen Stufe.

4.2 Grundlagen der Stickstoffentfernung bei der biologischen Abwasserreinigung

Wie bereits dargestellt werden organische Stickstoffverbindungen in der Kanalisation und auch in der Kläranlage

zu Ammonium hydrolisiert. Ammonstickstoff wird sodann durch eine zweistufige biologische Oxidation über Nitrit als Zwischenprodukt in Nitrat übergeführt. Die Gesamtreaktion ist gekennzeichnet durch einen hohen Sauerstoffverbrauch und durch Säureproduktion (1 Mol $\text{NH}_4\text{-N}$ bildet 2 Mol H^+).



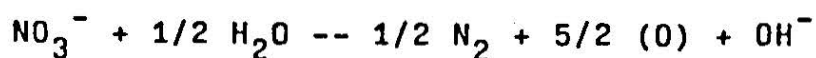
Die Energie, die bei der Oxidation von NH_4^+ und NO_2^- entsteht, wird von den Nitrifikanten (Nitrosomonas, Nitrobakter) vor allem zum Aufbau neuer Biomasse verwendet. Der Energiegewinn aus der Oxidation der anorganischen Stoffe ist für die Nitrifikanten jedoch minimal. Demzufolge ist auch der Überschußschlammanfall durch Nitrifikation bezogen auf den gesamten Überschußschlammanfall relativ gering (ca. 3 %). Daraus resultiert auch die langsame Wachstumsgeschwindigkeit der Nitrifikanten, die außerdem stark temperaturabhängig ist. In weiterer Folge ergibt sich damit ein sogenanntes "Mindest-Schlammalter" (Mindest-Verweilzeit des Schlammes in der Kläranlage), um die Nitrifikation aufrecht erhalten zu können.

Reduzierte Stickstoffverbindungen sind bei kommunalem Abwasser jedenfalls immer in ausreichender Menge vorhanden, sodaß eine Entwicklung der Nitrifikanten und damit eine Oxidation bei entsprechender Mindestverweilzeit der Nitrifikanten möglich ist.

Der Vorgang der Nitrifikation ist - wie dargestellt - mit einer Produktion von Säure verbunden, sodaß sich bei geringem Puffervermögen (Säurekapazität) des Abwassers die Nitrifikanten durch die pH-Absenkung selbst hemmen können. Bei erhöhten Konzentrationen an $\text{NH}_4\text{-N}$ bzw. $\text{NO}_2\text{-N}$ tritt weiters abhängig vom pH-Wert eine fast voll-

ständige Hemmung von Nitrobacter auf. Nitrosomonas wird dabei nur in speziellen Fällen beeinflusst (ANTHONISEN, 1976). Dadurch wird bei erhöhten Konzentrationen an $\text{NH}_4\text{-N}$ im Zulauf dieses noch zu Nitrit umgewandelt, jedoch nicht mehr zu Nitrat. Nitrit, das ein starkes Fischgift ist, sollte jedoch auf keinen Fall in den Vorfluter gelangen. Erhöhte Konzentrationen an reduzierten Stickstoffverbindungen (TKN), die um ein Vielfaches über den Konzentrationen von häuslichem Abwasser liegen, können bei verschiedenen Industriebetrieben auftreten. Solche Abwässer fallen unter anderem in der Düngemittelindustrie, bei der Erzeugung von Acrylnitril, bei Fermentationsprozessen sowie bei der Tierkörperverwertung an. Bisherige Erfahrungen haben jedenfalls gezeigt, daß bei unseren klimatischen Bedingungen bei einer BSB_5 -Schlammbelastung $< 0,15$ kg $\text{BSB}_5/\text{kgTS.d}$ eine Nitrifikation einsetzt. Voraussetzung hierfür ist weiters, daß der erforderliche Sauerstoffbedarf abgedeckt werden kann und der pH-Wert nicht wesentlich unter 6,5 absinkt.

Die eigentliche Stickstoffentfernung in biologischen Kläranlagen erfolgt durch Denitrifikation. Dabei werden oxidierte Stickstoffverbindungen (NO_2 , NO_3) in Abwesenheit von gelöstem Sauerstoff als Sauerstoffquelle verwendet und als elementarer Stickstoff (N_2) entfernt. Während die Nitrifikation nur von den nitrifizierenden Bakterien durchgeführt werden kann ist eine große Anzahl von Bakterien des Belebtschlammes in der Lage, Nitrat zu veratmen. Voraussetzung ist weiters, daß leicht abbaubare organische Verbindungen als Kohlenstoffquelle zur Verfügung stehen müssen. Aus der Reaktionsgleichung folgt weiters, daß bei der Denitrifikation auch wieder die Hälfte der bei der Nitrifikation gebildeten Säure wieder verbraucht wird (pro Mol $\text{NO}_3\text{-N}$ 1 Mol H^+).



Ebenso wird ein beträchtlicher Anteil des für die Nitrifikation verbrauchten Sauerstoffs bei der Denitrifikation wieder gewonnen (2,86 g O₂/g NO₃-N).

Die Nitratatmung selbst hängt ebenso wie der Sauerstoffverbrauch des Belebtschlammes von verschiedenen Faktoren wie der Schlammbelastung, der Temperatur, Substratzugabe usw. ab. Man kann etwa davon ausgehen, daß die Nitratatmung etwa 70 bis 75 % der Sauerstoffatmung beträgt.

Ein Teil der Stickstoffverbindungen wird zusätzlich von den Mikroorganismen zum Zwecke des Aufbaues ihrer Körpersubstanz aufgenommen. Die gebildete Biomasse wird als Überschußschlamm aus dem System entfernt. Geht man von der vereinfachten chemischen Formel für Belebtschlamm C₅H₇O₂N aus, so entfallen auf einen Teil Stickstoff 4,3 Teile Kohlenstoff. Ein ebenso großer Anteil an Kohlenstoff wird bei der Aufrechterhaltung des Stoffwechsels veratmet. Somit sind für die Entfernung von einem Teil Stickstoff durch Inkorporation ca. 8,6 Teile Kohlenstoff erforderlich. Erfahrungsgemäß ist für eine problemlose biologische Reinigung ein BSB₅:N-Verhältnis von 100 : 5 bzw. ein TOC:N-Verhältnis von 10 : 1 erforderlich. Hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den obigen Berechnungen.

Als grobe Näherung kann davon ausgegangen werden, daß etwa 25 bis 30 % der im häuslichen Abwasser vorhandenen Stickstoffverbindungen mit dem Überschußschlamm entfernt werden. Je nach Belastungsverhältnissen und der Abwasserzusammensetzung können diese Prozentwerte jedoch in Grenzen zwischen 15 und 40 % schwanken.

4.3 Verfahrensmöglichkeiten zur Entfernung von Stickstoffverbindungen

In jeder biologischen Abwasserreinigungsanlage kann bei ausreichend hohem Schlammalter und entsprechender Sauerstoffversorgung eine weitgehende Nitrifikation erzielt werden, wodurch die erste Grundvoraussetzung für eine

Stickstoffentfernung geschaffen ist. Um jedoch sodann eine nennenswerte Stickstoffentfernung durch Denitrifikation zu erreichen, müssen folgende Bedingungen erfüllt werden:

- In der Anlage müssen Becken oder Zonen ohne gelösten Sauerstoff vorhanden sein. Für eine ausreichende Durchmischung und um den Belebtschlamm in Schwebelage zu halten, müssen jedoch zusätzliche Einrichtungen eingebaut werden (Rührwerke). Bei größeren Becken, die als Umlaufgräben mit Stabwalzenbelüftern oder Kreiseln (Carrousselbecken) gestaltet sind, kann auf zusätzliche Umwälzaggregate zumeist verzichtet werden, da sich bei geeigneter Betriebsweise in Fließrichtung abwechselnd sauerstoffhaltige und sauerstofffreie Zonen ausbilden.
- In den Denitrifikationszonen bzw. -becken muß ein ausreichender Sauerstoffbedarf der heterotrophen Bakterien zur Kohlenstoffatmung vorhanden sein. Die Anordnung von vorgeschalteten Denitrifikationsbecken bzw. eine kaskadenartige Anordnung hat sich hierzu bewährt. Bei zweistufigen Belebungsanlagen mit getrenntem Rücklaufschlammkreislauf werden in der 1. Stufe die oxidierbaren Kohlenstoffverbindungen bereits größtenteils entfernt, während die Nitrifikation erst bei ausreichendem Schlammalter in der 2. Stufe stattfindet. Da hier die Kohlenstoffatmung jedoch gering ist, kann zumeist keine nennenswerte Denitrifikation stattfinden. Auch in einstufigen Anlagen kann nur durch spezielle Verfahrensweisen eine weitgehende Denitrifikation erreicht werden.

4.3.1 Vorgeschaltete Denitrifikation

Beim einstufigen Belevungsverfahren mit vorgeschalteter Denitrifikation wird die hohe Atmungsaktivität genutzt, die beim ersten Kontakt von Abwasser mit Belebtschlamm auftritt. Je nach Abwasserzusammensetzung beträgt das erforderliche Volumen dieses Beckens etwa 25 bis 40 % des Gesamtvolumens des Belebungsbeckens. In dieses Becken muß

ständig nitrathaltiger Belebtschlamm vom Ablauf des Nitrifikationsbeckens rückgeführt werden.

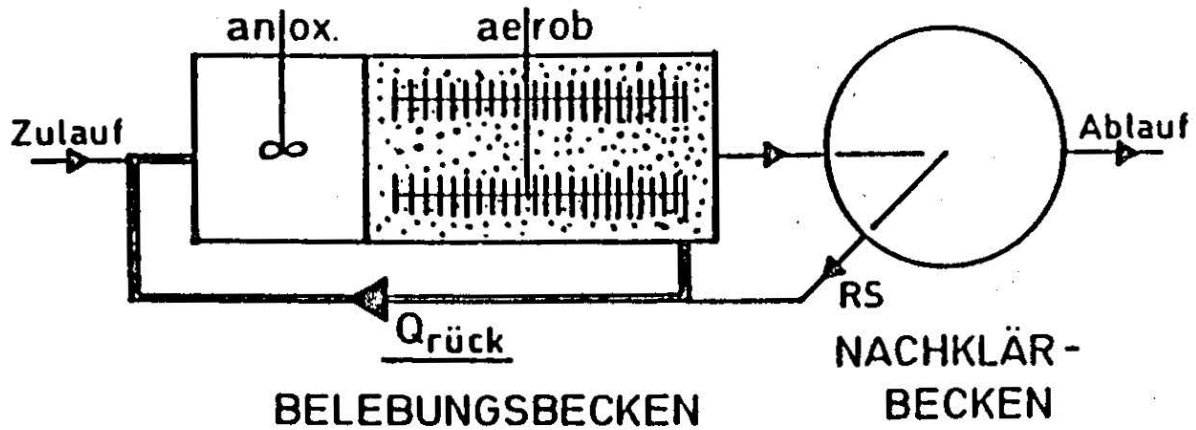


Abbildung 3: Vorgeschaltete Denitrifikation-Fließschema

Das Maß der Stickstoffelimination hängt dabei weitgehend von dem Rückführverhältnis ab. Um z.B. 80 % des Nitrats zu denitrifizieren, muß die rückgeführte Schlammmenge viermal größer als die Zulaufmenge sein. Bei Rückführverhältnissen > 6 besteht aber bereits die Gefahr, daß zuviel gelöster Sauerstoff mit dem internen Kreislauf in die Denitrifikationszone gelangt und dadurch die Denitrifikation beeinträchtigt. Auf Grund bisheriger Erfahrungen ist es mit dieser Verfahrensweise jedoch möglich, ca. 80 % der Stickstoffverbindungen zu entfernen.

Eine Kombination von vorgeschalteter und simultaner Denitrifikation wurde bei den Untersuchungen auf dem Klärwerk Zellerbecken aufgezeigt (v.d.EMDE, SPATZIERER, 1978).

Der Zulauf sowie der Rücklaufschlamm wurden hiebei in das erste Becken einer Kaskade geleitet, welches jedoch ebenfalls schwach belüftet wurde. Dabei konnten folgende Ergebnisse erzielt werden:

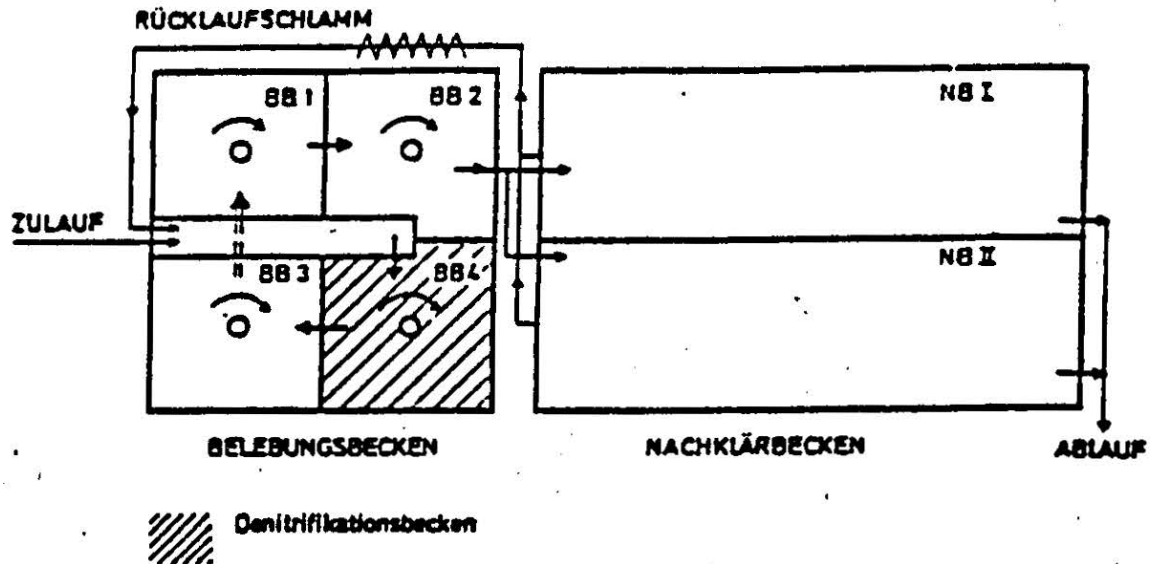


Abb.4: Klärwerk Zellerbecken - Betriebsweise mit vorge-schaltetem belüftetem Denitrifikationsbecken

- Die Entfernung von Nitratstickstoff durch Denitrifikation ist auch in einem vollständig durchmischten belüfteten Becken ($c_x = 0 \text{ mg/l}$) bei geeigneter Betriebsführung möglich.
- Selbst bei einem Sauerstoffgehalt von 0 mg/l laufen in diesem Becken gleichzeitig auch Nitrifikationsvorgänge ab.
- Ausschlaggebend dafür, welche Prozesse in diesem Becken ablaufen, ist die Sauerstoffzufuhr und ihr Verhältnis zur Substratatmung.
- Bei diesem Verfahren ist es möglich, 80 bis 90 % des Gesamtstickstoffes zu entfernen.

4.3.2 Simultane Denitrifikation

Beim einstufigen Belebungsverfahren mit gleichzeitiger Denitrifikation besteht keine ausgeprägte Trennung zwischen Nitrifikations- und Denitrifikationszone. Im Belebungsbecken wechseln sauerstoffhaltige und sauerstofffreie Zonen, in denen jeweils nitrifiziert bzw. denitrifiziert wird, ab. Dieser Wechsel kann sowohl in einer räumlichen als auch in einer zeitlichen Abfolge erreicht wer-

den. Eine räumliche Abfolge ergibt sich in Umlaufbecken, bei denen durch geeignete Belüftungseinrichtungen (z.B. Rotoren) an bestimmten Stellen des Beckens aerobe Zonen entstehen, wo hingegen in anderen Teilen des Beckens durch den Sauerstoffverbrauch des Belebtschlammes anoxische Bedingungen vorherrschen.

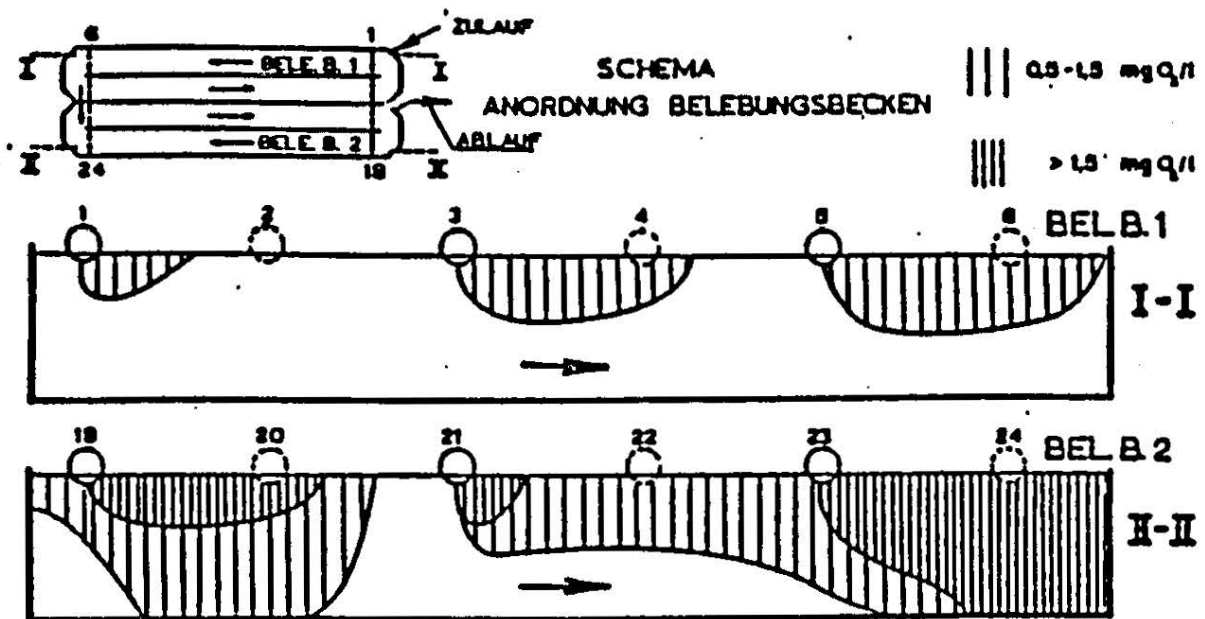


Abb.5: Sauerstoffprofile in den Belebungsbecken der Kläranlage Wien-Blumental.

Voraussetzung für eine weitgehende Stickstoffelimination ist hierbei eine exakte Anpassung der Sauerstoffzufuhr an den Sauerstoffverbrauch. Hierzu wurde eine kontinuierliche Messung des Sauerstoffverbrauches des belebten Schlammes eingesetzt, wodurch einerseits der Energiebedarf um ca. 20 % herabgesetzt wurde, andererseits eine Stickstoffelimination von 80 - 88 % erzielt werden konnte. Die Stickstoffbilanz zeigte, daß vom Gesamtstickstoff des Zulaufes dabei 28 % in den Überschussschlamm gelangten, 60 % denitrifiziert wurden und 12 % als überwiegend mineralisierter

Stickstoff im Ablauf verblieben.

Eine zeitliche Abfolge von aeroben und anoxischen Bedingungen kann aber auch durch Anwendung einer intermittierenden Belüftung realisiert werden. Nach Abstellung von verstopfungsfreien Belüftungseinrichtungen wird der gelöste Sauerstoff verbraucht und danach setzt die Denitrifikation ein. Nach einem bestimmten Zeitraum wird die Belüftung wieder eingeschaltet und die Nitrifikation beginnt. Um bei abgeschalteter Belüftung die erforderliche Durchmischung zu gewährleisten, müssen Rührwerke installiert sein. Viele Verbandskläranlagen sind noch unterbelastet, weil der Ausbau des Kanalnetzes noch nicht abgeschlossen ist. Durch Einsatz der intermittierenden Denitrifikation kann bei diesen Anlagen sowohl der Energieverbrauch gesenkt als auch eine weitgehende Stickstoffentfernung erreicht werden (MAYR, 1987).

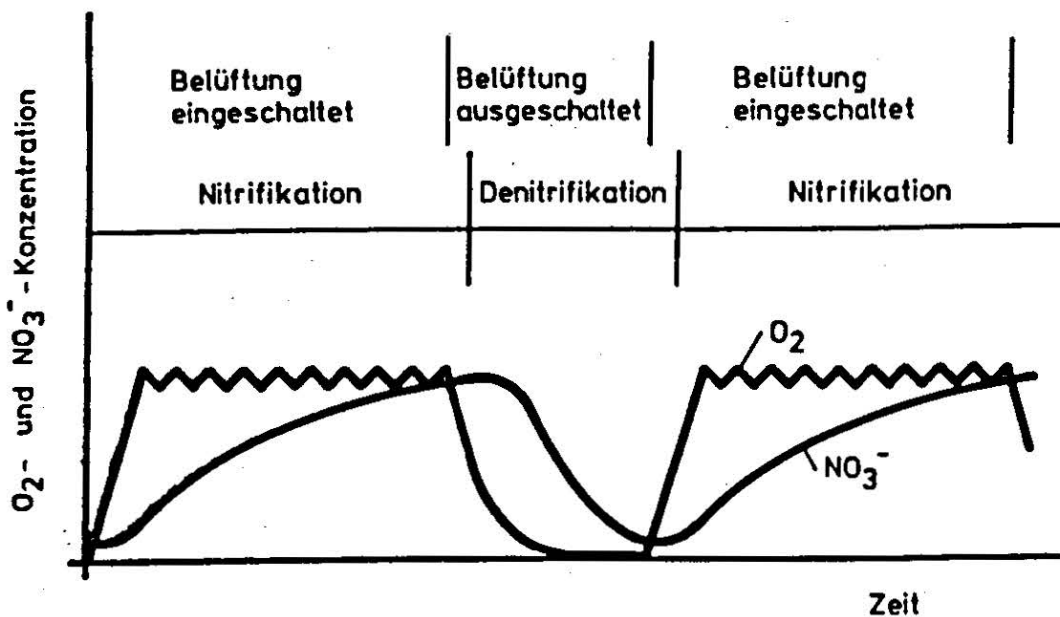


Abb.6: Sauerstoff- und Nitratkonzentrationen bei intermittierender Belüftung.

Eine gewisse Denitrifikation findet auch bei alternierend beschickten Doppeloxidationsgräben statt, wobei am

Beginn der Belüftungsphase der erhöhte Sauerstoffbedarf durch die Sauerstoffzufuhr nicht sofort abgedeckt werden kann.

4.3.3 Betriebsergebnisse

Beispielhaft werden in der folgenden Tabelle Betriebsergebnisse einiger Verfahrensweisen zusammengestellt:

Kläranlage	Denitrifikation	Ges.N _z	NH ₄ -N _A	NO ₃ -N _A	Ges.N _A	-Ges.-N
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	%
Zellerbecken	vorges./simult.	35,2	0,4	2,7	3,4	90,3
Blumental	simultan	35,7	3,8	0	4,2	88,2
Frederikssund	intermit.	38,7	1,0	0,5	3,8	90,2
Bergum (TKV)	simultan	277	4,0	20,4	27,3	90,1
Weiden	vorges.	27,9	0,4	2,8	3,8	86,3
Friedrichshof	vorges./sim.	66,5	0,8	2,4	3,8	94,2

Die angeführten Ergebnisse zeigen, daß bei guter Steuerung der Anlagen Stickstoffeliminationsraten von 85 - 90 % möglich sind. Berücksichtigt man auch Stoßbelastungen und den Winterbetrieb, so kann dennoch davon ausgegangen werden, daß bei derartigen Anlagen im Jahresmittel eine Stickstoffelimination von 80 % erreichbar ist.

Zum Vergleich werden nachfolgend die Ergebnisse der Kläranlagenüberwachung des Burgenlandes für die Jahre 1986 und 1988 angeführt. Die angeführten Daten stellen die Jahresmittelwerte der Ablaufkonzentrationen dar, wobei jeweils mindestens 50 bzw. 100 bis zu 240 bzw. 365 (Kläranlagen Neusiedler See) Meßdaten pro Kläranlage und Jahr ausgewertet wurden.

NH ₄ -N + NO ₃ -N (mg/l)	Anzahl der Kläranlagen	
	1986	1988
0 - 5	3	4
5 - 10	7	12
10 - 15	18	21

Aus den Daten geht deutlich hervor, daß seit dem Jahre 1986 die Zahl der Anlagen (insgesamt 64) mit guter bzw. teilweiser Denitrifikation gesteigert werden konnte. Dies ist im wesentlichen auf eine verbesserte Steuerung der Sauerstoffzufuhr aber auch auf eine sonstige Beseitigung von Betriebsmängeln zurückzuführen. Aus den Daten geht aber auch hervor, daß der von der EG geforderte Emissionsgrenzwert von 10 mg/l derzeit nur von 4 Anlagen relativ gesichert bzw. von insgesamt 16 Anlagen weitgehend (d.s. 6 % bzw. 25 % aller Kläranlagen im Burgenland) eingehalten werden könnte.

4.4 Sonstige Verfahren

Mehrstufige Verfahren mit Zugabe von Methanol als Kohlenstoffquelle haben sich bisher in Europa nicht durchgesetzt. Tropfkörperanlagen sind alleine nur geeignet, eine weitgehende Nitrifikation zu ermöglichen. Für die Denitrifikation muß in diesem Falle eine eigene Verfahrensstufe errichtet werden. Ebenso besteht auch die Möglichkeit bei Scheibentauchkörpern durch innere Kreislaufführung eine teilweise Denitrifikation zu erreichen. Belüftete und unbelüftete Abwasserteiche können derzeit noch keine Gewähr für eine ausreichende und stabile ganzjährige Nitrifikation bieten. Eine Denitrifikation wäre hier nur durch interne Kreislaufführung in beschränktem Ausmaß möglich.

Als Vorreinigungsmaßnahme für stark NH_4 -hältige Abwässer könnte auch das Ammoniak-Stripppverfahren bei pH-Werten > 11 eingesetzt werden. Für stark stickstoffhaltige Teilströme innerhalb der Kläranlage kann auch das neu entwickelte Magnesium-Ammonium-Phosphat-(MAP)-Fällungsverfahren verwendet werden. In jedem Falle wird aber dabei geraten, Vorversuche vor Ort durchzuführen.

5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Stickstoffverbindungen stellen sowohl für Oberflächen-

als auch Grundwässer eine deutliche Belastung dar und sollten daher möglichst weitgehend von diesen ferngehalten werden. Abwässer sind nur eine der Stickstoffquellen für unsere Gewässer - gesamthaft gesehen ist sicherlich die Landwirtschaft als Hauptverursacher für die Stickstoffbelastung anzusehen. Dennoch sollte auch auf dem Gebiete der Abwasserreinigung getrachtet werden, Stickstoffemissionen weitgehend herabzusetzen.

Grundvoraussetzung für die Stickstoffentfernung ist eine weitgehende Nitrifikation, welche nur in niedrig belasteten Kläranlagen erzielbar ist. Bei entsprechender Dimensionierung und Ausstattung ist es aber bereits heute durchaus möglich, im Jahresmittel 80 % der Stickstoffverbindungen in der Kläranlage durch Nitrifikation/Denitrifikation zu entfernen. Bei Neuerrichtung von Abwasserreinigungsanlagen sollte bereits jetzt eine weitgehende Stickstoffentfernung eingeplant werden. Zur weitgehenden Rückhaltung von partikulären Stickstoffverbindungen (Schwebstoffen, Schlammabtrieb) ist auf eine entsprechend großzügige Dimensionierung der Nachklärbecken zu achten. Gegebenenfalls müssen zukünftig auch diesbezüglich zusätzliche Maßnahmen gesetzt werden.

6. LITERATUR

Anthonisen, A.C., Loehr, R.C., Prakasam, T.B.S., Srinath, E.G.: Inhibition of Nitrification by Ammonia and Nitrous Acid. Journal WPCF 24, 835-852 (1976).

BMfLuF: Vorläufige Richtlinie für die Begrenzung von Immissionen in Fließgewässern (1987).

BMfGuU: Regelungen für Trinkwasser. Erlaß vom 10.8.1984.

- EG: Richtlinie des Rates vom 15.7.1981 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch. Amtsblatt der EG Nr. 299/11 vom 30.8.1980.
- v.d.Emde, W., Matsché, N.: Optimierung von Abwasseranlagen, Nährstoffverhältnisse des Abwassers und Kläranlagenbetrieb. BMfLuF, WWK 1983.
- v.d.Emde, W., Spatzierer, G.: Das Klärwerk Zellerbecken. ÖWW, 85-94 (1978).
- Koppe, P., Stozek, A.: Kommunales Abwasser. Vulkan Verlag, Essen (1986).
- Mayr, E.: Nitrifikation - Denitrifikation. Betriebserfahrungen in Oberösterreich. Wiener Mitteilungen - Band 69, 55-69 (1987).
- Mudrack, K., Kunst, S.: Biologie der Abwasserreinigung. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart. 1988.
- Novak, O., Svardal, K.: Nitrifikation und Denitrifikation. Wiener Mitteilungen - Wasser, Abwasser, Gewässer, Band 81, F 1 - F 54, 1989.
- Rheinheimer, G., Hegemann, W., Raff, J., Sekoulov, I.: Stickstoffkreislauf im Wasser, R. Oldenburg Verlag, 1988.
- Schulze-Rettmer, R.: Kritische Gedanken zur Denitrifizierung und Alternativen. KA 37, 218-222, 1987.
- Spatzierer, G., Stalzer, W.: Erfahrungen mit Belebungsanlagen mit Nitrifikation-Denitrifikation

im Burgenland. Wiener Mitteilungen - Wasser,
Abwasser, Gewässer, Band 69, 37 - 54, 1987.

Weber, G., Flamm, H.: Die hygienische Bewertung von Nitrat
im Trinkwasser. ÖWW, Jg. 40, 274-280, 1988.

Verfasser:

SPATZIERER Gerhard, Dipl.Ing.

Amt der Burgenländischen Landesregierung

Abt. XIII/3-Gewässeraufsicht

7041 Wulkaprodersdorf

VERHALTEN VON SCHADSTOFFEN IM GRUNDWASSER
UND SANIERUNGSWEGE

Heinz Frischherz

1. Einleitung

Bei der Überlegung über das Thema, das mir gestellt wurde und das sehr allgemein gehalten ist, ist eine Eingrenzung erforderlich, die in Beachtung der Titel der anderen Referate nach Absprachen mit Doz. Matsché und den anderen Rednern vorgenommen wurde.

Unsere heutigen Hauptprobleme für die Trinkwassergewinnung liegen einerseits auf dem Gebiet der technischen Schadstoffe und dabei stehen die chlororganischen Lösungsmittel aus Industrie, Gewerbe und Haushalt, also bei den Anwendern, aber auch von den Produzenten, Händlern und Transporteuren her, im Vordergrund - und andererseits sind es für die Trinkwassergewinnung insbesondere im östlichen Teile Österreichs die Agrochemikalien, die den Wasserwerksverantwortlichen große Sorgen bereiten.

Während die aus dem industriellen und gewerblichen Bereich herrührenden Schadstoffbelastungen noch leichter unter Kontrolle zu bringen sind, da sie punktförmig auftreten (FRISCHHERZ, 1989), erfolgt der Nitrateintrag aus der Landwirtschaft im Gegensatz dazu flächenhaft und diffus. Dasselbe gilt auch für die Pestizide, wenn man von Unachtsamkeiten bei Lagerung, Umschlag und Transport der Chemikalien absieht.

Grundwasser ist nach österreichischen Vorstellungen in erster Linie aerob und stammt meist aus quartären Schotterfüllungen von Talniederungen. In den Niederlanden ist das anders, dort ist Grundwasser immer ein Wasser, das reduziert ist. Durch

Reduktion von Nitrat kann elementarer Stickstoff gebildet werden, der über die Bodenluft wieder aufgrund des Konzentrationsgefälles nach oben in die Atmosphäre diffundieren kann. Verfahren, die diese Vorgänge nutzen, stehen im Versuchsstadium und werden vielleicht für Aufbereitungsmaßnahmen genutzt werden können.

2. Problemstellung

Als Problem stehen hier die in ganz Europa auftretenden Interessenskonflikte zwischen Wasserwerk und Landwirtschaft zur Diskussion.

Grenzwerte werden nicht diskutiert, da ein Verfahrenstechniker die Grenzwerte, die die Hygieniker vorgeben, akzeptieren muß und mit ihnen leben muß.

Es ist allerdings der Vorstellung eines Mannes, der seit Jahrzehnten für die Wasserversorgung tätig ist, widerstrebend, daß Grenzwerte so wie in der EG für die Pestizide festgesetzt werden, und daß die Aktion in Österreich mit dem Entwurf der neuen Nitratverordnung mit einem Grenzwert von 30 mg/l doch nach einer Art vorseilendem Gehorsam eines Landes aussieht, das den Grenzwert noch tiefer setzt, als er in der EG ist, in die man hinein will.

Wenn ich grüne Politik betriebe, egal ob als Politiker oder als profilierungssüchtiger Medienwissenschaftler, würde ich die Idee der Inkraftsetzung eines Grenzwertes, der erst in der Zukunft (also in 10 Jahren) gelten soll, nicht akzeptieren, und andererseits läßt sich dieser Grenzwert durch Maßnahmen in der Zeit, die vorgegeben ist, in vielen Wasserwerken ohnedies nicht erreichen.

Die Folge ist, daß man heute für die Trinkwassergewinnung genutzte Grundwasservorkommen aufgeben wird müssen und damit

darauf verzichtet, sie für die Trinkwasserversorgung zu nutzen, oder daß man das Wasser aufbereitet. Es sei nur gesagt, daß die Aufbereitung als Überbrückung bis zum Greifen von Änderungen in der Landbewirtschaftung keine kurzfristige Sache sein wird, da wenn ein Wasser aufbereitet wird, der Druck für Maßnahmen im Einzugsgebiet nachläßt, ebenso wie der Druck nachläßt, wenn Wassergewinnungen aufgegeben werden und Wasserversorgungen zunehmend an überregionale Systeme angeschlossen werden. Das ist dann auch ein Ausverkauf der Umwelt.

Ich habe schon festgestellt, daß es sich bei den Agrochemikalien - denn in diesem Problemerkis der intensiven Pflanzenproduktion sind auch die Pflanzenschutzmittel mit enthalten - um ein schwierigeres Problem handelt als bei den chlororganischen Lösungsmitteln. Auch wenn ein Zusammenhang zwischen der Grundwasserbelastung mit Nitrat und damit der Auswaschung des Nitrats mit dem erhöhten Umsatz der Stickstoffverbindungen in intensiv landwirtschaftlich genutztem Boden nicht mehr abzustreiten ist, so ist eine Zuordnung zu einem Verursacher in der Art einer direkten Ursache-Wirkung-Beziehung gerade beim Nitrat noch weniger möglich, als vielleicht bei Pflanzenschutzmitteln, da auf den intensiv genutzten Talböden wahrscheinlich alle Grundbesitzer gemeinsam und gleich zum Eintrag von Nitrat in das Grundwasser beitragen. Bei den Pflanzenschutzmitteln ist auch eine Hoffnung berechtigt, daß die chemische Industrie Wege findet zu nur kurzfristig beständigen, leicht abbaubaren Stoffen, die auch in ihrer Wirkung so spezifisch sind, daß sie nicht als Umweltgift an sich anzusiedeln sind.

Nitrat als Nährstoff wird bei jeder intensiven ackerbaulichen Nutzung immer in einem Umfang eingesetzt werden, daß wegen der Tatsache, daß die von der Natur, z.B. vom Wetter her, nicht genau vorhersehbaren Randbedingungen zu Auswaschungen von Nitrat aus dem für die Pflanze nutzbaren Bereich des Bodens führen können.

3. Verhalten von Stoffen aus der Landwirtschaft in der Umwelt

Hier soll vorerst kurz auf die Vorgänge der Stickstoffumsetzung im Boden eingegangen werden.

Diese Umsetzung im Stickstoff-Pool des Boden kann dargestellt werden nach Abb. 1 (ROHMANN-SONTHEIMER, 1985).

Wenn man nun die Sache in Zusammenhang mit dem Grundwasser setzt, dann muß man die schematische Darstellung nach Abb. 2 betrachten. Hier ist zusätzlich zu einer Grundbelastung des Grundwasserstromes der Einfluß der Auswaschung aus der landwirtschaftlich genutzten Fläche zu erkennen. Die Frage eines Wasserwirtschaftlers oder besser Wasserversorgers ist die:

1. Ist es möglich, die Auswaschung in das Grundwasser zu reduzieren, womöglich zu minimieren, oder ist diese Hoffnung in der heutigen Situation der landwirtschaftlichen Praxis eine Illusion?
2. Wenn eine Hoffnung besteht, die Auswaschung aus den oberflächennahen Bodenschichten zu minimieren, welche Fristen sind für eine Abnahme der Konzentrationen im Grundwasser zu erwarten?
3. Wenn die Frist für die Reduktion der Nitratbelastung im Grundwasser nicht ausreicht, um der Herabsetzung der Nitratwerte zu folgen, muß das gewonnene belastete Rohwasser aufbereitet werden. Welches Aufbereitungsverfahren ist dafür am besten geeignet?

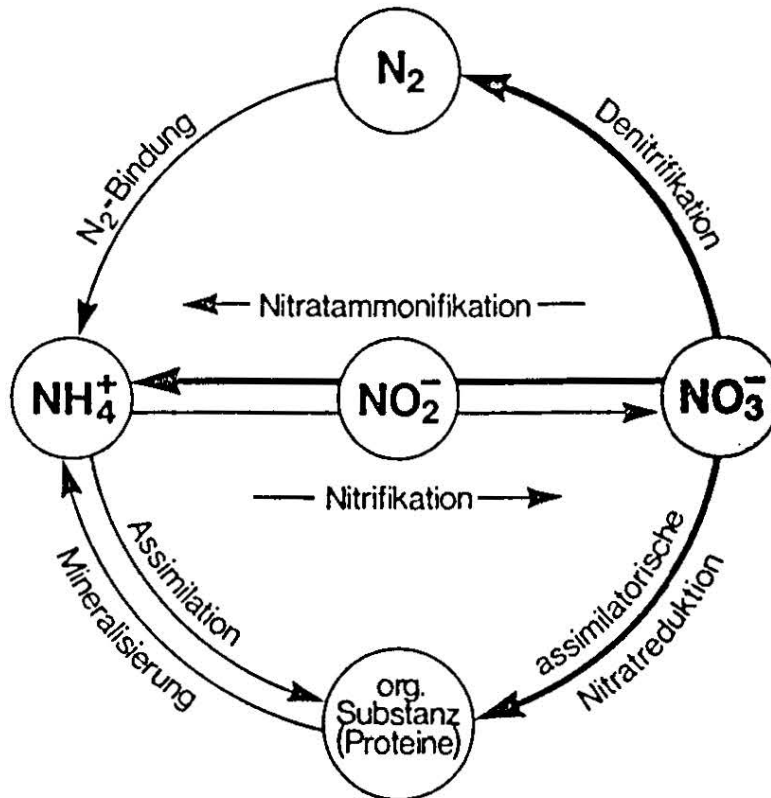


Abb. 1: Biologischer Stickstoffkreislauf nach KLEMME aus ROHMANN und SONTHEIMER (1985)

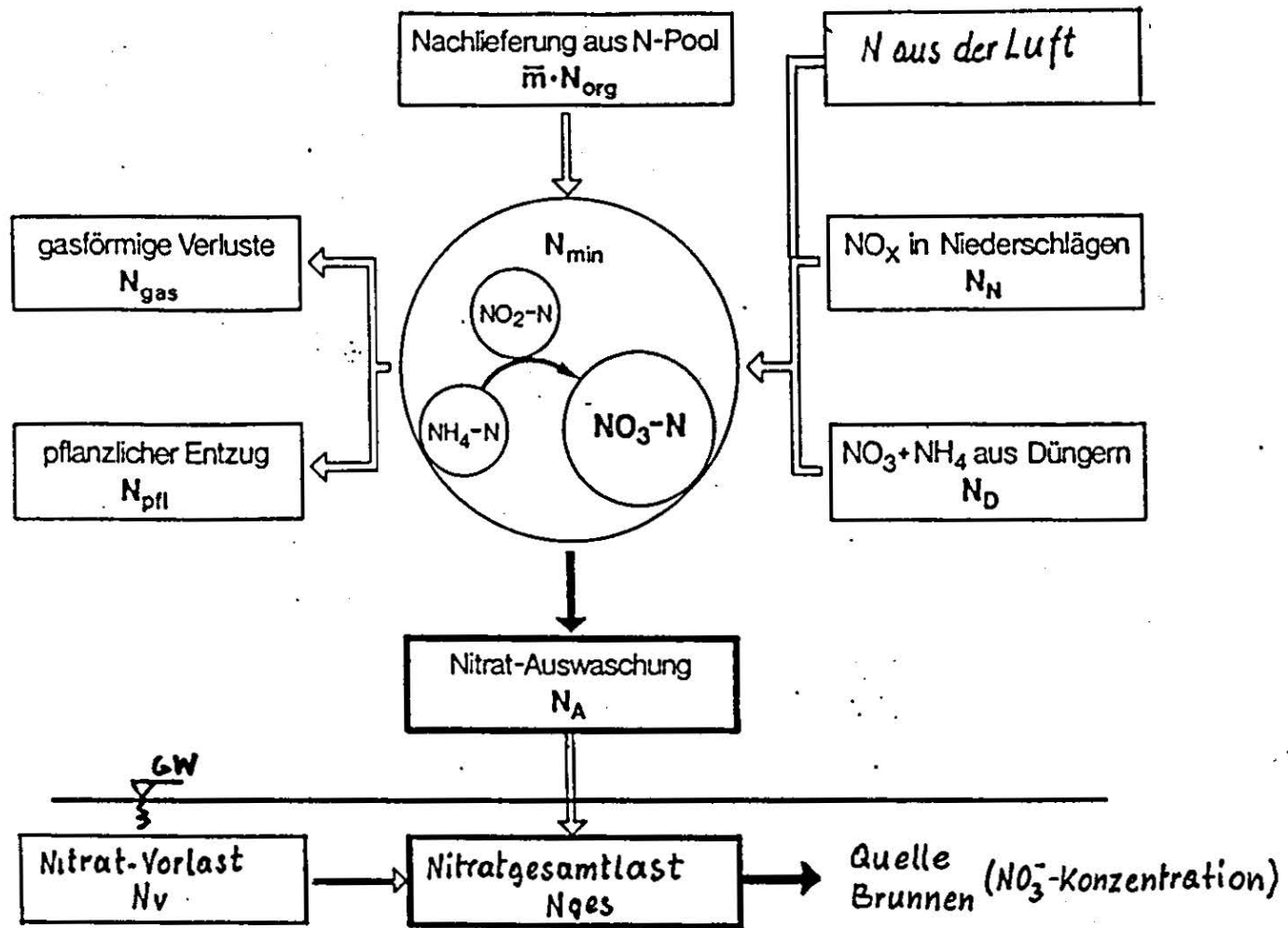


Abb. 2: Schematische Darstellung der N-Bilanz ergänzt aus ROHMANN und SONTHEIMER (1985)

4. Problemlösung

4.1. Lösung von der Landwirtschaft her

Die heutige intensive landwirtschaftliche Nutzung der Talböden steht eindeutig in Konkurrenz und Interessenskonflikt mit der Wasserversorgung, da gerade diese mit Schotter aus dem Quartär gefüllten Talböden die guten und ergiebigen Grundwasservorkommen darstellen, die von der Wasserversorgung genutzt werden.

Eine kleinräumige Festsetzung von Schutzgebieten bietet keinen Schutz der Wasserfassung, es muß hier in der Größenordnung von Schongebieten, die das ganze Einzugsgebiet erfassen, an eine Änderung der landwirtschaftlichen Nutzung gedacht werden.

Es ist zu befürchten, daß auch Maßnahmen in der Landbewirtschaftung, die zur Reduktion der Nitratauswaschung dienen können, wie sie in Tabelle 1 angeführt sind, alleine das Steigen der Nitratwerte abbrechen und umkehren können werden. Es wird notwendig sein, weitergehende Maßnahmen zur Einschränkung der Ertragslage der Ackerböden zu ergreifen.

Eine Einschränkung der landwirtschaftlichen Nutzung, die durch eine Reduktion der auszubringenden Düngergaben vorgenommen wird, wurde in Baden-Württemberg durch die Einführung der Bestimmung des Nitratgehaltes nach dem Abernten der Felder im Herbst nach der N min Methode einmal begonnen. Eine Entschädigung der Landwirte erfolgt durch Prämierung der Nitratwerte < 45 kg N/ha aus dem Wasserpfennig (10 Dpf), den jedes Wasserwerk auf den verkauften m³ Wasser aufschlagen muß. Wenn allerdings 90 kg N/ha festgestellt werden, soll der Landwirt eine Buße zahlen.

Nach GRUBER (1989) wäre eine Anpassung der Maßnahmen an die Bodenart unter Beachtung der Bodenempfindlichkeit möglich und eine Düngung basierend auf der Berechnung des Stickstoffentzuges durch die Ernte durchzuführen. Für die Ausbringung von

Grundmaßnahmen

Keine Extremdüngung

Keine Gülleentsorgung

Pflanzenbedarfsgerechte und wachstumsorientierte Stickstoffdüngung unter Berücksichtigung des N-Angebots des Bodens (N_{\min})

- Düngungshöhe nach N_{\min} -Vorrat und N_{\min} -Nachlieferung
- Düngungszeitpunkt und Düngungsaufteilung nach Entwicklungsstadium der Pflanzen (gestaffelte Düngung)
- Gülleverwendung als Mehrnährstoffdünger nach den Grundsätzen der Mineraldüngung
- Herstdüngung unterlassen

Pflanzenbedarfs- und bodengerechte Beregnung

- Bodenfeuchtezustand berücksichtigen
- Beregnungsmengen der nutzbaren Feldkapazität anpassen

Tab. 1: Grundlegende Maßnahmen, die allgemein zur Reduktion der Nitratauswaschung aus der Landwirtschaft dienen (ROHMANN und SONTHEIMER, 1985)

Klärschlamm wurde eine Bodenempfindlichkeitskarte (NIELHIEBEL und EISENHUT, 1986) erstellt, die auf der nun schon fast flächendeckend vorliegenden Karte landwirtschaftlich genutzter Böden in Österreich (DANNEBERG, 1986) aufbaut.

Die Gefahren, die bei der Ausbringung von Klärschlamm bezüglich der Auswaschung von Schadstoffen in das Grundwasser vorliegen, sind mit der Auswaschung von Nitrat gleichzusetzen, damit können die gleichen Kriterien auch hier angesetzt werden.

Diese Begrenzung der Düngergabe unter Anpassung an die Bodenverhältnisse würde allerdings zumindest auf leichten Böden zu einer Ertragseinbuße führen.

Es käme damit zu einer Beschränkung des von der Fläche zu ernährenden Viehbestandes und damit zur Beschränkung des anfallenden Wirtschaftsdüngers und im Bereich der viehlosen Landbewirtschaftung zu Einschränkungen für die Ausbringung von Mineraldünger (nach GRUBER, 1989):

- a) Auf stark auswaschungsgefährdeten Standorten auf 130 % des im Durchschnitt der Fruchtfolge entzogenen Stickstoffes.
Das würde eine Ausnutzung des eingesetzten Stickstoffes von 75 % implizieren. Dies ist gerade bei diesen Standorten nicht zu erreichen und daher damit ein Ertragsverlust verbunden.
- b) Auf auswaschungsgefährdeten Standorten sollen nur 150 % des im Durchschnitt der Fruchtfolge entzogenen Stickstoffes durch Wirtschafts- und Mineraldünger in den Stickstoffumsatz des Bodens rückgeführt werden.
Das würde eine 66,6 %ige Ausnutzung des Stickstoffdüngers bedeuten. Diese Ausnutzung erscheint insbesondere bei richtiger Wahl des Düngerzeitpunktes nicht unerreichbar.

c) Auf kaum auswaschungsgefährdeten Standorten wäre vorerst nur deshalb eine Bewirtschaftungsbeschränkung notwendig, da die Beschränkungen auf anderen Standorten hier zu erhöhten Ausbringungen von Wirtschaftsdünger führen dürften. Das heißt, daß diese Probleme in Fällen von übermäßig hohen Viehbeständen entstehen, die eine Entsorgung erfordern.

Hier sollte daher nötigenfalls eine Begrenzung für die Ausbringung auf 180 % des Stickstoffentzuges festgelegt werden.

Eine Begrenzung der Düngergabe führt auch zu einer Verminderung der Ertragslage, und die Ertragsfähigkeit des Bodens wird durch das Statistische Zentralamt erhoben. Sie dient auch für die Einhebung von Abgaben als Grundlage, ist somit eine fachlich und amtlich anerkannte Größe. Begrenzungen der Auswaschung von Nitrat können damit voraussichtlich erreicht und auch kontrolliert werden. Das Projekt HOLLERN stellt eine Versuch dazu dar. Es weist eine örtliche Wasserversorgung aus einer Quelle auf, in deren Einzugsgebiet die Felder der mit Wasser versorgten Landwirte liegen. Es handelt sich dabei um ein intensiv landwirtschaftlich genutztes Gebiet südlich der Donau, angrenzend an Petronell.

Die Nitratwerte im Grundwasser sind hier allgemein sehr hoch. Petronell hat deshalb den Anschluß an eine überregionale Wasserversorgung gewählt.

Bruck/Leitha hat die Quellen in diesem Gebiet aufgegeben. Die Nitratwerte für diese Wasserdarbietungen zeigen die Abbildungen 4 und 5.

Es scheint wegen des Interesses, die eigene Wasserversorgung zu erhalten, in Hollern eine sehr große Bereitschaft vorzuliegen, ein Projekt, das praktische Ergebnisse hinsichtlich einer bedarfsgerechten Düngung der Felder, also Düngung nach der Berechnung der Stickstoffentzuges, erbringt, vorzunehmen. Es

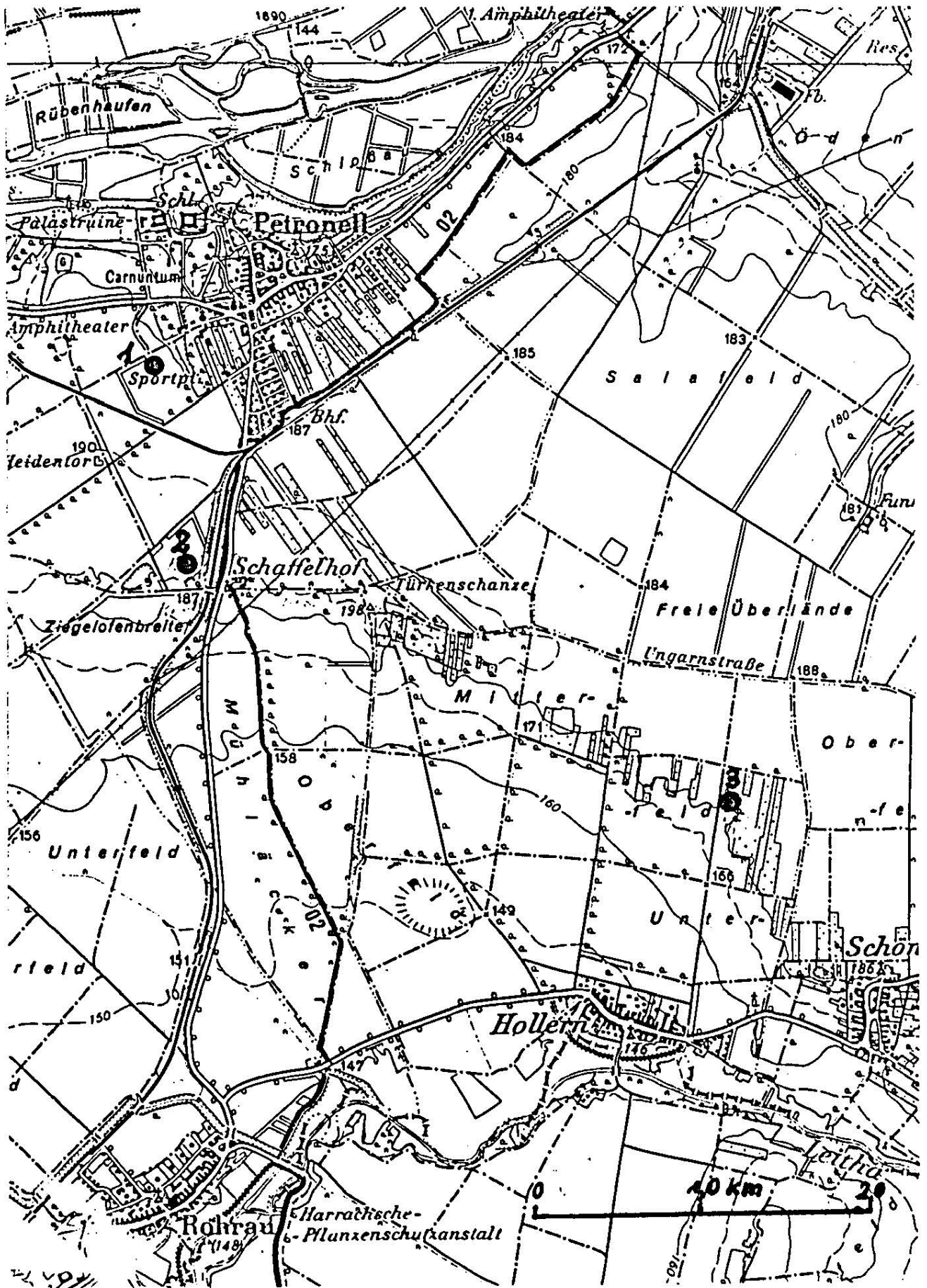


Abb. 3: Lageplan von Hollern mit Quellen von Petronell (1), Bruck/Leitha (2) und Hollern (3)

WVA CARNUNTUM - PETRONELL W - 1272

AMT DER NÖLR / ABT. 5 / 3

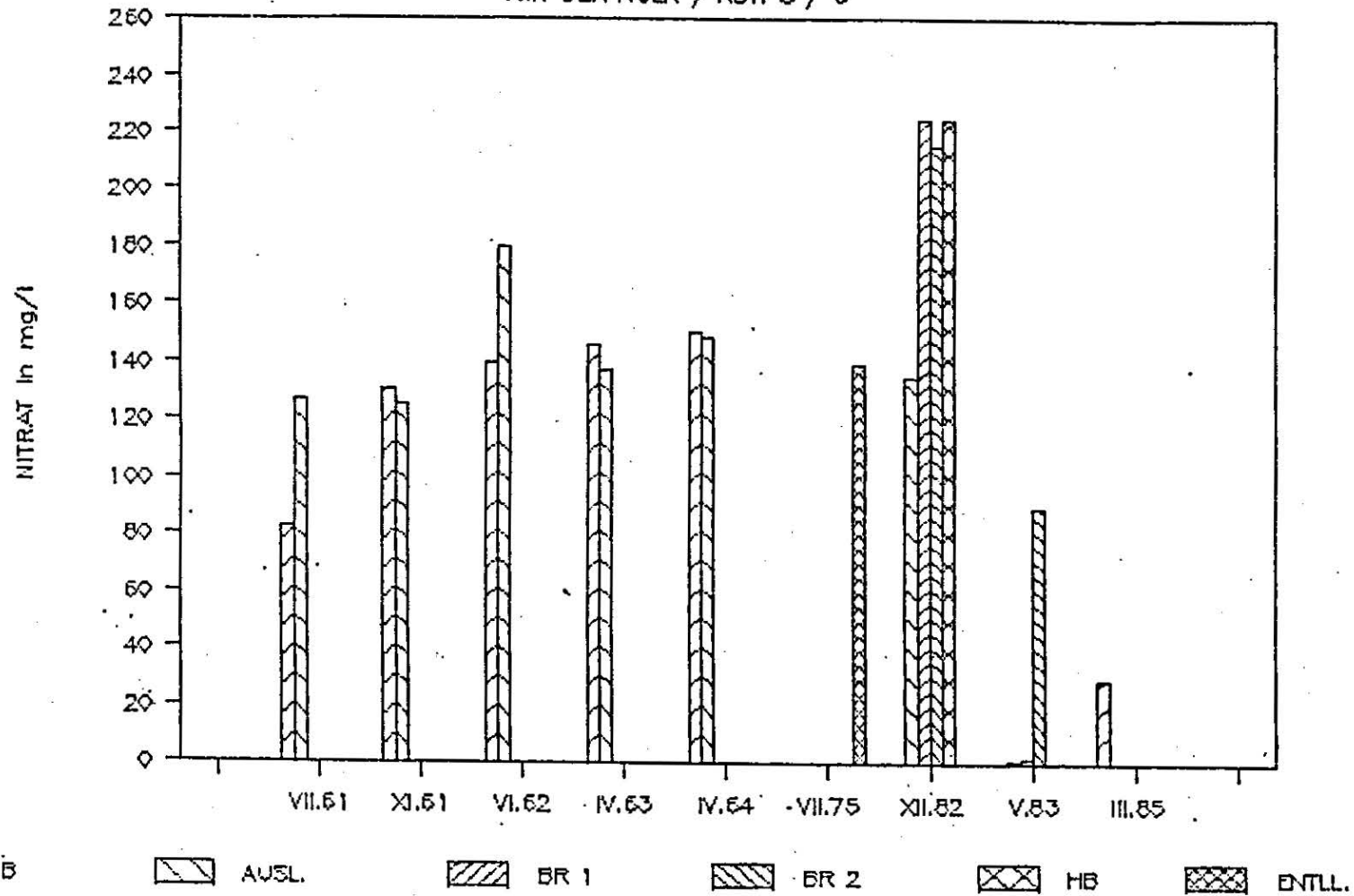


Abb. 4: Entwicklung der Nitratwerte in Petronell

WVA BRUCK / LEITHA W-1864

AMT DER NÖLR / ABT. 5 / 3

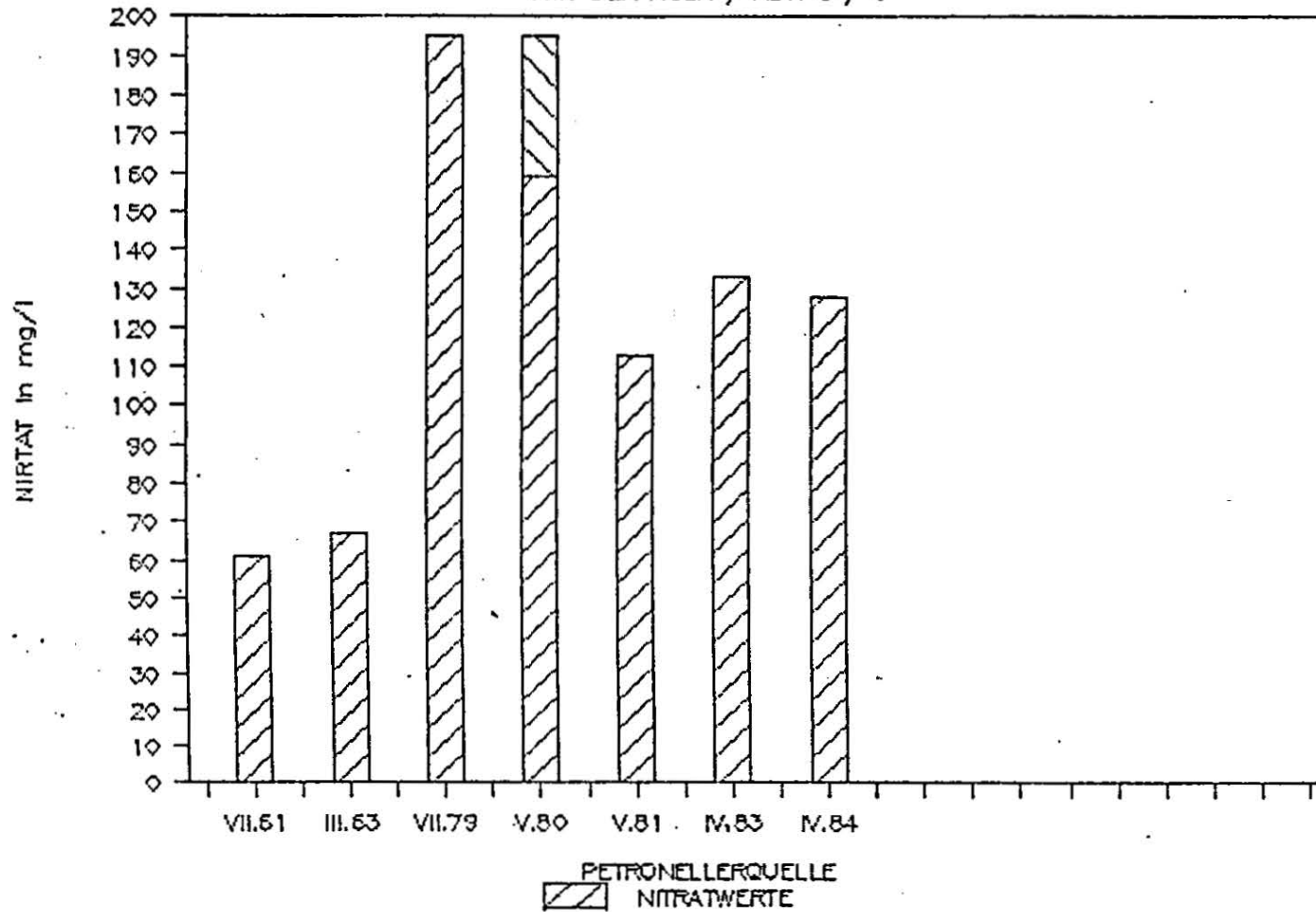


Abb. 5: Entwicklung der Nitratwerte in der Petronellen Quelle der WV Bruck/Leitha

WVA - HOLLERN - NETZENTNAHME W-2667

AMT DER NÖLR / ABT. S 13

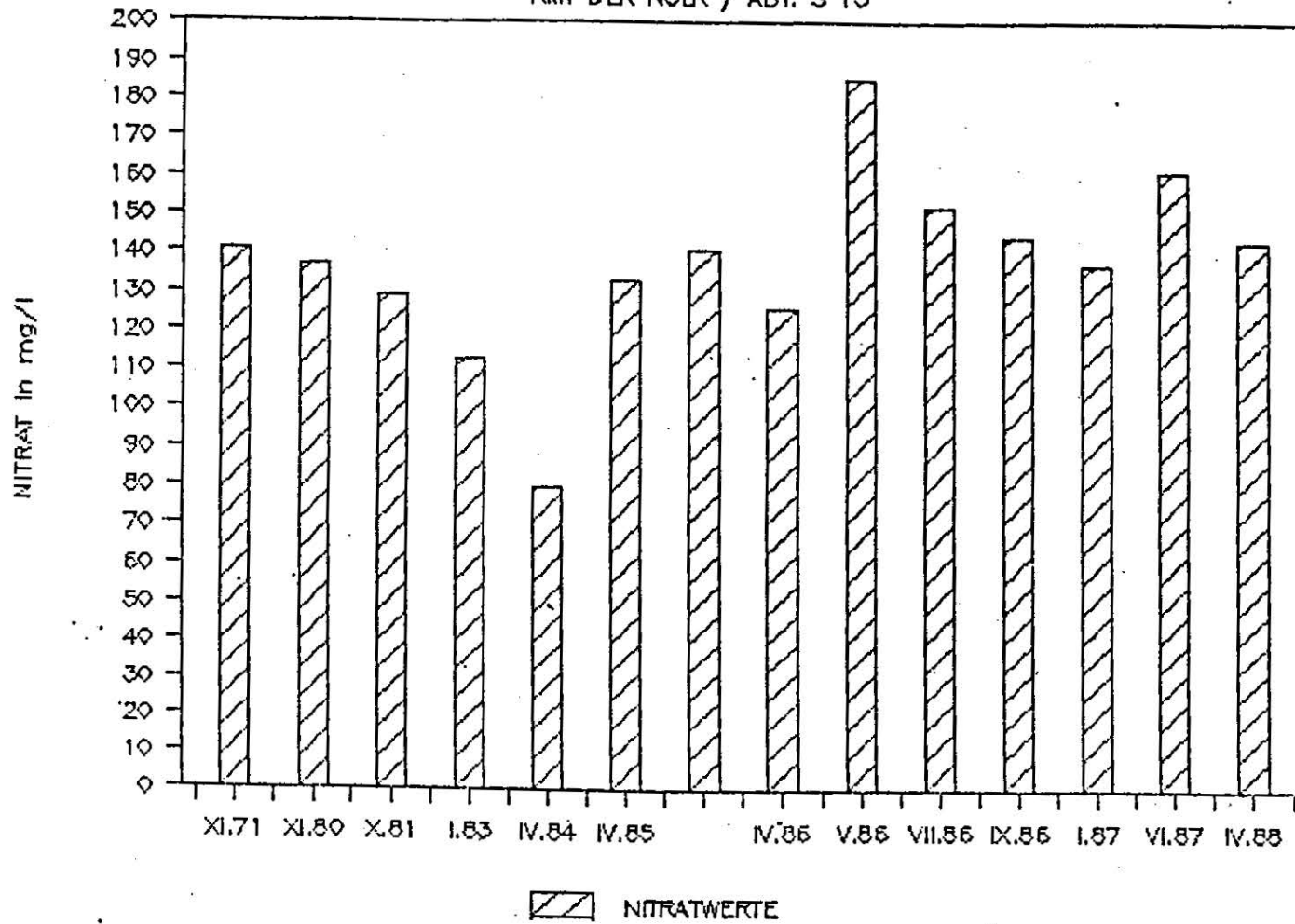


Abb. 6: Nitratwerte in Hollern

wird allerdings eine - sozusagen - Ausfallhaftung für Mindererträge der Landwirte verlangt.

Damit greift dieses Projekt auch in die Landwirtschaftspolitik ein, da eine Reduktion der Erträge und Angleichszahlungen unter Umständen den Staat billiger kommt, als eine Förderung der Landwirtschaft in der Art der Produktförderung, wie sie derzeit durchgeführt wird.

Diese hat uns ja das Problem der Übererträge und der Nitratauswaschung beschert.

4.2. Sanierungszeit für das Grundwasser

Die weitere Frage, wie lange Maßnahmen in der Landwirtschaft brauchen, läßt sich nur annäherungsweise annehmen. Nach ROHMANN und SONTHEIMER (1985) dauert die Abnahme der Werte durch Neubildung von Grundwasser aus Zusickerung eines Wassers, das keine Nitratbelastung aufweist, ziemlich lange (Abb. 7 und 8).

Daher müssen Projekte, die über die Größenordnung von Lysimeterversuchen hinausgehen, wie sie in der Schweiz von FURRER (1986) verfolgt wurden, mit Geduld betrieben werden, da eine Reaktion der Grundwasserkonzentrationen erst nach Jahren eintreten kann.

5. Aufbereitung von nitratbelastetem Grundwasser

Der Weg, der Nitratbelastung des Grundwassers durch Aufbereitungsmaßnahmen bei der Trinkwassergewinnung zu begegnen, wird aus ökologischer Sicht nicht geschätzt, weil das eine Situation schafft, bei der der Druck auf die Lösung des Problemes beim Verursacher, nämlich bei der Landwirtschaft, wegfällt.

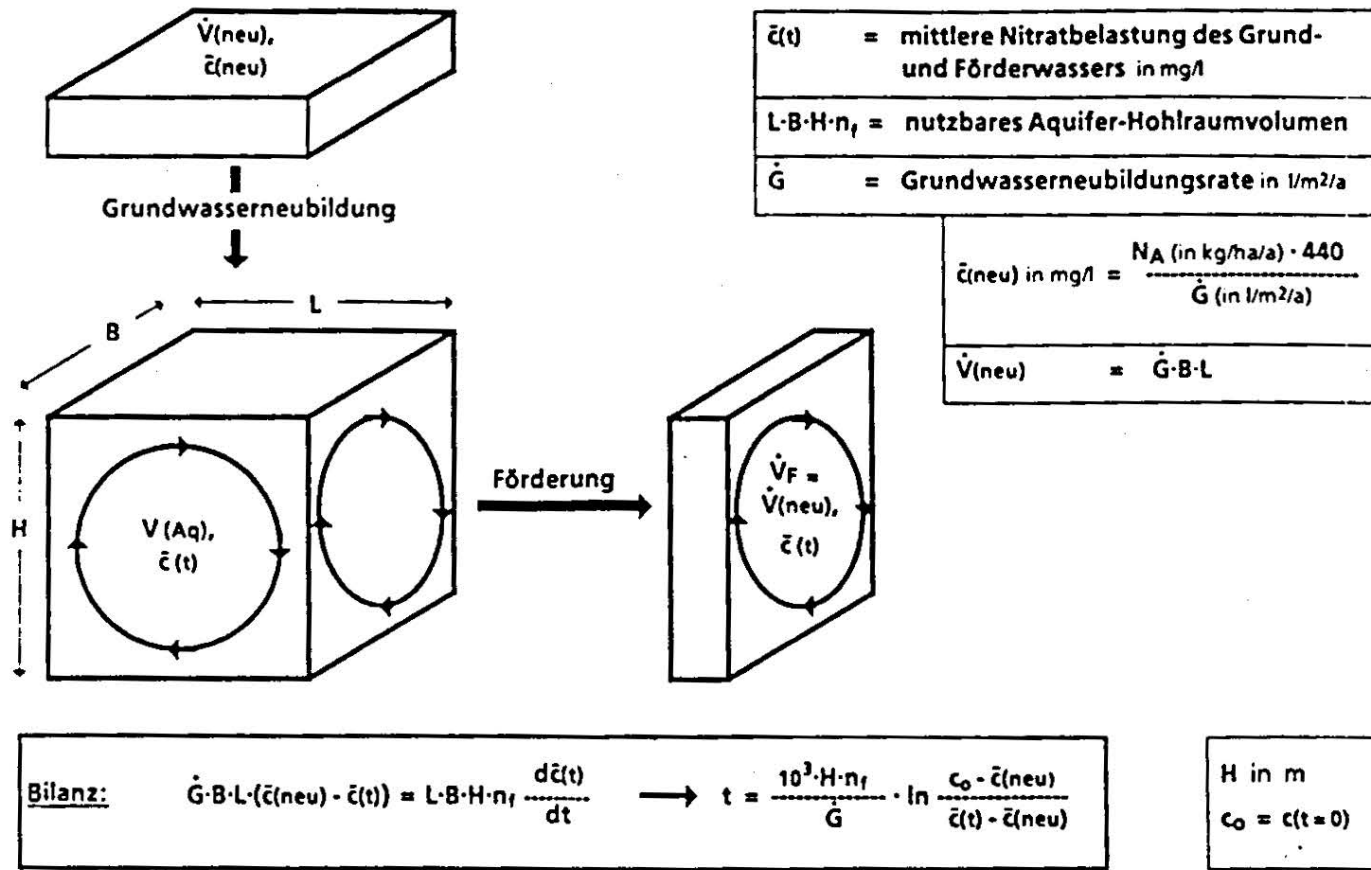


Abb. 7: Schematische Darstellung der Vorgänge bei der Grundwasserneubildung mit durch Nitrat unbelasteten Sickerwassers und Mischung mit dem Grundwasser aus ROHMANN und SONTHEIMER (1985)

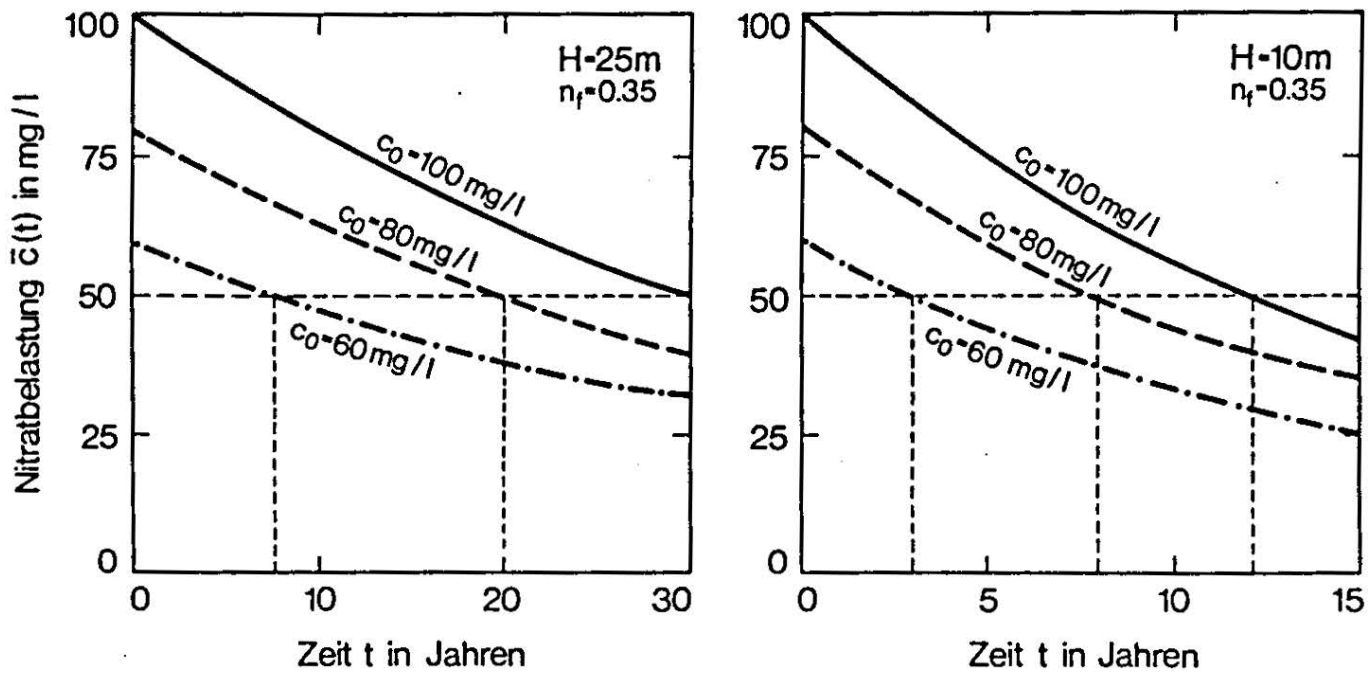


Abb. 8: Ergebnisse einer Modellrechnung zur Sanierungszeit für verschiedene Mächtigkeit des Grundwasserkörpers und ausgehend von der Konzentration $c_0 = 100 \text{ mg/l}$ aus ROHMANN und SONTHEIMER (1985)

Trotzdem wird es Fälle geben, bei denen die Aufbereitung einer überregionalen Versorgung mit herantransportiertem gutem Wasser vorgezogen wird.

5.1. Aufbereitungsverfahren zur Reduktion des Nitratgehaltes

Die in Frage kommenden Verfahren sind:

- 1) Membranverfahren
 - 1.1) Umkehrosmose
 - 1.2) Elektrodialyse
- 2) Ionenaustauscherverfahren
- 3) Biologische Verfahren
 - 3.1) autotrophe Verfahren
 - 3.2) heterotrophe Verfahren
 - 3.2.1) Denitrifikation im Reaktor
 - 3.2.2) Denitrifikation im Boden

Die verschiedenen Aufbereitungsverfahren sollen hier nicht im Detail beschrieben werden. Das ist bei ROHMANN und SONTHEIMER (1985) geschehen und auch bei FRISCHHERZ (1987) sind dazu Angaben nachzulesen.

Von den genannten Verfahren scheinen nur die Ionenaustauscher und die biologischen Aufbereitungsverfahren praktische Bedeutung für die Wasserversorgung zu gewinnen.

Es soll hier nochmals darauf hingewiesen werden, daß die Kosten für derartige Aufbereitungsmaßnahmen in einer Größenordnung liegen, daß sie den Wasserpreis in ganz bedeutendem Maße erhöhen dürften. Die Angaben von JECHLINGER (1986) in Tabelle 2 sollen als Größenordnung aufgefaßt werden.

Tab. 2: Kosten der Nitrateliminationsverfahren nach JECHLINGER (1986)

Verfahren	Kosten je m ³ in DM	
	kl. Werke	gr. Werke
Umkehrosmose	0,67	0,44
Anionenaustausch	0,74	0,44
CARIX-Verfahren	1,02	0,47
Denitrifikation	0,58-1,59	0,28-0,60
Aufbereitung im Untergrund	Feldversuche wurden durchge- führt; die Kosten sind noch nicht abschätzbar	

Sie bringen alle mehr oder weniger große Entsorgungsprobleme, da bei den Membranverfahren ein Konzentrat anfällt, während Austauscherverfahren ein Regenerat zur Entsorgung bringen müssen. Beim Caniyverfahren fällt allerdings dieses Regenerat ohne zusätzliche Satzbelastung an, da die Austauscher mit CO₂ regeneriert werden und im Regenerat nur die im Austauscher zurückgehaltenen Nitrat- und Sulfationen enthalten sind, die dem aufbereiteten Wasser entzogen worden sind. Die Belastung des Abwassers ist daher der des Konzentrates bei Membranverfahren gleichzusetzen.

Es soll aber neben den heute schon bekannten Verfahren auf zwei weitere besondere Lösungsversuche hingewiesen werden.

5.2. Neuere biologische Verfahren

Als neuere biologische Verfahren kann man vielleicht zwei Verfahren bezeichnen, die auf einer jeweils sehr guten Idee basieren, aber noch keine technische Bestätigung erhalten haben.

5.2.1. Kombinierte chemisch-technische Verfahren

In den Niederlanden wurde ein kombiniertes Verfahren zur Entfernung des Nitrates aus dem Wasser in einem Austauscher mit nitratselektivem Harz (AMBENITE IRA 996), der anschließend in einem von der Wasseraufbereitung abgetrennten Kreislauf über einen biologischen Reaktor regeneriert wird, unter Einsatz einer Natriumchloridlösung. Vor der Wiederinbetriebnahme des Austauschers wird dieser mit Wasserstoffperoxid desinfiziert, mit Wasserstoffperoxid, das zwar das Harz angreift, aber die Austauschereigenschaft und somit die Selektivität für NO_3 nicht beeinflusst.

In seiner Dissertation hat VAN DER HOEK (1988) dieses Verfahren genau beschrieben.

5.2.2. Verfahren der Nitratelimination im Boden

Während für die biologischen Aufbereitungsverfahren im Reaktor eine Bodenpassage nachgeschaltet wird, gibt es ein schwedisches Patent, das bei der NÖSIWAG in Bisamberg in einem Versuchsprogramm steht.

Das Verfahren sieht um den Entnahmebrunnen zwei Kreise von Brunnen vor (siehe Abb. 9). Der innere Kreis entspricht dem System, das zur biologischen Enteisung und Entmanganung angewandt wird. Dort wird sauerstoffarmes Wasser entnommen und in anderen Brunnen dieses Kreises wieder mit Sauerstoff angereichert in den Grundwasserstrom eingebracht. In Bisamberg wurde dieses Verfahren zur Enteisung und Entmanganung im Untergrund durch einen weiteren außen um den Brunnen gelegten Kranz von Entnahme- und Injektionsbrunnen erweitert, in diesen äußeren Kreis werden die für die Denitrifikation erforderlichen reduzierenden Grundwasserbedingungen durch Zugabe von organischem Kohlenstoff in Form von Alkohol eingebracht. Der Versuch ist noch nicht abgeschlossen.

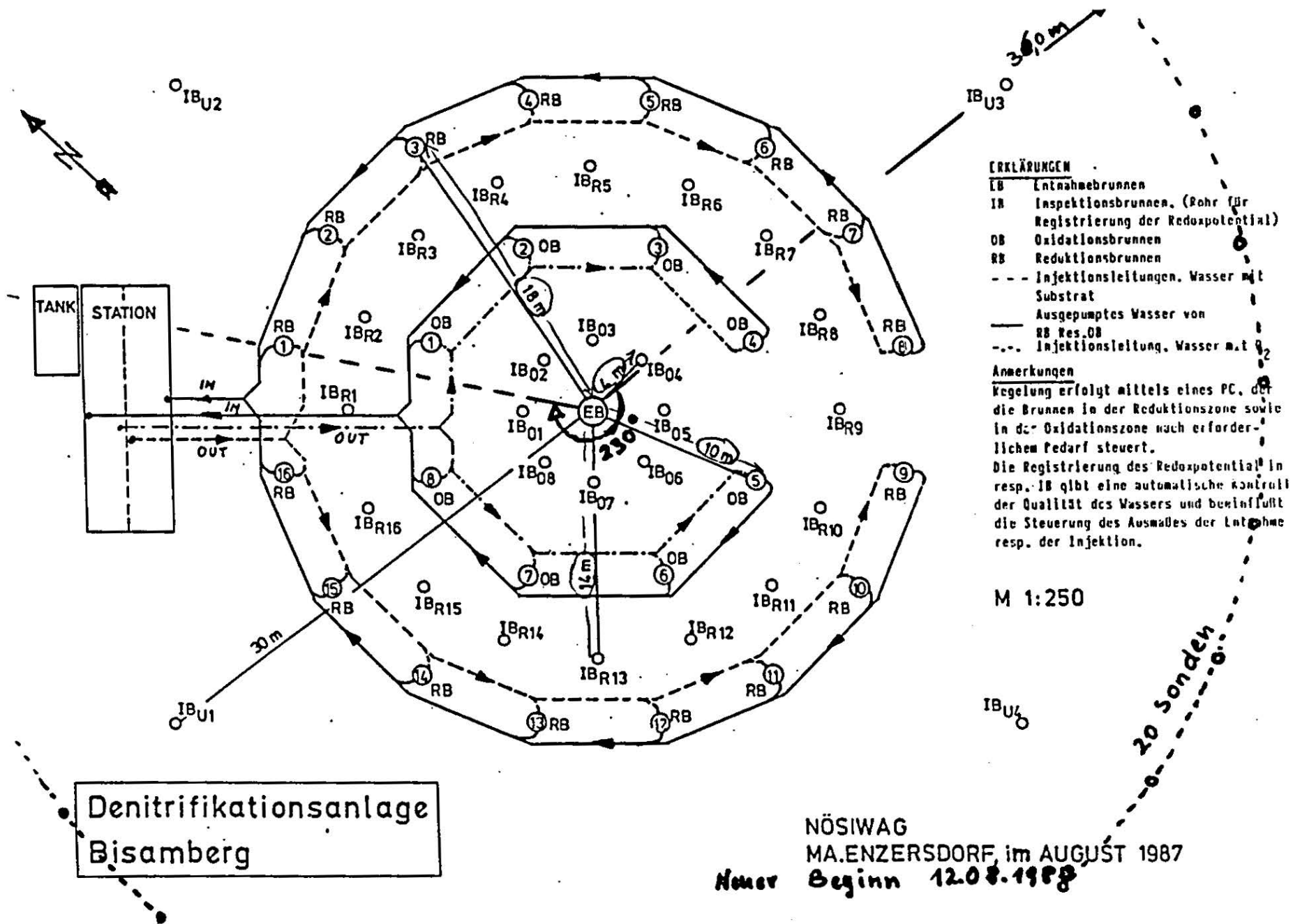


Abb. 9: Schematische Darstellung der Denitrifikationsanlage der NÖSIWAG in Bisamberg mit Erweiterung des Systemes der Injektionsbrunnen (1988)

BETRIEBSSTELLE BISAMBERG

NITRATABBAU: 3.4.1989-9.5.1989

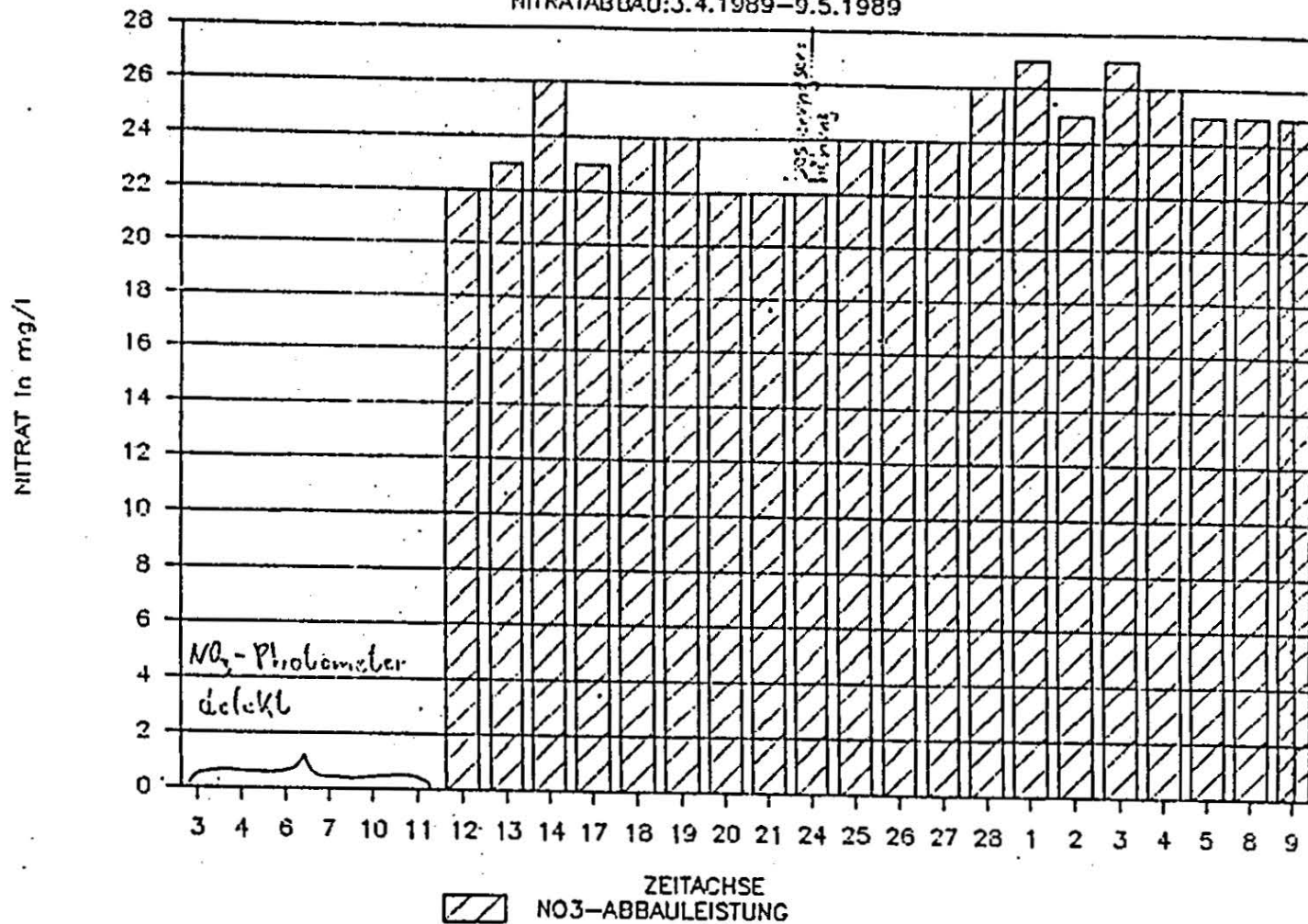


Abb. 10: Nitratabbau in der Denitrifikationsanlage BISAMBERG der NÖSIWAG

Aber es klappt hier eine etwas unsichere Schere auf zwischen der Erfüllbarkeit der Erreichung einer möglichst großen Nitratreduktion mit großen Dosierungen von Alkohol im äußeren Ringsystem der Entnahme und Injektionsbrunnen und der Gefahr der Durchbrüche von Keimen in das Wasserversorgungssystem. Das erfolgt offenbar dann, wenn Kurzschlußströme zu kurze Verweilzeiten im oxidativen Bereich im Innenring um den Brunnen aufweisen und der eingebrachte organische Kohlenstoff nicht mineralisiert ist und weiterhin als Nährstoff für Keime dient. Diese Keimentwicklungen sind zwar nach den DEV nicht nachweisbar, führen aber zu einer geschmacklichen Beeinträchtigung des Wassers. Die Keime sind wegen ihrer starken Schleimhüllen auch durch Desinfektionsverfahren nicht leicht abzutöten. Eigentlich gehörten sie nach Abtötung aus dem Wasser ausfiltriert, um das Faulig- und Moderigwerden des Wassers im Versorgungssystem zu vermeiden.

6. Zusammenfassung

Nitrat stellt heute für die Wasserversorgung aus dem Grundwasser ein gravierendes Problem dar, da eine Abnahme der Konzentrationen nur bei einer weitgehenden Extensivierung der Landwirtschaft vorstellbar wird. Maßnahmen zur Einschränkung der Nitratauswaschung aus dem Boden in das Grundwasser werden in vielen Einzugsbereichen von Wassergewinnungsanlagen nur verbunden mit Ertragseinbußen für die Landwirte wirksam sein. Eine landwirtschaftspolitische Lösung könnte nur durch Änderung der Förderungspolitik, die auf die landwirtschaftlichen Produktion abgestimmt ist, erreicht werden.

Die Aufbereitungsverfahren zur Nitratelimination, insbesondere die relativ billigeren biologischen Verfahren, sind noch nicht soweit entwickelt, daß sie klar einsetzbar wären. Abgesehen davon, ist die Aufbereitung nur als vorübergehende Symptombehandlung anzusehen, aber nicht als Lösung des ökologischen Problems zu betrachten.

7. Literatur

DANNEBERG, O.H. (1986): Kartierung landwirtschaftlich genutzter Böden in Österreich. Mitt. der Österr. Bodenkundlichen Ges., H. 32, S. 7 - 35

FRISCHHERZ, H. (1987): Bedeutung des Nitratgehaltes in der Wasserwirtschaft. Vorträge des Symposiums "Die Nitrat-situation" 24. - 25. Februar 1987, Schriftenreihe "Umwelt-schutz" Band 7, Ges. Osten Chem., Arbeitsgruppe Umweltschutz

FRISCHHERZ, H. (1989): Schutzgebiete für Trinkwassergewinnungen, GWV 43, H. 5, S 144 - 149

FURRER, O.J. (1986): Nitrat und Güllewirtschaft; Beitrag zum Seminar Bodengesundheit - ein Beratungsschwerpunkt des BMLF, Abt. II/B/10; 23.-25. April 1986 in Wien

GRUBER, P. (1989): Maßnahmen zur Verminderung des Nitratreintrages in das Grundwasser durch die Land- und Forstwirtschaft; Gutachten im Auftrag des Institutes für Wasservorsorge, Gewässergüte und Fischereiwirtschaft, September 1989

JECHLINGER, G. (1987): Beitrag zur Ntrratfrage im Grundwasser. Seminar: Bodengesundheit - ein Beratungsschwerpunkt am 23.-25.4.1987

NIELHIEBEL, P. und M. EISENHUT (1986): Die Bodenempfindlichkeitskarte - ein Beitrag zum Umweltschutz. Mitt. der österr. ged. Ges. 79, Umweltgeologieband S 163 - 174

ROHMANN, U. und H. SONTHEIMER (1985): Nitrat im Grundwasser; Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH)

VAN DER HOEK, J.P. (1989): Combined Ion-Exchange/Biological
Denitrification for Nitrate Removed from Groundwater;
Dissertation an der Agriculture University Wageningen

Prof.Dipl.Ing.Dr. H. Frischherz
Institut für Wasservorsorge,
Gewässergüte und Fischereiwirtschaft
Universität für Bodenkultur
Gregor Mendel-Str. 33
1180 Wien

BEEINTRÄCHTIGUNG DER WASSERQUETE DURCH WERKSTOFFKORROSION

Dipl.Ing. F. KUMPERA

1. EINLEITUNG

Trinkwasser, dessen Beschaffenheit an der Gewinnungsstelle den hygienischen und chemischen Anforderungen voll entspricht, kann im Rohrnetz und insbesondere dann im Hausinstallationssystem Güteveränderungen erleiden, die zum großen Teil auf Korrosionsreaktionen zurückgehen. Das Trinkwasser wird zwar nach dem Eintritt in das Verteilsystem äußeren, unkontrollierbaren Einflüssen entzogen. Dafür aber tritt das Wasser mit fast allen Rohrwerkstoffen zwangsläufig in Wechselwirkung und es bilden sich Korrosionsprodukte und Ausfällungen. Diese gehen dann entsprechend der jeweiligen Wasserzusammensetzung und den Betriebsbedingungen mehr oder minder stark sowohl in ionisch gelöster Form wie auch kolloid oder dispers in das Wasser über. Insbesondere solche Betriebsbedingungen, unter denen das Wasser häufig und länger stagniert, fördern Korrosionsvorgänge und nicht selten kommen dann in ungünstigen Fällen noch mikrobiologische Verunreinigungen dazu. Das kann soweit gehen, daß das Wasser seine Eignung als Trinkwasser völlig verliert.

Derzeit unterliegt das Trinkwasser dem LEBENSMITTELGESETZ 1975 (LMG 75) und die Anforderungen an das Trinkwasser sind u.a. im CODEX ALIMENTARIUS AUSTRIACUS, dem Oesterreichischen Lebensmittelbuch, festgehalten. Diese Anforderungen sind mit dem ERLASS des Bundesministers für Gesundheit und Umweltschutz vom 10. August 1984 "Regelung für Trinkwasser" und der OENORM M 6250 "Öffentliche Trinkwasserversorgung - Anforderungen an die Beschaffenheit des Trinkwassers" koordiniert.

Der Abschnitt II, Punkt 16 des Kapitels "Trinkwasser" im Oesterreichischen Lebensmittelbuch bezieht sich auch auf die Wasserverteilanlagen und lautet:

"Alle Einrichtungen der Förderung, des Transportes, der Speicherung, der Aufbereitung und der Verteilung des Wassers müssen so beschaffen sein und betrieben werden, daß eine Verunreinigung des Wassers oder eine Beeinträchtigung seiner Beschaffenheit vermieden werden."

Eine solche Forderung, die natürlich bis zum Zapfhahn gilt, ist vollauf zu unterstreichen. Sie steht aber genau genommen nicht im Einklang mit der Tatsache, daß bei Einsatz von metallischen Rohrwerkstoffen - ausgenommen Edelstahl- die Abgabe von Schwermetallionen an das Wasser in den ersten Betriebsmonaten in endlichen und meßbaren Konzentrationen erfolgt. Die verwendeten Metalle sind in Anwesenheit von Wasser nicht stabil. Sie reagieren mit diesem unter Bildung von Korrosionsprodukten. Das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktionspartner Metall - Wasser, bei dem die Korrosionsreaktionen praktisch zum Stillstand kommen, setzt aber in der wässrigen Phase eine gewisse Metallionenkonzentration voraus.

Dieser Gleichgewichtszustand wird in der Regel nicht erreicht, denn die Metalloberfläche bedeckt sich mit Schichten, die das Fortschreiten der

Korrosion hemmen.

Die Stabilität dieser Schichten ist jedoch von Fall zu Fall verschieden und hängt von der jeweiligen Wasserbeschaffenheit, dem Werkstoff und den Betriebsbedingungen ab. Dementsprechend bestimmen auch mehr oder minder starke Auflösungsstendenzen dieser Deckschichten einerseits das Korrosionsgeschehen, andererseits auch den Grad der Gütebeeinträchtigung des Trinkwassers.

Die nachteilige Beeinflußung des Trinkwassers durch Aufnahme von Schwermetallionen aus den Rohrwerkstoffen in einem Ausmaß, das gesundheitliche Gefährdung bedeutet, verbietet der Paragraph 28 des LEBENSMITTELGESETZES (LMG 75):

"Es ist verboten, Gebrauchsgegenstände in den Verkehr zu bringen, die

- a) bei bestimmungsgemäßem und vorauszusehendem Gebrauch gesundheitsschädlich sind
- b) bei bestimmungsgemäßem Gebrauch geeignet sind, Lebensmittel, Verzehrprodukte, Zusatzstoffe oder kosmetische Mittel nachteilig zu beeinflussen."

Da eine nachteilige Beeinflußung des Lebensmittels Trinkwasser aus den Rohrwerkstoffen sehr wesentlich von der jeweiligen Wasserbeschaffenheit abhängt, sind nicht alle Rohrwerkstoffe für jedes Trinkwasser zulässig. Planer und Installateure sind danach verpflichtet, bei der Werkstoffauswahl für Trinkwasserinstallationen auf die Wasserbeschaffenheit Rücksicht zu nehmen und nicht irgendwelchen pauschalen Empfehlungen zu folgen.

Das Korrosionsverhalten der gebräuchlichsten metallischen Werkstoffe in Wasser kann nach der DIN 50.930, Teil 1 bis Teil 5 "Korrosionsverhalten von metallischen Werkstoffen gegenüber Wasser" bereits soweit abgeschätzt werden, daß Empfehlungen für die Werkstoffwahl bei vorgegebener Wasserbeschaffenheit daraus abzuleiten sind.

Aus diesem Grund muß für den Planer und Installateur die chemische Zusammensetzung des Wassers von Interesse sein. Für korrosionschemische Beurteilungen sind aber nicht die gleichen Parameter relevant wie zur Beurteilung der hygienischen Unbedenklichkeit des Wassers. Außerdem ist zu prüfen, ob die Wasserbeschaffenheit nicht so stark schwankt, daß man von "unterschiedlichen Wässern" sprechen muß (KUMPERA, 1986).

2. DAS WASSER

Der wichtigste Parameter in der Wasseranalyse im Hinblick auf den Eintrag von Schwermetallionen in das Trinkwasser ist der pH Wert. Weiters sind die die Kationenkonzentrationen an Calcium, Magnesium und Natrium von Bedeutung. Bei den Anionen sind es im wesentlichen Hydrogenkarbonat (Säurekapazität bis pH 4.3), Chlorid, Sulfat und Nitrat. Weiters sollten die Basekapazität bis pH 8.2 (= freie Kohlensäure) und der Gehalt an gelöstem Sauerstoff bekannt sein.

Das Ausmaß der Calciumkarbonatsättigung eines Wassers nimmt im

Chemismus eine dominierende Stellung ein. Die Calciumkarbonatsättigung wird bekanntlich durch die Basekapazität bis pH 8.2 (Gehalt an freier Kohlensäure) und die Säurekapazität bis pH 4.3 (Konzentration der Hydrogenkarbonationen) am stärksten beeinflusst. Das sogenannte Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht ist dann erfüllt, wenn das Wasser mit Calciumkarbonat gesättigt ist, d.h. das Wasser weder kalkangreifende noch kalkabscheidende Tendenzen zeigt. Diesem Gleichgewichtszustand der vollen Kalksättigung entspricht dann ein bestimmter pH Wert, eben der "Gleichgewichts - pH", der berechenbar ist (SONTHEIMER, 1980).

Natürlich vorkommende Wässer weichen aber nicht selten von diesem Kalksättigungszustand ab und sind entweder kalkaggressiv oder kalkabscheidend. Als Kennwert für den Kalksättigungszustand verwendet man am europäischen Kontinent den Sättigungsindex nach Langelier. Dieser Index ergibt sich aus der Differenz zwischen dem tatsächlich gemessenen pH des Wassers und dem berechneten Gleichgewichts - pH.

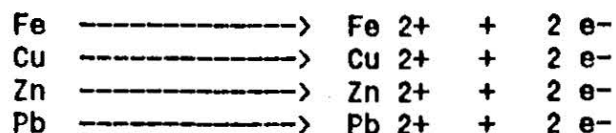
Sätt.Index n.Langelier = pH gemessen - pH Gleichgew.(berechnet)

Kalkabscheidende Wässer haben positive Sättigungsindizes, kalkaggressive Wässer negative Sättigungsindizes. Im Gleichgewichtszustand, d.h. bei Kalksättigung des Wassers sind gemessener pH Wert und berechneter Gleichgewichts - pH identisch und der Sättigungsindex ist gleich 0.

So wesentlich der pH Wert des Wassers für korrosionschemische Beurteilungen ist, so sind doch noch eine Reihe anderer Kriterien zu berücksichtigen, wie die Konzentration der Anionen Chlorid, Sulfat und Nitrat, sowie der Kationen Calcium, Magnesium, Natrium und der Gehalt an gelöstem Sauerstoff u.a.m.

3. DIE WERKSTOFFE

Die eigentliche materialzerstörende Wechselwirkung zwischen Werkstoff und Wasser läuft letztendlich auf eine Materialauflösung hinaus. Die Metallatome gehen als Metallionen in Lösung und dabei werden zwei Elektronen frei. Wenn diese negativen Ladungsträger durch andere Reaktionen oder Ionen im Wasser laufend gebunden werden, bleibt die Korrosionsreaktion ständig in Gang:



Handelt es sich um eine flächige, gleichmäßige Auflösung, so ist die Abtragungsgeschwindigkeit relativ gering und beträgt wenige Hunderstel Millimeter pro Jahr. Den gleichmäßigen Flächenabtrag allein findet man in der Praxis jedoch eher selten. Vielmehr bilden sich lokale Korrosionselemente mit kathodischen und anodischen Bereichen aus, die wesentlich komplizierter arbeiten, als oben angegeben. In den anodischen Bereichen dieser Lokalelemente kommt es zu muldenartigen Anfressungen oder nadelstichartigem Lochfraß und damit zu raschen

Durchbrüchen an den Rohren.

Wenn dennoch z.B. verzinkter Stahl und Kupfer im großen und ganzen bei geeigneten Wasserbeschaffenheiten eine zufriedenstellende Beständigkeit gegen Korrosionen zeigen, erklärt sich dies durch die Ausbildung schützender Schichten aus Korrosionsprodukten und Wasserinhaltsstoffen. So wird ein Fortschreiten materialzerstörender Wechselwirkungen zwischen Werkstoff und Wasser weitgehend unterbunden.

Stagniert das Wasser lange und häufig in den Rohren, wie es z.B. für die Betriebsbedingungen einer Hausinstallation in der Regel zutrifft, sind Rohre aus unlegierten und niedriglegierten Eisenwerkstoffen für die Fortleitung des Wassers ungeeignet. Es können keine dichten, gleichmäßigen Schutzschichten entstehen und Muldenkorrosionen sowie Rostabgabe an das Wasser sind die Folge.

3.1 Zink

Erst durch die Eigenschaften der Feuerverzinkung werden die Voraussetzungen für eine Schutzschichtbildung geschaffen. Zunächst korrodiert die Reinzinkphase.

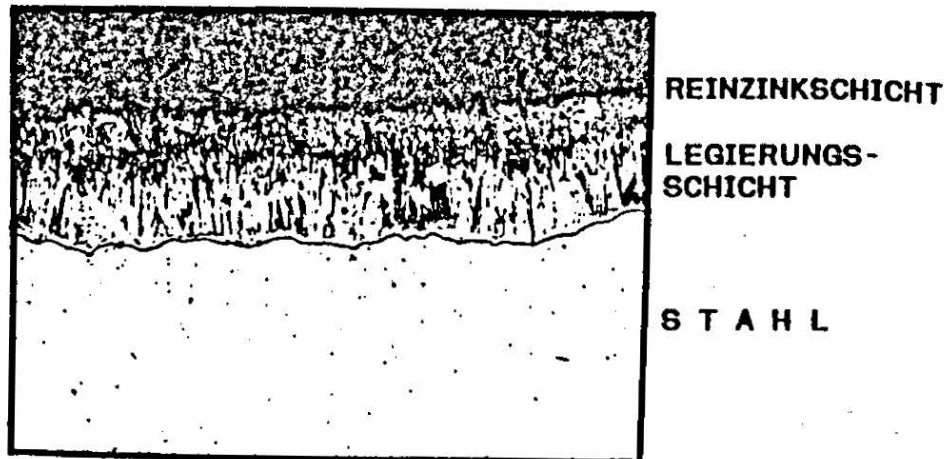


Abb. 1: Verzinkungsschicht nach DIN 2444 (200 : 1)
(nach KRUSE, 1984)

Es kommt in der Regel zu einem gleichmäßigen Flächenabtrag und die Korrosionsprodukte gehen entsprechend ihrem Löslichkeitsprodukt in das Wasser über. Wenn die Legierungsphase erreicht ist, lagern sich in den Deckschichten Eisenoxid und zu geringeren Anteilen auch Calciumkarbonat ein. Die Zinkabtragungsrate geht zurück und in Abhängigkeit von der Betriebszeit ändert die Deckschicht ihre chemischen Zusammensetzung und nimmt die physikalischen Eigenschaften einer echten Schutzschicht an (SONTHEIMER, 1980).

Der Verzinkungsüberzug besteht etwa aus 97% Zink und 3% Eisen. Nach der OENORM M 5614 "Feuerverzinkung von Stahlrohren für Installationszwecke", die inhaltlich mit der DIN 2444 übereinstimmt, sind toxisch bedenkliche Spurenmetalle, wie z.B. Blei mit 1% und Cadmium mit 0.01% begrenzt.

In Trinkwasserleitungen aus verzinktem Stahl gehen infolge der flächigen Zinkkorrosion Oxidationsprodukte des Zinküberzuges bei pH 8 und darunter überwiegend in ionisch gelöster Form in das Wasser über, während etwa bei einem pH Wert von 9 und mehr die Zinkverbindungen zum Großteil in kolloid disperser Form vorliegen (MEYER, 1984).

Prinzipiell hängen die im Trinkwasser möglichen Konzentrationen an Korrosionsprodukten bei

stagnierenden Wässern

von der Wasserzusammensetzung und der Stagnationsdauer

und bei

fließenden Wässern

von der Wasserzusammensetzung und der Fließgeschwindigkeit

ab.

Der Uebergang von Korrosionsprodukten in das Wasser geht mit dem Alter des Installationssystems zurück und nähert sich nach vollständiger Ausbildung der Schutzschicht einem konstanten Wert.

Die wesentlichsten Einflußgrößen hinsichtlich des Zinkeintrages in das Wasser sind der pH Wert und die Säurekapazität bis pH 4.3 (Karbonathärte) des Wassers (MEYER, 1984).

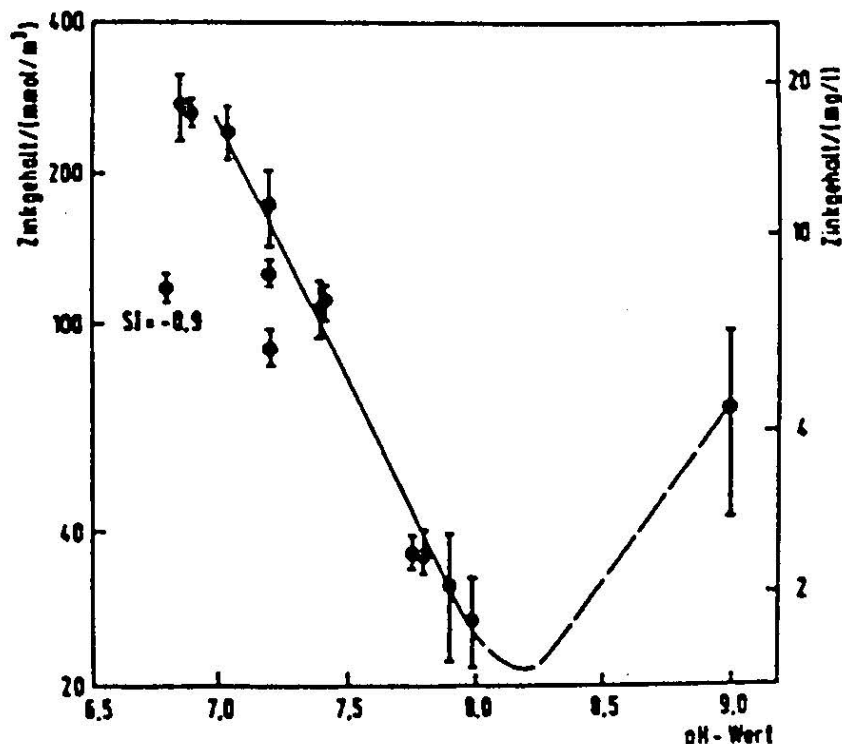
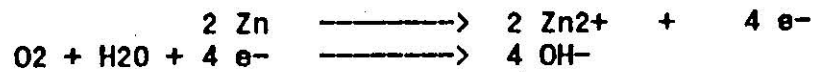


Abb.2: Durchschnittl. Zinkgehalte in unterschiedlichen Wässern nach 8 Stunden Stagnation. Betriebszeit jeweils 8 Monate (nach MEYER, 1984)

Bei der Auflösung des Zinks in stagnierendem Wasser führen die Korrosionsreaktionen



zu einer Alkalisierung der Wandschicht. Diese pH Anhebung, die die Zinkabtragung verlangsamt, ist bei Wässern mit hoher Säurekapazität bis 4.3 (= Karbonathärte) durch die Pufferwirkung des Hydrogenkarbonats weniger ausgeprägt als bei Wässern mit niedriger Säurekapazität bis pH 4.3.

Das erklärt auch den niedrigeren Zinkgehalt des Wassers mit dem Sättigungsindex $\text{SI} = -0.9$ in Abb.2 im Vergleich zu dem kalkgesättigten Wasser mit dem gleichen pH-Wert. Entsprechend dem $\text{SI} = -0.9$ liegt der Gleichgewichts - pH um 0.9 pH Einheiten höher und das Wasser hat wegen der niedrigeren Säurekapazität bis pH 4.3 (= Karbonathärte) eine geringere Pufferwirkung als das härtere Wasser mit niedrigerem Gleichgewichts - pH.

Aus der Reihe fällt in der Abb.2 auch das Wasser mit pH 9, dessen höherer Zinkgehalt auf den Uebergang der Zinkverbindungen in das Wasser in kolloid disperser Form zurückzuführen ist.

Die stärkste Anreicherung von Korrosionsprodukten im Wasser findet im stagnierendem Wasser statt.

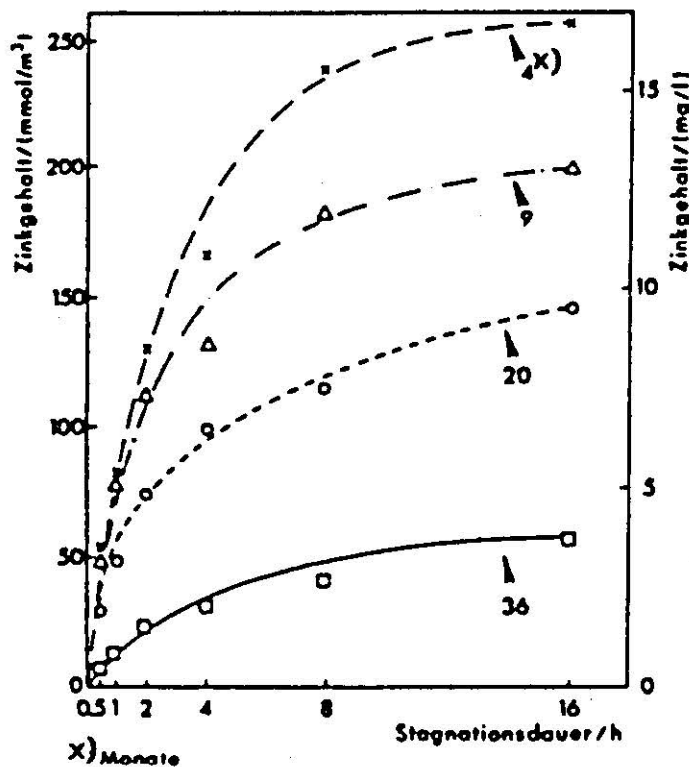


Abb. 3: Zinkgehalt des Wassers in Abhängigkeit von der Stagnationsdauer in einem verzinkten Stahlrohr bei unterschiedl. Betriebszeiten (n.MEYER, 1984).

Bei der Untersuchung der Abhängigkeit des Zinkgehaltes von der Stagnationsdauer wurde gefunden, daß in einem harten Grundwasser mit pH 7.0 und einer Säurekapazität bis pH 4.3 von 5 mol/m³ (= Karbonathärte 14 Grd dH) bereits nach 2 Stunden 2/3 des Maximalwertes an Zink im Wasser nachzuweisen waren (MEYER, 1984). Nach längerer Stagnation werden Sättigungskonzentrationen erreicht, die aber mit zunehmender Betriebsdauer allmählich abnehmen. Die Charakteristik der zunehmenden Anreicherung von Zink im Wasser in Abhängigkeit von der Stagnationsdauer kann als solche direkt auf reale Hausinstallationssysteme übertragen werden. Dagegen wird der Rückgang der Zinkabgabe an das Wasser mit dem Installationsalter in der Praxis einen etwa 3 bis 6 mal so langen Zeitraum wie bei den Laborversuchen beanspruchen, da der Abtragungsvorgang der Reinzinkphase wegen der häufigeren Fließphasen im Laborversuch rascher vor sich geht (MEYER, 1984).

Der Zinküberzug in Stahlrohren enthält neben Eisen aber auch die toxisch relevanten Metalle Blei und Cadmium. Das Lösungsverhalten dieser Metalle zeigt aber gegenüber Zink eine etwas unterschiedliche Abhängigkeit von der Betriebszeit:

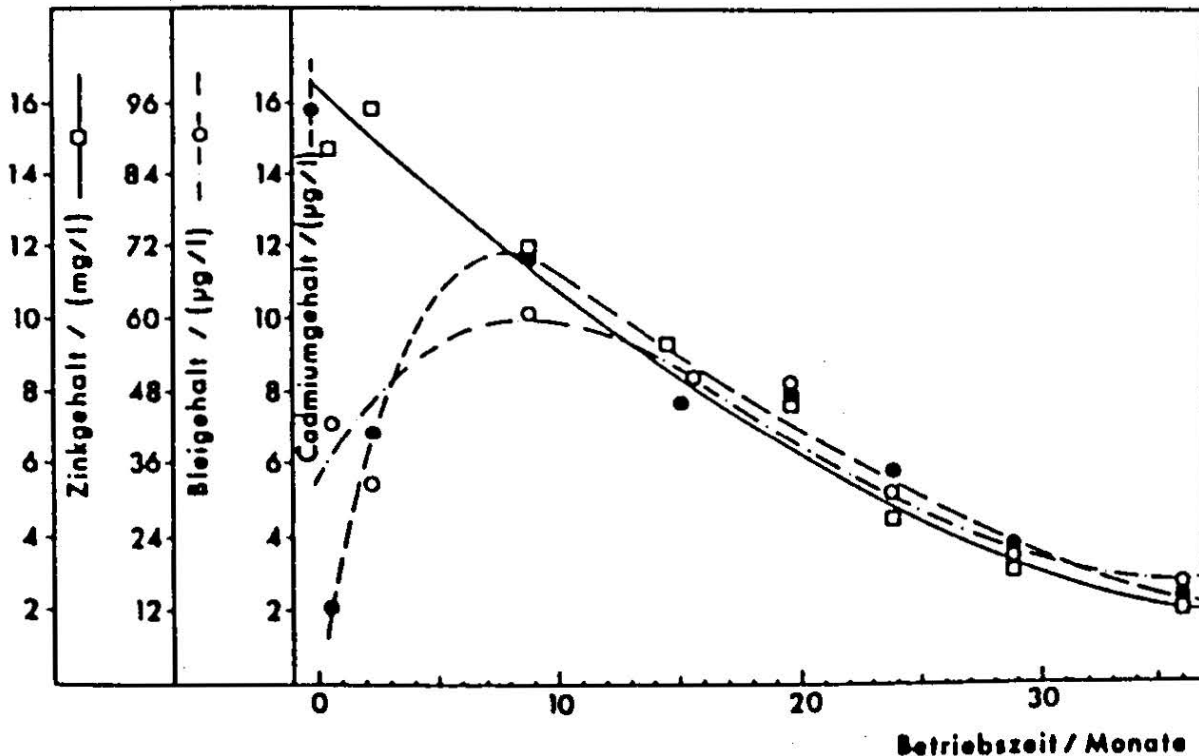


Abb. 4: Zink-, Blei- und Cadmiumgehalte in Abhängigkeit von der Betriebszeit bei 8 Std. Stagnationsdauer Wasser pH 7.0, Ks 4.3 = 3.7 mol/m³ (nach MEYER, 1984).

Anfangs sind die Blei- und Cadmiumkonzentrationen unverhältnismäßig niedrig und erreichen erst nach etwa 8 bis 9 Monaten die dem Zink proportionale Uebergangsrate. Dieses Verhalten wäre darauf zurückzuführen, daß die Elemente Blei und Cadmium elektrochemisch edler als Zink sind, anfangs einer verminderten Auflösung unterliegen und sich vorerst in den Korrosionsprodukten anreichern (MEYER, 1984). In einer Neuinstallation wurden über Jahre hinweg Proben von Stagnationswasser (Stagnationszeiten 1 bis 3 Tage) untersucht und folgende Werte gefunden (BURGMANN, FRIEHE und SCHWENK, 1977):

Wasserzusammensetzung:

pH Wert	7.0 bis	7.3	
Säurekapazität bis pH 4.3	3.6 bis	4.5	mol/m ³
(= Karbonathärte	10 bis	12.6	Grd dH)
Basekapazität bis pH 8.2	0.85 bis	1.3	mol/m ³
(= freie Kohlensäure	37 bis	57	g/m ³)
Chlorid	56.7 bis	81.6	g/m ³
Sulfat	89.4 bis	127.9	g/m ³
Nitrat	12.4 bis	18.6	g/m ³
Sauerstoff	3 bis	7	g/m ³
Calcium	keine Angabe		

Das Ausgangswasser kam über alte Zuleitungen und hatte bereits eine Vorbelastung mit 1 - 3 µg/l Cd und 20 - 30 µg/l Pb.

Tabelle 1

Zn -, Cd- und Pb-Gehalte in Stagnationswasser (nach BURGMANN, FRIEHE und SCHWENK, 1977):

Untersuchungszeitraum	1973	1974	1975	1976	1977
Cd-Gehalte in µg/l					
Anzahl Bestimmungen	0	17	9	10	3
Streubereich	-	2/8	5/10	1/11.6	4.8/10
Mittelwerte	-	4.6	6.0	5.4	7.6
Pb-gehalte in µg/l					
Anzahl Bestimmungen	0	12	9	10	3
Streubereich	-	20/120	69/90	47/96	25/50
Mittelwerte	-	56	80	67	39
Zn-Gehalt in mg/l					
Anzahl Bestimmungen	12	23	9	10	3
Streubereich	2.1/9.9	1.9/9.4	5.6/7.1	3.7/6.7	2.1/4.4
Mittelwerte	6.9	6.7	6.3	5.6	3.5

Wenn die Probeentnahmen entsprechend den Verbrauchsgewohnheiten der Abnehmer erfolgen, streuen die Konzentrationen der Schwermetalle etwa im Verhältnis 1 : 4. Dies zeigten die Untersuchungsergebnisse bei einer 5 Jahre alten Installation in einem Einfamilienhaus (MEYER, 1984):

Die Wasserbeschaffenheit war durch pH 7.37 und die Säurekapazität bis pH 4.3 von 5.7 mol/m³ = Karbonathärte 16 Grd dH gekennzeichnet.

Tabelle 2

Entnahme von zum Trinken bestimmten Wasser (nach MEYER, 1984)

Uhrzeit	Zink µg/l	Blei µg/l	Cadmium µg/l
18.45	4500	12	0.7
19.45	1350	0	0.8
6.45	5450	16	0.5
9.00	2450	12	0.2
10.30	1750	12	0
13.00	2350	17	0
14.10	1800	11	0
15.00	2850	21	0.3

Es war aber auch auf solche Fälle hinzuweisen, wo das Installationssystem ausschließlich nach technischen Gesichtspunkten ausgelegt wurde und durch Ueberdimensionierung der Steigleitungen, die z.B. den Anforderungen für Feuerlöschzwecke entsprachen, abnormal stagnierende Betriebsverhältnisse geschaffen wurden. An vielen Zapfstellen genügte auch eine Ablaufzeit von einer Viertelstunde noch nicht, um die Zinkkonzentrationen im Trinkwasser zu reduzieren. Die Untersuchung bezieht sich auf ein 2 Jahre altes Installationssystem in einem Schulgebäude und ein Wasser mit pH 7.4 und Säurekapazität bis 4.3 von 3.4 mol/m³ = Karbonathärte 9.5 Grd dH (MEYER, 1984):

Tabelle 3

Entnahme in den Teeküchen während des Schulbetriebes (nach MEYER, 1984)

Probe Nr.	unmittelbar Zn (µg/l)	nach 2 min Ablauf Zn (µg/l)
1	5200	4700
2	5100	5000
3	6750	4400
4	3700	2300
5	6400	4300
6	5700	4400

Bei normgemäß verzinkten Stahlrohren (OENORM M 5614 bzw. DIN 2444) und Beachtung der in DIN 50 930 Teil 3 angegebenen Einsatzgrenzen müssen bei neuen Installationen folgende Schwermetallkonzentrationen im Trinkwasser in Kauf genommen werden (BURGMANN, FRIEHE und SCHWENK, 1977):

	Cadmium µg/l	Blei µg/l	Zink µg/l
Stagnationswasser	4	50	7000
Fließwasser	-	-	5000

Man kann annehmen, daß der tägliche Konsum an Trinkwasser aus der Hausinstallation 1.5 Liter beträgt. Bei einer mittleren Verteilung von Stagnationswasser zu Fließwasser im Verhältnis 1 : 2 ergibt sich daraus eine tägliche Aufnahme an Schwermetallen aus dem Installationssystem von

2 µg Cadmium
25 µg Blei
und 2700 µg Zink,

entsprechend einem durchschnittlichen Gehalt des Wassers von 1.3 µg/l Cd, 17 µg/l Pb und 2.7 mg/l Zn.

Im Verhältnis zu der Aufnahme dieser Schwermetalle mit den Nahrungsmitteln, die etwa 200 µg Cadmium und 400 µg Blei pro Tag beträgt, ist dies vernachlässigbar klein.

Den Hauptanteil an Schwermetallen aus den Korrosionsprodukten bringt das Zink. Zink gehört zu den lebensnotwendigen Spurenelementen und der tägliche Bedarf liegt bei Erwachsenen zwischen 15 bis 25 mg pro Tag und bei Kindern bei 10 mg pro Tag, so daß die mit dem Trinkwasser aufgenommenen Mengen keine Gesundheitsgefährdung darstellen. Das Motiv, den Richtwert im Trinkwasser mit 3 mg/l Zn zu begrenzen, ist kein toxikologisches, sondern eher die geschmackliche Beeinträchtigung des Trinkwassers durch höhere Zinkkonzentrationen.

3.1.1 Bildung von Nitrit

Mit der Korrosion der Zinküberzüge ist die Bildung von Nitriten aus eventuell vorhandenen Nitrationen im Wasser eng verbunden. Zuerst steigt die Zinkkonzentration im Wasser an, der Sauerstoffgehalt geht zurück und dann entstehen durch Reduktion aus Nitrationen zum Teil Nitriten. Je intensiver die Flächenkorrosion des Zinks und je höher die Nitratkonzentration im Wasser ist, umso stärker ist auch die Nitritbildung.

Neuerdings wird empfohlen, verzinkte Stahlrohre erst bei Wässern mit pH Werten über 7.3 einzusetzen, um sowohl die Zinkkonzentrationen wie auch die Nitritbildung in tolerierbaren Grenzen zu halten (MEYER, 1988). Das bedeutet eine pH-Wert Anhebung im Trinkwasser.

Praktisch ist aber eine pH Anhebung nur bis zu dem pH Wert möglich, bei dem das Wasser mit Kalk gesättigt ist. Wird dieser pH Wert überschritten, besteht die Tendenz zur Kalkausscheidung. Bei den meisten der von zentralen Wasserversorgungen kommenden Wässern, insbesondere aber bei den Wässern mit hoher Säurekapazität bis pH 4.3 (= Karbonathärte) und zugleich hohen Calciumkonzentrationen ist eine pH Anhebung gar nicht möglich, da sie sich sowieso bereits nahe oder im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befinden. Die in DIN 50 930 Teil 3 empfohlene pH Begrenzung von pH 7.0 für verzinkte Stahlrohre auf pH 7.3 anzuheben, bleibt daher noch umstritten.

3.2 Kupfer

Der Uebergang von Kupferionen aus Kupferrohren in das Trinkwasser ist in ähnlicher Weise von der Stagnationsdauer des Wassers in den Rohren abhängig, wie der Uebergang von Zink aus verzinktem Stahl. Ebenso wie beim Zink führt auch beim Kupfer ein niedrigerer pH Wert des Wassers zu höheren Kupferkonzentrationen im Wasser.

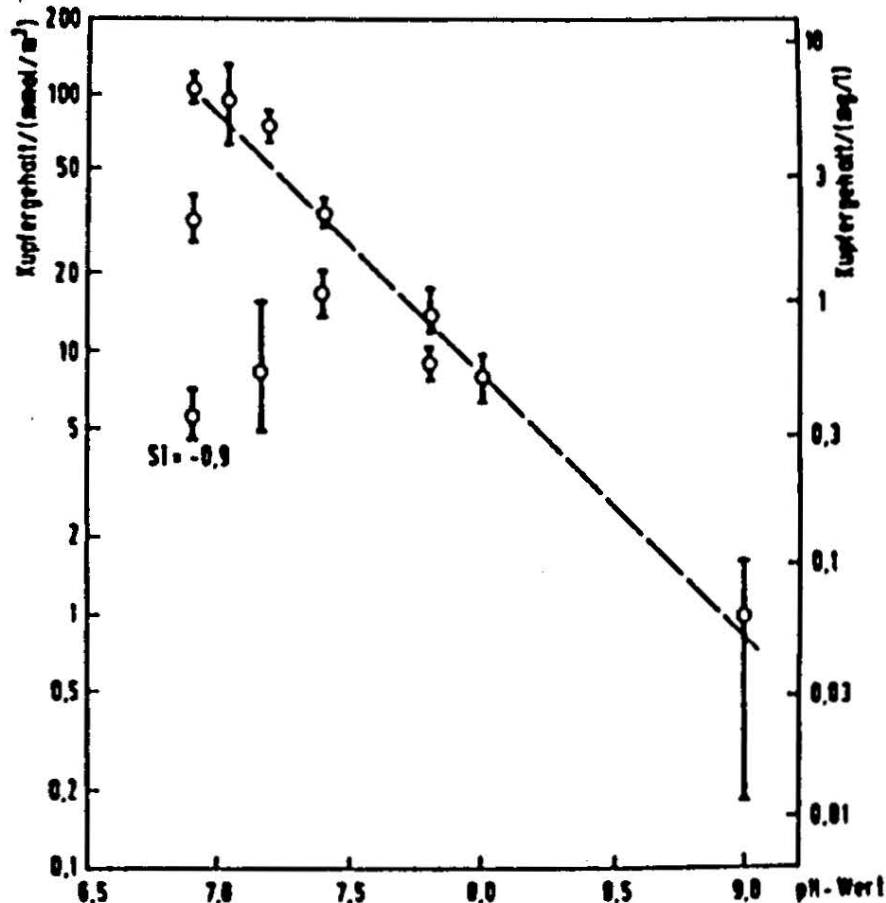


Abb.5: Durchschnittliche Kupfergehalte in unterschiedlichen Wässern nach 8 Stunden Stagnation. Betriebszeit jeweils 8 Monate (nach MEYER, 1984)

Der im OESTERREICHISCHEN LEBENSMITTELBUCH und in der OENORM M 6250 aufscheinende Richtwert für Kupfer von 0.1 mg/l Cu hat keine toxikologische und hygienische Begründung, sondern berücksichtigt nur die Tatsache, daß höhere Kupferkonzentrationen in verzinkten Stahlrohren mit großer Wahrscheinlichkeit zu örtlichen Korrosionen führen (Fließregel verzinkter Stahl → Kupfer).

Geschmacklich macht sich Kupfer in weichen Wässern ab etwa 2 mg/l Cu, in härteren Wässern erst ab 7 mg/l Cu bemerkbar. Genauso wie Zink gehört Kupfer zu den lebensnotwendigen Spurenelementen. Der normale Tagesbedarf eines Kindes liegt bei 2 mg Cu und der eines Erwachsenen bei 3 mg Cu.

Die tatsächliche Kupferaufnahme mit der Nahrung wird auf 2 bis 5 mg Cu

geschätzt. Ueberschüssiges Kupfer wird vom Körper ausgeschieden und nicht gespeichert.

Mit zunehmendem Betriebsalter der Installation geht in Kupferrohren die Abgabe von Kupfer an das Trinkwasser zurück, da Ablagerungen aus den Wasserinhaltsstoffen die Lösungsreaktionen hemmen, oder sich die Korrosionsprodukte in Kupferverbindungen mit noch kleineren Löslichkeitsprodukten umwandeln:

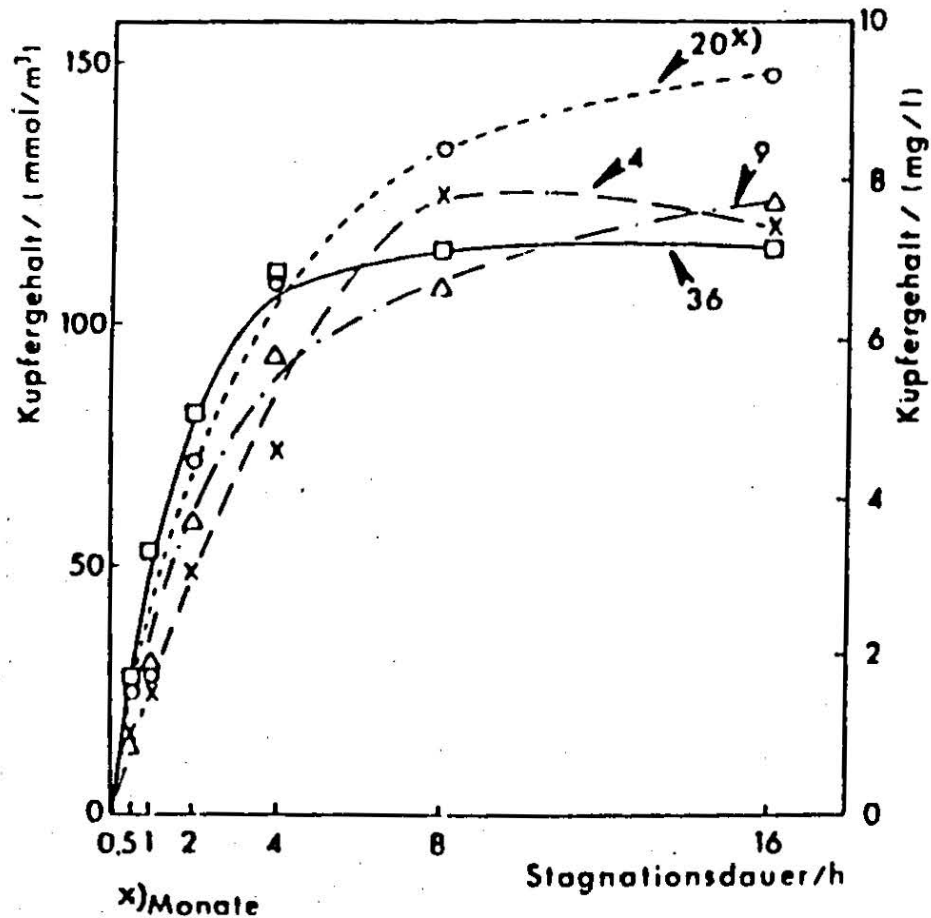


Abb. 6: Kupfergehalt des Wassers in Abhängigkeit von der Stagnationsdauer in einem Kupferrohr bei unterschiedlichen Betriebszeiten (n. MEYER, 1984)

Als Abhilfemaßnahme zur Verringerung des Kupferübergangs in das Wasser ist wie beim Zink eine pH Anhebung des Wassers geeignet, die aber nur bis zum pH Wert der Kalksättigung erfolgen kann und bei härteren Wässern daher nur geringfügig wäre.

Die Dosierung von Orthophosphaten oder Mischphosphaten verringert ebenfalls die Kupferaufnahme (MEVIUS, 1988).

Sofern das Wasser einen pH Wert über 7.0 hat, kann man mit ziemlicher Sicherheit damit rechnen, daß auch nach Stagnation des Wassers über Nacht die Kupferkonzentrationen 3 mg/l Cu kaum überschreiten. Bei Wässern mit pH Werten unter 7 und neuen Installationen muß man dagegen mit erhöhten Kupferwerten im Bereich von einigen Milligramm pro Liter rechnen (WAGNER, 1988).

Vom Gesichtspunkt des Kupferüberganges in das Wasser allein gesehen, wären daher alle Wässer mit pH Werten über 7.0 für Kupferinstallationen geeignet. Die wasserseitigen Einsatzgrenzen von Kupfer beschränken sich aber in der Praxis nicht nur auf den pH Wert, sondern erstrecken sich auf eine Reihe anderer Parameter, die in verschiedener Weise das Korrosionsgeschehen beeinflussen.

Erfüllt das Wasser die Voraussetzungen der DIN 50 930 Teil 5 nicht, sollte auf die Neuinstallation von Kupferrohrsystemen verzichtet werden.

3.3 Blei

In Altbauten sind nicht selten Hausinstallationen aus Bleirohren anzutreffen. Diese Bleirohre können unter Umständen für die Verbraucher eine Gesundheitsgefährdung darstellen.

Wie bei allen metallischen Werkstoffen ist das Ausmaß des Übergangs von Bleiverbindungen in das Trinkwasser von der Wasserbeschaffenheit, den Entnahmegewohnheiten, der Leitungslänge und dem Alter der Rohrleitungen abhängig.

Seit Kriegsende wurden bei uns praktisch keine Bleirohre mehr eingebaut und es ist anzunehmen, daß in den alten Rohren die Deckschichtbildung abgeschlossen ist. Die Deckschichten bestehen aus Korrosionsprodukten des Bleis und Ablagerungen aus dem Wasser. Die Lösungstendenz der Bleikorrosionsprodukte hängt von der Wasserbeschaffenheit ab. Hier steht der pH Wert wieder an erster Stelle und danach kommen die Kohlensäureverbindungen, insbesondere die Karbonationen.

Niedrige pH Werte und geringe Karbonationenkonzentrationen bedingen eine hohe Bleilöslichkeit. Dementsprechend werden in weichen, sauren Wässern die höchsten Bleiübergänge festgestellt.

In der Dosierung von Orthophosphat zum Trinkwasser haben wir eine wirkungsvolle Maßnahme, die Bleikonzentrationen um 50% zu senken (MEVIUS, 1988).

Wenn man von der Löslichkeit des Bleikarbonates ausgeht, liegt die Bleiabgabe praktisch in allen Trinkwässern über 50 µg/l Pb. Hierzu kommt noch, daß Bleiverbindungen auch in feinsten Partikelform mit dem Trinkwasser ausgetragen werden.

Nimmt man die Proben entsprechend den Verbrauchsgewohnheiten, treten auch tagsüber stark erhöhte Bleigehalte im Trinkwasser auf (MEYER, 1984).

Der Mittelwert der Bleikonzentrationen lag nach solchen Untersuchungen bei 170 µg/l Pb. Bei dauerndem Genuß des Wassers nimmt der betroffene Verbraucher mit dem Trinkwasser allein schon so viel Blei auf, daß dies etwa 70% der gesamten Bleiaufnahme ausmacht.

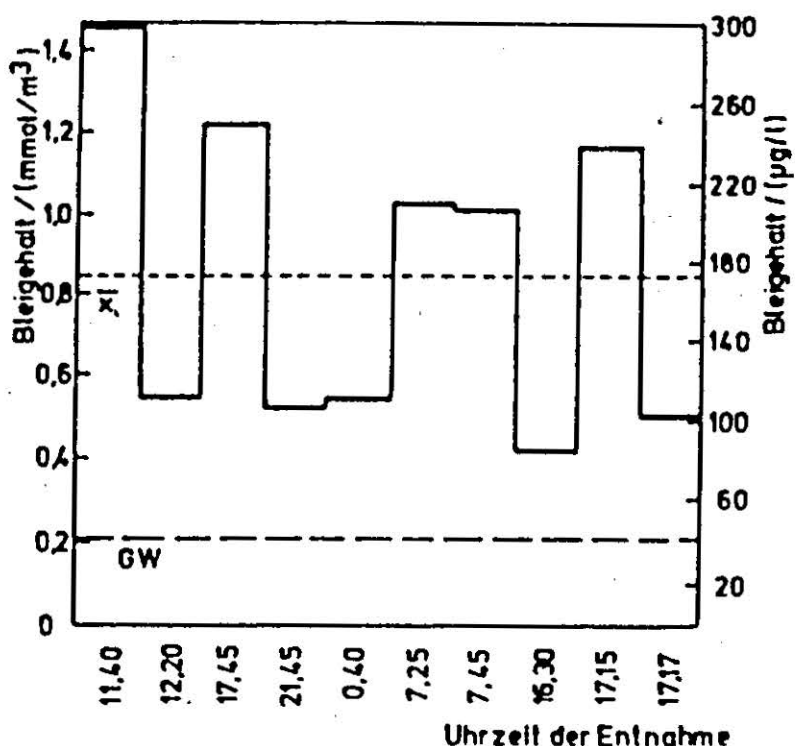


Abb.7: Bleiabgabe an das Trinkwasser aus einer 80 Jahre alten Blei-Hausinstallation. Proben wurden jeweils entnommen, wenn Wasser zum Verzehr entnommen wurde. Wasser: pH 7.4, Säurekapazität $K_s 4.3 = 3.4 \text{ mol/m}^3$ = Karbonathärte 9.5 Grd dH (n.MEYER, 1984)

Sicher ist nur ein geringer Teil der Bevölkerung davon betroffen. Der Uebergang von Blei aus Bleirohren in das Trinkwasser stellt aber auch heute noch ein echtes Problem der Gütebeeinträchtigung des Trinkwassers dar. Eine Lösung des Problems ist nur durch Austausch der Leitungen gegen solche aus geeigneten Werkstoffen möglich.

4. ZUSAMMENFASSUNG

In Trinkwasserverteilsystemen, insbesondere aber in den Hausinstallationen und den Anlagen der Haustechnik kommt es bei Einsatz von metallischen Werkstoffen - ausgenommen Edelstahl - zur Abgabe von Korrosionsprodukten an das Trinkwasser. Das Ausmaß, in dem eine Veränderung der Trinkwassergüte erfolgt, hängt von der Beschaffenheit des Trinkwassers und den Betriebsbedingungen in den Anlagen ab. Stagnations- und Fließwässer unterscheiden sich dabei wesentlich. Die Gehalte an Cadmium, Blei, Zink und Kupfer in Stagnationswässern

sind gegenüber den Richt- und Grenzwerten des OESTERREICHISCHEN LEBENSMITTELBUCHES (Codex Alimentarius Austriacus) und der OENORM M 6250 insbesondere bei Neuinstallationen überhöht. Berücksichtigt man, daß pro Kopf täglich etwa 1.5 Liter Trinkwasser aus der Hausinstallation getrunken werden und es sich zu einem Drittel um Stagnationswasser und zu zwei Drittel um Fließwasser handelt, sind die Schwermetallaufnahmen aus dem Trinkwasser im Vergleich zu den aus den Nahrungsmitteln aufgenommenen Mengen untergeordnet und können unter Umständen nur noch bei alten bestehenden Trinkwasserleitungen aus Blei und entsprechend ungünstiger Wasserbeschaffenheit, z.B. niedriger pH Wert, eine Gesundheitsgefährdung darstellen.

7. LITERATURHINWEISE

- BURGMANN, G., FRIEHE, W. u. SCHWENK, W.:
Korrosionschemische und hygienische Aspekte bei der Verwendung feuerverzinkter Gewinde-
rohre in der Trinkwasser-Hausinstallation.
bbr H 2 /Februar 1977
- BURGMANN, G., FRIEHE, W. u. SCHWENK, W.:
Korrosionsreaktionen feuerverzinkter Trink-
wasserleitungen in der Hausinstallation.
bbr H 7/Juli 1980
- CODEX ALIMENTARIUS AUSTRIACUS (Oesterreichisches
Lebensmittelbuch zum Lebensmittelgesetz 1975)
Kapitel "Trinkwasser" Druckentwurf 31.5.89
- DIN 2 444 Zinküberzüge auf Stahlrohren. Technische
Lieferbedingungen für Feuerverzinkung von
Stahlrohren für Installationszwecke.
- DIN 50 930 Teil 1 Korrosion der Metalle; Korrosionsverhalten
von metallischen Werkstoffen gegenüber Trink-
wasser. Allgemeines.
- DIN 50 930 Teil 2 Korrosion der Metalle; Korrosionsverhalten
von metallischen Werkstoffen gegenüber Trink-
wasser. Beurteilungsmaßstäbe für unlegierte
und niedriglegierte Eisenwerkstoffe.
- DIN 50 930 Teil 3 Korrosion der Metalle; Korrosionsverhalten
von metallischen Werkstoffen gegenüber Trink-
wasser. Beurteilungsmaßstäbe für feuerver-
zinkte Eisenwerkstoffe.
- DIN 50 930 Teil 4 Korrosion der Metalle; Korrosionsverhalten
von metallischen Werkstoffen gegenüber Trink-
wasser. Beurteilungsmaßstäbe für hochlegierte
und chemisch beständige Stähle.

- DIN 50 930 Teil 5 Korrosion der Metalle; Korrosionsverhalten von metallischen Werkstoffen gegenüber Trinkwasser. Beurteilungsmaßstäbe für Kupfer und Kupferlegierungen.
- ERLASS des Bundesministers für Gesundheit und Umweltschutz v. 10.8.89
Z III-50.966/11 - 6/84
"Regelungen für Trinkwasser"
- GROHMANN, A.: Bewertung der Korrosionsneigung von Trinkwasser aus der Sicht der öffentlichen Gesundheitspflege.
Bundesgesundhbl. 5/1973 66/70
- KUMPERA, F.: Wasserbeschaffenheit und Korrosionswahrscheinlichkeit von Werkstoffen - Aktuelle Situation in Oesterreich
Korrosionstagung der Bundesinnung für Sanitär- und Heizungsinstallateure Wien 1988.
- KUMPERA, F.: Corrosion by Mixing Waters of Different Qualities.
Special Subject Number 12
IWSA Congress Rome Nov. 1986
- KUMPERA, F.: Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht.
OEWW Seminar "Chemie in der Wasserwirtschaft" 1985
Wiener Mitteilungen Bd.57
- KUMPERA, F. und SZEDERJEI, E.: Nichtrostende Stähle in der Hausinstallation.
Der Oesterreichische Installateur 1982 / 4
- KUMPERA, F.: Die Erhaltung der Wassergüte bis zum Verbraucher.
Gas-Wasser-Wärme 29 (1975) 9 278/280
- KRUSE, C.L. (Herausg.): Korrosion in Kalt- und Warmwassersystemen der Hausinstallation.
Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V. 1984
- LEBENSMITTELGESETZ 1975 - LMG 75
BG v. 23.1.1975 BGBl 86 Über den Verkehr mit Lebensmitteln, Verzehrprodukten, Zusatzstoffen, kosmetischen Mitteln und Gebrauchsgegenständen
- MEVIUS, W.: Phosphatbehandlung von Trinkwasser.
Neue DELIWA Ztschr. 5 / 1988

- MEYER, E.: Beeinträchtigung der Trinkwassergüte durch Anlagenteile der Hausinstallation - Bestimmung des Schwermetalleintrags in das Trinkwasser durch Korrosionsvorgänge in metallischen Rohren.
DVGW Schriftenreihe Wasser Nr.23 (1980) S 113
- MEYER, E.: Gesetzmäßigkeiten des Eintrags von Schwermetallen in das Trinkwasser durch Rohrwerkstoffe. WaBoLu Schriftenreihe 52 1981.
- MEYER, E.: Beeinträchtigung der Trinkwassergüte durch Korrosionsvorgänge in Abhängigkeit vom Rohrmaterial und der Wasserbeschaffenheit. Symposium der Deutschen Gesellschaft f. Metallkunde e.V. 1984:
"Korrosion in Kalt- und Warmwassersystemen der Hausinstallation".
- MEYER, E.: Einsatzgrenzen von verzinkten Stahlrohren; Kupfergehalte im Trinkwasser. Mitteilung des bga an Zentralverband Sanitär 1988 (nicht veröffentlicht)
- MUELLER-TRIMBUSCH, P.: Probleme der Trinkwasser-Hausinstallation aus der Sicht des Wasserversorgungsunternehmens. gwf Wasser-Abwasser 123(1982) 12
- OENORM M 5614 Zinküberzüge auf Stahlrohren. Feuerverzinkung von Stahlrohren für Installationszwecke.
- OENORM M 6250 Öffentliche Wasserversorgung. Anforderungen an die Beschaffenheit des Trinkwassers.
- OEVGW - Stadtbetriebe Linz und Bundesinnung f.Sanitär- u. Heizungsinstallateure: Fortbildungsseminar "Korrosions- und Steinschutz in Inneninstallationen - Erhaltung der Wassergüte bis zum Verbraucher. Seminarunterlagen 105 Seiten Oesterreichische Vereinigung für das Gas- und Wasserfach (OeVGW)1010 Wien, Schuberting 14
- OEVGW Richtlinie W 73 Versorgung mit unterschiedlichen Wässern
- ROESSNER, F.X.: Zur Kupferauflösung in Hausinstallationen und ihre hygienische Bedeutung. Städtehygiene 7 / 1967

SCHOENEN, D. und KARRENBROCK, F.:

Geruchs- und Geschmacksbeeinträchtigungen des
Trinkwassers durch Werkstoffe.
gwf Wasser-Abwasser 125 (1984) H 3

SONTHEIMER, H., SPINDLER, P. u. ROHMANN, U.:

Wasserchemie für Ingenieure.
DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut
der Universität Karlsruhe (TH) 1980

WAGNER, I.:

Kupfer in Trinkwasser von Hausinstallationen.
gwf Wasser-Abwasser 129 (1988) H 11

Kumpera Felix, Dipl.Ing.
im Fachbeirat des SBL -
Institutes für Wasseraufbereitung,
Abwasserreinigung und -forschung
SBL - Stadtbetriebe Linz Ges.m.b.H.
Huemerstraße 3 - 5
A 4020 L i n z

EINTRAG UND VERHALTEN
VON WASCH- UND REINIGUNGSMITTELN
IN ABWÄSSERN

P. Czedik-Eysenberg

1. Einleitung

In den 40 Jahren seit dem Ende des Zweiten Weltkrieges haben die Konsumenten - dies heißt wir alle - eine ständige Erhöhung des qualitativen und quantitativen Angebotes an Gebrauchs- und Verbrauchsgütern miterlebt. Dies hat wesentlich zur Erhöhung der Lebensqualität und zur Sicherung der Vollbeschäftigung beigetragen. Vielen dieser nützlichen und angenehmen Dinge gegenüber haben wir allerdings eine "black-box-Mentalität" entwickelt, d.h. wir waren zufrieden, daß sie unsere Erwartungen erfüllen ohne uns dafür zu interessieren, wie sie funktionieren, woraus sie bestehen und ob sie Nebenwirkungen haben. Erst jetzt, im Zeichen einer weitgehenden Konsumsättigung beginnen wir stärker über die Sicherheitsaspekte für Mensch und Natur nachzudenken.

In der ersten Phase dieses Nachdenkprozesses nahm man den hohen Nutzen und niederen Preis dieser Güter als gegeben an und interessierte sich nurmehr für mögliche Risiken für Mensch oder Natur. Erst jetzt, in der zweiten Phase, entwickelt sich eine integrierte Betrachtungsweise, die es ermöglicht, alle Fakten ausgewogen zu bewerten. (Abbildungen 1, 2 und 3)

2. Zusammensetzung und Funktion der Textilwaschmittel

Bevor ich mich meinem eigentlichen Thema - dem aquatischen Verhalten von Wasch- und Reinigungsmitteln - zuwende, möchte ich Ihnen eine kurze Einführung in Funktion und Aufbau dieser Produkt-Kategorie geben. Beginnen möchte ich hierbei mit der Marktübersicht für Wasch- und Reinigungsmittel (Abb. 4). Da die Textilwaschmittel in diesem Markt die größte Produkt-Kategorie darstellen, werde ich mich im folgenden auf diese - stellvertretend für alle - konzentrieren.

Der Nutzen der Textil-Reinigung ist dreifach: er dient der Hygiene, der Ästhetik und der Werterhaltung der gereinigten Textilien. Je nach der Art und Bindung des zu entfernenden Schmutzes und des zu reinigenden Gutes werden verschiedene Komponenten des Waschmittels und

verschiedene Faktoren des Waschverfahrens benötigt. Immer aber geht es darum, das zu reinigende Gut zu benetzen, den Schmutz abzulösen, abzubauen und in Schwebelösung zu halten und gegebenenfalls auf das zu reinigende Gut Substanzen aufzubringen, die dieses schützen oder dessen Trageeigenschaften verbessern. Alle Waschverfahren basieren auf den Hauptfaktoren mechanische und thermische Energie, Zeit und Chemie (Abb. 5). Da der Waschprozess aus Gründen der Zeitersparnis rasch ablaufen und gleichzeitig wenig mechanische und thermische Energie benötigen soll, wird der Faktor Chemie immer wichtiger. Die beiliegenden Rahmenrezepturen (Abb. 6) geben einen Überblick über den Aufbau pulverförmiger und flüssiger Textilwaschmittel und anhand der neuen Kennzeichnungs-Vereinbarung (Abb. 7) erläutere ich kurz die Funktion der einzelnen Waschmittel-Bestandteile. Die Tenside kann man in anionische, nonionische und kationische einteilen, die Waschhilfsstoffe in organische und anorganische, oder nach ihrer Funktionsweise in fällende, komplexierende oder ionentauschende. Neben den eigentlichen Bleichmitteln haben die Bleichstabilisatoren -und Aktivatoren wesentlich an Bedeutung gewonnen.

3. Das aquatische Verhalten der Waschmittel-Bestandteile

Im Idealfall sollten Waschmittel-Bestandteile - wie alle ins Abwasser gelangenden Stoffe - chemisch und biologisch völlig inert sein. Sind sie dies nicht, so sollten sie in Kläranlagen durch biologischen Abbau oder Adsorption möglichst rasch und vollständig eliminierbar sein.

Im Verlaufe der letzten 20 - 30 Jahre haben die Waschmittel-Industrie und ihre Rohstofflieferanten, unterstützt von zahlreichen wissenschaftlichen Instituten, gründliche Studien durchgeführt, auf dieser Basis wesentlich umweltverträglichere Rohstoffe entwickelt und sind dadurch dem zuvor postulierten Ideal bedeutend näher gekommen. Hierzu erst eine zusammenfassende Betrachtung (Abb. 8), dann einige Daten über die biologische Abbaubarkeit (Abb. 9) und aquatische Toxizität von Tensiden (Abb. 10), sowie ökologische Bewertungen von Enthärtungsmitteln (Abb. 11 und 12). Soweit es die Zeit erlaubt, gebe ich nun noch einen Überblick über die mengenmäßig weniger bedeutenden Waschmittel-Bestandteile.

Abschließend möchte ich Ihnen nun noch einen - zumindest teilweisen - Überblick über die Belastung der österreichischen Fließgewässer durch Waschmittel-Bestandteile geben. Diese basieren sowohl auf der Messung von Auslauf-Konzentrationen von Kläranlagen, wie auf Messungen in den Fließgewässern selbst:

Tensid-Konzentrationen in der Donau (Abb. 13)

Bor -Konzentrationen in der Donau (Abb. 14).

Hierzu ist zu sagen, daß nach Pilot-Studien, die in den Jahren 1969 und 1987 von der Waschmittel-Industrie durchgeführt wurden, nun für 1990 eine umfassende Gewässerstudie geplant wird, die Behörde und Wirtschaft finanzieren und gemeinsam mit der Wissenschaft durchführen werden.

Prof.Dr. P. Czedik-Eysenberg

Österr. Unilever Ges.m.b.H.

Schenkenstr. 8

1011 Wien

ANFORDERUNGEN AN WASCHMITTEL

REINIGUNGSWIRKUNG

ARBEITSSPARENDE HANDHABUNG

ENERGIESPARENDE HANDHABUNG

SUBSTRAT-SCHONUNG

MASCHINEN-VERTRÄGLICHKEIT

MEDIZINISCHE UNBEDENKLICHKEIT

ÖKOLOGISCHE UNBEDENKLICHKEIT

PREISWÖRDIGKEIT

OPTIMIERUNGSSCHEMA

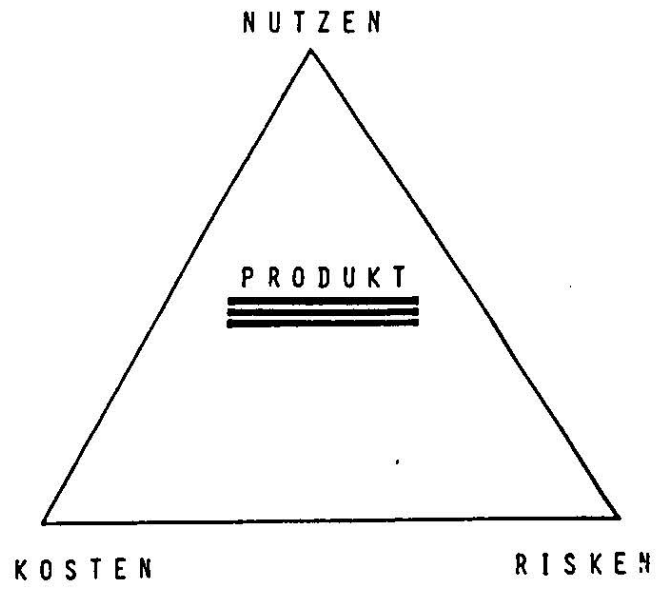


Abb. 2

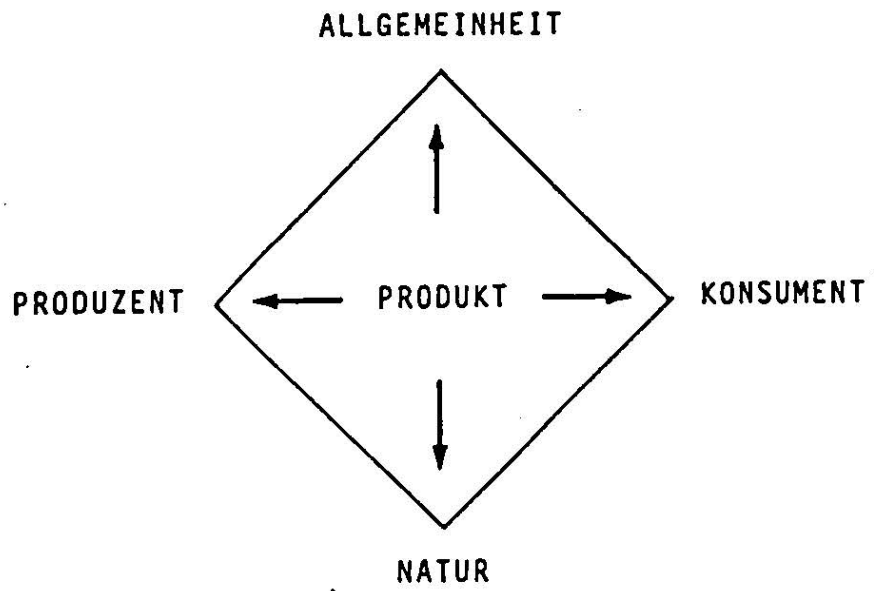


Abb. 3

ÖSTERREICHS WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL-MARKT 1986 & 1988
(OHNE IMPORTE UND EXPORTE); IN TONNEN

	1986	1988
<u>TEXTIL-REINIGUNG</u>		
* DIVERSE WASCH- & EINWEICHMITTEL	2.300	2.300
* VOLL- & FEINWASCHMITTEL (PULVER)	65.000	71.900
* VOLL- & FEINWASCHMITTEL (FLÜSSIG)	---	12.900
<u>TEXTIL-PFLEGE</u>		
WEICHSPÜLMITTEL	16.800	17.600
<u>GESCHIRR-REINIGUNG</u>		
REINIGUNGSPULVER	6.700	8.300
FLÜSSIGE REINIGUNGSMITTEL	10.600	10.400
<u>DIVERSES</u>		
SCHEUERMITTEL	7.100	6.600
FLÜSSIGE REINIGUNGSMITTEL	4.900	4.900
SONSTIGE SEIFEN UND WASCHMITTEL	3.500	4.700
RAUMPFLEGEMITTEL	2.100	4.600
BODENPFLEGEMITTEL	4.000	3.700
SANITÄR-REINIGUNGSMITTEL	1.600	1.300
SONSTIGE PUTZ- & REINIGUNGSMITTEL INCL. FLECKPUTZ-MITTEL	5.800	5.600
AUTO-REINIGUNGS- & PFLEGEMITTEL	2.000	3.500

REINIGUNGS - VERFAHREN

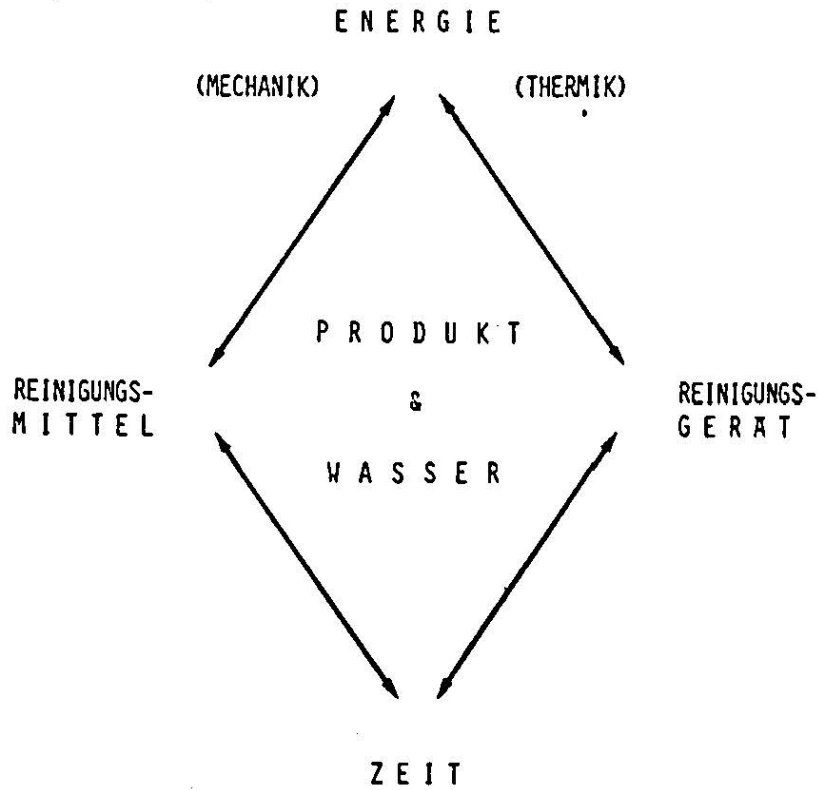


Abb. 5

**Rahmenrezepturen von Textilvollwaschmitteln (Österreich)
(Masse %)**

	PULVERFOERMIGE PRODUKTE P-HALTIG	PULVERFOERMIGE PRODUKTE P-FREI	FLUESSIGE PRODUKTE
ANIONISCHE TENSIDE	3 - 8	5 - 10	10 - 15
SEIFE	-	-	10 - 15
NICHTIONISCHE TENSIDE	4 - 6	4 - 8	10 - 15
SCHAUMINHIBITOREN (SEIFEN, SILIKONE, PARAFFINE)	0.1- 3.5	0.1- 3.5	-
LOESUNGSVERMITTLER	-	-	6 - 12
TRIPOLYPHOSPHAT	10 - 20	0	-
NATRIUM-ALUMINIUMSILIKAT	0 - 20	20 - 30	-
POLYCARBOXYLAT	0 - 2	0.2- 4.0	0 - 2
CMC	0.5- 1.5	0.5- 1.5	-
NATRIUMCARBONAT	5 - 8	5 - 12	-
NATRIUMSULFAT	10 - 20	10 - 20	-
MAGNESIUMSILIKAT	0 - 1	0 - 1	-
PERBORAT	10 - 20	10 - 20	-
BLEICHAKTIVATOREN (TAED)	0 - 5	0 - 5	-
EDTA, PHOSPHONATE	0 - 0.6	0 - 0.6	1 - 3
ENZYME	0.3- 0.8	0.3- 0.8	0.6 - 0.8
OPT. AUFHELLER	0.1- 0.2	0.1- 0.2	0.1- 0.2
PARFUEM, FARBSTOFFE	+	+	+
WASSER	REST AD 100	REST AD 100	WASSER

Abb. 6

INHALTSDEKLARATION FÜR VOLLWASCHMITTEL-PULVER

WASCHAKTIVE SUBSTANZEN	WAS	SUMME %
------------------------	-----	---------

ANIONISCHE
NIGHTIONISCHE
KATIONISCHE
SEIFEN

WASCHMITTELAUFBAUSTOFFE	SUMME %
-------------------------	---------

WASSERENTHÄRTER %

NATP
SAOLITH
POLYCARBOXYLATE
CITRAS
NTA

WASCHALKALIEN %

SILIKATE
CARBONATE

SONSTIGE AUFBAUSTOFFE %

CMC

SONDERZUSÄTZE	SUMME %
---------------	---------

BLEICHMITTEL %

PERBORAT, PERCARBONAT
BLEICHAKTIVATOR

SONSTIGE SONDERZUSÄTZE %

OPTISCHE AUFHELLER
ENZYME
PARFÜMS
ENTSCHÄUMER
STABILISATOREN (PHOSPHONATE, MAGNESIUM-
SILIKAT, EDTA)
AVIVAGESUBSTANZEN

HILFSSTOFFE	SUMME %
-------------	---------

PULVERFEUCHTE
NATRIUMSULFAT
ANDERE SALZE

Ökologische Kriterien für Waschmittelinhaltsstoffe

	biolog. Abbau/ Elimination	Flüchtigkeit	Daphnientoxizität	sonstige aquatische Toxizität	ökologisch bedenkliche Metabolitenbildung	Bioakkumulation	Komplexbildung/ Mobilisierung	Ionenaustausch/ Metallfix.	Düngeeffekte	Salzbelastung
a-Tenside	++	++	+	++	0	0	-	-	-	-
n-Tenside	++	++	+	++	++	0	-	-	-	-
k-Tenside	++	++	++	++	0	0	-	-	-	-
Phosphate	0	-	-	-	-	-	0	-	++	0
Na-Al-Silikate	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-
Polycarboxylate	0	-	-	-	-	0	0	0	-	-
Citronensäure	++	-	-	-	-	-	0	-	-	-
EDTA	++	-	-	-	-	-	++	-	0	-
NTA	++	-	-	-	-	-	++	-	0	-
Phosphonate	+	-	-	-	-	-	++	-	0	-
Perborat/Borat	-	0	0	0	-	-	-	-	0	0
Natriumcarbonat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0
TAED/DAED	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CMC	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Natriumsulfat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
Silikate	-	-	-	-	-	-	-	-	0	-
Enzyme	+	-/0	-/0	-/0	-	-	-	-	-	-
optische Aufheller	++	-	-	-	-	0	-	-	-	-
Cumolsulfonat/Toluolsulfonat	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Legende: ++ = sehr wichtig
 + = wichtig
 0 = geringe Bedeutung
 - = keine Bedeutung

Surfactant biodegradation in sewage treatment plant models

Surfactants	Primary biodegr. OECD Confirmat. Test [% MBAS/BiAS/DAS ^a removal]	Ultimate biodegr. Coupled Units Test [% C/COD ^b removal]
Anionic surfactants		
LAS	90-95	73 ± 6 (C)
TPS	36	41 ± 9 (COD)
C ₁₂ -Fatty alcohol sulfate	99	97 ± 7 (C)
sec.-C ₁₃₋₁₈ -Alkane sulfonates	-	93 ± 5 (C)
C ₁₆₋₁₈ - α -Sulfo fatty acid methyl esters	-	98 ± 6 (C)
Nonionic surfactants		
C ₁₆₋₁₈ -Fatty alcohols 10 EO	98	62 ± 28 (C, 3 h) 90 ± 16 (C, 6 h)
C ₁₂₋₁₄ -Fatty alcohols 30 EO	98	59 ± 20 (C)
sec.-C ₁₁₋₁₅ -Alcohols 9 EO	86	36 ± 9 (C)
sec.-C ₁₁₋₁₅ -Alcohols 8 EO 5 PO	-	24 ± 5 (C)
C ₁₃₋₁₅ -Oxo alcohols 12 EO	96	59 ± 6 (C)
i-Nonylphenol 9 EO	97	48 ± 6 (C)
n-C ₈₋₁₀ -Alkylphenols 9 EO	96	68 ± 3 (C)
EO/PO Block polymers	7	2 ± 4 (C)
Cationic surfactants		
Cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB)	98	104 ± 6 (C, 6 h)
Dodecyl benzyl dimethyl ammonium chloride (DBDMAC)	96	83 ± 7 (C)
Distearyl dimethyl ammonium chloride (DSDMAC)	94	108 ± 9 (C)

^a DAS = Disulfine blue active substance.

^b C/COD = Carbon or chemical oxygen demand.

Acute toxicity of surfactants

Surfactants	Fishes LC ₅₀ [mg/l]	Daphniae LC ₅₀ [mg/l]	Algae (growth inhibition) NOEC* [mg/l]
C _{11.6} -LAS	3 - 10	8 - 20	30 - 300
C ₁₄₋₁₈ - α -Olefin sulfonates	2 - 20	5 - 50	10 - 100
Fatty alcohol sulfates	3 - 20	5 - 70	60
Alcohol ether sulfates	1.4 - 20	1 - 50	65
Alkane sulfonates			
- C ₁₃₋₁₅ up to C _{16.3}	2 - 10	4 - 250	--
- C ₁₅₋₁₈ and C ₁₈	1 - 2	0.7- 6	
Soaps			
0° d	6.7	-	
5° d	20 - 150	-	10 - 50
Fatty alcohol polyethyleneglycol ethers			
- C ₉₋₁₁ to C ₁₄₋₁₅			
- 2-10 EO	0.25- 4	2 - 10	4 - 50
- 10EO	1 - 40	4 - 20	-
- C ₁₆₋₁₈			
- 2-4 EO	100	20 - 100	-
- 5-7 EO	3 - 30	5 - 200	-
- 10-14 EO	1.7 - 3	4 - 60	-
Nonylphenol polyethyleneglycol ethers			
- 2-11 EO	2 - 11	4 - 50	20 - 50
- 20-30 EO	50 - 100	-	-
EO/PO Block polymers	100	100	-
Fatty alcohol EO/PO adducts (> 80% biodegradable)	0.5 - 1	0.3- 1	-
Distearyl dimethyl ammonium chloride	1.5 - 40	4 - 100	-

* NOEC = No observed effect concentration.

Ökologische Daten von Waschmittelinhaltsstoffen

Inhaltsstoffe	Phosphate	Na-Al-Silikate	Polycarboxylat/ Polycarbonsäuren
Verbrauchsmenge (t/a)	70 000	125 000	1500
<i>Akut. aquatische Toxizität</i>			
Fische	1,65 g/l (LC50, Goldorfe) 2,4–4 g/l (Letalitätsgrenze) 10–29 g/l bei pH 7	> 16 000 mg/l (LC50; Goldorfe)	> 200 mg/l (LC0; Goldorfe)
Daphnien	1154 mg/l (EC50–25h) 1089 mg/l (EC50–50h)	> 1000 mg/l (EC5)	> 200 mg/l (EC0)
Algen	ökologisch nicht relevant	ökologisch nicht relevant	> 200 mg/l (EC10; Scenedesmus, Chlorella)
<i>Ökologisch bedenkliche Metabolitenbildung</i>	entfällt	entfällt	nicht bekannt und nicht zu erwarten
<i>Komplexbildung/ Mobilisierung</i>	ökologisch nicht relevant	keine	keine
<i>Ionenaustausch/ Metallfixierung</i>	entfällt	Fixierung von Schwermetallen, dadurch Herabsetzung der biol. Verfügbarkeit	ökologisch nicht relevant
<i>Düngeeffekte</i>	ja; Grenzkonz. im gestauten Fließgew.: 0,1–0,2 mgP/l, in Seen: 0,01–0,03 mg/l	Bindung von Spurenstoffen, damit Nährstoffentzug	keine
<i>Bioakkumulation</i>	entfällt	keine	keine
<i>Salzbelastung</i>	ökologisch nicht relevant	keine	entfällt
<i>Biologische Abbaufähigkeit</i>	entfällt	entfällt	Entfernung durch Adsorption
<i>Bemerkungen</i>	–	–	–

Ökologische Daten von Waschmittelinhaltsstoffen

Inhaltsstoffe	Citronensäure	EDTA	NTA
Einsatzmenge (t/a)		800 – 1000	2500
<i>Akut. aquatische Toxizität</i>			
Fische	2600 mg/l neutralisiert (LC50; Goldorfe)	2040 mg/l nicht neutralisiert (LC50; Goldorfe)	475 mg/l (LC50; Goldorfe 48 h; nicht neutralisiert) 98 mg/l (LC50; 96 h; Forelle 35 mg CaCO ₃ /l)
Daphnien	1535 mg/l neutralisiert (EC50) 85 mg/l nicht neutralisiert (EC50)	625 – 1033 mg/l neutralisiert (EC0)	> 1 g/l neutralisiert (EC50) 79 mg/l (EC50; nicht neutralisiert) 145 – 650 mg/l bei 45 – 220 mg CaCO ₃ /l (chronische Tests)
Algen	640 mg/l neutralisiert Scenedesmus, 7 d (EC3)	11 mg/l neutralisiert Scenedesmus, 7 d (EC3)	8,3 mg/l neutralisiert (EC 3 – 7 d)
<i>Ökologisch bedenkliche Metabolitenbildung</i>	keine	keine	keine
<i>Komplexbildung/Mobilisierung</i>	schwacher Komplexbildner	starker Komplexbildner	starker Komplexbildner
<i>Ionenaustausch/Metallfixierung</i>	entfällt	entfällt	entfällt
<i>Düngeeffekte</i>	entfällt	nicht relevant, kann jedoch die Verfügbarkeit von Spurenelementen beeinflussen und somit zur Primärproduktion beitragen	nicht relevant, kann jedoch die Verfügbarkeit von Spurenelementen beeinflussen und somit zur Primärproduktion beitragen
<i>Bioakkumulation</i>	keine	keine	keine
<i>Salzbelastung</i>	entfällt	entfällt	entfällt
<i>Biologische Abbaufähigkeit</i>	sehr gut	praktisch fehlend, keine Adsorption	gut abbaubar
<i>Bemerkungen</i>	-	-	-

Tensidkonzentrationen der Donau

Donau	mg/l
bis Aschach	< 0,1 - 0,1
Ottensheim	< 0,1 - 0,2
Wilhering	< 0,1 - 0,2
St. Margarethen	< 0,1 - 0,1
Linz	< 0,1 - 2,2
oh. Traun	< 0,1 - 0,2
Abwinden - Krems	< 0,1 - 0,1
Krems	
Tulln - Wien Nußdorf	< 0,1 - 0,1
Wien Floridsdorf	< 0,1 - 0,3
Fischamend	< 0,1 - 0,3
Orth	< 0,1 - 0,1
Markthof - Wolfsthal	< 0,1 - 0,1

Abb. 13

Borgehalte im Donauwasser

Entnahmestelle	Bor mg/l
Tulln rechts, Anleger	0,059
Tulln links, Anleger	0,058
unterhalb Mauthausen unterhalb Kraftwerk	0,070
Staustufe Asten	0,075
unterhalb Aschbach	0,073
St. Margarethen (oberhalb Linz)	0,067
Asten	0,063
Nußdorf	0,063
Donaukanal	0,629
Altenburg	0,085

Abb. 14

PHOSPHORVERBINDUNGEN ALS SCHADSTOFFE UND DEREN ENTFERNUNG BEI DER ABWASSERREINIGUNG

N. Matsché

1. EINFÜHRUNG

Phosphor nimmt für Pflanze, Tier und Mensch eine wichtige Stellung eines Bioelementes ein. Dies verdeutlicht sich besonders an den zahlreichen organischen P-Verbindungen, die am Aufbau der lebenden Materie grundlegend beteiligt sind und zum Teil die Hauptverantwortung für die Steuerung des Bau- und Energiestoffwechsels der Zellen tragen. Hierzu gehören z.B. Kohlenhydratphosphate, Nucleotide (Adenosintriphosphat - ATP), Nucleinsäuren (DNS, RNS), Phosphorlipide und Phosphorpoide (Lecithin). Phosphor wird mit vielen Nahrungs- und Gebrauchsgütern dem Bereich Mensch und Haushalt zugeführt. Einen Überblick gibt Abb. 1 (KOPPE, 1986).

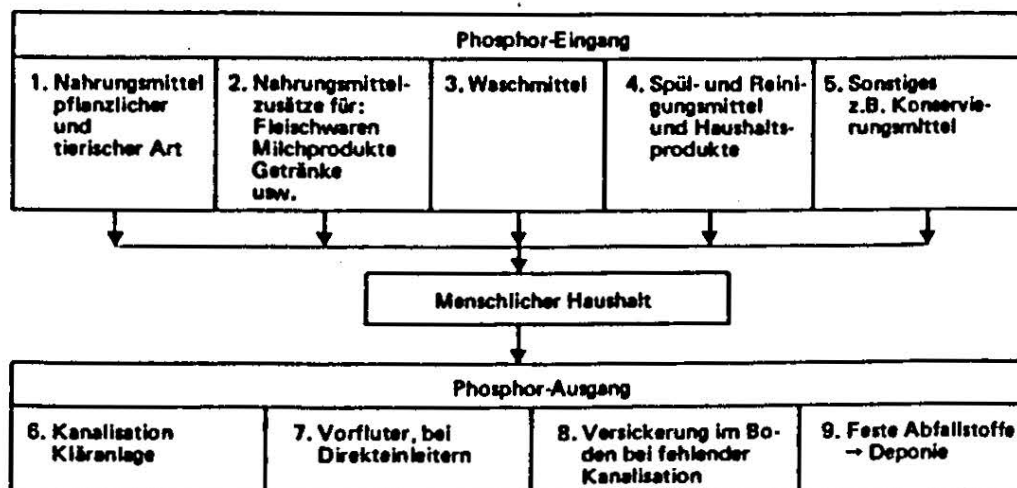


Abb. 1: Phosphor-Ein- und Austrag im menschlichen Haushalt
Betrachtet man die verschiedenen P-Austragsmöglichkeiten aus dem menschlichen Lebensbereich, so steht nachgewiesenermaßen fest, daß der Hauptstrom über den Kanalisationsweg fließt. Damit erfährt das rohe häusliche Schmutzwasser

Andeutungsweise sei noch auf die hohen P-Anteile und -Mengen der vielen gewerblichen und industriellen Schmutzwässer einschließlich der Kühlwässer hingewiesen.

Ebenso sorgfältig zu beobachten wie evtl. vorab zu reinigen sind die Schmutzwässer aus landwirtschaftlichen Betrieben mit ihren hohen phosphorhaltigen Anteilen aus Dungstoffen, Exkrementen aus Massentierhaltungen usw. Auch hier wird bei unbehandelter, gemeinsamer Ableitung das häusliche Schmutzwasser mit Phosphor erheblich belastet.

Der erwachsene Mensch hat zur Deckung seines Phosphorbedarfs täglich ca. 0,75 g P in gebundener Form nötig. Mit der Zufuhr von Trinkwasser allein erreicht er dieses Soll nicht, da die Phosphorwerte darin sehr niedrig liegen (Schwankungsbreite von 0,2 bis 0,4 mg/l P). Darum wird der Hauptanteil mit der pflanzlichen und tierischen Kost aufgenommen.

Von entscheidendem Interesse für den abwassertechnischen Bereich ist eine möglichst genaue Kenntnis der Phosphormengen, die der Kanalisation aus dem Teilsystem Mensch und Haushalt zufließen. Eine wertvolle Hilfe bietet in dieser Hinsicht das Zahlenmaterial der umfangreichen Phosphatstudie über Wege und Verbleib des Phosphors in der Bundesrepublik Deutschland. Hiernach beträgt der Phosphoreintrag - der dem Phosphorausstrag gleichgesetzt wird - in den menschlichen Haushalten 145.800 t/a P, welcher sich aus den Beträgen der Waschmittel (60.000 t/a P), Spül- und Reinigungsmittel (9.000 t/a P), Nahrungsmittel (76.300 t/a P) und denen der Trinkwasserkonditionierung (500 t/a P) zusammensetzt. 1,9 g P/(E.d) entfallen auf die natürlichen Ausscheidungsprodukte des Menschen. Ein etwa ebenso großer Anteil war auf die im Haushalt benutzten Waschmittelprodukte zurückzuführen. Hier ist allerdings ein abfallender Trend zu beobachten; denn der Gesetzgeber hat den Anteil

des Phosphors in der Waschlaufe limitiert. Aufgrund dessen hat die Industrie das Bestreben, den Einsatz phosphatfreier Ersatzstoffe (Phosphatsubstitute) zu forcieren.

Aus sonstigen Einträgen, z.B. aus verschiedenen Bereichen von Gewerbe und Industrie stammen nach einer Abschätzung von FLECKSEDER (1987) ca. 0,9 g P/(E.d). Als flächenbürtiger Eintrag wird aus Messungen im Einzugsgebiet des Neusiedlersees, des Genfersees und der Bregenzer Ache für Österreich ein Wert von 100 kg P/(km².a) abgeschätzt (FLECKSEDER, 1987).

Eine Phosphorbilanz für Österreich für das Jahr 1985 ist in Abb. 3 dargestellt. Hierin sind bereits die Verminderungen aufgrund der Waschmittelverordnung berücksichtigt.

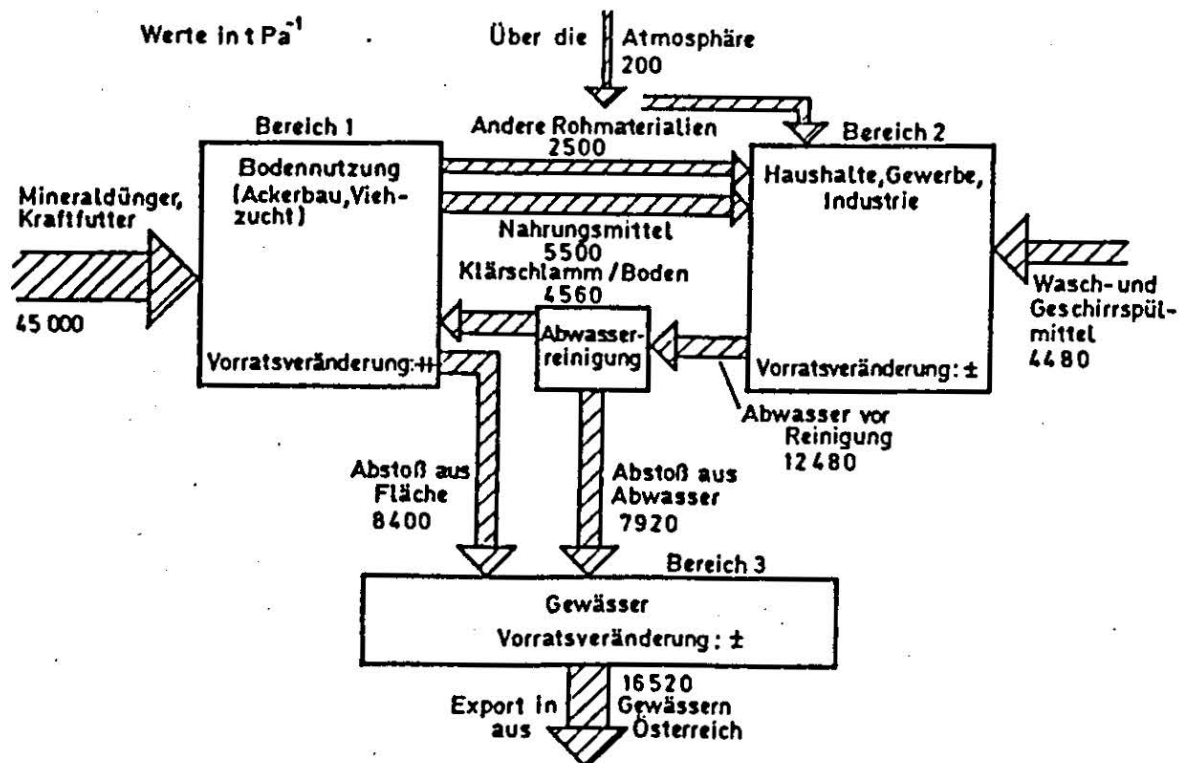
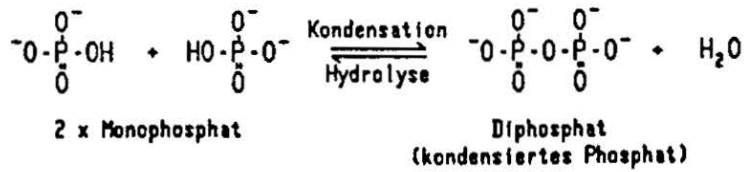


Abb. 3: Phosphorbilanz für Österreich für 1985 unter Berücksichtigung der ersten Stufe der Waschmittelverordnung

Einige wichtige Phosphorverbindungen sind in Abb. 4 zusammengestellt.



ringgeschlossene

Metaphosphate, $\text{Na}_n(\text{PO}_3)_n$, z.B.

kondensierte Phosphate

offenkettige Polyphosphate:

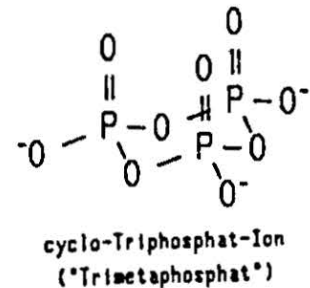
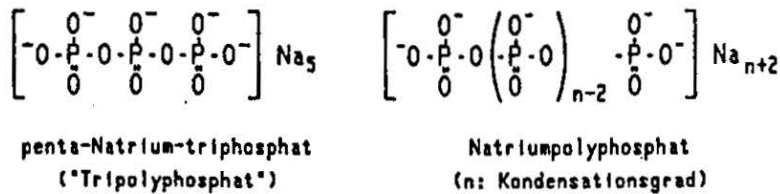


Abb. 4: Wichtige Phosphorverbindungen

Als Hilfsstoffe werden technisch hergestellte kondensierte Phosphate u.a. als Peptisier- und kolloidstabilisierende Mittel in bestimmten Nahrungsmitteln (z.B. Brühwurst und Schmelzkäsezubereitungen) eingesetzt. Darüber hinaus spielen sie aber wegen ihres Calcium-Bindevermögens eine wichtige Rolle in Wasch- und Reinigungsmitteln aller Art, sowie bei der Wasserkonditionierung, da sie in unterstöchiometrischer Dosierung die Abscheidung festhaftender Calciumcarbonat-Verkrustungen an den Rohrwandungen aus z.B. durch Erhitzen kalkübersättigten Wässern verhindern können ("Threshold-Effekt").

Zum Ersatz der Phosphate in den Waschmitteln wurden vor allem folgende Verbindungen eingesetzt:

- Natrium - Aluminium - Silikat (Zeolith A, Sasil)
- Aminopolycarbonsäuren
 - Nitrilotriessigsäure (NTA)
 - Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)
- Polycarboxylate
 - Polyacrylsäure (PAS)
- Phosphonate
 - 1-Hydroxyethan - 1,1 diphosphonsäure (HEDP)
 - Aminotrimethylenphosphonsäure (ATMP)

2. EUTROPHIERUNG

Mit dem Begriff "Eutrophierung" bezeichnet man eine Zunahme des Gehaltes an Pflanzennährstoffen im Gewässer, wobei dem Phosphor aus verschiedenen Gründen die Initialfunktion zukommt. Gleichzeitig versteht man darunter aber auch die Folgen einer derartigen Zunahme des Nährstoffgehaltes. Dabei ist es hinsichtlich der grundsätzlichen Vorgänge nicht entscheidend, ob die Eutrophierung naturbedingt ist oder anthropogen hervorgerufen wird.

Bei der Einteilung der Seen bzgl. ihres Nährstoffgehaltes unterscheidet man

oligotrophe - mesotrophe - eutrophe und polytrophe Seen. In diesem System steht auf der einen Seite der oligotrophe See, d.h. der nährstoffarme, im allgemeinen tiefe, pflanzen- und tierarme See, in dem die biologischen Einwirkungen auf den Chemismus gering sind. Auf der anderen Seite findet sich der eutrophe See, der als flacher, nährstoffreicher See eine mehr oder weniger starke Beeinflussung des chemischen Geschehens durch die Bioprozesse aufweist. Der Extremfall des eutrophen Sees ist der polytrophe See, d.h. der nährstoffübersättigte See. Die Zwischenstufe auf der ein Kontinuum darstellenden Skala zwischen dem oligotrophen und dem eutrophen See stellt der mesotrophe See dar.

Da die Trophiestufen nur schwer von dem komplexen Nährstoffangebot her definiert werden können, benutzt man als Maß der Trophie die Intensität der autotrophen Produktion organischer Substanz, die im Rahmen der Photoassimilation durch Pflanzen im See aus anorganischen Nährstoffen pro Zeit- und Volumen- oder Flächeneinheit gebildet werden kann.

Im oligotrophen See übertrifft die Mineralisationskapazität normalerweise die Produktionskapazität bzw. stehen beide im Gleichgewicht. In Seen, die eutroph sind, überwiegt der Umfang der Primärproduktion die Größe des seeinternen Mineralisationsvermögens. In diesen Seen kommt es zur Ansammlung nicht abgebauter organischer Substanzen im Sediment und damit zur Faulschlamm-Bildung.

Der natürlichen, über lange Zeiträume ablaufenden Veränderung steht ein zivilisationsbedingter - also künstlich durch den Menschen verursachter - Eutrophierungsprozeß unserer stehenden und langsam fließenden Gewässer gegenüber. Insbesondere in den vergangenen drei Jahrzehnten ist die Eutrophierung von Seen, Talsperren, gestauten Flüssen, Speichern etc. sprunghaft vorangekommen, insbesondere als Folge der steigenden Phosphorzufuhr. Sie wurde somit zum wassergütewirtschaftlichen Problem.

In den meisten unserer stehenden Gewässer begrenzt die für das Pflanzenwachstum verfügbare Menge an Phosphorverbindungen die Algenentwicklung in entscheidendem Maße. Damit wird Phosphor zum Minimumfaktor, d.h. zu dem Pflanzennährstoff, der, gemessen am Verbrauch, in geringster Menge vorhanden ist und den entscheidenden Produktionsfaktor darstellt.

Ein Minimumfaktor wirkt aber nicht im Sinne eines Alles-oder-Nichts-Gesetzes, sondern bei nicht limitierenden

Konzentrationen wird über die nährstoffkonzentrationsabhängige Wachstumsrate der Organismen die Produktion zeitlich gesteuert. Dazu greifen zahlreiche andere Vorgänge in die Produktion ein, wie Licht, Temperatur, Konkurrenz unter Algen bis hin zur Verwertung als Nahrung für den Konsumenten (Zooplankton, Fische) und dem Verlust durch Absterben und Sedimentation. Es liegt also ein sehr komplexes Wirkungsgefüge bei den Eutrophierungsprozessen vor.

Das heute zur Verfügung stehende Datenmaterial von umfangreichen Meßprogrammen der OECD erlaubt auf der Basis statistischer Auswertungen der Jahresmittelwerte für Gesamt-P-Konzentrationen, Chlorophyllkonzentrationen in den Seen und Mittelwerten der Sichttiefen, gemessen mit der Secchi-Scheibe, eine vorläufige Einteilung zur Abschätzung des Trophiegrades (Abb. 5, HAMM, 1986).

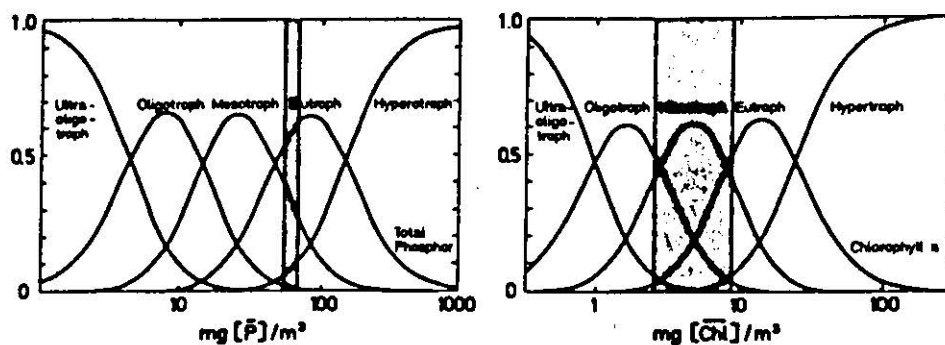


Abb. 5: Wahrscheinlichkeitsverteilung für Trophiestufen

Die eutrophierungsbezogenen Gewässergütefragen waren früher weitestgehend nur auf stehende Gewässer, d.h. Seen und Talsperren beschränkt. Bei der damaligen Diskussion um die Phosphathöchstmengenbegrenzung in Waschmitteln war es eines der Hauptargumente der Gegner einer solchen Begrenzung, daß man wegen 5 % der Bevölkerung der Bundesrepublik Deutschland, die in Seeneinzugsgebieten leben, nicht eine generelle P-Verminderung herbeizuführen braucht. Mittlerweile hat sich diese Anschauung gewandelt. Eutrophierungs-

probleme gibt es auch bei Fließgewässern. Insbesondere spielt die Phytoplanktonentwicklung in gestauten Fließgewässern eine wichtige Rolle. Sie wurde zunehmend deutlicher, als im Zuge des Ausbaus der biologischen Abwasserreinigung die Belastung mit den primären allochthonen organischen Stoffen vermindert wurde, aber dennoch Gewässergütebeeinträchtigungen durch die zeitweise hohe Produktion organischer Stoffe aus autochthon gebildeter Algenbiomasse und durch andere damit zusammenhängende Einflüsse auftreten. Dabei zeichnen sich diese Vorgänge durch eine besonders hohe Dynamik aus, wobei Strahlungsklima, Aufenthaltszeit in Stauräumen, abhängig vom Abfluß, sowie die Nährstoffsituation als wesentliche steuernde Größen dieser Algenentwicklungen anzusehen sind (HAMM, 1986).

3. PHOSPHORENTFERNUNG

Die Entfernung von Phosphorverbindungen aus Abwässern stellt eine wichtige Möglichkeit im Kampf gegen die Eutrophierung unserer Gewässer dar.

Im Gegensatz zur Entfernung von Stickstoffverbindungen, bei denen die Möglichkeit besteht, Stickstoff gasförmig in die Atmosphäre abzugeben, ist eine gleichartige Entfernung für Phosphorverbindungen nicht möglich. Phosphorverbindungen können aus dem Wasser nur entfernt werden, wenn sie auf Grund von chemischen bzw. biochemischen Reaktionen in den festen Aggregatzustand übergeführt und hernach als Feststoffe aus dem Wasser abgeschieden werden können. Die Überführung von Phosphaten aus dem Wasser in den festen Aggregatzustand kann auf 2 Arten erfolgen:

- Inkorporation des Phosphors
- Chemische Fällung des Phosphors

Zu diesen beiden grundlegenden Prozessen kommt noch die in letzter Zeit entwickelte biologische Phosphorentfernung.

3.1 Inkorporation des Phosphors

Ein Teil der Phosphorverbindungen wird von den Mikroorganismen bei der Abwasserbehandlung zum Zweck des Aufbaues ihrer Körpersubstanz aufgenommen. Die gebildete Biomasse wird in Form des Überschussschlammes aus dem System entfernt. Bei konstanter Zusammensetzung der Bakterienmasse ist zu erwarten, daß die Phosphatentnahme proportional zur Produktion von biologischem Schlamm steigt. Die prozentuelle Phosphorelimination ist dabei abhängig vom C/P-Verhältnis des Abwassers und des biologischen Schlammes.

Nach einem Faustwert ist für die Erhaltung eines gesunden Schlammes bei der biologischen Reinigung ein Verhältnis von $BSB_5 : P = 100 : 1$ erforderlich. Bei diesem Verhältnis von organischen Schmutzstoffen und Phosphor wird Phosphor vollständig zum Zellaufbau verwendet. Rechnet man mit einem BSB_5 des abgesetzten Abwassers von 200 mg/l und einem BSB_5 -Abbau von 90 %, so werden $200 \cdot 0,9/100 = 1,80$ mg P/l eliminiert. Bei einem mittleren Phosphatgehalt des mechanisch gereinigten Abwassers von 15 mg P/l entspricht dies nur einem Abbau von etwa 12 %. Hierzu käme noch der Anteil des in den Feststoffen des Abwassers enthaltenen Phosphors. Als grobe Näherung kann abgeschätzt werden, daß bei der biologischen Reinigung von kommunalen Abwässern mit einer Phosphorentfernung von 20 - 30 % gerechnet werden kann.

Bei einer Untersuchung über den Mechanismus der Phosphorentfernung beim Belebungsverfahren (MORGAN, 1972), bei der Laboranlagen mit Abwässern von verschiedenen C-P-Verhältnissen betrieben wurden, konnten folgende Ergebnisse erhalten werden: Um einen konstanten Abbau von 90 % TOC zu

erhalten, ist ein Phosphorgehalt des Schlammes von mindestens 1 % erforderlich, der mit einem COD : P Verhältnis von 100 : 0,15 im Zulauf eingehalten werden kann. Ist im Zulauf ein höherer Phosphorgehalt vorhanden, so ergibt sich ein höherer Phosphorgehalt im Belebtschlamm. Bei den Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß bis zu einem Phosphorgehalt des belebten Schlammes von 1,6 % der gesamte Phosphor des Zulaufes in den Schlamm eingelagert wurde und im Ablauf kein Phosphor nachgewiesen werden konnte. Dieser Phosphorgehalt von 1,6 % im Belebtschlamm stellt sich ein, wenn das COD : P Verhältnis des Zulaufes 100 : 0,45 betrug. Ein weiteres Ansteigen des Phosphors im Zulauf über dieses Verhältnis führte zwar noch zu einem weiteren Anstieg des Phosphorgehaltes im Belebtschlamm, die Aufnahme aus dem Wasser war jedoch nicht mehr vollständig und es konnte Phosphor im Ablauf der Anlage nachgewiesen werden. Der maximale Phosphorgehalt des Schlammes bei den beschriebenen Versuchen betrug etwa 3 %. Eine graphische Darstellung der beschriebenen Versuche ist in Abb. 6 gegeben.

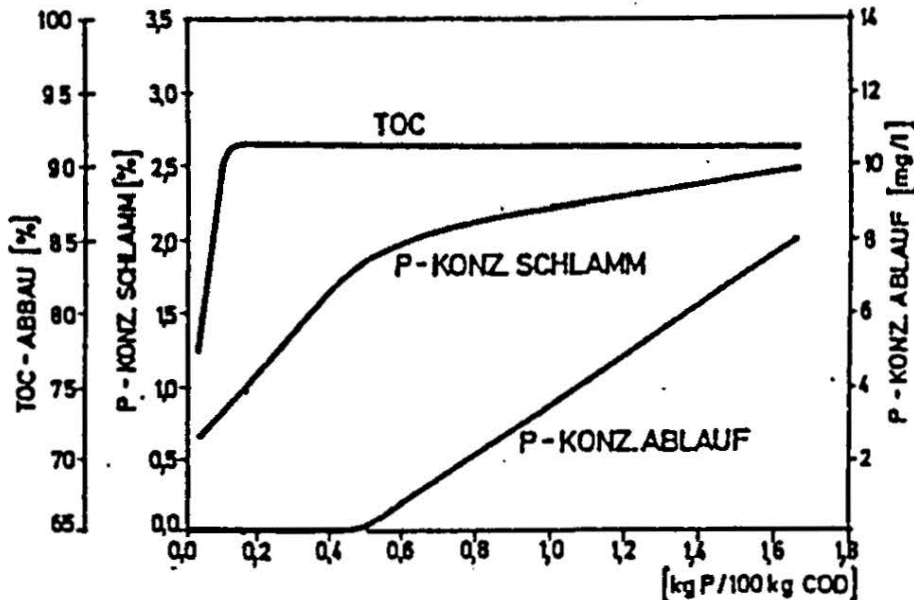


Abb. 6: Reinigungsleistung, Phosphorgehalt im Schlamm und im Ablauf als Funktion des Phosphorgehaltes im Zulauf

Man erkennt deutlich, daß bei sehr niedrigen Phosphorwerten (COD : P \leq 100 : 0,15) eine deutliche Verschlechterung des Abbaues der Kohlenstoffverbindungen eintritt, was mit einer Limitierung des Phosphorgehaltes erklärt werden kann und in der Praxis bei nährstoffarmen Industrieabwässern häufig erhalten wird.

3.2 Chemische Fällung von Phosphat

In der Mehrzahl der Fälle, in denen eine Phosphorentfernung angestrebt wird, werden heute chemische Fällungsverfahren eingesetzt. Dabei wird die Bildung schwer löslicher Metall-Phosphat-Verbindungen durch die Zugabe von Eisen-, Aluminium- oder Kalziumverbindungen angestrebt. Diese schwer löslichen Verbindungen können jedoch nur gebildet werden, wenn Phosphor in der Form von ortho-Phosphat ($\text{PO}_4\text{-P}$) vorliegt. Phosphor kommt jedoch im Wasser und Abwasser in drei verschiedenen Formen vor:

ortho-Phosphat (o-PO_4))	
kondensiertes Phosphat (poly-PO_4))	Ges P
organische Phosphorverbindungen (org P))	

Polyphosphate und organische Phosphorverbindungen bilden mit den genannten Metallen keine schwerlöslichen Verbindungen und werden in der Regel nur durch Adsorption an oberflächenreichen Niederschlägen entfernt. Der Übergang der Polyphosphate und organischen Phosphorverbindungen in $\text{PO}_4\text{-P}$ (Hydrolyse) wird jedoch schon durch Mikroorganismen, die im rohen Abwasser vorhanden sind, aber vor allem auch bei der biologischen Abwasserreinigung in relativ kurzer Zeit erreicht.

Als dreibasische Säure H_3PO_4 liegen die Salze der Phosphorsäure abhängig vom pH-Wert der Lösung in verschiedener Form vor. Diese pH-Abhängigkeit ist auch für die Reaktion mit

Metallsalzen von großer Bedeutung. Wie man aus dem Diagramm entnehmen kann, liegt PO_4^{3-} erst bei relativ hohen pH-Werten vor. Im Neutralbereich überwiegen HPO_4^{2-} und H_2PO_4^- . Die undissoziierte Säure H_3PO_4 liegt hingegen erst bei sehr niedrigen pH-Werten vor. Ebenfalls ist die Löslichkeit der verschiedenen in Frage kommenden Fällungsprodukte vom pH-Wert beeinflusst (Abb. 6).

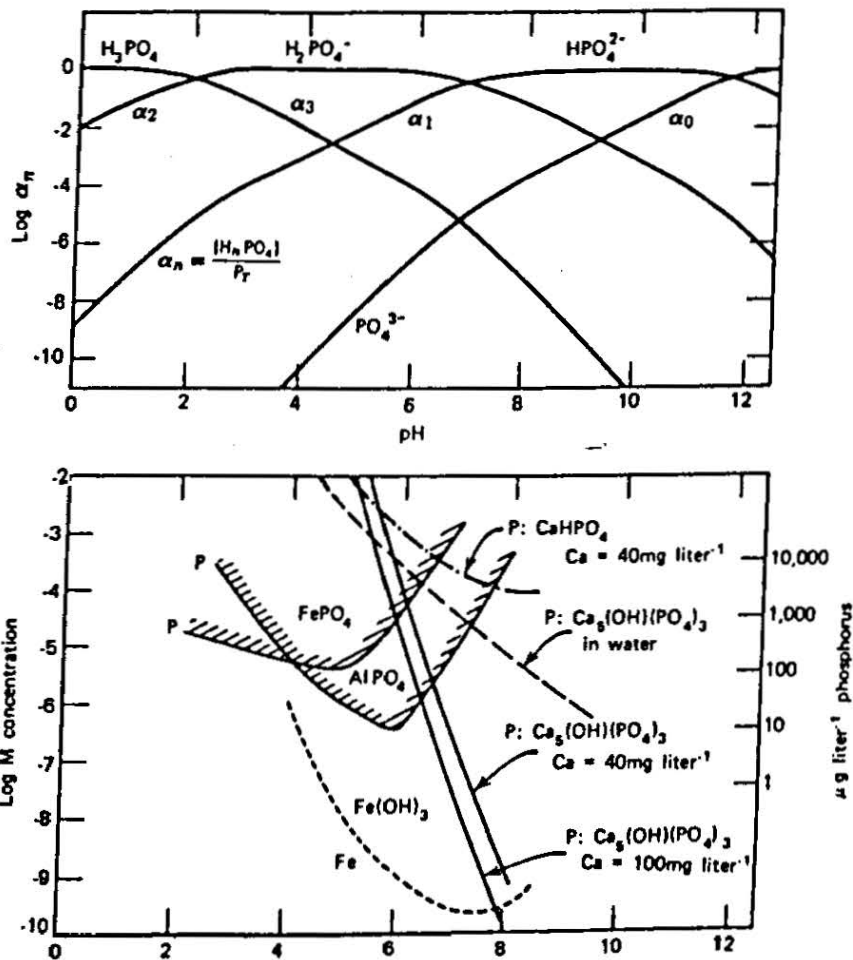
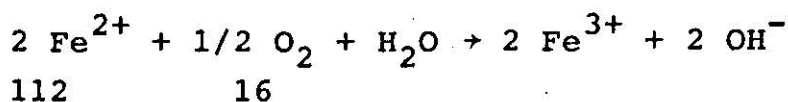


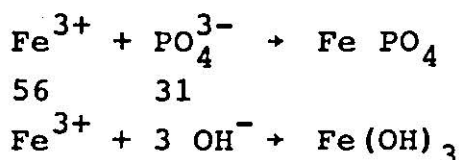
Abb. 6: Dissoziationsstufen der Phosphorsäure und PO_4 -Fällungsprodukte als Funktion des pH-Wertes (nach STUMM)

Die Phosphate des dreiwertigen Eisens und des Aluminiums zeigen ein deutliches Löslichkeitsminimum (pH 4 für FePO_4 und pH 6 für AlPO_4). Nach diesen Kurven wäre die mit Eisenfällung zu erreichende minimale Konzentration ca. 0,1 mg

PO₄-P/l bei pH 5, bei pH 7 aber bereits 10 mg PO₄-P/l. Da dies den Ergebnissen der Praxis widerspricht, müssen auch andere Umsetzungen zur Erniedrigung der PO₄-P-Konzentration stattfinden. Neben den rein stöchiometrischen Umsetzungen bei der Behandlung von PO₄-Lösungen mit Eisen- oder Aluminiumsalzen erscheinen auch Adsorptionsvorgänge eine wesentliche Rolle zu spielen. Werden zunächst Eisensalze betrachtet, so kommen sowohl Verbindungen des zweiwertigen und des dreiwertigen Eisens in Betracht. Wegen der größeren Löslichkeit von Eisen-II-Phosphat sollen Eisen-II-Salze jedoch vorher zu dreiwertigem Eisen oxidiert werden. Diese Oxidation erfolgt meist mit Luft (Vorbelüftung, belüfteter Sand- oder Fettfang, Belebungsbecken), selten mit Chlor und erfolgt nach der Gleichung:



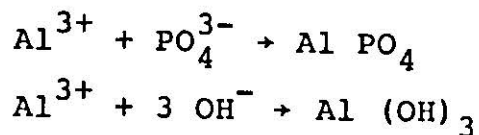
Dies bedeutet, daß die Oxidation einer Ferrosulfatlösung die z.B. 20 mg Fe²⁺/l enthält, 2,86 mg O₂/l an zusätzlichem Sauerstoff erfordert. Im Reinwasser geht diese Reaktion bei Sauerstoffzufuhr durch Belüftung sehr langsam vor sich. Bei Anwesenheit von Bakterien, wie sie im rohen Abwasser vorhanden sind, aber besonders in Gegenwart von Belebtschlamm, ist sie bereits nach einigen Minuten abgeschlossen. Die Ionen des dreiwertigen Eisens können nur zwei Reaktionen eingehen:



Da für die Bildung von schwer löslichem Eisenphosphatniederschlag ein Mol Eisen-Ionen (56 g) mit einem Mol Phosphatphosphor (31 g) reagieren, sind bei stöchiometrischer Umsetzung für 1 g Phosphor ca. 1,8 g Eisen erforderlich. Da aber neben Eisenphosphat auch Eisenhydroxid gebildet wird, ist ein größerer Zusatz von Fällmitteln er-

förderlich, um Phosphor weitgehend zu entfernen. Phosphat kann auch an Eisenhydroxidniederschlägen adsorbiert werden. Diese Adsorption von Phosphat an Eisen- oder Aluminiumatomen kommt auch bei der Bindung von Phosphat in natürlichen Böden zur Auswirkung. Untersuchungen von WUHRMANN, 1964 konnten zeigen, daß erst bei einer Konzentration von etwa 40 mg PO₄-P/l stöchiometrisches Fe PO₄ ausfällt. Bei tieferen Konzentrationen wird Phosphat an Eisenhydroxidschlamm adsorbiert. Erst nach längerer Kontaktzeit wird das am Eisenhydroxid adsorbierte Phosphat auch chemisch zu Eisenphosphat gebunden. Eine längere Kontaktzeit zwischen Eisenhydroxidschlamm und Phosphat ist daher für die Ausnutzung der Chemikalien zur Phosphorfällung förderlich und wird beim später noch zu besprechenden Simultanfällungsverfahren auch in der Praxis ausgenützt.

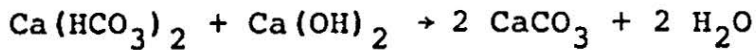
Die Reaktion des Aluminiumions im Wasser verläuft sehr ähnlich wie die des dreiwertigen Eisens:



In Summe bildet sich auch hier wieder über mehrere Zwischenreaktionen eine Mischverbindung aus Aluminiumhydroxid und Aluminiumphosphat, deren Phosphorgehalt mit zunehmendem Fällungsmittelüberschuß abnimmt. Bei niederen Konzentrationen wird Phosphat an Aluminiumhydroxidschlamm adsorbiert. Unter der Annahme der stöchiometrischen Reaktion von Aluminium mit Phosphat reagiert ein Mol Al³⁺ (27 g) mit ein Mol PO₄-P (31 g P). Pro g Phosphor sind also mindestens 0,87 g Al erforderlich. In der Praxis ist jedoch ein Fällmittelüberschuß erforderlich, um eine niedrige Phosphorrestkonzentration zu erreichen.

Bei der Fällung mit Kalzium kommen als Reaktionspartner das Phosphat, das Karbonat und erst bei sehr hohen pH-

Werten über 12 die Hydroxylionen in Frage. Die Fällung des Phosphats durch die Bildung von Kalziumphosphat $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ist dabei sehr zweifelhaft. Im alkalischen Bereich ist hingegen Hydroxylapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ die einzige stabile Kalziumphosphatform. Es ist dabei jedoch zu berücksichtigen, daß bei den hohen pH-Werten, die für die Bildung des Hydroxylapatites erforderlich sind, das Kalzium auch mit dem im Abwasser vorhandenen Karbonat als Kalziumkarbonat und bei sehr hohen pH-Werten auch als Kalziumhydroxid ausfällt.



Bei einer Karbonathärte von z.B. 10° deutscher Härte (entsprechend 71 mg Kalzium/l) würde der Kalziumgehalt des Wassers bereits zu Apatitbildung mit 10 mg P/l ausreichen. Zusätzliche Mengen von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ werden aber benötigt, um den pH-Wert von 10,5 auf billigem Wege zu erreichen. Die benötigte Menge an Zusatz von Brantkalk ist abhängig von der Karbonathärte des zu behandelnden Wassers und beträgt etwa 30 g $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{°dH} \cdot \text{m}^3$. Die gebildeten Kalziumkarbonat- und Apatitniederschläge adsorbieren auch organische Phosphorverbindungen und Polyphosphate, haben aber die Eigenschaft, ziemlich schlecht quantitativ zu sedimentieren. Mit einem geringen Zusatz eines Flockungshilfsmittels ist aber leicht ein klarer Abfluß erzielbar. Durch zusätzliche Zugabe von etwa 1 - 2 mg Fe^{3+} wurden die Ergebnisse noch verbessert.

Beim Verfahren der Vorfällung werden die Fällmittel vor dem Vorklärbecken zugegeben, das Vorklärbecken dient gleichzeitig zur Abscheidung der Fällungsprodukte (Abb. 7).

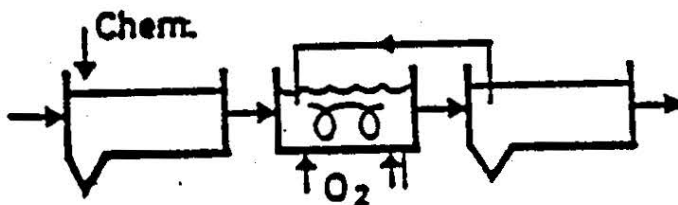


Abb. 7: Vorfällungsverfahren zur P-Entfernung

Bei dieser rein chemischen Fällung werden etwa 30 - 60 % der organischen Stoffe und bis zu 90 % des $\sigma\text{-PO}_4$ Phosphors entfernt. Als Fällungsmittel können dabei Kalk, Aluminiumsulfat oder dreiwertige Eisensalze (z.B. FeCl_3) eventuell in Kombination mit Flockungshilfsmittel (Polyelektrolyten) eingesetzt werden. Der anfallende Fällungsschlamm wird mit dem Primärschlamm abgeschieden und gemeinsam mit diesem entfernt. Eine Vorfällung kann sowohl für Belebungsanlagen, aber auch für Tropfkörperanlagen vorgesehen werden. Im allgemeinen wird durch die Vorfällung der Reinigungseffekt der Vorklärung erhöht und die nachfolgende biologische Stufe entlastet.

Die Entfernung der Phosphate durch Fällung erfolgt hier gleichzeitig mit dem biologischen Abbau der organischen Verbindungen. Die Fällmittelzugabe erfolgt innerhalb der biologischen Stufe und kann sowohl im Zulauf beim Belebungsbecken, im Rücklaufschlammgerinne, im Zulauf zum Nachklärbecken, als auch direkt im Belebungsbecken angeordnet sein. Für die Wahl der Zugabestelle spielen die Turbulenz und Strömungsverhältnisse eine Rolle, um eine sofortige gute Durchmischung von Fällmittel und Abwasser zu erreichen, die die Voraussetzung für ein gutes Fällungs- und Flockungsergebnis darstellen. Ein Fließschema für die Simultanfällung mit den möglichen Dosierstellen für das Fällungsmittel ist in Abb. 8 gegeben.

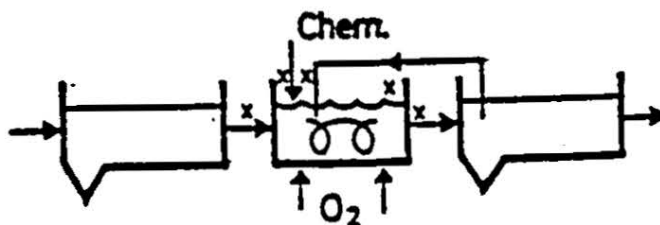


Abb. 8: Simultanfällungsverfahren zur P-Entfernung mit den möglichen Dosierstellen

Ein Vorteil des Verfahrens liegt in der weitgehenden Ausnutzung der Fällmittel, die auf der Rezirkulation mit dem Rücklaufschlamm beruht. Allerdings wird dadurch auch der anorganische Anteil des Feststoffgehaltes im Belebungsbecken erhöht. Dies ist bei der Auslegung der biologischen Stufe hinsichtlich Wirkungsgrad, Schlammbelastung und Schlammalter (Nitrifikation) sowie Nachklärung zu berücksichtigen. Bei der Auswahl der Fällmittel ist darauf zu achten, daß keine den biologischen Prozeß störenden Nebenwirkungen wie z.B. starke pH-Wert-Verschiebungen auftreten. Die Dosiereinrichtungen sind ebenso aufgebaut wie bei der Vorfällung, die zusätzlichen Investitionen erstrecken sich nur auf die Dosierstation.

Beim Scheibentauchkörper sind die Verhältnisse ähnlich wie beim Belebungsverfahren, bei Tropfkörperanlagen bietet sich dagegen die Zugabe in den Nachklärbeckenlauf als alleinige Dosierstelle an, wobei auf ausreichende Durchmischung und Flockung zu achten ist.

Die Simultanfällung wird auch bei belüfteten und unbelüfteten Teichen angewendet.

Der Vorteil der Simultanfällung gegenüber der Nachfällung liegt in den geringen Baukosten, denn es wird ja kein zusätzliches Bauwerk erforderlich. Auch ist der Betrieb wesentlich einfacher als bei der Vorfällung und bei der Nachfällung. Trotz gleichem Chemikalieneinsatz bei den drei verschiedenen Varianten ist die anfallende Schlammmenge bei der Simultanfällung am geringsten. Durch die Zugabe von Eisen wird der belebte Schlamm beschwert und damit die Überschussschlammmenge trotz insgesamt höherem Gewichts vermindert.

In vielen Anlagen trifft oft als Betriebsproblem Blähschlamm auf. Durch die Zugabe von Eisensulfat zum Belebungsbecken konnte in den meisten Fällen der Blähschlamm erfolgreich bekämpft werden (MATSCHE, 1982).

Ein besonderer Vorteil der Simultanfällung liegt in der großen Pufferkapazität des Eisen-Belebtschlammes. Erst zwei Tage nach Abstellen der Eisensulfatzugabe steigt der Phosphorgehalt des Ablaufes wieder an. Plötzliche Phosphorstöße werden daher gut aufgefangen. Dies ist besonders wichtig für kleinere Abwasserreinigungsanlagen, wo eine Eisendosierung entsprechend der Phosphorzulaufmenge nicht möglich ist. Auch hier gilt wiederum: je höher das Schlammalter, desto größer die Pufferkapazität des Eisenschlammes. Überdosierungen an Eisensalzen führten bei der Simultanfällung zu keiner nachhaltigen Beeinflussung des Prozesses.

Im Jahre 1983 wurden durch unser Institut umfangreiche Untersuchungen über die Funktion der P-Entfernung der 5 größten Kläranlagen in Vorarlberg, die mit Simultanfällung betrieben werden, durchgeführt. Über einen Zeitraum von 4 Wochen wurden von jeder Anlage Tagesmischproben von Zu- und Ablauf untersucht. Dabei wurden sehr zufriedenstellende Ergebnisse erzielt. Nachfolgend sind die Mittelwerte aller 5 untersuchten Anlagen und die Meßwerte der Anlage V mit den besten Ergebnissen zusammengestellt.

		Mittelwert aller Anlagen	Anlage V
Zulauf ges.P	mg/l	6,86	7,27
Ablauf ges.P	mg/l	0,81	0,56 ± 0,14
Rückhalt ges.P	%	88,2	92,3
Ablauf PO_4^{3-} -P	mg/l	0,43	0,32 ± 0,10

Durch die Untersuchung konnte die in einzelnen Anlagen unzureichende Fällmitteldosierung bzw. zu hohe Belastung der Nachklärbecken aufgezeigt werden, wodurch zeitweise geringfügig höhere Konzentrationen (ges.P 1 - 2 mg/l) im Ablauf auftreten. Die bei den Messungen erzielten Ergebnisse lassen jedoch den Schluß zu, daß bei entsprechender Überwachung > 90 % des ges.P der Jahresfracht gesichert vom Kläranlagenablauf zurückgehalten werden können. Die erzielbaren

Ablaufkonzentrationen sind dabei von den Konzentrationen im Zulauf weitgehend unabhängig und werden vor allem vom Verhältnis Phosphor : Fällungsmittel und vom Schwebstoffgehalt des Ablaufes bestimmt. Üblicherweise wird mit einem Überschuß an Fällungsmittel (z.B. 1,5 Mol Fe pro Mol P) gearbeitet, wodurch die Konzentration an gelöstem P im Ablauf unter 0,5 mg/l gesenkt werden kann. Der Schwebstoffgehalt des Ablaufes ist unmittelbar von der Funktion der Nachklärung abhängig. Selbst bei einem niedrigen Schwebstoffgehalt von 10 mg SS/l ergeben sich bei einem Phosphorgehalt des belebten Schlammes von 3 % noch 0,3 mg ges.P/l im Ablauf.

Die Simultanfällung wird seit Jahren auch auf allen Kläranlagen im Einzugsgebiet des Neusiedler Sees betrieben (STALZER, u.M., 1985). Durch eine intensive Beratung der einzelnen Kläranlagenbetreiber und eine entsprechende Überwachung von Seiten der Behörde (tägliche Übersendung von Ablaufproben) konnte z.B. ein mittlerer Wert von 0,57 mg $\text{PO}_4\text{-P/l}$ bzw. von 0,73 mg ges.P/l bezogen auf die Gesamtabwassermenge des Jahres 1983 erreicht werden.

Die Nachfällung wird in einer eigenen, der mechanisch biologischen Reinigung nachgeschalteten Stufe durchgeführt und kann an jedes biologische Reinigungsverfahren angeschlossen werden. Als Fällmittel können sowohl Kalk als auch Eisen-III- und Aluminiumsalze verwendet werden. Sie werden dem Ablauf des Nachklärbeckens der biologischen Stufe zugegeben. Für die Nachfällung ist außer einem Flockungsbecken auch ein zusätzliches Absetzbecken erforderlich. Misch-, Flockungs- und Absetzbecken können baulich sowohl getrennt, aber auch als Kombinationsbecken errichtet werden (Abb. 9).

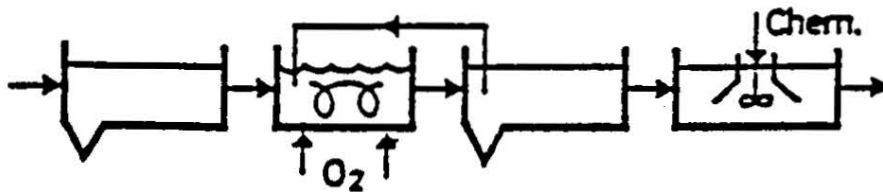


Abb. 9: Nachfällungsverfahren zur P-Entfernung

Um eine bessere Ausnutzung der Chemikalien zu erreichen, kann der in der Nachfällung anfallende chemische Schlamm als Kontaktschlamm im Kreislauf gefahren werden. Ebenso kann ein Teil des chemischen Schlammes der biologischen Stufe zugeführt werden, um bessere Absetzeigenschaften des belebten Schlammes zu erreichen und mit den unverbrauchten Chemikalien einen Simultanfällungseffekt zu erzielen. Der Schlamm der Nachfällung kann getrennt oder auch gemeinsam mit dem Schlamm der mechanisch-biologischen Stufe behandelt und beseitigt werden.

Dieses in der Schweiz entwickelte Verfahren (BOLLER, 1984) stellt eine Erweiterung der Fällungsverfahren durch eine Nachschaltung von Flockungs- und Filtrationsstufen dar (Abb. 10).

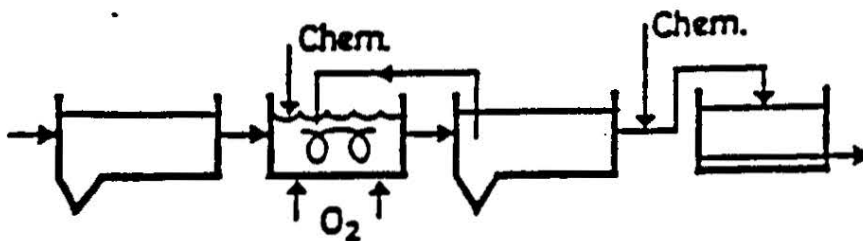


Abb. 10: Flockungsfiltration mit P-Entfernung

Dabei werden ca. 80 % des Phosphors im Vor- oder Simultanfällungsverfahren durch Sedimentation und der Rest durch nochmalige Fällmittelzugabe und Filtration abgetrennt. In der Anlage Hochdorf (CH) wurden dabei folgende Werte erzielt (BOLLER, 1984):

	Jahr	1980	1981	1982	1983
Ablauf VKB	mg P/l	6,70	5,96	5,68	5,52
Ablauf NKB	mg P/l	1,08	1,01	0,46	0,47
Ablauf Filter	mg P/l	0,14	0,24	0,17	0,13
Elimination	%	97,9	96,0	97,0	97,6

Ein Rückhalt von P zwischen 95 und 97 % konnte auch bei einer Reihe anderer Anlagen ermittelt werden.

Die bei der Flockenfiltration einzusetzenden Dosiermengen von Fe(III) oder Al(III) richten sich nach der im NKB-Ablauf vorhandenen Konzentration an gelöstem Phosphor. Um eine Feststoffüberbelastung der Filtration zu vermeiden, muß die P-Konzentration durch vorangehende Fällungsstufen (Vorfällung, Simultanfällung) auf ca. 0,7 mg gelöst-P/l eingestellt werden. Wie aus Versuchsergebnissen in Abb. 11 ersichtlich, bedeutet dies Dosierungskonzentrationen im Bereich von 2 - 4 mg Fe(III) resp. 1 - 2 mg Al(III)/l, falls im Filtrat ca. 0,1 mg P/l erreicht werden sollen.

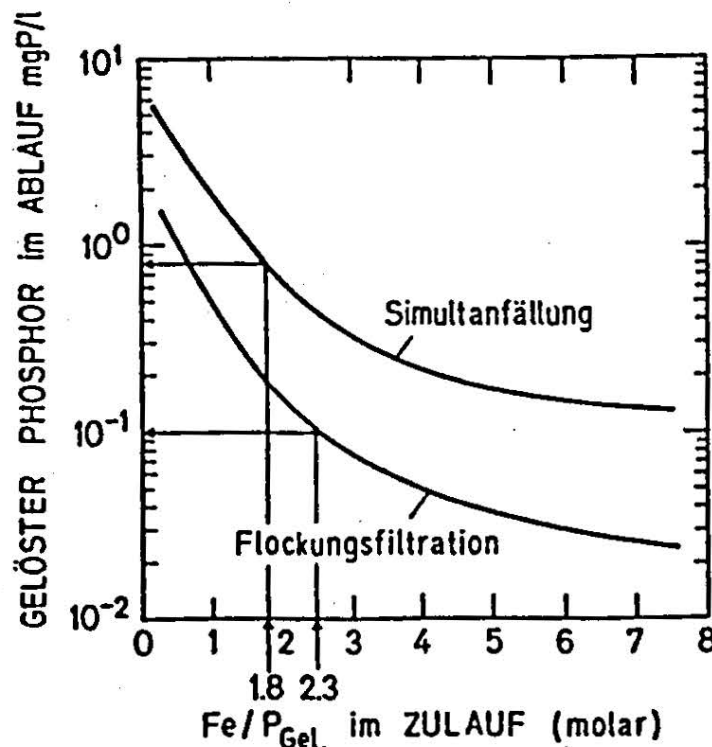


Abb. 11: Erreichbare P-Restkonzentrationen in Simultanfällung und Flockenfiltration in Abhängigkeit der Fe(III)-Dosierung dargestellt als molares Verhältnis von Fe/P im Zulauf der jeweiligen Verfahrensstufe (nach BOLLER, 1988)

3.3 Biologische Phosphorentfernung

Die Fähigkeit gewisser Mikroorganismen zu einer vermehrten Phosphoraufnahme, wobei im Inneren der Zelle Polyphosphate in Form von Volutin-Granula abgelagert werden, ist seit langem bekannt. Die gezielte Verwendung dieser biochemischen Reaktion zur vermehrten biologischen Phosphorentfernung aus Abwässern wurde in den letzten Jahren intensiv untersucht. Bei Bakterien, die aus Anlagen mit vermehrter biologischer Phosphoraufnahme isoliert wurden, konnte die Bildung und das Verschwinden von in der Zelle abgelagertem Polyphosphat nachgewiesen werden.

Die Bildung und das Verschwinden von Polyphosphat wird durch den Wechsel von aeroben und anaeroben Bedingungen denen der Schlamm alternierend unterworfen wird, induziert. Unter aeroben Bedingungen entfernen die Mikroorganismen Phosphate aus der Lösung und lagern Volutin ein. Unter anaeroben Bedingungen geben diese Bakterien dann wieder Phosphat in die Lösung ab. In verschiedenen Untersuchungen wurden diese Bakterien als *Acinetobacter* sp. identifiziert. Es handelt sich dabei um obligat aerobe Organismen, die imstande sind, mit den fakultativen Bakterien, die sowohl aerob als auch anaerob leben können, in einer Belebungsanlage mit langen anaeroben Aufenthaltszeiten des belebten Schlammes zu konkurrieren.

Das gebildete Polyphosphat kann als Phosphatreserve bzw. als Energiequelle dienen. Die Anlage einer Phosphatreserve ermöglicht es den Zellen, den Stoffwechsel auch in Perioden mit zu geringer Phosphorzufuhr aufrecht zu erhalten. Im Abwasser tritt dies jedoch meist nicht auf, da Phosphor in den meisten Fällen im Überschuß vorhanden ist. Die Verwendung des Polyphosphates als Energiespeicher ist eher zutreffend. Es wird angenommen, daß Polyphosphat als Ersatz für Adenosin-Triphosphat (ATP) dient. Damit können obligat

aerobe Mikroorganismen eine anaerobe Phase überstehen, indem sie die im Polyphosphat gespeicherte Energie zur Aufrechterhaltung ihres Stoffwechsels verwenden. Wenn weder gelöster Sauerstoff noch Nitrat vorhanden sind, können obligat aerobe Organismen kein ATP bilden und der Stoffwechsel ist daher blockiert. Bei Organismen, die Polyphosphat zu bilden in der Lage sind, kann dieses Polyphosphat die Funktion von ATP als Energiespeicher übernehmen. Durch diese "anaerobe Energieversorgung" erfolgt jedoch ein Abbau des gebildeten Polyphosphats und damit eine Anreicherung von Phosphatphosphor in der Lösung. Werden die Organismen nach der anaeroben Phase wieder aeroben Bedingungen ausgesetzt, so können sie das abgebaute Polyphosphat erneut in die Zelle einlagern. Dieses Phosphat wird aus der umgebenden Lösung in vermehrtem Ausmaß aufgenommen.

Die Rücklösung von Phosphat unter anaeroben Bedingungen wird durch die Anwesenheit von niederen organischen Fettsäuren (vor allem Essigsäure) begünstigt. Die beschriebenen Vorgänge sind schematisch in Abb. 12 dargestellt.

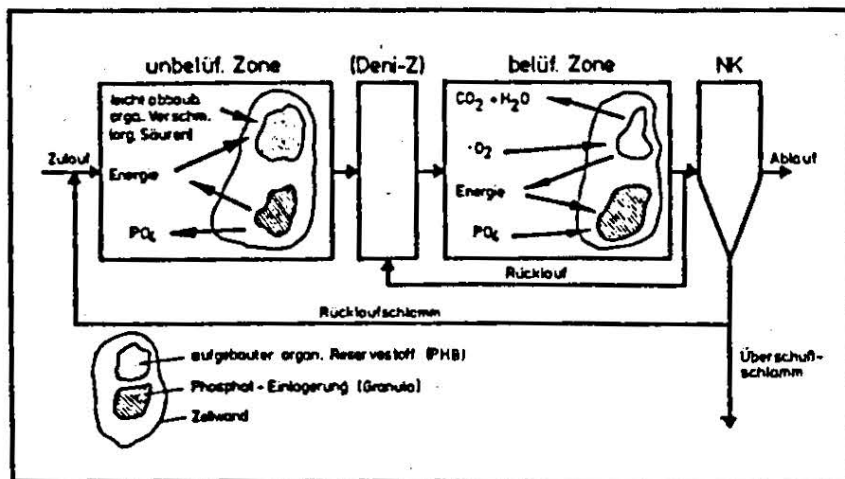


Abb. 12: Umsatz von Phosphor und organischen Stoffen durch Polyphosphat akkumulierende Bakterien (nach ARVIN, 1985)

Eine geeignete Kombination von anaeroben, anoxischen und aeroben Bedingungen, denen der belebte Schlamm abwechselnd ausgesetzt ist, erlaubt eine Anreicherung von Bakterien, die zur biologischen P-Entfernung befähigt sind. Die verschiedenen Verfahren unterscheiden sich in Anordnung und Gestaltung der einzelnen Becken sowie in der unterschiedlichen Führung der einzelnen Schlammströme. Einzelne, z.T. patentrechtlich geschützte Verfahren, kommen sich dabei sehr nahe und unterscheiden sich z.B. nur durch Unterteilung der Becken in Form einer Beckenkaskade.

Hauptstromverfahren:

Bei den Hauptstromverfahren findet die Phosphorentfernung in dem vom Hauptstrom des Abwassers durchflossenen Belebungsbecken durch biologische Anreicherung im belebten Schlamm und alleinigen Abzug mit dem Überschussschlamm statt.

- Bardenpho Verfahren (Barnard, Denitrifikation, Phosphorelimination)
- Phoredox Verfahren
- University of Cape Town (UCT)-Verfahren
- Modifiziertes UCT-Verfahren
- Johannesburg (JHB)-Verfahren
- A/O-Verfahren (Anaerobic-oxic)
- A²/O-Verfahren (Anaerobic-anoxic-oxic)
- Extended Anaerobic Sludge Contact (EASC)-Verfahren
- Biotrip-Verfahren
- Simultanverfahren
- Sequencing Batch Reactor (SBR)-Verfahren
- Weitere Verfahren im Betriebsmaßstab

Nebenstromverfahren:

Beim Phostrip-Verfahren wird zusätzlich zur Entnahme mit dem Überschussschlamm aus einem Teilstrom des phosphorhaltigen Schlammes Phosphat unter anaeroben Bedingungen im P-Stripper in die flüssige Phase rückgelöst und mit Hilfe von Chemikalien ausgefällt.

Alle Verfahren zur biologischen Phosphorentfernung sind hinsichtlich der gesicherten Einhaltung von P-Ablaufwerten gewissen Schwankungen unterworfen. Deshalb können niedrige Ablaufwerte nicht garantiert werden. Eine Kombination von biologischer P-Entfernung mit chemischer Fällung sollte vorgesehen werden, wobei die Chemikaliengabe für die Fällung nur auf den von der biologischen Entfernung nicht erfaßten Rest an Phosphor abgestimmt werden muß. In der Regel ergibt sich durch diese Betriebsweise ein gegenüber der alleinigen chemischen Fällung deutlich verminderter Fällmittelbedarf.

Diese kombinierte Betriebsweise ist seit mehreren Jahren mit Erfolg auf der Kläranlage Eisenstadt im Einsatz (LUDWIG, et al., 1985).

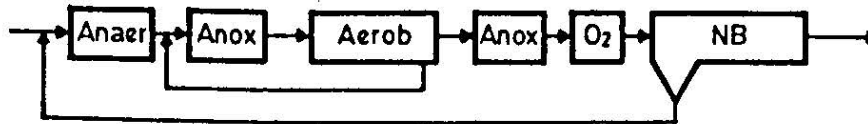
Es lassen sich bei Betriebsanlagen je g zugeführtem BSB_5 0,03 bis 0,05 g Phosphor mit dem Überschussschlamm entnehmen. Nur bei solchen P/ BSB_5 -Verhältnissen können somit niedrige P-Werte im Ablauf erreicht werden.

Eine abgesicherte Bemessung ist heute noch nicht möglich. Vor einer Bemessung sind umfangreiche Messungen durchzuführen und Festlegungen zu treffen. Unerläßlich sind gesicherte Kenntnisse über die BSB_5 -, P- und N-Fracht im 24-h-Mittel. Mindestens genauso wichtig sind Angaben über die Rückbelastung durch die Schlammbehandlung und die Belastung durch Fäkalschlämme. Vorversuche sind empfehlenswert.

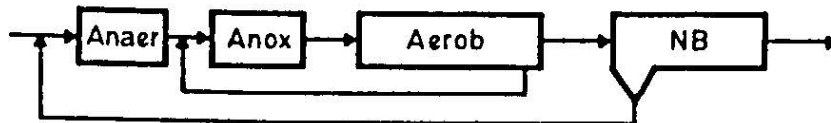
Die Ermittlung des Volumens der Nitrifikations- und Denitrifikationszone und der Nachklärung erfolgt nach dem ATV-Arbeitsblatt (A 131 neu). Abweichend hiervon ist jedoch eine gezielte Denitrifikation auch bei Temperaturen $\leq 12^\circ \text{C}$ notwendig. Als Bemessungsgröße für die anaerobe Zone wird

Hauptstromverfahren

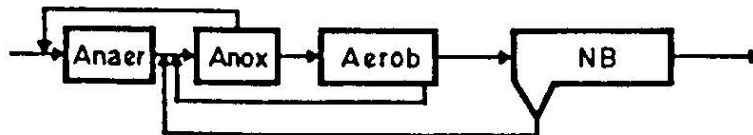
Bardenpho - Verfahren



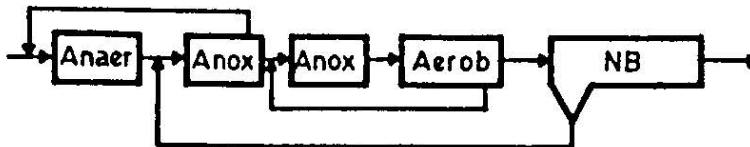
Phoredox - Verfahren



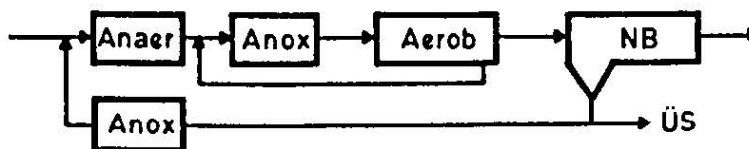
UCT - Verfahren



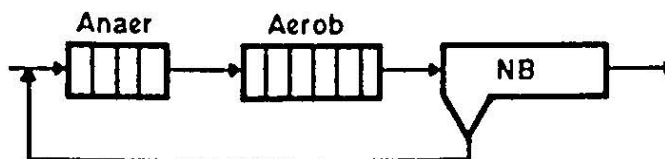
Modifiziertes UCT - Verfahren



JHB - Verfahren (Johannesburg)



A/O - Verfahren



A2/O - Verfahren

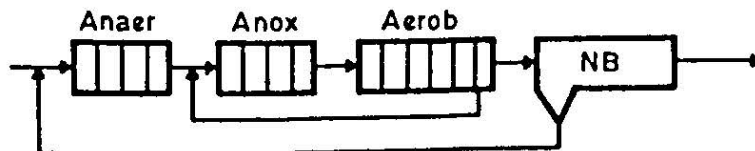
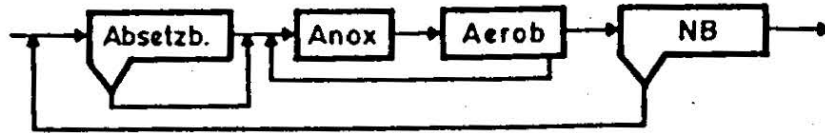
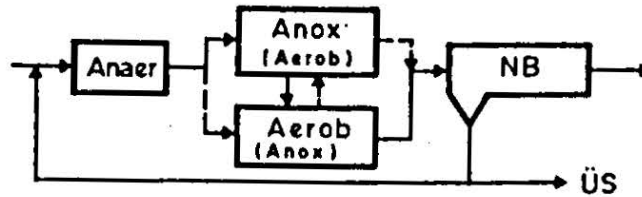


Abb. 13: Verfahren zur biologischen Phosphorentfernung

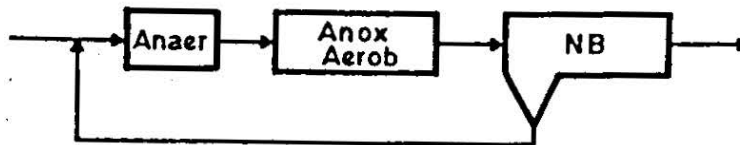
Extended Anaerobic Sludge Contact (EASC)-Verf.



Biodenipho - Verfahren



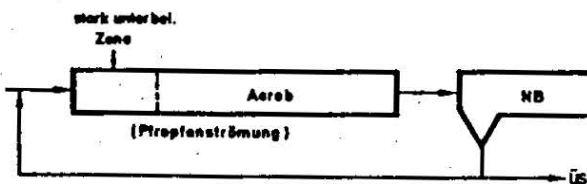
Simultanverfahren



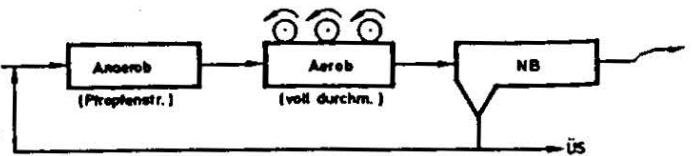
Sequencing - Batch - Reactor (SBR) - Verfahren



Ruhlebener Verfahren



Marienfelder Verfahren



Nebenstromverfahren

Phostrip - Verfahren

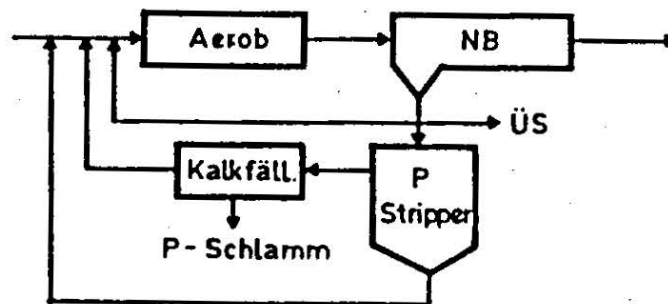


Abb. 14: Verfahren zur biologischen Phosphorentfernung

die Aufenthaltszeit bei Trockenwetterabfluß (Q_t) für zweckmäßig erachtet.

Je weniger Stickstoff das Abwasser im Verhältnis zum CSB bzw. BSB_5 enthält und je leichter es sich versäuern läßt, umso kleiner kann die anaerobe Zone werden.

Bei sehr günstigen Randbedingungen oder vielen durchführbaren Maßnahmen zur Verbesserung der Randbedingungen, sollte die AN-Zone ca. 25 % des Volumens der aeroben und anoxischen Zone aufweisen. Bei wenig günstigen Randbedingungen sollte die AN-Zone ca. 35 % des Volumens der aeroben und anoxischen Zone aufweisen.

Bei überwiegend ungünstigen Randbedingungen sollte von gezielten Maßnahmen zur biologischen Phosphor-Entfernung abgesehen werden.

4. LITERATUR

- ATV Arbeitsgruppe 2.6.6, Arbeitsbericht Biologische Phosphorentfernung
Korrespondenz Abwasser 36, 337 (1989)
- ARVIN, E.: Phosphatfällung durch biologische Phosphorentfernung
GWF 126, 250-256 (1985)
- BOLLER, M.: Großtechnische Erfahrungen mit der Flockungsfiltration von Abwasser
Münchner Beiträge, Band 38, 321-341 Oldenbourg
München (1984)
- BOLLER, M.: Flockungsfiltration
ATV Fortbildungskurs Fulda, Nov. 1988
- v.d. EMDE, W., FLECHSEDER, H., MATSCHÉ, N.: Auswirkungen der Herabsetzung des Phosphatgehaltes in Waschmitteln.
Gutachten für Umweltbundesamt Wien (1986)
- FLECKSEDER, H.: Woher kann der Phosphor in unsere Gewässer gelangen?
Wasser und Abwasser, Band 31 (1987)

- HAMM, A.: Auswirkungen der Phosphor- und Stickstoffzufuhr
in Gewässer
Stuttgarter Berichte, Band 90 (1986)
- KOPPE, P., STOZEK, A.: Kommunales Abwasser
Vulkan Verlag, Essen 1986
- LUDWIG, Ch., SPATZIERER, G., MATSCHÉ, N.: Praktische An-
wendung der biologischen P-Entfernung in Kombination
mit der Simultanfällung
GWf 126, 257-263 (1985)
- MATSCHÉ, N.: Phosphorentfernung aus Abwasser durch die
vermehrte biologische Phosphoraufnahme des belebten
Schlammes.
Wasserwirtschaft 71, 170-174 (1981)
- MATSCHÉ, N.: Möglichkeiten zur Bekämpfung von Blähschlamm
Stuttgarter Berichte, Band 70, Oldenbourg München
(1982)
- MORGAN, W.E., FRUH, E.G.: An investigation of phosphorus
removal mechanism in activated sludge systems.
Report US-EPA R 2-72-931, Nov. 1972
- PHOSPHOR - WEGE UND VERBLEIB IN DER BRD
Hsg.: Hauptausschuß Phosphate und Wasser i.d. Ges.
Deutscher Chemiker; Verlag Chemie, Weinheim (1978)
- STALZER, W., SPATZIERER, G., WENINGER, U.: Nährstoffein-
trag in den Neusiedler See über die oberirdischen
Zuflüsse.
Forschungsberichte Burgenland, Eisenstadt 1986
- STUMM, W., MORGAN, J.J.: Aquatic Chemistry
Wiley-Interscience, New York (1970)
- WAGNER, R.: Grenzen und Probleme bei der Verminderung
von Phosphorverbindungen im Abwasser
Stuttgarter Berichte, Band 90 (1986)

Verfasser:
Univ.-Doz. Dipl.-Ing. Dr.techn.
Norbert Matsché
Institut für Wassergüte und
Landschaftswasserbau, TU Wien
Karlsplatz 13, A-1040 Wien
Tel. 0222/58801-3140 DW

SCHWERMETALLE IM SYSTEM BODEN - WASSER

Aichberger K.

1. EINLEITUNG UND ALLGEMEINES ZUR PROBLEMSTELLUNG

Im Zuge gestiegenen Umweltbewußtseins erlangten Schwermetalle eine zunehmende Bedeutung und nehmen, teilweise berechtigt, teilweise unberechtigt, einen immer größer werdenden Raum, sowohl in der wissenschaftlichen Fachdiskussion, als auch in der öffentlichen Meinung ein. Da viele Schwermetalle und ihre Verbindungen toxisch wirken, befassen sich zahlreiche Arbeiten mit Fragen von Kontamination und Anreicherung dieser Elemente in Umwelt und Biosphäre. Das Auftreten von Schwermetallen im Boden und Wasser ist deshalb auch vielfach aus der Sicht von Belastungen zu beurteilen. Die verschiedenen Bindungs-, Lösungs- und Fällungsmechanismen, sowie der kontinuierliche Stofffluß zwischen fester und flüssiger Phase, erfordern zugleich, die Medien Boden und Wasser auch hinsichtlich der Schwermetalle als komplexes System zu betrachten.

Per Definition bezeichnet man alle Metalle mit einem spezifischen Gewicht von $>5 \text{ g/cm}^3$ als Schwermetalle. Als chemische Elemente sind sie Bestandteile der belebten und unbelebten Natur und unterliegen dem globalen Stoffkreislauf zwischen Land, Wasser, Luft und Biosphäre. Ihr mengenmäßiger Anteil in der Erdkruste beträgt $<0,1 \%$, sodaß man sie auch dem Begriff Spurenelemente zuordnen kann. Von den ca. 60 heute bekannten Schwermetallen sind in Tab. 1 die umweltrelevantesten Elemente mit chemischem Symbol, spezifischem Gewicht und möglichen Wirkungen angeführt. Nicht aufgelistet sind toxische Elemente wie Silber, Thallium, Palladium, Tellur, Wolfram, seltene Erden usw.

Metall	Symbol	Dichte	Bemerkungen
Arsen	As	5,7	Carcinogen; Phytotox. > Tiertox.
Antimon	Sb	6,7	unlöslich, wenig tox.
Blei	Pb	11,3	Akkum. in tier. Organismen
Cadmium	Cd	8,6	Hoh.Tox. Anreich. in Nahrung
Cobalt	Co	8,9	Wenig Tox.; Mangel-element
Chrom	Cr	6,9	Wenig mobil; CrVI toxisch
Eisen	Fe	7,9	Gering tox.; Spurenelement
Kupfer	Cu	8,9	Enger Nutzbereich
Mangan	Mn	7,2	Problem bei sauren Böden
Molybdän	Mo	10,2	Enger Nutzbereich
Nickel	Ni	8,9	Mobil, Carcinogen
Quecksilber	Hg	13,5	Tox. Aquat. Nahrungskette
Thallium	Tl	11,8	Akkum. in Pflanzen
Vanadium	V	6,1	Toxisch für Tiere
Zink	Zn	7,1	Weiter Nutzbereich

Tabelle 1: Umweltrelevante Schwermetalle

Die natürliche Quelle aller Schwermetalle ist das Gestein der festen Erdkruste, von wo sie ursprünglich durch die Verwitterung freigesetzt, in den Boden und über Flüsse in das Meer gelangen. Dieser globale geochemische Kreislauf wurde in den letzten Jahrzehnten durch den Menschen gravierend verändert. Schwermetalle werden bergmännisch in tausenden Tonnen aus dem Erdinneren gewonnen und nach der wirtschaftlich/ technischen Nutzung diffus über Atmosphäre, Abwasser und Abfallstoffe in die Umwelt verteilt. Am Ende der Einbahnstraße steht meist der Boden bzw. das Wasser als Schadstoffsenke, wo sie akkumuliert werden oder in den Biokreislauf gelangen können.

Die anthropogenen Emissionsquellen für Schwermetalle sind heute zahlreich und mengenmäßig oft größer als die natür-

lichen geworden. So werden von Industrie, Verkehr, Kraftwerke und Haushalte emittierte Schwermetalle über die Luft und die Niederschläge in Boden und Wasser eingetragen. Weitere Quellen stellen Abfallstoffe (Klärschlamm, Müll, Industrieabfall), Düngemittel (Handelsdünger und wirtschaftseigene Dünger) sowie Agro- und Haushaltschemikalien dar. Tabelle 2 zeigt die natürlichen und anthropogenen Quellen der atmosphärischen Emission einiger Schwermetalle und die Weltproduktion in Tonnen/Jahr (MERIAN, 1984).

Element	Kontinent. Staubfr.	Vulk. Staubf.	Vulk. Gasfr.	Ind.Emiss. foss.Brennst.	Welt- prod.
Cd	250	40	0,1	5.000	18.000
Cr	50.000	8.400	0,5	94.000	2,800.000
Cu	10.000	9.300	1,2	263.000	9,400.000
Hg	30	10	0,1	11.000	6.600
Pb	5.000	870	1,2	2,030.000	5,400.000
Zn	25.000	10.800	14	840.000	6,100.000

nach Merian, 1984

Tabelle 2: Natürliche und anthropogene atmosphärische Emission an Schwermetallen und Weltproduktion (in Tonnen/Jahr)

2. BESTIMMUNG VON SCHWERMETALLEN - ANALYSENVERFAHREN

In den Medien Boden und Wasser kommen Schwermetalle normalerweise in sehr geringen Konzentrationen vor, sodaß erst durch die Entwicklung hochempfindlicher Analyseverfahren in den letzten Jahren eine zuverlässige, quantitative Bestimmung möglich wurde. Die früheren arbeitsaufwendigen, naßchemischen Bestimmungsmethoden sind in der Spurenanalytik von heute durch Analysenautomaten verdrängt,

die nach physikalischen Meßprinzipien arbeiten. Im folgenden sollen einige moderne Verfahren, die üblicherweise in der Boden- und Wasseruntersuchung zur Anwendung gelangen, kurz erläutert werden.

2.1. Photometrie

Eine Reihe von Schwermetallionen können mit bestimmten Reagenzien versetzt, gefärbte, stark lichtabsorbierende Verbindungen ergeben, die mittels Photometer selektiv bestimmbar sind. Vom Prinzip wird das von einer Lichtquelle ausgestrahlte "weiße Licht" im Monochromator auf eine gewünschte Wellenlänge gebracht und durch die (gefärbte) Probenlösung gelenkt. Die am Detektor festgestellte abgeschwächte Energiemenge ist nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz umgekehrt proportional der Ionenkonzentration in der Probe.

2.2. Atomabsorptionsspektrometrie

Diese Methode hat in der Praxis die weiteste Verbreitung gefunden und verschiedene Techniken erlauben, einen sehr weiten Bereich von Elementen (Kationen) in kleinsten Konzentrationen zu erfassen. Die Methode beruht darauf, daß Atome Licht einer bestimmten elementtypischen Wellenlänge zu absorbieren vermögen. Durch das Verbrennen der flüssigen Probe in einer mehreren hundert bis tausend Grad heißen Acetylen oder Lachgas/Luft-Flamme kommt es zur Bildung von Atome, die das jeweils von einer Hohlkathoden oder EDL-Lampe eingestrahlte elementspezifische Licht zu einem bestimmten Anteil absorbieren. Die Schwächung der Lichtenergie ist wiederum proportional der Elementkonzentration in der Lösung.

Eine weitere Möglichkeit der Atomisierung stellt die Verbrennung im Graphitrohr (Temperatur bis 2600 °C) sowie die chemische Reduktion und Hydridbildung (z.B. bei Hg, As, Se etc.) dar. Diese Techniken bringen eine Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit um den Faktor 100 bis 1000. Den zur

Zeit letzten Stand im extremen Spurenanalysenbereich repräsentiert das STPF/L'vov Plattformsystem in Kombination mit der Zeeman-Untergrundkompensation. Dabei wird eine winzige Menge fester oder flüssiger Probe (10 - 20 μ l) mit einem Matrixmodifier (z.B. $Mg(NO_3)_2$; $(NH_4)H_2PO_4$) versetzt, um das zu bestimmende Element zu stabilisieren und die Verbrennung der Probe in der Plattform bewirkt eine Verzögerung der Atomisierung, bis das Graphitrohr im thermischen Gleichgewicht ist. Dieses Verfahren ermöglicht die Bestimmung von Metallen in geringsten Spuren ohne vorheriger Anreicherung oder Extraktion der Probe. SCHINDLER (1985) gibt für einige Elemente die in Tab.3 zusammengefaßten optimalen Arbeitsbereiche und erzielbaren Nachweisgrenzen an.

Element	Wellenlänge nm	Probe μ l	NWG pg	linearer Arbeitsbereich
Pb	283,3	20	1	bis 0,6 ng
Cd	228,8	20	0,5	bis 40 pg
Cr	357,9	20	10	bis 1,4 ng
Cu	327,4	20	10	bis 10 ng
Zn	213,9	20	-	bis 0,4 ng
Fe	248,3	20	20	bis 1,2 ng
Mn	279,5	20	10	bis 0,4 ng
Ag	328,1	20	2	bis 0,16 ng

Tabelle 3: Nachweisgrenzen und Arbeitsbereiche der AAS

2.3. ICP-Atomemissionsspektrometrie

Die Atomisierung der Proben erfolgt in einem speziellen Brenner, wo durch die Verbrennung von Argon unter Hochfrequenz Temperaturen von 6000-10000 °K erreicht werden. Die von den einzelnen Elementen ausgesandten Lichtquanten (typische Spektrallinien) können nacheinander angefahren werden, sodaß eine simultane Bestimmung mehrerer Elemente

möglich ist. Die Methode bringt teilweise höhere Empfindlichkeiten als die Flammen-AAS, der Vorteil liegt weiters in der gleichzeitigen und umfassenderen Bestimmung von Metallen und Nichtmetallen (z.B. Bor, Si, P). Die Anschaffungs- und Betriebskosten solcher Geräte sind jedoch hoch. Eine Weiterentwicklung des ICP-AES-Verfahrens stellt die Kombination ICP mit Massenspektrometrie dar, welches aufgrund der hohen Kosten aber erst in wenigen Forschungslaboratorien eingeführt ist.

2.4. Polarographie

Die Bestimmungsmethode beruht auf der Auswertung von Strom-Spannungskurven, die vorliegen, wenn an die Probenlösung über zwei eintauchende Elektroden eine variable Spannung gelegt wird. Bei einem bestimmten Spannungspotential kommt es zur Abscheidung der Ionen des edelsten Metalles in der Lösung, meßbar durch einen Anstieg der Stromstärke. Durch weitere Steigerung der Spannung werden nacheinander verschiedene Ionen abgeschieden. Über Stromstärke und Spannungspotential ist Menge und Art der Schwermetalle feststellbar.

3. SCHWERMETALLE IN BODEN UND WASSER

3.1. Natürliche Gehalte im Boden

Der Schwermetallgehalt der Böden ist prinzipiell und in hohem Maße vom geologischen Substrat abhängig bzw. durch das Muttergestein bedingt. So weisen nach MITCHEL und GOLDSCHMIDT (PURVES, 1977) basische und ultrabasische Tiefen- und Ergußgesteine aufgrund einer bestimmten Kristallisationssequenz im Magma die höchsten Schwermetallgehalte auf. Metamorphe und Sedimentgesteine nehmen eine Zwischenstellung ein, und saure Tiefengesteine haben generell die niedrigsten Schwermetallgehalte. Diese Abhängigkeit der natürlichen Gehalte der Böden vom geologischen Muttergestein konnten wir in einer umfangreichen Erhebungs-

untersuchung auch für oberösterreichische Böden nachweisen (AICHBERGER u.Ma, 1981; AICHBERGER und HOFER, 1989). So wurden für eine Reihe von Schwermetallen die niedrigsten Werte immer in den Böden der Böhmisches Masse (Granite, Gneise), gefolgt vom Schlierhügelland (Sediment) gefunden. Eine Mittelstellung nahmen die Böden des eiszeitlichen Deckenschotter- und Terrassengebietes ein, und die höchsten Gehalte wiesen die Böden der Kalkalpen-Flyschzone auf. Diese Beobachtung wurde für die Elemente Nickel, Kupfer, Zink, Chrom, Blei und Cadmium und bei neuerlichen Untersuchungen an völlig anderen Bodenproben auch für Arsen, Quecksilber und Selen gemacht (Tab.4; Abb.1).

Geologische Formation	Nickel p p m			D
	Min	Max	\bar{x}	
Kalk/Flysch	11	117	36]	30
Deckensch./Terrass.	10	42	23]	21
Schlier	6	42	22]	26
Kristallin	2	56	15]	10

Geologische Formation	Kupfer p p m			D
	Min	Max	\bar{x}	
Kalk/Flysch	10	82	22]	17
Deckensch./Terrass.	12	36	20]	21
Schlier	6	240	17]	13
Kristallin	4	36	15]	13

Tabelle 4: Kupfer- und Nickelgehalte der Böden OÖs.

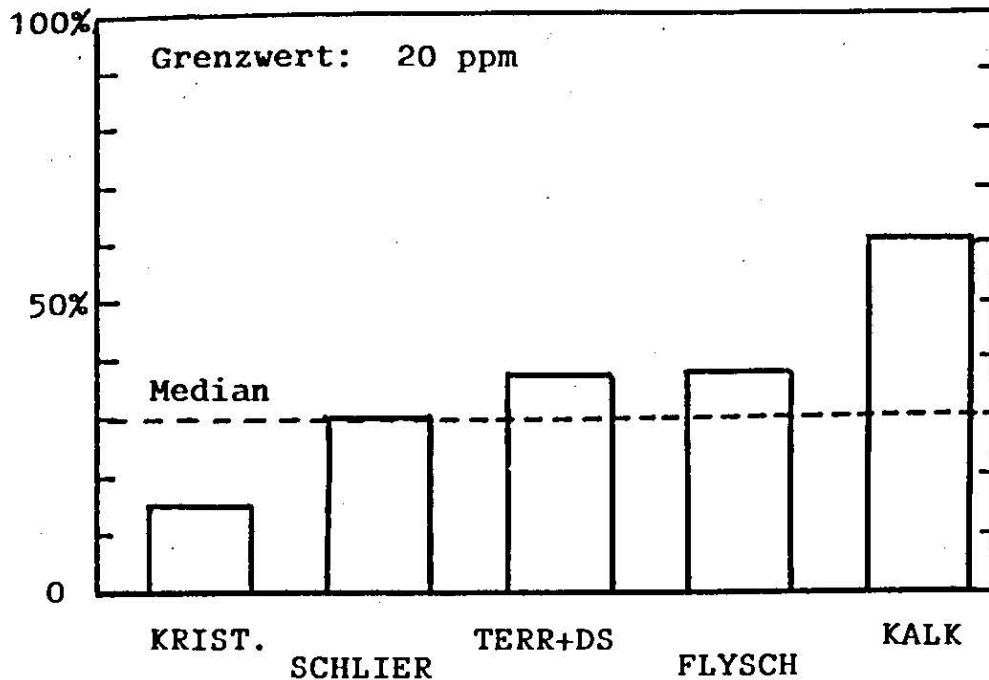


Abbildung 1: Arsengehalte von Böden verschiedener Landschaftsräume Oberösterreichs in Relation zum Bodengrenzwert

3.2. Belastungsquellen

Neben den geogenen, natürlichen Schwermetallgrundgehalten im Boden, kommen heute den diversen Belastungen über die Luft, Düngemittel und Abfallstoffe steigende Bedeutung zu. In Tab.5 werden die teilweise gemessenen, teilweise geschätzten Einträge den Schwermetallgrundwerten gegenübergestellt. Nach Schätzungen in der Bundesrepublik sind dort etwa 7 % der Fläche einem erhöhten Schadstoffeintrag ausgesetzt (das sind 3 km im Umkreis von Siedlungen, Industrien, Städten und 50 m beidseitig von Verkehrswegen). Die durchschnittliche Belastung über die Luft liegt für Cadmium, Nickel und Quecksilber im Bereich von etlichen g/ha und Jahr und beträgt 100 bis 400 g für Kupfer, Zink und Blei. In Industrienähe können diese Werte nochmals um das 10fache höher sein.

Ein Schwermetalleintrag ist auch über Dünge- und Pflanzenschutzmittel gegeben. Er darf aber nicht überbewertet werden. So werden mit Phosphatdünger etwa die gleichen Cadmiumfrachten in den Boden gebracht, als über die Luft eingetragen wird; für Quecksilber aus Beizmittel gilt ähnliches. Aber auch mit wirtschaftseigenen Düngern wie Mist, Gülle oder Jauche werden Schwermetalle in den Boden eingeschleust, insbesondere wenn Mineralstoff-mischungen und diverse mineralische Futterzusätze den Tieren verabreicht werden.

Art des Eintrages	Cd	Hg	Ni	Cu	Zn	Pb
Luft, Niederschlag	2-5	7	7-20	350	400	240
Düngemittel, Pfl. schutzm.	3	5	4	230	35	1-2
Futtermittel	0,1	-	5	140	220	1
Klärschlamm durchschn.	5	4	85	475	3250	375
"- tolerierb.	25	25	250	1250	5000	1250

Bodengrundgehalt	600	300	75000	60000	180000	60000

Tabelle 5: Schwermetalleinträge in den Boden
(g / ha / Jahr)

Eine weitere Belastungsquelle, zwar lokaler Art, die aber von der Menge her beträchtlich sein kann, stellen Siedlungsabfälle dar. Klärschlämme, Müllkomposte und Flußschlämme enthalten Schwermetalle in sehr unterschiedlicher Konzentration. Werden nun stark belastete Siedlungsabfälle zur Düngung verwendet, kann der Boden bereits in wenigen Jahren mit Schwermetallen angereichert werden (AICHBERGER und Ma., 1987). Verschiedene Richtlinien, Landesgesetze und Verordnungen legen allerdings Frachtbegrenzungen fest, die verhindern sollen, daß Böden übermäßig

mit Schwermetallen belastet werden und sich dann Probleme für die Nahrungskette und das Grundwasser ergeben. Die durchschnittlichen Schwermetallgehalte landwirtschaftlicher Böden liegen heute noch in einem relativ sicheren Bereich und schöpfen die Grenzwerte zu weniger als 10 % bis ca. 30 % aus. Bei entsprechenden Belastungen können jedoch die in Folge angeführten Bodengrenzwerte auch weit überschritten werden: Zn 300 ppm; Cu 100 ppm; Cr 100 ppm; Ni 60 ppm; Pb 100 ppm; As 20 ppm; Cd 2 ppm; Hg 2 ppm; Tl 1 ppm.

3.3. Adsorption und Löslichkeit von Schwermetallen

Der Schwermetallgesamtgehalt der Böden an sich ist noch kein Maß für die Metallkonzentration in der Bodenlösung (Bodenwasser) und im Grundwasser. Wichtige Funktionen des Bodens neben der Produktion von Pflanzen sind

- a) die Filterung fester und flüssiger Stoffe (mechanisch)
- b) die Pufferung durch Adsorption und Fällung (physikochemisch)

c) die Transformation von Stoffen (mikrobiell-biochemisch). Daraus wird ersichtlich, daß Böden in der Lage sind, Schwermetalle oder Schadstoffe im allgemeinen physikochemisch oder biochemisch festzuhalten, teilweise umzubauen, um sie somit daran zu hindern in die Bodenlösung (= d.h. in die wässrige Phase des Bodens) einzudringen und in weiterer Folge das Grundwasser zu gefährden. Diese Filter-, Puffer- und Transformatorfunktion des Bodens ist sehr wesentlich für die Produktion einwandfreier Futter- und Nahrungsmittel und zur Reinhaltung des Grund- und Trinkwassers. Die Bindung von Metallen im Boden erfolgt durch Adsorption an Austauscherelemente (Tonminerale, Sesquioxide) durch chemische Fällung, durch Komplexbildung und durch Einbau in die organische Substanz. Tonminerale und organische Substanzen sind durch enorme (innere und äußere) Oberflächen mit meist negativer elektrischer Ladung gekennzeichnet. Die Oberflächen einzelner Tonminerale können nach SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL (1982) bis zu $800 \text{ m}^2/\text{g}$, bei Huminstoffen so-

gar bis $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ betragen. Legt man diese Daten auf 1 ha Boden mit 20 cm Mächtigkeit, 3 % Humus und 20 % Ton um, ergibt dies eine tatsächliche bindungsfähige Bodenoberfläche von 210.000 km^2 . Andersherum ausgedrückt, die Gesamtfläche Österreichs von 83.500 km^2 ist in einem Bodenkörper von nur 0,4 ha und 20 cm Tiefe enthalten.

Die Adsorption der Metalle an die Austauscher erfolgt vorwiegend als Hydroxide/Hydroxokomplexe $\text{Me}(\text{OH})^+$ in der Reihenfolge $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cd}$, wobei generell gilt, daß je Prozent Ton die Metallverfügbarkeit um 2 % abnimmt. In ähnlicher Sequenz erfolgt die Bindung an Humus als metall-organische Komplexe.

Einen großen Einfluß auf die Löslichkeit der Schwermetalle im Boden nimmt auch der pH-Wert. So besteht für die meisten Schwermetalle bei niedrigem pH-Wert die höchste Löslichkeit, ein Minimum an Löslichkeit um den Neutralpunkt, während bei pH 8 wiederum eine leichte Mobilisierung der Schwermetalle durch lösliche organische Komplexe stattfindet (HERMS und BRÜMMER, 1984; Abb.2). Das bedeutet aber auch, daß niedrige Schwermetallgehalte bei saurer Bodenreaktion (z.B. Waldstandorte) "verfügbarer" und für das Grundwasser kritischer sein können, als hohe Gehalte in Böden mit neutraler bis alkalischer Reaktion.

Weiters ist die Mobilität je nach Element verschieden, wobei Zink, Nickel und Cadmium als die beweglichsten Metalle gelten und Chrom III, Quecksilber und Blei die geringste Verlagerung im Boden zeigen.

In Kenntnis der hiemit skizzierten maßgeblichen Bodeneigenschaften für die Mobilität der Schwermetalle wie Tongehalt, pedogene Oxide, Humusgehalt, pH-Wert, Abstand des Grundwasserspiegels, absolute Konzentration etc., ist es prinzipiell möglich, die Filterleistung von verschiedenen Böden abzuschätzen bzw. das Gefährdungspotential für Grundwasser zu beurteilen. Als praktische Hilfsmittel für die Bewertung der o.a. Kriterien könnten die Richtlinien der österreichischen Kartieranleitung angewendet werden, oder die vom

Deutschen Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau erstellten Punkteschemata, betreffend die Filtriereigenschaften von Böden, als Grundlage dienen.

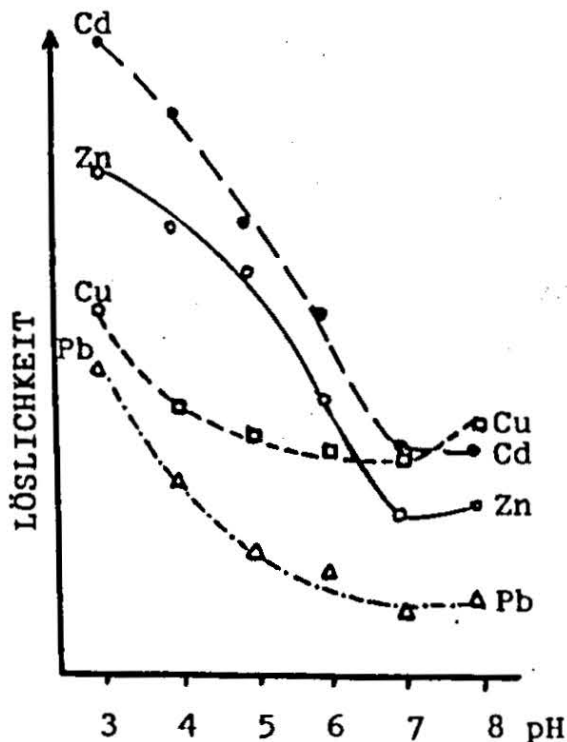


Abbildung 2: Löslichkeit von Schwermetallen in Abhängigkeit vom pH-Wert des Bodens

Normalerweise sind die vom Boden ins Grundwasser gelangenden Schwermetallfrachten äußerst gering. Zahlreiche Modellversuche an Bodensäulen im Labor, Lysimeteruntersuchungen und Feldversuche belegen stets eine geringe und praktisch kaum nachweisbare Verlagerung von Schwermetallen ins Grundwasser. So weisen landwirtschaftlich genutzte Böden (neutraler pH-Wert; mittlerer Tongehalt) normalerweise sehr gute Filtriereigenschaften bezüglich Schwermetalle auf (Abb.3), während bei sauren, wenig bindigen Forstböden tatsächlich Schwermetalltiefenverlagerungen und Austräge ins Grundwasser gemessen wurden (KAZDA und Ma., 1986).

3.4. Schwermetallkonzentrationen in der Bodenlösung und im Grundwasser

Die natürlichen Schwermetallkonzentrationen im Grundwasser sind gering und vielfach durch die Gehalte der Gesteins-

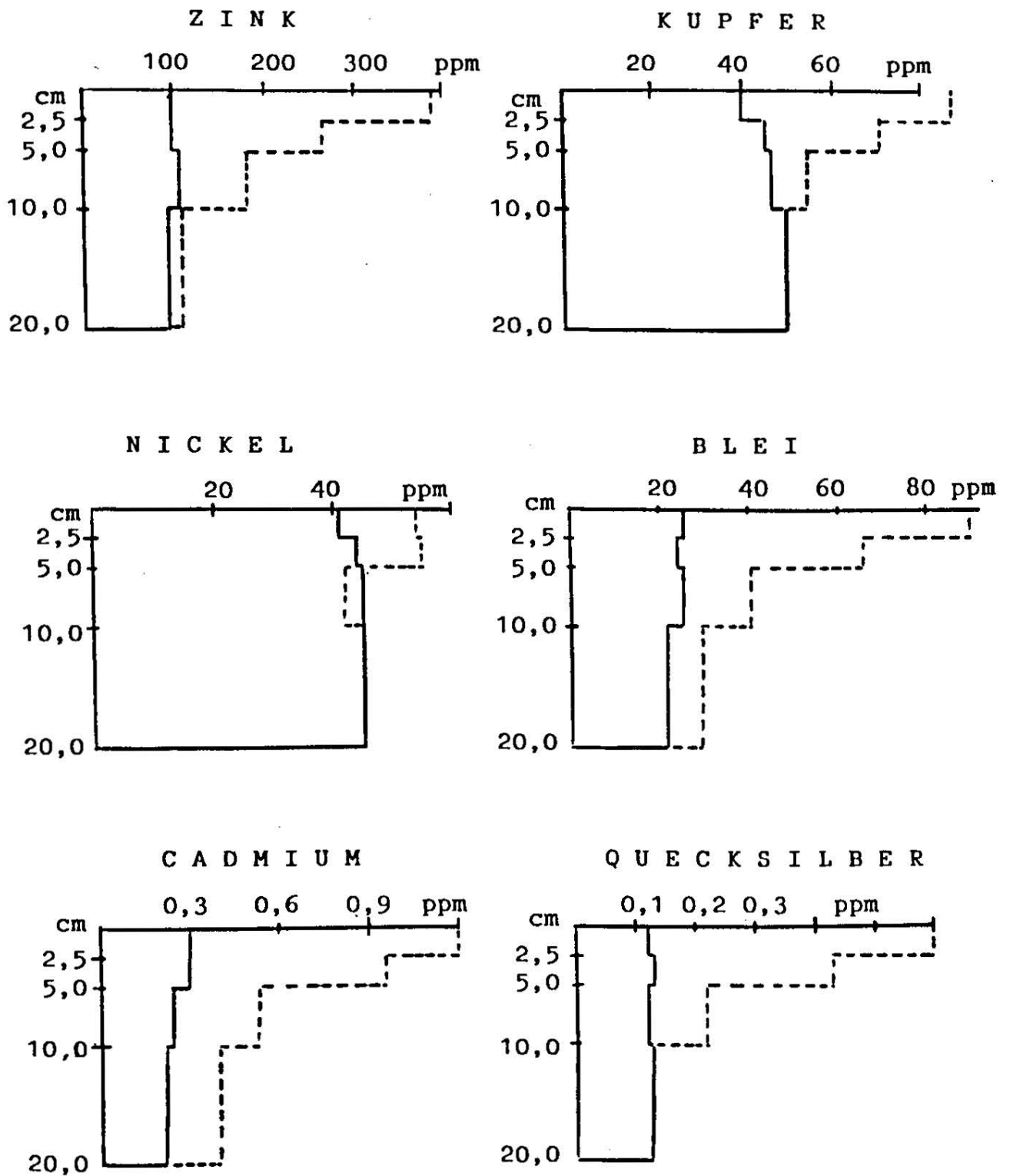


Abbildung 3: Schwermetallanreicherung- und Tiefenverlagerung im Boden nach 6-jähriger Klärschlammdüngung auf Dauergrünland (EDER, unveröff.)

arten, die mit dem Grundwasser in Kontakt sind, gegeben, wengleich auch hier anthropogene Einflüsse - Schwermetalleinträge über Abwasser, Oberflächenwässer und durch Niederschläge - erkennbar werden. Ein Problem ist auch, daß größere systematische Untersuchungen hinsichtlich Schwermetalle bei Grundwasser fehlen (MÜLLER und WIMMER, 1987) und daher "natürliche Werte" als Vergleichsbasis oft nicht vorliegen. (Eine Vergleichsbasis, auf die mangels gesicherter "Hintergrundwerte" gerne zurückgegriffen wird, stellen heute beispielsweise anthropogen unbeeinflusste Eisschichten Grönlands dar). Lysimeteruntersuchungen (EDER, unveröffentl.) zeigen, daß selbst nach mehrjähriger Klärschlamm-düngung auf Grünlandböden keine nennenswerten Schwermetallmengen im Sickerwasser nachweisbar sind. Lediglich bei den mobilsten Elementen Cadmium und Zink kommt es ansatzweise zu Konzentrationserhöhungen im Bodenwasser (Tab.6).

Versuchsvariante (Behandlung)	Cd - μ g	Zn / l	Pb -
Kontrolle	0,09	170	n.n.
2,5 t KS A/ha.a	0,05	40	n.n.
5,0 t KS A/ha.a	0,11	90	n.n.
7,5 t KS A/ha.a	0,13	80	n.n.
2,5 t KS B/ha.a	0,09	70	n.n.
5,0 t KS B/ha.a	0,05	140	n.n.
7,5 t KS B/ha.a	0,15	220	n.n.
5,0 t MK 1/ha.a	0,06	210	n.n.
5,0 t MK 2/ha.a	0,16	150	n.n.

EDER, unveröff.

Tabelle 6: Schwermetallgehalte von Lysimeter-Sickerwässer nach 5-jähriger Klärschlamm- und Müllkompostanwendung auf Grünland

In Tabelle 7 sind die Schwermetallkonzentrationen unbelasteter Grundwässer (ERTL und Ma., 1985) und die durchschnittlichen Gehaltswerte der Donau als Beispiel für ein Oberflächenwasser den österreichischen Richt- und Grenzwerten für Trinkwasser gegenübergestellt. Die Resultate der Wasserproben lassen insgesamt eine sehr niedrige Schwermetallbelastung erkennen, und die Richtwerte werden weit unterschritten. Ein weiterer Beweis für die noch annehmbare Wasserqualität bezüglich der Schwermetalle ist eine jüngst abgeschlossene Studie über die Verwendbarkeit des Donauwassers zur Beregnung landwirtschaftlicher Kulturen im Marchfeld (KÖCHL, 1987). Dabei konnte gezeigt werden, daß bei einer jährlichen Beregnungsmenge von 75 mm, unter Maßgabe des derzeit durchschnittlichen Schwermetallgehaltes des Donauwassers, der jährliche Elementeintrag in den Boden so gering wäre, daß zwischen 6000 und über 100.000 Jahre berechnet werden könnte, ohne die Grenzen bedenklicher Gehalte im Boden zu überschreiten. Schwermetalleinträge aus den genannten anderen Quellen reduzieren allerdings diesen Zeitraum entscheidend.

Element	Grundwasser (Oststeiermark)	Oberflächenwasser (Donau ϕ)	Grenzwert (ÖNORM M6250)
Pb	< 0,5 - 10	14,8	50
Cd	< 0,01- 0,8	1,2	5
Cr	< 0,5	< 2	50
Cu	0,6 - 10	3,6	1000
Ni	< 3	11,5	100
Hg	< 0,2	< 1	1
Zn	< 20	25	3000

Tabelle 7: Schwermetallgehalte in Grund- und Oberflächenwässern und Grenzwerte für Trinkwasser (in $\mu\text{g/lit} = \text{ppb}$)

4. Zusammenfassung

Der Schwermetallgehalt von Boden und Grundwasser ist normalerweise vom umgebenden geologischen Material abhängig. Anthropogen bedingte Schwermetalleinträge in das System Boden-Wasser kommen heute verstärkt vor und sind lokal auch signifikant nachweisbar. Verschiedene Bodeneigenschaften (pH-Wert, Ton-, Humus- und Sesquioxidgehalt) sind für ein normalerweise befriedigendes Schwermetall-Bindevermögen der Böden maßgebend, sodaß der Elementtransfer von der Feststoffphase in die Bodenlösung und das Grundwasser generell niedrig ist und die derzeitigen Qualitätsanforderungen bzw. duldbaren Schwermetallkonzentrationen für Trinkwasser meist problemlos eingehalten werden können.

5. Literaturhinweise

AICHBERGER K., BACHLER W. und PICHLER, H.: Schwermetalle in Böden Oberösterreichs und deren Verteilung im Bodenprofil. Landw.Forsch. SH 38, 350-362, 1981.

AICHBERGER K., WIMMER J. und MAYR E.: Auswirkungen einer mehrjährigen Klärschlamm- und Müllkompostanwendung auf verschiedene Bodeneigenschaften. VDLUFA-Schriftenreihe, 23, 391-404, 1987.

AICHBERGER K. und HOFER G.: Arsen-, Quecksilber- und Selengehalte landwirtschaftlich genutzter Böden Oberösterreichs. Die Bodenkultur, Band 40, 1-11, 1989.

EDER G.: Verwendung von Siedlungsabfällen in der Landwirtschaft. Forschungsprojekt, BMLF, unveröffentlicht.

ERTL H., PLAHL-WABNEGG F. und MATSCHE N.: Schwermetalle im Wasser und Abwasser. Wiener Mitteilungen 57, 1-23, 1985.

HERMS U. und BRÜMMER G.: Einflußgrößen der Schwermetalllöslichkeit -und Bindung in Böden. Zeitschr. für Pfl.ernährung und Bodenkd., 147, 400-424, 1984.

KAZDA M, GLATZEL G. und LINDEBNER L.: Schwermetallanreicherung und -mobilität im Waldboden. Mitt. österr.geol.Ges., 79, 131-142, 1986.

KÖCHL A.: Die Belastung der Böden des Marchfeldes mit Schadstoffen. Bodenschutz und Wasserwirtschaft, ÖGNU, 1987.

MERIAN E.: Metalle in der Umwelt; Verteilung, Analytik und biologische Relevanz. Verlag Chemie, Weinheim, 1984.

MÜLLER G. und WIMMER W.: Schwermetallgehalte in Sedimenten oberösterreichischer Fließgewässer. OÖ.Wassergüteatlas. Amt der OÖ.Landesregierung, Linz, 1987.

PURVES D.: Trace-Element Contamination of the Environment. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, 1977.

SCHEFFER F. und SCHACHTSCHABEL P.: Lehrbuch der Bodenkunde. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 11.Auflage, 1982.

SCHINDLER E.: Bestimmung von Ag, Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Se und Zn in Trinkwasser. Deutsche Lebensmittelrundschau, Heft 1 u. 2, 1-11/35-45, 1985.

Anschrift des Verfassers:

Dipl.Ing.Dr. Karl Aichberger
Bundesanstalt für AGRARBIOLOGIE
Wieningerstraße 8
A-4025 Linz

**DIOXINE, FURANE, PCB UND PAH ALS BEISPIELE
FÜR TOXISCHE SCHADSTOFFE**

F. WURST

Die anthropogene Freisetzung von Schadstoffen und der Eintrag dieser in das Ökosystem stellt auch für die Wasserwirtschaft eine Aufforderung dar, ihr Verhalten in den Kompartimenten der Ökosphäre zu untersuchen, um daraus Bewertungen für die Wasserwirtschaft im engeren Sinne ableiten zu können.

Das Verbindende der hier zu referierenden Schadstoffe ist ihre hohe Toxizität, ihre ausgeprägte Persistenz und ihre geringe Wasserlöslichkeit. Ihre weite Verbreitung in der Umwelt und ihre Fettlöslichkeit bedingen eine Anreicherung in der Nahrungskette und damit ökotoxikologische Bedeutung.

1. POLYCHLORIERTE DIBENZODIOXINE UND DIBENZOFURANE

Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD und Dibenzofurane (PCDF) sind eine Verbindungsklasse sauerstoffverknüpfter Phenylringe, welche in verschiedener Stellung und Zahl Chloratome aufweisen. Insgesamt sind bei den Dioxinen 75 Chlorhomologe und Stellungsisomere, bei den Furanen 135 Chlorhomologe und Stellungsisomere möglich, sodaß daraus 210 Verbindungen resultieren.

Der Eintrag dieser Verbindungen in die Umwelt erfolgt einerseits über chemische Produktionsprozesse, wobei jene als Nebenprodukte anfallen, und andererseits aus

diversen Verbrennungsprozessen, wobei sie dort entweder aus direkten Vorstufen (wie chlorierte Aromaten) oder aus organischen Resten unvollständiger Verbrennung gebildet werden. Als herausragende Beispiele für ihre Entstehung sei auf bestimmte metallurgische Prozesse, die Müllverbrennung, die Produktion von 2,4,5-Trichlorphenol, Verbrennungskraftmaschinen und die Zellstoffindustrie verwiesen.

Für die toxikologische Beurteilung ist weniger die akute Toxizität der einzelnen Verbindungen als vielmehr ihre chronische Toxizität in Verbindung mit der Bioakkumulation maßgebend. Das toxische Gesamtpotential der Verbindungsgruppe wird mit einem Toxizitätsäquivalent erfaßt, welches sämtliche toxische Isomere gewichtet nach ihrer Wirkung einschließt. Zur Ermittlung des Toxizitätsäquivalents werden verschiedene Modelle vorgeschlagen. Der Eintrag in den menschlichen Körper erfolgt hauptsächlich über die Nahrung, und hier wiederum insbesondere über tierisches Fett. Nach SCHLATTER und POIGER (1) spielt die Aufnahme über die Atemluft mit weniger als 5 % nur eine untergeordnete Rolle und ist eine Beeinträchtigung der Gesundheit erst bei einer im Vergleich zu heute um 80 bis 100-fach erhöhten Exposition zu erwarten. Trotzdem ist die Forderung nach einer Minimierung des Dioxin-Ausstoßes aufrechtzuerhalten.

Für die Belastung von Wasser mit Dioxinen und Furanen ist zu berücksichtigen, daß ihre Löslichkeit in Wasser gering ist, von den niedrigchlorierten zu den höherchlorierten Kongeneren abnimmt, daß sie jedoch sehr stark an im Wasser suspendierte Partikel adsorbiert sein können und es damit besonders bei Abwässern zu Kontaminationen kommen kann.

Die Löslichkeit für 2,3,7,8-TCDD beträgt im Wasser 200 ng/l und für OCDD etwa 10 pg/l und wäre damit durchaus toxikologisch bedeutungsvoll. Durch die starke Sorption der Dioxine an Partikel, wie dies zum Beispiel bei der nassen Rauchgasreinigung einer Müllverbrennungsanlage zutrifft, wird die Konzentration im partikelfreien Wasser sehr stark erniedrigt. In Analogie dazu sind die Belastungen von Klärschlamm oder von Oberflächenwasser-Sedimenten zu sehen. Die starke Sorption an Partikel bedingt eine eingeschränkte Bioverfügbarkeit und es konnte aus Fütterungsversuchen an Ratten mit Flugstaub nachgewiesen werden, daß mit zunehmender Chlorierung die intestinale Resorption abnimmt.

Man darf davon ausgehen, daß Grundwasser, sofern es nicht im Einzugsbereich eines Kontaminationsherdes liegt, nicht belastet ist. Es wird über einige Fälle einer Rohwasserbelastung vor der Trinkwasseraufbereitung berichtet (2) mit Gehalten von 0,017 und 0,1 ppt T4CDD. Trinkwasserwerte liegen keine vor. Grundwasser im Einflußgebiet eines Kontaminationsherdes kann mit Dioxinen und Furanen belastet sein; in der BRD wurden dazu in einem Fall 20 ppt T4CDD, 18ppt H7CDD und 8 ppt O8CDD gemessen (3), in den USA 18 ppt 2,3,7,8-T4CDD. Die Gegenüberstellung der Wasserbelastung zum Sediment im Niagara River (4) macht die Anreicherung in der festen Phase besonders deutlich. Darüberhinaus erlaubt die Analyse von Bohrkernproben aus Seesedimenten, den zeitlichen Verlauf des Eintrages dieser Stoffe nachzuvollziehen. Neben dem atmosphärischen Eintrag in Gewässer spielt die Einleitung häuslicher und gewerblicher/industrieller Abwässer eine wichtige Rolle. Dabei wird Chlorphenolen, insbesondere Pentachlorphenol ein bedeutender Beitrag zugebracht.

Tab. 1: PCDD/PCDF im Wasser und Sediment des Niagara River

	Wasser pg/l, ppq	Sediment pg/g, ppt
T4CDD	ND	ND
P5CDD	ND - 0,3	ND - 76
H6CDD	ND - 0,4	ND - 177
H7CDD	ND - 1,4	ND - 238
O8CDD	ND - 3,6	ND - 228
T4CDF	ND - 156	ND - 412
P5CDF	ND - 317	ND - 300
H6CDF	ND - 14	ND - 495
H7CDF	ND - 1,5	ND - 2450
O8CDF	ND - 0,5	ND - 2530

ND = not detected

Sickerwässer aus Deponien stellen insoferne eine Besonderheit dar, als es sich dabei mitunter um ein Mehrphasengemisch handelt. Die ausführlichen Untersuchungen rund um die Deponie Georgswerder (5) haben ergeben, daß im Bereich der Deponie Stau- und Sickerwasserproben gering belastet sind und diese Beladung dem Feinschwebstoffanteil zuzuschreiben ist, das mit der Sickerflüssigkeit austretende Sickeröl jedoch stark belastet ist (20 bis 50 µg/kg 2,3,7,8-TCDD). Verfrachtungen im Deponiebereich über Oberflächenwasser sind den Feststoffabschwemmungen zuzuschreiben. Eine Hintergrundbelastung konnte wohl in Sedimentproben (ca. 500 ng/kg PCDD und PCDF) nicht jedoch in den entsprechenden Oberflächenwasserproben festgestellt werden (eine Kalkulation nach der üblichen Verteilung zwischen Sediment und Wasser ergibt einen Wert unter

2 ng/l für die Summe der PCDD und PCDF).
 Damit ergibt sich insgesamt, daß die Gefahr einer Trinkwasserkontamination durch PCDD und PCDF beim heutigen Standard der Trinkwassergewinnung nicht gegeben ist und dies im Gegensatz zu anderen Fremdstoffen. Hin- gegen bewirkt der Eintrag über die Atmosphäre und über Abwässer in Oberflächenwässer eine Anreicherung in Sedimenten (und Klärschlamm), die es zu beobachten und zu minimieren gilt. Die Dioxin-Belastung von Fischen ist mit den Sedimentgehalten korreliert und damit schließt sich ein Kreis als Teil des Gesamtsystems.

Tab. 2: Grenz- und Richtwerte für 2,3,7,8-T4CDD

	Epstein	andere Autoren
Boden, Wohngebiet	0,04 ppb	1 ppb (Rappe)
Boden, landwirt- schaftl. genutzt	0,005 ppb	
Oberflächen- und Grundwasser	10^{-14} g/l	10^{-10} g/l (Exner) 10^{-11} g/l (Rappe)
Abwasser	10^{-13} g/l	
Abfälle	1 ppb	
Luft (Expositions- wert)	$4 \cdot 10^{-14}$ g/m ³	$2 \cdot 10^{-12}$ g/m ³ (Olie, Rappe)
ADI	1 pg/kg-KG.d	2-4 pg/kg-KG.d (Nieder- lande, Canada)

2. POLYCHLORIERTE BIPHENYLE

Polychlorierte Biphenyle stellen ein Gemisch von 209 verschiedenen Einzelsubstanzen dar, die sich im Chlorierungsgrad und dem Chlorsubstitutionsmuster unterscheiden. Im Gegensatz zu Dioxinen und Furanen, welche nicht gezielt absichtlich produziert werden und die auch keine technische Anwendung finden, werden PCBs seit 1929 technisch hergestellt und genutzt. Man schätzt die weltweit bisher produzierte Menge auf 1 bis 2 mio t. Die technische Herstellung führt zu Gemischen mit verschieden hohen Chlorgehalten zwischen 21 und 68 %. Die chemisch-physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungsgruppe gaben zunächst ein breites Anwendungsprofil vor: als Schmiermittel, Weichmacher, zur Papierbeschichtung, Imprägnier- und Flammenschutz-zwecke, als Additive in Anstrichmittel u.a. Seit 1973 wurde die Anwendung zunehmend auf geschlossene Systeme eingeschränkt und ist in der EG durch eine Richtlinie aus 1976 geregelt.

Zur Beurteilung in ökotoxikologischer Hinsicht kann man hier ebenso ihre sehr hohe Persistenz, die geringe Wasserlöslichkeit anführen, womit wesentliche Voraussetzungen für die Anreicherung im Fettkompartiment gegeben sind. Ist die akute Toxizität vergleichsweise niedrig (LD_{50} bei oraler Verabreichung an Mäuse und Ratten zwischen 2g/kg und 11 g/kgKG), so kann man für verschiedene untersuchte Wirkungen NOEL-Werte von 0,25 bis 5 mg/kgKG an Kleinsäugetern angeben; Rhesusaffen reagieren empfindlicher und haben einen NOEL-Wert von 16 µg/kgKG.

Der Eintrag in Oberflächenwasser erfolgt sowohl über die Atmosphäre als auch durch Abwassereinleitungen.

Für die BRD liegen einige Untersuchungen vor, welche den anthropogenen Einfluß verdeutlichen. Aus diesem Material geht hervor, daß niedrige Belastungswerte mit etwa 5 ng/l und hohe mit ca. 300 ng/l anzusetzen sind. Darüberhinaus wurden im Rhein 500 bis 1000 ng/l gemessen. Aus dem Wasser erfolgt eine Anreicherung ins Sediment (6), die in belasteten Flüssen zu Gehalten von einigen mg/kg Sediment trocken führt. Mit der Sedimentbelastung steigt auch der Gehalt an PCBs in den Flußfischen, wobei Werte bis zu 17 mg/kg Fisch gefunden wurden.

Trinkwasser weist im Vergleich zu Oberflächenwasser geringere Gehalte auf, die sich um 10 ng/l bewegen. Bei der Trinkwasseraufbereitung wird durch Filtration der allergrößte Teil adsorbiert. Ausgehend von diesem Wert läßt sich bei einer Gesamtaufnahme einer männlichen Person von 44 µg pro Woche der Beitrag des Trinkwassers mit ca. 0,3 % abschätzen. (7). Der im österreichischen Lebensmittelbuch festgesetzte Grenzwert von 0,1 µg/l Trinkwasser (8) trägt dem Rechnung.

Dagegen ist festzuhalten, daß die zumutbare Belastung der Frauenmilch mit PCBs häufig überschritten wird und eine Trendumkehr infolge des eingeschränkten Einsatzes dieser Verbindungen hier noch nicht deutlich zu erkennen ist.

Mit PCB-Kontaminationen ist bei Altlasten und offenen Deponien stark zu rechnen und dabei aufgrund der höheren Schadstofffrachten nach den jeweiligen Gegebenheiten Sickerwasser und benachbartes Grundwasser zu kontrollieren.

3. POLYZYKLISCHE AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH oder PAK) haben noch größere Verbreitung als die vorstehend genannte Stoffgruppe, da sie als Nebenprodukte bei un-

vollständiger Verbrennung entstehen und in fossilen Brennstoffen auch direkt enthalten sind. Es gibt eine Vielzahl aggregierter aromatischer Ringsysteme, welche schwer abbaubar sind und eine hohe Tendenz zur Anlagerung an Partikel aufweisen. Im Tierversuch konnte nachgewiesen werden, daß einige Substanzen dieser Gruppe carcinogen sind. Für die Routine-Analytik, und dies wird auch dem Grenzwert im Österr. Lebensmittelbuch zugrunde gelegt, wird die Summe von sechs Verbindungen ermittelt, unter welchen sich auch die toxische Leitsubstanz Benz(a)pyren findet.

Die Belastung von Oberflächenwässern mit PAH entspricht dem Emissionsprofil des Einzugsgebietes (atmosphärischer Eintrag und Abwasser). Zur Wasseraufbereitung eignen sich Aktivkohlefilter; Ozonierung führt zur Ringspaltung und Bildung organischer Säuren.(9).

LITERATUR

- 1 Schlatter, Ch., und Poiger, H.: Z. Umweltchem. Ökotox. 2, 11-17, 1989
- 2 Canada Ontario Review Board. Trace organics in Ontario drinking water along the Niagara river; April 1985. Zit. nach: Rotard, W.: VDI-Berichte 634, 203-218, 1987
- 3 Rotard, W.: VDI-Berichte 634, 203-218, 1987
- 4 Hallet, O.J., and Brooksbank, M.G.: Chemosphere 15, 1405-1416, 1986
- 5 Schumacher, E.: VDI-Berichte 634, 219-233, 1987
- 6 Claus, P.: in: Polychlorierte Biphenyle (PCB), Herausgeb.: Lorenz und Neumeier, BGA-Schriften 4/83, Medizin Verlag München 1983

- 7 Kallischnigg, G., und Klein, H.: in: Polychlorierte
Biphenyle (PCB), Herausgeb.: Lorenz und Neumeier,
BGA-Schriften 4/83, Medizin Verlag Munschen 1983
- 8 Österr. Lebensmittelbuch, III. Auflage, Kapitel
B 1 "Trinkwasser", 1989
- 9 Dreher, W., und Klamberg, H.: Fresenius Z. Anal. Chem.
331, 290-294, 1988

Anschrift des Verfassers:

Univ.-Prof. Dr. Friedrich Wurst
Technische Universität Wien
Getreidemarkt 9, A-1060 Wien
Tel. 0222-58801-4768

AOX: BILDUNG BEI DER ZELLSTOFFHERSTELLUNG UND RELEVANZ ALS SCHADSTOFF IM GEWÄSSER.

H. Sixta

1. EINLEITUNG

Bei der Sanierung der Abwassersituation der Zellstoffindustrie konzentrierte man sich bis Mitte der 70-iger Jahre in Amerika und bis Ende der 70-iger Jahre in Europa, ausschließlich auf die Reduktion der emittierten BSB5- und Feststofffrachten (TS). Während in Amerika noch in den 70-iger Jahren nahezu alle größeren Zellstoffwerke mit mechanischen und biologischen Kläranlagen (belüftete Lagunen) ausgestattet wurden, setzte sich dieser Trend erst sehr verzögert Anfang bis Mitte der 80-iger Jahre in Europa - und hier insbesondere in Mitteleuropa - fort. Der Grund für die Verzögerung in Mitteleuropa ist der Umstand, daß hier im Gegensatz zu Amerika und Skandinavien der Sulfitprozess in relativ kleinen Produktionseinheiten dominiert. Für eine effektive Sanierung der Abwasserfrachten mußten zunächst kostentintensive innerbetriebliche Maßnahmen, wie Ablaugen- und Brüdenkondensatentsorgung kombiniert mit ausgeklügelten Rückwasserführungen in der Bleiche und Erfassung installiert werden, ehe an eine mechanisch-biologische Abwasserreinigung der Restabwässer gedacht werden konnte.

Mittlerweile wurden umfassende Studien über die Ökotoxizität der Abwässer, insbesondere aus der Bleiche, durchgeführt (LEACH, 1973; LINDSTROM, 1976; ROGERS, 1976). In den 80-iger Jahren wurden in Skandinavien und Nordamerika große Projekte zur chemischen und ökotoxikologischen Charakterisierung der Bleichereiabwässer durchgeführt (KRINGSTAD, 1984; SUNTIO, 1988).

Es zeigte sich, daß die in der Bleiche mit chlorhaltigen Chemikalien entstehenden Organochlorverbindungen hauptverantwortlich für Toxizität und Farbe sind. Derzeit sind etwa 300 verschiedene Substanzen identifiziert, die etwa 85 % der gesamten chlorierten organischen Verbindungen repräsentieren (KRINGSTAD, 1989). Einige dieser Stoffe, wie chlorierte Phenole, saure und neutrale chlororganische Substanzen sind

schwer bzw. nicht biologisch abbaubar und zeigen die Tendenz zur Bioakkumulation in der Nahrungskette (ANNERGREN, 1987; KRINGSTAD und SWANSON, 1988).

Die Akuttoxizität und das Potential der Langzeittoxizität dieser Verbindungen hat dazu geführt, daß in Schweden (SODERGREN, 1987) gesetzliche Bestimmungen zur Begrenzung der Emission der Summe an Organochlorverbindungen (TOCl) eingeführt wurden:

Jahr	TOCl (kg/tZ)	
1975	5-6	
1984	ca 3.5	
1988	1.5-3.5	
1991	1.5	Limit
ca 2005	0.5	
ca 2010	0.1	

Tabelle 1: Spezifische TOCl-Emissionen in Bleichabwässern von Nadelholz-Kraftzellstoffen in Schweden.

In Deutschland werden ebenfalls im Rahmen der Mindestregelung, AOX-Emissionsbegrenzungen auf Werte kleiner 1 kg/tZ eingeführt. Diese Mindestregelung, die lokal im Rahmen wasserrechtlicher Bescheide noch deutlich unterschritten werden kann, tritt Anfang 1990 in Kraft.

Neben diesen beiden Ländern sind auch für Dänemark, Finnland, Norwegen und Österreich AOX/TOCl-Begrenzungen zu erwarten (FOLKE, 1989).

Im Rahmen der am 17.1.89 in London stattgefundenen "PARCOM-Konferenz" zur Vereinheitlichung der europäischen Emissionsstandards, wurde von den schwedischen Vertretern ein Vorschlag zur Reduktion der Emission chlorierter organischer Verbindungen präsentiert:

Ab 1.1.94 dürfen die AOX-Emissionen einer Nadelholz-Kraftzellstoffbleiche 2 kg/tZ und die der Laubholz-Kraftzellstoffbleiche sowie der Sulfitzellstoffbleiche 1 kg AOX/tZ nicht überschreiten.

Die AOX-Emission konventioneller Bleichen beträgt bei Nadelholz-Kraftzellstoffen (Bleichsequenz: CEDED) 5-8 kg/tZ, bei Laubholz-Kraftzellstoffen 3-5 kg/tZ (YIN,1989), bei Nadelholz-Sulfitzellstoffen (Bleichsequenz: CEHH) 7-12 kg/tZ und bei Laubholz-Sulfitzellstoffen 3-7 kg/tZ (SIXTA, 1989). Bei der Bleiche von Kunstfaserzellstoffen ist aufgrund des niedrigeren Kappaniveaus der ungebleichten Zellstoffe, die spezifische AOX-Emission generell deutlich niedriger (SIXTA, 1989).

Aus dieser Auflistung wird deutlich, daß nur drastische Maßnahmen in der Bleiche, die Unterschreitung der gesetzlichen Limits (ab 1990 1.0 bis 1.5 kg AOX/tZ) ermöglichen werden. So ist damit zu rechnen, daß eine weitgehend quantitative Substitution der sauren Chlorierung durch Sauerstoff- und Peroxid oder durch Chlordioxid erfolgen muß. Sulfitzellstoffe sind aufgrund der chemischen Eigenschaften der Restlignine deutlich leichter bleichbar als Sulfatzellstoff. In Mitteleuropa gibt es bereits zahlreiche Beispiele, wo für niederviskose Sulfitzellstoffe Bleichsequenzen installiert sind, die den nun in den genannten Ländern wirksam werdenden gesetzlichen Bestimmungen genügen (EOP-C/D-P; EO-D-H-P; EOP-D-P; EO-PE-P, EOP-H-P u.a.). Moderne Kraftzellstofffabriken in Skandinavien und Nordamerika bleichen größtenteils nach der Sequenz O(C+D)(EO)DED (für Nadelhölzer) oder nach O(D+C)(EO)D (Laubhölzer) (YIN, 1989). Dabei erreichen sie spezifische TOCl-Werte um 3 bis 4 im Falle der Nadelholz- und 1.8 bis 3 für Laubholzzellstoffe. Eine weitergehende Chlorsubstitution durch Sauerstoff würde nach dem heutigen Stand zu Weißgradeinbußen und/oder Festigkeitsverlusten führen. Weitere Absenkungen der AOX-Emissionen können nur durch die Kombination einer verlängerten Kochung (z.B. RDH= rapid displacement heating, führt zu einer Absenkung des Kappawertes von 30-32 auf 20-22 ohne Verschlechterung der Stoffeigenschaften) und neuen aktivierenden Bleichchemikalien wie NOx und Ozon erreicht werden.

2. ANALYTISCHE METHODE ZUR ERFASSUNG DER SUMME AN ORGANOCHLORVERBINDUNGEN.

Aufgrund des großen Spektrums an Organochlorverbindungen in unterschiedlichsten Molmassenverteilungen, wurde als Überwachungswert ein Summenparameter gewählt. In zahlreichen Forschungslabors, vornehmlich in Deutschland und Schweden, wurden Methoden zur einfachen, quantitativen und gut reproduzierbaren Bestimmung dieser Substanzklasse untersucht. In Schweden wurde schließlich die TOCl-Methode, die vom STFI entwickelt worden war, zum Standard erhoben (SJÖSTRÖM, 1977). Diese Methode umfaßt die Schritte, Homogenisierung, Ultrafiltration, XAD-Fraktionierung, chlorfreie Wäsche, Verbrennung nach Schöniger und potentiometrische Chloridtitration. In internationalen Ringversuchen zeigte sich für die E-Abwässer eine Reproduzierbarkeit von 1-2 %, gemessen als relative Standardabweichung, für die C- und D-Abwässer eine Reproduzierbarkeit von 2-3%. In Deutschland wurde die AOX-Methode entwickelt. Sie erfaßt sämtliche Organochlorverbindungen, die auf Aktivkohle adsorbierbar sind. Mittlerweile ist sie auch in Österreich als ÖNORM 6275 als Standardmethode eingeführt. Man unterscheidet die sog. Säulenmethode, mit Nachweisgrenzen um 1 bis 2 ug AOX/l (Aktivkohle: selbstgemahlene Chemviron F-400- Aktivkohlequalität) und die Schüttelmethode, mit Nachweisgrenzen um 10 ug AOX/l. Wie eigene Erfahrungen zeigen, beträgt für beide Methoden die relative Standardabweichung nur etwa 0.7 %. Dies gilt gleichermaßen für Abwasserproben der Hypochlorit- und Chlorbleiche.

Untersuchungen im Jahre 1984 des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene ergaben einen relativen Variationskoeffizienten von 5 % (CHRISTMANN, 1985). Die Untersuchungen wurden damals noch mit einem Prototypengerät durchgeführt. Im Vergleich zu anderen Verfahren (z.B. EOX, POX, ..) ist die Wiederfindungsrate der AOX-Methode mit Abstand am höchsten. Vereinfachend kann man feststellen, daß nichtflüchtige, unpolare Organochlorverbindungen quantitativ und chlorierte, aliphatische Kohlenwasserstoffe $>C_2$ zu 60 bis 80 % erfassbar sind. Zum Nachweis chlorierter Carbonsäuren und stark flüchtiger Verbindungen, wie Dichlormethan oder Chloroform ist die AOX-Methode ungeeignet. Hier wurden lediglich Erfassungsgrade

von 0-10 %, 15 % und stark schwankend, 20 bis 60 % ermittelt (BALDINGER, 1989).

Für flüchtige Verbindungen bietet sich die POX-Methode (Chloroform-Erfassungsgrad: 70 - 85 %; Dichlormethan-Erfassungsgrad: 71 - 87 %) oder die Einzelstoffanalytik mittels GC-ECD an.

Im Vergleich zur schwedischen TOCl-Methode liegt der Erfassungsgrad der AOX-Analytik 30 bis 40 % höher. Die für Schweden ab 1991 geltenden TOCl-Grenzwerte von 1.5 kg/tZ entsprechen ca 2.0 kg AOX/tZ (KRINGSTAD, 1989).

Während im Bereich zwischen 3 und 8 kg TOCl/AOX eine eindeutige Korrelation mit ökotoxikologischen Befunden besteht, bezweifeln schwedische Umweltwissenschaftler diesen Zusammenhang für TOCl-Werte kleiner 1 kg/tZ (LEHTINEN, 1988; SSVL-85-Projekt). Die toxikologische Relevanz sehr geringer spezifischer AOX-Emissionen ist also sehr umstritten, weshalb für zukünftige EG-Richtlinien anstelle des AOX andere Parameter überlegt werden (FOLKE, 1989). Zur Diskussion stehen der EOX- und der EPOX-Parameter.

3. AOX-BILDUNG BEI DER ZELLSTOFFBLEICHE

3.1. Reaktionsmechanismen von Chlor, Hypochlorit- und Chlordioxid mit Ligninmodellsubstanzen (GIERER, 1982).

3.1.1 Saure Chlorierung

Die reagierende Spezies bei der aromatischen Chlorierung und Dealkylierung ist das Chloronium-Ion, Cl^+ , das durch die heterolytische Spaltung der Cl-Cl-Bindung im Falle des Elementarchlors und der Cl-O-Bindung im Falle der konjugierten Säure der unterchlorigen Säure, $ClOH_2^+$, entsteht. Die elektrophile aromatische Substitution liefert als Zwischenstoff ein Cyclohexadienyl-Kation (ALDER et al, 1971).

Die Hydroxyl- und Methoxylsubstituenten dirigieren das Elektrophil bevorzugt in die ortho- und para-Position. Abbildung 1 zeigt die Reaktion eines Chloronium-Ions mit verätherten Guaiacyl-Verbindungen.

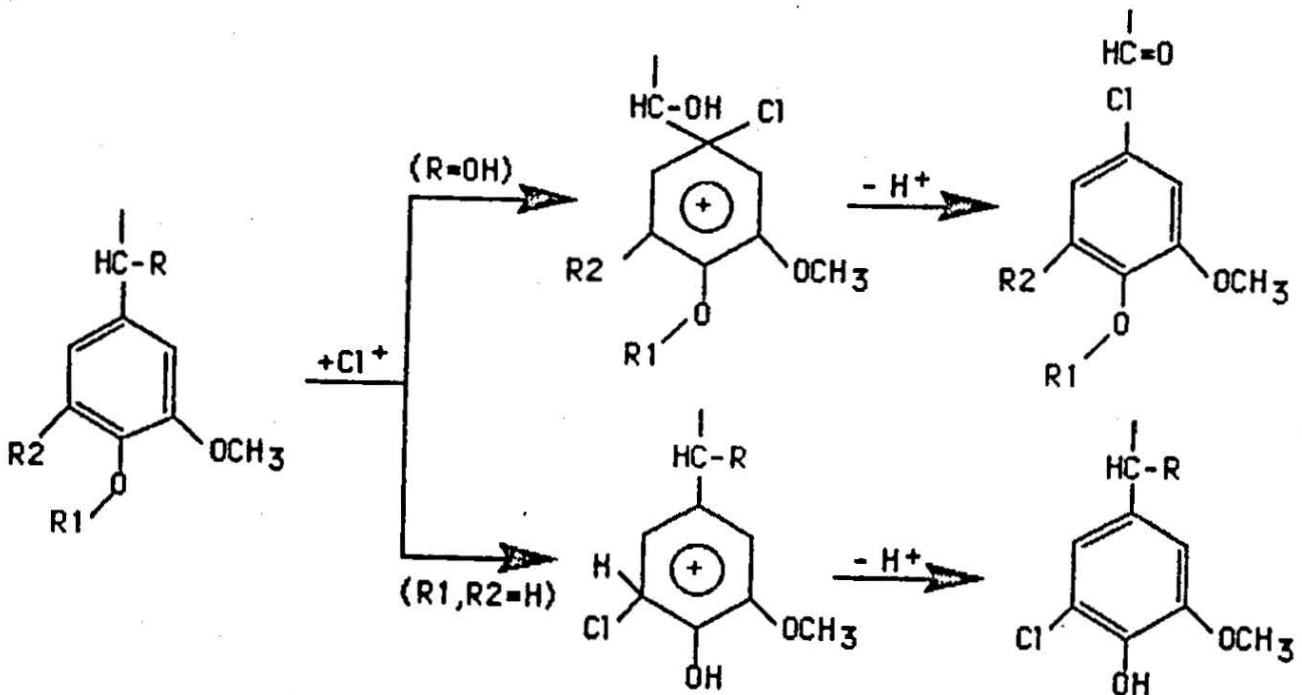
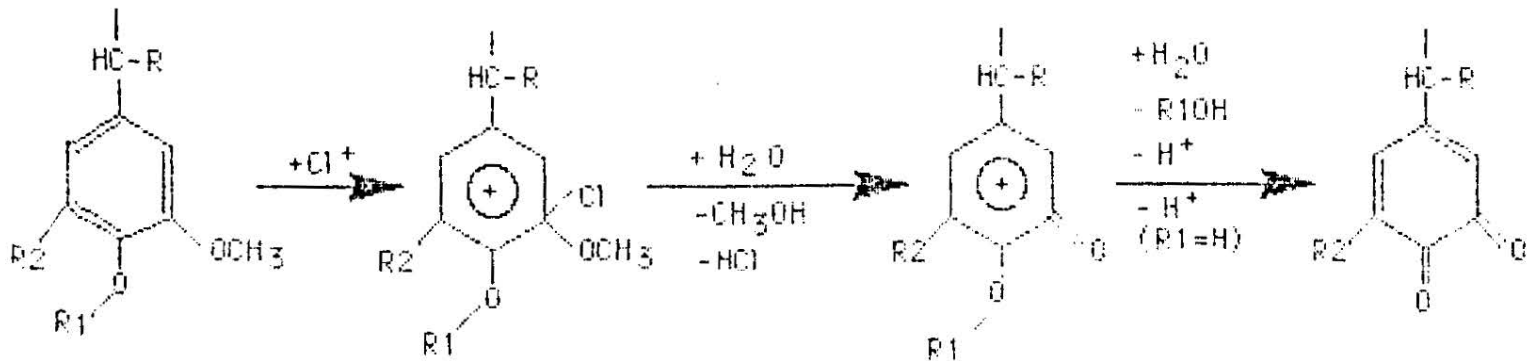


Abbildung 1: Reaktionsschema 1: elektrophile Substitutionsreaktion von Cl^+ -Ionen mit Guaiacyl-Verbindungen.

Die Chlorierung von Kraft-Nadelholz Zellstoff (Kappa ca 35) führt in der Regel zu einer 1:1-molaren Chlorierung der Phenylpropaneinheit. Bei zunehmender Chlorierung nimmt die Substitution am C5 nur leicht, am C6 jedoch stark zu. Laubholz lignine können aufgrund der dominierenden Syringylstrukturen weniger stark chloresubstituiert werden. Die der Chlorstufe nachfolgende alkalische Extraktionsstufe führt teilweise wieder zu einer Dechlorierung aufgrund der nucleophilen Reaktion der OH^- -Ionen.

Abbildung 2 zeigt die oxydative Dealkylierung aromatischer Verbindungen zu ortho-chinoid-Strukturen. Hier folgt auf den elektrophilen Angriff des Chloronium-Ions die Hydrolyse der Alkyl-Ätherbindung.



R = H, OH, OAr, OAlk

R1 = H or rest of lignin molecule

R2 = H or rest of lignin molecule

Abbildung 2: Reaktionsschema 2: Oxidative Dealkylierung von Guaiacyl-Verbindungen.

Neben heterolytischen werden auch homolytische Reaktionsmechanismen diskutiert. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß Chlorradikale entstehen und mit dem Lignin reagieren.

Die Chlorierung olefinischer Strukturen, wie sie ebenfalls im Lignin vorkommen, erfolgt in zwei Schritten, einem elektrophilen Angriff, gefolgt von einer nucleophilen Addition.

Die Reaktion wird durch Arylsubstituenten stark beschleunigt.

3.1.2. Reaktionen von Hypochlorit mit Ligninverbindungen.

In deutlich alkalischen Medien wirkt das Hypochlorit-Anion, ClO^- , als starkes Nucleophil. Die Addition erfolgt bevorzugt an Enon-Strukturen, z.B. chinoide-Strukturen, wie sie bei

einer oxidativen Dealkylierung bei der sauren Chlorierung entstehen. Die Reaktion führt über instabile Oxiran-Zwischenstufen, Ringöffnung zu muconsäureähnlichen Abbauprodukten. Eine Reihe anderer oxidativer Abbauprodukte sind möglich. Durch die Reaktion von Hypochlorit erhöht sich der Carboxylgehalt von Ligninabbauprodukten und Zellulose. In Abbildung 3 ist ein Reaktionsschema der nucleophilen Addition von ClO^- dargestellt.

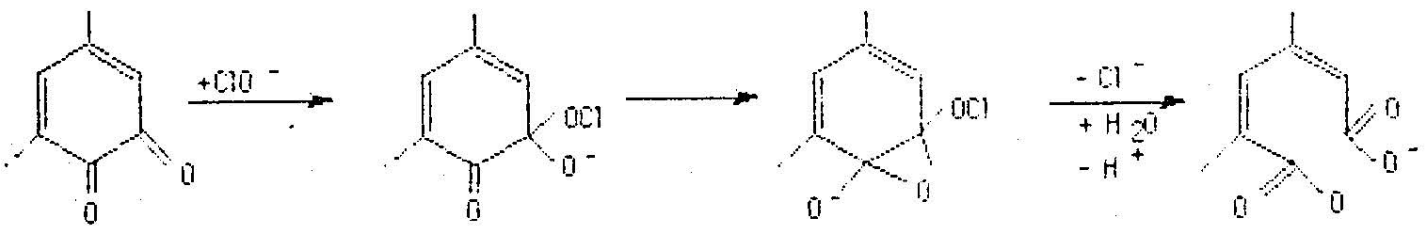


Abbildung 3: Reaktionsschema 3: Nucleophile Addition der ClO^- -Spezies.

Senkt man denn pH-Wert der Hypochloritlösung unterhalb $\text{pH} < 9$, so ist eine partielle homolytische Zersetzung zu stark elektrophilen Cl^\bullet und ClO^\bullet -Radikalen ($\text{ClO}^- + \text{HClO}^- \longrightarrow \text{ClO}^\bullet + \text{Cl}^\bullet + \text{OH}^-$) zu beobachten. In Abbildung 4 ist die Reaktion dieser Spezies mit Ligninverbindungen dargestellt.

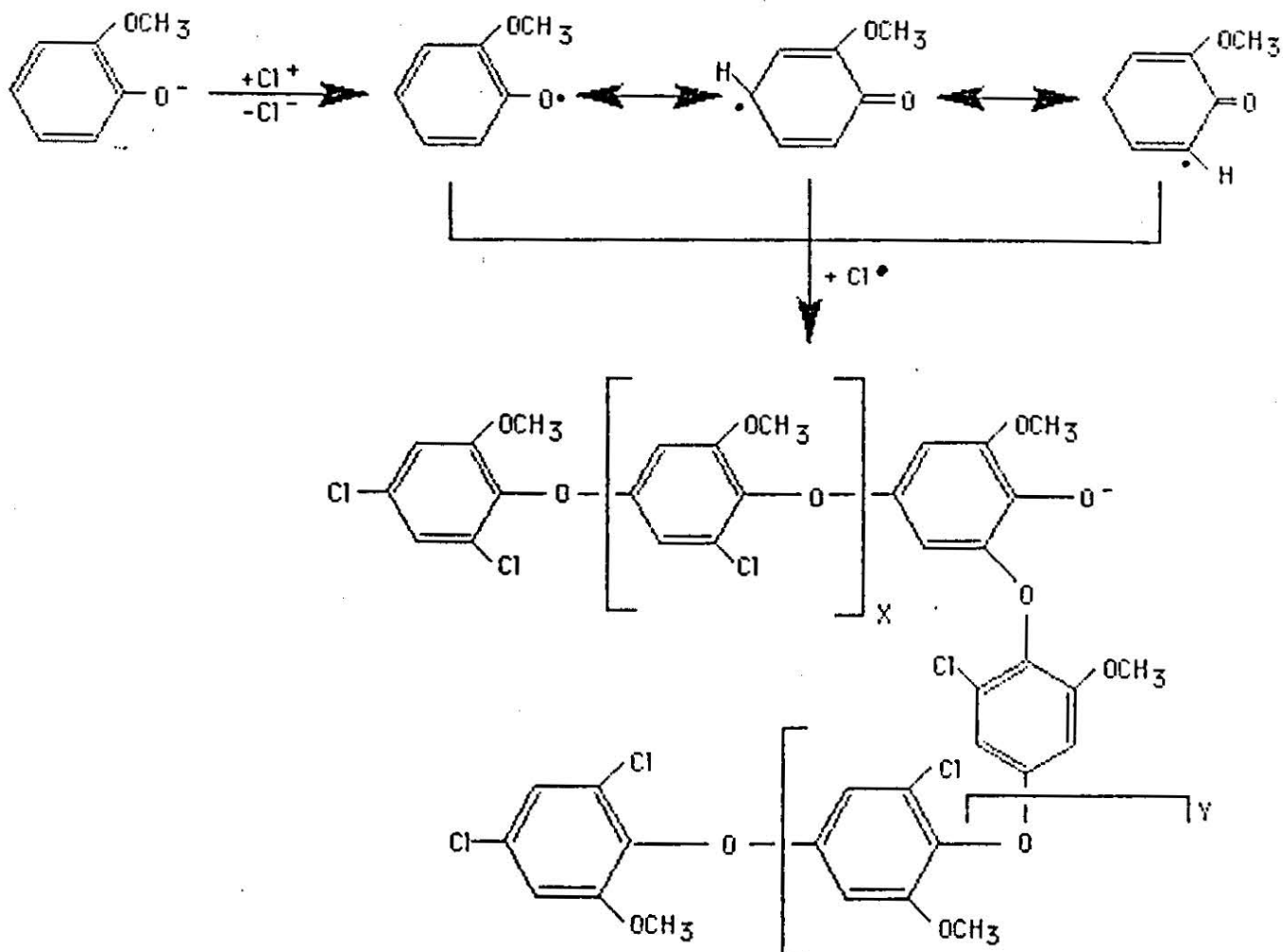


Abbildung 4: Bildung chlorierter Polyphenoläther durch die Reaktion elektrophiler Chlorradikale mit Guaiacol.

3.1.3. Reaktionen mit Chlordioxid

Die Reaktion erfolgt im sauren Medium, bei pH-Werten zwischen 2 und 3 und Temperaturen zwischen 60 und 75 °C. Reines Chlordioxid reagiert als Elektrophil. Die Abspaltung phenolischer Wasserstoffatome führt zu phenoxy- und mesomeren Cyclohexadienonyl-Radikalen. Über instabile Chloritester von ortho- und para-Chinolen erhält man Muconsäurederivate oder chinoide Strukturen als Endprodukte. Reaktionsschema 5 gibt einen Überblick über die genannten Reaktionsmechanismen.

Im Gegensatz zum Chloronium-Ion reagiert Chlordioxid zu keinen Chlor-Substitutionsprodukten. Die nachweisbaren AOX-Mengen bei einer Chlordioxidbleiche, sind Zersetzungsprodukten des Chlordioxids zuzurechnen. Weiters enthält technisch hergestelltes Chlordioxid einige Prozent Gaschlor.

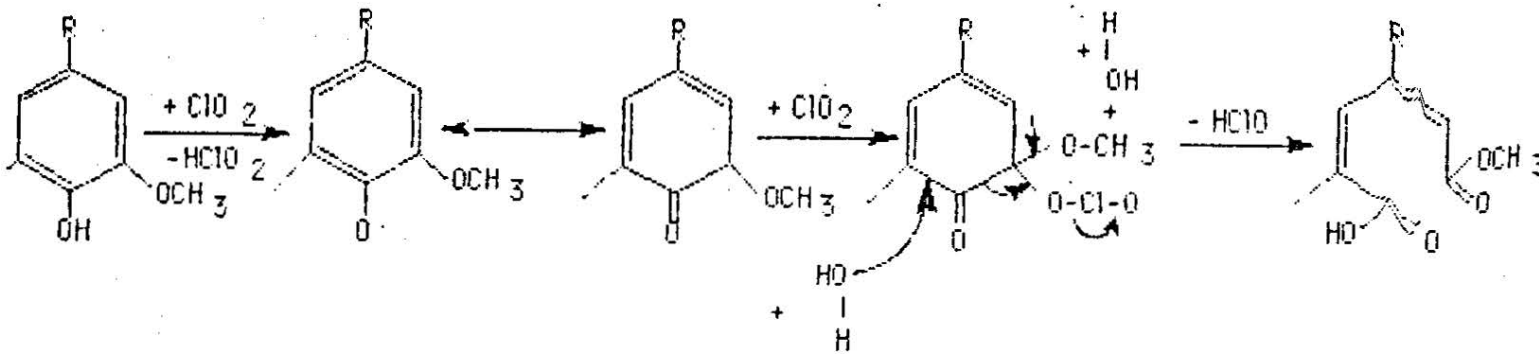


Abbildung 5: Reaktionsschema 5: Oxidation phenolischer Strukturen durch Chlordioxid.

Aus den dargestellten Reaktionsschematas zeigt sich eindeutig, daß die saure Chlorierung, die Quelle der höchsten AOX-Bildungsraten darstellt. Bei der Hypochloritbleiche hängt die AOX-Bildung sehr stark von den Reaktionsbedingungen, pH und Temperatur, ab. Mit Abstand die niedrigsten Chlorierungsraten weist die Chlordioxidbleiche auf. Erst durch die Verunreinigung und Zersetzung des Dioxids unter Betriebsbedingungen ist eine geringfügige AOX-Bildung feststellbar.

3.2. AOX-Bildung in der Bleiche

3.2.1 Literaturübersicht

Ein linearer Zusammenhang zwischen TOC, TOCl und Chlorphenolen mit der Kappazahl wurde von Wartiovaara berichtet (WARTIOVAARA, 1986). Die Abhängigkeit der TOCl-Bildung vom Chlorie-

rungsfaktor (Cl/Kappa) wurde von Voss festgestellt (VOSS et al, 1980). Mit der Erhöhung des Chlorierungsfaktors nimmt der lipophile TOCl-Anteil zu (ANNERGREN et al, 1986). Brannland und Fossum stellten eine lineare Beziehung zwischen der Menge an eingesetztem Aktivchlor der drei chlorhaltigen Bleichchemikalien und der TOCl-Bildung auf: $TOCl = k(Cl_2 + ClO^- / 2 + ClO_2 / 5)$, (BRANNLAND & FOSSUM, 1987).

Die Substitution von Gaschlor durch Chlordioxid in der Vorbleiche führt zu einer linearen Verringerung der TOCl- und EOX- Bildung (AXEGARD, 1986). Während eine partielle Chlorsubstitution durch Dioxid zu einer Zunahme von Chlorphenolen führt, ermöglicht der vollständige Chlordersatz eine nahezu quantitative Reduktion. Als einzige Verbindung konnte nur 6-Chlorvanillin nachgewiesen werden (VOSS, 1980).

Nicht nur der Grad der Chlordioxid-Substitution, sondern auch die Reihenfolge und die Art und Weise der Chemikaliengabe beeinflussen die TOCl-Bildung. So ermöglicht die Chlordioxid-dosierung vor der Chlorzugabe (D+C) eine weitergehende AOX-Reduktion, als bei umgekehrter Reihenfolge (DONNINI, 1983). Selbst die saure Chlorierung läßt sich verbessern, indem die erforderliche Chlormenge sequentiell in kleinen Dosen durchgeführt wird. Diese Maßnahme vermeidet eine Überchlorierung der Polyphenole und begünstigt die nicht-chlorierende Konkurrenzreaktion (siehe Punkt 3.1). Als Folge dieser Reaktionsführung entstehen deutlich geringere Mengen fischtoxischer Chlorphenole (GALL & THOMPSON, 1973; GRATZL, 1989).

Die AOX-Bildung bei der Bleiche von Sulfitzellstoffen wurde von Böttger untersucht. Der Anteil an organisch gebundenem Chlor zum Gesamtchloreinsatz erhöht sich von 8.7 % auf 20 % bei einem von 1% auf 10 % steigenden Chloreinsatz/atro Zellstoff (BÖTTGER, 1986).

Shomada stellte fest, daß die Temperatur und der pH-Wert in der Chlorstufe einen entscheidenden Einfluß auf die TOCl-Bildung haben. Mit zunehmender Temperatur und abnehmenden pH-Wert steigt die TOCl- und Chlorphenolbildung deutlich an (SHIMADA, 1985).

3.2.2. Eigene Ergebnisse

Die Lenzing AG produziert an die 130 000 t Sulfitzellstoff pro Jahr, mehr als 90 % davon Buchen-Kunstfaserzellstoff und den Rest Fichten-Papierzellstoff. Beide Zellstoffsorten werden im eigenen Haus für die Weiterverarbeitung zu Viskosefaser und Papier eingesetzt.

Die Chemiezellstoffbleiche arbeitet bereits seit mehr als zehn Jahren ohne Gaschlör. Das Chlor in der ersten Bleichstufe und das Hypochlorit in der Nachbleiche wurden durch Sauerstoff/Peroxid bzw. Peroxid ersetzt. Diese damals revolutionäre Maßnahme führte zu einer mehr als 90 %-igen AOX-Reduktion (siehe auch Tabelle 2).

Der Gaschlöreinsatz bei der Fichten-Papierzellstoffbleiche wurde seit mehr als drei Jahren sukzessive auf 30 % des ursprünglichen Einsatzes reduziert. Das fehlende Gaschlör wurde durch die Zugabe von Peroxid in der nachfolgenden alkalischen Extraktionsstufe kompensiert. Das Festigkeitsniveau konnte gehalten und die spezifische AOX-Emission um ca 60 % reduziert werden.

In Labor- und Technikumsanlagen wurden die beiden Zellstoffe in verschiedensten Bleichsequenzen unter der Prämisse der Qualitätserhaltung auf ihr Bleichverhalten überprüft.

Die AOX-Bildung beim Buchen-Chemiezellstoff beträgt bei der sauren Chlorierung etwa 8 %, in der Hypochloritstufe 2.5 bis 3.5 % und in der Chlordioxidstufe 2.2 % bezogen auf den Aktivchloreinsatz. Die analogen Ergebnisse bei der Fichten-Papierzellstoffbleiche betragen 14 bis 19 %, knapp 4 % und 0.9 bis 2.2 %. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt.

Die AOX-Bildung wird durch die Substitution der Hypo- durch eine Chlordioxidstufe von 0.12 auf 0.065 kg/tZ reduziert. Vom Standpunkt der Gewässerbeeinträchtigung sehen wir jedoch dabei keinen Vorteil, da bei der Chlordioxidbleiche Chlorat in Mengen zwischen 2 und 3 kg/tZ entsteht. Chlorat ist ein bekanntes Herbizid und Biocid und schädigt bekanntermaßen vor allem Braunalgen (GERMARD, 1988).

BLEICHSEQUENZ	AOX-Bildungsrate			kg/tZ
	in % bezogen auf Einsatz			
	Cl ₂	ClO ₂	H	
C E H H	8.1	-	2.5	1.8
D E D	-	2.3	-	0.35
PE D P	-	2.2	-	0.065
PE H P	-	-	2.5-3.5	0.10-0.12
ROHZELLSTOFF: Kappa = 6.4; Alfa = 90.0%; R-19 = 91.6%				

Tabelle 2: AOX-Bildung bei der Bleiche von Buchen-Chemiezellstoff.

BLEICHSEQUENZ	AOX-Bildungsrate			Cl ₂ ges AOX	
	in % bezogen auf Einsatz			kg/t Zellstoff	
	Cl ₂	ClO ₂	H		
C E H H	19.3	-	3.8	70	12
C PE H H	14.5	-	3.7	28	3
EOP C P	14.8	-	-	10	1.5
EOP H P	-	-	10.0	1.9	1.9
C+D E D 100% C	17.7	1.0	-	60	9.0
66% C	-----	10.6-----	-	60	5.4
0% C	-	2.2/0.9	-	60	1.2
EOP D P	-	1.3	-	10	0.15
ROHZELLSTOFF: Kappa=25					

Tabelle 3: AOX-Bildung bei der Bleiche von Fichten-Papierzellstoff

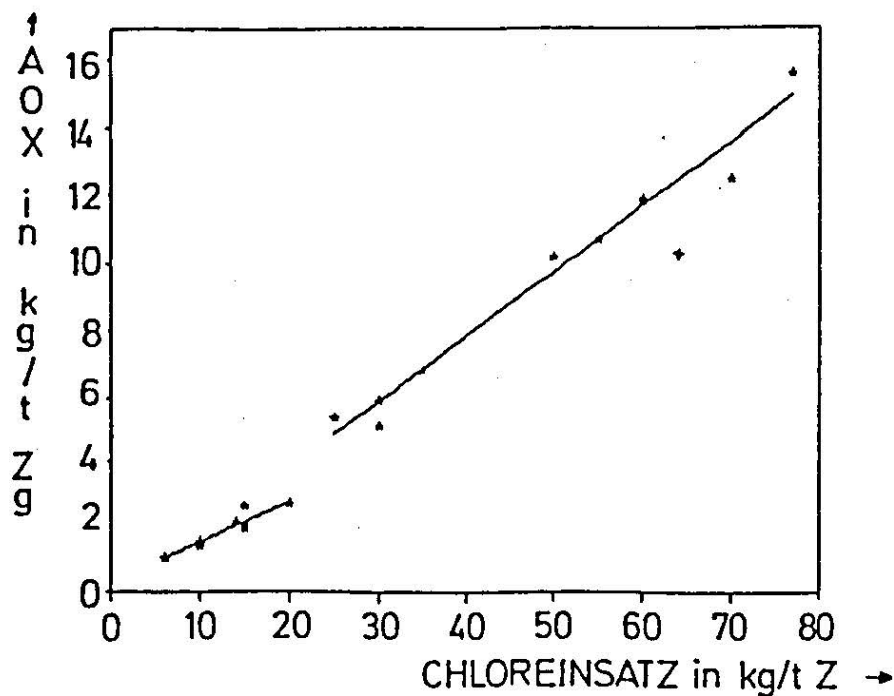


Abbildung 6: AOX-Bildung in der C-Stufe in Abhängigkeit vom Chloreinsatz

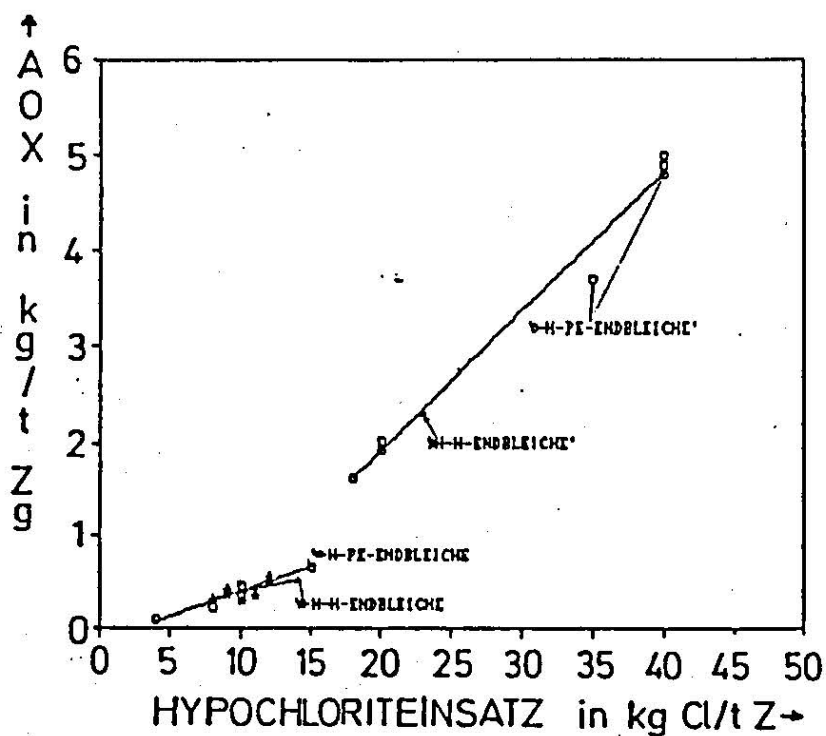


Abbildung 7: AOX-Bildung in der H-Stufe in Abhängigkeit vom Chloreinsatz

In den Abbildungen 6 und 7 ist die spezifische AOX-Bildung in Abhängigkeit vom Aktivchloreinsatz für die saure Chlorierung (Abb. 6) und für die Hypochloritbleiche (Abb.7) von Fichten-Papierzellstoff dargestellt. In beiden Fällen ist die Steigung der AOX-Bildungsrate bis zu einem Chloreinsatz von 15 bis 20 kg/tZ deutlich niedriger als bei höheren Chlormengen. Sehr stark ausgeprägt ist dieser Effekt bei der Hypochloritbleiche, wo offensichtlich bei höheren Chemikalieneinsätzen der Anteil der elektrophilen Radikalreaktionen rapide zunimmt.

4. AUSWIRKUNG DER AOX-EMISSION AUF DIE UMWELT

4.1 Charakterisierung der ökotoxikologisch relevanten AOX-Fractionen.

Wie bereits erwähnt, wurden bisher mehr als 300 chlorierte organische Verbindungen in Bleichabwässern nachgewiesen. Für eine grobe Beurteilung der Schadwirkung ist es sinnvoll, die Organochlorverbindungen nach unterschiedlichen Molekulargewichten ($M_w < 1000$, $M_w > 1000$) und Löslichkeitseigenschaften (wasser-, ätherlöslich, flüchtig u.a.) einzuteilen.

Hardwell und Sousa haben festgestellt, daß 60 % der TOCl-Belastung in der C-Stufe ein Molekulargewicht kleiner als 1000, in der nachfolgenden Extraktionsstufe dagegen nur 20 %, aufweisen (HARDELL, 1977). In CEH- und OD/CED-Nadelholz Zellstoffbleichen wurden in den C-, D- und H-Stufen mehr als 60 % der AOX-Belastung in der niedermolekularen ($M_w < 1000$) Fraktion nachgewiesen, in der alkalischen Extraktion waren 80 bis 90 % des AOX hochmolekular (PFISTER, 1977).

In einer in Schweden durchgeführten Studie an Bleichabwässern von Nadelholz-Sulfatzellstoffen zeigt sich ein ähnliches Bild. 70 % des AOX in den Abwässern der C-Stufe aber dagegen nur 5 % in denen der E-Stufe sind niedermolekular und damit membran-gängig (STOCKHOLM, 1982).

4.1.1. Hochmolekulare AOX-Fraktion

Diese Fraktion ist bislang nur sehr wenig charakterisiert. Aufgrund von H- und C-NMR-Untersuchungen weiß man aber, daß der aromatische Charakter der Ligninverbindungen im Vergleich zum Rohzellstofflignin deutlich abgenommen hat. Die hochmolekulare AOX-Fraktion ist neben der unchlorierten hochmolekularen Ligninfraktion der Hauptträger der Abwasserfarbe und zeigt keinerlei Akuttoxizitäten an Gewässerorganismen. Lange Zeit glaubte man, daß diese Stoffe sich weitgehend inert im Gewässer verhalten. Untersuchungen von Eriksson et al. zeigten aber, daß hochmolekulare Chlorlignine sich unter den in Gewässern herrschenden Bedingungen (im Bodenbereich) instabil verhalten (ERIKSSON, 1985). Sie werden durch Bakterien und Pilze langsam zu chlorierten Guaiacolen und Katecholen abgebaut. Unter bestimmten Bedingungen erfolgt sogar eine O-Methylierung zu stark lipophilen und damit bioakkumulierbaren, chlorierten Verathrolen (ALLARD, 1988).

4.1.2. Niedermolekulare AOX-Fraktion

Die wichtigsten Substanzklassen sind die Chlorphenole. Je nach Holzart und Bleichbedingungen überwiegen chlorierte Brenzkatechine, Guaiacole, Phenole und Vanilline. Bei Laubholz-Zellstoffbleichen findet man in der C-Ablauge auch chlorierte Syringole und Syringaldehyde (VOSS, 1981).

Bei klassischen Nadelholz-Sulfatzellstoffbleichen beträgt die Summe an chlorphenolischen Verbindungen etwa 150 g/tZ (VOSS, 1981). Finnische Publikationen geben an, daß die gesamte Chlorphenol-Fraktion etwa 1 % des TOCl in den Bleichabwässern repräsentiert (SALKINOJA-SALONEN, 1981). Die Bildung von Chlorphenolen nimmt mit steigendem Chlorierungsfaktor deutlich zu (ANNERGREN, 1986). Das Maximum der Chlorphenolbildung ist bei einer 20 bis 30 %-igen Überchlorierung erreicht (SHIMADA, 1985).

Bereits unter klassischen Bleichbedingungen nimmt die Chlorphenolbildung durch Erhöhung des pH-Werts in der sauren Chlorierung deutlich ab (VOSS, 1981).

Bei chlorarmen Bleichen wie etwa bei der in Lenzing praktizierten EOP-H-P-Bleiche sind Chlorphenole kaum nachweisbar. Als einzigen Vertreter konnten wir im Filtrat der Hypobleiche nur Chlorvanillin identifizieren (BALDINGER, 1989). Nach einer biologischen Behandlung sind keine Chlorphenole nachweisbar.

In der neutralen Etherfraktion sind in den Abwässern der klassischen Kraftzellstoffbleiche stark mutagene Verbindungen, wie 2-Chlorpropenal, Chlor-4-Dichlormethyl-5-Hydroxy-2(5H)-Furanon in sehr geringen Konzentrationen identifiziert worden. Sie spielen aber als Gewässernoxen kaum eine Rolle, da sie wenig stabil sind (KRINGSTAD, 1983; RAPSON, 1980).

4.1.3. Flüchtige AOX-Fraktion

Mit Abstand der wichtigste Vertreter dieser AOX-Fraktion ist das Chloroform. Es bildet sich gemäß der Haloformreaktion, in erster Linie in der Hypostufe. In Untersuchungen konnten wir feststellen, daß unter den Bedingungen der Hypobleiche von Buchen-Chemiezellstoff etwa 50 g Chloroform/t Z gebildet werden. Dies entspricht etwa einem Viertel bis einem Drittel der gesamten AOX-Fraktion dieser Bleichstufe. Nach Einmischung der restlichen Zellstoff- und Papierabwässer halbiert sich die Chloroformmenge auf ca 20 bis 25 g/tZ.

Unter den Bedingungen der Hypobleiche von Fichtenzellstoff bilden sich mehr als 150 g Chloroform/tZ, wobei aber nur ca. 80-100 g/t abwasserwirksam werden. Die Chloroformbildung in der sauren Chlorierung beträgt etwa 10-15 % der Chloroformbildung in der Hypostufe.

4.2 Verhalten von AOX in biologischen Kläranlagen

4.2.1. Aerobe Abwasserbehandlung

Im wesentlichen sind es vier Faktoren, die für die AOX-Elimination bei einer aeroben Abwasserbehandlung verantwortlich sind:

- biologischer Abbau von Chlorphenolen
- Strippung flüchtiger AOX-Fraktionen
- Hydrolyse von organisch gebundenem Chlor
- Adsorption am Belebtschlamm

Die Auswertung einer zweijährigen Betriebsphase der Lenzinger biologischen Kläranlage zeigt, daß mehr als 50 % der AOX-Fracht entfernt werden (Tabelle 4).

ABWASSERART		AOX-Elimination (%)	
BKZ	FPZ	Mw	90%-il
100 %	0 %	59	70
78 %	22 %	52	64

Tabelle 4: AOX-Elimination in der Lenzinger biologischen Kläranlage (Auswertezeitraum: 1.1.88-1.8.89)

Es ist unklar, welcher der beschriebenen Eliminationsmechanismen dominiert. Fest steht allerdings, daß Strippung und Adsorption von großer Bedeutung sind.

Ähnliche AOX-Eliminationsraten wurden von Gergov et al festgestellt (GERGOV, 1988). Die biologische Behandlung von Nadelholz-Sulfatabwasser mit der Bleichsequenz D+C E D E D, ermöglichte eine AOX-, Chloroform- und Chlorphenolreduktion von 48, 85 bzw. 95 %. Analog dazu waren die Eliminationsraten für Laubholz-Sulfatabwasser der Bleichsequenz D+C E H D E D, 65 %, 63-90% und 72 bis 82 %.

Erste Ergebnisse in der Lenzinger-Kläranlage zeigen eine 90-95%-ige (Mw 92 %) Chloroformelimination.

Yin hat sich in umfassenden Studien der Aufklärung der genannten Eliminationsmechanismen gewidmet (YIN, 1989). So konnte er anhand von GPC-Analysen und Massenbilanzen feststellen, daß bei Laubholz-Kraftzellstoffabwässern der biologische Abbau von Chlorphenolen dominiert, während bei Nadelholz-Sulfatzellstoffbleichen auch die Hydrolyse eine Rolle spielt. Der hochmolekulare Chlorligninanteil wurde durch die biologische Behandlung nicht reduziert.

Die Untersuchungen wurden mit Hilfe belüfteter Lagunen im Labormaßstab durchgeführt. Die Eliminationsraten sind dabei deutlich geringer als bei Belebungsanlagen, da die Adsorption am Belebtschlamm hier kaum eine Rolle spielen dürfte. Als Ergebnis kann festgehalten werden, daß je ca 10 % der TOCl-Elimination der Hydrolyse und dem biologischen Abbau zuzurechnen sind.

Die Abbaubarkeit von Bleichereiabwässern wird vom Lignin- und AOX-Anteil (=Chlorligninanteil) beeinflusst. Während die nicht-chlorierte Ligninfraktion annähernd als "inertes" Stoff die biologische Behandlung passiert, bewirken die Chlorlignine ab einer gewissen Konzentration eine Hemmung der abbaubaren Stoffe. Böttger hat die Abbaubarkeit von Abwässern einer Sulfatzellstoffbleiche mit Hilfe der BSB-Kinetik untersucht, und dabei festgestellt, daß bereits TOCl-Konzentrationen um 100 ppm die Abbaubarkeit von Pepton deutlich hemmen (BÖTTGER, 1986).

Nach derselben Methode haben wir Abwässer der sauren Chlorierung von Fichtensulfatzellstoff untersucht (MEISTER, 1988). Bei einem konventionellen Chloreinsatz von 6 %/atmo Stoff betrug die Hemmung 18 Tage lang 50 % der theoretischen O₂-Zehrung, die dann bis zum 23. Tag auf etwa 25 % abfiel (Abbildung 8). Ein geringer Chloreinsatz von 1%/atmo Stoff beeinflusste den Abbau mit einer anfänglichen Hemmung von 25 %, die ab dem 14. Tag auf 5 % zurückging (Abbildung 9).

Im nächsten Schritt wurden Bleichabwässer unterschiedlichster Bleichsequenzen und Zellstoffe in einer Laborkläranlage behandelt. Dabei zeigte sich, daß bei sehr chlorarm gebleichten Zellstoffen mit spez. AOX < 1 kg/tZ, der CSB-Abbau gut mit dem Anteil an refraktären Stoffen korreliert.

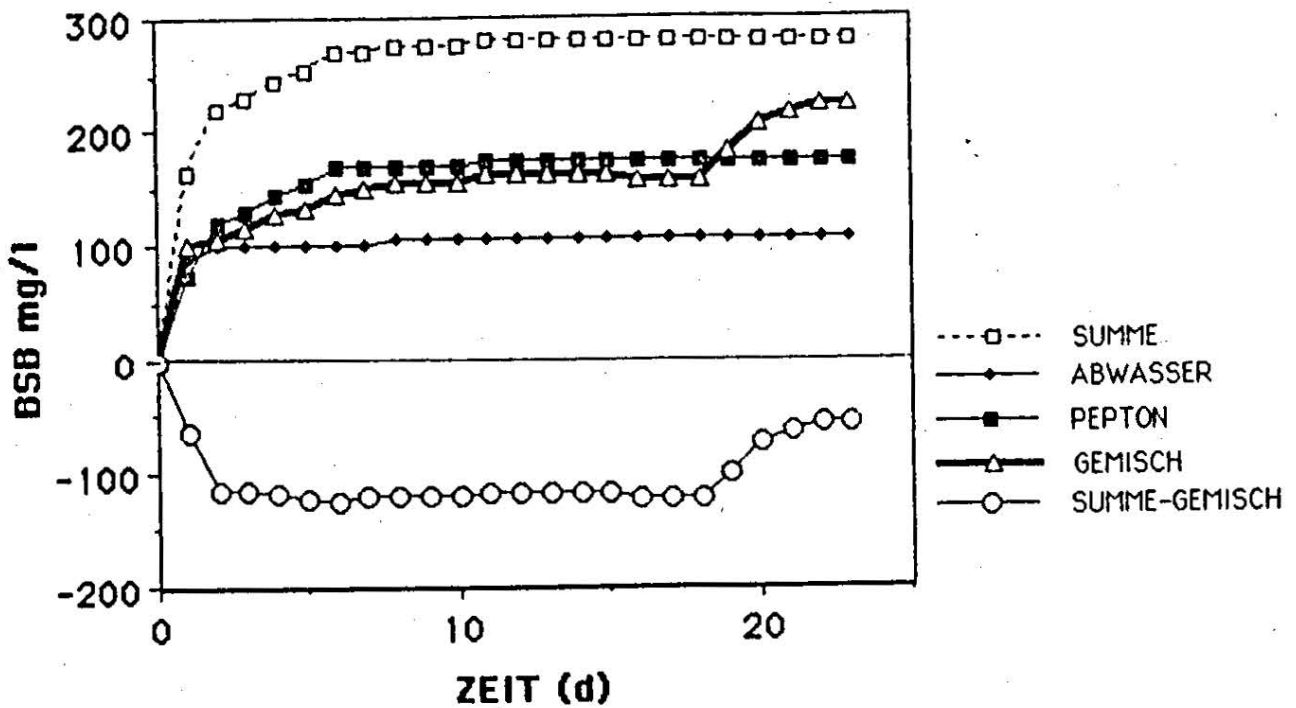


Abbildung 8: BSB-Abbauhemmung von Abwässern der Chlorbleiche bei einem Chloreinsatz von 6 %/atro Stoff

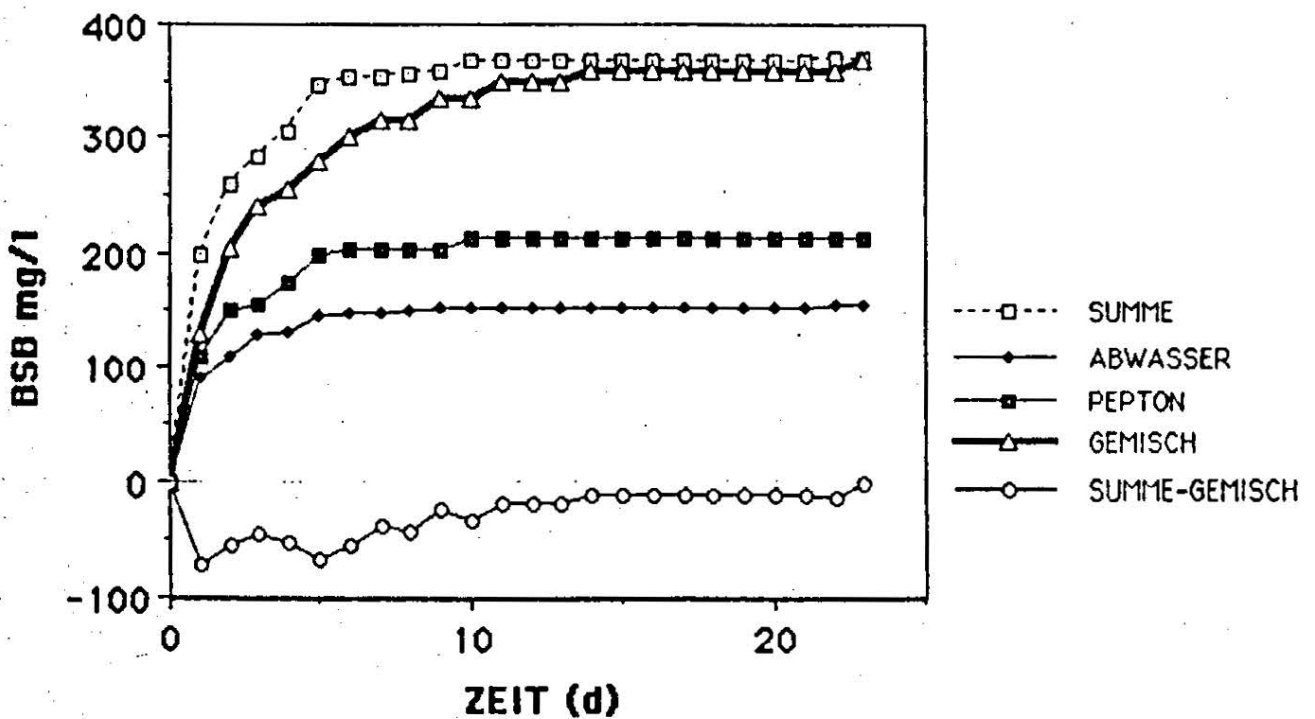


Abbildung 9: BSB-Abbauhemmung von Abwässern der Chlorbleiche bei einem Chloreinsatz von 1%/atro Stoff

Dieser Lignin-CSB wird folgendermaßen abgeschätzt:

$$\begin{aligned} \text{Lignin-CSB} &= \text{delta KAPPA} * 1.5 \text{ kg Klasonlignin} * 1.77 \text{ kg CSB/kg} \\ &\quad \text{Klasonlignin} * 0.75 \text{ (=Dichromatoxidierbarkeit)} \\ &= 2 \text{ kg CSB pro eliminerten Kappapunkt} \end{aligned}$$

Der in die Bleiche eingeschleppte Ligninanteil des Erfassungsverlustes wird experimentell oder rechnerisch mitberücksichtigt.

r = refraktärer CSB-Anteil = Lignin-CSB/Gesamt-CSB

Anhand der 19 ausgewerteten Ergebnisse konnte mit Hilfe der multiplen, linearen Regression, der Einfluß von r und spezAOX auf die CSB-Abbaubarkeit errechnet werden.

$$\text{CSB-Abbau (\%)} = 86.7 - 75.5 * r - 1.7 * \text{spezAOX} \quad (1)$$

$$r^2 = 0.89$$

Dabei ist zu berücksichtigen, daß der Einfluß von spezAOX erst ab Werten >1.5 signifikant wird. Bei spezAOX von 3 kg/tZ beträgt die Abbauehemmung 15 % und steigt bei 7 kg/t auf 25-30%. In Abbildung 10 ist die Hemmwirkung der Organochlorverbindungen in Fichtensulfitbleichabwässern dargestellt.

Abbildung 11 zeigt den Einfluß des Lignin-CSB-Anteils auf die Abbaubarkeit. Bei spezAOX <1 ist der Zusammenhang linear, bei höheren spezAOX weicht er deutlich davon ab.

Aus diesen Überlegungen erkennt man, daß die biologische Abbaubarkeit von Bleichabwässern vom Chloreinsatz, der Holzspezies und der Zellstoffart abhängt. Eine Übersicht gibt Tabelle 5.

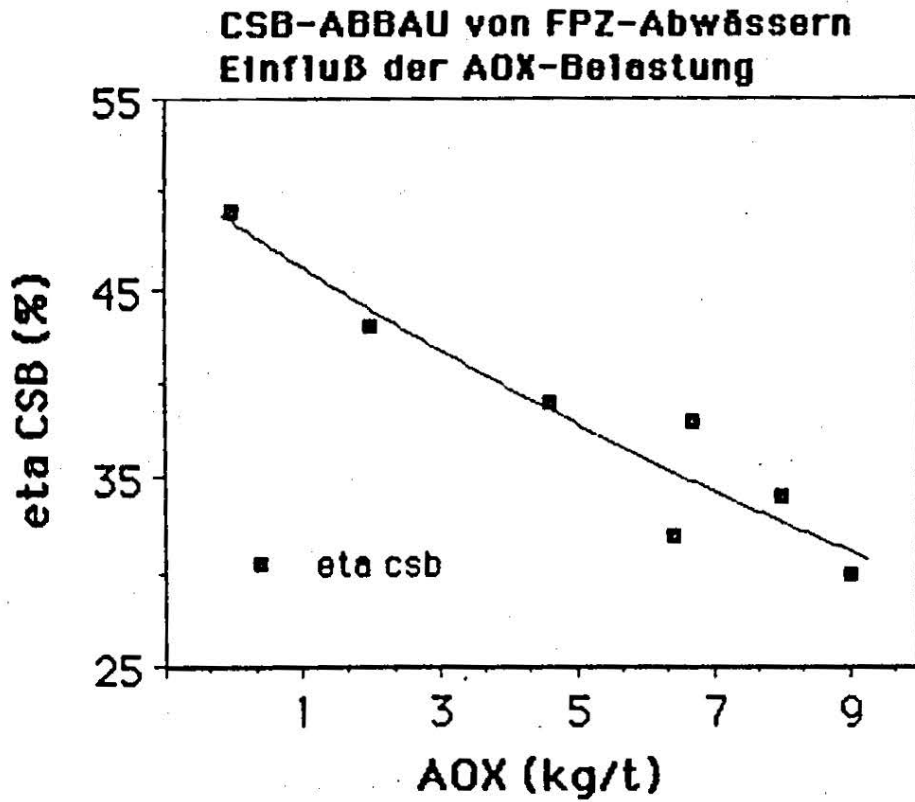


Abbildung 10: CSB-Abbau von FPZ-Abwässern ($r = \text{const}$):
Einfluß der AOX-Belastung

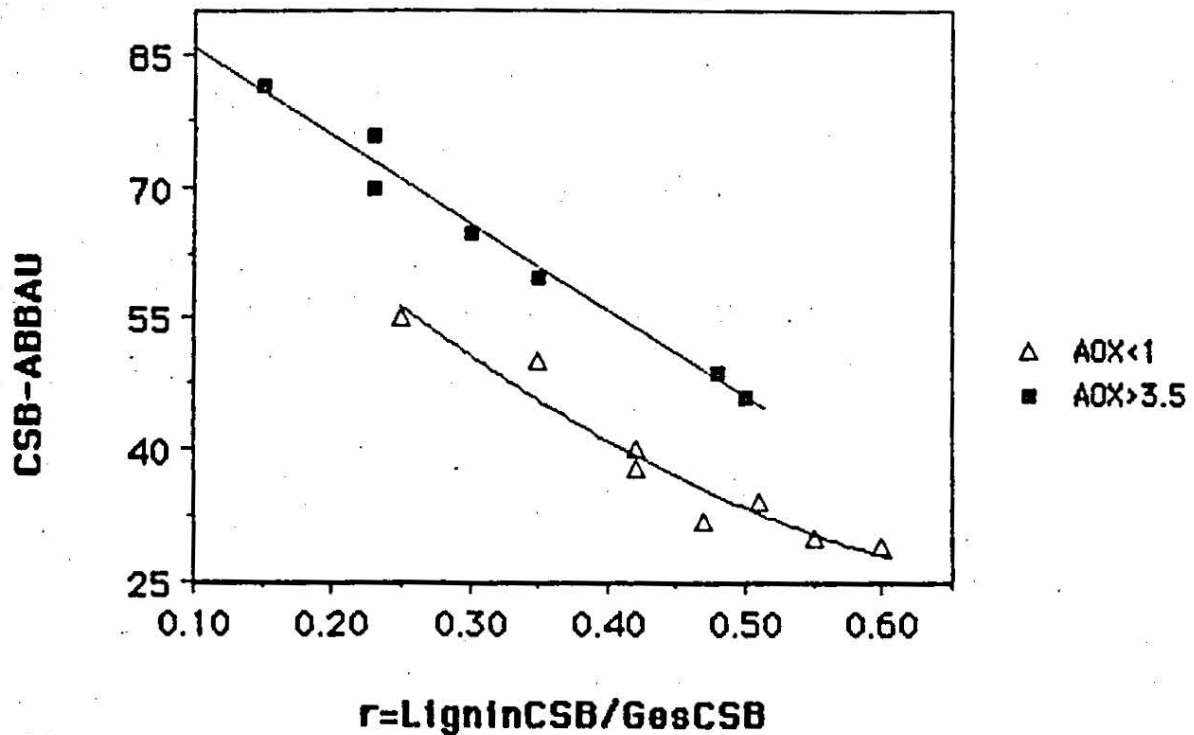


Abbildung 11: CSB-Abbau von Bleichabwässern in
Abhängigkeit vom Lignin-CSB-Anteil und spez.
AOX.

ZELLSTOFFE	HOLZART	r	spezAOX kg/tZ	CSB-ABBAU %
Chemiezellstoffe	Buche	0.15-0.25	0.2-1	66-75
Chemiezellstoffe	Fichte	0.2 -0.28	0.5-1.5	63-70
Papierzellstoffe	Fichte	0.4 -0.6	3 -5	27-50

Tabelle 5: Abbaubarkeit von Bleichabwässern von Sulfitzellstoffen

4.2.2. Anaerobe Abwasserbehandlung

Die anaerobe Abwasserbehandlung AOX-belasteter Bleichabwässer hat sich bis heute nicht durchgesetzt, da die erzielbaren AOX-Eliminationen, die Prozeßstabilität und die Raum/Zeitausbeute gering sind. Mehrere Autoren weisen darauf hin, daß unter anaeroben Bedingungen die reduktive "Dechlorierung" zu einer AOX-Mineralisation führt. HAKULINEN stellt eine quantitative Elimination der Mutagenität, der Akuttoxizität und der Chlorphenole fest (HAKULINEN, 1982). Bei AOX-Konzentrationen um 130 mg/l konnte ein AOX-Abbau zwischen 20 und 40 % beobachtet werden (RAIZER-NETO, 1989). Fitzsimons et al fanden, daß bei einem Gesamt-AOX-Abbau von 42-45%, sogar ein Teil der hochmolekularen AOX-Fraktion abgebaut wird (FITZSIMONS, 1989). Wie wir aus eigenen Versuchen wissen, ermöglicht eine sequentielle anaerob-aerob-Behandlung keine effektive Steigerung der AOX-Elimination gegenüber der einstufigen Aerob-Behandlung.

4.2.3. Biologische Behandlung mit Pilzen

Die bakterielle Abwasserbehandlung hochmolekularer Ligninverbindungen ermöglicht keine effektive CSB- und AOX-Elimination. Der Grund liegt darin, daß die Bakterien ihre Substrate mit

Hilfe eines intrazellulären Enzymsystems abbauen. Die Substrate müssen also die bakterielle Zellmembran passieren können, um abgebaut zu werden.

Von Weißfäulepilzen ist bereits seit langem bekannt, daß sie Ligninverbindungen abbauen können. Sie entfalten ihre ligninolytische Aktivität aber erst in einer sogenannten sekundär-metabolischen Phase, wenn einer der Nährstoffe, Stickstoff, Phosphor oder Kohlenstoff, aufgebraucht ist. Weißfäulepilze scheiden extrazelluläre Enzyme aus, die nun auch hochmolekulare Chlorlignine effektiv abbauen können.

Der effektivste Weißfäulepilz ist Phanerochaete Chrysosporium. Er ist in der Lage neben Chlorlignine auch modifizierte Ligninverbindungen abzubauen (CHANG, 1986). Der Pilz wurde erstmals Anfang der 80-iger Jahre zur Reinigung von Bleichabwässern im Labormaßstab eingesetzt (CAMPBELL, 1983). Die Abwasserbehandlung erfolgte mit Hilfe eines in Amerika entwickelten Scheibenreaktors, der unter dem Namen MYCOR patentiert wurde (CHANG, 1987). Die an unterschiedlichsten Bleichabwässern durchgeführten Untersuchungen zeigten AOX-Abauraten zwischen 40 und 80 %. Yin hat eine sequentielle MYCOR- und Aerobbehandlung untersucht und dabei TOCl-Abauraten um 70 % festgestellt (YIN, 1989).

Messner et al haben den Scheibenreaktor durch eine Art Tropfkörper, der mit PU-Trägermaterial gefüllt ist, ersetzt und dabei höhere Raum/Zeitausbeuten, bei AOX-Abauraten zwischen 70 und 80 % erzielt (MESSNER, 1989). Dieser Prozeß wurde unter dem Namen MYCOPOR patentiert (MESSNER, 1987).

4.3 Verhalten von AOX bei der Abwasserfällung

Die Abwasserfällung zählt zu den effektivsten physikochemischen Methoden zur Behandlung von Bleichereiabwässern. Fällbar sind grundsätzlich nur kolloidal gelöste makromolekulare Ligninverbindungen, wie sie etwa in der Extraktionsstufe dominieren. Am längsten bekannt und auch betrieblich praktiziert ist die Abwasserfällung mit hohen Dosen an Calciumhydroxid (2-20 g CaO/l) (GOULD, 1970; EPA, 1982). Eine wirkungsvollere Farb-, AOX- und CSB-Elimination wird durch Aluminium- und/oder

Eisensalze ermöglicht. Almemark und Ekengren berichten von einer AOX- und CSB-Elimination von ca 50 % für das Gesamtabwasser einer Sulfatzellstofffabrik und 60 bis 80 % für das Extraktionsabwasser (ALMEMARK, 1989).

Milstein berichtet über eine Farb-, AOX- und CSB-Elimination von 92 %, 84% und 65 % bei einer Polyiminfallung von Chlorierungsabwässern (MILSTEIN, 1987).

In Lenzing wurden Pilotversuche mit Bleichereiabwässern durchgeführt. Als Fällmittel wurde Aluminiumsulfat eingesetzt. Hohe und konstante Eliminationsleistungen wurden für das Abwasser des chlorgebleichten Fichten-Papierzellstoffes (FPZ) erreicht. Die biologische Behandlung dieses Abwassers ist wegen des hohen AOX- und Ligningehalts mit einem 35 %-igen CSB- und 19 %-igen AOX-Abbau wenig wirksam. Eine vorgeschaltete Aluminiumsalz-Fällung erhöht die Gesamtelimination auf 82 % CSB- und 78 % AOX (siehe Tabelle 6).

Mit Hilfe der GPC-Chromatographie läßt sich das Verhalten der makromolekularen Abwasserinhaltsstoffe vor- und nach den beiden Reinigungsschritten verfolgen (Abbildung 12).

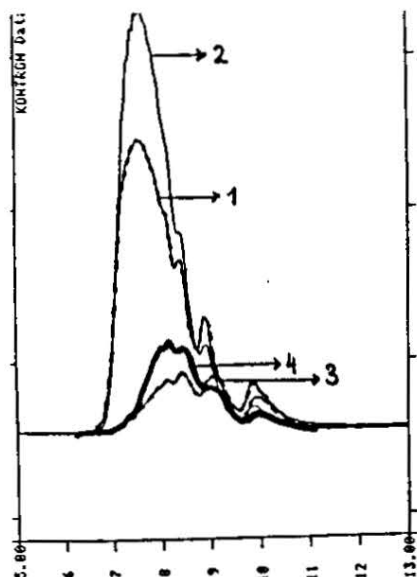


Abbildung 12:

GPC-Chromatogramm behandelter Fichten-PZ-Bleichabwässer:
 1...unbehandelt, 2...biologisch behandelt, 3...gefällt,
 4...gefällt/biologisch behandelt

Chromatografische Bedingungen: Fluß: H₂O 1 ml/min, 25°C,
 Probe: 20 µl unverdünnt, Säule: Zorbax GF 250; Detektor:
 UV Kanal 2 275 nm

Die Abwasserfällung führt zu einer ganz drastischen Verringerung der hochmolekularen Anteile. Das Maximum verschiebt sich zu niedermolekularen Bereichen. Die aerobe, biologische Behandlung vermag die hochmolekulare Ligninfraktion nicht zu verringern. Im Gegenteil, der spektrale Absorptionskoeffizient bei 280 nm erhöht sich, bei unveränderter Position des Maximums. Im niedermolekularen Bereich zeigt sich sowohl bei der unbehandelten als auch bei der vorgefällten Abwasserprobe eine deutliche Verringerung der Konzentration. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Yin, der feststellte, daß Teile niedermolekularer Ligninfraktionen tatsächlich biologisch abbaubar sind (YIN, 1989).

Wesentlich geringer ist die Fällwirkung bei Bleichereiabwässern gaschlорfrei gebleichter Buchen-Chemiezellstoffe (BKZ). Der Ligninanteil beträgt hier nur 20 - 30 % der in Lösung befindlichen Stoffe, und beim AOX der Hypostufe dominieren die niedermolekularen Fraktionen. Die erreichbaren CSB- und AOX-Reduktionen betragen 75 % und 33 % für die unbehandelte und 88 % bzw. 65 % für die mit Aluminiumsulfat vorbehandelte Probe.

ABWASSER		CSB-Abbau %	AOX-Abbau %
FPZ	Aerobie (A)	34.6	19.2
	Fällung (F)	59.0	73.0
	F+A	81.7	78.0
BKZ	Aerobie (A)	75.7	33.0
	Fällung (F)	32.0	37.0
	F+A	88.0	64.6

Tabelle 6: Physicochemische-biologische Behandlung von Bleichereiabwässern.

Abwasserfällung: 0.2-0.35 g Al/l; t>3h; T=50°C

Aerobie: BrCSB: 1-2

4.3. Auswirkungen von "AOX" auf Gewässer

AOX ist ein Summenparameter und ermöglicht daher keine direkten Aussagen über die Ökotoxizität. Bei AOX-Werten >4 kg/tZ ist davon auszugehen, daß die einzelnen AOX-Fraktionen dem Gesamt-AOX proportional sind. Daher korrelieren auch die toxikologisch relevanten Fraktionen mit den jeweiligen AOX-Werten. Für diesen Fall ist der AOX-Wert ein taugliches Maß zur Abschätzung toxikologischer Potentiale. Bei niedrigeren spezifischen Werten ermöglicht der Summenparameter AOX keine direkten Aussagen über mögliche ökotoxikologische Effekte. Bei geringer werdendem Chloreinsatz sinkt der AOX annähernd proportional, die toxikologischen Fraktionen, wie hochchlorierte phenolische Stoffe, nehmen aber überproportional ab. Man weiß auch, daß eine biologische Abwasserbehandlung von Bleichereiabwässern mit hohen AOX-Konzentrationen trotz geringer AOX-Elimination, eine vollständige Elimination der Akuttoxizität bewirkt.

In kanadischen Forschungsarbeiten wurden LC50-Werte für Regenbogenforellen bei 96stündiger Expositionsdauer bestimmt (LEACH, 1973; VOSS, 1981). Dabei zeigte sich, anhand der LC50-Werte, daß die Toxizität streng mit dem Grad der Chlorsubstitution korreliert. So wurden etwa für Tetrachlorguaiacol LC50-Werte von 0.34 mg/l und für Tetrachlorphenol von 0.48 mg/l bestimmt. Weiters zählen auch chlorierte Harzsäuren wie Abietinsäure mit LC50-Werten um 0.6 mg/l zu den akut toxischen Substanzen (KRINGSTAD, 1989).

Nach Angaben der EPA liegen die sublethalen Grenzkonzentrationen für Zellstoffabwässer bei einem Zehntel der 96Stunden LC-50-Konzentration (EPA, 1979). Davis stellte fest, daß letale Effekte bereits bei 5% der 96 Stunden LC-50-Konzentration auftreten (DAVIS, 1973).

An einem Modellökosystem wurde in Schweden der Einfluß konventioneller Bleichereiabwässern untersucht (KRINGSTAD, 1988). Dabei stellte man negative Auswirkungen bis zu einer 2000-fachen Verdünnung fest. Dies gilt jedoch nur für den bei Vollchlorierung entstehenden AOX. Bereits bei einer Sauerstoff-Vorbleiche oder nach einer Behandlung in einer belüfteten Lagune führt eine 2000-fache Verdünnung nur mehr zu geringen Beeinträchtigungen des Ökosystems.

Die Ergebnisse des schwedischen Projekts "Environment/Cellulose" zeigen, daß Bleichereiabwässer für die Schädigung der Barsch-Populationen verantwortlich sind (SODERGREN, 1987).

Bei der Vollchlorierung von Nadelholzzellstoffen findet man im neutralen Etherextrakt des Abwassers, Ames-mutagene Stoffe, wie 2-Chlorpropenal, Chloracetone und chlorierte Furanone. Die Mutagene sind größtenteils wenig stabil und spielen daher keine bedeutende Rolle.

Ein weiteres Problem lipophiler Organochlorverbindungen ist deren Bioaccumulierbarkeit. Die wichtigste Rolle dabei spielen die hochchlorierten phenolischen Komponenten, die Bioakkumulierbarkeitsfaktoren um 300 und mehr aufweisen. Im Fischfett konnten TOCl-Werte bis zu 2000 ppm gemessen werden (BJORSETH, 1981).

Während also die gewässertoxischen Eigenschaften von "AOX-Verbindungen" in konventionellen Bleichereiabwässern unbestritten und teilweise sogar quantifizierbar sind, weiß man kaum etwas über die "Umweltverträglichkeit" der bei der chloramen Bleiche entstehenden und biologisch behandelten Organochlorverbindungen. Schwedische Umweltwissenschaftler

bezweifeln sogar, ob eine TOCl-Reduktion zu Werten unterhalb von 0.5-1.0 kg/tZ tatsächlich zu einer Verbesserung der Umweltsituation führen wird (LEHTINEN, 1988). AOX ist kein geeigneter Parameter zur Beurteilung toxikologischer und ökotoxikologischer Effekte. Im Rahmen der Erarbeitung EG-weiter Emissionsgrenzwerte wurde der AOX-Wert unter diesen Gesichtspunkten eingehend diskutiert. Man kam zur Auffassung, daß die Summenparameter EOX und EPOX gewässerschädigende Einflüsse möglicherweise besser charakterisieren als der AOX-Wert (FOLKE, 1989).

ANHANG

Abkürzungen

Bleichstufen: C.... Gaschlorstufe
 E.... alkalische Extraktion: Alkali: NaOH oder MgO
 H.... Hypochloritstufe: NaOCl oder Ca(OCl)₂
 O.... Sauerstoffbleichstufe
 P.... Peroxidbleichstufe
 D.... Chlordioxidbleichstufe
 Z.... Ozonbleichstufe

Abwasserparameter:

AOX..... adsorbierbare organische Halogenverbindungen
 TOCl.... total organic chlorine
 EOX..... extrahierbare organische Halogenverbindungen (LM. meist n-Hexan)
 EPOX.... extrahierbare, persistente org. Halogenverbindungen
 TOC..... gesamter organischer Kohlenstoff
 TS..... ungelöste Stoffe

Zellstoff-spezifische Daten:

BKZ..... Buchenkunstfaserzellstoff
 FPZ..... Fichtenpapierzellstoff
 Cl-E.... Gaschlor-Aktivchloreinsatz
 H-E..... Hypochlorit-Aktivchloreinsatz
 D-E..... Chlordioxid-Aktivchloreinsatz
 ALFA(%)..Alkaliunlöslicher Celluloseanteil (R10 oder R18)
 R19(%).. Alkaliunlöslicher Celluloseanteil unter Betriebsbedingungen der Maische
 Kappa... Lignin im Zellstoff: 1 Kappa= 1.5 kg Klasonlignin/t Zellstoff
 spezAOX. spezifische AOX-Fracht in kg pro t Zellstoff

LITERATUR

- ADLER E.: Lignin Chemistry-Past, Present and Future. Wood Sci. Technol. 11, 169-218
- ALLARD A.: Environmental Fate of Chloroguaiacols and Catecholes. Water Sci. Technol., 20, 131-141
- ALMEMARK M.: Proc. of 1989 5th ISWPC Symposium, NCSU, Raleigh, NC, May 22-25 (1989)
- ANNERGREN G.: Proceedings of EuCePa Symposium, Environmental Protection in the 90's, Helsinki, Finland, May 19-22, 1986, p.65
- AXEGARD P.: TAPPI 69 (10): 54 (1986)
- BALDINGER T.: Unveröffentlichte Ergebnisse Lenzing AG, 1989
- BJORSETH A.: Advances in the Identification and Analysis of Organic Pollutant in Water, Vol 2, L.H. Keith (ed.) Ann Arbor Science, Ann Arbor, p 1115 (1981).
- BÖTTGER J.: Das Papier, 40. Jg, Heft 10 A, 1986, S. V25
- BRANNLAND R.: 1987 International Oxygen Delignification Conference Proceeding, TAPPI Press, Atlanta, p. 59 (1987)
- CAMPBELL A.G.: Ph.D. Dissertation, North Carolina State University, Raleigh, NC (1983)
- CHANG H-M.: Proceeding of 3rd International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry, Stockholm, Schweden, June 16-19 (1986)
- CHANG H-M.: US Patent No: 4 655 926, April 7, 1987
- CHRISTMANN W.: Abwassersituation in der Zellstoffindustrie, WaBoLu 2/1985 ISBN: 0175-4211
- DAVIS J.C.: J.Fish.Res.Rd.Can., 30 (3): 369 (1973)
- DONNINI G.P.: Pulp and Paper Canada 84 (3): T55 (1983)
- EPA Report: 600/3-79-013, U.S. EPA, Athens (1979)
- EPA: Final Development Document for Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Pulp and Paperboard point Source Category, EPA 440/1-82/025 (1982)
- ERIKSSON K-E.: Environ. Sci. Technol., 19 (11): 1086 (1985).
- FITZSIMONS R.: 4th International Biotechnology Conference in Pulp and Paper Industry, Preprint, Mission

- Valley Inn, Raleigh, North Carolina, May 16-19, p 75 (1989).
- FOLKE J.: A Consultant View on the European Environmental Requirements and Enforcement Activities Related to Aqueous Discharges from the Pulp and Paper Industry. Proceedings from the Conference on Environmental Aspects of Pulping Operations and their Wastewater Implications. University of Alberta, Edmonton, July 27-28 (1989)
- GALL R.J.: TAPPI 56 (11): 72 (1973)
- GERMARD U.: 1988 Pulping Conference, TAPPI Press, Atlanta, p.315 (1988)
- GERGOV M.: 1988 Environmental Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, p.443 (1988)
- GIERER J.: The Chemistry of Delignification, Holzforschung Bd.36, 55-64, (1982)
- GOULD M.: U.S. Patent, No 3 531 370, Sept (1970)
- GRATZL J.S.: Roundtable-Gespräch "Wird der Umweltdruck wesentliche Änderungen bei der Zellstofferzeugung bewirken?"; 8.9.89, Graz
- HARDELL H-L.: Part 1: Svensk, Papperstidning, 80 (4): 110 (1977)
- HAKULINEN R.: 1982 International Pulp Bleaching Conference, TAPPI Press, Atlanta, p.97 (1982)
- KRINGSTAD K.P.: Toxic Compounds Formed in Bleaching of Pulp. International Symposium on Wood and Pulping Chemistry (Tsukuba Science City, Japan) Proceedings Vol. 3, 173-178, (1983)
- KRINGSTAD K.P.: Environ. Sci. Technol. 18(8): 236 A (1984)
- KRINGSTAD K.P.: Proceeding of 1988 International Pulp Bleaching Conference, Hyatt Regency, Orlando, FL, June 5-9, p.63 (1988)
- KRINGSTAD K.P.: 84. Hauptversammlung der ZELLCHEMING, 26-29.Juni 1989, Baden-Baden (1989)
- LEACH J.M.: Identification of the Constituents of Kraft Pulping Effluents that are Toxic to Juvenile Coho Salmon. J. Fish Res Board Can., 30 (4), 479-484 (1973)

- LEHTINEN K-J: Disappearance of Bladder-Wrack in the Baltic Sea: Relation to Pulp Mill Chlorate. *Ambio* 17(6), 387-393, (1988)
- LINDSTROM K.: Gas Chromatography- Mass Spectrometry of Chlorophenols in Spent Bleach Liquors. *J. Chromatogr.* 128, 13-26 (1976)
- MEISTER G.: Unveröffentlichte Ergebnisse Lenzing AG, 1989
- MESSNER K.: Österreichische Patentanmeldung, Aktenzahl: A 905/87, XII/CO2F, (1987)
- MESSNER K.: 4th International Biotechnology Conference in Pulp and Paper Industry, Preprint, Mission Valley Inn, Raleigh, North Carolina, May 16-19, p.67 (1989)
- MILSTEIN O.: Second IAWPRC Symposium on Forest Industry Wastewaters, Tampere, Finland, June 9-12, (1987)
- PFISTER K.: *Svensk Papperstidning*, 80(6): 195 (1977)
- RAIZER-NETO E.: 4th International Biotechnology Conference in Pulp and Paper Industry, Preprint, Mission Valley Inn, Raleigh, North Carolina, May 16-19, p.71 (1989)
- RAPSON W.H.: Mutagenicity Produced by Aqueous Chlorination of Organic Compounds. *Bull. Envir. Contam. Toxicol.* 24 (1980) 590-596
- ROGERS I.H.: Identification of Two Chlorinated Guaiacols in Kraft Bleaching Wastewaters. *Identification and Anal. of Organic Pollutants in Water*, L.H. Keith (Herausg), *Ann. Arbor Sci. Publ.* (1976), 625-639
- SALKINOJA-SALONEN M.: Advances in the Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water; Keith, L.H (Herausg), Vol 2., *Ann Arbor Science*, Ann Arbor, p.1131 (1981)
- SHIMADA K-J.: 1985 ISWPC Symposium, Aug. 26-30, Vancouver, British Columbia, Canada (1985), p. 103
- SIXTA H.: Proceedings of 1989 ISWPC, North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, May 22-25, p.387 (1989)

- SJÖSTRÖM L.: Determination of total organic chlorine in spent bleach liquors. Svens Papperstidn. 3 (1982) R7
- SODERGREN A.: Proceeding of the Second IAWPRC Symposium on Forest Industry Wastewaters, June 9-12, Tampere, Finland (1987)
- SSVL-85: Environmental Project. Contact: Swedish Forest Product Research Laboratory, Stockholm, (1985)
- STOCKHOLM, SSVL: Final Report "Environmentally harmonized production of bleached pulp, Stockholm (1982)
- SUNTIO L.R.: A Review of the Nature and Properties of Chemicals Present in Pulp Mill Effluents. Chemosphere, 17 (7), 1249-1290 (1988)
- VOSS R.H.: Chlorinated Organics in Kraft Bleachery Effluents. Paperi Puu 62, (1980), 809-814
- VOSS R.H.: Effect of Hardwood Chlorination Conditions on the Formation of Toxic Chlorinated Compounds. TAPPI 64, (1981), 3, 167-170
- WARTIOVAARA I.: Proceedings of EuCePa Symposium "Environmental Protection in the 90`s, " Helsinki, Finland, May 19-22, p.110 (1986)
- YIN C-F.: Ph.D. Dissertation, North Carolina State University, Department of Wood and Paper Science, Raleigh, 1989.

Dr. H. Sixta
Lenzing AG
4860 Lenzing

ABTRENNUNG VON SCHADSTOFFEN
BEI DER WASSERAUFBEREITUNG
AM BEISPIEL VON MEMBRANVERFAHREN

Dipl.Ing. P. Mace

1. Einleitung

Membranen spielen in der Natur eine wesentliche Rolle bei Stoffwechselfvorgängen. Sie ermöglichen Stoffumsätze und -trennungen ohne Phasenumwandlung bzw. Einsatz von thermischer Energie und bieten somit elegante verfahrenstechnische Aspekte für die industrielle Technik.

Die Anwendung von Membranen in der Wasseraufbereitung basiert zum großen Teil aus der Wasserentsalzung. Sie reicht in ihren Ursprüngen in die 50er Jahre dieses Jahrhunderts zurück und führte ab Mitte der 60er Jahre zum technischen Einsatz.

Die wesentlichen Gebiete umfassen Stoffabtrennungen vom molekularen bis zum Bereich der suspendierten Stoffe im Wasser. Je nach Porengröße bzw. Trennbereichen gliedert man die technischen Membranen in solche für:

- Umkehrosmose und Elektrodialyse
- Ultrafiltration
- Mikrofiltration

Für die Abtrennung von Schadstoffen erscheint generell die Umkehrosmose am besten geeignet, da Stoffe bis herab zu Einzelionen und -molekülen zurückgehalten werden können.

Laut einer Zusammenfassung der IDA (WANGNICK, 1988) sind weltweit mehr als 3000 Anlagen mit einer Gesamtkapazität von rund 3,1 Mio. m³/Tag installiert, die nach dem Prinzip der umgekehrten Osmose (RO) arbeiten. (Die jährliche Steigerungsrate bewegt sich im Bereich von über 10%.)

2. Grundlagen und Prozeßtechnik von Membranverfahren (BAKISH, 1985)

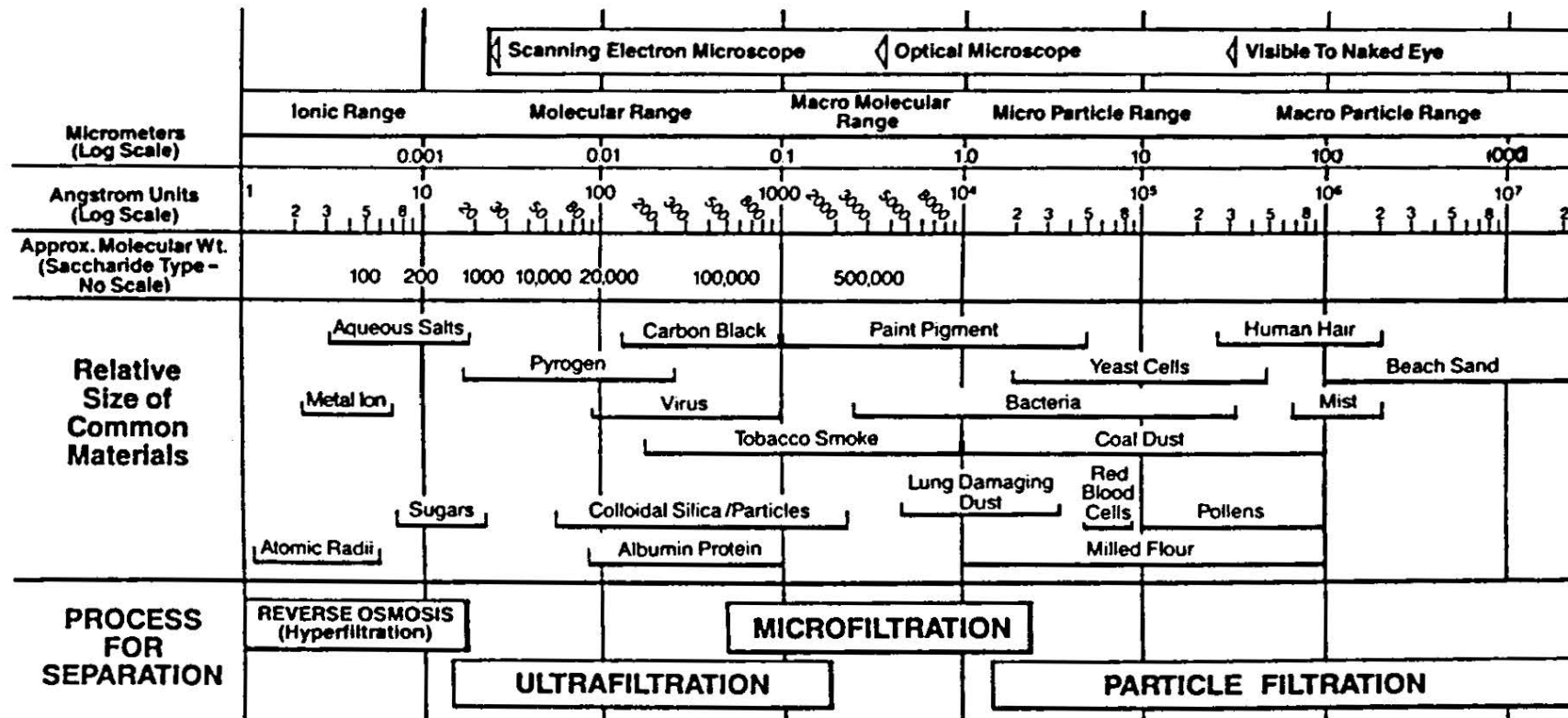
Die Klassierung der in der Wasseraufbereitung angewendeten Membranen erfolgt nach dem Trennbereich einerseits und nach Material und Konfiguration auf der anderen Seite.

Eine Übersicht der Dimensionen zeigt verschiedene Größenordnungen von Stoffen sowie die Trenngrenzen bzw. Anwendungsbereiche der wichtigsten Membranverfahren (Abb.1).

Der Bereich der Mikrofiltration erstreckt sich über nominelle Porengrößen von etwa 0,02 - 0,8 µm; die Abtrennung von Partikeln erfolgt je nach Membrantype von ca. 0,08 - 1,2 µm an; typische Betriebsdrücke liegen zwischen 1 - 5 bar. Der Einsatz erfolgt zur Klarfiltration von Prozeßlösungen und zunehmend auch von Wasser und Abwasser.

Im Gegensatz zu herkömmlichen Filtrationsmethoden arbeitet die Mikrofiltration kontinuierlich nach dem Querstromprinzip ("crossflow-Technik"); es entfallen somit periodische Rückspülvorgänge und Reinigungsmaßnahmen.

FILTRATION SPECTRUM



013

Abb. 1

In der Ultrafiltration werden Membranen mit Porengrößen zwischen ca. 0,002 und 0,025 μm angewendet, bei Betriebsdrücken zwischen 1,5 - 7 bar.

Die Trenngrenze (MWC, "molecular weight cut off") liegt im allgemeinen zwischen Molekulargewichten von 1000 bis 100.000, bezogen auf die Referenzsubstanz PEG (Polyäthylenglykol).

Die wesentlichen Anwendungsgebiete der Ultrafiltration in der Wasser- und Abwasseraufbereitung erstrecken sich auf die Abtrennung von kolloiden Stoffen, Farbstoffen und anderen höhenmolekularen Organika wie etwa Huminsäuren oder Ligninsulfonsäuren, ferner von chelatisierten Metallen (Eisen, Mangan), Silikat und Bakterien.

Die Abtrennung von Stoffen erfolgt im wesentlichen aufgrund ihrer Größe bzw. des Molekulargewichts.

Die Ultrafiltration gehört somit zu den klassischen "Filtrationsverfahren". Die angewendete Filtrationstechnik ist vielfach das "cross-flow"-Prinzip, d.h. die zu filtrierende Lösung strömt an der Membran entlang und die abzuscheidenden Stoffe konzentrieren sich an der Membranoberfläche, während das Filtrat senkrecht zur Fließrichtung durch die Membran hindurchtritt.

Nachdem der Konzentrierungsprozeß zu Ausfällungen oder Destabilisierung von Kolloidlösungen führen kann, ist es äußerst wichtig, ausreichende An- und Abströmbedingungen einzuhalten, um ein Verblocken der Membran zu verhindern.

Diese Bedingungen können etwa durch eine Zirkulationsströmung mit Hilfe einer internen Umwälzung erreicht werden ("semi-closed loop"-Verfahren), sofern die Hauptströmung nicht ausreichende Turbulenz liefert. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, im "batch-Verfahren" zu arbeiten und die Rohlösung solange an der Membran vorbei zu führen, bis der gewünschte Konzentrationseffekt erreicht ist.

Diese Verfahren werden besonders bei der Abtrennung von wertvollen Inhaltstoffen verwendet, etwa in der präparativen pharmazeutischen Technik oder in der Lebensmittelaufbereitungstechnik.

Die umgekehrte Osmose (Reversosmose) benützt die Eigenschaft spezieller Membranen, gelöste Stoffe zurückzuhalten, während das Lösungsmittel - im allgemeinen Wasser - durch die semipermeable Membran hindurchtritt (Abb.2).

Im Gegensatz zu Mikro- und Ultrafiltration handelt es sich bei der Umkehrosmose nicht mehr um einen reinen Filtrationsvorgang, da ja gelöste Stoffe von der gleichen Größenordnung wie das Lösungsmittel Wasser aus ihrer wässrigen Lösung abgetrennt werden. Der Vorgang wird am ehesten mit einem Lösungsdiffusionsmodell oder einem Sorptions-/Kapillarmechanismus beschrieben.

Der technische Durchbruch des Verfahrens basiert auf Forschungsvorhaben aus den 50ern dieses Jahrhunderts zur Wasserentsalzung. Brauchbare Membranen für die Wasserentsalzung wurden zuerst aus Zelluloseazetat und dessen Derivaten durch Gießen und anschließendes "Tempern" erzeugt, was zur teilweisen molekularen Ausrichtung in der Grenzschicht führt.

RO - PRINCIPLE

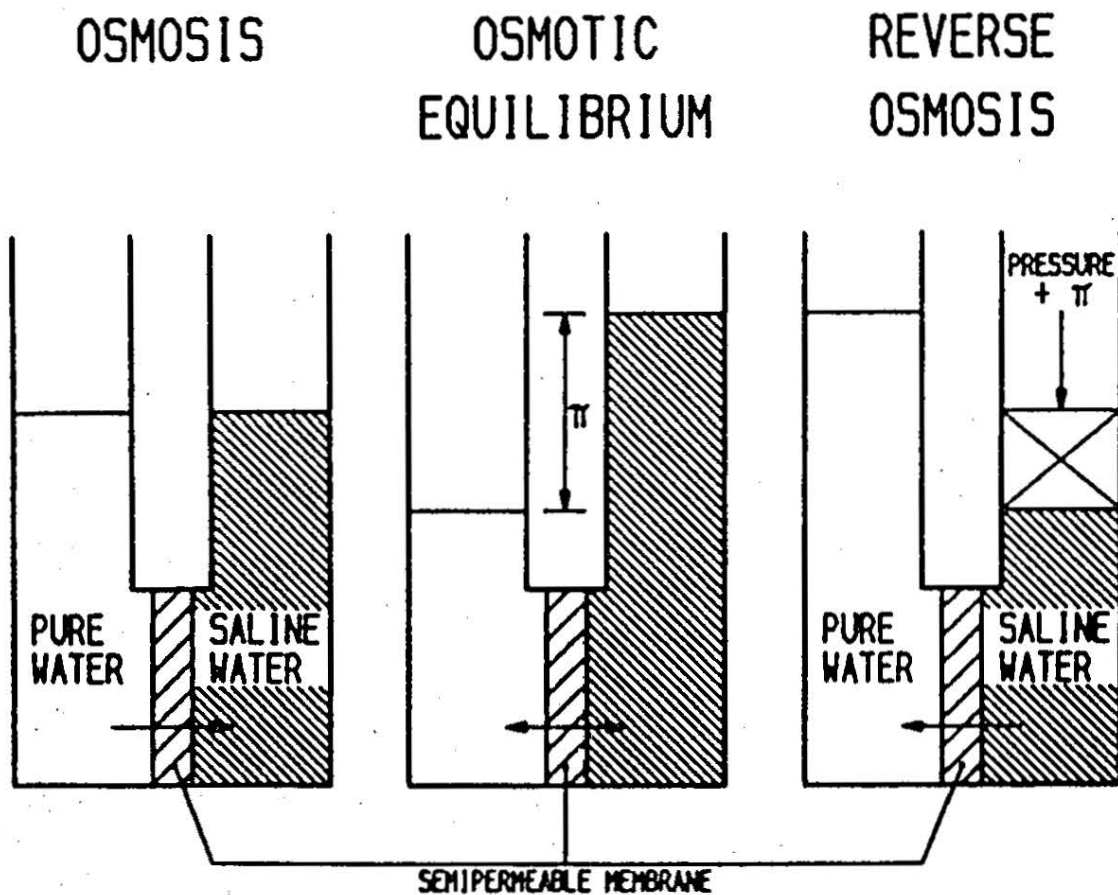


Abb. 2

Die ersten Membranen wurden als Flachmembranen ausgeführt, d.h. in Anlehnung an die Filterpressen in Form von Platten/Rahmen-Konstruktionen (Abb.3). Diese haben jedoch den Nachteil, daß nur wenig Filterfläche pro Volumen unterzubringen ist, was die Kosten des "Moduls" (Membrankonstruktion plus Druckbehälter) erhöht. Die Platten/Rahmen-Konfiguration wird jedoch auch heute noch angewendet, wo eine gute Zugänglichkeit der Membran, etwa zum mechanischen Reinigen oder zum Zwecke der Sterilisierung in der Lebensmittelverarbeitung (Milchindustrie), erforderlich ist.

Einen weiteren Typus der Flachmembranen stellen die Spiralwickелеlemente dar (Abb.4). Sie wurden ab ca. 1965 zur Serienreife gebracht und laufend weiterentwickelt, zuletzt in Form der Dünnfilm-Komposit-Elemente, wobei Trägerschichten von Polyestergerewebe (120 - 125 μm) und Polysulfon (40 - 50 μm) die eigentliche Membran tragen (Schichtdicke unter 0,25 μm). Diese dünne, aber dichte Membran bestimmt den Durchgangswiderstand und somit den Durchfluß ("flux").

Im Mittel beträgt dieser bei Umkehrosomosemembranen übrigens etwa 25 - 75 l/m²,h - bei Ultrafiltrationsmembranen können Werte bis über 100 l/m²,h erreicht werden.

Vergleich verschiedener Membrankonfigurationen

	P+F	TUB	SW	HFF
Packungsdichte (m ² /m ³)	100-400	70-100	≈700	bis 8000
Länge eines Elements (m)	-	1,20	1,0-1,5	1,0
Länge eines Moduls (m)	-	3,6	4-6	1-2

PLATE UND FRAME SYSTEM

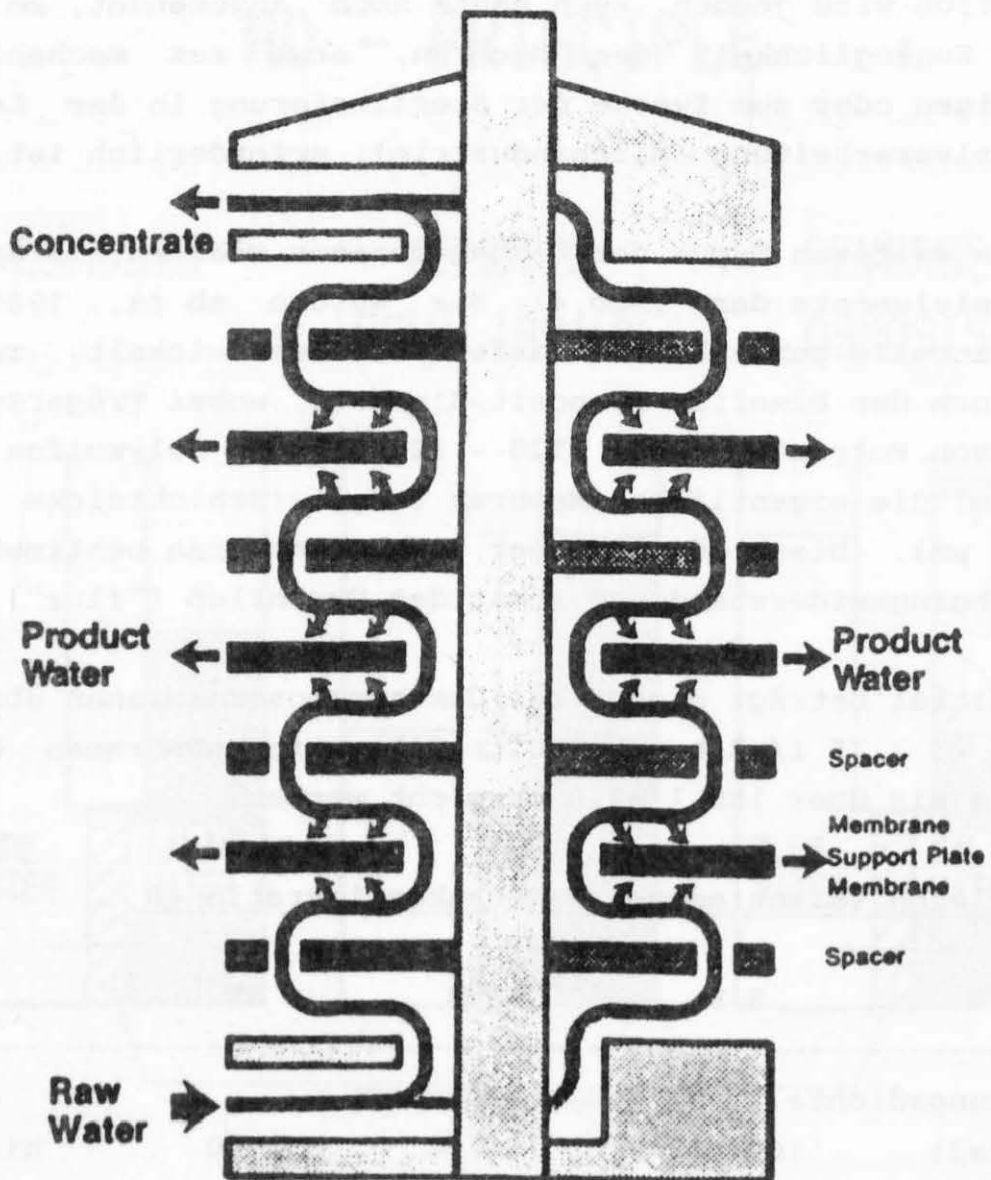
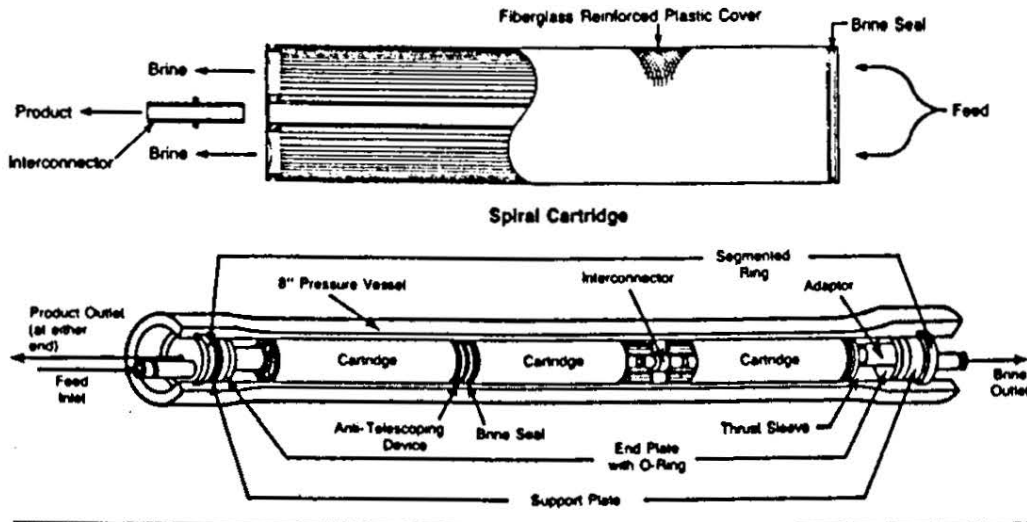


Abb. 3

SPIRAL WOUND SYSTEM

Spiral Wound Assembly



Spiral Wound Cartridge

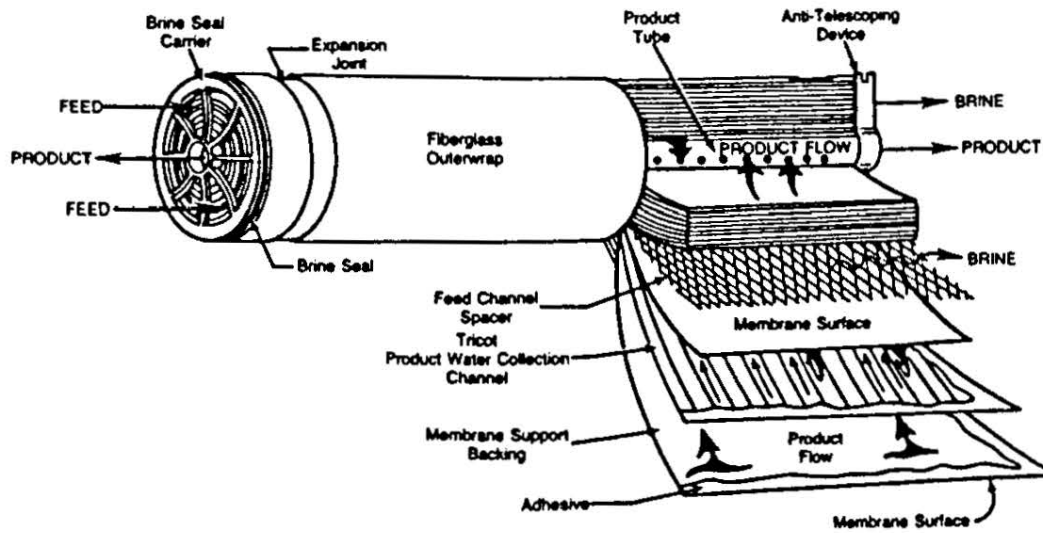


Abb. 4

	P+F	TUB	SW	HFF
Durchmesser eines Elements (m)	-	0,1-0,2	0,1-0,2 (0,3)	0,1-0,2 (0,3)
Konzentrations- polisations- effekte	±	±	++	-

P+F = Platten/Rahmen-Konstruktion

TUB = Schlauchmembranen

SW = Spiralwickelmembranen

HFF = Hohlfasermembranen

Als Materialien für Umkehrosmosemembranen wurden neben den erwähnten Zelluloseazetaten anorganische (ZrO₂, Al₂O₃, Glas etc.) und organische Materialien (Polyamide, Polyester, -sulfone, -furane, -benzimid, -azolone, -vinyle, -äthylene, -propylene, -phtalate etc.) getestet und angewendet.

Verbreitete Anwendung haben auch Schlauch- und Hohlfaserkonfigurationen gefunden, die ebenfalls in den 60ern entwickelt wurden (Abb. 5). Schlauchmembranen werden dort verwendet, wo es auf gute Zugänglichkeit der Membranen und zufriedenstellende Packungsdichte ankommt, etwa im Biotechnik-, Pharma- und Lebensmittelbereich (Trennungen bei Prozeßlösungen, Konzentrieren, Reinigen und Entfärben von Produkten wie Fruchtsaft, Bier, Wein etc.) sowie in der Abwassertechnik.

TUBULAR SYSTEM

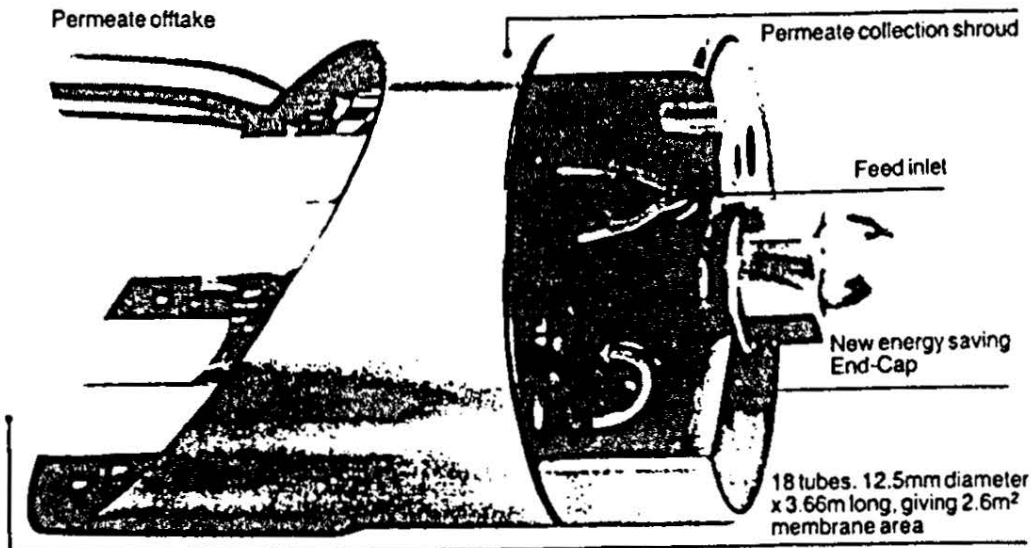
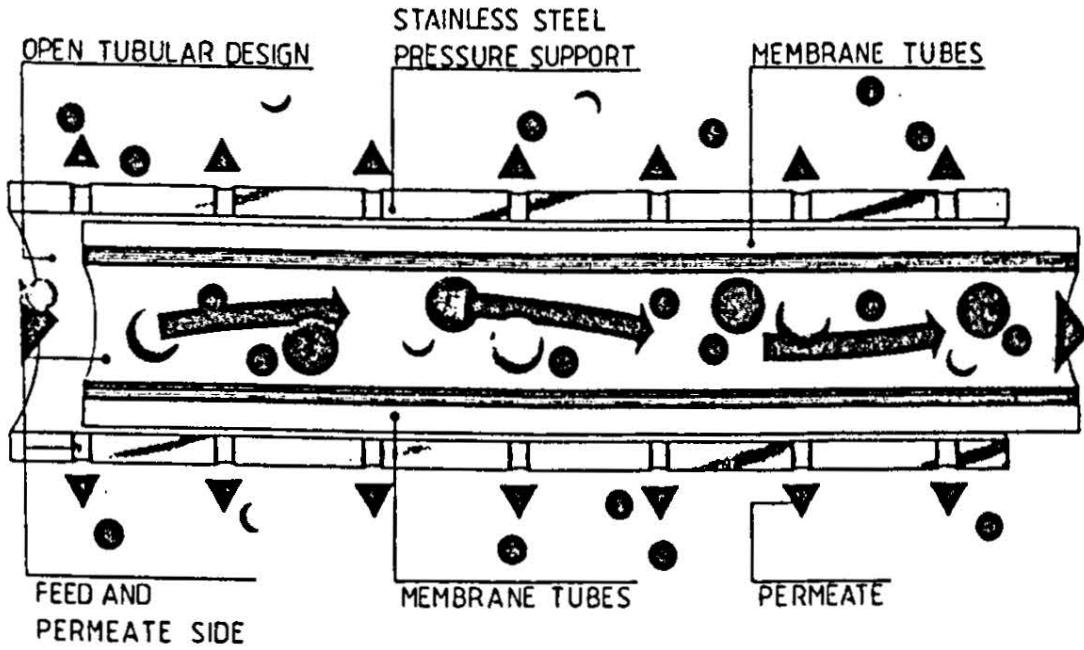


Abb. 5

Hohlfasermembranen, zumeist aus Zelluloseazetaten oder Polyamiden gefertigt, datieren in ihren Ursprüngen aus den frühen 1970ern (Abb.6). Sie weisen die höchste Packungsdichte auf, sind jedoch gegen Verschmutzungen am meisten empfindlich, da die haarfeinen Fasern (Durchmesser außen 100-150 μm , innen 40-100 μm) zu Tausenden gebündelt und schwer oder gar nicht zugänglich und damit zu spülen oder zu reinigen sind.

In der Wasseraufbereitung wurden Umkehrosomemembranen anfangs zur Entsalzung von Brack- und Meerwasser eingesetzt, wo sie inzwischen den Stand der Technik repräsentieren (Abb.7). Besonders auf dem Gebiet der Meerwasserentsalzung haben sie die Verdampfungs- und Destillationsverfahren weitgehend verdrängt, da sie weniger Energie benötigen und auch bei Investitions- und Betriebskosten niedriger liegen. Diese und andere Vorteile wie flexibler, einfacher und leicht automatisierbarer Betrieb haben dazu geführt, daß Membrananlagen inzwischen den Stand der Technik in diesem Bereich der Trenntechnik darstellen. Die Anlagenleistungen erstrecken sich vom Labormaßstab bis zu industriellen Großanlagen: alleine das Yuma-Projekt in den USA zum Beispiel, zur Entsalzung eines durch landwirtschaftliche Extensivnutzung versalzten Flusses, hat zur Installation einer Entsalzungsanlage mit einer Kapazität von mehr als 300.000 m^3/Tag geführt.

HOLLOW FINE FIBRE SYSTEM

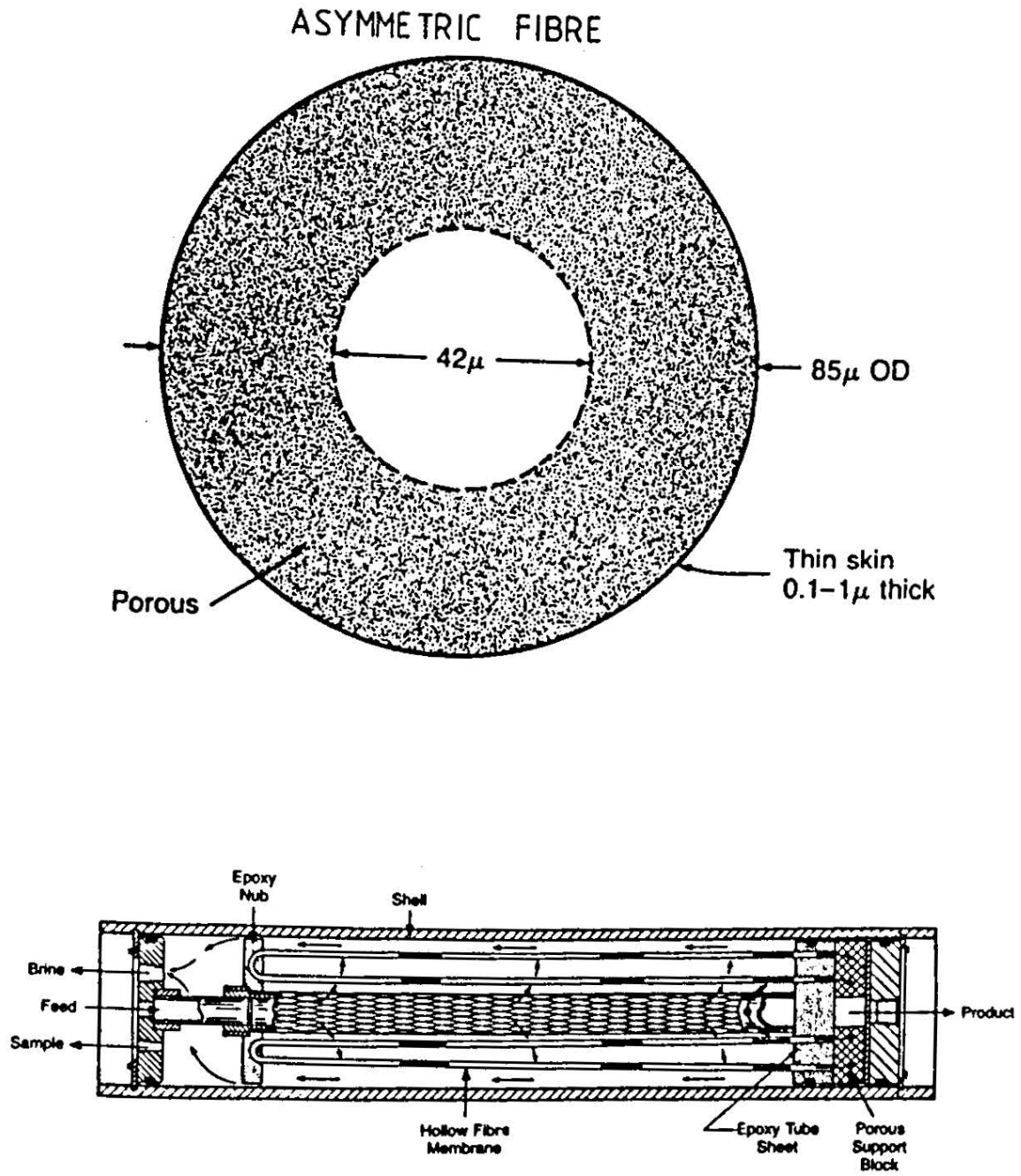


Abb. 6

FLWSHEET

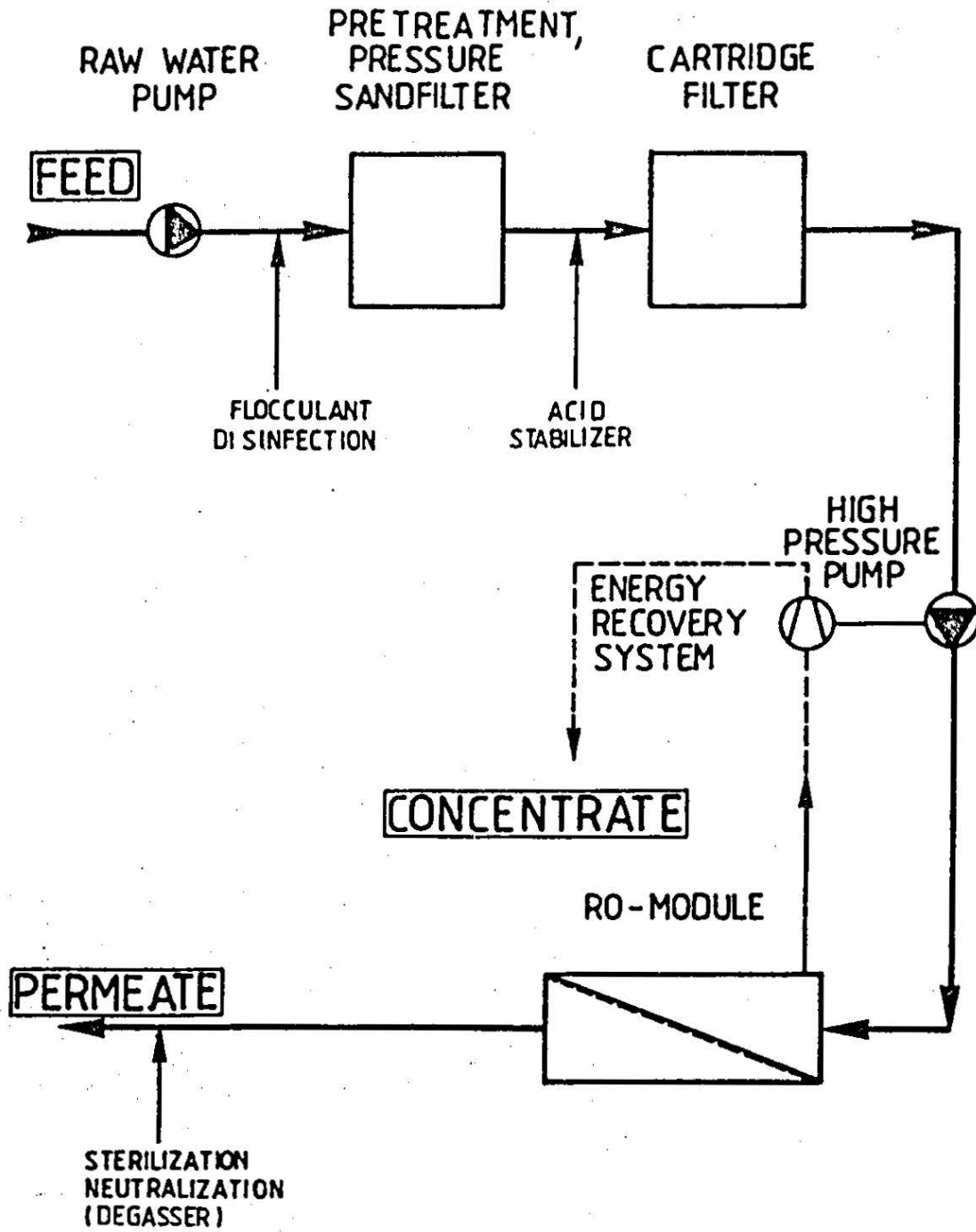


Abb. 7

Der ökonomische hat neben dem technischen Aspekt von RO-Entsalzungsanlagen einen wesentlichen Einfluß auf den Einsatz in der Praxis. Im Bereich der Brackwasserentsalzung und Wasseraufbereitung rechnet man zur Zeit mit Investitionskosten im Bereich von 700,-- bis 4.000,-- S/m³, Tag installierter Betriebsleistung und einem Wasserpreis (inkl. Amortisation und Betriebskosten) von 1,0 bis 10,0 S/m³, je nach Anwendungszweck. Die große Bandbreite ergibt sich im wesentlichen aus den Betriebskosten und hier insbesondere aus den Stromkosten für die Druckerhöhungspumpen, die zwischen 3 und 40 bar arbeiten, je nach Salzgehalt bzw. Verfahrensbedingungen.

3. Schadstoffabtrennung mit Membranen

Anhand von einigen Beispielen seien die Möglichkeiten aufgeführt, die sich durch den Einsatz von Membranen in der Wasseraufbereitung ergeben:

3.1. Trihalomethanbildner (THMFP) (TAYLOR, 1987 / McCARTY, 1983 / REINHARD, 1986 / CONLON, 1985 / TAYLOR, 1987 / URANO, 1983 / EMGERHOLM, 1983 / EMGERHOLM, 1983)

Im Zuge der Anwendung von Halogenen, meist Chlor oder Chlorverbindungen, zur Trinkwasserdesinfektion wurde erkannt, daß nicht nur Bakterien und Viren mehr oder weniger weitgehend abgetötet werden, sondern sich auch mit organischen Inhaltsstoffen Reaktionen ergeben, die zur Bildung von bedenklichen "Trihalomethanen" THM führen.

Die Vorläufer ("precursors") dieser Verbindungen können zum Beispiel aus der Familie der Humin- oder Fulvinsäuren stammen, beides natürliche Abbauprodukte im Boden. Soweit sie Molgewichte über etwa 1000 aufweisen, können sie mit konventionellen Verfahren (Fällung mit Eisen- oder Aluminiumsalzen, Kalkentkarbonisierung) meist ausreichend entfernt werden.

Die besonders gefährlichen Vorläufer von THM's mit einem Molgewicht unter 1000 können mit diesem Verfahren jedoch nur schlecht oder gar nicht eliminiert werden. In diesem Fall hat der Einsatz von Umkehrosomemembranen, zuerst in Versuchsanlagen und nun im großen Maßstab in den USA, gute Erfolge gebracht. Der Rückhalt von Organika war dabei anfangs nur ein willkommener Nebeneffekt, da die sogenannten Enthärtungsmembranen ("softening membranes") in erster Linie zur Reduzierung der Härtebilder und des Salzgehaltes im typischen harten und salzhaltigen Grundwasser Floridas eingesetzt wurden.

Diese Membranen stellen eine Weiterentwicklung der Standard-Brackwassermembranen dar; sie arbeiten in einem typischen Druckbereich von 3,5 - 5 bar und sind eigentlich im Zwischenbereich von Ultrafiltration und Umkehrosomose einzuordnen. Sie sind charakterisiert durch flux-Raten von etwa 50 l/m²,Tag und Rückhalteraten von >99 % für Organika mit einem Molgewicht von > 100-150, >90 % für zweiwertige Ionen (Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, So₄⁻⁻) und 20-60% für einwertige Ionen. Typische, praktische Werte für den Rückhalt von THMFP liegen bei 96 %, für DOC und Farbe bei 90 bzw. 97 % (Ausgangskonzentrationen: 32 - 961 µg/l THMFP). Die Gesteungskosten, basierend auf der Hochrechnung von Versuchsergebnissen mit Pilotanlagen, betragen ca. 6,60 S/m³ Trinkwasser, sind also durchaus vergleichbar mit konventionellen Prozessen.

3.2. Pestizide (WALDEN, 1981 / DARVEAU, 1989 / CANADA ENVIRONMENT, 1984)

Ähnlich wie in 3.1., werden auch Pestizide weitgehend durch geeignete Membranen zurückgehalten.

Eine Auswahl von Pestiziden und deren Rückhalteraten gibt folgende Liste:

Stoff	Konzentration (mg/l)	Rückhaltung (%)	WHO- Grenzwert
Endrin	6,8	80	NA
Lindan	0,06	85-90	3 µg/l
Methoxychlor	0,03	90	30 µg/l
Toxaphene	0,05	90	NA
PCB's	0,11	≈80-85	NA
2,4-D	0,20	86	100 µg/l
2,4,5-TP	0,09	85-90	NA
Malathion (zur Referenz)	100	96	-

3.3. Nitrate (ROHMANN + SONTHEIMER, 1985 / CLIFFORD, 1983 / RAUTENBACH, 1984)

Nitrate im Grundwasser sind durch extensive Stickstoffdüngung vielerorts ein Problem geworden, das bisher nur unzulänglich in den Griff bekommen wurde.

Biologische Abbauverfahren sind zwar nitratspezifisch, jedoch im Bereich der Trinkwassertechnik nicht ganz unbedenklich wegen möglicher Austragung von Organismen bzw. deren Stoffwechselprodukten.

In speziellen Fällen, wo etwa neben der Nitrateliminierung noch eine Enthärtung und der Rückhalt von z.B. Pestiziden wünschenswert sind, kann man mit Vorteil Membranverfahren anwenden.

Durch eine Pilotstudie der Fa. Hydrotechnik wurden folgende Vorteile aufgezeigt:

- Je nach Rohwasserzusammensetzung wird ein Nitratrückhalt von 60-90 % erreicht, sodaß der Grenzwert von 50 bzw. 25 mg/l NO_3 erreicht bzw. unterschritten werden kann.
- Der Rückhalt für Härtebildner liegt zwischen 50 - 80 %, jener für Pestizide wie Atrazin bei >90 %.
- Der Prozeß wird kontinuierlich geführt und erfordert keine periodischen Regenerations- oder Reinigungsschritte.
- Das Abwasser (Konzentrat), etwa 10-15 % des zu behandelnden Rohwassers, enthält lediglich die im Rohwasser vorhandenen Stoffe in aufkonzentrierter Form. Es kann einfach entsorgt werden, z.B. durch Einleiten in eine bestehende biologische Abwasserreinigung, wo das Nitrat in einer Stufe der Denitrifizierung abgebaut wird, oder durch weitere Aufkonzentrierung und Verwertung der Inhaltsstoffe als Dünger.
- Durch den Einsatz moderner Niederdruckmembranen können die Betriebskosten minimal gehalten werden, sodaß Trinkwassergestehungskosten von 2,-- bis 4,-- S/m³ erzielt werden.

3.4. Schwermetalle, radioaktive Stoffe (ARGO, 1979 / KRUG, 1989 / SLATER, 1983 / WHITTAKER, 1985 / APPLICATION BULLETIN, 1989)

Diese Stoffe treten in erhöhten Konzentrationen vereinzelt im Grundwasser und häufiger im Oberflächenwasser auf. Bedingt durch ihre z.T. hohe Toxizität bzw. durch immer niederere Grenzwerte ist es nötig, sie in die Aufbereitungstechnik für Trinkwasser einzubeziehen.

Erste Erfahrungen mit der Aufkonzentrierung aus Spüllösungen mit Gehalten im g-mg/l -Bereich wurden schon im Beginn der Membrantechnik gewonnen.

Eine weitere Anwendung ergab sich in der Behandlung von kommunalem Abwasser zum Zweck der Wasserwiedergewinnung: Pilotstudien und Feldversuche ergaben außerordentlich gute Ergebnisse in Bezug auf den Rückhalt von Schwermetallen.

In der Orange Counter Water Factory 21, einer der ältesten und größten Anlagen zur Wiedergewinnung von Trinkwasser aus kommunalem Abwasser, wurden z.B. in Versuchen im Jahre 1979 folgende Rückhalteraten erzielt:

	Zulaufkonz. ($\mu\text{g/l}$)	Rückhalt (%)
Cadmium	10,0	96
Kupfer	34	73
Blei	2,4	50

Neue Kompositmembranen lassen für Arsen, Barium, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Selen, Silber und Zink Rückhalteraten von etwa 95 % erwarten. Ähnliche Werte wurden in der Behandlung von Ausschwemmwasser von Deponien erhalten, wobei auch für TOC, TOX und BSB Rückhalteraten von >98 % erreicht wurden.

Für die Dekontaminierung von radioaktivem Kühlwasser wurden Membranen der Nanofiltrationsklasse eingesetzt, die Antimon vom borhaltigen Kreislaufwasser trennen sollten. Die entsprechenden Rückhalteraten in einer Pilotanlage sind im folgenden aufgelistet:

Substanz	Rückhaltung (%)
Borsäure	3
(Zulauf 1300 mg/l)	
Co ⁵⁸	84,5
Co ⁶⁰	87,9
Sb ¹²⁴	>99
Cs ¹³⁴	57
Mn ⁵⁴	86,2
Xe ¹³³	58,8

Die Zulaufkonzentrationen der angeführten Substanzen lagen im niederen mg/l -Bereich.

Die angeführten Ergebnisse zeigen, daß mit der Membrantechnik ein Instrument zur Verfügung steht, das eine weitestgehende Eliminierung von Schwermetallen und radioaktiven Stoffen aus Abwasser und Trinkwasser ermöglicht.

4. Zusammenfassung

Anhand von ausgewählten Beispielen wurde aufgezeigt, daß Membranen geeignete Instrumente sind, um Schadstoffe in der Wasseraufbereitung abzutrennen.

Fortschritte in der Polymerentwicklung bzw. in der Anwendung geeigneter anorganischer Stoffe für Membranen ermöglichen die maßgeschneiderte Herstellung verschiedener Membranen für den jeweiligen Anwendungszweck.

In der Trinkwasseraufbereitung liegt die Hauptanwendung nach wie vor in der Brack- und Meerwasserentsalzung, wobei bisher lediglich als Nebeneffekt die Abtrennung von Schadstoffen wie Bakterien, Viren, div. Kolloiden und organischen Stoffen im allgemeinen erfolgte.

Diese Charakteristik von Membranen, die dafür auch maßgeschneidert werden können, wird nun zunehmend in der Trinkwasseraufbereitung verwendet: Schadstoffe wie zum Beispiel Pestizide, Trihalomethanbildner, Schwermetalle oder radioaktive Substanzen werden weitestgehend zurückgehalten, die Restgehalte reichen zum Teil bis zu den Nachweisgrenzen.

Membranverfahren bieten im Betrieb die Vorteile eines kontinuierlichen Prozesses, dazu einfache Automatisierungsmöglichkeiten, modulartigen Aufbau mit hoher Flexibilität und einfacher Erweiterung in Ausbaustufen, sowie niedere Betriebs- und Personalkosten. Für die Zukunft verspricht der Einsatz von gezielt entworfenen Membranen eine Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten unter Minimierung der Betriebskosten.

5. Literatur

APPLICATION BULLETIN: Desalination Systems, Inc., 2/1989

ARGO et al: Final report of Orange County Water Factory
21, Vol I, 1979

BAKISH R.: Theory and Practice of Reverse Osmosis,
IDA Publication, 1985

CANADA Environment and Memtek Study, 1984

CLIFFORD, D. und LIN, C.C.: Ion Exchange and Membrane
Process for Nitrate Removal from Water,
Proceedings "ASCE Speciality Conference",
Boulder, Colorado, 1983

CONLON WJ.: Pilot Field Test Data for Prototype Ultra-Low
Pressure Reverse Osmosis Elements, Proc.
Second World Congress on Desalination and
Water Reuse, Vol 3, Intl. Desalination Assn.,
1985

DARVEAU: Rejection of Pesticides, 1989 (private Mitteilun-
gen)

EMGERHOLM et al: A Non-Linear Regression Model Linking Raw
Water Characteristics to THM Concentrations in
Drinking Water, Proceedings of the 1983
American Chemical Society National Conference,
1983

- EMGERHOLM et al: An Empirical Model for Predicting Chloroform Formation from Humic and Fulvic Acids, Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects, Vol. 4, (R.L. Jolley et al, editors), Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich., 1983
- KRUG T.A.: 24 Preliminary Assessment of a Microfiltration-/Reverse Osmosis Process for the Treatment of Landfill Leachate, 43rd Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, 1989 Lewis Publishers, Inc., Chelsea, Michigan, 1989
- MCCARTY et al: Removal of Trace Organics by Reverse Osmosis, Proc. 1983, AWWA Ann. Conf., Las Vegas, 1983
- RAUTENBACH et al: Umkehrosmose zur Nitratentfernung, DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 105, 1984
- REINHARD et al: Removing Trace Organics by Reverse Osmosis Using Cellulose Acetate and Polyamide Membranes, Jour. AWWA, 1986
- ROHMANN + SONTHEIMER: Nitrat im Grundwasser, DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, 1985
- SLATER et al: Treatment of Landfill Leachates by Reverse Osmosis, Environmental Progressk Vol. 2, No. 4, 1983
- TAYLOR J.S. et al: Applying Membrane Processes to Groundwater Sources for Trihalomethane Precursor Control, Journal AWWA, 1987

- TAYLOR J.S. et al: Cost and Performance Evaluation of
In-Plant Trihalomethane Control Techniques,
USEPA/600/2-85/138, 1986
- URANO K. et al: Empirical Rate Equation for Trihalomethane
Formation with Chlorination of Humic Sub-
stances in Water, Water Resources, 17:12:1797,
1983
- WALDEN WGL: Abcor Study, Aiche National Meeting, Houston,
1981
- WANGNICK K.: 1988 IDA Worldwide Desalting Plants Inventory
Wangnick Consulting, 1988
- WHITTAKER et al: Reverse Osmosis at the Gloucester Land-
fill, Proceedings of the Technical Seminar on
Chemical Spills, Environment Canada, 1985

Dipl.Ing. Peter MACE
Hydrotechnik Ges.mbH.
Alpenstraße 54
Postfach 14
A-5033 Salzburg

WIENER MITTEILUNGEN
WASSER - ABWASSER - GEWÄSSER

Eine von den Wasserbauinstituten an
der Technischen Universität Wien,
den Instituten für Wasserwirtschaft der
Universität für Bodenkultur und
dem Österreichischen Wasserwirtschaftsverband
herausgegebene Schriftenreihe

Band Nr.:		Preis ÖS
1	Kresser, W.: Das Wasser (1968)	vergriffen
2	Breiner, H.: Die Gesetzmäßigkeiten der stationären Flüssigkeitsströmung durch gleichförmig rotierende zylindrische Rohre (1968)	200,--
3	von der Emde, W.: Abwasserreinigung - Grundkurs (1969)	vergriffen
4	4. Seminar ÖWWV, Raach 1969 Abwasserreinigungsanlagen Entwurf-Bau-Betrieb (1969)	vergriffen
5	5. Seminar ÖWWV, Raach 1970 Zukunftsprobleme der Trinkwasser- versorgung (1970)	vergriffen
6	6. Seminar ÖWWV, Raach 1971 Industrieabwässer (1971)	vergriffen
7	7. Seminar ÖWWV, Raach 1972 Wasser- und Abfallwirtschaft (1972)	vergriffen
8	Schmidt, F.: Das vollkommene Peilrohr (Zur Methodik der Grundwasser- beobachtung) (1972)	250,--
9	Doleisch, M.: Über die Auswertung von Abflußmessungen auf elektronischen Rechenanlagen Pruzinsky, W.: Über die Anwendung von radioaktiven Tracern in der Hydrologie (1972)	250,--
10	1. Hydrologie-Fortbildungskurs Hochschule für Bodenkultur (1972)	vergriffen

Band Nr.:		Preis Ös
11	Gutknecht, D.: Vergleichende Untersuchungen zur Berechnung von HW-Abflüssen aus kleinen Einzugsgebieten (1972)	vergriffen
12	8. Seminar ÖWWV, Raach 1973 Uferfiltrat und Grundwasser- anreicherung (1973)	270,--
13	von der Emde W., Fleckseder H., Huber L., Viehl K.: Zellstoffabwässer - Anfall und Reinigung (1973)	vergriffen
14	2. Hydrologie-Fortbildungskurs 1973 Hochschule für Bodenkultur (1973)	vergriffen
15	9. Seminar ÖWWV, Raach 1974 Neue Entwicklungen in der Abwassertechnik (1973)	vergriffen
16	von der Emde, W.: Praktikum der Kläranlagentechnik (1974)	vergriffen
17	Behr, O.: Stabilitätsuntersuchung von Abfluß- profilen mittels hydraulischer Methoden und Trendanalyse (1974)	250,--
18	3. Hydrologie-Fortbildungskurs 1975 Universität für Bodenkultur (1975)	180,--
19	1. Hydrologisches Seminar des ÖWWV 1976 Institut für Wasserwirtschaft, Universität für Bodenkultur (1976)	180,--
20	11. Seminar ÖWWV, Raach 1976 Abfall- und Schlammbehandlung aus wasserwirtschaftlicher Sicht (1976)	vergriffen
21	2. Hydrologisches Seminar des ÖWWV 1977 Institut für Hydraulik, Technische Universität Wien (1977)	300,--
22	12. Seminar ÖWWV, Raach 1977 Abwasserreinigung in kleineren Verhältnissen (1977)	350,--
23	Baron W., Heindl W., Behr O., Reitinger J.: Methoden zur rechnerischen Behandlung von Grundwasserleitern (1977)	200,--

Band Nr.:		Preis ÖS
24	Begert, A.: Ein Beitrag zur Reinigung des Abwassers eines Chemiefaserwerkes eines chemischen Betriebes und einer Kokerei (1978)	vergriffen
25	Kroiss, H.: Ein Beitrag zur Reinigung von Zuckerfabriksabwasser (1978)	vergriffen
26	Gutknecht, D.: Methoden der hydrologischen Kurzfristvorhersage (1978)	300,--
27	13. Seminar ÖWWV, Raach 1978 Wasserversorgung-Gewässerschutz (1978)	vergriffen
28	14. Seminar ÖWWV, Raach 1979 Industrieabwasserbehandlung - Neue Entwicklungen (1979)	400,--
29	Frischherz, H.: Probleme der Uferfiltration und Grundwasseranreicherung mit besonderer Berücksichtigung des Wiener Raumes (1979)	vergriffen
30	Beiträge zur Hydraulik, Gewässerkunde und Wasserwirtschaft: o.Univ.-Prof.DDr. Werner Kresser zum 60. Geburtstag (1979)	350,--
31	Schügerl, W.: Grundwasserzuströmungsverhältnisse zu Horizontalfilterrohrbrunnen (1980)	200,--
32	3. Hydrologisches Seminar des ÖWWV 1980 Institut für Wasserwirtschaft, Universität für Bodenkultur (1980)	350,--
33	Kulturtechnik und Wasserwirt- schaft heute (1) (1980)	vergriffen
34	15. Seminar ÖWWV, Raach 1980 Behandlung und Beseitigung kommunaler und industrieller Schlämme (1980)	350,--
35	Usrael, G.: Faktoren, die die Inaktivierung von Viren beim Belebungsverfahren beeinflussen beeinflussen (1980)	250,--
36	Flögl, W.: Vergleichende Kostenuntersuchungen über das Belebungsverfahren (1980)	350,--

Band Nr.:		Preis ÖS
37	Ruider, E.: Ein Beitrag zur Reinigung und Geruchsfreimachung von Abwasser aus TK-Verwertungsanstalten (1980)	350,--
38	Schiller, G.: Wasserwirtschaftliche Probleme der Elektrizitätserzeugung (1981)	Restbestände
39	Kulturtechnik und Wasserwirtschaft heute (2) (1981)	400,--
40	16. Seminar ÖWWV, Raach 1981 Wasseraufbereitung und Abwasserreinigung als zusammengehörige Techniken (1981)	350,--
41	Kurs 1: Filterbrunnen zur Erschließung von Grundwasser (1981)	400,--
42	Kirnbauer, R.: Zur Ermittlung von Bemessungshochwässern im Wasserbau (1981)	300,--
43	Institut für Wasserwirtschaft: Wissenschaftliche Arbeiten (1981)	350,--
44	Kulturtechnik und Wasserwirtschaft heute (3) (1981)	350,--
45	Kurs 2: Verbundwirtschaft in der Wasserversorgung (1982)	400,--
46	Stalzer, W.: Gewässerschutzplanung, deren Umsetzung und Zielkontrolle im Einzugsgebiet des Neusiedler Sees (1982)	350,--
47	17. Seminar ÖWWV, Ottenstein 1982 Wechselwirkung zwischen Planung und Betrieb von Abwasserreinigungsanlagen. Erfahrungen und Probleme (1982)	400,--
48	Kleinwasserkraftwerke, Notwendigkeit und Bedeutung Flußstudien: Schwarza, Kleine Ybbs, Saalach (1982)	440,--
49	Beiträge zu Wasserversorgung, Abwasserreinigung, Gewässerschutz und Abfallwirtschaft o.Univ.-Prof.Dr.-Ing. W. v. d. Emde zum 60. Geburtstag (1982)	440,--

Band Nr.:		Preis ÖS
50	Kulturtechnik und Wasserwirtschaft heute (4) (1982)	vergriffen
51	18. Seminar ÖWWV Ottenstein 1983 Sicherung der Wasserversorgung in der Zukunft (1983)	vergriffen
52	ÖWWV-Kurs 3, 1983 Thermische Beeinflussung des Grundwassers (1983)	350,--
53	Fortbildungskurs des ÖWWV 1984 "Planung und Betrieb von Regentlastungen" (1984)	vergriffen
54	19. Seminar ÖWWV, Gmunden 1984 Sonderabfall und Gewässerschutz (1984)	vergriffen
55	Naturnahes Regulierungskonzept "Pram" (1984)	360,--
56	Fortbildungskurs des ÖWWV 1985 "Blähschlammprobleme beim Belebungsverfahren" (1984)	vergriffen
57	ÖWWV-Kurs 4, 1985 Chemie in der Wassergütewirtschaft (1985)	vergriffen
58	20. Seminar ÖWWV, Ottenstein 1985 Klärschlamm - Verwertung und Ablagerung (1985)	vergriffen
59	Pelikan, B.: Wasserkraftnutzung an der Thaya (1985)	320,--
60	Seminar "Wasser - Umwelt - Raumordnung" (1985)	220,--
61	Fleckseder, H.: Gewässerschutz im Wandel der Zeit - Ziele und Maßnahmen zu ihrer Verwirklichung (1985)	300,--
62	Kroiss, H.: Anaerobe Abwasserreinigung (1985)	vergriffen
63	Begert, A.: Kleine Belebungsanlagen mit einem Anschlußwert bis 500 Einwohnergleichwerte (1985)	vergriffen

Band Nr.:		Preis ÖS
64	Fortbildungskurs des ÖWWV 1986 "Belüftungssysteme beim Belebensverfahren" (1986)	vergriffen
65	21. Seminar ÖWWV, Ottenstein 1986 Planung und Betrieb von Behandlungs- anlagen für Industrieabwasser (1986)	vergriffen
66	Ausspracheseminar Grundwasserschutz in Österreich (1986)	400,--
67	Kulturtechnik und Wasserwirt- schaft heute (5) (1986)	vergriffen
68	Schmid, B.H.: Zur mathematischen Modellierung der Abfluentstehung an Hängen (1986)	300,--
69	Fortbildungskurs des ÖWWV 1987 "Nitrifikation - Denitrifikation" (1987)	300,--
70	Institut für Wasserwirtschaft: "Flußbau und Fischerei" (1987)	220,--
71	22. Seminar ÖWWV, Ottenstein 1987 Wasserversorgung und Abwasserreinigung in kleinen Verhältnissen (1987)	vergriffen
72	Wurzer E.: Wasserwirtschaft und Lebensschutz (1987)	vergriffen
73	Fortbildungskurs des ÖWWV 1988 Anaerobe Abwasserreinigung - Grundlagen und großtechnische Erfahrungen (1988)	300,--
74	Tagung Wien 1987 "Wasserbau und Wasserwirtschaft im Alpenraum in historischer Sicht" (1988)	300,--
75	Fortbildungskurs des ÖWWV auf den Gebieten des Wasserhaushaltes und der Wasservorsorge "Wechselbeziehungen zwischen Land-, Forst- und Wasserwirtschaft (1988)	300,--
76	23. Seminar ÖWWV, Ottenstein 1988 Gefährdung des Grundwassers durch Altlasten (1988)	vergriffen
77	Kulturtechnik und Wasserwirt- schaft heute (6) (1987)	200,--

Band Nr.:		Preis ÖS
78	Nachtnebel, H.P.: Wasserwirtschaftliche Planung bei mehrfacher Zielsetzung (1988)	350,--
79	ÖWWV und Bundesingenieurkammer "Symposion: Hydraulik offener Gerinne" (1989)	350,--
80	Jungwirth, M. und Schmutz, S.: Untersuchung der Fischaufstiegshilfe bei der Stauhaltung 1 im Gießgang Greifenstein (1988)	250,--
81	Fortbildungskurs des ÖWWV 1989 "Biologische Abwasserreinigung"	450,--
82	24. Seminar ÖWWV, Ottenstein 1989 "Klärschlammensorgung" (1989)	450,--
83	2. Symposium: "Viruskontamination der Umwelt und Verfahren der Kontrolle" (1989)	in Druck
84	Fortbildungskurs des ÖWWV 1989 "Schadstofffragen in der Wasserwirtschaft"	400,--
85	Frischherz, H.; Benes, E.; Ernst, J.; Hager, F.; Stuckart, W. Schlußbericht zum Forschungsvorhaben "Trink- wasseraufbereitung mit Ultraschall" Projekt-Abschnitt I (1989)	250,--

Diese Bände sind zu beziehen von:

Institut für Hydraulik, Gewässerkunde und Wasserwirtschaft
Technische Universität Wien, Karlsplatz 13, A-1040 Wien

Band: 2, 8, 9, 17, 21, 23, 26, 30, 31, 41, 42, 52, 66,
68, 74, 79

Institut für Wassergüte und Landschaftswasserbau
Technische Universität Wien, Karlsplatz 13, A-1040 Wien

Band: 12, 28, 34, 35, 36, 37, 47, 49, 61, 69, 73, 81, 82, 84

Institut für Wasserwirtschaft, Hydrologie und konstruktiven
Wasserbau, Universität für Bodenkultur,
Gregor Mendel-Straße 33, A-1180 Wien

Band: 18, 19, 32, 38, 43, 44, 45, 48, 55, 59, 60, 70, 75, 78

Institut für Wasservorsorge, Gewässergüte und Fischerei-
wirtschaft, Universität für Bodenkultur,
Gregor Mendel-Strße 33, A-1180 Wien

Band: 22, 29, 39, 40, 46, 77, 80, 83, 85